

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PORSELEN KAROLAR İÇİN CAM SERAMİK
SIRLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Ozan KAYA

Eylül, 2010
İZMİR

PORSELEN KAROLAR İÇİN CAM SERAMİK SIRLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Metalurji ve Malzeme
Mühendisliği Anabilim Dalı**

Ozan KAYA

Eylül, 2010

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

OZAN KAYA, tarafından **PROF. DR. İ. AKIN ALTUN** yönetiminde hazırlanan **“PORSELEN KAROLAR İÇİN CAM SERAMİK SIRLARIN GELİŞTİRİLMESİ”** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İ. Akın ALTUN

Danışman

Doç. Dr. Erdal ÇELİK

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Halit YAZICI

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Mustafa SABUNCU
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Tez çalışması sürecinde danışmanlığımı yürüten, çalışmanın her aşamasında yönlendiren ve destekleyen sayın hocam Prof. Dr. İ. Akın ALTUN'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Deneyisel çalışmalarım boyunca yardım ve desteklerini esirgemeyen Ege Seramik çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak, her zaman yanımda olan ve manevi desteğini esirgemeyen aileme ve eşime şükranlarımı sunarım.

PORSELEN KAROLAR İÇİN CAM SERAMİK SIRLARIN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZ

Bu çalışma kapsamında, hızlı pişirim porselen karolar için cam seramik sırların geliştirilmesi araştırılmıştır. Yüksek aşınma direncine ve beyazlığa sahip, saten görünümlü, düşük maliyetli, endüstriyel koşullarda kullanılabilecek sırların geliştirilmesi amaçlanmıştır. Yapılan tüm çalışmalar Ege Seramik San.Tic.A.Ş fabrikalarında endüstriyel şartlarda gerçekleştirilmiştir. Hedeflenen sırların geliştirilmesi için; öncelikle hızlı pişirim koşullarına uygun aşınma direnci ve beyazlığı yüksek frit üretimi için çalışmalar yapılmıştır. Endüstriyel şartlarda kullanılabilecek cam seramik sistemlerinden diopsit esaslı frit geliştirilmesi için doğalgazla çalışan potalı frit fırını kullanılmıştır. Diopsit kristalleri oluşturmak için tasarlanan üç reçete bu fırında 1520 °C 3,5 saat süreyle ergitilerek fritleştirilmiştir. Fritler astarlı porselen karolara uygulanmış ve çıplak gözle değerlendirilmiştir. İçerisinden uygun görülen reçeteye faz analizi yapılmış ve analiz sonucunda ana faz olarak diopsit kristalleri belirlenmiştir. Yine bu frite yapılan ısıtıcılı mikroskop analizinde ergime davranışları incelenmiştir.

Geliştirilen frit kullanılarak oluşturulan sırlar astarlı porselen karolara uygulanarak endüstriyel şartlarda pişirilmiştir. İstenen görünüme sahip sır reçetesi oluşturulana kadar çalışmalar yapılmış ve sonucunda iki reçete uygun görülmüştür. Uygun görülen sırlar Harkort, aşınmaya karşı direnç, kimyasallara dayanım, X ışını kırınım (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz teknikleriyle karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Sonuç olarak maliyeti düşük, hızlı pişirim şartlarına uygun, porselen karolar için aşınma direnci yüksek ve beyaz mat sırlar geliştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Diopsit, porselen karo, sır, aşınma

DEVELOPMENT OF GLASS CERAMIC GLAZES FOR PORCELAIN TILES

ABSTRACT

In this study, development of glass ceramic glazes were investigated for fast firing porcelain tiles. Low cost glass ceramic glazes development that possess abrasion resistant, white coloured, satin, and proper industrial fast firing conditions were aimed. All studies were performed in Ege Seramik Ind & Trade Co, tile production plant under industrial conditions. In order to develop abrasion resistant glazes, glass ceramic frits which are compatible with fast firing conditions and white coloured were formulated at initial stage. All frit compositions were melt via small rotary frit kiln. Glass ceramic frits were developed in the system CaO-MgO-SiO_2 . Then compositions were melted for 3,5 hour at 1520°C and fritted. All frits compositions were grinded to obtain glazes. Then glazes were applied onto porcelaine tile surface and fired in industrial conditions. Among the frit compositions, the one which is more proper than the others in terms of surface properties was choosen. XRD and hot stage microscope analyse were performed on glass ceramic frit. As a result of XRD analyse diopside was observed as a main phase. Glazes for porcelain tiles were formulated by using developed frit compositon.

Glazes which were formulated via developed frit, were applied onto the porcalain tiles bodies and fired under industrial conditions. Final products have undergone abraision resistance, harcourt and acid base tests. In addition X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope analysis performed.

As a result, low cost matte glazes that compatible for fast firing working conditions and possess high whiteness and abrasion resistance were obtained.

Keywords: Diopside, porcelain tile, glaze, abrasion

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	v

BÖLÜM BİR – GİRİŞ.....1

1.1 Porselen Karolar	2
1.1.1 Teknik Karakteristikler	3
1.1.2 Porselen Karo Hammaddeleri	4
1.1.3 Üretim Teknolojisi.....	5
1.1.3.1 Harmanlama	6
1.1.3.2 Öğütme	7
1.1.3.3 Püskürtmeli kurutma	8
1.1.3.4 Presleme.....	8
1.1.3.5 Kurutma	9
1.1.3.6 Dekorasyon	9
1.1.3.7 Fırınlama.....	10
1.2 Cam Seramik Sistemler	11
1.3 Frit Üretiminde Kullanılan Hammaddeler ve Etkileri.....	15
1.4 Frit Üretimi	21
1.5 Fritler ve Sırların Teknolojik Yönleri	22
1.6 Cam Oluşumu ve Formülasyon Mekanizmaları	22

BÖLÜM İKİ - DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....27

2.1 Diopsit Esaslı Frit Geliştirilmesi.....	27
2.2 Porselen Karolar İçin Sırların Geliştirilmesi	29
2.3 Geliştirilen Fritlere ve Sırlara yapılan Analizler.....	32

2.3.1 Aşınmaya Karşı Dayanım Testi.....	32
2.3.2 Kimyasallara Dayanım Testi.....	34
2.3.3 Isıl Şok Dayanım Testi	35
2.3.4 X -Işını Difraktometre Cihazı ile Kalitatif Analiz	36
2.3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	36
2.3.6 Isı Mikroskobu Testi.....	36
2.3.7 Isıl Genleşme Testi	36
2.3.8 Sertlik Testi	37
BÖLÜM ÜÇ – SONUÇLAR VE TARTIŞMA	38
3.1 Fritlere Yapılan Analiz Sonuçları	38
3.2 Geliştirilen Sırlara Yapılan Analiz Sonuçları	41
BÖLÜM DÖRT – GENEL SONUÇLAR ÖNERİLER.....	48
KAYNAKLAR	50

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Porselen karo üretiminin geçtiğimiz on yıl içerisinde toplam karo üretimine paralel olarak, bu üretim içerisindeki payını önemli ölçüde arttırdığı görülmektedir. Özellikle daha önceleri genellikle doğal halde ya da parlatılmış olarak üretilen porselen karoların, dekorasyon uygulamalarının geliştirilmesi için makine, frit ve sır üreticilerinin önemli çalışmaları porselen karo üretiminin toplam karo üretiminin içinde payının artmasında önemli rol oynamıştır.

Porselen karolar sırlı ya da sırsız olarak genellikle kil (% 30-40), alkali feldispatlar (% 40-50) ve kuvars (% 10-15) karışımlarından üretilmektedir. Su emmeleri % 0,5'ten ten daha düşüktür ve yüksek vitrifiye yapısı ile üretilirler (Vilches, 2002).

Porselen karolar düşük su emmeye sahip, mukavemetleri yüksek malzemelerdir. Bu özelliklerinden dolayı sırlı porselen bünyelerin dış mekanların kaplanmasında kullanımı giderek artmaktadır. Özellikle insan trafiğinin yoğun olduğu kamuya açık alanlarda kullanılacak sırlı porselen karoların servis sürelerinin daha uzun olması için çalışmalar, üretim esnasında uygulanacak sır özellikleri üzerinde yoğunlaşmıştır (Fortanet ve diğer. 2006).

Cam seramik malzemeler yüksek kimyasal dayanımları ve aşınma dirençleri sayesinde, porselen karolar için geliştirilecek sır uygulamaları için kullanılabilirler. Aşınma ve lekelenme direnci yüksek cam seramik fritlerinin elde edilebilmesi için yüksek kristalleşme oranına sahip fritler geliştirilmelidir. Bu fritler kristalleşirken porozite oluşmadan yoğunlaşmalıdır. İstenen şekilde yoğunlaşma için en önemli parametre sinterlenme safhası bittikten sonra hemen devamında kristalleşmenin oluşmasıdır (Fortanet ve diğer. 2006). Karoların yüzey özelliklerinin geliştirilmesi için cam seramik sistemler üzerine çalışmalar yapılmıştır (Yekta, Alizadeh, ve Rezazadeh. 2005).

1.1 Porselen Karolar

Porselen karo üretimi önceleri sırsız halde ya da parlatılmış olarak yapılmaktaydı. Ancak özellikle son 25 yıl içerisinde porselen karo üretiminde gerek teknolojik açıdan gerekse yüzey dekorasyonu açısından önemli değişiklikler yaşandı. Son dönemlerde sırsız ya da parlatılmış porselen karoların yerini daha çok dekoratif çeşitliliğe olanak veren sırlı üretimler almıştır.

Porselen üretim teknolojisinin gelişimine paralel dekorasyon tekniklerindeki gelişmeler de bu süreci hızlandırmıştır. Günümüzde porselen karolar teknik (doğal), parlatılmış ve sırlanmış olarak üç şekilde üretilip satılmaktadır (Vilches, 2002). Geçmişte porselen karolar teknik karakteristikleri nedeniyle tercih edilirken, son yıllarda estetik görünümüleriyle de artan bir pazar payına sahiptir.

Porselen karolar yeni değildir. Kökenleri eski üretim teknolojilerine dayanmaktadır, gelişimi yüksek basınçlı şekillendirme, yeni gelişen dekorlama teknikleri ve tabiki hızlı pişirim gibi modern teknolojilere uygun yeni kimyasal mineralojik kompozisyonların gelişimi ile bağlantılıdır.

1980’li yılların başlarında sadece 2 milyon metrekare porselen karo üretilmişti ve bu İtalyan seramik karo üretiminin sadece % 2’sini oluşturmaktaydı. 2000 yılında üretim 300 milyon metrekareye yükselmiştir ve bu tüm İtalyan üretiminin % 40’ını oluşturmaktaydı. Üretimdeki bu artış karoların sadece İtalya ve Avrupa’da değil tüm dünyada değerinin anlaşıldığı şeklinde açıklanabilir. Tüm dünyada porselen karo üretim kapasitesi yaklaşık yılda 700 milyon metrekare civarındadır (Sacmi Imola, 2002).

Seramik karo endüstrisinde, porselen karolar, çok küçük pazar payı ve sınırlı uygulama aralıklarından artan seviyede talep ve artan kullanım alanlarına, hızlı şekilde yer almaya başlamışlardır (Sacmi Imola, 2002).

1.1.1 Teknik Karakteristikler

Porselen kelimesi ince, prestijli seramik eşyaları tanımlamada kullanılır. Burada camsı matriks içindeki çok kompakt kütleli kristal fazlara sahip yüksek spesifikasyonlu karoları vurgulamak için kullanılmaktadır. Şekil 1.2 ISO 13006'ya göre ürün sınıflandırmasını göstermektedir.

Bu standartlar porselen karoları, % 0,5'den düşük porozite değerleri (su emme olarak belirtilmektedir) ile karakterize edilen vitrifiye ürünlerin dahil olduğu, Grup BIa sınıfına sokmaktadır.

Gerçekten endüstriyel anlamda üretilen karolar bu standartın çok daha altında, genellikle % 0,1'den küçük, porozite değerlerine sahiptir. Bu karolar, sertliklerinden dolayı her türlü aşınmaya dirençli olduklarından yer kaplamaları için idealdir.

Tablo 1.1 ISO 13006'ya göre porselen karoların sınıflandırılması

Şekillendirme	Su emme							
	Grup I ≤ %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 ≤ %0,5	EN 176	Grup BIIa	EN 177	Grup BIIb	EN 178	Grup BIII	EN 159
	Grup BIb %0,5-%3							

Bundan başka, dona, kimyasallara ve lekelerle karşı yüksek dirençlidirler ve çok iyi basma mukavemetleri vardır (Sacmi Imola, 2002).

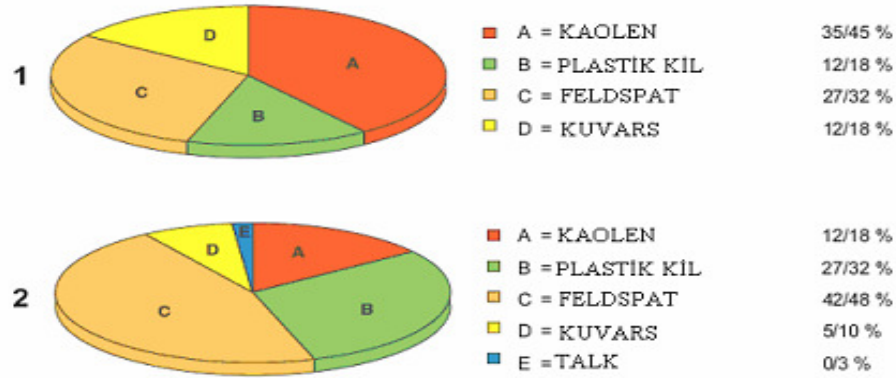
1.1.2 Porselen Karo Hammaddeleri

Porselen karo bünye kompozisyonları için kullanılan hammaddeler farklı mineral gruplarına ayrılabilirler. Her birinin kendi spesifik fonksiyonu vardır, killi hammaddeler plastikliği sağlar, tamamlayıcı plastik olmayan hammaddeler ise ergitici mineralleri veya yapısal fonksiyonlu olanları içerir (şekil 1.1).

Killi hammaddeler illitik-kaolinitik veya montmorillonitik kökenli mineralleri içerir. Bunlar mineral yapısının ve tane boyut dağılımlarının fonksiyonu olarak değişen plastikliğe sahiptirler. Ergitici mineraller feldspatlar ve feldspatoidler, talk, euritler, pegmatitleri içerir. Kuvars ve kuvarsitler yapısal fonksiyona sahiptirler.

Tüm bileşenler, doğal gövde renginin kirlenmesini önlemek için düşük konsantrasyonlarda renklendirici oksitlere (örneğin Fe_2O_3 ve TiO_2) sahip olmalıdır. Bünye bileşen oranları killerin mineralojik yapısına ve tane boyut dağılımına ve son olarak da ergitici minerallerle reaktivitesine bağlıdır.

Plastik kil, presleme esnasında ihtiyaç duyulan yaş karonun plastik özelliklerini sağlar. Kaolen ise plastik kilin fırınlanmamış özelliklerini tamamlar, aynı zamanda bünyenin alümina içeriğini artırmak için de esastır. Feldspat (veya düşük miktarlarda talk da kullanılabilir) standart fırınlama sıcaklıklarında ($1200-1230^\circ\text{C}$) ergitici olarak davranır. Kuvars, feldspatların ergimesine katıldığı yerlerde, viskozite ayarına ve camsı akışa yardımcı olur. Feldspatların ergimesine katılmadığı yerlerde ürünün kristal fazının temel matriksini kaolenin dekompozisyonu ile oluşan az miktarda müllit ile beraber oluştururlar (Sacmi Imola., çev., 2002).



Şekil 1.1 Yukarıda tanımlanan hammaddeleri kullanarak muhtemel porselen karo bileşenleri.

- 1) Geleneksel proses döngüleri için standart porselen karo kompozisyonu (1200-1220°C sıcaklıkta ve 30-50 saat fırınlama döngüsünde).
- 2) Hızlı döngüler için kompozisyon (1200-1230°C sıcaklıkta ve 50-70 dakika fırınlama döngüsünde)

1.1.3 Üretim Teknolojisi

Bitmiş ürünün özellikleri sadece hammaddelerin kimyasal ve mineralojik özelliklerine değil üretim prosesi esnasında kullanılan teknolojik parametrelerde bağlıdır.

Öğütme derecesi: Fırınlama esnasında vitrifikasyona ve sertleşmeye yardımcı olması için öğütülmüş çamurun bakiyesi 230 mesh'lik elekte % 0.5-1 aralığında, ortalama tane çapları 15-20 mikron olmalıdır Bu incelik seramik kütlede özgül yüzey alanının ve dolayısıyla fırınlama reaktivitesinin artmasına yardımcı olur.

Fırınlanmamış yoğunluk: Preslemenin amacı fırınlama esnasında ortaya çıkabilecek gaz çıkışı problemleri ile uyumlu mümkün olan en yüksek yaş karo yoğunluğunu elde etmektir. Standart şekillendirme basınçları (350-450 kg/cm²) preslenmiş karo yoğunluğu olarak 1.95-2.00 g/cm³ değerlerini verir.

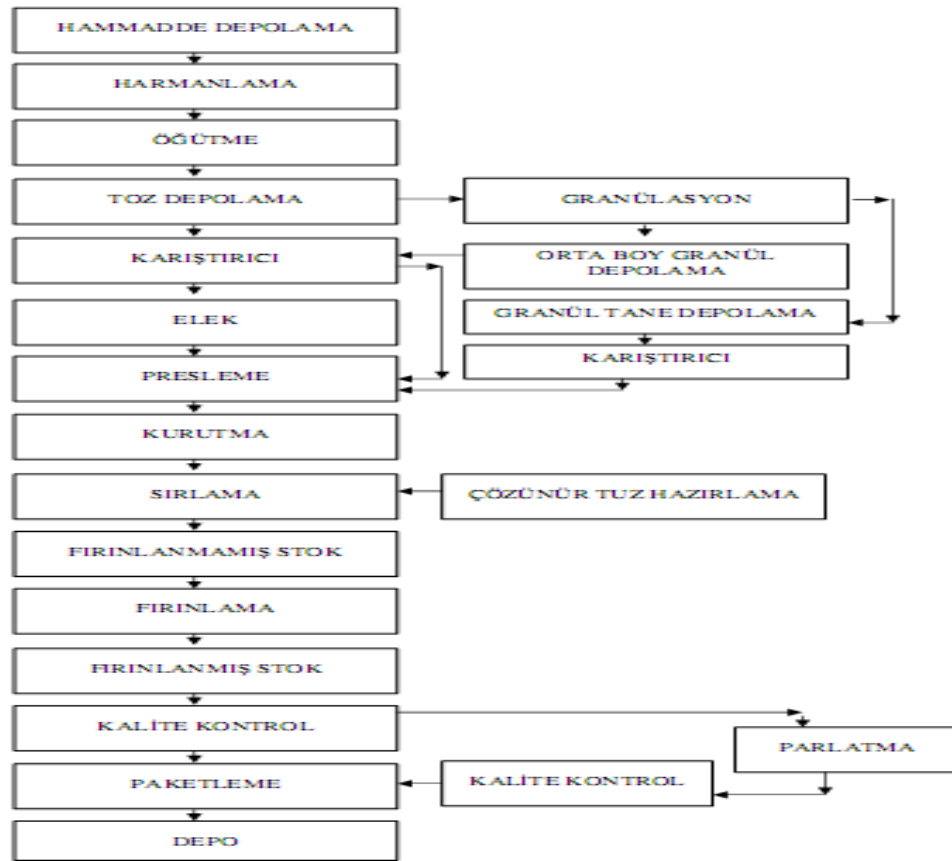
Fırınlama sıcaklığı ve döngüsü: Bu son aşamada öğütme ve preslemenin sonuçları görülmektedir. Burada anahtar parametreler sıcaklık ve döngü zamanıdır. Eğer çok düşük poroziteli vitrifiye malzeme elde edilmek isteniliyorsa dikkatlice hesaplanmaları gerekmektedir.

Yukarıdaki parametrelerin bir bütün olarak hesaplanması gerekir çünkü bunların bir veya daha fazla değişimlerinin birleşik etkisi ve etkileşimleri dikkate alınmalıdır (Sacmi Imola., çev., 2002).

1.1.3.1 Harmanlama

Öğütme prosesi tipine (sürekli ya da yüklemeli) ve fabrikanın karmaşıklık derecesine bağlı olarak, harmanlama farklı seviyelerde, değişen otomasyon özelliği gösterir. Devamlı olmayan öğütmede, hammaddelerin harmanlanması geleneksel mekanik manivela sistemleri ile veya bireysel tartım üniteleri kullanılarak yapılır.

Devamlı öğütmede genellikle mikro işlemci kontrollü devamlı tartım sistemleri kullanılır. Harmanlanan karışım yükleme öncesi bir siloda depolanır, hammaddeler ve deflokülan sulu süspansiyonda karıştıktan sonra buradan devamlı olarak değirmene beslenir (şekil 1.3).



Şekil 1.2 Farklı ürün tiplerinin üretimi ile ilgili üretim akışı

1.1.3.2 Öğütme

Hammaddeler silolardan alınarak tane boyutlarının düşürülmesi için öğütmeye tabi tutulur. Öğütme sonunda çamur tanklara alınarak homojen hale getirilir. Değirmenleme sonrası yoğunluk $1620-1700 \text{ Kg/m}^3$ aralığındadır. Sürekli ve yüklemeli değirmenlerde öğütme işlemi yapılır.

Genellikle temel çamuru elde etmek için kullanılan sürekli değirmenler, porselen karo üretim fabrikalarında da yaygınlaşan kullanım alanı bulmaktadır. Değirmen çıkışına bir seri elek yerleştirilir. Bunlardan birincisi iri katı parçaları ayırmak için dizayn edilmiştir, diğerleri püskürtmeli kurutulacak çamurun elenmesi gibi daha teknolojik özelliklere sahiptir.

1.1.3.3 Püskürtmeli kurutma

Püskürtmeli kurutma bölümünün boyutu büyük ölçüde karo tipine ve ihtiyaç duyulan püskürtmeli kurutulmuş toz renklerinin sayısına bağlıdır. Püskürtmeli kurutma teorik olarak tüm seramik ürünler için aynı olsa da, toz karışımının çeşiti (estetik ve ticari amaçlara bağlı) ihtiyaç duyulan tank, silo, püskürtmeli kurutucuların potansiyeli ve sayılarını belirler.

Sulu öğütme ile elde edilen çamur püskürtmeli kurutucuya beslenir ve % 5,5-6 neme sahip granüller elde edilir. Silolara alınan granüller presleme için depolanır.

1.1.3.4 Presleme

İyi bir sıkılaştırma, fırınlanmış üründe küçülmeyi sınırlandıran ve poroziteyi düşüren yüksek yoğunluklu karo yapısını elde etmemizi sağlar. Bununla beraber spesifik şekillendirme basıncı (genellikle $350-450 \text{ kg/cm}^2$ civarında) organik maddelerin oksidasyonuna, fırınlama esnasında gazların çıkışına izin verecek karo yoğunluğunu elde edecek şekilde olmalıdır.

Diğer önemli faktör pres kalıp boşluğuna yüklenen tozların homojenliğidir. Bazı karışımların fiziksel özelliği, hem püskürtmeli kurutulmuş tozları hemde taneleri içerenler gibi, çok değişkenlik gösterebilir, bu da preslemeyi problemli hale getirebilir. Pres kalıplarında optimum dolumu sağlayabilmek için alveolar sürgü ızgara yerleştirilmektedir. Bu cihazlar üreticiye kalıp boşluğunu doldurma değişimlerini sınırlandırmayı, yüzey hatalarını (gölgeli çizgiler, renk tonları farklılıkları, vs.) azaltmayı ve boyutsal değişimleri sınırlandırmayı sağlamaktadır. Son yıllarda geometrik hatalar izostatik kalıpların devreye girmesi ile önemli şekilde azaltılmıştır. (Sacmi Imola., çev., 2002).

1.1.3.5 Kurutma

Porselen karoların kurutması herhangi özel bir zorluk içermez. Kurutma çalışma şartları ve kurutma döngüleri diğer karo tiplerinde kullanılan ile benzerdir. Karoların çözünür tuzlarla dekorlanacağı yerlerde, elek baskı sırasındaki basınca dayanacak emme mukavemetlerine sahip olmaları gerekir (25-30 kg/cm²). Kurutucular dikey veya yatay olabilir: teknolojik açıdan bunların her ikisi de aynıdır. Dikey kurutucularda kurutma döngüsü 45-60 dakika arasında değişir, karo boyutuna ve kalınlığına bağlıdır (büyük ve kalın karolarda daha uzun döngü). Yatay kurutucularda döngü 15-30 dakika aralığına düşer, karo boyutlarına bağlıdır. Sırlama hatlarında çözünür tuzlar uygulandığında, kurutucu çıkışı sıcaklığının sabit olması esastır, böylece tuzlar karo üzerinde eşit şekilde yayılabilirler. Eğer bu sağlanmazsa heterojen renk tonları ortaya çıkacaktır, özellikle parlatıldıktan sonra belirgin hale gelir.

1.1.3.6 Dekorasyon

Çözünür tuzların kullanıldığı teknoloji göreceli olarak yenidir ve bazen çok karmaşıktır. Sabit ürün gelişimi ve daha karmaşık desenli karolara olan talebin artması ile bu amaçlar için donatılmış özel sırlama hatları sayısında hızlı artış görülmüştür.

Bu hatlar ürünün karmaşıklığına göre 30 ile 80 metre arasında değişen uzunluktadır. En basitinde 1 veya 2 elek baskı makinesi, biraz daha karmaşık olanlarda 3 veya 4 elek baskı makinesine ilave olarak disk veya püskürtme tabancası uygulamaları bulunmaktadır.

Sırlamaya etki eden başlıca faktörler:

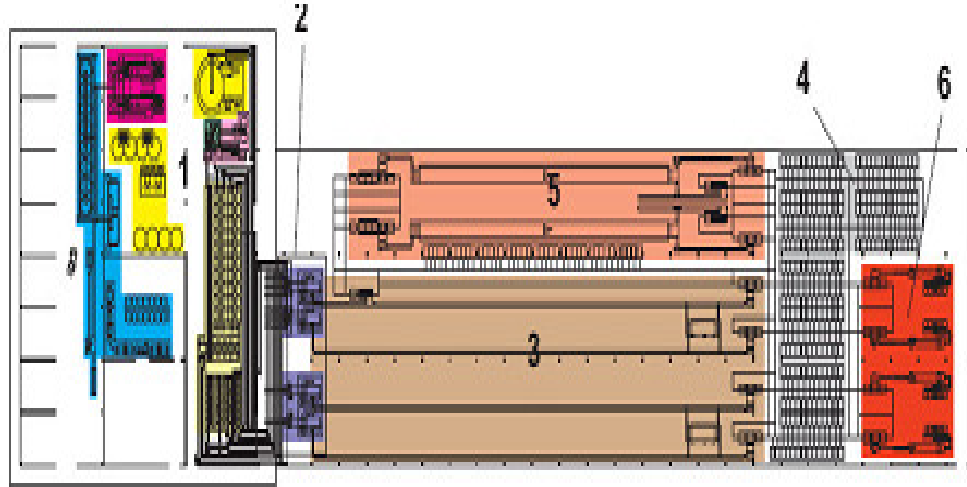
- gövde sıcaklığı: karo üzerinde tuz ve diğer solüsyonların difüzyonunu etkiler.
- uygulama tipi ve metodu: renklendirici tuzların veya sırların miktarı uygulama metoduna (disk, elek baskı makinesi, püskürtme tabancası) göre değişkenlik gösterir.

1.1.3.7 Fırınlama

Fırınlama kütlenin vitrifikasyonunu (neredeyse sıfır su emme) ve boyutsal kararlılığı sağlamak için yapılır. En önemli faktörler:

- Gövde bileşenlerinin reaktivitesi
- Çamur öğütme derecesi
- Şekillendirme basıncı
- Fırınlama sıcaklığı ve döngü zamanı.

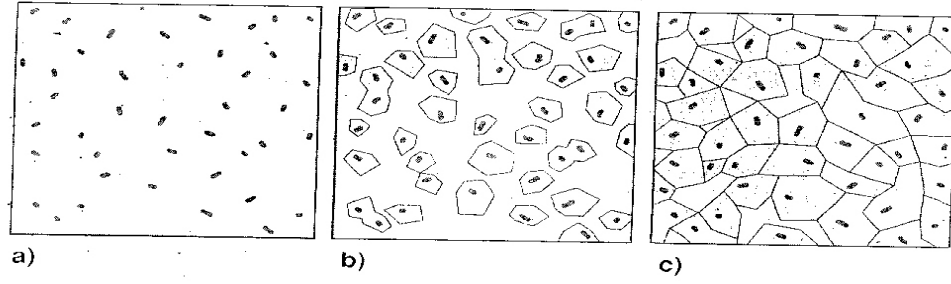
Porselen karo için kullanılan fırınlama döngüleri en küçük ve ince karolar (örneğin 20 x 20 cm, 7 mm kalınlığında) için 45 dakika ile en büyük ve kalın olanlar için (örneğin 60 x 60 cm, 12 mm kalınlığında) 90 dakika aralığındadır (şekil 1.3).



Şekil 1.3 Teknik porselen ve dekorlu karoların üretimi için fabrika çizimi. 1- Gövde hazırlama alanı 2- Presleme ve kurutma bölümü 3- Sırlama bölümü 4- Fırınlanma/fırınlanmış karo depolama 5- Fırınlama bölümü 6- Kalite ayırım bölümü.

1.2 Cam Seramik Sistemler

Camların kontrollü kristalizasyonu ile edilen polikristalin malzemeler olarak adlandırılan cam seramikler, kristalleşme esnasında camda çekirdek oluşturulması ve bu çekirdeklerin çevresinde ana kristallerin büyümesi ile elde edilirler. Kontrollü iç kristalizasyonun temeli , mikro çatlakların ve boşlukların olmadığı ince ve rastgele dağılmış tanelerin gelişmesine olanak sağlayan etkili çekirdeklenmedir. Cam seramik oluşum süreci bu yüzden temelde aşağıda şekil 1.4 de basit olarak gösterildiği gibidir (Höland & Beall 2002).



Şekil 1.4 Cam seramik oluşum Süreci a) çekirdek oluşumu b) kristal büyümesi c) cam seramik mikro yapısı

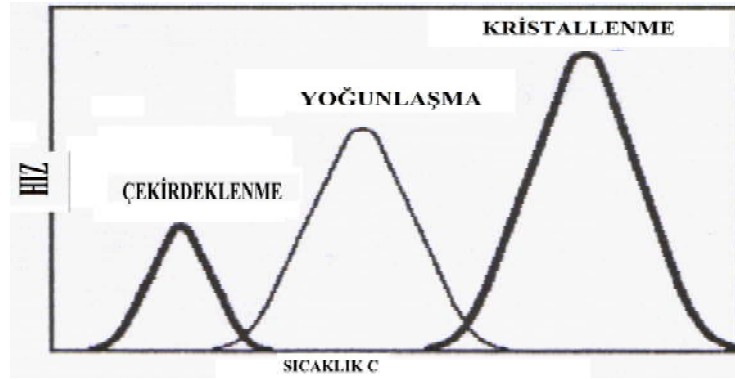
Geçtiğimiz senelerde günlük kullanılan karoların özelliklerinde, geniş alanlara döşenmelerinde etkisiyle daha dayanıklı olmaları gibi gelişmiş özelliklere ihtiyaç duyulmaya başlandı. Bu tip geniş uygulama alanları genellikle insan trafiğinin yoğun olduğu kamusal alanlar ya da ticari alanlardır. Bu alanlarda kullanılan karoların düşük aşınma direncine sahip olmaları dolayısıyla renk, parlaklık ve desenlerinin kısa sürede özelliğini kaybetmesi daha özel seramik yüzeylere ihtiyaç olduğunu gösterdi. Bu ihtiyaçlar cam seramik sistemler kullanılarak elde edilebilirler (Rasterio, Gassman, Santos, ve Antunes. 2005).

Cam seramik malzemeler kalıntı bir cam matris ile çoklu ve değişik boyutta bir kristalin mikroyapıya sahip olan kristalin katılardır. Geleneksel camlara göre daha iyi aşınmazlık ve dayanıklılık gösterirler. Bu mikro yapılar kristalizasyonun ve yoğunlaşmanın sıcaklıkla olduğu bir sinterlenme süreci ile elde edilebilirler.

Cam seramik malzemeler, yüksek spesifik yüzeyli cam tozlarının sinterleşmesiyle de elde edilebilir. Bu durumda, sinterleşme ve kristalizasyon süreçleri ya teker teker ya da aynı anda gerçekleşir. Ezilen tozlar sinterlenir. Yoğunlaşma, başlangıçta cam geçiş sıcaklığının biraz üstündeki sıcaklıktaki viskoz akış sayesinde elde edilir. Yoğunlaşmanın olduğu sıcaklıklarda kristal tozlarda difüzyon meydana gelmez.

Cam tozu ısıtıldığında, vizkozitesi düşer ve her tane küresel bir şekle girer. Parçacıklar arasında ıslatıcı bir sıvı oluşur. Eğer sıcaklık belli bir vizkoziteyi korumak için yeterince yüksekse, çeşitli taneler boyunlarından birbirlerine bağlanmaya başlarlar (şekil 1.5).

Sinterleşme aşaması, kristallenme başlamadan önce biterse cam tozların sinterleşme sürecindeki olayların istenilen sırası oluşur. Böylece bu cam tozları çok yüksek yoğunluğa ve düşük poroziteye ulaşırlar (Siligari & Leonelli, 2000).



Şekil 1.5 İdeal bir yoğunlaşma aşaması

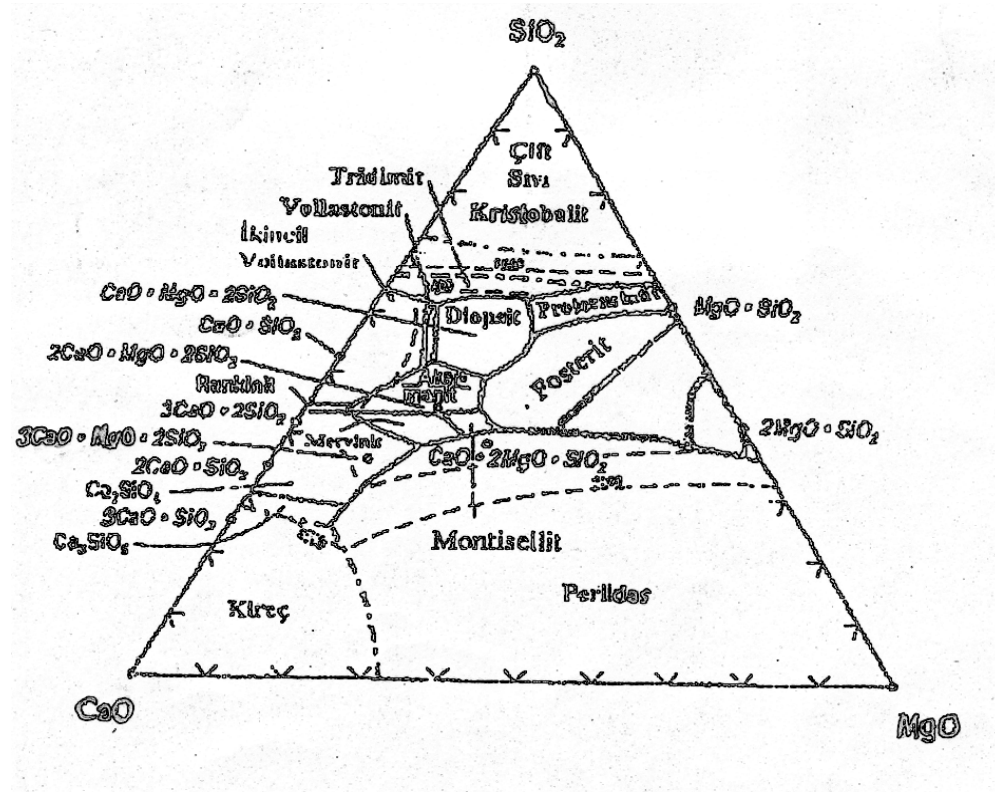
Seramik sırları fritlerin ve diğer katkıların sulu süspansiyonlar olarak karo yüzeylerine uygulanır. Fritler önceden ergitilmiş cam taneleridir ve bir cam seramik sistemi gösterirler (Tablo 1.2). (Rasterio, Gassman, Santos, ve Antunes. 2005).

Tablo 1.2 Seramik karo üretiminde kullanılan belli başlı cam seramik sistemler

Cam Seramik Sistemler	Bulunan oksitler	Genel Kompozisyon	Adı
MAS	SiO_2 , Al_2O_3 , MgO	$\alpha\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_8$	İndialit
		$\text{MgAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$	Al-Mg silikat
ZnLAS	SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , ZnO , Li_2O	$\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$	Li-Al silikat
		Zn_2SiO_4	Villemit
		TiO_2	Rutil
		MgSiO_3	Enstatit
		Mg_2TiO_4	Kuadilit
ZrLS	SiO_2 , Li_2O , ZrO_2	Zr_2SiO_4	Zirkon
		Li_2SiO_3	Li-silikat
		ZrO_2	Badeleyit
		SiO_2	Moganit
		SiO_2	Stişovit
ZrKCS	SiO_2 , K_2O , ZrO_2 , CaO	$\text{Ca}_3\text{Zr}(\text{Si}_2\text{O}_9)_2\text{O}_2$	Bagdedit
		$\text{K}_3\text{ZrSi}_3\text{O}_9$	Vadeyit
		Zr_2SiO_4	Zirkon
		CaSO_3	Vollostonit
ZnAS	SiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , B_2O_3	ZnAl_3O_4	Gahnit
		Zn_2SiO_4	Villemit
CBAS	SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , CaO , BaO	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Selsian
		$\alpha\text{-BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Al-Ba silikat
		$\text{Ba}_2\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_2$	Ba-Zr silikat
		$\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$	Volstromit
ZrCMS	SiO_2 , MgO , ZrO_2 , CaO	$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$	Diopsit
		Mg_2SiO_4	Fosterit
		ZrO_2	Badeleyit
		$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	Akermanit
CMAS	SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO	$\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})_2(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$	Diopsit
		$\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$	Anortit

Camlar termodinamik dengelerinden dolayı yüksek enerjiye sahip olduklarından dolayı kristallendirilebilirler. Bu süreç devitrifikasyon olarak adlandırılır. Ancak bu devitrifikasyon, sırlanmış tek pişirim karoların üretim sürecinde yer almalıdır. Bu yüzden bu tip fritlerin kimyasal kompozisyonları yüksek kristal oluşumu elde edilecek şekilde iyi seçilmelidir. Kristalizasyondan başka sır yoğunlaşması boşluksuz sıkı bir tabaka oluşturacak şekilde oluşmalıdır. Malesef öğütülmüş frit tozlarının sinterlenme ve kristalizasyonu tek pişirim sürecinde farklı sıcaklıklarda gerçekleşmez. Bu iki kinetik süreç genellikle beraber aynı sıcaklıkta aralığında ikili etkileşime neden olarak gerçekleşir (Vilches, 2002).

Diopsit: CaO-MgO-SiO_2 üçlü sisteminde şekil kristalleşen bir fazdır. Diopsitin kristal yapısı, zincirli silikat şeklinde ,tetrahedral silikaların Ca, Mg atomları ile birleşmesinden oluşmaktır. Kristal yapısı monoklinikdir. Kompozisyonu % 25,90 CaO, % 18,61 MgO, % 55,49 SiO_2 ve kırınım indisi 1,85 dir. Yüksek kırınım indisi seramik karolar için alternatif opaklaştırıcı olarak kullanılabilir (Gönül, 2005).



Şekil 1.6 CaO-MgO-SiO₂ üçlü faz diagramı

1.3 Frit Üretiminde Kullanılan Hammaddeler ve Etkileri

Frit terimi yaygın olarak, endüstriyel üretim proseslerinde camsı karışımın su ile aniden soğutulmasını ifade etmektedir. Fritleşmenin amacı;

- Suda çözünen maddeler, örneğin alkali karbonatlar, nitratlar, boratlar gibi suda erimiş halleriyle kullanılamazlar. Gözenekli bir bünye, sırlandıktan sonra ilk olarak suda ergimiş malzemeleri çeker ve sırn kompozisyonu böylece değişir. Renk verici oksitler kullanılıyorsa bunlar sır içinde rastgele yayılırlar.
- Zehirli bileşikler özellikle kurşun oksit bileşikleri zararsız hale gelir.
- Ham kullanıldıklarında ancak yüksek sıcaklıklarda eriyebilen maddeler frit ilave edildikten sonra iyi bir ergitici durumuna gelirler. Sırlarda daha düşük pişirme sıcaklığı sağlar (Kula, 2003).

Seramik fritlerin üretiminde kullanılan hammaddelerin seçiminde, aşağıdaki kriterler göz önüne alınmalıdır. Herbirisi önemli olmakla beraber özellikle diopsit fazı oluşturulacak cam seramik sistemler için demir içeriği önemlidir. Demir içeriğinin belli yüzdeleri geçtiği sistemlerde diopsit oluşumuna etkisi yapılan çalışmalarda ortaya koyulmuştur (Romero, Rincon ve Acosta. 2002).

- kimyasal kompozisyonun tutarlılığı
- tane boyut dağılımının tutarlılığı
- düşük Fe ve Cr içeriği
- ergimesi zor minerallerin (kyanit ve silimanit) olmaması, frit içerisinde ergimeden kalan elementler kalitesini etkiler
- malzemeler ekonomik ve temin edilebilir uygunlukta olmalıdır.

Başlıca frit hammaddeleri şunlardır:

- kuvars ve kumlar

- sodyum feldspatlar
- potasyum feldspatlar
- borik asit
- pentahidrat boraks
- kolemanit (kalsiyum borat)
- susuz boraks (sodyum borat)
- kalsiyum karbonat
- zirkonyum silikat
- çinko oksit
- baryum karbonat
- dolomit
- kaolen

Daha az miktarlarda, aşağıdaki ürünlerde kullanılmaktadır:

- potasyum nitrat
- sodyum karbonat
- potasyum karbonat
- magnezyum karbonat

Bu kadar hammadde çeşitliliğinde, depolama ve taşıma çözümleri için temel seçimlerin yapılması gereklidir. Yukarıda bahsedilen hammaddelerin bazıları silolarda depolanamaz.

Baryum karbonat, titanyum dioksit ve potasyum nitrat gibi malzemeler kütleli halde bulunmazlar. Çinko oksit diğer malzemelere göre farklılık gösteriri hafif olan formu silolarda depolanmaz. Genelde pratikte, taşıma problemleri yaşanmayan ağır çinko oksit kullanılır (Sacmi Imola., çev., 2002).

Yukarıda bahsedilen zorlukların yanı sıra, bu hammaddeler genelde az miktarlarda kullanılırlar ve çoğunlukla silolar yerine çuvalarda depolanırlar. Diğerleri ise kütleli olarak kamyonlarla taşınabilirler. Bu malzemelerin çıkarıldığı

mineral tiplerine göre, arıtma ve kimyasal/tane boyutu dağılımı limitleri, bu bileşenleri ergime için uygun veya uygun olmadığını belirlemektedir.

Silika (SiO_2): Kuvars, kuvars kumları, feldspatik kumlar ve feldspatlardan alınır. Silika, çok geniş sıcaklık aralığı içinde ergiticilerin etkisi altında camlaşma özelliğine sahiptir, camsı kompozisyonların temel bileşenidir. Silika içeriği olarak zengin olan sırlar kimyasal ajanlara karşı oldukça dirençlidir ve son derece serttirler. Sırdaki silika içeriği artıkça fırınlama sıcaklığı da artmaktadır.

Bor oksit (B_2O_3): Borik asit, sodyum boraks ve kolemanitten alınır. Camlaştırıcı özelliğinden dolayı bor silikadan sonraki en önemli elementtir. Çözünür camların oluşumuna sebebiyet verdiği için tek başına kullanılamaz. Silika camlarda ergitici gibi davranır; kurşunsuz düşük ergime noktalı camlarda vazgeçilmezdir; birçok boyayıcı maddeyi çözer, parlaklık sağlar, viskoziteyi azaltır ve genleşme katsayısını düşürür.

Kurşun Monoksit (PbO): Kurşun monoksit cama, yüksek ergiyebilirlik artan yansıma indeksi, yoğunluk artışı ve parlaklık artışı verir. Bununla beraber, kurşunlu sırlar düşük viskozite, yüksek zehirlilik, kurşun içeriği ve camın bağlandığı formun fonksiyonunu ile orantılı olarak asit saldırılarına yüksek duyarlılık verir.

Alkaliler (K_2O , Na_2O , Li_2O): Nitratlar, klorürler, karbonatlar ve feldspatlardan alınır. Alkaliler latis geliştiricilerdir. Katılımları ergime noktasını düşürerek camın latis yapısını zayıflatır.

Na^+ ve K^+ iyonları tetrahedronları ayıran ara boşluklardaki pozisyonları doldururlar. K^+ iyonları Na^+ iyonlarından daha büyüktür, daha güçlü bağlar oluşturur, bu durumda sodyum camlarının kolay değişkenliğe neden olur. Çoğunlukla sodyum camları kolay çözünebilir. Alkaliler, çok iyi derecede ergiyebilen düşük oranlarda kullanıldığında (sodyum ve potasyuma göre çok düşük oranlarda) aynı sonuçlar elde edilen lityum hariç, genellikle camın genleşme katsayısını artırırlar. Alkali, özellikle lityum, camlara parlaklık verir. Bununla

birlikte, devitrifikasyona eğilimleri ve oluşan silikatların çözünürlüğü nedeniyle tek başlarına cam kompozisyonun tüm ana parçasını oluşturamazlar .

Kalsiyum oksit (CaO): Kalsiyum karbonat, dolomit, volastonit ve anortit formlarından alınır. Kalsiyum oksit stabilleştiricidir: alkali silikata eklendiği zaman camın değişkenliğini engeller. Yüksek ergime noktalı (1400°C üzerinde) silikatlar oluşturabilir. Diğer silikatlarla karıştırıldığında camlaşmış bünyelerin oluşumuna neden olur.

Bu oksidi yüksek oranlarda kullanımı devitrifikasyona yol açacaktır (CaO matı). Doğru oranlarda kullanımında (oksit analizine göre %5-10), sadece kararlılık vermez aynı zamanda emme mukavemetini ve gövde-sır yapışmasını da iyileştirir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda fırınlanan camların viskozitesini düşürür.

Alümina (Al_2O_3): Kalsine alümina veya alümina hidrat, feldspatlar, kaolen ve korundan alınır. Sırlarda uygun oranlarda kullanıldığında (%4-8), düşük dereceli sırlarda, viskozitede artma, devitrifiye (kristalizasyon) olmaya eğilimde azalma eğme mukavemetinde artma, genleşme katsayısında azalma, asitlere karşı dirençte artma, gelişmiş opaklık (sırın fırınlama derecesi ile uyumlu olarak yüksek yüzdelerde kullanımda) sağlar. Sıra katılan Al_2O_3 miktarı sırın fırınlama sıcaklığına göre azaltılır veya artırılır. Matlarda ve saten görünümlülerde miktar yüksektir ve yüksek parlak sırlarda miktarı düşüktür. Sıra katılan Al_2O_3 miktarı aynı zamanda tane boyut dağılımına da bağlıdır. Tanecikler küçükse ilave edilecek miktar azalır, daha büyük tanecikli ise miktar artar. Amfoterik madde olmasından dolayı bu oksit bazik oksitlerle birleştiği gidi silika ile de birleşir. Bu nedenle en etkili stabilleştiricidir.

Baryum oksit (BaO): Kompozisyona katılırken baryum karbonattan (BaCO_3) kullanılır. Bu oksit yoğunluğu ve yansımayı artırır, bu da sıra parlaklık verir. Silikat camların ergitilmesinde mükemmel bir ergiticidir, bir özelliği de kurşun oksidin etkili şekilde yer değiştirmesine izin verir ve yüksek derecede zehirlidir. Anlamlı oranlarda (% 0,3 üzerinde) bulunduğu bu oksit sırtı sertleştirir ve

devitrifikasyona neden olur. Baryum sırtı kalsiyum sırtına göre daha hızlı ergir ve daha az viskozdur.

Magnezyum oksit (MgO): Dolomit, magnezyum karbonat ve talktan alınır. Magnezyum oksit sırlarda kalsiyum oksit gibi davranır. Tek farkı daha viskoz camların yapımına neden olur. Çok yüksek yüzdelerde kullanılamaz, aksi takdirde camın fırınlama sıcaklığını artırır. Magnezyum genleşme katsayısını düşürür, camların yüzey gerilimini yükseltir.

Çinko oksit (ZnO): Asit sırlarda yüksek alümina içeriği ile ergitici görevi görür. Kullanım yüzdelerine göre, bu oksit bir etki aralığına sahiptir:

a) düşük yüzdelerde: sırtın parlaklığını artırır ve yeşil ve maviler haricinde renklendirir; alümina ile birlikte sırların opaklığını ve beyazlığını (CaO oranı düşükse) geliştirir: B_2O_3 yokluğunda genleşme katsayısını düşürür.

b) yüksek yüzdelerde : camsı kütleden devitrifiye olurlar, sırtlı yüzeye karakteristik bir matlık kazandırır.

c) çok yüksek yüzdelerde : kristalleşir ve tek kristaller ayrı olarak ZnO kristallerini oluştururlar. Bu oksitçe zengin sırlar asit saldırılarına karşı oldukça savunmasızdır.

Titanyum dioksit (TiO_2): Kimyasal direnci iyileştirir ve çatlamayı dengeler. Bu son etkisi çok düşük oranlarda kullanıldığında görülür ve yüzdeler arttıkça sabit kalır. TiO_2 katkısı camı renklendirir: %2 oranda bile sarılaşma gözlenmektedir. Eşzamanlı olarak da sırtlı yüzey mat görünüme sahip olur, yüzdeler arttıkça sertleşir ve irileşir. B_2O_3 olmadığı durumlarda ve özellikle Al_2O_3 bakımından zengin cam kompozisyonlarında opaklaştırıcı etkisi vardır, değirmene ilave edilir ve bu koşullar altında renk solar. Bu karakteristikler TiO_2 anataz olarak ilave edildiğinde görülür. Rutil olarak ilave edildiğinde yüksek oranlarda ve yüksek fırın sıcaklıklarına kadar de-vitrifiye özelliğine kaybeder, iğne şekilli kristaller

oluşumuna neden olur. Kristalizasyon başlıca yüksek ergiyebilirliği olan camlarda görülür.

Kalay dioksit (SnO_2): Çok düşük yüzdelerde (%6-10) bile mükemmel bir opaklaştırıcı olmasına rağmen yüksek maliyetinden dolayı nadiren kullanılır. Opaklaştırıcılığı oksit süspansiyonunun camsı kütlede çok ince dağılmış taneciklerden sağlanmaktadır. Böylece, opaklaştırıcılık potansiyeli oksidin saflığına, taneciklerin inceliğine ve katıldığı camsı kütlenin doğasına bağlıdır. Alkaliler ve borun, bu oksidin iyi opaklaştırıcılığı üzerinde zararlı etkileri olabilir. Kalayın en iyi ilave edilme şekli, frit ergitmede değil, öğütme esnasında ilave etmektir.

Zirkonyum dioksit (ZrO_2): Değişen tane boyut dağılımındaki zirkonyum silikat formlarından kullanılır. Çok iyi bir opaklaştırıcıdır (kalay oksit kadar etkili değildir ama çok daha ekonomiktir) ve endüstride çok tercih edilir. Camın içerisine yüksek yüzdelerde ilave edildiğinde, camın fırınlama sıcaklığını yükseltir. Zirkonyum silikatlar 940 ve 1300°C arasında fırınlanan sırlarda opaklaştırıcı olarak kullanılırlar.

Katılan zirkonyum silikatın sadece bir kısmı diğer bileşenlerle birleşir, diğer kısmı kendi olarak kalır. Birleşen kısmı sıran çatlama direncini artırır. Zirkonyumun ayrıca renk stabilleştirici özelliği de vardır. Kalsiyum ve/veya baryum oksit (0,2 molekül ekivalentten fazla olmamalı) zirkonyumun opaklaştırıcı etkisini, alümina ve çinkoda olduğu gibi, güçlendirir. Ticari olarak üç farklı tipte zirkonyum silikat bulunmaktadır: bunlar tane boyut dağılımları ile birbirlerinden ayrılırlar:

- mikronize zirkonyum silikatlar (çok ince)
- zirkonyum silikat tozu (daha iri)
- zirkonyum silikat kumu (çok iri).

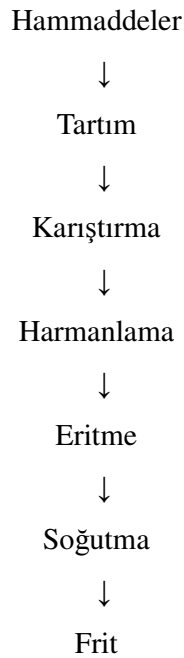
En çok kullanılan opaklaştırıcılar mikronize ürünleridir, tozlar frit ergitmede kumlar ise sertleştirici veya doldurucu olarak kullanılırlar. Düşük sıcaklık sırları, zirkonla opaklaştırılmış, yüksek viskoz doğasından dolayı, genellikle düzgün olmayan yüzeylere sahiptir. (Sacmi Imola., çev., 2002).

1.4 Frit Üretimi

Öğütülmüş olarak alınan hammaddeler (şekil 1.8) göre tartılır ve uygun karıştırıcıda karıştırılarak homojen bir karışım elde edilir. Bu işleme harmanlama, sonucunda elde edilen homojen hammadde karışımına harman denir. Harmanlama işlemi son malzemenin özelliklerine doğrudan etki edeceği için bu işlem doğru yapılmalı ve hammaddelerin tane boyut dağılımları ve nemleri dikkatlice kontrol altında tutulmalıdır. Bileşenlerin tane boyut dağılımları çok farklı olmamalıdır.

Karıştırma işlemi mekanik karıştırıcıyla yapılır. Hammadde karışımları kazan şeklindeki hazneye doldurulur ve burada mekanik karıştırmaya tabi tutulur. İyi bir karıştırma sonrasında hammaddeler üretim yapılan fırına beslenir. Belirli bir süre sonra cam fazına geçen frit reçetesi ergimiş hal alır almaz, su dolu havuzlara akıtılarak soğutulur. Yüksek sıcaklığa sahip viskoz sıvı ufak sert cam parçaları haline dönüşür.

Frit üretimi şekil 1.7 de gösterildiği gibi yapılır (Kula, 2003).



Şekil 1.7 Frit üretimi

1.5 Fritler ve Sırların Teknolojik Yönleri

Seramik yüzey kaplamaları ince camsı tabakaları içermektedir. Bunlar sıvı solüsyonlar halinde (frit ve kompozisyondaki diğer hammaddelerin sulu öğütülmesi ile elde edilir) fırınlanmış veya fırınlanmamış kuru seramik gövdeler üzerine uygulanır. Hızlı tek pişirim koşullarında fırınlama sırasında gövdeden gaz çıkışına (CO_2) izin verecek çok yüksek yumuşama noktasına sahip olmalıdırlar. ($1020\text{-}1050^\circ\text{C}$) . (Sacmi Imola., çev., 2002). Ayrıca yüksek beyazlık değerine sahip olmaları ve kullanım alanlarında uzun servis süresi vermeleri beklenmektedir. Yüzey kaplamalarında kullanılmak üzere performansı daha yüksek cam seramik sistemler geliştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır (Leonelli, Manfredini ve Siligardi. 2002).

Uygulamada teknolojik özellikleri geliştirecek cam seramik sistemler için, kristalizasyon oluşumuna katkı sağlayan çekirdekleştirici oksitlerin (TiO_2 ve ZrO_2) etkisi de endüstride kullanılabilecek sistemler için etkileri de araştırma konusu olmuştur (Baldi ve diğer. 1995).

1.6 Cam oluşumu mekanizmaları

Tüm camsı kütleler, değişik bileşenlerin ergimesinden oluşur.

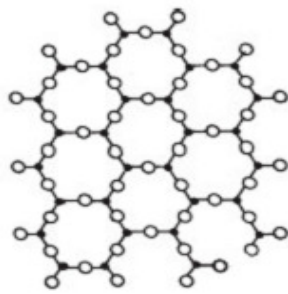
- camlaştırıcı ajanlar
- ergiticiler
- stabilleştiriciler
- opaklaştırıcılar
- de-vitrifiye ajanları

Tablo 1.3 Ergimiş kütlelerin ana bileşenler

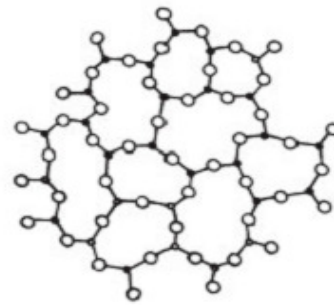
ERGİMİŞ KÜTLELERİN ANA BİLEŞENLERİ						
Camlaştırıcı ajanlar	SiO ₂	B ₂ O ₃				
Ergiticiler	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	B ₂ O ₃	Li ₂ O	
Stabilleştiriciler	CaO	BaO	MgO	PbO	Al ₂ O ₃	ZnO
Opaklaştırıcılar	ZrO ₂	SnO ₂	TiO ₂			
De-vitrifiye ajanları	ZnO	CaO	BaO	MgO	TiO ₂	

Camların anahtar fiziksel özelliği, kristal yapılı katı gövdeler anizotropik iken camlar izotropiktir. Geçmişte camların amorf malzemeler olduğu düşünülüyordu, yakın zamanda Zachariasen ve Warren tarafından yapılan çalışmalarda, silisyumun karakteristik tetrahedral koordinasyonunu camda da sürdürdüğü kanıtlanmıştır.

Bu tetrahedronlar kristallerde çok düzenli geometrik yapıda düzenlenmiştir, camlarda ise periyodiklik veya simetri bulunmamaktadır. Cam latisinden bahsetmek gerekirse düzensiz, temel olarak silisyum ve oksijenden oluşmuş latislidir (Şekil 1.8).



a



b

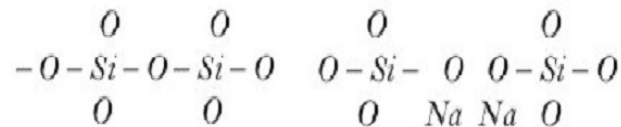
Şekil 1.8 (a) Kristal tip silika (b) ergimiş silikanın iki boyutlu tetrahedral düzeni

Silika camı gibi, genel camlar bu tetrahedronların düzensiz yapısını gösterirler, üstelik diğer bileşen elementlerin iyonları silisyum ve oksijen tarafından oluşan

boşlukları doldurur. Cam latisdeki bağlar kristal yapıdaki kadar eşit değildir, sonuç olarak onları kırmak için gerekli enerji farklıdır. (Sacmi Imola., çev., 2002).

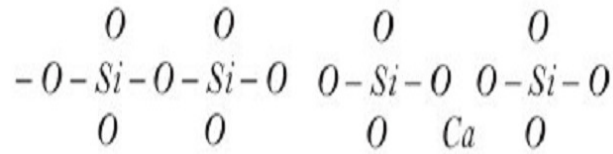
Sıcaklık artışının devam etmesi sonucu latis aşamalı olarak bozulur ve camın sıvılaşması ilerler. Her sıcaklık için, camı karakterize eden uygun bir cam yapısı vardır. Katılaşma sırasında sıcaklık aşamalı olarak düşer, cam bağlarını tekrar kurar ve daha düşük enerji seviyelerine bağlı olarak yapısal hal alma eğilimindedir. Bununla beraber, geçiş noktalarındaki viskosite artışının hızlı olması, katılaşan camın iç hali daha yüksek sıcaklıklarına bağlı hal durumundadır. Sonuçta, yapısal kararsızlık artar; bu kararsızlık uzun bir zaman aralığında gelişme eğilimlidir.

Oksit halde bulunan katyonlar ısıtma ile camsı halde elde edilebilir ve latis oluşturan bu katyonlar şunlardır: Si^{4+} ve B^{3+} Silisyum uçlarından bağlı tetrahedronları oluştururken, 3 koordinasyonlu bor merkezinde B^{3+} iyonları olan eşkenar üçgenleri oluşturur. Silisyum 4 bağa ve bor 3 bağa sahip olduklarından borlu camlar daha az viskoz ve daha eriyebilir. Ergitici katyonlar, latis düzenleyici olarak da bilinir, oksit halde katıldıktan sonra tetrahedronlar arasındaki bağları koparırlar (Şekil 1.9, 1.10).



Şekil 1.9 Na_2O katıldıktan sonra silika tetrahedron yapısı

Bu iyonlar genellikle silisli polihedronların arasındaki ara boşluklarda yer alırlar. Giren sodyum iyonu sayısı arttıkça, kopmalar devam eder ve bu durumda camın viskozitesini azaltır. Ayrıca tetrahedronlar arasındaki yüksek sayıda kopmalar camsı faz oluşumunu engeller çünkü tetrahedronlar ne kadar serbest olursa devitrifiye camın düzgün yapıdaki kristal oluşumu eğilimi artar (Sacmi Imola., çev., 2002).



Şekil 1.10 CaO katıldıktan sonra silika tetrahedron yapı

Stabilleştirici katyonlarda latis düzenleyicilerdir: alkali katyonlar hariç çünkü zayıf iyonik potansiyellerinden dolayı latise çok zayıf bağlanmışlardır ve kolaylıkla koparılabilirler, bu durum camın değişimine neden olur. Toprak alkali katyonlar, alkali katyonlara oranla iki katı iyonik potansiyele sahiptirler ve bundan dolayı latis yapısını güçlendirirler ve stabilleştirici olarak görev yaparlar.

Düzenleyici bir iyonun (Na) daha yüksek elektriksel yüke sahip başka bir iyonla (Ca) yer değiştirmesi şunlara neden olur:

- yoğunlukta artış, çünkü bitişik oksijen iyonları üzerinde bulunan daha büyük etkileyici güçler, daha yoğun olmasına neden olur.
- artan yoğunluğun sonucu yansıma indeksi artar.
- artan bağ enerjisi nedeniyle katyonların azalan hareketliliği sonucu elektriksel iletkenlik azalır.
- yukarıda anlatılan sebepten dolayı viskozite artar.

Daha önce de belirtildiği gibi bor 3 koordinasyon sayısına sahip bir latis oluşturmaktadır. Bununla birlikte silisli camlarda çok kullanılmasına rağmen, camlaştırmacı ajan olarak hiç kullanılmamıştır. Bundan dolayı, sadece borlu camlarda latis eşkenar üçgenlerden oluşmuştur, köşelerdeki oksijenler atomlarıyla, köprü gibi davranan, birleşmişlerdir. Silika-bor camlarında artan miktarlarda B_2O_3 , BO_4 tetrahedronlarının (bor koordinasyonu 3'den 4'e değişir) oluşumuna neden olur, silika cam yapısına benzerlik gösterir. B_2O_3 miktarı belirli bir eşiği geçtiğinde BO_4 tetrahedronları yerine, karakteristik saf bor camındaki üçgen yapılar oluşmaya başlar (Sacmi Imola., çev., 2002).

Alüminyum atomları kendi içlerinde latis oluşturuıcı olarak adlandırılmazlar, bununla birlikte feldspatlarla yapılan çalışmalar, elektropozitif iyonların varlığında silisyum ile yer değiştirerek uygun sayıda tetrahedron oluşturduğunu göstermiştir.

Alüminyum camda benzer davranışlar gösterir ve bu tetrahedronların güçlendirilmesi camı daha viskoz, kimyasallara daha dirençli ve camsı hali daha stabil yapar. Alüminyumun bu davranışı latis oluşturuıcı ve latis geliştirici iyonlar arasında net bir farkın kurulamayacağı anlamına gelmektedir. Bazı şartlar altında latis geliştiriciler latis oluşturuıcı gibi davranmaktadırlar. Bu çift davranışın birçok örnekleri renklendirilmiş iyonlarla (oluşturuıcı veya geliştirici olmalarına bağlı olarak) sağlanmıştır.

Bu açıdan, şöyle bir genelleme yapılabilir : Yüksek koordinasyon sayısına sahip katyonlar, oksijen anyonuna oranla, latis oluşturuıcı olarak davranırlar. (Si^{4+} , B^{3+}), düşük değerlerdekilere 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^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}) (Sacmi Imola., çev., 2002).

BÖLÜM İKİ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın amacı literatür araştırmaları sonucunda, Ege Seramik San.Tic. A.Ş sırlı porselen karo hızlı tek pişirim üretiminde kullanılacak düşük maliyetli, aşınma değerleri yüksek ve estetik açıdan firma isteklerine uygun, endüstriyel üretim koşullarına uygun sırlar geliştirmektir.

Çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama olarak bu özellikleri elde edebileceğimiz diopsit cam seramik sisteminde frit elde edilmiş ve son aşamada elde edilen frit kullanılarak aşınma direnci yüksek, endüstriyel koşullara uygun sırlar geliştirilmiştir.

2.1 Diopsit Esaslı Frit Geliştirilmesi

Frit geliştirme çalışmaları Ege Seramik bünyesinde bulunan yüklemeli, doğal gazla çalışan frit fırını kullanılarak yapılmıştır. Endüstriyel koşullara yakın ergitme işlemi yapılabilmesi için öncelikle Ege Seramik A.Ş frit üretim fabrikasında üretilen fritlerin üretimi, bu yüklemeli fırında değişik süre ve sıcaklıklarda denenmiş ve elde edilen fritlerin özellikleri endüstriyel fritlerle karşılaştırılarak süre ve sıcaklık optimize edilmiştir.

Ergitme işlemi doğalgazlı mini fırın kullanılarak yapılmıştır. Frit hammaddeleri homojen bir şekilde karıştırılarak, 500 gr kapasiteli alümina potalara yüklenmiştir. Endüstriyel uygulamaya yakın sonuçlar elde etmek için yükleme öncesi fırın 24 saat önceden kademeli olarak içersine kroze yerleştirilmiş olarak 1520⁰C ye gelinceye kadar ısıtılmıştır. Homojen olarak karıştırılan frit hammaddeleri 1520⁰C de kroze yüklenmiş ve 3,5 saat ergitme yapılmıştır. Ergitilen fritler yaklaşık 20 ⁰C su içine boşaltılarak fritleşme işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.1 Ergitme işlemlerinin yapıldığı doğalgazla çalışan frit fırını

Yapılan denemeler sonunda elde edilen fritler hem üretim aşamasındaki özellikleri hemde porselen karo üzerine uygulandıktan sonraki görünüşleri göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. FD1 aranılan yüzey özellikleri bakımından daha uygun görülmüştür.

Tablo 2.1 Diopsit sisteminde çalışılan frit kompozisyonları

	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZnO
FD1	15,84	15,29	0,1	0,48	7,37	0,58	53,42	3,93	2,85
FD2	15,85	15,3	0,1	0,48	7,37	0,58	50,79	3,93	5,48
FD3	15,83	15,29	0,1	0,48	5,73	0,53	55,13	3,93	2,85

Üretilen fritler aşağıdaki gibi (Tablo 2.2) kaolenle karıştırıldıktan sonra bilyalı hızlı değirmenlerde 50 dk yaş öğütme yapılarak pistole kullanılarak astarlı porselen karo üzerine uygulanmıştır. Daha sonra 30 dk etüvde bekletilen karolar 1200⁰C tepe sıcaklığında 45 dk endüstriyel fırınlarda pişirilerek yüzeyler değerlendirilmiştir.

Tablo 2.2 Geliştirilen fritlerin uygulama için yapılan sır karışımları

1	2	3	% Ağırlıkça
FD1	FD2	FD3	68
Kaolen	Kaolen	Kaolen	7
Su	Su	Su	25
CMC(Karbometilselüloz)			0,15
STTP(sodium tripolifosfat)			0,2

2.2 Porselen Karolar için Sırların Geliştirilmesi

Daha önceden geliştirilen diopsit esaslı frit kullanılarak porselen karolar için endüstriyel olarak kullanılabilecek yüksek aşınma direncine sahip mat ya da yarı mat sır geliştirme çalışmaları yapılmıştır. FD1 friti kullanılarak 60 reçete çalışılmıştır. Çalışılan reçeteler tablo 2.3 ve 2.4 te gösterilmektedir. Sulu öğütme ile elde edilen sırlar 45 mikron elekten geçirilerek astarlı porselen karolara uygulanmıştır.

Porselen karolar üzerine uygulanan sırlar endüstriyel hızlı pişirim koşulları altında pişirilerek değerlendirilmiştir. 57 ve 58 nolu reçeteler yüzey özellikleri bakımından uygun görülmüştür. Ayrıca renkli sırların aşınma özelliklerini aynı şartlarda değerlendirmek için 57 nolu reçete renklendirilerek 57-R reçetesi elde edilmiştir.

Tablo 2.3 Çalışılan reçetelerin % bileşimleri

Reçete No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
FD1	50	50	50	50	53	55	57	60	57	57	57	59	70	65	60	55	55	53	53	91	83	83	75	82	82	80	80	80	81	80
Duvar Karosu Opak Frit	10	10	8	6	7	7	7	8	9	9	7	7	-																	
Darwor Kaolen	5	5	5	5	6	6	6	7	10	6	7	8	15	14	14	14	16	18	18	16	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
SK 101	5	5	5	5	5	5	6	6	5	6	7	8																		
75µ Kuvars Korund	2	2	4	4	4	4	3	3	3	3				5	5	10	15	15	15	13		13	8	7	8	8	8	8	9	10
Çinko	1	1												1	1	1	1	1	1	1	2		2	1	2	1	1	1		
Duvar Karosu Semi Opak Frit		10																												
Duvar Karosu Opak Frit	10		7	7	7	7	5				5																			
Albit	7	7	8	8	6	6	6	6	6	6	6	6																		
Wollosil	3	3	3	3	2																				3			4		
Alumina										3																				
Nefelin													15	15	15	15	13	11	11	11				3		4			3	3

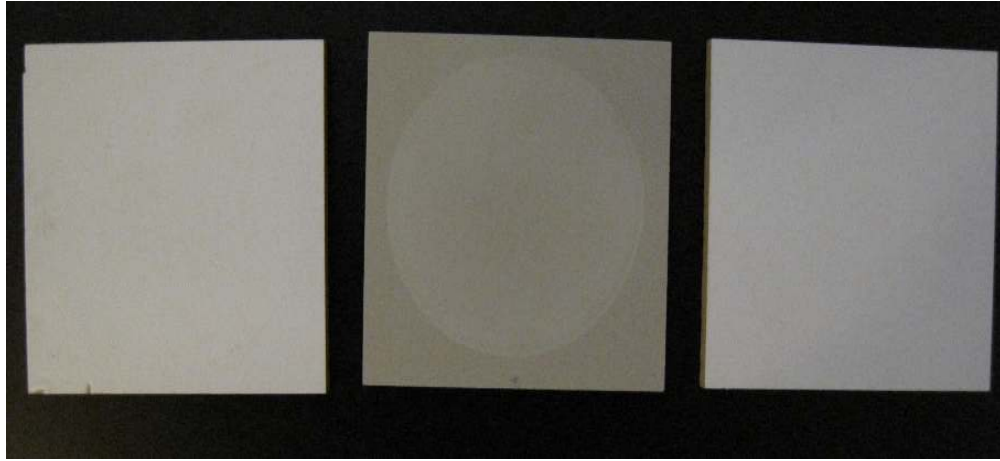
2.3 Geliştirilen Fritlere ve Sırlara Yapılan Analizler

2.3.1 Aşınmaya Karşı Dayanım Testi

Öncelikle geliştirilen FD1 fritinin aşınma direncini ölçmek için aşınma testi yapılmıştır. Daha sonra çalışılan sır reçetelerinden uygun görülen sırlara aşınma direnci testi yapılmıştır.

Aşınma dayanımı testleri (PEI) TS-EN-ISO 10545-7 standartına göre yapılmıştır. Test yüzeyde aşındırıcı bilyelerin döndürülmesi ve aşınmış deney numunelerinin aşınmamış numunelerle karşılaştırılması ile yapılır. Her numune için aşınmada 70,0 gr. çelik bilya, 5 mm. Çapında 52,5 gr. çelik bilya, 3 mm. çapında 43,75 gr. çelik bilya, 2 mm. çapında 8,75 gr. çelik bilya, 1 mm. çapında 3,0 gr. tane büyüklüğü F 80 olan beyaz alüminyum oksit toz ve 20 ml. destile su kullanılır.

Deney numuneleri, karo yüzeyinin çeşitli bölümlerinde farklı renkler veya dekoratif görünüş farklılıkları varsa, bütün farklı kısımları kapsayacak şekilde en az 100mmx100mm ebadında kesilmelidir. Karonun sırlı yüzeyi temizlenir. Aşınma cihazında numuneler sırlı yüzeyleri ile taşıyıcı tablalara metal kaplar vasıtasıyla tespit edilir. Kapların üstünde bulunan delik vasıtasıyla aşındırıcı malzeme konur. Delik kapatılarak aşınma malzemesinin eksilmesi önlenir. Aşınma devir sayısı bir sayaç yardımı ile ayarlanır. Bu devirler 150-600-1500-2100 – 6000 ve 12500 rpm dir. Test neticesinde karolar akan su altında yıkanarak kurutulur. Eğer deney numuneleri demir oksit ile kirlenmişse, lekeler % 10'luk HCl ile temizlenir. Hemen akan su altında yıkanarak etüv de kurutulur Görsel test için teste tabi tutulmamış numuneler alınır ve teste tabi tutulan numune etrafına 300 Lüks'lük aydınlatma altına dizilir. Değerlendirme her devir için çıplak göz ile 2 m. uzaklık ve 1.65 m. yükseklikten yapılır. 12000 devir kademesine dayanan karoların aşınan yüzeyine, EN ISO 10545-14'e göre leke uygulanır. Temizleme sırasında EN ISO 10545-14'te belirtilen A,B ve C temizleme işlemleri uygulanmaksızın, D temizleme işlemi uygulanmalıdır. Eğer leke görülüyorsa karo 5. sınıf olarak adlandırılır. Kullanılan çelik bilyalar paslanmayı önlemek için su ile daha sonra metil alkol ile yıkanır ve kurutulur.



Şekil. 2.2 Aşınma testi (2100 rpm) yapılmış sırlı porselen karo numuneler

Bu çalışmada amaç yüksek PEI derecesine sahip sırlar geliştirmektir. Bu nedenle aşınma testleri sonunda numuneler etüvde kurutularak aşınmamış karolarla yukarıdaki test yöntemine göre değerlendirilmiştir. Beyaz sırlarda PEI 5 sınıfına girebilen bir sır sadece renklendirilerek teste tabi tutulduğunda aşınma direnci daha düşük olarak görünmektedir (Şekil 2.2). Renkli sırların aşınma testinde gerçekte beyaz sırlarla aynı kütle kaybına uğrasa da değerlendirmede aşınma direnci daha düşük kabul edilmektedir. Özellikle koyu renkli sırlı porselen sırlarda aşınma direnci yüksek sır kullanılsa dahi PEI 5 sınıfını yakalamak çok zordur.

Tablo 2.5 Aşınma testi için devir sayıları ve sınıflandırma

DEVİR SAYISI	SINIF
100	0
150	1
600	2
750,1500	3
2100,6000,12000	4
> 12000	5 (leke testi uygulandıktan sonra)

2.3.2 Kimyasallara Dayanıklılık Testi

Geliştirilen sırlar TS-EN-ISO 10545-13 Standartına göre oda sıcaklığında kimyasallara dayanıklılığını belirlemek için kimyasal dayanım testi yapılmıştır. Ev Kimyasalları (Amonyum klorür çözeltisi,100g/l), Yüzme havuzuna ilave edilen tuzlar (20 mg/l sodyum hipoklorid çözeltisi, yaklaşık %13 aktif klor ihtiva eden teknik saflıkta sodyum hipokloritten hazırlanmıştır), düşük konsantrasyonlu, Hidroklorik asit, %3(v/v), konsantre hidroklorik asitten ($\rho=1.19$ g/ml) ve yüksek konsantrasyonlu Potasyum hidroksit çözeltisi, (100g/l) kullanılmıştır. Her kontrol çözeltisi için, 5 adet deney numunesi kullanılır.

Sırsız karolar için; her kontrol edilecek numune için, bir kenarı kesilmemiş kalması kaydıyla, 50 mm x 50 mm kare olan deney numunesi kesilir. Sırlı karolar için; deney numunesi olarak hasar görmemiş bütün karolar veya karo parçaları kullanılır.

Karo yüzeyleri, metanol ile temizlenir. Yüzeyi hatalı karolar kullanılmamalıdır. Sırlı karolar için olan test methodu uygulanmıştır. Ev kimyasalları,yüzme havuzu tuzları, asit ve alkalilerde belirtilen düşük konsantrasyonlu çözeltiler kullanılır. Gerekirse yüksek konsantrasyonlu çözeltiler de kullanılabilir.

Öncelikle silindirin kenarına 3 mm kalınlığında sızdırmazlık malzemesi sürülerek sızdırmazlık sağlanır. Deney çözeltisi (20 ± 1)mm yüksekliğe kadar doldurulur. Ev kimyasallarına,yüzme havuzuna ve sitrik aside dayanıklılık için 24 saat çözelti ile teması sağlanır. Hidroklorik asit ve potasyum hidroksite dayanıklılık için 4 gün temas halinde bırakılır. Günde 1 defa çözelti hafifçe sallanır ve seviyenin değişmemesi temin edilir.İkinci günün sonunda deney çözeltisi değiştirilir. 4. günün sonunda silindir kaldırılır. Sızdırmazlık maddesi uygun bir çözücü ile karodan temizlenir.

Deneyde geçen numuneler değerlendirilmeden önce yüzeyleri tamamen kurulanır. Kurşun kalem muayenesinin uygulanabilirliğine karar vermek için karonun test

yapılmamış kısmına kurşun kalem ile çizgiler çizilir ve bir ıslak bezle silinmeye çalışılır. Eğer çizgiler silinemiyorsa şekil 1 deki sınıflama sistemi uygulanamaz. Bu karolar “Normal Sınıflandırma Mümkün Değildir” diye kaydedilir. Bu karolar için, alternatif olarak gözle sınıflandırma metodu uygulanır.

Kurşun kalem muayenesinden geçen karolar üstünde ; gözle muayene, kurşun kalem testi ve yansıma deneyi yapılır. Kimyasal uygulanan bölgelerde gözle görülür değişiklik yoksa, kimyasala maruz kalan yerler kurşun kalem ile çizilir ve test uygulanmayan yerlerdeki gibi silinip silinmediğine bakılır. Eğer gözle görülür şekilde değişiklik olmayan kısımlarda çizgiler silinebiliyorsa kimyasallara dayanım açısından Sınıf A ya karşılık gelir. Silinmiyorsa sınıf B olarak adlandırılır. Gözle görülür şekilde değişiklik olan kısım ise yansıma testine tabi tutulur. Işık kaynağı altında bu kısımlar bulanık ise C, berrak ise B olarak sınıflandırılır. Ancak bu yöntem kısmen mat sırlarda uygulanmaz.

2.3.3 Isıl Şok Dayanım Testi

TS EN ISO 10545 9 Standartına göre normal şartlar altında kullanılan bütün seramik karoların ısı şokuna dayanıklılığını belirlemek üzere hazırlanmıştır.

Test edilecek karolar 25, 30 cm uzaklıktan yaklaşık 300 lux ışık altında incelenerek kusursuz olanlar deney için ayrılır. Ön kontrol kusurlarını görmek için metilen mavisi çözelti kullanılır. Su Emmesi %10'dan küçük karolar dik olarak ve birbirlerine değmeyecek şekilde soğuk su içine daldırılır. Yer Karosu gibi su emmesi % 10'dan büyük karolar için banyo 5 mm kalınlığında bir aliminyum levha suya dönük yüzeyi su ile temas edecek şekilde kapatılır. Aliminyum levha çapla 0.3 mm ile 0.6 mm arasında olan aliminyum tanecikler ile yaklaşık 5 mm kalınlıkta bir tabaka ile örtülür. Sır yüzeyi aşağıya doğru gelecek şekilde 15 °C (± 5 °C) derece soğuk su banyosunun üzerindeki aliminyum tanecikler üzerinde 5 dk yerleştirilir. Yer karosu için 5 dk. 15 °C (± 5 °C) olan su banyosu içinde tutulan karolar sudan çıkarılarak 145 °C (± 5 °C) etüve konur bu sıcaklıkta 20 dakika bekletilir. Bu işlemler 10 kez tekrarlanır. Test sonunda numuneler çıplak gözle kontrol edilerek

görülen hatalar aranır. Çatlaklar metilen mavisi çözeltisi ile ortaya çıkarılır. Nemli bir bezle temizlenerek kontrol edilir. Üründe çatlak görülmemelidir. Yukarıdaki koşullarda, 150 °C çatlak ve 175 °C de 1 saat tutulduktan sonra soğuk suya atılan numunelerin çatlamları kontrol edilmiştir.

2.3.4 X -Işını Difraktometre Cihazı ile Kalitatif Analiz

Geliştirilen sır ve fritlerde meydana gelen fazları belirlemek için XRD ile kalitatif analiz yapılmıştır. Ölçümler sonucunda geliştirilen frit ve sırlarda pişirim sonucu oluşan fazlar belirlenmiştir.

2.3.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Çalışmalar sonucu elde edilen test numuneleri pişirildikten sonra oluşan kristallerin morfolojisi ve kristal yapılarının belirlenmesi için taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Ayrıca ikincil elektron görüntüleri de alınmıştır.

2.3.6 Isı Mikroskobu Testi

Geliştirilen FD1 fritinin ısı davranışlarını incelemek için Ege Seramik A.Ş kimya laboratuvarında bulunan ısı mikroskobu kullanılmıştır. Tane boyutu 90 mikron dan küçük olan öğütülmüş frit numunesi etüvde kurutulduktan sonra numune hazırlama aparatı ile şekillendirilir. Test numunesi 10⁰C/dk ısıtma hızıyla teste tabi tutulur. Numune için sinterleme, yumuşama ve ergime sıcaklıkları tespit edilmiştir.

2.3.7 Isıl Genleşme Testi

Geliştirilen frit ve sırların ısı genleşme katsayılarını belirlemek için dilatometre cihazı ile ısı genleşme analizleri yapılmıştır. Isıl genleşme katsayısının belirlenmesi için sulu öğütme ile elde edilen frit ve sırlar kurutulup şekillendirdikten sonra hızlı pişirim fırınlarında sinterlenmiştir. 10⁰C/dk hızla 400⁰C de analizler yapılmıştır.

2.3.8 Sertlik Testi

Aşınma direncinde en önemli parametre sır sertliğidir. TS-EN 101 Standartına göre seramik karoların yüzey sertliğinin, sertliği belirlenmiş maddelerin yüzey üzerine sürtülmesiyle MOHS göstergesine göre belirlemek üzere hazırlanmıştır. Mohs sertlik skalasındaki farklı sertlik derecesindeki kalemle çizilir ve sertlik değeri belirlenir. Aşınmaya direçli bir sırdan yüksek mohs sertlik derecesi beklenir. Beyaz sırların çizikleri tam olarak göstermemesinden dolayı aşınma dayanımını belirlemek için tek başına yeterli değildir. Aşınmaya dayanıklı bir sırdan Mohs sertlik değerinin 8 ya da 9 olması beklenir.

Mohs sertliği skalasında talk 1, jibs, kalsit 3 , florit 4 ,apetit 5 , feldispat 6, kuartz 7 topaz 8 , korund 9 , elmas 10 olarak sınıflandırılır.

Kontrol edilecek karo sırlı yüzeyi yukarı gelecek şekilde hareketsiz sağlam bir zemine yerleştirilir. Kullanılacak mineralin yeni kırılmış keskin kenarı ile karo yüzeyi eşit bir basınç ile çizilir. Çizme işlemi dört kez tekrarlanır. Karodaki çizgi çıplak gözle, kullanılıyorsa gözlük yardımı ile kontrol edilir. Her karo için birden fazla çizik meydana getirmeyen en yüksek mohs sertliğine sahip olan mineralin değeri verilir.

Geliştirilen FD1 fritine yukarıda belirtilen şekilde yapılan sertlik testi sonucunda Mohs sertliği 9 olarak bulunmuştur.

BÖLÜM ÜÇ

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

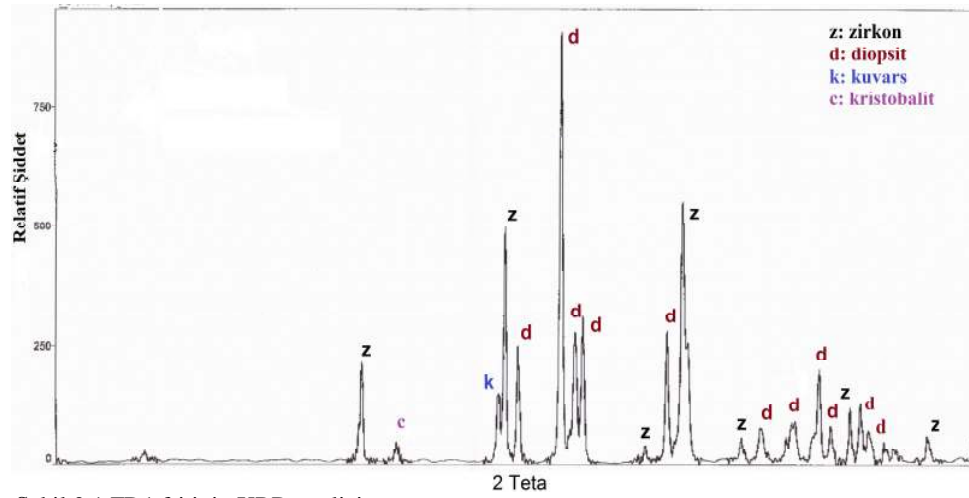
3.1 Fritlere Yapılan Analiz Sonuçları

Öncelikle hedeflenen diopsit kristalleri oluşturabilecek $MgO-CaO-SiO_2$ sisteminde kompozisyonlar doğalgazla çalışan yüklemeli fırında fritleştirilerek değerlendirilmiştir.

Bu sistem göz önünde bulundurularak geliştirilen reçeteler içersinden beyazlık değeri yüksek , yüzey görünümü açısından Ege Seramik A.Ş standartlarına yakın ve maliyet olarak da düşük olan FD1 reçetesi seçilmiştir. Sır geliştirme çalışmaları da bu frit kullanılarak yapılmıştır.

Fritler kaolenle karıştırılarak astarlı porselen karo yüzeylerine pistole ile uygulanılarak gözle karşılaştırılmıştır. Reçeteler diopsit sistemi oluşturacak şekilde tasarlanmış ayrıca yüksek beyazlık elde etmek için zirkon ilavesi yapılmıştır. FD2 reçetesinde ZnO oranı sabit tutularak SiO_2 oranı azaltılmış elde edilen fritin matlığı diğer formülasyonlara göre daha düşük çıkmıştır. Çinko oksit orta ve yüksek sıcaklıklarda yoğun olarak kullanılan bir ergitici. Kullanım oranı arttığında matlık oluşur. Düşük sıcaklıklarda ise çok fazla ergitici bir özelliği yoktur. $1520^{\circ}C$ de yapılan ergitme işleminde artan çinko oksit oranı matlığı ve akışkanlığı arttırmıştır. FD3 reçetesinde ise ZrO_2 oranı azaltılmış buna bağlı olarakta beyazlık azalmıştır. ZnO oranının artması ile matlık ve fritin akışkanlığını arttırmıştır. FD1 reçetesi matlık, beyazlık ve yüzey görünümü olarak daha uygun görülmüştür.

FD1 üretilen fritler içersinden aşınma direnci yüksek sırlar geliştirmek için seçilmiş ve bu frit kullanılarak reçeteler çalışılmıştır. Amaç sadece aşınma direnci yüksek sır elde etmek değil, üretimde halihazırda porselen sırlar için kullanılan sıra göre daha saten , daha beyaz ve estetik açıdan daha iyi bir sır elde etmektir.



Şekil 3.1 FD1 fritinin XRD analizi

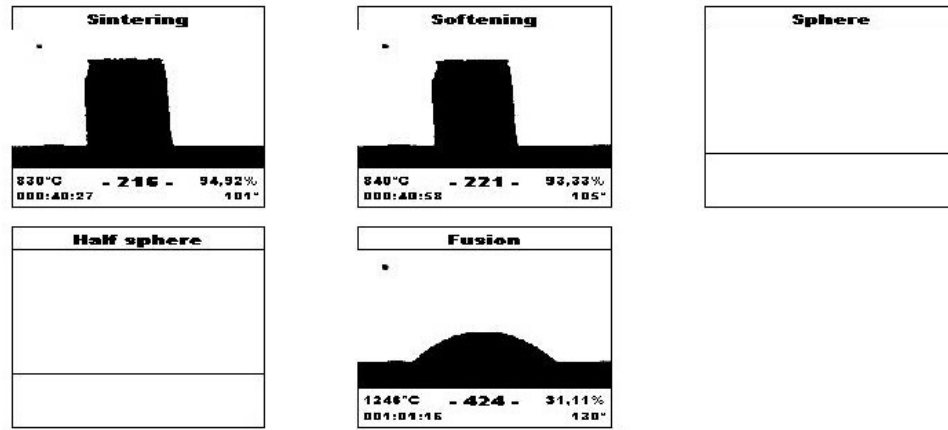
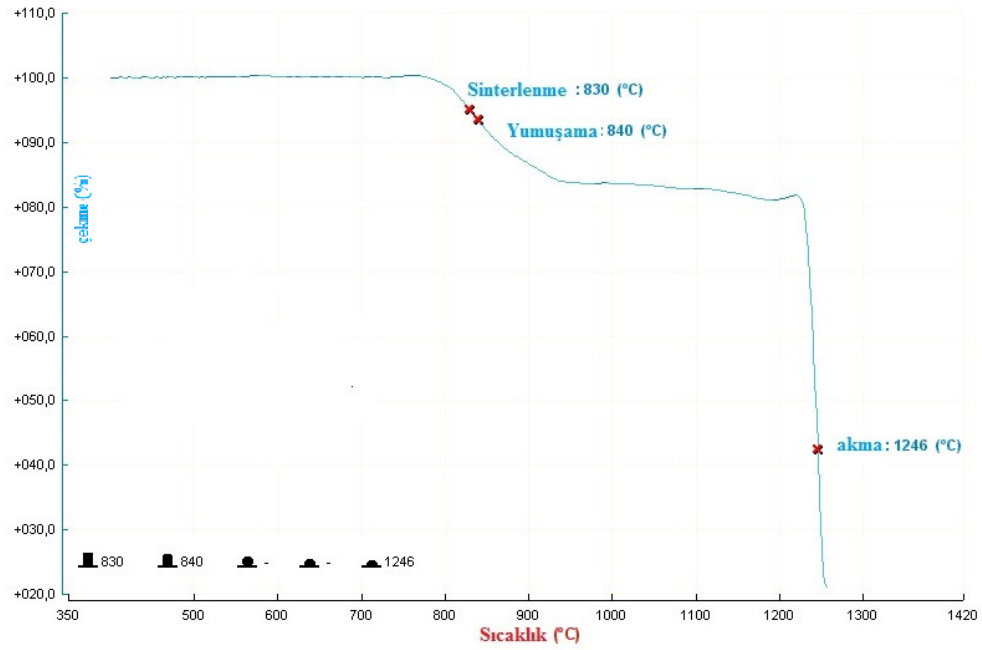
FD1 frit ve kaolen karşısına uygulanan XRD analizi spektrometresinde ana faz olarak diopsit ve zirkon elde edilmiştir.

Geliştirilen fritin ısı genleşme katsayısının belirlenmesi için yapılan dilatometre deneyi sonucunda 400°C de $90,85 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca FD1 fritine aşınma testi ve sertlik testi sonuçları aşağıda verilmiştir.

Tablo 3.1 FD1 aşınma ve sertlik testi sonucu

Test	Değer
Aşınma Testi	PEI V
Mohs sertlik	9

FD1 fritine yapılan aşınma testinden daha sonra ısı davranışlarını belirlemek üzere ısı mikroskop analizi yapılmıştır. Yapılan test sonucunda FD1 fritinin ergime davranışlarının hızlı pişirm sürecine uygunluğunu görmek için ısı mikroskop analizi yapılmıştır.



Şekil 3.2 FD1 ısı mikroskobu analizi

Sırların hızlı pişirim esnasında eriyerek seramik bünyeyi düzgün ve hatasız bir şekilde kaplaması gerekir. Yüzeyde yayılabilmek davranışları ,kabarcıkların hareket edebilmesi ve soğuma esnasında kristalleşebilmeleri sıcaklıkla beraber sırların yüzey gerilimine ve viskozitesine bağlıdır. Yüzey gerilimi yüksek olan sırlar genelde toplanma eğilimindedir ve kabarcık çıkışını engeller. Ayrıca yüksek viskozite sırlar da yayılmayı zorlaştırır ve kabarcık çıkışını engeller. Viskoziteleri ve yüzey

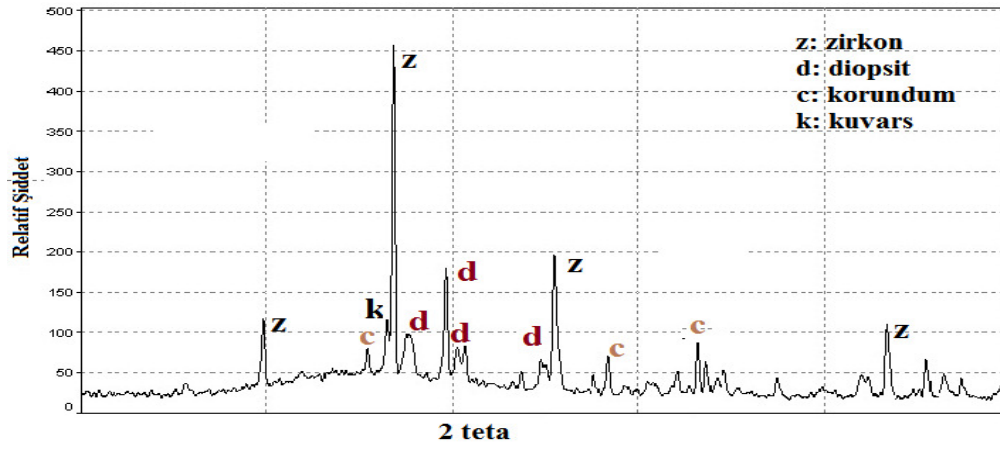
gerilimleri yüksek sırlar yüksek oranda pinhol oluşabilir. Kristallenme başlangıcı olan çekirdeğin düşük viskoziteli bir sırda büyümesi yüksek viskoziteli sırlara göre daha rahat gerçekleşir. FD1 sırina yapılan ısı mikroskobu analizinde sinterleme sıcaklığı 830 °C, yumuşama sıcaklığı 840 °C ve akma sıcaklığı 1246 °C olarak bulunmuştur. Yarım küre sıcaklığı tespit edilememiştir. Analiz sonucunda çekilen fotoğraflarda yüzey geriliminin düşük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca akma noktasının yüksek derecelerde tespit edilmesi porselen bünyeler için uygun sır formülasyonlarında kullanım için uygun olduğu görülmüştür. Yapılan analizde numunenin ısı davranışlarına bakıldığında kabarcık çıkışına da izin verecek özelliklerde olduğu görülmüştür.

3.2 Geliştirilen Sırlara Yapılan Analiz Sonuçları

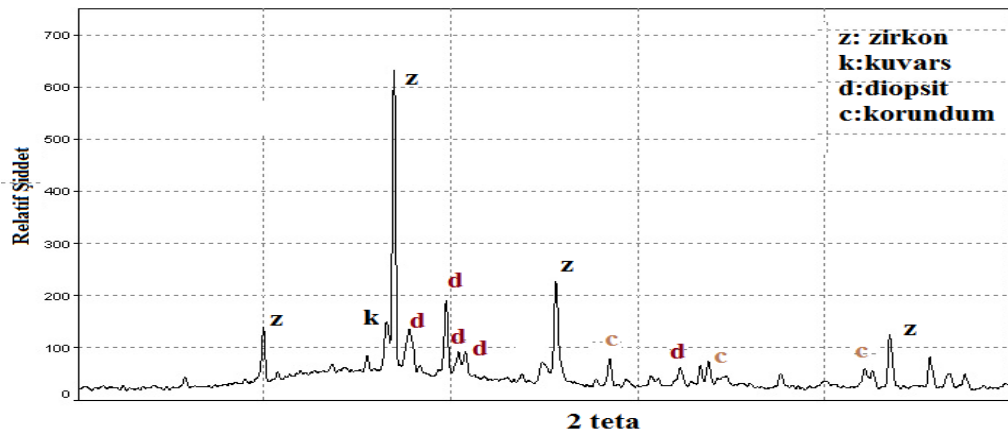
Geliştirilen FD1 friti kullanılarak 60 reçete çalışması yapılmıştır. Reçete çalışmalarında FD1 fritinin yüksek beyazlığa sahip olmasından dolayı maliyetlerde göz önüne alınarak zirkon kullanılmamıştır. Çalışmalar düşük ve yüksek FD1 frit içeriğiyle hazırlanmış ve hızlı pişirim koşullarında pişirilerek değerlendirilmiştir. Çalışılan reçetelere çıplak gözle yapılan incelemeler sonucunda 57 ve 58 nolu reçeteler hedeflenen özelliklere uygun görülmüştür. Ayrıca 57 nolu reçete renklendirilerek seçilen reçetelerle beraber test edilmiştir. Aşınma testlerinde renkli sırların PIE değerlerinin renksiz sırlara nazaran daha düşük çıkması sebebiyle geliştirilen diopsit fritinin bu tip sırlardaki performansı da test edilmiştir.

Geliştirilen reçeteler içinden uygun görülen üç reçeteye yapılan ve aşınma direnci sonuçlarına göre 57 nolu reçetenin aşınma direnci PEI 5, 58 nolu reçetenin aşınma direnci PEI 4 ve 57 nolu reçetenin renklendirilmesi ile elde edilen reçetenin aşınma testi sonucu PEI 3 olarak belirlenmiştir. Yapı olarak aynı olan 57 ve 57-R reçetelerinin aşınma test sonuçlarının farklı çıkması test yönteminde beyaz sırların aşınma izlerini ışık altında daha az göstermesinden kaynaklıdır. Tam tersine koyu bir sır aşınma testi izlerini daha çok gösterecektir. 58 nolu reçete de ise daha çok duvar karosu opak friti kullanılmış ve aşınma testi sonucu daha kötü çıkmıştır.

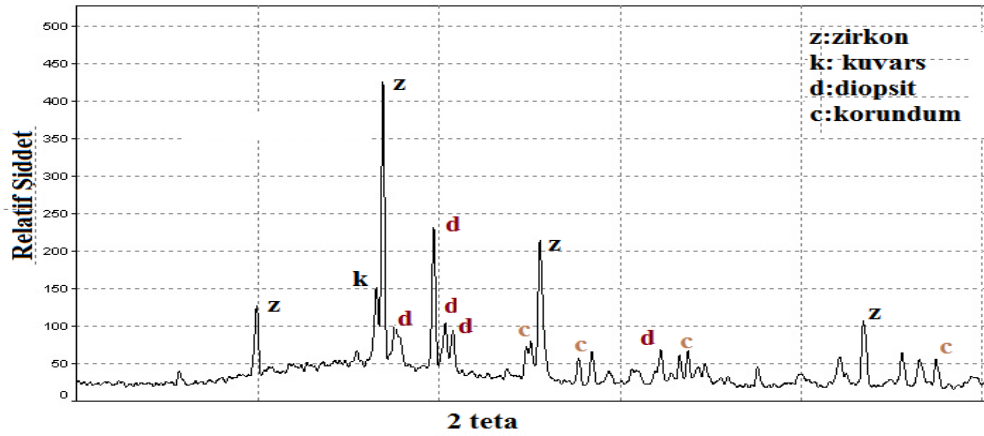
Geliştirilen sırlara XRD analizleri yapılarak ana fazlar belirlenmiştir. Seçilen 57 ve 58 nolu reçeteler istenen estetik özelliklere en yakın olan reçeteler olarak belirlenmiştir. İki reçete arasındaki tek fark duvar karosu opak frit oranının 58 nolu reçetede iki puan fazla olmasıdır. Opak frit oranı daha saten bir görünüm elde etmek için arttırılmıştır. 57 ve 58 nolu reçetelerin formülasyonlarının hemen hemen aynı olması yapılan XRD analizinde de kendini göstermiş ve benzer fazlar belirlenmiştir. Öte yandan 57 nolu reçetenin renklendirilmesi ile elde edilen aynı formülasyona sahip 57-R reçetesinde de 57 nolu reçete ile aynı fazlar elde edilmiştir. Diopsit fazının her iki reçetede de elde edildiği XRD analizi sonucuna rağmen 57-R aşınma direnci test yöntemi açısından daha düşük çıkmıştır.



Şekil 3.3 te 57 nolu sıra yapılan XRD analizi görülmektedir.



Şekil 3.4 58 nolu sıra yapılan XRD analizi görülmektedir.



Şekil 3.5 57-R nolu sıra yapılan XRD analizi görülmektedir.

XRD analizi sonucunda numunelerde diopsit fazı elde edilmiştir. Faz miktarları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlardan 57 nolu reçetede 58 nolu reçeteye nazaran daha fazla diopsit ve korundum fazları görülmüştür. Aşınma direnci de 57 nolu reçetenin daha yüksek çıkmıştır. 57-R reçetesinde ise diopsit ve korundum fazları daha fazla olmasına rağmen aşınma direnci test yöntemi sebebiyle daha düşük çıkmıştır. Renkli sırlarda aşınma izlerinin daha kolay ayırt edilmesi bu sonucu doğurmaktadır.

Daha yüksek diopsit fazı elde edilmesi için FD1 frit oranının artırılması gerektiği görülmüştür. Ancak endüstriyel şartlara uygun sırlar geliştirilirken bu şartlar göz önünde bulundurulmalıdır. Aşınma direnci ve yüksek beyazlık estetik ve performans kriterleri olarak öne çıksa dahi bu çalışmada firma ürünlerine uyan estetik özellikler sağlandıktan sonra bu kriterlerin sağlanması istenmiştir. Bu öncelikler daha yüksek frit kullanımının önüne geçmektedir.

Tablo 3.2 Numunelere ait % faz miktarları

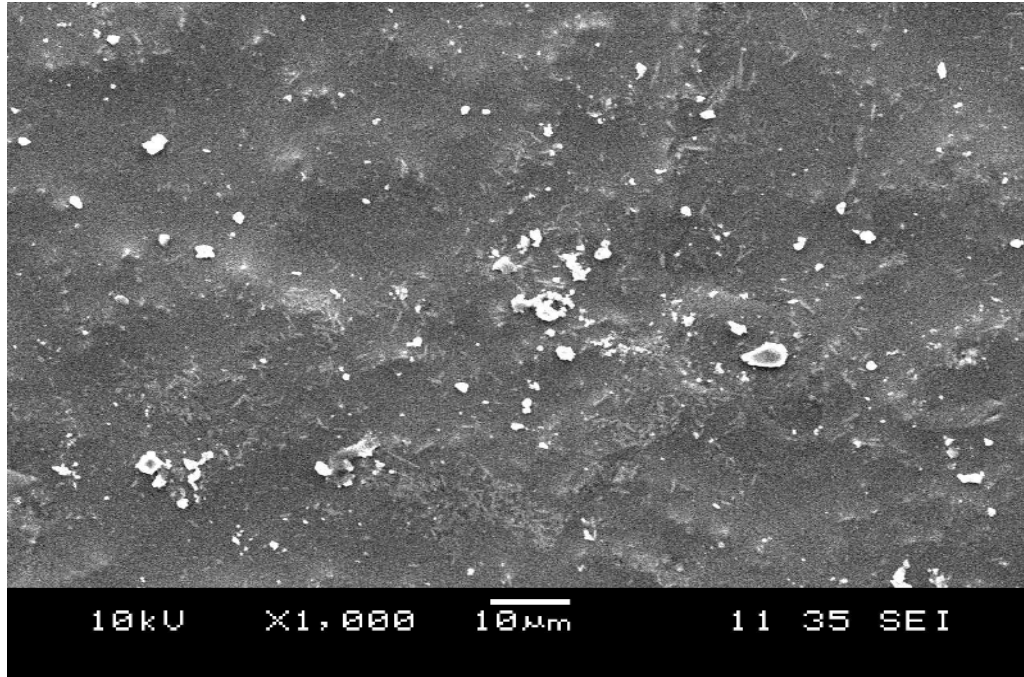
	57	57-1	57-R
Camsı Faz	60,24 ± 1,11	60,46 ± 1,04	59,56 ± 1,17
Diopsit	22,97 ± 0,74	22,32 ± 0,75	23,47 ± 0,73
Zirkon	8,56 ± 0,15	8,79 ± 0,15	7,35 ± 0,14
Korundum	6,09 ± 0,34	5,70 ± 0,32	5,86 ± 0,33
Kuvars	2,14 ± 0,12	2,71 ± 0,21	2,75 ± 0,23

Geliştirilen FD1 friti kullanılarak geliştirilen 57, 58 ve 57-R reçetesine yapılan test sonuçları incelendiğinde (Tablo 3.3) 57 nolu reçetenin çalışmada hedeflenen değerlere en uygun reçete olduğu görülmektedir.

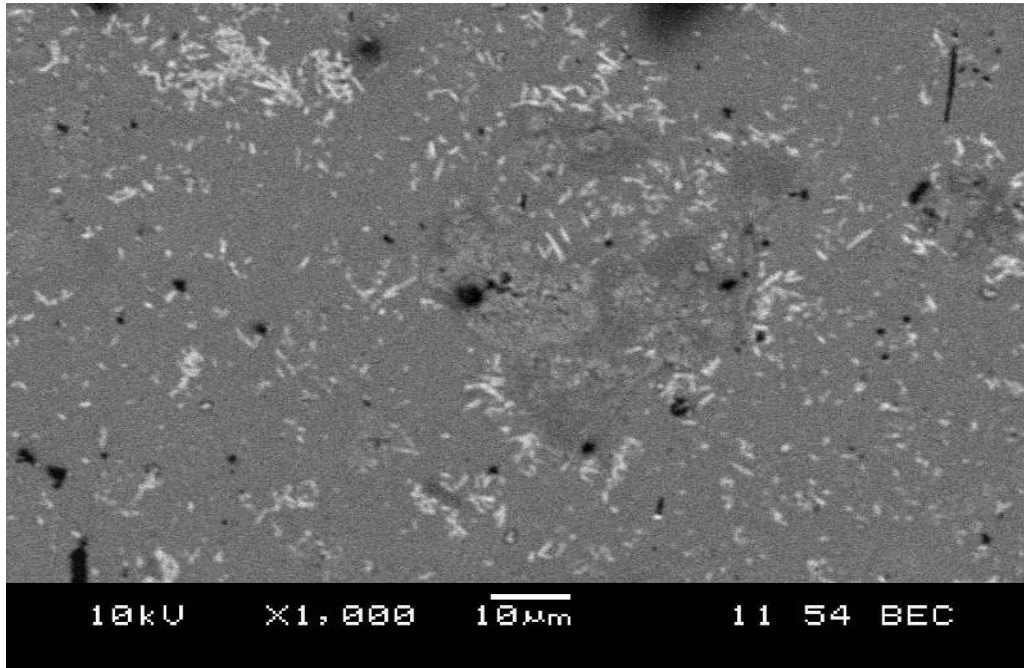
Tablo 3.3 Numunelere yapılan testlerin sonuçları

Test	Reçete 57	Reçete 58	Reçete 57- R
Aşınma Testi	PEI V	PEI IV	PEI III
Mohs Sertlik	9	9	9
Isıl Şok Dayanım Testi	Çatlak Yok	Çatlak Yok	Çatlak Yok
Isıl Genleşme Testi	$80,1 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$	$79,5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$	$80,1 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$

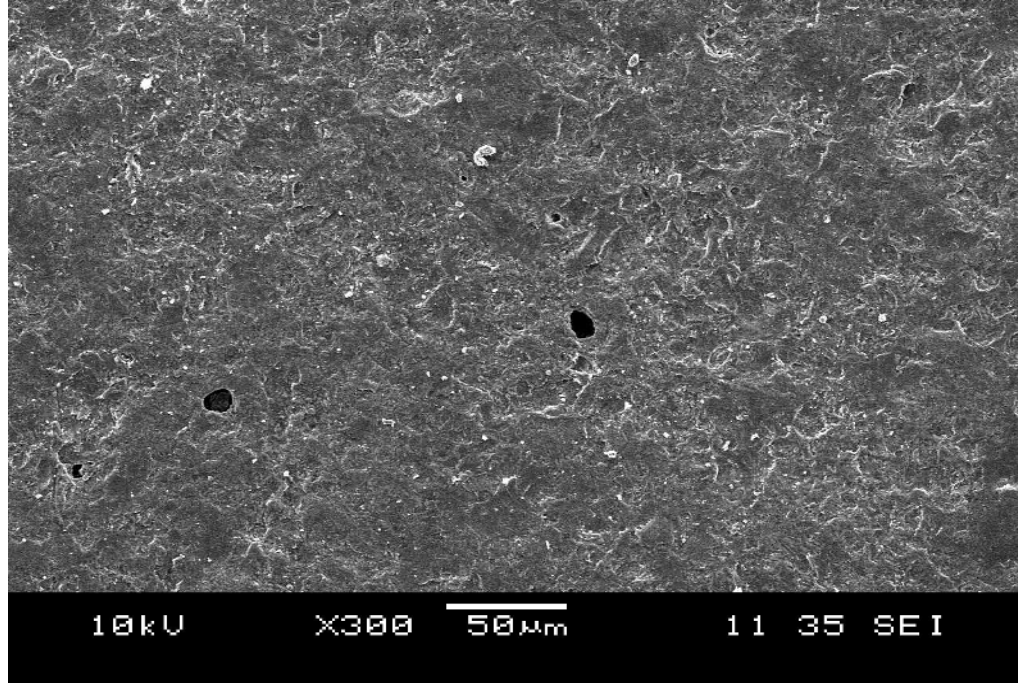
Son olarak numuneler taramalı elektron mikroskopuyla incelenmiştir. Aşağıda numunelere ait saçılım elektron ve ikincil elektron görüntüleri elde edilmiştir. (Şekil 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11). Elde edilen değişik büyütmedeki görüntülerde hedeflenen diopsit fazının yanında zirkon, korondum ve kuvars fazların oluştuğunu göstermektedir.



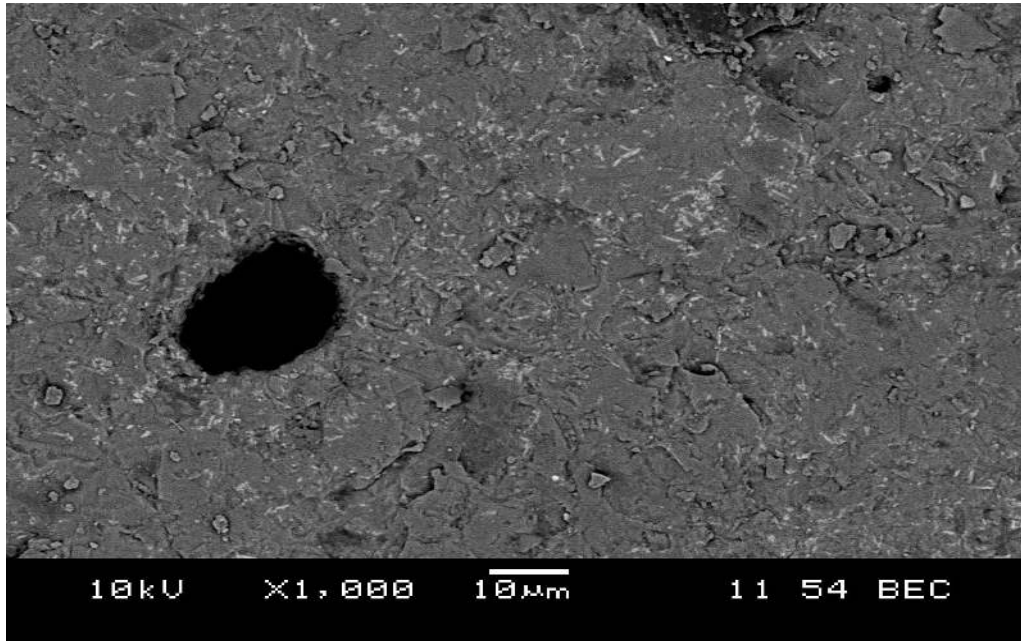
Şekil 3.6 57 sırnın X 1000 büyütmedeki ikincil elektronlar kullanılarak parlatılmamış yüzeyden çekilmiş SEM görüntüsü



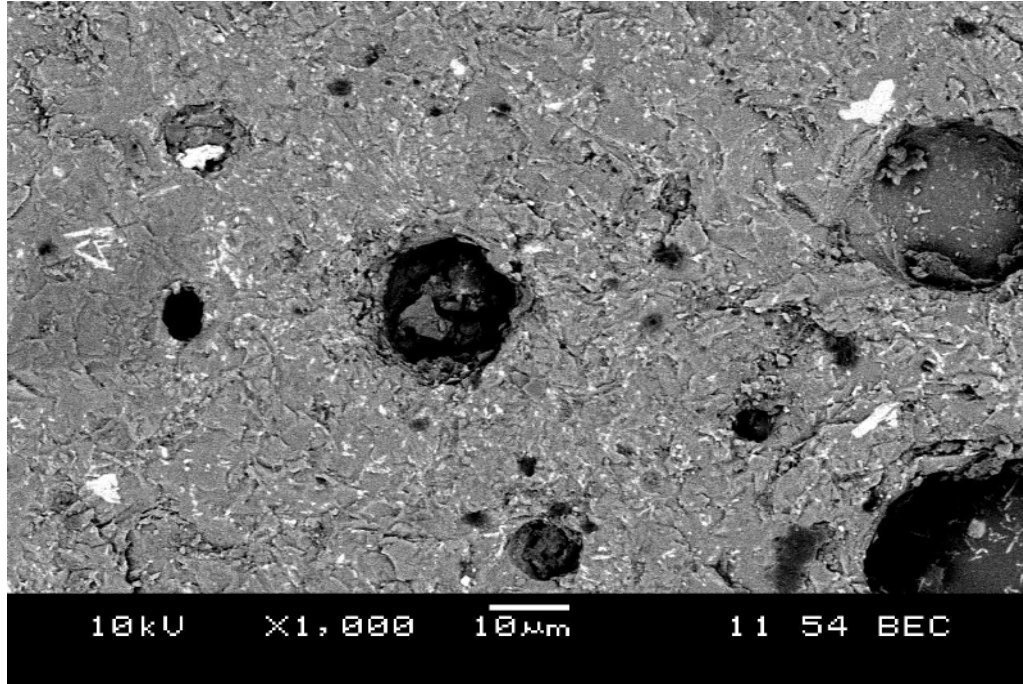
Şekil 3.7 57 sırnın X 1000 büyütmedeki geri yansıyan elektronlar kullanılarak parlatılmamış yüzeyden çekilmiş SEM görüntüsü



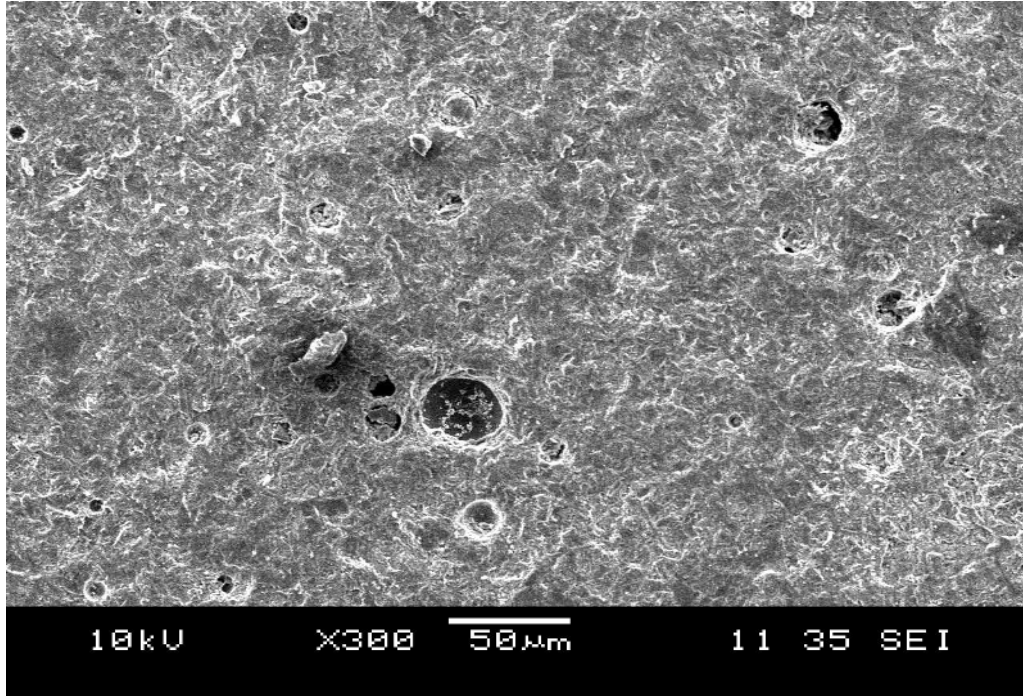
Şekil 3.8 58 sıranın X 300 büyütmedeki ikincil elektronlar kullanılarak parlatılmamış yüzeyden çekilmiş SEM görüntüsü



Şekil 3.9 57 sıranın X 1000 büyütmedeki geri yansıyan elektronlar kullanılarak parlatılmamış yüzeyden çekilmiş SEM görüntüsü



Şekil 3.10 57-R sırnın X 1000 büyütmedeki ikincil elektronlar kullanılarak parlatılmamış yüzeyden çekilmiş SEM görüntüsü



Şekil 3.11 57-R sırnın X300 büyütmedeki geri yansıyan elektron kullanılarak parlatılmamış yüzeyden çekilmiş SEM görüntüsü

BÖLÜM DÖRT

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Özellikle sırlı porselen karoların dış mekanlarda ve özellikle kalabalık mekanlarda estetik ve teknik özelliklerinden dolayı kullanımının artmasıyla birlikte yüksek aşınma dayanımına sahip sırların geliştirilmesi çalışmaları hız kazanmıştır.

Bu ihtiyaçlardan hareketle hem estetik açıdan hem de teknik açıdan bu özellikleri sağlayan sırların geliştirilmesi için Ege Seramik Karo Fabrikasında çalışmalar yapılmış ve üretim şartlarına uygun frit ve sırlar geliştirilmiştir.

Bu çalışmada porselen karolar için aşınma direnci yüksek sırların geliştirilmesi için öncelikle endüstriyel hızlı pişirim şartlarına uygun frit geliştirilmiş ve uygun özelliklerde sırlar elde etmek için değişik yüzdelerde kompozisyonlarda geliştirilen frit kullanılmıştır. Geliştirilen frit kompozisyonları, endüstriyel sürekli fırın üretimine adapte edilebilmesi için Ege Seramik.San.Tic.A.Ş fabrikasında üretilen doğalgazlı yüklemeli fırında ergitilerek elde edilmiştir. Frit ergitme çalışmaları sonucunda diopsit sisteminde geliştirilen FD1 reçetesi uygun görülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda ise cam seramik sırlar geliştirilmiş ve endüstriyel şartlarda uygunluğu tespit edilmiştir. Sırlar istenilen estetik özellikleri karşılamasının yanında hedeflenen aşınma direnci sınıfına dahil olabilecek özelliktedir.

Beyaz sırlarda aşınma direnci sonuçları PEI 5 sınıfına dahil olabilecek kadar yüksek elde edilmiştir. Ancak özellikle koyu renkli sırların kütle kaybı aynı olmasına rağmen , aşınma izlerini daha belirgin göstermesinden dolayı bu tarz sırların aşınma testinde PEI 5 sınıfına dahil olması neredeyse imkansızdır. Geliştirilen frit ya da sırların koruyucu bir tabaka olarak üst sır uygulaması yapılması koyu renklerin bu testte daha üst sınıf aşınma değerine sahip olmasına olanak verebilir. Ancak koyu renkli porselen karo yüzeylerine uygulanacak koruyucu sırların uygulama miktarlarının ürün görünümünü bozmayacak şekilde ayarlanması gerekmektedir.

Ayrıca fırın sıcaklıkları her uygulama için kontrol altında tutulmalıdır. Sonuç miktarlarının ürün görünümünü bozmayacak şekilde ayarlanması gerekmektedir.

Ayrıca fırın sıcaklıkları her uygulama için kontrol altında tutulmalıdır. Sonuç olarak maliyeti düşük, doku ve beyazlık olarak firma isteklerine uygun saten mat, kimyasallara dayanıklı, ısı şok dayanımı olan aşınma direnci yüksek sırlar geliştirilmiştir. Ayrıca elde edilen FD1 friti endüstriyel olarak 40 ton sürekli frit fırınlarında üretilmiş ve prototip üretimle birebir örtüşen özellikler elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalar endüstriyel bir proje kapsamında yapılmıştır. Çalışmalar esnasında elde edilecek sır öncelikle estetik açılarından firma şartlarına uygun olmak zorundadır. Bu şartları belirleyen firmanın ürün yönetimidir. Geliştirilen frit kullanılarak daha özgün sırlar geliştirmek mümkündür. Aşınma direncinin artırılması için daha yüksek oranlarda frit içeren kompozisyonlar geliştirilebilir. Bunun yanında artan oranlarda kullanılan fritle oluşturulan sırların tek pişirim sonucunda daha yoğun diopsit fazı elde edilebileceği düşünülmektedir. Geliştirilen fritin ısı mikroskobu analizlerine dayanarak mat ya da yarı mat sırlara ergimeyi geciktirici katkı malzemesi olarak kullanılabilirliği görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Baldi, G., Generali, E. Leonelli, C., Manfredini, T., Pellacani, G. C., & Siligardi, C. (1995) Effect of nucleating agents on diopside crystallization in new glass-ceramic for tile glaze application. *Journal of Material Science*, 30, 3251-3253.
- Fortanet, E., Gabaldon, S., Bakali, J., Nunez, I., Perio, M., & Carda, J.B. (2006) Developing of new glass-ceramic glazes that improve anti slip properties, *Qualicer P.BC*, 56-59.
- Gönül A. (2005). *ZrO₂-MgO-SiO₂ (ZrCMS) Frit Esaslı Yüksek Aşınma Dayanımlı Yer Karosu Sırlarının Geliştirilmesi*. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 16-22.
- Höland, W., & Beall, G. (2002). *Glass Ceramic Technology* (1th ed.). United States of America.
- Kula, S. (2003). *Hammaddelerin frit özellikleri üzerine etkisi*. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 1-5
- Leonelli, C., Manfredini, T., & Siligardi, C.(2002) New tile glaze families based on glass ceramic systems ,*International Ceramics Journal*, April , 31-35.
- Rasteiro, M.G., Gassman, T., Santos., R. & Auntes, E. (2006). Crystalline phase characterization of glass-ceramic glazes, *Ceramic International* (33) 345-354
- Romero, M., Rincon, M.. J., & Acosta, A. (2002) Effect of iron oxide content on the crystallization of a diopside glass-ceramic glaze. *Journal of the Euorpean Ceramic Society*, 22, 883-890.
- Sacmi Imola (2007). *Uygulamalı Seramik Teknolojisi* (1). (İ. Özkan, Çev.). Basım Yeri: İstanbul. (2002).

- Siligardi, C., D'Arrigo, M. C., & Leonelli C. (2000). Sintering behavior of glass-ceramic frits, *The American Ceramic Society Bulletin*.
- Vilches, E. S. (2002). Technical Considerations on porcelain tile products and their manufacturing process, *Qualicer Con.*, 58-59.
- Yekta, B. E., Alizadeh, P., & Rezazadeh L. (2006). Floor tile glass- ceramic glaze for improvement of glaze surface properties, *Journal of European Ceramic Society* (5918), 1-2.