



**SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİNDE
SIR YÜZEYİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ
Yüksek Lisans Tezi**

Selin BAKLACI

Eskişehir 2019

SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİNDE SIR YÜZEYİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Selin BAKLACI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Alpagut KARA**

**Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Ocak 2019**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Selin BAKLACI'nın “ Seramik Sağlık Gereçlerinde Sır Yüzeyinin İyileştirilmesi” başlıklı tezi 22 / 01 / 2019 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>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr.Alpagut KARA	
Üye	: Prof. Dr. Ferhat KARA	
Üye	: Prof. Dr. Münevver ÇAKI	

.....
Prof. Dr. Ersin YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİNDE SIR YÜZEYİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Selin BAKLACI

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 2019

Danışman: Prof. Dr. Alpagut KARA

Bu çalışmada, standart bir seramik sağlık gereçleri (SSG) sır reçetesi esas alınarak daha pürüzsüz, ışığı daha iyi yansıtan opak bir yüzey geliştirilmesi amaçlanmıştır. Sır yüzeyinin geliştirilmesinde etkin parametreler, sır süspansiyonun tane boyut dağılımı, sır yapısında opaklaştırıcı olarak kullanılan zirkonun ağırlıkça yüzdesel değişimi, kuvars hammaddesinin tane boyut dağılımı olarak belirlenmiştir. Bu kapsamda, pişmemiş numunelerin tane boyut dağılım analizi, yoğunluk, viskozite, ısı mikroskobu ölçümleri yapılmış, pişmiş numunelerin karakterizasyonu için XRD, XRF, SEM, spektrofotometre, yüzey pürüzlülük ölçümleri ve ısıl analizleri yapılmıştır. Tane boyut dağılımı ölçümleri lazer kırınım tekniği ile ölçüm alan tane boyut cihazıyla (Mastersizer 2000, Malvern Instruments) ile gerçekleştirilmiştir. Kaba tane boyutunda parlaklığın azaldığı, ince tane boyutunda daha parlak değerler elde edilmiştir. Kaba tane boyutunda kuvarsın mineralojik analizde tespit edilmesiyle yapıda erimeden kaldığı ve pürüzlülüğü arttırdığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, optimum tane boyut dağılımı aralığı 7.5 – 8.5 µm bulunmuştur. İkinci olarak, Zirkon miktarının sır yüzeyine etkisini görmek amacıyla yapılan denemelerde standart bir reçete esas olarak alınmıştır. Bu reçeteye zirkon %3 ile %12 arasında ilave edilmiştir. Artan oranda zirkonun ilave edilmesiyle elde edilen beyazlık, pürüzlülük ve parlaklık ölçümlerine bakıldığında beyazlık ve parlaklık değerinin arttığı görülmektedir. Çalışmada optimum zirkon yüzdesinin %10-12 olduğu düşünülmektedir. Son olarak sırda cam yapıcı olarak kullanılan ve parlaklığa katkı sağlayan kuvarsın tane boyutu üzerinde çalışılmıştır. Sonuçlara bakıldığında ince taneli kuvarsın camsı yapıya katkısı daha fazla olduğu için parlaklık ve pürüzlülük değerlerini olumlu yönde etkilemiştir.

Anahtar Kelimeler: Seramik, Opak Sır, Zirkon, Tane Boyut Dağılımı, Reoloji

ABSTRACT

IMPROVEMENT OF SURFACE PROPERTIES IN SANITARYWARE GLAZES

Selin BAKLACI

Department of Material Science and Engineering

Eskişehir Technical University, Graduate School of Sciences, January 2019

Supervisor: Prof. Dr. Alpagut KARA

In this study, it was aimed that improvement surface quality of sanitary ware glazes with using a standard glaze recipe. Particle size distribution of glaze suspension, weight percentage of zirconium silicate in recipe, and particle size of quartz were determined as effective parameters. Within this scope, viscosity, density, particle size distribution and hot stage microscopy analysis were performed for unfired products. XRD, XRF, SEM, dilatometry analysis and colour and roughness measurements were completed for fired products. Particle size of suspensions was analysed by Mastersizer 2000, Malvern Instruments with using laser diffraction method. It was observed that coarser particles decreased the brightness of the surface. Preparing coarser particle size glaze affected after firing properties as some quartz particles remained without melting and observed in mineralogical analyse. Therefore, surface roughness increased on glaze surface. Thus, optimum particle size distribution range should be between 7.5 and 8.5 μ m. Secondly; standard recipe was based on to determine the effect of zirconium silicate on glaze surface. Zircon was used between 3-12 % in weight in the recipe. Increasing zircon percentage provided higher brightness and whiteness values as expected. It was determined that optimum zircon percentage should be 10-12 % in weight in opaque glaze recipe. Finally, effect of quartz particle size on glaze surface was investigated. According to results, thinner quartz particles had more contribution to glassy phase because these particles could be dissolved in glassy phase. For that reason improvements were observed in brightness and whiteness

Keywords: Ceramic, Opaque Glaze, Zircon, Particle Size Distribution, Rheology

22.01.2019

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 ilke 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 programı ile 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.

Selin BAKLACI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK

SAYFASI

.....

i

JÜRİ VE ENSTİTÜ

ONAYI

.....

ii

ÖZET

.....

iii

ABSTRACT

.....

iv

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK

BEYANNAMESİ

.....

v

İÇİNDEKİLER

.....

vi

TABLolar

DİZİNİ

.....

xi

ŞEKİLLER

DİZİNİ

.....

xv

SİMGELER VE KISALTMALAR

DİZİNİ

.....
xxvi

GİRİŞ

.....
1

1. GENEL LİTERATÜR BİLGİSİ

.....4

1.1. Seramik Sağlık Gereçleri.....

..... 4

1.2. Seramik Sırları.....

..... 4

1.3. Seramik Hammaddeleri.....

..... 7

1.3.1. Sır bileşiminde yer alan oksitler.....

..... 7

1.3.2. Oksitlerin sır yapısı üzerine etkileri

..... 8

1.3.3. Seramik üretiminde kullanılan hammaddeler ve özellikleri.....

..... 10

1.4. Öğütme.....

..... 15

1.4.1.	Öğütmenin	
Gerekliliği		
.....		15
1.5. Seramiklerde ve Yüzey Tayinlerinde Kullanılan Karakterizasyon		
Yöntemler.....		
.....		17
1.5.1.	Fiziksel	
özellikler.....		
.....		17
1.5.1.1. Tane boyut dağılımı (PSD) ve tane		
şekli.....		
.....		17
1.5.1.2. Renk ve		
Beyazlık.....		
.....		21
1.5.1.3.		
Parlaklık		
.....		24
1.5.1.4. Yüzey Pürüzlülük		
Değeri		
.....		24
1.5.2. Mineralojik, kimyasal özellikler ve karakterizasyon		
yöntemler		
.....		26
1.5.3. Termal özellikler ve termal analiz		
yöntemler		
.....		27
1.5.4. Mikroyapı		
karakterizasyonu		
.....		27
1.6. Seramik Sağlık Gereçleri Sırlarının Yüzey Özellikleri ve Yüzey Kalitesini		
Etkileyen		

Parametreler	28
1.6.1. Bileşenlerin tane boyutunun yüzey özelliklerine etkisi	29
1.6.2. Zirkon miktarı ve tane boyutunun yüzey özelliklerine etkisi	31
1.6.3. Kuvars tane boyutunun yüzey özelliklerine etkisi	32
1.6.4. Sır Reolojisinin yüzey özelliklerine etkisi	33
1.7. Sır Yüzeyinde Oluşan Hatalar	36
1.7.1. Yüzey dokusu	36
1.7.2. Kabarcık hatası	36
1.7.3. İğne deliği oluşumu (pinhole)	40
1.7.4. Kavlama	41
1.7.5. Çatlama	43

2.	DENEYSEL	
ÇALIŞMALAR		45
2.1.	Sır	Süspansiyonu
Hazırlama		45
2.2.	Sırlama	ve
Pişirim		45
2.3.	Kullanılan Cihazlar	ve Karakterizasyon
Çalışmaları.....		46
2.3.1. Sır Süspansiyonu hazırlama sürecinde kullanılan		
cihazlar.....		46
2.3.2. Fiziksel		
özellikler.....		46
2.3.3. Kimyasal		
analiz		48
2.3.4. Termal		
analiz		48
2.3.5. Mineralojik ve faz		
analizi		48
2.3.6. Mikroyapı		
analizi		49
3.	SONUÇLAR	VE
TARTIŞMA		50

3.1.					Hammadde	
	Çalışmaları.....					
						50
3.2.	Tane	boyut	dağılımının	(PSD)	sır	yüzeyine
	etkisi.....					
						57
3.3.	Zirkon		Miktarının		Sır	Yüzeyine
	Etkisi.....					
						68
3.4.	Kuvars	Tane	Boyutunun		Sır	Yüzeyine
	Etkisi.....					
						76
3.5.	İşletme		Koşullarında			Yapılan
Deneme.....						
						84
4.						GENEL
SONUÇLAR						
						89

KAYNAKÇA

.....	
	91

ÖZGEÇMİŞ

.....	
	95

TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri

Tablo 3.1. Hammadde çalışmalarında kullanılan reçetelerin Seger formülasyonu

50

Tablo 3.2. Reçetelerin renk ölçümleri

50

Tablo 3.3. Kullanılan reçetelerin parlaklık ölçümleri

50

Tablo 3.4. Reçetelerin yüzey pürüzlülük ölçümleri

51

Tablo 3.5. Std Reçete ve Seger 4 tane boyut dağılımı verileri

60

Tablo 3.6. Std Reçete ve Seger 4'ün renk ölçümü

60

Tablo 3.7. Std Reçete ve Seger 4'ün parlaklık ölçümü

61

Tablo 3.8. Std Reçete ve Seger 4'ün yüzey pürüzlülük ölçümü

61

Tablo 3.9. Zirkon çalışmasında kullanılan sırlı yüzeylerin renk ölçümleri

69

Tablo 3.10. Zirkon çalışmasında kullanılan sırlı yüzeylerin parlaklık ölçümü

69

Tablo 3.11. Zirkon çalışmasında kullanılan sırlı yüzeylerin pürüzlülük ölçümü

70

Tablo 3. 12. Sır içinde kullanılan farklı tane boyut dağılımına sahip kuvarsların tane boyut verileri

77

Tablo 3.13. Kuvars çalışmasında sırların tane boyut dağılımı verileri

79

Tablo 3.14. Kuvars tane boyutu çalışmasında sırlı yüzeylerin renk ölçümleri

79

Tablo 3.15. Kuvars tane boyutu çalışmasında sırlı yüzeylerin parlaklık ölçümü

79

Tablo 3.16. Kuvars tane boyutu çalışmasında sırlı yüzeylerin yüzey pürüzlülük ölçümü

80

Tablo 3.17. Seger 4 ve İşletmede pişen Seger 4 numunesinin renk ölçüm verileri

85

Tablo 3.18. Seger 4 ve İşletmede pişen Seger 4 numunesinin parlaklık ölçümü verileri

85

Tablo 3.19. Seger 4 ve İşletmede pişen Seger 4 numunesinin pürüzlülük ölçümü verileri

85

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Sır Üretim ve Uygulama

Süreci

13

Şekil 1.2. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen tane boyut dağılımları

[18]

18

Şekil 1.3. Farklı tane boyut değerlerinde elde edilen sırların pişirimden sonraki

görünümleri

[18]

19

Şekil 1.4. Plaka yapısındaki malzemelere örnek gösterim

[20]

20

Şekil 1.5. Renk ölçümü cihazının ölçüm geometrisinin şematik diyagramı

[23]

22

Şekil 1.6. Renk ölçümü yapan farklı bir cihazın şematik diyagramı

[23]

23

Şekil 1.7. L^* , a^* , b^* kromatik koordinat şeması

[24]

23

Şekil 1.8. Parlaklık ölçerin 20° ve 60°,lik ölçüm açılı optik sistemi
[23,26]

24

Şekil 1.9. Pürüzlülük profili ve parametreler
[26]

25

Şekil 1.10. Sır yüzeyinde oluşan hava kabarcığı hatası
[23]

28

Şekil 1.11. Öğütme süresinin ortalama yansıma yüzdesine etkisi
[37]

30

Şekil 1.12. Öğütme süresinin sır ve bünye arasındaki temas açısına etkisi
[37]

30

Şekil 1.13. Parlaklık parametresine (L^*) karşı altı farklı zirkonun ortalama tane boyutu
[41]

31

Şekil 1.14. Kuvars ve diğer hammaddelerin tane boyutu karakteristiği
[46]

33

Şekil 1.15. Sır içyapı kesitinin SEM görüntüsü
[46]

33

Şekil 1.16. Akma noktasının seramik süspansiyonu için şematik gösterimi

[47]

34

Şekil 1.17. Akma noktasının etkisi

[47]

34

Şekil 1.18. Dik yüzeylerde sır tabakası

[47]

35

Şekil 1.19. Farklı viskozite değerlerinde sırn görünüş özelliklerinin değişimi

[47]

35

Şekil 2.1. Sır hazırlama

süreci

45

Şekil 3.1. Hammadde çalışmalarıyla hazırlanan ürünlerin erime

davranışları

52

Şekil 3.2. Std Reçetenin XRD

grafiği

53

Şekil 3.3. Seger 2 reçetesinin XRD

grafiği

53

Şekil 3.4. Seger 3 reçetesinin XRD grafiği

54

Şekil 3.5. Seger 4 reçetesinin XRD grafiği

54

Şekil 3.6. Std Reçetenin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon)

55

Şekil 3.7. Seger 2 reçetesinin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon, K: Kuvars)

55

Şekil 3.8. Seger 3 reçetesinin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon, K: Kuvars)

56

Şekil 3.9. Seger 4 reçetesinin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon, K: Kuvars)

56

Şekil 3.10. Kaba taneli Std Reçete sır süspansiyonunun tane boyut dağılımı

58

Şekil 3.11. İnce taneli Std Reçete sır süspansiyonunun tane boyut dağılımı

58

Şekil 3.12. Kaba taneli Seger 4 sır süspansiyonunun tane boyut dağılımı

59

Şekil 3.13. İnce taneli Seger 4 sır süspansiyonunun tane boyut dağılımı

59

Şekil 3.14. Tane boyut çalışmasında kullanılan sırların tane boyut dağılımı grafikleri

60

Şekil 3.16. Std Reçete-kaba taneli denemenin XRD grafiği

63

Şekil 3.17. Std Reçete-ince taneli denemenin XRD grafiği

64

Şekil 3.18. Seger 4-kaba taneli denemenin XRD analizi

64

Şekil 3.19. Seger 4-ince taneli denemenin XRD analizi

64

Şekil 3.20. Std Reçete ve Seger 4 reçetelerinin karşılaştırılmış XRD grafikleri

65

Şekil 3.21. Std Reçete Kaba tane boyut dağılımına sahip numunenin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon, K: Kuvars)

66

Şekil 3.22. Std Reçete İnce tane boyut dağılımına sahip numunenin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon)

66

Şekil 3.23. Seger 4-kaba taneli numunesinin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon, K: Kuvars, V: Vollastonit)

67

Şekil 3.24. Seger 4-ince taneli numunesinin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon, K: Kuvars)

67

Şekil 3.25. Reçetelerde kullanılan zirkonun tane boyut dağılımı

69

Şekil 3.26. Sır yapısına eklenen zirkon miktarının erime davranışına etkisi

71

Şekil 3.27. Std Reçetenin (%9 zirkon) XRD grafiği

71

Şekil 3.28. %3 Zirkon içeren denemenin XRD grafiği

72

Şekil 3.29. %7 Zirkon içeren denemenin XRD grafiği

72

Şekil 3.30. %10 Zirkon içeren denemenin XRD grafiği

73

Şekil 3.31. %12 Zirkon içeren denemenin XRD grafiği

73

Şekil 3.32. Zirkon çalışmalarını içeren denemelerin XRD grafikleri

74

Şekil 3.33. % 3 (ağr.) zirkon içeren numunenin geri saçılımlı SEM görüntüleri
A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede
alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon, K:
kuvars)

74

Şekil 3.34. Std reçete -%9 (ağr.) zirkon içeren numunenin geri saçılımlı SEM
görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x
büyütmede alınan SEM görüntüsü (Z:
Zirkon)

75

Şekil 3.35. %12 (ağr.) zirkon içeren numunenin geri saçılımlı SEM görüntüleri
A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede
alınan SEM görüntüsü (Z:
Zirkon)

75

Şekil 3.36. Kaba taneli kuvarsın tane boyut dağılım
grafığı

77

Şekil 3.37. İnce taneli kuvarsın tane boyut dağılım
grafığı

77

Şekil 3.38. Kaba taneli kuvarsla hazırlanmış Std Reçete sır süspansiyonunun
tane boyut
dağılımı

78

Şekil 3.39. İnce taneli kuvarsla hazırlanmış Std Reçete sır süspansiyonunun tane boyut dağılımı

78

Şekil 3.40. İnce ve kaba taneli kuvarslı sırların karşılaştırılmış tane boyut dağılımı grafikleri

79

Şekil 3.41.İnce ve kaba taneye sahip kuvarslarla hazırlanmış sır süspansiyonlarının erime davranışları

81

Şekil 3.42. İnce taneli kuvars içeren sırnın XRD grafiği

82

Şekil 3.43. Kaba taneli kuvars içeren sırnın XRD grafiği

82

Şekil 3.44. Kaba ve ince taneler içeren sırların XRD grafikleri

83

Şekil 3.45. İnce taneli kuvars içeren numunenin geri saçılımlı SEM görüntüleri
A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon)

Şekil 3.46. Kaba taneli kuvars içeren numunenin geri saçılımlı SEM görüntüleri
A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede
alınan SEM görüntüsü (Z:
Zirkon)

Şekil 3.47. Seger 4 numunesinin erime
davranışı

Şekil 3.48. İşletmede pişen Seger 4 reçetesinin XRD
grafiği

Şekil 3.49. Seger 4 reçetesinin XRD
grafiği

Şekil 3.50. Seger 4 ve İşletmede pişen Seger 4 numunelerinin XRD
grafiği

Şekil 3.51. Seger 4 reçetesinin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x
büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede alınan SEM
görüntüsü (Z: Zirkon, K: Kuvars V:
vollastonit)

Şekil 3.52. Seger 4 reçetesinin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x
büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede alınan SEM

görüntüsü (Z: Zirkon, K:
Kuvars)

88



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a.g.e : Adı Geçen Makale

bkz. : Bakınız



GİRİŞ

Bugün ülkemiz, sahip olduğu kaliteli ve zengin seramik hammaddeleri, seramik konusunda çok iyi eğitim görmüş bilim adamları ve teknisyenleri ile inovasyona ve müşteri memnuniyetine öncelik veren firmaları sayesinde dünya seramik üretiminde 9'uncu sırada bulunmaktadır.

Seramik sektörü Türkiye'nin en eski ve en hızlı ilerleyen sektörlerinden biridir. Sektör her yıl ürünlerini geliştirmekte ve ürünlerinin çeşitliliğini artırmaktadır.

Seramik sanayi katma değer açısından da ülkemizin önde gelen sektörlerindendir. Ülkemizin, seramik karo ve sağlık gereci pazarlarına coğrafi yakınlığı firmalarımızın uluslararası pazarlara açılmasına imkân sağlamaktadır.

Seramik sektörünün ihracatta yerli kaynakları en çok kullanan ve ithal ürünlere bağımlılığı en az olan sektörlerden biri olarak Türk ekonomisine katkısı oldukça önemlidir.

2009 yılı verilerine göre üretimin karoda % 32,8'ini, sağlık gereçlerinde % 44,3'ünü ihraç eden sektör, karo üretiminde, dünya 9'unculduğuna; karo ihracatında, dünya 4'üncülüğüne, sağlık gereçlerinde ise Avrupa'nın en büyük üreticisi ve ihracatçısı konumuna ulaşmıştır.

Türk Seramik Sektörü yaklaşık 2 milyar ABD dolarlık işlem hacmi ve yaklaşık 1 milyar ABD dolarlık ihracatı ile Türkiye'nin önemli endüstrileri arasında yer almaktadır. Seramik Sektörü Türkiye ekonomisinde 26 bin doğrudan, 220 bin dolaylı istihdam sağlamaktadır.

Seramik sektöründe 2009 yılı toplam üretim değeri 2.623 milyon TL iken, 2010 yılı toplam üretim değeri 3.215 milyon TL'ye ulaşmıştır.

Vitrifiye seramikler, ısıtıl işlem sonrası ince taneli yapıya sahip olacak şekilde gelişen, yüksek yoğunluğa ve düşük poroziteye sahip, opak veya yarısaydam ve genellikle beyaz renkli seramik türlerine verilen genel isimdir. Ekonomik açıdan bakıldığında vitrifiye seramikler dünya genelindeki tüm seramik pazarının % 7'sini oluşturmaktadır.

Teknik adı vitrifiye olan seramik sağlık gereçleri üç bileşenli seramik grubuna girmektedir. Kullanıldıkları fonksiyonlara göre eviye, klozet, lavabo, duş teknesi, klozet gibi gruplara ayrılırlar. Teknik olarak sağlık gereçleri ürünlerinden beklenen özellikler (ISO 9001, TSE 605 Standartlarına göre) aşağıda verilmiştir.

- Por miktarının dolayısıyla su emmenin çok düşük olması gerekir
- Koku yapmamalı, bakteri ve her türlü organizmayı barındırmamalıdır.

Kil, kaolen, feldspat ve kuvars türü inorganik hammaddelerden oluşan kütlelerin çeşitli yöntemlerle şekillendirilip, sırlanması ve 1200°C civarında pişirilmeleri sonucu camlaşmış bir sır örtüsü ile kaplı malzemeye “Vitrifiye Seramik” adı verilir.

Üretimde;

- Fonksiyonel olması,
- Standartlara uygun olması,
- Ergonomik olması,
- Estetik olması gibi tasarım kriterleri göz önünde bulundurulur.

Günümüzün gelişen teknolojisi ve artan rekabet koşulları işletmeleri Ar-Ge konusunda daha duyarlı olmaya yöneltmekle, düşük maliyetlerle yüksek kaliteyi elde etmek ve verimliliği arttırmak için teknolojik buluş ve yenilikler büyük önem kazanmaktadır. Ar-Ge temel işletme faaliyetleri içinde sadece üretim değil, aynı zamanda tedarik, pazarlama, finansman ve yönetimi de etkileyen bir fonksiyondur. Müşteri beklentilerinin sürekli takip edilmesi, gündem konuların belirlenerek çalışmaların bu doğrultuda gerçekleştirilmesi müşteri odaklı üretim yapan günümüz zamanında kaçınılmazdır. Seramik sağlık gereçleri ürünleri ürün ağırlıkları, karmaşık şekilleri, enerji ve işçilik yoğun üretim şekli ile üretimi zor ve maliyetli sektörlerden biridir.

Seramik sağlık gereçlerinde sır, öğütülmüş uygun seramik hammaddelerden elde edilen ve seramik bünye üzerinde pişirme neticesinde cam yapıya benzer bir yapı oluşturan karışımlara denir. Sır kavramı hem toz halindeki çoğu kez birden fazla sır hammaddesinin genelde suyla karıştırılarak elde edilen süspansiyonunu hem de bitmiş mamul üzerinde oluşturulan cam tabakasını kapsar.

Seramikleri sırlamanın iki amacı vardır, bu amaçlar aşağıdaki gibi belirtilmiştir.

1. Genelde gözenekli ve mikro seviyede pürüzlü bir yapıya sahip olan seramik bünyeyi dışta gözeneksiz ve düz bir yüzeye sahip olan cam tabakasıyla kaplayarak daha hijyenik, daha rahat temizlenebilir bir hale getirmektedir.

2. Estetik açıdan güzel bir görünüm oluşturmak ve yüzeyin dekorlanma olanaklarını artırmaktır.

Sırlı seramik bir yüzeyi seramik boyalar ve çeşitli dekor teknikleri uygulayarak çok değişik şekillerde süslemek mümkündür. Sır aynı zamanda mamulün mukavemetini ve çoğu zaman yüzey sertliğini artırıcı bir rolde oynar. Kimyasal dış etkilere karşı dayanımı artırır.



1. GENEL LİTERATÜR BİLGİSİ

1.1. Seramik Sağlık Gereçleri

Seramik sağlık gereçleri, inorganik hammaddelerin belirli oranlarda karıştırılması, akışkan bir çamur haline getirilerek alçı ve/veya sentetik reçine kalıplarda şekillendirilmesi; sonrasında 1200 - 1250°C civarında pişirilmesiyle elde edilen ve su emme değeri % 0,75'in altında olan seramik ürünlerdir. Sağlık gereçleri beyaz ve renkli olarak üretilmektedir ve ürün yelpazesinde başlıca ürünler olarak lavabo, ayak, klozet, rezervuar, bide, hela taşı, pisuar ve duş teknesi bulunur [1]. Teknik ismi, vitrifiye seramik olan sırlanmış veya camlaşmış seramik malzemelerin, sağlık gereçleri olarak seçilmesi, kullanıcıya sunduğu özelliklere bağlıdır.

Vitrifiye seramikler, ısıtılma işlem sonrası ince taneli yapıya sahip olacak şekilde gelişen, yüksek yoğunluğa ve düşük poroziteye sahip, opak veya yarısaydam ve genellikle beyaz renkli seramik türlerine verilen genel isimdir. Ekonomik açıdan bakıldığında vitrifiye seramikler dünya genelindeki tüm seramik pazarının % 7'sini oluşturmaktadır.

Teknik adı vitrifiye olan seramik sağlık gereçleri üç bileşenli seramik grubuna girmektedir. Kullanıldıkları fonksiyonlara göre eviye, klozet, lavabo, duş teknesi, klozet gibi gruplara ayrılırlar.

Sağlık gereçlerinden beklenen temel özellikler; düşük su emme, sızdırmazlık, koku yapmama, bakteri ve her türlü organizmaların barınmasına imkân sağlamamak, aşınmaz olmak, alkali deterjan ve asitlere karşı dayanıklı olmak, montaj esnasında ve ürünün servis ömrü boyunca gerekli mukavemete sahip olmak ve dar alanlarda ferah kullanım alanları oluşturmaktır.

1.2. Seramik Sırları

Öğütülmüş uygun bileşimli seramik hammaddelerden elde edilen ve seramik bünye üzerinde pişirme neticesinde cam yapıya benzer bir yapı oluşturabilen karışımlara ve bünye üzerinde oluşan camsı tabakaya sır denir [2]. Seramik sırları olarak adlandırılan bu camların erime noktaları daima üzerine çekildiği çamurdan daha düşüktür.

Seramik sırlarında aranan en büyük özellik, üzerine çekildiği çamur ile normal koşullarda fiziksel ve kimyasal bağlar kurmasıdır. Bu bağların çeşitli nedenler ile iyi veya

zayıf olmaları sonucu, sırnın başarısı belirlenmiş olur. Hatasız bir sır tabakası seramik çamurunun üzerinde genelde çatlamadan ve kavlamadan kalmalıdır [2].

Sırlanarak kullanılan seramik ürünlerde sırnın çeşitli görevlerinden en önemlileri şunlardır:

- Üzerine çekildiği çamuru sıvılardan ve gazlardan koruyup yalıtmaq
- Çamura etki eden çeşitli mekanik güçlere çamurun karşı koyma gücünü artırarak
- Çamur üzerinde parlak ve kaygan bir yüzey oluşturmak
- Renkli pişme gösteren çamurların üzerinde örtücü bir tabaka oluşturmak
- Seramik yüzeyine renk ve doku özellikleri getirerek estetik değerini arttırmak
- Sır altına uygulanan dekorasyonu koruyup dış etkililerden yalıtmaq [2].

Seramik sağlık gereçlerinde, ürün boyutlarının büyük olması nedeniyle sır yüzeyi kişilerle direkt temas halindedir. Kullanılan sırnın beyaz ve opak olması, her türlü kusuru rahatça göstermektedir ve düzgün bir sır yüzeyi elde etmek oldukça zordur. Buna ek olarak, ürünlerin pişirimleri uzun sürede ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Seramik sağlık gereçlerinde kullanılan sırlar, cam özellikleri taşımaktadır. Dolayısıyla sır, sinterleme şartlarından çok fazla etkilenmektedir. Sinterleme sürecinde, sırnın mat özellik göstermesine sebep olan tamamen kristallenme ya da transparan özellik verecek şekilde tamamen camsı yapıda olması istenmemektedir. Bu nedenle, pişirim rejimi ve kompozisyon, sırnın fiziksel ve kimyasal özelliklerine direkt etki eden parametrelerdir.

Vitrifiye seramik sağlık gereçlerinin sırlanmasında, püskürtme (spray) yöntemi kullanılmaktadır. Bu püskürtme pnömatik veya elektriksel olabilir. Yaygın olarak kullanılan hava ile püskürtmedir. Çinliler daha önceleri böyle bir sırlama yöntemini, bir tüpün içine sırnı koyup, önünü ince bir kumaş ile kapatarak elde etmişlerdir.

Püskürtme yolu ile sırlamada meydana gelen teknolojik gelişmeler aşağıdaki gibi sırlanabilir.

Karosel veya Kabin Sırlama: Bunun için bir tanka sır alınarak, tanka belli bir basınç verip, tanka bağlantılı olan pistoleye de daha yüksek bir basınç vermek suretiyle sır, ürünün üstüne uygulanmaktadır.

Bu sistemde homojen bir sırlama için, sırnın viskozitesi, yoğunluğu, tane boyut dağılımı, hava basınçları, pistole meme çaplarının kontrol altında olması gerekmektedir. Mevcut olan kabine ürünler konularak tek tek sırlanmaktadır [3].

Kabin içinde meydana gelen tozlardan işçinin etkilenmemesi için tozlar emiş suretiyle dışarı alınmaktadır. Ancak gerek üretimi artırmak, gerek kişi verimliliğini arttırmak için zaman içinde, tek kabin yerine karoseller geliştirilmiştir. Bunlarda 4 - 50 adet arasında ürün koyma tablası mevcut olup, zaman kayıpları minimum seviyeye inmektedir. Her şeye rağmen bu sistemde ürün kalitesi yönünden işçiye bağımlı olduğu için, sistemi işçiden kurtaracak yollar aranmaya başlanmıştır [3].

Robot Sırlama: Bu sistem, besleme ve boşaltma bantlarıyla desteklenerek, robot tarafından sırlamayı esas almaktadır. Teknolojik olarak farklı olmamakla birlikte, kişi başına ve birim zamana düşen sırlama miktarları arttırılmaktadır.

Robotlar bilgisayarlarla kontrol edilerek, oldukça fazla miktarda (~ 1000) değişik program verilip, püskürtme yoluyla sırlama yapılmaktadır. Burada hem değişik ürünleri aynı anda sırlama kolaylığı sağlanmakta. Otomatik yükleme-boşaltma ve dip silme ekipmanları yardımıyla, insana göre 3 misli kapasiteye erişmek mümkün olmaktadır [3].

Elektrostatik Sırlama: Bu sistem 1960'lardan beri kullanılmaktadır. Sistemin amacı daha iyi sır yüzeyi elde etmek, işgücünden tasarruf etmek ve verimi arttırmaktır. Klasik püskürtme teknolojisinde yüksek hava basınçlarına çıkıldığı için ürünün her bölgesinde sır kalınlığını kontrol altında tutmak güçleşmektedir. Elektrostatikteki temel felsefe daha düşük hava basınçları kullanarak (normal basınçların yarısı gibi), elektrik yükü altında sır taneciklerinin ürüne yapışmasını sağlamaya dayanmaktadır. Bu nedenle tank içindeki sıra ~ 100 000 volt statik elektrik yükü verilmektedir. Böylece, zıt kutuplarda (+, -) bulunan sır molekülleri aynı kutuplara (+, + gibi) getirilmektedir. Bu elektrik yükünden dolayı gerekli olan hava basıncı da 2 - 3 atmosfere indirilmektedir [3].

Kabin içine konveyör bant ile giren mamul ıslatılarak iletken hale gelmekte ve metal konveyör bant (veya tabla) yardımı ile elektrik yüklü sır tanecikleri için bir çekim alanı oluşturulmaktadır. Mamuller temizlenip, tozlardan arındırıldıktan sonra ilk sırlama kabinine girerler. Bu kabinde aşağıdan yukarı hareketli değişik açılardan sır püskürten bir askı üzerine 10 pistole monte edilmiştir. Ürünün kendi eksenini etrafında ve pistolelerin aşağı-yukarı hareketiyle ortalama püskürtülen sır ürün üzerine yapışır. Ürün daha 3-4 metre uzunluğunda bir tünel kurutucudan geçerek ikinci sırlama kabinine girer. Aynı metot ile ikinci kat sır atıldıktan sonra, ürünler alınarak fırına gönderilir. Tablalar yıkama kabininde yıkanarak ikinci ürünler için hazır hale getirilir. Ayrıca, diğer sistemlere göre sır kaybı daha az olmaktadır. Çok yüksek sırlama adetlerine ulaşmak (3000

Adet/Vardiya) bu sistem ile mümkün olmaktadır. Ancak sistemin en büyük dezavantajlarından biri de, karmaşık şekle sahip ürünler için, belli bölgelerin el ile sırlanmasının gerekmesidir. Yani belli bölgeler ya insan tarafından veya robot tarafından klasik püskürtme yoluyla sırlanmak zorundadır [3].

Sağlık gereçleri sırları yavaş ve uzun süreli bir pişirim rejimine maruz kaldığı için her türlü parametrenin kontrol edilmesi zorlaşmaktadır. Sır yüzeyinde pişirimden sonra istenmeyen hatalar ve istenmeyen sır yüzeyi ile karşılaşmaktadır. En çok görülen hatalar “pinhole” olarak adlandırılan küçük delikler, “blister” olarak adlandırılan büyük delikler, matlaşma, çatlama, portakal kabuğu görünümünde pürüzlü yüzey, leke, sır kalkması, toplanma gibi hatalardır. Hazırlanacak sırların bu hataları ihtiva etmemesi ve oldukça düzgün, pürüzlülüğü yok denecek kadar az ve parlak olması gerekmektedir.

1.3. Seramik Hammaddeleri

Sırlar kimyasal bileşimi açısından pişirme koşullarına ve seramik bünyenin ısıya bağlı davranışlarına uyum sağlamak ve kullanım esnasındaki koşullara karşı dayanıklı olmak durumundadır. Farklı koşullara ve ihtiyaçlara cevap verebilmek için duruma göre uygun oksitlerden oluşan bileşimlerde sır yapılır. Her oksidin farklı ergime davranışları ve sır tabakasına kazandırdığı özellikler vardır [2]. Bu oksitler, doğada bir ya da birden çok oksidin bir araya gelmesiyle seramik hammaddelerini oluşturur. Seramik üretiminde kullanılan hammaddeler oldukça öneme sahiptir. Kullanılan hammaddenin kalitesi doğrudan nihai ürünün kalitesini etkilemesi hammaddelerin seçiminde en önemli etkidir [4]. Günümüzdeki üretim teknolojilerinde, ürünün kalitesinin bir kısmını kullanılan hammaddelerin karakteristiği belirlemektedir. Hammaddelerin karakteristiklerini etkileyen birçok faktör vardır. Ürünün ve üretim yönteminin özelliklerine göre en uygun hammaddeyi seçmek esastır [5].

1.3.1. Sır bileşiminde yer alan oksitler

Belirli oksit veya oksit karışımlarında oluşan eriyiklerin uygun koşullarda soğutulmasıyla elde edilen cam yapı hakkında değişik hipotezler mevcuttur. Bu hipotezlerin içinde en fazla tanınanı ve taraftar bulunanı Zachariasen’in kafes örgüsü hipotezidir. Bu hipoteze göre, silikat, camların temel yapısını düzensiz şekilde dağılmış ve köşeler üzerinde birbiriyle bağıntılı olan SiO_4^- tetrahedral kafesleri oluşturur [6].

Bu hipoteze göre oksit camlarının oluşumu için, oksijen atomlarıyla çevrili ve kafes yapıcı katyonlar diye tanımlanan katyonların büyüklüğünün 0,055 nm'yi geçmemesi, koordinasyon sayılarının 3 veya 4 değerliklerinin en azından 3 ve elektronegatiflik değerlerinin 1,5-2,1 arasında olması gerekir. Bu özellikteki elementlerin başında Si, B, As, Sb, P, Ge, V gelir. Bileşimde kafes yapı oluşturan oksitlerin dışındaki oksitler, kafes örgü oluşumuna farklı şekillerde etki ederler. SiO₂ camlarında her iki Si iyonunun arasında bir O iyonu köprü vazifesi görmektedir. Na₂O ötektikler oluşturarak bu bağları yumuşatır ve bu noktalarda O iyonun sadece bir Si iyonuna bağlanmasına neden olur. Bu şekilde kafes bağlantılarından kopukluklar oluşur. Kafes düzenini sodyum (Na) iyonları gibi değiştiren katyonlar kafes gevşetici katyonlar olarak tanımlanır. Bunların başında alkali ve toprak alkali metal iyonları gelmektedir. Özellikle Al iyonları önemli bir rol oynamaktadır. Alümina, alkali metal iyonlarına bağlı olarak kafes yapıcı veya kafes gevşetici olarak rol üstlenebilir. Bileşimde yeteri kadar Na iyonu bulunduğu takdirde, Al iyonları Si iyonlarının yaptığı işlevi görür ve kafes bağlantıları kesintisiz olur. Na iyonları yetmediği takdirde, Al iyonları kafes gevşetici olarak rol üstlenirler. B iyonunun davranışları alkali silikat camlarda alüminyuma benzemektedir. Bu konumda kafeslerin kesintisiz bir şekilde bağlı olmasını sağlayarak özellikleri pozitif etkiler. Bileşimde yüksek oranda bulunması durumunda kafes bağlantılarındaki bozuklukları gidermez ve bileşimlerde farklılıklara sebep olur. Bu davranışa Bor Anormalliği denir. Özellikle alkali metal oksit-boroksit camlarında bu durum görülür [6].

Cam yapı oluşumu bileşiminin yanı sıra, soğutma hızının da önemli bir sonucudur. Soğutma hızı ne kadar artarsa o oranda cam yapmaya uygun bileşimler artar. Bu durumda metal eriyikleri de cam yapı oluşturacak şekilde katılaştırmak mümkün olacaktır [6].

1.3.2. Oksitlerin sır yapısı üzerine etkileri

Bir sır kimyasal bileşimi açısından pişirme koşullarına ve seramik bünyenin ısıya bağlı davranışlarına uyum sağlamak ve kullanım esnasındaki koşullara karşı dayanıklı olmak zorundadır. Değişik koşullara ve ihtiyaçlara cevap verebilmek için duruma göre uygun oksitlerden oluşan bileşimlerde sır yapılır. Her oksidin farklı

erime davranışları ve sır tabakasına kazandırdığı özellikleri vardır. Sır yapımında oksit seçimi yapılırken çok yönlü düşünülmesi gerekir. Bazı özellikleri iyileştirmek açısından olumlu etki yapan bir oksit diğer özellikleri negatif yönde etkileyebilir. Bu sebeple bir oksidin sır içinde bulunması gereken miktarı, bazı özellikleri mümkün olduğu kadar iyileştirebilen diğer özellikleri de sadece kabul edilebilir derecede olumsuz etkileyen miktarıdır. Bu özellikler erime, viskozite, yüzey gerilimi, ısıl genişleme miktarı, mekanik ve kimyasal gibi dış etkilere karşı dayanıklılıktır. Her oksidin renkli sır yapımında renk oluşumu üzerindeki etkileri de önemlidir. Pişirim sıcaklıklarında ergimeme veya ergiyip soğuma esnasında kristalleşme özellikleri opak ve mat sır yapımında arzu edilen davranışlardır [6].

Tek başına cam oluşturan oksitlerin başında SiO_2 gelir. SiO_2 1720°C 'de erir. Bu oksidin oluşturduğu cam sıcaklığa bağlı olarak genişmez, diğer bir deyişle ısıl genişleme katsayısı sıfırdır. Yüksek erime sıcaklığı ve düşük ısıl genişleme katsayısı tek başına bu oksitten sır elde edilmesini etkilemektedir. Isıl genişlemenin seramik bünyeyle uyumlu olması şarttır. Erime sıcaklığını düşürmek ve ısıl genişleme katsayısını yükseltmek için başka oksitlerin ilavesi de gereklidir. İlave edilecek oksitler 4 O atomuyla çevrili, küçük Si atomunda oluşan sıkı kafes yapıyı gevşetip parçalayarak özelliklerini değiştirir. İlave edilecek oksitlerdeki katyonlar ne kadar büyük ve oksijen ile bağları ne kadar zayıf ise o kadar ergitici özellik gösterirler yani ergime sıcaklığını düşürürler. Bir Si atomu kafes içinde iki O atomunu tutarken Li, K, Na gibi tek değerliğe sahip iyonların iki tanesi sadece bir O atomunu tutar. Ba, Sr, Ca ve Mg gibi iki değerliğe sahip atomların bir tanesi O atomunu tutabilir. Dolayısıyla bu oksitlerde ergitici özellikler gösterir ve katkılarıyla suda çözünen alkali silikat camını suda çözünmez hale getirir. Bu bileşenler ergime sıcaklığını düşürüp ısıl genişleme katsayısını artırırken kristalleşme eğilimini de artırır. Alümina ilavesiyle eriyiğin viskozitesi yükseltilerek kristalleşmesi ve yüzeyden akması önlenerek geniş bir çalışma aralığı sağlanır. B_2O_3 'te SiO_2 gibi kafes oluşturan fakat ergitici özelliği olan bir oksittir. B, Al, Ti, Sn, Zr iyonları Si iyonlarını kafes örgüsünde kısmen kafes yapıcı olarak temsil edebilirler [6].

Genel olarak kafes gevşetici iyonlar erimeyi kolaylaştırır, viskoziteyi düşürür, sıranın yayılmasını kolaylaştırır, ısıl genişlemeyi artırır, kimyasal ve mekanik etkilere

karşı dayanımı azaltır, kafes yapıcı ve amfoter oksitler erimeyi kolaylaştırır ve teknik özellikleri iyileştirirler [6].

1.3.3. Seramik üretiminde kullanılan hammaddeler ve özellikleri:

- a. *Kil:* Killer ve kil mineralleri seramik üretiminde kullanılan en önemli hammaddedir. Kilin en önemli özelliği plastikliğidir. Kullanılan kil üretim yöntemini ve ürünün özelliklerini belirler [7].
- b. *Kaolen:* Kimyasal formülü $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ olan kaolen hammaddesinin ana minerali kaolinitir. Alümina içeriği yüksektir. Demir oksit içeriği düşük olduğundan dolayı pişirim esnasında geniş sıcaklık aralığı sağlar. Böylelikle, porselenlerde kullanılan ana hammaddelerdendir. Sır içinde fazla miktarda kullanıldığında, sır yüzeyinde matlığa sebep olur [7].
- c. *Kuvars:* Kimyasal formülü SiO_2 olan kuvars ya da silika, seramik üretiminde kilden sonra kullanılan en önemli hammaddedir. Silika içeren başlıca malzemeler şunlardır: kristal kuvars, silika kumu, kuvarsit, kum taşı, organik ve amorf silika (flint ve diatomit toprak içeren). Kuvars ya da silika seramik bünyede ısıl genleşmeyi, poroziteyi ve mukavemeti kontrol etmek için kullanılır. Seramik sırlarda ise kuvars cam yapıcı olarak tercih edilir. Kuvars içeriği, yapıdaki miktarına bağlı olarak sıran ergiyebilme özelliği ve viskozitesini kontrol etmeye yardımcı olur [8].
- d. *Feldspatlar:* Seramik üretiminde en çok sodyum ve potasyum feldspat kullanılmaktadır. Kimyasal formülü $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ olan sodyum feldspat, soda feldspat ya da albit olarak da bilinir. Geleneksel seramik süreçlerinde hemen hemen tüm sıcaklık aralıkları için iyi bir ergiticidir. Kimyasal olarak çok aktiftir. Formülü $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ olan potasyum feldspat ya da ortoklaz da ergitici olarak görev yapar. Sodyum feldspatla karşılaştırıldığında sıran parlaklığını daha fazla artırır. İçinde potasyum feldspat içeren çoğu reçete sodyum feldspat içeren sistemlere göre yüksek sıcaklıkta daha yüksek viskoziteye sahip olur. Feldspatlar sır yapımı için oldukça önemlidir. Sodyum ve potasyum feldspat gibi alkali feldspatlar erimiş sıran akışkanlığını arttırırlar, rengin gelişmesine yardımcı olurlar, eriyiğin kırınım indisini arttırırlar ve böylelikle sıran parlaklığı artar. Ancak sıran ısıl genleşmelerini arttırıcı etki yapmaları olumsuz etkileri arasındadır. Genelde, pişirim sıcaklığı arttığında bünyenin ısıl genleşme değeri

azalır. Çatlama problemi (crazing) yaşamamak için sırn ısı genleşmesi bünyenin altında olmalıdır [7-9].

- e. *Baryum karbonat*: BaCO_3 formülüne sahip baryum karbonat sırlarda baryum kaynağı olarak kullanılır. Fakat reaktifliği ve zehirli olmasından dolayı kullanımı sınırlıdır. Düşük sıcaklıklarda pişen ürünlerde (koni 06-5) mat yüzey sağlarken, yüksek sıcaklıklarda pişen ürünlerde (koni 08-13) güçlü bir ergitici olarak görev yapar. [8].
- f. *Boraks*: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülüne sahip boraks aynı zamanda sodyum tetraborat olarak da bilinir. Sodyum ve bor kaynağı olarak kullanılan boraks, bozulma sıcaklığından dolayı düşük sıcaklıklarda pişen sırlarda ergitici olarak kullanılır. Düşük miktarlarda (<%10 ağırlıkça) kullanıldığında yüksek sıcaklıklarda pişen seramikler için de kullanılabilir. Sırn olgunlaşma sıcaklığında çatlama, çizilme gibi hataların üstesinden gelmek için ergitici olarak görev yapar. Fazla kullanıldığında pinhole ve blister hatalarına sebep olur [8].
- g. *Dolomit*: $\text{Mg Ca} (\text{CO}_3)_2$ kimyasal formülüne sahip dolomit sırlarda magnezyum kaynağı olarak kullanılır. Bileşenlerinde hem magnezyum karbonat hem de kalsiyum karbonat vardır. Ağırlıkça %56 CaCO_3 ve %44 MgCO_3 içerir. Daha uzun ve daha düşük sıcaklıkta bir pişirim sağlaması sebebiyle kullanılır [8].
- h. *Manyezit*: Kimyasal formülü MgCO_3 olan manyezit sırlarda magnezyum oksit (MgO) kaynağı olarak kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda pişen (koni 09-16) ürünler için alümina ile aynı etkiyi yapar, sırn viskozitesini artırır.
- i. *Kalsit*: CaCO_3 kimyasal formülüne sahip kalsit bünye ve sır için kalsiyum kaynağıdır. Koni -07-12 arasında kullanıldığında mat yüzey sağlar ve kimyasal kararlılığı artırıcı etki yapar. Aynı pişme özelliklerini gösteren ürünler de %3'ten fazla kullanıldığında ergitici etki yapar, küçülme ve mukavemeti artırır, ayrıca poroziteyi azaltırken vitrifikasyon noktasını düşürür [8].
- j. *Vollastonit*: CaSiO_3 kimyasal formülüne sahip vollastonit kalsiyum silikattan oluşur. Bünyede ve sırda silika ve kalsitle yer değiştirebilir. Koni 05-12 olan ürünlerde düşük nem genleşmesi sağlar, mukavemeti, küçülmeyi ve ısı şok direncini geliştirir [8].
- k. *Çinko Oksit*: ZnO ya da çinko oksit çinko sülfattan üretilir. Koni 05-13 arasındaki çoğu sırda kullanılan çinko oksidin başlıca özellikleri, ergitici, opaklaştırıcı, renk düzenleyici olmasıdır. Sırn ısı genleşmesini düşürür, çatlama direncini,

parlaklığını, beyazlığını ve olgunlaşma sıcaklığını artırır. Düşük alümina içeren kristal sırlarda, kristal büyümesini sağlar [8].

- l. *Kalay Oksit:* SnO_2 kimyasal formülüne sahip kalay oksit çoğu sıcaklık aralığında en fazla opaklık sağlayan hammaddedir. Sırlarda genelde ağırlıkça %4-5 oranında kullanılır, en az %2 an çok ise %8 kadar ilave edilir [8].
- m. *Titanyum Dioksit:* TiO_2 kimyasal formülüne sahip titanyum dioksit sırlarda opaklaştırıcı olarak kullanılır. Kalay oksidin verdiği beyazlığa karşılık titanyum dioksit kremi bir renk verir. Asit direncini artırır.
- n. *Zirkon:* ZrSiO_4 kimyasal formülüne sahip zirkon sır ve bünyede opaklaştırıcı olarak kullanılır. Yüzeye parlak bir beyazlık sağlar.

Sırların sınıflandırılması, sıranın ortak özellikleri göz önüne alınarak yapılmaktadır.

En çok şu özellikler göz önüne alınarak sınıflandırma yapılmıştır:

- Bileşimlerine göre sır çeşitleri:
 - Fritsiz (ham) sırlar
 - Porselen sırlar
 - Bristol (çinko oksit içerikli) sırlar
 - Kurşunlu sırlar
 - Fritli sırlar
 - Kurşunlu sırlar
 - Kurşunsuz sırlar
- Yüzey özelliklerine göre sır çeşitleri:
 - Parlak sırlar
 - Mat sırlar
 - Crackle (çatlaklı) sırlar
 - Toplanmalı sırlar
 - Akıcı sırlar
 - Kristal sırlar
 - Aventurin sırlar
 - Redüksiyon sırları:
 - Lüsterli sırlar
 - Çin kırmızısı
 - Seladon sırları

➤ Optik özelliklerine göre sır çeşitleri:

- Saydam (transparant) sırlar
- Örtücü (opak) sırlar
- Kristal sırlar [10]

Sır hazırlama süreci Şekil 1.1’de görülmektedir. Değirmen şarjlarının (harmanın) hazırlanması aşamasında hammaddeler, su ve reolojik katkılar değirmene yüklenir. Öğütme aşamasından sonra elek bakiyesi kontrolü yapılır ve sır uygun elek bakiyesinde ise elde edilen sır boşaltılarak stoklanır.



Şekil 1.1. Sır Üretim ve Uygulama Süreci

Karışım şarj hazırlama aşamasında değirmen yükleme sistemleri hazır karışmış çuvallar haricinde, diğer tüm kompozisyonlarda, çuvalları veya konteynerleri kaldırma ve taşıma işlemlerini içeren birçok elle yönetilmesi gereken aşamalara ihtiyaç duymaktadır. Hazırlanması istenilen sır, reçetedeki hammadde oranlarına göre işçiler tarafından tartılır ve paletlere yüklenir, bu paletler değirmen besleme seviyesine elevatörler veya forkliftler yardımıyla kaldırılır [11].

Sır öğütmede genellikle süreksiz bilyalı değirmenler kullanılır ve yaş öğütme yapılır. Bu bilyalı değirmenler alümina astar ile kaplanır ve öğütücü ortam olarak alümina bilyalar kullanılır. Değirmenlerde öğütme, sır belirli bir tane boyut dağılımına gelene kadar sürer. Sırın istenilen incelikte öğütülüp öğütülmediği yüzde elek bakiyesine bakılarak kontrol edilir. Bu kontrol oldukça önemlidir, sırn gerektiğinden fazla ya da az öğütülmesi birtakım sır hatalarına sebebiyet verebilir [12].

Su ve öğütülen hammadde ilişkisinin önemi göz önünde bulundurularak, hazırlanan sırn yoğunluğuna dikkat edilmelidir. Sırın yoğunluğunun kontrol ve saptanmasında en çok kullanılan yöntem ise sırn litre ağırlığı kontrolüdür [12].

Uygun elek bakiyesine ulaşılmasının ardından değirmen boşaltılır ve sır stoklanmak üzere stok tanklarına aktarılır. Bu tanklar çökmeyi önlemek için karıştırıcı donanımına sahip ve kapalı olmalıdır. Bu karıştırıcıların kolları mümkün olduğunca tabana ve yan kenarlara yakın olmalıdır. Karıştırıcıların kolları uygun hızlarda çalıştırılmalıdır. Yüksek hızlarda sır gereğinden fazla ısınabilir veya içerisinde sırn reolojik özelliklerini etkileyebilecek hava kabarcıkları oluşabilir.

Hazırlanan sırların sürekli olarak aynı özellikleri taşımalarını sağlamak sır hazırlama sürecinin en önemli gerekliliğidir. Bunu sağlamak için hazırlamanın her aşamasında uyulması gereken kurallar vardır. Bu kuralların başında, sır reçetesinin eksiksiz ve doğru tartılması gelir. Ancak tartılan bu sır hammaddelerinin özelliklerinin de sürekli sabit tutulmaya çalışılması, değişmeyen hammadde türlerine, kalitelerine ve aynı tane büyüklüğünü sahip olmaları sağlanmalıdır [12].

Sırın öğütüldüğü değirmenin seçimi ve özellikleri de sır tane boyutunu etkileyeceğinden dolayı sır hazırlamadaki başarıyı etkiler [12].

1.4. Öğütme

Öğütme tane boyutunu küçültmek ve bünye karışımlarını harmanlayarak homojen bir şekilde farklı bileşenlerin dağılmasını sağlamak amacı ile gerçekleştirilir. Malzemenin boyutunu küçültmek kurutma ve pişirme süreçlerine uygun yeni yüzeyler yaratılmaktadır. Öğütme süreci hammaddenin küçük topraklar halinde küçültülmesi ve sonrasında daha ince tane boyutuna getirilmesi için birçok karmaşık işlemi içerir. Temel amaç, elde edilmesi planlanan son ürüne uygun tane boyutunda ve tane dağılımında malzemenin üretilmesidir [13].

Özellikle hızlı pişirim teknolojisinin kullanıldığı seramik endüstrisinde hammaddelerin hazırlanması yüksek standartları sağlamalıdır. İnce tane boyutunda yüklenen malzemeler; daha iyi homojenizasyonun sağlanması ile pişirim sürecinde reaktivitenin artırılması sonucu ürün kalitesini iyileştirmektedir. Pişirme davranışı için diğer bir avantaj da genişletilmiş olan yüzeyleridir. Sonuç itibari ile; seramik bünyelerdeki sinterleme mekanizmasının iyileştirilmesi ile daha düşük su emme ve yüksek dayanım elde edilebilmektedir. Ayrıca pişirim sıcaklığının düşürülmesi de mümkün olabilecektir. Böylece enerji tasarrufu kaynaklı maliyette de düşüş gözlemlenebilecektir [14].

Seramik sağlık gereçlerinde uygulanan işlem yaş öğütmedir. İstenen öğütme sonuçlarının elde edilmesi için enerji ve yeterli miktarda zamana ihtiyaç duyulmaktadır. Farklı çeşitlerdeki öğütücü değirmenler bu sürecin optimizasyonu için geliştirilmiştir. Her biri kendine özgü öğütme prensibine sahiptir ve belli şartlar altında çok etkilidir [13].

1.4.1. Öğütmenin Gerekliliği

Daha önce bahsedildiği gibi öğütme işlemi temel olarak tanenin yüzey alanının artırılması amacıyla yapılmaktadır. Bunun yanı sıra aynı derecede önemli olan başka nedenler de bulunmaktadır. Seramik üretiminde farklı bileşenlerin kompozisyon içerisinde bulunması sebebi ile mikroskobik seviyede homojen değildirler. Eğer parça büyük ise ürün sadece büyük boyutlar için homojendir. Buna rağmen, tane küçük ise; ürün daha küçük boyutlarda homojen olarak düşünülebilir. Bitmiş ürün içerisindeki her bir tanenin boyutu, o ürünün yarı mamul halindeki boyutuna bağlıdır. Bu da öğütmenin derecesi ile alakalıdır. Daha ince öğütücü sistem, daha küçük tane boyutu ve küçük

ebatlardaki ölçülerde daha homojen bitmiş ürünün elde edilmesine olanak vermektedir. Aynı şekilde izotropi hem seramik üretim sürecinde, hem de bitmiş üründe temel ve önemli bir karakteristiktir [13].

Her bir malzeme üretim sürecinde ve özellikle pişirme prosesi süresince öncelikli fonksiyonunun gerçekleştirebilmesi için öğütme boyunca optimum bir tane büyüklüğüne indirilmelidir. Bazı bileşenler ürünün boyut gerekliliğini sağlayabilmek amacıyla iskelet görevini yerine getirmek durumundadır. Bu gibi bileşenlerin yeterince büyük boyutlu olması ve bünye içerisindeki diğer malzemelerle olan kimyasal etkileşiminin minimum olması istenir [13].

Diğer malzemeler örneğin; ergiticiler (flux) ve vitrifikasyon ajanlarının görevlerini yerine getirmeleri için diğer malzemelerle etkileşim içinde olması istenir. Dolayısı ile bu malzemelerin daha ince öğütülmeleri ve mümkün olduğunca yüzey alanlarının artırılması önerilir. Böylece yüksek yüzey alanına sahip tanelerden oluşan karışımlar yüksek reaksiyon yeteneğine sahip olacaklardır [13].

Bünye kompozisyonları içindeki malzemeler yeterince saf değildir. Bu safsızlıkların bir kısmı seramik üretim sürecini etkilemezken, diğer bir kısmı da sürecin sonuçlarını gözle görülebilir şekilde etkilemektedir. Bu etkilerin derecesine bakıldığında, safsızlıkların kimyasal içeriği, derişimi ve tane boyutu ile direk alakalı olduğu görülür. Eğer bu tür malzemeler daha küçük boyutlara indirgenebilirlerse, bitmiş üründe hataları gözükmemesine veya çok az gözükmesine olanak vermektedir. Her bir malzeme için bir eşik boyut değeri vardır ki bu değerlerin altına inmek ilave bir fayda sağlamaz. Bileşenler içindeki safsızlıkların boyutu 100 mikronun altında ise genelde seramik üretiminde hatalara sebep olmamaktadır [13].

Genel olarak seramik sistemlerde öğütme ortalama tane boyutunu azaltmak, taneciklerdeki safsızlıkları ve poroziteyi serbest hale getirmek, uygun tane boyut dağılımı oluşturmak, topakları dağıtmak, süspansiyonun katı konsantrasyonunu artırmak için gerçekleştirilir [13, 15, 16, 17].

Öğütülmek istenen malzemenin şekli ve boyutu, özgül ağırlığı, nem içeriği, topaklanma eğilimi, malzemenin yapısı ve mekanik mukavemeti öğütme sürecini etkileyen parametrelerdir [15].

1.5. Seramiklerde ve Yüzey Tayinlerinde Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri

Geleneksel seramiklerin üretim süreçlerinde, ürünün kalitesini etkileyen birçok parametre vardır. Bu parametreler, hammadde stok, karıştırma aşamasından pişirim aşamasının sonuna kadar nihai ürünün özelliklerini değiştirebilen basamaklardır. Gelişmiş karakterizasyon teknikleri ile üretim sürecindeki her aşama kontrol altına alınabilmekte ve ürünlerde oluşan hataların neden ya da hangi aşamada kaynaklandığı tespit edilebilmektedir.

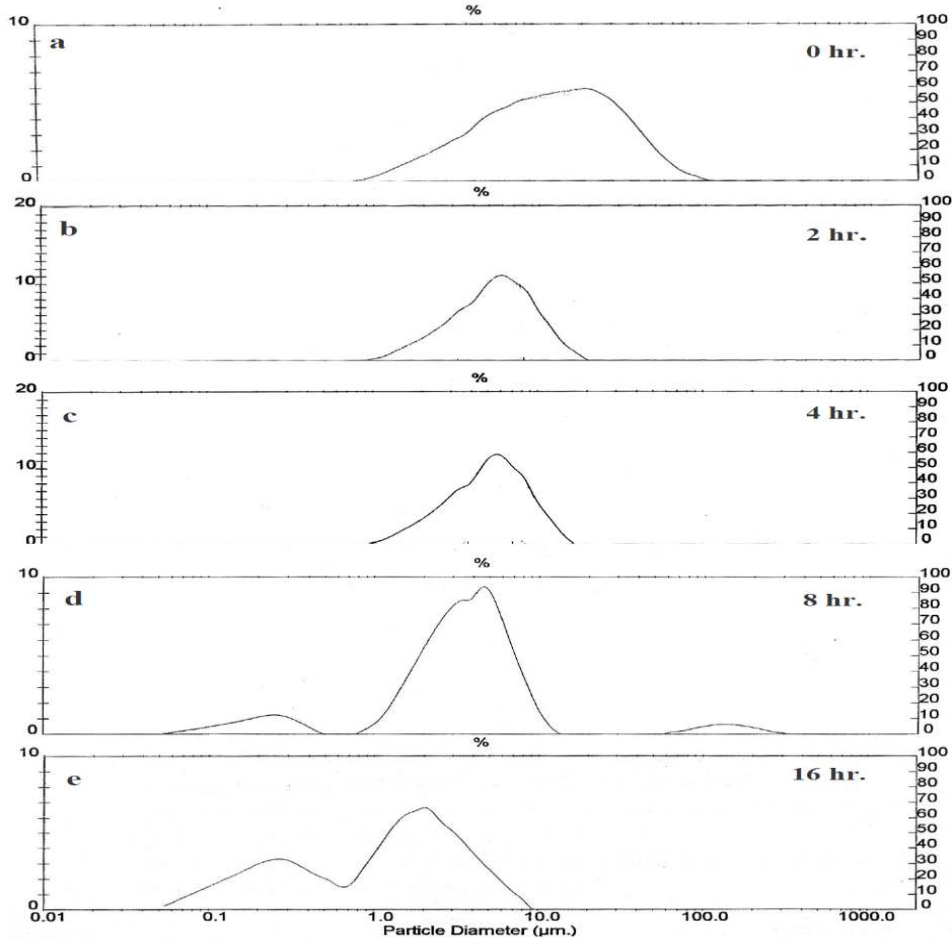
Seramik süreçlerinde malzemenin davranışı, malzemenin farklı özelliklerinin birlikte değerlendirilmesiyle anlaşılır. Ayrıca hammaddelerin tek başına gösterdiği özellikler, çok bileşenli sır ya da çamur reçetelerinde gösterdiği özelliklerle aynı olmayabilir. Bu sebeple, seramik üretiminde hammaddelerin kontrolleri ve karakterizasyonu önemli yer tutar. Aşağıda seramik sırları için kullanılan karakterizasyon yöntemleri sunulmuştur.

1.5.1. Fiziksel özellikler

1.5.1.1. Tane boyut dağılımı (PSD) ve tane şekli

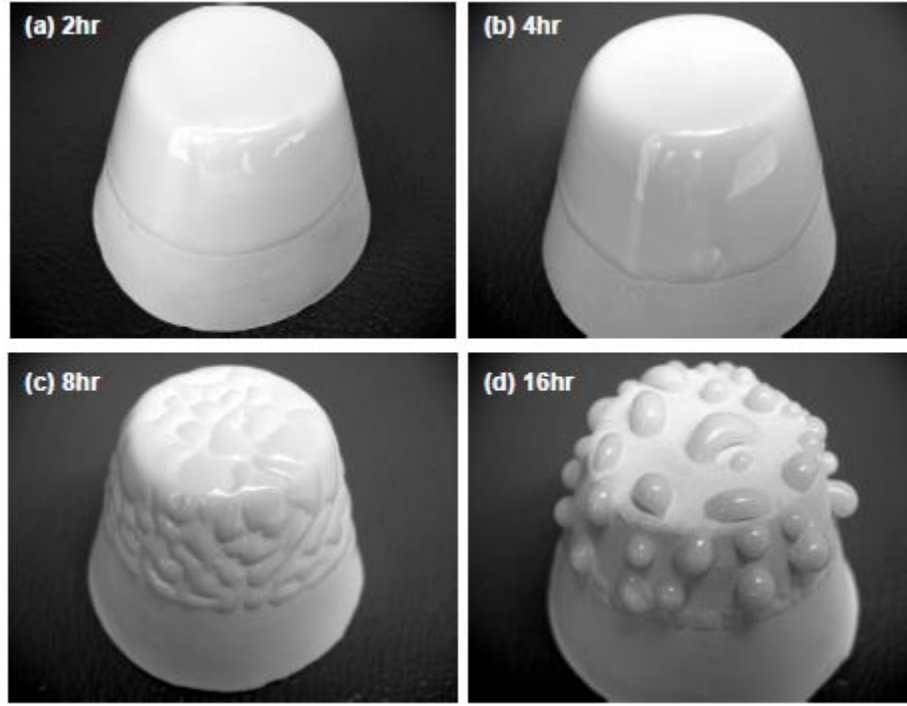
Seramik sağlık gereçleri üretiminde sır yüzeyinde birçok parametreye bağlı olarak sırda düzensizlikler meydana gelebilir. En önemli sır düzenini bozan problemlerinden biri “crawling”, diğer bir deyişle toplama olarak ifade edilen hatadır. Bu problem birçok nedenden kaynaklanabilir;

- Sır tabakası çok ince olursa
- Sır tane boyutu çok ince olursa
- Eriyik sıran viskozitesi çok yüksek olursa
- Sır kompozisyonunda kullanılan alüminanın miktarı çok fazla olursa
- Sırda ya da bünyede çözünür tuz kirliliği fazla olursa gerçekleşir [18].



Şekil 1.2. Farklı öğütme sürelerinde elde edilen tane boyut dağılımları [18]

Tane boyut dağılımları sır reçetelerinde 1-100 μm arasında olup, öğütme süresine göre dağılım aralığı daralmaktadır. Standart reçetenin ortalama tane boyutu 17,8 μm 'dir. Sır çamuru bilyalı değirmende 2 saat öğütüldüğünde (şekil, b), tane boyut dağılımı daralmakta ve ortalama tane boyut değeri 6,3 μm 'ye düşmektedir. 4 saat öğütüldüğünde (şekil, c) önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. 8 saat öğütüldüğünde (şekil, d) ince tane bölgesinde bir pikin gözlemlendiği, 16 saat öğütüldüğünde hem ince tane boyut oranı artmakta, hem de ortalama tane boyutu düşmektedir [18].



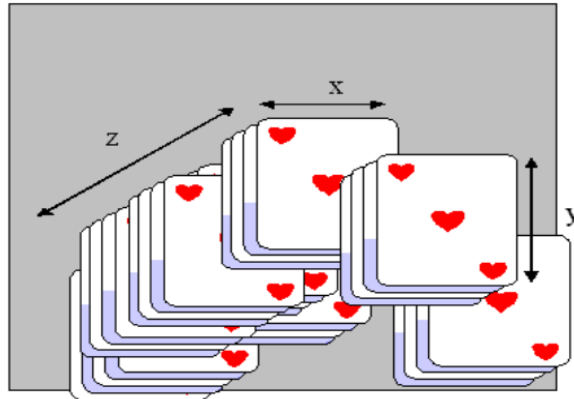
Şekil 1.3. Farklı tane boyut değerlerinde elde edilen sırların pişirimden sonraki görünimleri [18]

Sır kalınlıkları 350-400 μm arasında sabit tutularak sır tane boyutunun yüzey görünümüne etkisi incelenmiştir [18]. 2-4 saat fazla öğütülmesiyle sırnın hala yüzey pürüzsüzlüğünü koruduğu ve 8 saat öğütülmesinden sonra bütünlüğün bozulduğu gözlenmektedir. Sırnın 16 saat öğütülmesinden sonra damla damla kalmasının nedeninin sırnın çok ince tane boyutundan dolayı viskozitesinin ve yüzey gerilmesinin artmasından kaynaklandığı vurgulanmaktadır [18].

Tane boyutu ve tanelerin morfolojisi kimyasal reaksiyonların kinetiğinde başrolü oynar. McGraw Hill'in bilimsel ve teknik terimler sözlüğünde, tanecikleri bir kaç milimetreden, birkaç angströme kadar değişebilen parçalar olarak tanımlanmıştır. Tane boyutu ölçülecek tanelerin moleküler yapısı, homojenliği, hangi fazda bulunduğu, izotropisi, şekli ve kullanılan dağıtıcı ortam seçilecek teknikte ve elde edilecek sonuçta son derece önemlidir [19].

Tane boyut dağılımını belirlemek için birçok teknik kullanılmaktadır. Bu tekniklerden önemli olanları aşağıda sunulmuştur.

- Elekten geçirme: Bu oldukça eski bir teknik olmasına karşın ucuz ve büyük taneler için iyi sonuç verdiği için özellikle maden ve mineral endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat birçok dezavantajı mevcuttur.
- Lazer Difraksiyonu tekniği: Bu teknik daha çok düşük açılı lazer ışın saçılımı (Low Angle Laser Light Scattering) olarak adlandırılmaktadır. Genellikle seramik sırlarının tane boyut dağılımı ölçümünde bu teknik kullanılır. Bu teknik çoğu endüstride 0,02 ile 2000 μm boyut aralığındaki numunelerin karakterizasyonunda ve kalite kontrolünde tercih edilen standart yöntemdir. Bu yöntem, difraksiyon açısının tane boyutuyla ters orantılı olduğu prensibine dayanmaktadır. Kısa bir analiz süresi mevcuttur. Çoğunlukla hacim dağılımı fonksiyonu kullanılmaktadır. Bu fonksiyonda; killer, talk, mika gibi plaka yapısına ve yüksek en/boy (L/D) oranına sahip malzemelerin, küresel olduğu varsayıldığı için yanılma payı yüksektir. Şekil 1.4'te görüldüğü gibi plakalı yapıdaki tanelerin kalınlığız, x ve y boyutları ile mukayese edildiğinde oldukça küçüktür [20].



Şekil 1.4. Plaka yapısındaki malzemelere örnek gösterim [20]

Hacim dağılımı fonksiyonu (D^3) ile tanelerin küresel olduğu varsayıldığı için elde edilen veriler, diğer yöntemlere göre daha yüksek hacim derişimleri verir. Ancak son yıllardaki gelişmelerle yüzey dağılımı fonksiyonu (D^2) kullanılarak daha doğru ölçümler yapılması mümkündür. Lazer difraksiyonunda analiz edilen taneler, tüm yönleriyle ışına maruz kalırlar. Ancak saçılma desen ya da örgüsünde x ve y boyutlarından gelen yansımalar z boyutuna göre daha baskın olur. Bilgisayar yazılımı sayesinde x ve y boyutlarından saçılan ışınlar dikkate alınarak, yüzey dağılımı fonksiyonu ile yeniden hesaplama yapılır. Bu fonksiyonla plaka yapısındaki taneler için daha doğru sonuçlar elde etmek mümkün olur [20].

- Sedimentasyon: Bu teknik özellikle boya ve seramik sanayinde kullanılan bir tekniktir. Sedimentasyon metodu Stokes yasasını [21,22] esas alan geleneksel bir yöntemdir.

$$v = \frac{a^2 (\rho_P - \rho_L) g}{18\eta_L} \quad (1.1)$$

Burada,

v = anlık hız

a = tane çapı

ρ_P = tane yoğunluğu

ρ_L = sıvının viskozitesi

g = yer çekimi ivmesi

η_L = sıvının yoğunluğudur.

Ölçüm çok basit olan Andresen pipeti veya daha karmaşık olan santrifüjlü ve X-ışınları ile çalışan cihazlarla yapılabilir. Partiküllerin yoğunluk homojenliği önemlidir. Ayrıca dağıtıcı ortamın viskozitesine, dolayısıyla hareket eden tanelerin hızına olan etkisinden dolayı ölçüm sıcaklığı net olarak kontrol edilmelidir. Bu tekniğin dezavantajları özet olarak şöyle sıralanabilir:

- Sıcaklığa bağlı olarak ölçüm yapılacak ortamın viskozitesi önemli ölçüde değişeceğinden sıcaklık $\pm 10^\circ\text{C}$ kontrol altında tutulmalıdır.

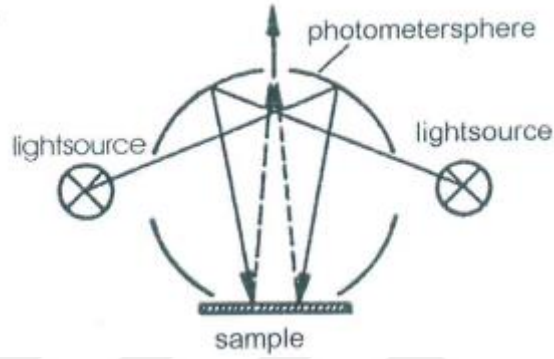
- Değişik maddelerden oluşan karışımlar ölçülemez. Çoğu boya ve pigment maddesi karışım içinde değişik katkı maddeleri ihtiva ettiğinden bu numunelerin ölçümleri mümkün değildir.

- $2\ \mu\text{m}$ 'nin altında Brownian hareket etkili olduğundan sistem hassasiyetini kaybedebilir [21,22]

1.5.1.2. Renk ve Beyazlık

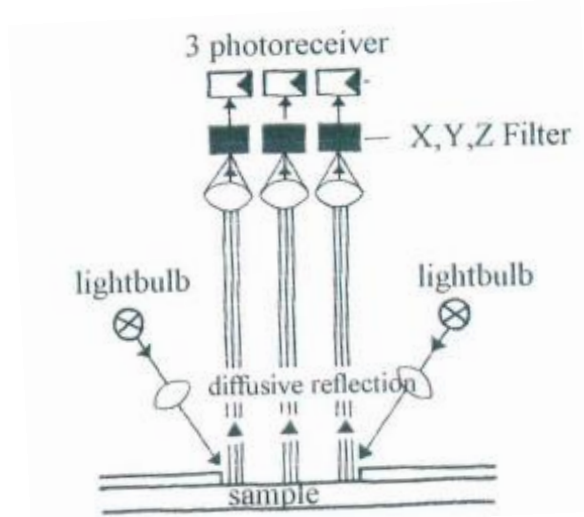
Bir sırnın en önemli özelliklerinden biri renktir. Renk ölçümü, optik yöntemlerin renk ölçen aparatlar vasıtasıyla yapılır. Bu aparatlarda bir flaş lambası bir kürenin içinde

dağınık bir şekilde saçılır ve ışık düşey olarak numuneden yansır ve ışığı algılayan bir detektör tarafından toplanır. Bu yansıyan ışık bir monokromatör ve tek dalga boyunun yoğunluğunu belirlemek için kullanılan bir fotoelektrik hücre tarafından kırılır. Renk ölçümü yapılmadan cihaz beyaz ve siyah standartlarına göre kalibre edilmelidir. Deney sırasında fotoelektrik hücre tarafından kaydedilen renk sinyalleri bu standarda göre karşılaştırılır [23] .



Şekil 1.5. Renk ölçümü cihazının ölçüm geometrisinin şematik diyagramı [23]

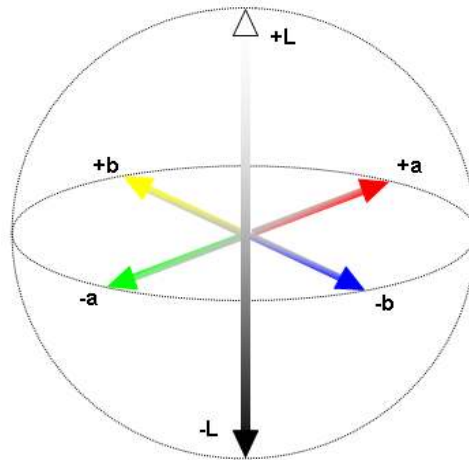
Renk ölçüm metotlarından bir başkası da; Tricolor LFM 3 (Dr Lange GmbH) renk farklılığı ölçüm aparatı örneğinde olduğu gibi “3 uyarımlı metot” diye tabir edilen metottur. Bu cihazın ölçüm geometrisi şekil 1.5’te şematik olarak gösterilmiştir. Numune iki ışık kaynağından 45 derecelik açıyla aydınlatılmaktadır. Daha iyi bir aydınlanma için (örneğin, dokulu yüzeyler) ,iki halojen lamba yerleştirilir. Standart kullanımlarda lamba türevleri C Tipi ve D 65 Tipi lambalardır. 3 uyarımlı yönteme göre, 0 derece ve normal arası dağınık yansıtılan ışık, standart X,Y,Z spektral filtrelerinden geçerek 3 fotodetektör tarafından alınır. Bu detektörlerden alınan veriler toplanır ve bilgisayar yazılımları ile uluslararası standartlara göre analiz edilir [23].



Şekil 1.6. Renk ölçümü yapan farklı bir cihazın şematik diyagramı [23]

Renkler, renk üçgenindeki standart değerlere göre açıkça kategorize edildiğinde, sırasıyla X,Y ve Z kırmızı, yeşil ve mavi renkleri karşılar [23].

Genellikle aşağıdaki denklemlere göre hesaplanan L^* , a^* , b^* değerleri verilir. Bu değerler CIE tarafından CIELAB uygulamasının geliştirilmesinden gelir. CIELAB renk sisteminde, bütün renkler üç boyutlu bir yer kaplar. L^* parlaklık eksenini, yani $L^*=0$ siyah $L^*=100$ ise beyaz demektir. L^* eksenine dik olan diğer bir eksen a^* eksenidir ve bu eksen pozitif yöne doğru kırmızılığı negatif yöne doğru ise yeşil rengi temsil eder. L^* eksenine dik olan diğer eksen ise b^* eksenidir. Bu eksen de negatif yöne doğru mavi rengi pozitif yöne doğru sarı rengi tanımlar [23].

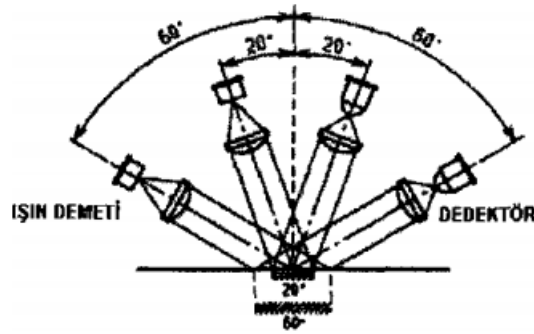


Şekil 1.7. L^* , a^* , b^* kromatik koordinat şeması [24]

1.5.1.3. Parlaklık

Parlaklık, sırn karakteristik özelliklerinden biridir. Yüzey parlatılmış, saten bitişli, çok parlak veya mat bitişli olmasına göre parlaklık değeri gözlemlenebilir ya da düşük değerlerde olabilir [23]. Bir yüzeyin parlaklığı, yüzeye gelen ışın yoğunluğunun, yüzeyden yansıyan ışın yoğunluğuna oranı olarak tanımlanmaktadır. Işığın yansıma kabiliyeti yüzeyin özellikleriyle doğrudan ilgilidir. Yüzey pürüzlülüğü ve düzensizlikleri ışığın düzgün yansımalarını engeller, dolayısıyla bu da yüzeyin parlaklığını azaltır. Bunun yanı sıra, yine malzemenin özelliğine bağlı olarak, yüzeye gelen ışınlar cisim tarafından kısmen kırılmasından dolayı yansıtma kabiliyetini azaltır. Tam yansımada ise gelen ışın yönünü geldiği açıyla tamamen değiştirir ve maksimum parlaklık elde edilir. Yüzeydeki mikro ve makro seviyedeki pürüzlülükler gelen ışığı değişik açılarda yansıtarak dağılması, cismin yüzeyinin donuk gözükmesine sebep olmaktadır [25].

Parlaklık ölçümü göz önüne alındığında yüzeyden yansıyan ışık belli açılarda yansır. Belirlenen açılar 20° , 60° ve 85° ya da 45° dir. Uluslararası standartlara göre 20° ölçümleri çok parlak yüzeylerin, 60° ölçümleri normal parlaklıkta yüzeylerin, 85° ölçümleri ise mat yüzeyleri tanımlar [23].



Şekil 1.8. Parlaklık ölçerin 20° ve 60° ’lik ölçüm açılı optik sistemi [23,26]

1.5.1.4. Yüzey Pürüzlülük Değeri

Yüzey pürüzlülüğünün nicel değerini belirlemek için yüzeye değen bir uca sahip cihazlar kullanılır. İğnemsiz ve belli bir açığa sahip olan uç, mekanik olarak sabit bir hızda belli bir yüzeyin üzerinde ileri geri hareket ederek yüzeyi tarar. Uç dikey olarak hareket ettiği için yükseklikten aldığı değerleri kayıt eder. Referans düzlemi yüzeyin kendisidir. Çok iyi yüzey grafikleri elde edilebilir [23].

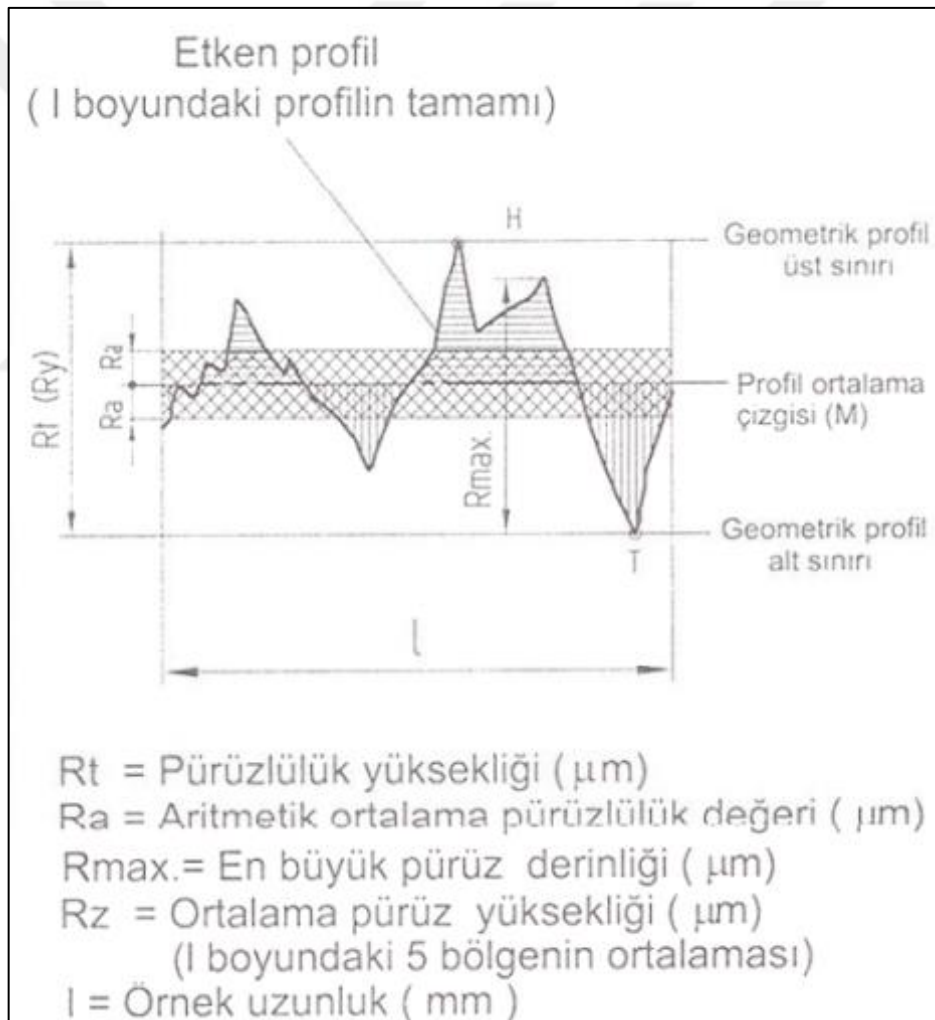
Pürüzlülüğü tanımlayan bazı parametreler DIN 4768 standartlarına göre aşağıdaki gibidir;

Ortalama pürüzlülük değeri R_a profildeki tüm uzunluk boyunca alınan ortalama değerlerdir.

Derinliğin ölçüldüğü ortalama pürüzlülük değeri olan R_z ise beş farklı bölgeden ölçülen beş adet z_i değerinin ortalama değeridir [26].

Maksimum derinliğe sahip yüzey pürüzlülük değeri olan R_{max} , profildeki 1 uzunluğunda ölçülen en yüksek beş adet z_i değerlerini verir [26].

Şekil 1.9'da pürüzlülük profili ve parametreleri de gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Pürüzlülük profili ve parametreler [26]

Cihazın dezavantajı ucun çok kısa olması ve bundan dolayı çok kısa bir mesafede ölçüm alabilmesidir. Bu yüzden, rastgele seçilen yüzeylerde birden fazla ölçüm gerekmektedir [23].

1.5.2. Mineralojik, kimyasal özellikler ve karakterizasyon yöntemleri

Kimyasal kompozisyonun belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi atomik absorpsiyon spektrofotometresi'dir (AAS). Bu yöntemle, aynı çözeltide birden fazla element bulunması durumunda kısa bir sürede analiz gerçekleştirilebilir. Aynı zamanda ucuz bir yöntemdir. Bu yöntem, bir elementin atomlarının belirli dalga boylarındaki elektromanyetik radyasyonu absorbe edebilmesi esasına dayanır. Belli bir elementin atomları sadece kendi karakteristik dalga boylarının radyasyonunu absorbe edebilir. Ancak bunu yapabilmesi için atomların serbest ve iyonize olmamış halde bulunması gerekmektedir [27].

X ışınları flüoresans spektrometrisi (XRF), kimyasal analiz için atomik absorpsiyon spektrofotometresine alternatif olarak geliştirilmiş ve yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bir atomun iç yörüngelerindeki elektron X-ışınları bombardımanları ile daha aktif hale getirilebilir. Bunun sonucunda yörüngelerdeki elektronlardan biri komşu dış yörüngeye sıçar. Fakat elektronlar bu kararsız durumda fazla kalmayıp kararlı alt yörüngelere inmek isterler. Bu iniş esnasında her atom elektronu kendisine özgü karakteristik ikincil X ışınları(flüoresans) yayar. Bu ışınlar analizör ve kolimatörler ile ayrılır ve bu ayrılan ışınlarda sintilizasyon veya gazlı sayaç yardımıyla ölçülebilir. Ölçülen bu ışın miktarı aynı zamanda elementin miktarı ile orantılı olduğu için elde edilen sonuç nicel bir sonuçtur [27,28].

Mineralojik analizde birincil yöntem X ışınları difraksiyonu (XRD) yöntemidir. Bu yöntemde tanımlanamayan fazlar olması durumunda analiz sonuçları, termogravimetrik analiz (TG) ve değişken ısı analiz (DTA) ile desteklenmelidir. Sonuçları birlikte değerlendirildiğinde mineralojik kompozisyonunu tespit etmek mümkün olur [29].

X-ışınları difraktometresi yönteminde kristalin fazlar kırınımına uğrayarak Bragg kanununa göre kırınım açıları tespit edilir.

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

Burada,

n = katsayı

λ = x-ışınları dalga boyu

d = kristal düzlemleri arasındaki mesafe

θ = kırılma açısı olarak verilmektedir.

X-ışınları analizinde, toz halinde ya da yüzeyleri parlatılmış çok kristalli numuneler kullanılır. Analiz boyunca mono kromatik x-ışınları numuneye gönderilerek yansımanın olduğu 2θ açıları kaydedilir. Bir fazın tanımlanması, numune malzemenin difraksiyona uğradığı 2θ ve buradan hesaplanan d değerleri ile referans malzemelerin verilerinin mukayese edilmesiyle gerçekleşir [28].

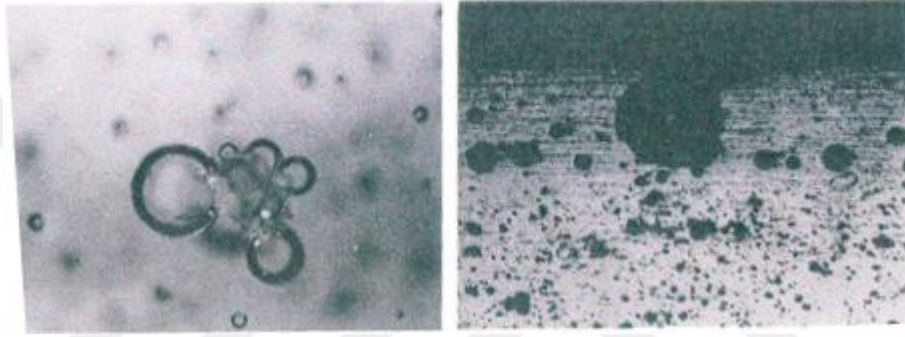
1.5.3. Termal özellikler ve termal analiz yöntemleri

Termal analiz yöntemleri, sıcaklık değişimine maruz bırakılan malzemede meydana gelen termodinamik değişiklikleri ve ağırlık değişimlerini tespit ederek malzemede meydana gelen reaksiyonları saptama yoluyla bilinmeyen malzemeleri analiz etmeye yarar. TG tekniğinde analiz edilecek olan malzeme, etkisiz (inert) bir malzeme ile dengede olacak şekilde analiz cihazı içindeki teraziye yerleştirildikten sonra kontrollü ısıtma veya soğutma yapılarak izlenir. Malzemedeki ağırlık değişimlerinin miktarı ve meydana geldiği sıcaklıklar malzemenin kimyasal yapısı hakkında bilgi verir [30]. DTA tekniğinde ise, analiz edilecek olan malzeme, yine etkisiz bir malzeme ile eşzamanlı olarak incelenir. Numune ve referans malzeme arasındaki fiziksel ve kimyasal değişimler esnasında meydana gelen endotermik ve ekzotermik ısı akışları tespit edilir [31].

1.5.4. Mikroyapı karakterizasyonu

Devitrifikasyon (yeniden kristallenme), mineral kalıntıları, kabarcıklar, pinhole hataları, vb. gibi sırt hataları mikroskopik metotlarıyla incelenir. Hatanın boyutuna göre, optik mikroskop (tercihen polarize ışık mikroskobu) ya da SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu, ilgili kimyasal analiz dedektörleri ile birlikte) değerlendirilir. Bu iki mikroskop çeşidi de nicel analiz için kullanılabilir, fakat endüstriyel çalışmalara nazaran ar-ge çalışmalarında daha fazla önem arz etmektedirler. Aşağıdaki şekilde tipik bir sırt hatasının bahsi geçen mikroskopik metotlarıyla gösterimi yer almaktadır.

Şekil 1.10’da, bir porselen bünyenin üstten görünümüne aittir. Burada şeffaf sır içeren porselen bünyeden kaynaklı kabarcık oluşumu gözlenmektedir. Sağdaki şekilde ise parlatılmış kısmın yansıyan ışık görüntüsü bulunmaktadır. Resmin üst yarımında (yumuşak sırdaki polisaj izleri) neredeyse seramik katmanına ulaşacak şekilde ortaya çıkmış kabarcık gözlenmektedir. Bulaşık makinası testine tabi tutulan sır, şekildeki gibi bir hatayla testten kalmış ve test sırasında kullanılan kimyasalların seramik ve ara yüzeyine zarar verdiği gözlenmiştir. Ayrıca, sır büyük kabarcıklar ara yüzey ya da yakınında olmak üzere irili ufaklı birden çok gaz kabarcığı içermektedir [23].



Şekil 1.10. Sır yüzeyinde oluşan hava kabarcığı hatası [23]

1.6. Seramik Sağlık Gereçleri Sırlarının Yüzey Özellikleri ve Yüzey Kalitesini Etkileyen Parametreler

Seramik sağlık gereçlerinde ürün boyutlarının büyük ve geometrilerinin karmaşık olması nedeniyle sır yüzeyi karo yüzeylerine kıyasla kişilerle daha fazla doğrudan temas halindedir. Kullanılan sırnın beyaz ve opak olması, her türlü kusuru rahatça göstermektedir. Bu açıdan düzgün bir sır yüzeyi elde etmek oldukça zordur.

Sağlık gereçleri sırları yavaş ve uzun süreli bir pişirim rejimine maruz kaldığı için her türlü parametrenin kontrol edilmesi zorlaşmaktadır. Sır yüzeyinde pişirimden sonra istenmeyen hatalar ve istenmeyen sır yüzeyi ile karşılaşmaktadır. Daha önce de ifade edildiği üzere en çok görülen hatalar “pinhole” olarak adlandırılan küçük delikler, “blister” olarak adlandırılan büyük delikler, matlaşma, çatlama, portakal kabuğu görünümünde pürüzlü yüzey, leke, sır kalkması, toplanma gibi hatalardır. Hazırlanacak sırların bu hataları ihtiva etmemesi ve oldukça düzgün, pürüzlülüğü yok denecek kadar az ve parlak olması gerekmektedir.

Bu çalışmada seramik sırlarında yüzey kalitesini değiştiren parametreler aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

- Bileşenlerin tane boyutu
- Zirkon miktarı ve tane boyutu
- Kuvars tane boyutu
- Sır reolojisi

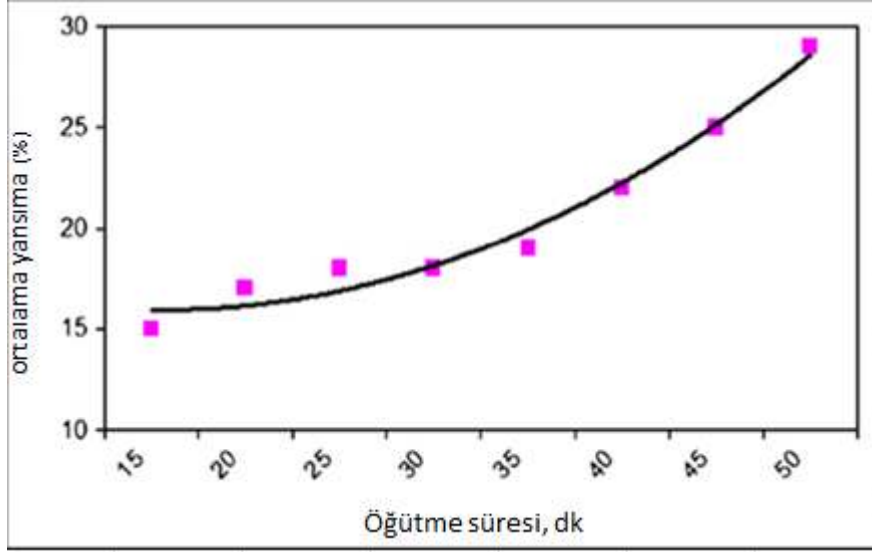
1.6.1. Bileşenlerin tane boyutunun yüzey özelliklerine etkisi

Seramik sağlık gereçleri iki ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlardan biri iskeleti oluşturan seramik bünye, diğeri ise hem dekoratif, hem de fonksiyonel anlamda görev üstlenen ve bu doğrultuda yüzeyi kaplayan sır katmanıdır. Sır katmanının üstlendiği her iki görev de estetik anlamda önem arz etmekle birlikte ikisi de sır yüzeyinin kalitesine bağlıdır. Dolayısıyla sır yüzeyinin kalitesinin artırılması çalışması sır ile ilgili çalışmaların merkezini oluşturmaktadır [32-34].

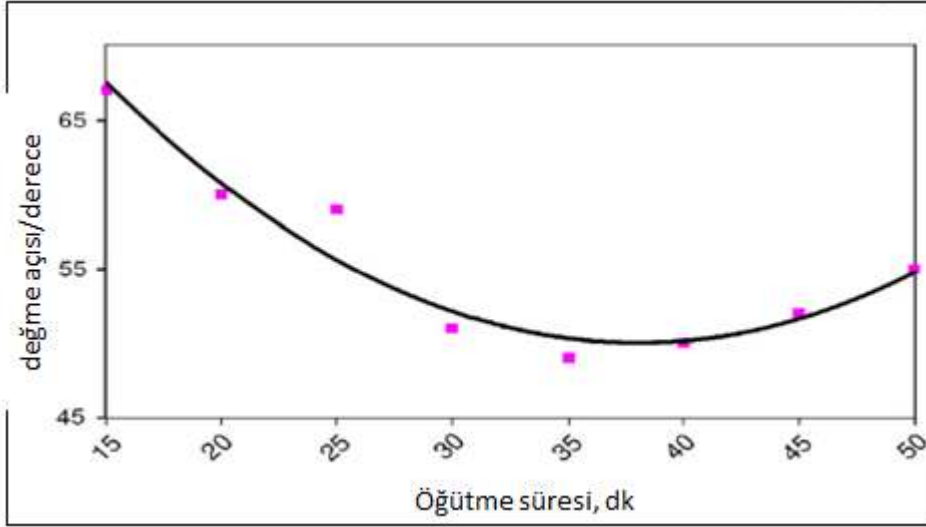
Geleneksel bir ifadeyle sır kolay temizlenebilen bir yüzey olarak düşünülmektedir. Fakat yüzeydeki hatalar ve bozulmalar sır yüzeyinin temizlenme özelliğini kısıtlamaktadır. Seramik yüzeylerin kalitelerini artırmak adına birçok yöntem öne sürülmüştür. Bunlardan biri sır yüzeyine titanyum dioksit kaplamasıdır. Bir diğer yöntem ise çift katmanlı sır uygulaması ile pürüzsüz bir yüzey elde edilmesidir [32,35].

Sırlı ürünlerin yüzey görünümleri aynı zamanda ham sırn kimyasal kompozisyonuna ve tane boyut dağılımına bağlıdır. Sırn tane boyutunu çok değiştirmeden yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi adına çalışmalar da mevcuttur. Bütün bu çalışmalar sır tane boyutunun belli bir seviyeye kadar düşürülmesinin erimiş sırn viskozitesinin düşürülmesi ile hava kabarcıklarının azaltılmasına sebebiyet verdiğini ve sonuçta daha pürüzsüz bir sır yüzeyinin elde edilmesine olanak sağladığını kanıtlamıştır. Öte yandan çok küçük taneler ham halde plastikliği ve pışırım sırasında küçülmeyi artırarak pışırım sonrası çatlaklara ve patlamalara sebep olabilir [36].

Yapılan bir çalışmada sır öğütme süresinin değiştirilmesinin yüzey özelliklerine etkisi aşağıdaki gibi verilmiştir.



Şekil 1.11. Öğütme süresinin ortalama yansımaya yüzdesine etkisi [37]



Şekil 1.12. Öğütme süresinin sır ve bünye arasındaki temas açısına etkisi [37]

Viskozite sır kompozisyonu ve tane boyut dağılımı ile belirlenebilmektedir. Pişirim esnasında viskozite ergimiş sıranın seramik bünye üzerine kolayca yayılmasını ve homojen bir katman oluşturmalarını sağlamaktadır. Viskozite aynı zamanda sır oluşumu esnasında hava kabarcıklarının yok edilmesini sağlamaktadır.

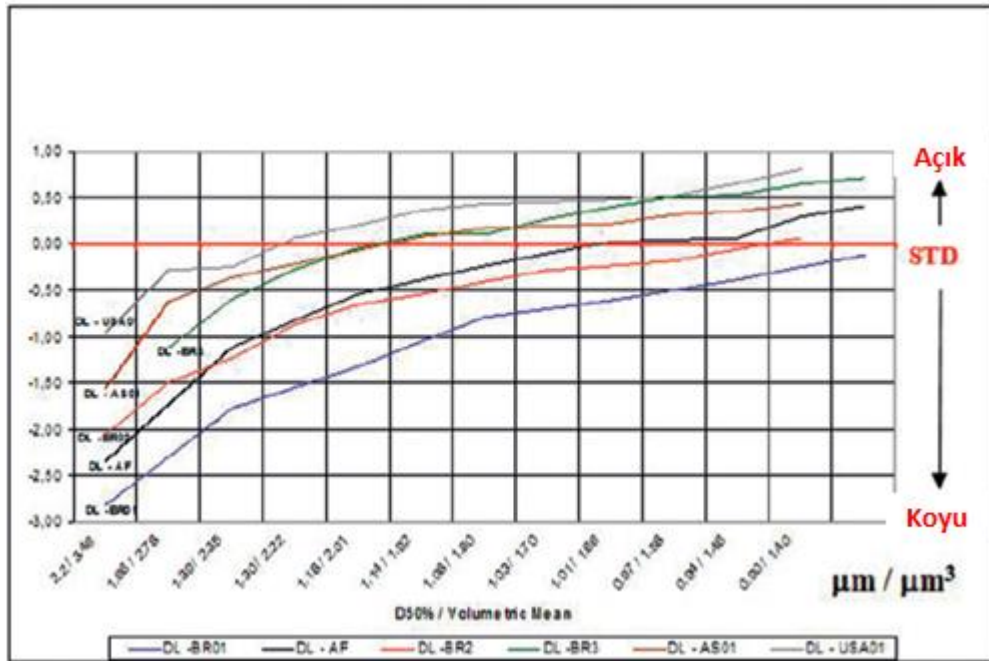
Sır oluşum süreçleri ile ilgili bir diğer önemli parametre ise yüzey gerilmeleridir. Pişirim esnasında ergimiş sıranın seramik altlığı ıslatabilme özelliği yüzey gerilmesi ile

belirlenebilmektedir. Yüzey gerilmesinin azaltılması sırın ergimesi sırasında hava kabarcıklarının oluşumunun engellenmesini sağlamaktadır. Yüzey gerilmesinin artması ise tam tersine soğuma esnasında hava kabarcıklarının içeri çekilmesini sağlayarak yüzey pürüzlülüğünün artmasına sebep olmaktadır [36].

1.6.2. Zirkon miktarı ve tane boyutunun yüzey özelliklerine etkisi

Opak sırlar çoğunlukla seramik bir bünyeyi kaplamak ve düzgün bir yüzey sağlamak amacıyla kullanılır. Geleneksel olarak sağlık gereğine uygulanan opak bileşiminde sır kil, feldspat, kuvars, zirkon gibi çeşitli hammaddeler bulunmaktadır. Bunlar arasında zirkon, sadece yüksek opaklık derecesinin yanında, sıra üstün mekanik özellikler ve kimyasal özellikler kazandırır. Genel olarak sağlık gereği ürünleri için opaklığı yüksek olan sırlar tercih edilir [38, 39].

Sırın opaklığı cam matrisin içinde dağılmış kristal fazlar ve gelen ışık arasındaki etkileşim ile oluşur. Bunun sonuca ışık saçılır ve yansıma olur. Bundan dolayı, opaklık büyük oranda kırılma indeksine, tane boyuta ve kristallerin miktarı ve matris içinde nasıl dağıldığına bağlıdır [40].



Şekil 1.13. Parlaklık parametresine (L^*) karşı altı farklı zirkonun ortalama tane boyutu [41]

Mevcut opak sırlar uygulandığı seramik malzemelerde bünyenin rengini gizlemesi, sırlı yüzeyin dekoratif özelliklerini ön plana çıkarması gibi sebeplerle ev tipi seramiklerin

dekorasyonunda sıklıkla tercih edilmektedir. Seramik sağlık gereçleri diğer geleneksel seramiklerden farklı olarak daha yüksek sıcaklıkların ve daha uzun ısıt işlemlerin etkin olduğu fritsiz opak sırlarla üretilirler [41].

Zirkonlu bileşikler sır üretiminde opaklaştırıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu bileşenlerin sır yüzeyinin kimyasal ve termal direnç, mekanik mukavemet, parlaklık gibi özelliklerine artırıcı etkileri bulunmaktadır. Yüksek derecede opaklık elde etmek için zirkon 1200-1250°C’de kalsine edilmiş alkali ve toprak alkali oksitlerle harmanlanabilir [42].

Sırın opaklığının derecesi opaklaştırıcı taneler ile ana cam kompozisyonu arasındaki kırınım indisi farkına bağlı olduğu bilinmektedir. Ancak yüksek kırınım indisine rağmen zirkonyum dioksitin istenen derecede opaklaştırıcılığının olmamasının sebebi ZrO_2 ’nin silikat eriyiğindeki çözünürlüğünün kısıtlı olmasıdır [43].

Zirkon içeren bir sırın opaklaşma derecesi geniş ölçekte, ince kristalli opaklaştırıcı fazın dağılımına ve homojenliğine bağlıdır. Tam bir opaklık için, opaklaştırıcı taneler mümkün olabildiğince küçük olmalıdır. Burada önemli bir nokta da opaklık derecesinin yüksek miktarda kristal fazın varlığından ziyade kristal fazın toplam yüzey alanına bağlı olduğunun bilinmesidir. Tane boyutu küçüldükçe, kolloidal yapıdaki homojen olmayan karışım içerisindeki en ince taneler, küçük tane boyutlu kristaller sayesinde ışığın saçılması ile oluşan yansıma daha belirgin olmaktadır. Dolayısıyla opaklık derecesi de artmaktadır [43-45].

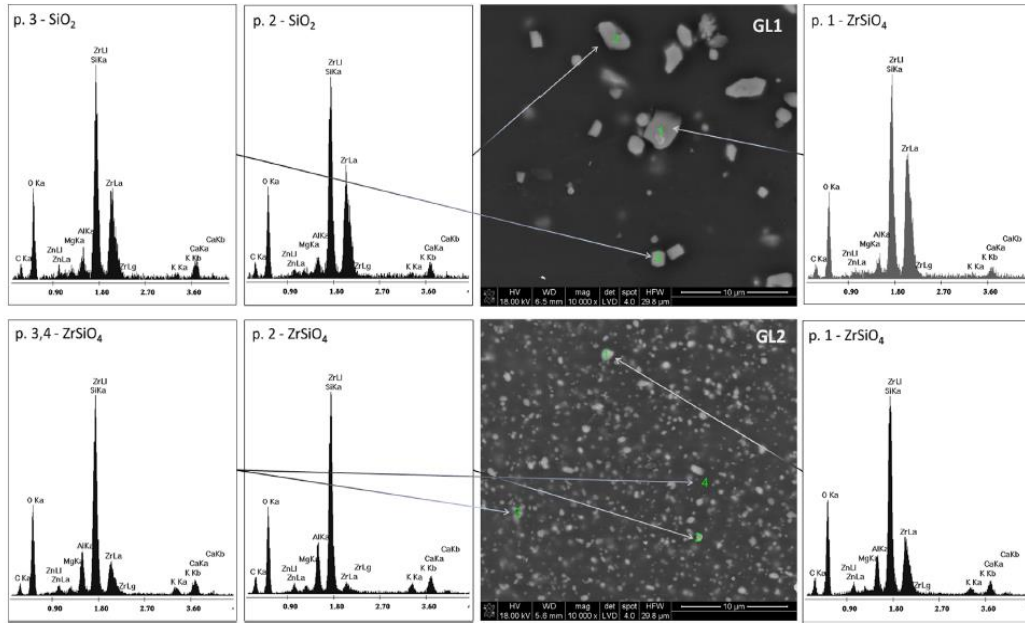
1.6.3. Kuvars tane boyutunun yüzey özelliklerine etkisi

Yüzey özelliklerini kuvars tane boyutu da etkilemektedir. Kaba taneli kuvars kullanıldığında kuvarsların tamamı camsı faz içinde çözünmemektedir. İnce taneli kuvars kullanıldığında oluşan faz zirkonyum silikattır. Şekil 1.15’te görüldüğü üzere ince taneli kuvars yüzey özelliklerine olumlu bir etki yapmıştır [46]. Yapılan bir çalışmadaki hammadde özellikleri Şekil 1.14’te görülmektedir.

Hammaddeler	D50 (μm)	Elek altında kalan miktar (%)		
		10 μm	2 μm	0,2 μm
Kuvars	8,33	58,6	5	0
	1,44	89,6	16,5	5,6
	0,37	92,5	23,6	18,6
	0,27	94,6	86,4	41,2
Feldspat (K600, Na600)	1,89	82,7	19,2	1,3
Zirkon	1,37	99,6	36,8	11,7
Diğer hammaddeler	4,68	81,2	31,9	1,1

Şekil 1.14. Kuvars ve diğer hammaddelerin tane boyutu karakteristiği [46]

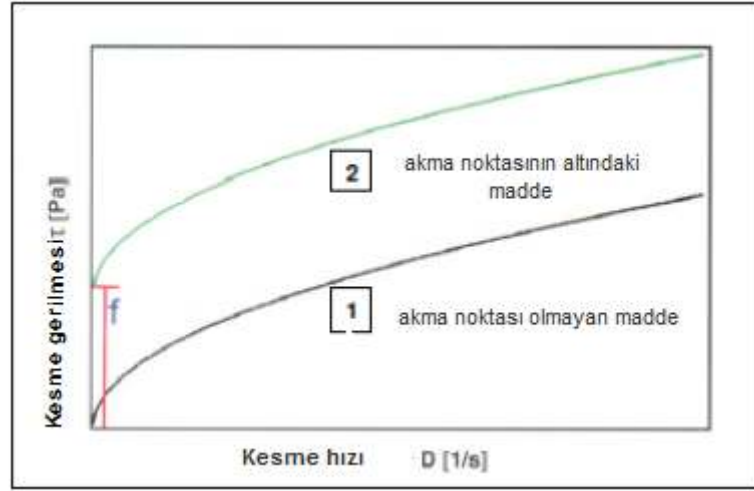
Burada dikkate alınan kuvarslar d_{50} değeri 8.33 μm ve 0.37 μm olan kuvarslardır. Buna göre kaba ve ince taneli kuvarslar kullanıldığında elde edilen mikroyapılar Şekil 15'te gösterildiği gibidir.



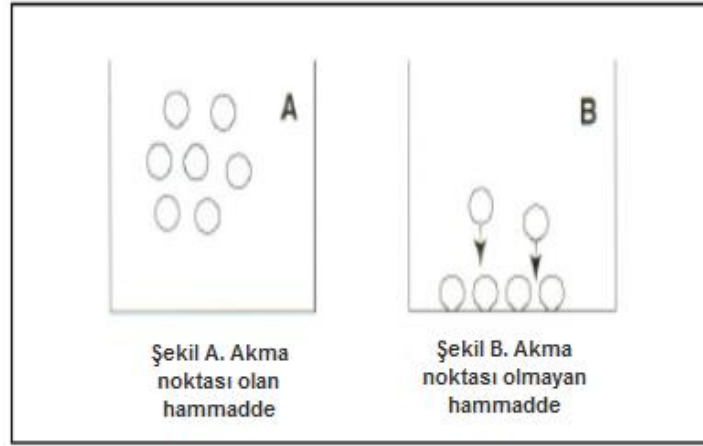
Şekil 1.15. Sır içyapı kesitinin SEM görüntüsü [46]

1.6.4. Sır Reolojisinin yüzey özelliklerine etkisi

Sır yüzey özelliklerini etkileyen diğer önemli bir parametre de sırnın reolojik özellikleridir. Sırnın reolojisi optimum değerlerde ayarlanmadığı takdirde sırnın uygulama karakteristiklerini ve bağlı olarak yüzey özelliklerini etkileyecektir.

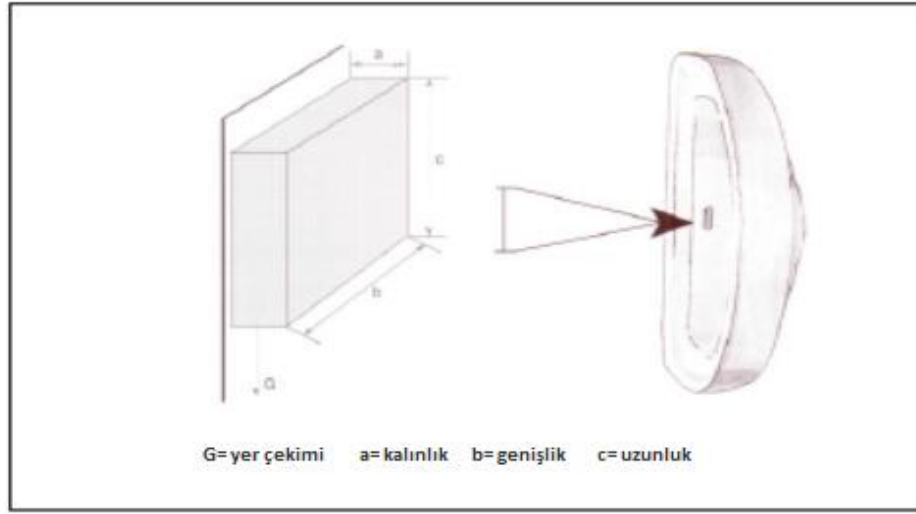


Şekil 1.16. Akma noktasının seramik süspansiyonu için şematik gösterimi [47]



Şekil 1.17. Akma noktasının etkisi [47]

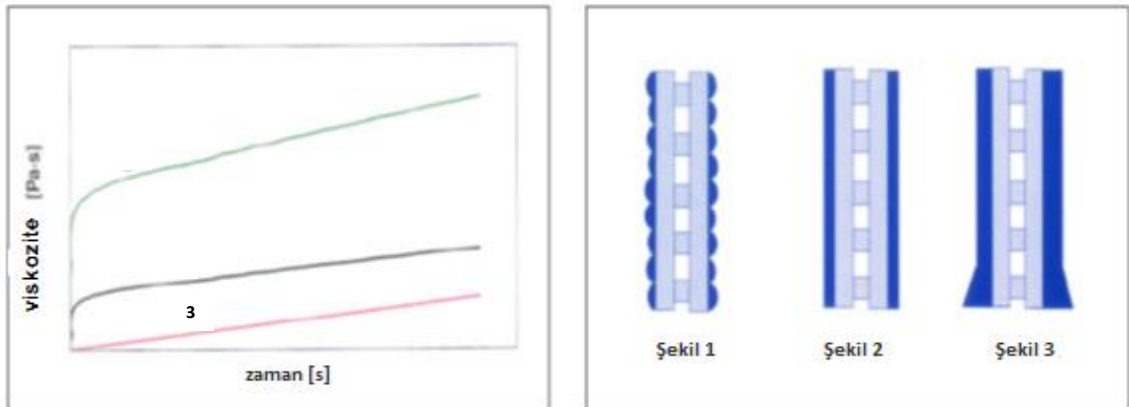
Şekilde görüldüğü gibi A kodlu sır süspansiyonunda akma noktası mevcuttur ve taneler çökmeyip askıda kalmaktadır. B kodlu sır süspansiyonunda yüksek viskozite görülmektedir ve akma noktası yoktur. Dolayısıyla taneler çökme eğilimi göstermiştir. Akma noktası ile uygulama kalınlığı arasında doğrudan bir ilişki bulunmuştur [47].



Şekil 1.18. Dik yüzeylerde sır tabakası [47]

Akma noktası sınırlı bir kayma gerilmesi vermektedir. Bu da sırnın dik kenar ve köşelerde kalmasını sağlayarak sırnın akmasını engeller. Dolayısıyla ürünlerdeki düz ve dik bölgelerde görülen sır kalınlık farklarını optimum akma noktası ile gidermek mümkündür. Akma noktasının bağlı olduğu parametre ise sırnın litre ağırlığı olarak adlandırılan yoğunludur. Yani birim litre sır içerisinde gr olarak katı madde miktarıdır [47].

Sırnın yüzey karakteristiklerini ve aynı zamanda uygulanabilirliğini etkileyen diğer bir parametre ise sırnın viskozitesi, diğer bir deyişle akışkanlığıdır. Uygun litre ağırlığında ve uygun miktarda yardımcı malzeme ilavesi yapılmayan sırlarda viskozite optimum ayarlanmadığı takdirde yüzey özelliklerini olumsuz etkileyecektir [47].



Şekil 1.19. Farklı viskozite değerlerinde sırnın görünüş özelliklerinin değişimi [47]

1 nolu grafikte viskozitede hızlı bir yükselme görülmektedir. Sır, 1 nolu grafikte viskoz ve psödoplastik (artan kayma gerilmesine karşı viskozitenin düşmesi) süspansiyon gibi davranır. Dik kenarlarda akma gözlenmez, fakat sır yeterli şekilde yüzeye yayılamaz. 2 nolu grafikte optimum viskozite ve optimum sır yüzeyinin yayılması görülmektedir. 3 nolu grafikte ise kayma gerilmesi ile birlikte viskozitenin lineer bir artış olduğu ve buna bağlı olarak iyi bir yayılma gözlenmesine rağmen belli bölgelerde kalın sırlamanın olduğu görülmektedir [47].

1.7. Sır Yüzeyinde Oluşan Hatalar

1.7.1. Yüzey dokusu

Sır yüzeyinin düzgün olmamasıdır. Bu düzensizlik birçok nedenden kaynaklanmaktadır.

- Sırın pişme sıcaklığında aşırı viskoz olması
- Yetersiz pişirim sıcaklığı ile bekleme süresi
- Oluşan kabarcıklarda (kabarcıkların yüzeye kadar gelip yüzeyde çıkarken patlaması ve sırında yüzeyi düzeltmeden olgunlaşması)
- Uygulama şeklinden kaynaklanabilir.

İdeal olan, yüksek sıcaklıkta, sır düşük viskoziteye sahip olacak ve sır yüzeyini homojen bir şekilde kaplamasıdır. Gazlar tamamen çıkıp, gazların çıktığı yerde krater (çöküntü) kalmamasıdır [48].

Toprak alkaliler (MgO ve ZnO gibi) erime esnasında viskoziteyi azaltır. Sırın bünye yüzeyinde yayılımı kolaylaşır ve 1100°C'nin üzerinde çözünürler. Eğer sırda bileşenler erimezse probleme neden olurlar. Örneğin; zirkonun çözünürlüğü birçok sırda %5 civarında sınırlıdır [48].

Sırın uygulama yöntemi iyi seçilmelidir. Örneğin; şelale (akıtma) yöntemi yoğun sırlar için en uygun olan yöntemdir. İlavelerle (deflokulant gibi) daha yoğun bir uygulama olması ve düz yüzey elde etmek için uygundur [48].

1.7.2. Kabarcık hatası

Tüm sırlar bir miktar kabarcık içerirler. Birçok küçük kabarcıklar sır kalitesini etkilemezler ve ihmal edilebilirler. Özellikle bunlar sır yüzeyinden değillerse görünümü

etkilemeyebilirler. Fakat kabarcıklar büyükse ve yüzeye yakınsa yüzeyi bozar ve probleme neden olurlar. Kabarcıklar birçok sırda probleme neden olurlar. Özellikle kurşunsuz sırlarda problemler daha çok görülür. PbO sırn pişirimi sırasında gazların elimine edilmesine yardımcı olur [48].

Gaz kabarcıklarının nedenleri aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

- Uygulama öncesi, fazla çalkalanmasından veya katkı maddelerinin fazla kullanılması
- Sırdaki bileşenlerin bozulmuş olması
- Organik bazlı bağlayıcıların parçalanması.
- Karbonat, kil, talk, florit ve organik bileşiklerin yapıları bozulduğunda gaz çıkışına neden olurlar. Ayrıca kalıntı kristalin malzemeler özellikle kuvars bu gazların içerde hapsolmasına (gazları tutarak yüzeye ulaşmasına engel olarak) neden olur.
- Sırdaki kirliliklerin parçalanmasından, süreçte kullanılan araç gereçlerden gelen paslar gaz çıkışına neden olur.
- Sırn erimesi ve bünyeye sızması ile su buharı hapsolur. Bu problem özellikle hızlı pişirim operasyonlarında görülür. Suyun bir kısmı 500°C'yi geçtikten sonra sırn bünyeye yapışmaya başlamasıyla çıkamayabilir.
- Bünye ve angobun yetersiz kurumması. Bu da tek pişirim sırlarında büyük bir problemdir. Genellikle otomasyona bağlı sırlama hattında görülür. Çünkü angobun arkasından sır uygulaması yapılır.
- Frit içinde su hapsolması da nedenlerden biri olduğu düşünülmektedir. Birçok frit % 0.1- 0.3 arasında saklı su kalır. Bu durum ancak infrared spektroskopisi (FTIR) ile tespit edilebilir [48].

Kabarcıkların oluşması, büyümesi ve yüzeye gelmesinin bağlı olduğu parametreler:

- Sır kompozisyonu, özellikle beyazlatıcı bileşenler, yüksek miktarda gaz oluşturur. Bunlar sırn viskozitesini erime sıcaklığında arttırırlar.
- Sır viskozitesi ile kabarcık ilişkilendirildiğinde; ergimiş sırda, kabarcıklar bir araya gelir ve büyür. Kabarcık boyutu büyüdükçe kabarcıkların sır yüzeyine

doğru yükselmesi hızlanır. Yüksek viskoziteye sahip sistemde birleşmiş ve büyümüş kabarcıkları bulmak zordur.

- Sırın yüzey gerilimi; bu özellik kabarcıkların yüzeye yaklaştıklarında patlama özellikleri etkiler. Ayrıca sırın kabarcıklar gittikten sonra meydana gelen kraterli yüzeyin kapatılması ve düz hale getirilmesini etkiler.
- Sırın kalınlığı; burada sır kalınlığı ve kabarcık çapı arasında doğru orantılı bir ilişki vardır. Sır kalınlığı artarsa kabarcıkların yüzeye ulaşması için uzun zaman gerekir. Eğer sır kalınlığı kritik kalınlıktan fazla olursa kalınlıkla beraber kabarcıklarda artar.
- Fırın atmosferi; durgun atmosfer, sır bileşenlerinin buharlaşmasıyla doygun bir ortama neden olur.

Blister: yüzeye yakın büyük kabarcıklardır. Eğer kabarcıklar patlarsa ve yeterli zaman düzeltmek için verilmezse küçük ve açık kraterler blister gibi oluşur [48].

Blisterleri önlemek için uygulanabilir yöntemler şunlardır:

- Pişme sırasında gaz çıkaran bileşenleri çıkarmak veya azaltmak,
- Pişme sırasında gaz veya su serbest bırakan öğütme katkılarını en düşük seviyede tutmak,
- Sır kalınlığını azaltmak. İnce sır ile gazların kolay çıkmasını sağlamak,
- Sırın uygulanacağı altlığın tamamen kurduğuna emin olmak,
- Pişirim rejimini değiştirerek, erken ön ısıtma sıcaklığını bölgesini yavaş geçerek sırda gazların çıkması için yeterli zaman vermiş olmak,
- Birçok blister fazla sinterlemeden (overfiring) kaynaklanır, dolayısıyla tepe sıcaklığını düşürmek,
- Sırın olgunlaşma sıcaklığını arttırmak [48].

“Pinhole” hatasını önlemek için:

- Çok düşük erime sıcaklığı olan sırın genellikle altlıkla etkileşimi yüksektir. Böylece gazların kaçması için yeterli zaman verilir. Sırın olgunlaşma sıcaklığı yüksek seçilmelidir.

- “Çözünür vanadyum tuzları” pinhole” oluşumuna neden olur. Tüm vanadyum içeren boyalar, serbest vanadyumu atmak için yıkanmalıdır.
- Sprey altlığı çok yakın tutulursa ya da fazla basınç uygulanırsa neden olur. En doğrusu, 1. kat atıldıktan sonra 2. katın atılmasıdır.
- Sr veya Ba kullanmaktan kaçınılmalıdır. Bu oksitleri fritlerden sağlamak daha doğru olur.
- Talk sır yapısından çıkarılmalıdır, çünkü talk 1000°C’ de suyunu kaybeder. Bu sıcaklıkta sır erir. Eğer ergiticilik için MgO gereksinimi varsa diğer hammaddelerden gelen safsızlık olarak kullanılabilir veya bu oksidi içeren bir frit tercih edilebilir.
- Kalsit (CaCO_3) yerine vollastonit (CaSiO_3) ilave edilebilir. CaCO_3 900°C’de %44 ağırlık kaybı verir. Bu da neredeyse sırn erime sıcaklığına karşılık gelmektedir [48].

Sırda kullanılan hammaddelerin dekompozisyonu sonucu oluşan hava kabarcıkları ürünlerde “pinhole” olmasına neden olur. Sırın ergime sıcaklığı artırılırsa kabarcık hatasını azaltır. Ergime sıcaklığı ise düşük erime noktalı hammaddelerin miktarının azaltılması ile artmaktadır. Burada frit seçimi çok önemlidir. Fritler birçok sırn erimesi için birinci hammaddedir. CaO, MgO ve ZnO kullanıldığında sırn ergime sıcaklığı artar.

Kullanılan öğütme ilaveleri gaz oluşumunu azaltır. Sır içerisinde yaklaşık % 40 civarında boşluk vardır. Bu boşluklar suyun buharlaşmasıyla kaybolur. Deflokulant kullanmak öğütme verimliliğini arttıracığından daha yoğun bir parlama sağlar. Floküle çamur ise daha gözeneklidir. Ayrıca, “pinhole” hatasını azaltmak veya tamamen ortadan kaldırmak için Seger formülasyonu üzerinde çalışılıp, sır süreci kontrol edilmelidir. Ergime sıcaklığını arttırmak için formüle edilirse, buharlaşmayı azaltmak için organik kimyasal yapıya sahip olmayan hammaddeler seçilmeli, deflokulant gibi öğütme katkıları kullanılmalı, alkali ve bor oksit içeriği azaltılmalı, toprak alkali miktarı arttırılmalı, talk kullanılmamalı, CaO kaynağı olarak vollastonit tercih edilmelidir. Uygulamada başarılı bir sonuç almak için sır kalınlığının çok olmaması gerekir. Pişirim öncesi ürünün tamamen kurutulması ve fırın rejimi en iyi şekilde ayarlanmalıdır. Böylelikle, sır erimeden bünye içindeki gazları atacak fırsatı bulabilmelidir. Ek olarak, bu hatayı önlemek için aynı

zamanda sırn yayılma sıcaklığı yüksek tutulursa hava kabarcıklarının bünye dışına atılmış olması sağlanır [48].

1.7.3. İğne deliği oluşumu (pinhole)

Sırdaki iğne deliği hataları beklenmeyen kaynaklardan ve bileşenlerdeki çok küçük değişimlerden bile kaynaklanabilmektedir. Eğer ürünün bünye pişirimi yetersiz, sırlı pişirimi çok yüksek sıcaklıkta hızlı ve kısa sürede beklenerek yapılmış ise iğne deliği hatalarına daha sık rastlanır.

Genellikle, sır kalınlığı arttıkça oluşan kabarcıklar da büyür ve yüzeyde daha büyük delikler oluşturur. Sonuç olarak daha ince bir sır tabakası sadece kabarcıkların küçük olması nedeniyle değil aynı zamanda bunların yüzeye daha çabuk ulaşıp sırdan ayrılmasının daha kolay olması nedeniyle de deliklenme hatalarına çözüm olabilir [49].

Döküm ürünlerinde küçük iğne deliği hatalarına çok rastlanır. Bunun nedeni döküm ürünlerinin daha az gözenekliliği nedeniyle daha az sır tutmasıdır. Bu durumda sırlanacak malzeme ilk önce yoğun bir sıra daldırılır, sonraki malzemeler için seyreltilerek kullanılır [49].

Piştirimin yeterli olmaması sırdaki deliklerin kapatılmasını engeller. Düşük bünye/yüksek sır pişirimi şeklinde uygulanan piştirme rejimlerinde sır piştirim sıcaklığının maksimum noktada yarım saat veya civarında bekletilmesi sırn ergiyerek delikleri ve kraterleri doldurması için yeterli bir süredir. Bu süre içinde aynı zamanda delik oluşumları tamamlanır ve sır yüzeyi düzelmiş olur [49].

Piştirim sırasında bekleme süresine alternatif olarak, sır daha yumuşak hale getirilerek daha akışkan olması sağlanabilir. Gözenekli ürün sırlarında bu, sıra borakslı frit ilavesiyle; pekişmiş ürün sırlarında ise kolemanit, feldspat veya nefelin siyenit ilavesi ile yapılabilir. Opaklaştırıcı olarak zirkon yerine kalay oksit kullanımı da sırı daha akışkan yapar (özellikle aynı opaklık derecesini yakalamak için çok fazla kullanmak gerekmediğinden). Sırn alümina içeriğinin azaltılması, erimiş sırn viskozitesini önemli biçimde azaltır. Kalsiyum karbonat ve dolomit (kalsiyum magnezyum karbonat) piştirim sırasında gaz açığa çıkarırlar. Kalsiyum karbonat yerine vollastonit, dolomit yerine çinko oksit veya talk karışımı kullanımı denenmelidir. Oluşan delikler birbirinden ayrı ve nispeten büyük ise hatanın sırdan değil, bünyeden kaynaklandığı düşünülmelidir. Gövdede ortaya çıkan böyle büyük deliklerin sır ile doldurulması zor olup problem farklı

şekillerde ortaya çıkabilir. Örneğin; dökümle üretilen ürünlerde, özellikle kullanımdan önce döküm çamuru karıştırılarak bekletilmemişse (hava kabarcıklarının giderilmesi için), sırda görülen iğne deliklerinin nedeni döküm çamuru içine giren hava kabarcıklarından olabilir [49].

Genellikle bünyedeki organiklerin bozunmasıyla ortaya çıkan gaz kabarcıklarından kaynaklanan sırdaki bu iğne delikleri, tek pişirim ürünlerde daha çok gözlenir. Tek pişirim tuvalet rezervuarı üretiminde iç kısımların çok ince sırlanması oldukça yaygındır; lekesiz olması istenen ön yüzlerine ise daha kalın bir sır tabakası uygulanır. Teoride, bünyede oluşan gazlar ince sır tabakasından kalın sır tabakasına göre daha kolay çıkarlar. Pratikte de bu durum geçerlidir, ürün içerisindeki gaz basıncı yüzey boyunca değil, sır tabakası boyunca giderilir. Benzer taktikler nispeten vitrifiye olmuş tüm içi boş ürünler için de kullanılabilir [49].

Dikkat edilmeyen sıradan kirlilikler nedeniyle de sırlarda iğne deliklerine çok sık rastlanır. Kullanılmadığı zaman sır tekneleri üzeri kapatılarak saklanmalıdır. Her daldırma çalışmasından sonra kovaların, tankların, vb. kenarları el veya sünger ile temizlenerek bir sonraki daldırma işlemine kadar kuruyup sır içerisine girmeleri engellenmelidir. Bu kurumuş sır taneciklerinin içlerinde hava vardır ve daldırılan ürün üzerindeki sır tabakası üzerinde toplanarak, belirgin bir iğne deliği hatalarına sebep olan kalın sırlı kısımları oluşturabilir. Devir daim pompası ve elek sistemini kullanmak bu tür problemlili taneciklerin temizlenmesine yardımcı olur [49].

1.7.4. Kavlama

Sırlarda pul pul atmalar şeklinde görülen kavlama hatası çatlamanın tam tersi olup “soyulma” olarak bilinir. Sırın genleşme katsayısının gövdeye çok küçük olması sonucunda basma geriliminin çok fazla olması nedeniyle ortaya çıkar. Kavlamada sır yüzeyi üzerinde kenarlara doğru birbiri üzerinde çakışmış ince çatlaklar ağı görülür. Bu çatlaklar zaman zaman koparak bünyeden ayrılabilir. Bu tür hatalar daha çok kap veya bardakların üst kenarları gibi kap kenarlarında görülür. Kavlamanın sadece sırnın basma geriliminin çok fazla olmasından kaynaklanıyor olması görecelidir. Çünkü sır/bünye reaksiyon tabakasının iyi gelişmemesi veya gövde yüzeyindeki hatalar aynı basma gerilimi altındaki sırda bile hatalar meydana getirebilir. Hatanın önlenmesinde maksimum pişirim sıcaklığının düşürülmesi en belirgin bir işlemdir. Burada temel amaç

1000 derece üzerinde gerçekleşen silikadan kristabolit fazına dönüşümün engellenmesidir [49].

Genellikle sırların bileşiminde düzenlemeler yapmak bünyeye göre daha kolaydır. Sırın ısıl genişmesini artırmak için sırda yapılacak bir değişiklik kavlamanın giderilmesinde çözüm olur. Bu bağlamda, sıra %5-10 oranında veya daha fazla oranda alkali frit ilavesi kavlamanın giderilmesinde büyük rol oynar. Bununla birlikte, alkali fritler kuvvetli bir eritici özelliğe sahip olup, 1020°C(1868 F) üzerinde pişen sırların pişme aralığını düşürür. Pişme sıcaklığı daha yüksek olan sırlarda fritlerin eritici etkisini dengelemek için sıra kaolen ilave edilmelidir. Yüksek sıcaklıkta pişen porselen veya pekişmiş ürün sırlarında eşit miktarlarda veya 2:1 oranında frit ve kaolen karışımı; gözenekli ürün sırlarında ise 5:1 oranında frit ve kaolen karışımı kullanılabilir [49].

Sır bileşiminde genişmesi yüksek olan oksitlerin artması sırnın genişmesi yüksek olan oksitlerin artması sırnın genişmesini artırır ve sır çatlamaya daha yatkın, kavlamaya daha dirençli olur denilebilir. Bundan dolayı potasyum feldspat yerine sodyum feldspat; dolomit, magnezyum karbonat veya çinko oksit yerine de kalsiyum karbonat veya vollastonit tercih edilebilir [49].

Sır tabakasının çok kalın olup olmaması da hata oluşumunda önemli rol oynar. Sır tabakasının mümkün olduğu kadar ince, fakat yüzeyi örtecek kadar kalın olmasına da dikkat edilmesi gerekir [49].

Eğer bünye yüzeyinde, sırnın bünyeye düzgün yapışmasını engelleyecek bir birikim oluşmuş ise kavlama ortaya çıkabilir. Bu birikimler bünyedeki çözünür tuzlar nedeniyle kenarlarda, köşelerde, vs. ortaya çıkabilir. Aynı zamanda, bünyelerde süspansiyon yapıcı olarak bentonitin aşırı kullanımı torna ile çekilen bünyelerin çok yapışkan olmasını sağlar ve kurutma sırasında yüzey tabakasının düzgün olmamasına neden olur.

Kavlamanın çok görüldüğü yerlerde ürün tasarımına dikkat edilmesi gerekir. Keskin kıvrımlar, kenarlar ve köşeler kavlamanın en sık görüldüğü yerlerdir. Buralarda sırnın ince olması kavlama riskini azaltır. Ancak sır normal kalınlıkta ise bu kısımlarda kavlama riski artar. Astar kullanımı kavlamaya karşı direnci artırır. Bunun etkisi iki şekilde görülür: birincisi astarın (engob) bileşimi altındaki bünyeye göre genişmesi daha yüksek olacak şekilde oluşturulur (bu şekilde sır ve bünye arasında ara tabaka görevi yapar). İkincisi ve daha önemlisi ise keskin kıvrımlı kenar ve köşeleri “örtetek” kavlamayı önler [49].

1.7.5. Çatlama

Çatlama bütün sır yüzeyi boyunca yayılan ince çatlaklar şeklinde oluşur. Çatlamanın temel nedeni bünye ile onu kaplayan sır arasındaki küçülme derecelerinin farklı olmasıdır [49].

Sırların basınç mukavemetleri gerilim mukavemetlerinden çok daha büyüktür, diğer bir deyişle basma gerilmesi altında tutulan sırlar aynı kuvvetteki çekme gerilimlerine nazaran daha fazla dayanım gösterirler. Sıcak bir seramik obje yüzeyinin aniden soğutulması, aniden ısıtılmasına nazaran daha çok çatlamaya neden olabilir. Bu nedenlerden dolayı sırnın ve bünyenin ısı genleşmelerinin aynı olmaması, sırnın genişlemesinin bünyeninkinden daha küçük olması istenir [49].

Seramik bünyenin ısı genleşmesi, içerdiği serbest silika miktarına ve aynı zamanda uygulanan ısı işleme bağlıdır [49].

Silika, farklı kristal şekillerinde bulunur. Doğal olarak bulunan şekli kuvarstır. Fakat pişirme sırasında bir kısmı tridimit ve kristobalit'e dönüşür – hepsinin kimyasal formülü aynıdır (SiO_2). Aralarındaki fark silisyum atomlarının kafes yapısındaki bağlanmalarının farklı olmasından kaynaklanır. Silika ısıtma sırasında da kritik bir öneme sahip olup kuvars fazından tridimit ve daha sonra kristobalit fazına kadar devamlı ilerleyen bir dönüşüm gösterir. Bu şekilde pişirim sonrasında ortamda başlangıca nazaran daha fazla kristobalit bulunur (daha az kuvars). İlave olarak, her fazın bir alt faza dönüşümü de oluşur, bu dönüşümler kristallerin genişlemelerine neden olur. Bu olay soğutmada tam tersine döner [49].

Pişirim sırasında alfadan betaya değişim ve soğutma sırasında alfa şekline hızlı geri dönüşüm silika dönüşümleri olarak bilinir. Seramik bir bünye de, beta kuvarsın kristobalit fazına dönüşümü 1000°C (1832°F) üzerinde başlar, fakat bu dönüşüm son derece yavaş olduğundan sadece küçük bir oranda dönüşüm olur. Bununla birlikte, sıcaklık yükseldikçe ve aynı zamanda katalitik hareketin sonucu olarak da, dönüşüm artan bir hızla ilerler, 1200°C (2192°F) üzerinde önemli oranda beta kristobalit fazına dönüşüm gerçekleşir. Faz değişimleri zamana bağlıdır öyle ki uzun pişirim süreçleri veya fırının uzun süreli bekletilmesi hızlı pişirim sürecine göre faz dönüşümlerini artırır [49].

Bundan dolayı seramik bünyedeki kristobalit oluşumunun pişirimin yüksek sıcaklıkta yapılmasına bağlı olduğu, bu dönüşümün çok yavaş gelişmesi nedeniyle de

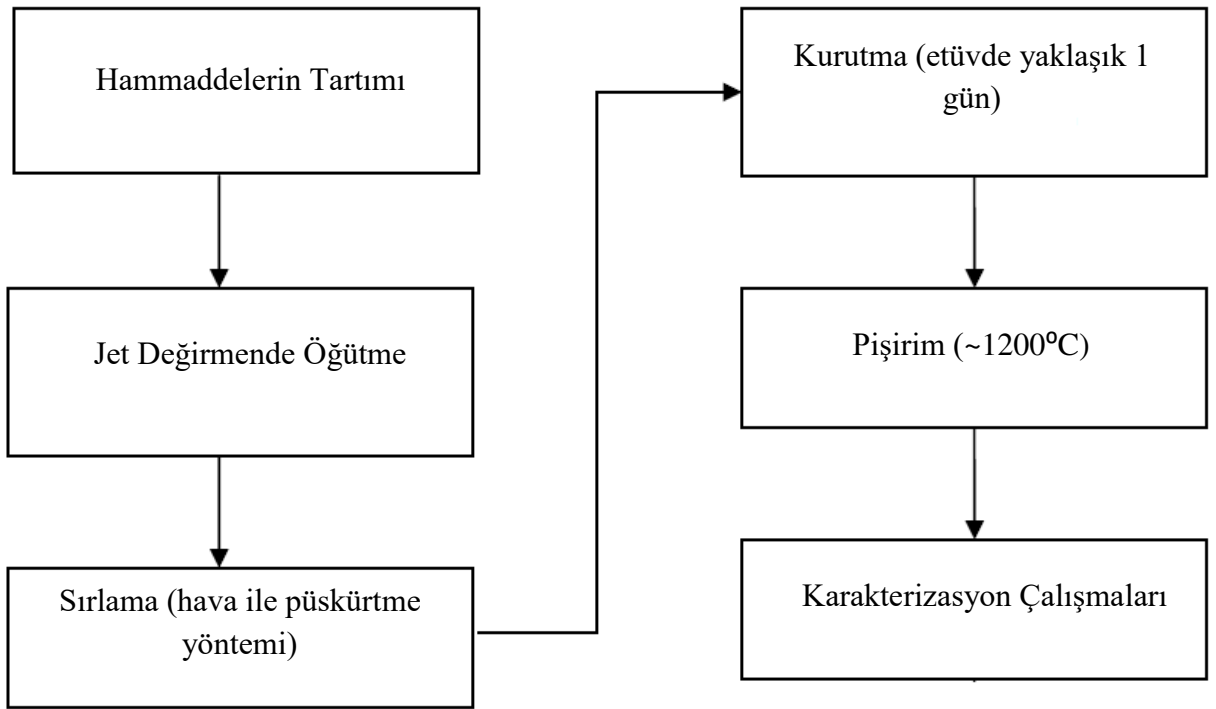
pişirir süresinin önemli olduğunun bilinmesi gerekir. Bünyede ne kadar fazla kristobalit oluşursa, bünyenin ısı genleşmesi ve ısı küçülmesi o kadar artar ve bundan dolayı çatlama eğilimi de fazla olur [49].

Soğutma sırasında sır az çok katı hale gelene kadar, giderek daha viskoz hale gelir. Bu durum, düşük sıcaklık veya gözenekli ürün sırları için 500-700⁰C (1022-1292 F) civarında ve yüksek sıcaklık sırları için 650-850⁰C (1202-1562 F) civarında gerçekleşir. Bu sıcaklık aralığının üstünde, sır ve bünye ara tabakasındaki küçülme farklılıklarından oluşan gerilimler sırn viskozitenin artması nedeniyle giderilir. Fakat bu aralığın altındaki sıcaklıklarda ise artık sırn çok katı hale geldiğinin göz önünde bulundurulması gerekir. Eğer seramik bünyenin reçetesi doğru oluşturulmuş ve yeterli bir ısı işlem uygulanmışsa, 573 ⁰C ve 225 ⁰C (1063 ve 437 F) sıcaklıklarda sırasıyla kuvars ve kristobalit dönüşümlerinden kaynaklanan ani küçülmeler sıra basma gerilimi uygular. Ürün fırından dışarı alınınca, bu gerilim daha sonra sır içerisinde kalır [49].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Sır Süspansiyonu Hazırlama

Özlü ve özsüz hammaddeler kullanılarak, belirli öğütme süreleriyle, istenilen katı miktarı, yoğunluk ve litre ağırlığı aralıklarında sır reçeteleri hazırlanmıştır. Toplamda farklı kompozisyona sahip olan dört farklı reçete hazırlanmış olup bu reçeteler kullanılarak sır yüzeyine etki eden parametreler araştırılmıştır. Hazırlanan ürünlerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.1. Sır hazırlama süreci

2.2. Sırlama ve Pişirim

Farklı kompozisyonlarda hazırlanan reçeteler için sır uygulaması pistole kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sırlama işlemi VC (vitreous china) bünyelere uygulanmıştır. Sırlanan ürünler kurutma amacıyla etüvde bir gün bekletildikten sonra pişirilmiştir. Sırlanan plakalar Protherm marka laboratuvar tipi fırınlarda pişirilmiştir. Tüm reçetelerde pişirim rejimi, 10 °C/dk ile ısıtma, tepe sıcaklığında (1210 °C) 30 dk bekleme ve yine 10 °C/dk soğutma periyodu ile tamamlanmıştır. Yüzey kalitesi uygun bulunan Seger-4 reçetesi aynı zamanda işletme koşullarında da pişirilmiştir.

Tablo 2.1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	ZrO ₂	ZnO	K.Z.
Kuvars	98,1207	0,93	-	0,2506	0,07	-	0,22	0,19	-	-	-	0,21
Na Feldspat	70,37	17,7	0,27	0,106	0,68	0,13	9,61	0,36	-	-	-	0,6
K Feldspat	71,63	17,1	0,04	0,58	0,15	0,15	4,68	4,59	-	-	-	0,72
Kaolen	48,67	36,27	0,36	1,03	0,196	0,1393	-	0,49	-	-	-	12,8
Kalsit	0,13	-	-	0,125	56,06	0,05	-	-	-	-	-	43,55
Dolomit	0,316	-	-	0,151	37,35	16,73	0,05	-	0,373	-	-	44,97
BaCO ₃	0,085	0,4465	-	0,186	0,099	-	0,818	-	91,6	-	-	6,128
Vollastonit	52,61	0,94	-	0,3	44,25	0,41	-	-	-	-	-	1,5
ZnO	0,211	0,116	-	0,196	-	-	-	-	-	-	98,99	0,394
Zirkon	33,31	0,69	-	0,22	0,07	-	-	-	-	63,51	-	0,07

2.3. Kullanılan Cihazlar ve Karakterizasyon Çalışmaları

2.3.1. Sır Süspansiyonu hazırlama sürecinde kullanılan cihazlar

Hammadde tartımları hassas terazilerde yapıldıktan sonra sırn süspansiyon haline getirilmesi için gerekli öğütme Gabrielli marka jet değirmenlerde yapılmıştır. Hazırlanan yarı mamullerin kurutulması Venticell marka laboratuvar tipi etüvlerde, pişirim işlemleri ise Protherm marka laboratuvar tipi fırında gerçekleştirilmiştir.

2.3.2. Fiziksel özellikler

Piknometre ile litre ağırlığı ölçümü: Piknometreler sır süspansiyonunun yoğunluklarını ya da litre başına ağırlıklarını belirlemeye yarar. Kullanılan yoğunluk kabı ya da piknometre paslanmaz çelik olarak 100 cc hacmindedir. Litre ağırlığı değeri, 100 cc'lik piknometre kabının darasını aldıktan sonra kabın içine sır süspansiyonunun eklenmesi, ardından hassas terazide tartımının yapılmasından sonra terazide okunan değerdir. Sırın belirli bir litre ağırlığı aralığında olması beklendiğinden her değirmen çıkışında litre ağırlığı ölçümü gerçekleştirilmiştir.

Tane Boyut Dağılımı Analizi: Tane boyut dağılımı incelemelerinde lazer difraksiyonu yöntemleri (Malvern Mastersizer 2000) kullanılarak ölçümler yapılmıştır. Kullanılan hammaddelerin ve sır süspansiyonlarının tane boyut dağılımı analizleri yapılmıştır. Seramik sağlık gereçlerinde sır süspansiyonun tane boyutu belli bir aralıkta olmalıdır. Uygun tane boyut dağılımını yakalamak amacıyla da her değirmen çıkışı tane boyut dağılımı analizi gerçekleştirilmiştir. İstenilen tane boyuta ve litre ağırlığına

ulaşıldığında sırlama aşamasına geçilmiştir. Süspansiyonun tane boyutu beklenenden az ise reçetenin tartımı ve öğütülmesi tekrar yapılmış, beklenenden fazla olduğunda ise öğütme süresi uzatılmış ve istenilen tane boyuta ulaşılmıştır. Tane boyut ve dağılımı ölçülen sır süspansiyonlarının $d(10)$, $d(50)$ ve $d(90)$ değerleri belirlenmiştir.

Renk Ölçümü: Sır yüzeyi renginin nicel değerini belirlemek için renk ölçüm cihazı kullanılır. Üç boyutlu renk ölçüm sistemlerinin ilki CIE sistemidir. CIE sisteminde bir numunenin rengi XYZ, Y_{xy} , $L^*a^*b^*$, $L^*C^*H^0$ parametreleri ile ifade edilir [50]. Çalışmalar kapsamında Konica Minolta marka CM-2300d model spektrofotometre kullanılmıştır. Kullanılan parametreler ise L^* , a^* , b^* parametreleridir. L^* yüzeyin beyazlık değerini, a^* pozitif yönde kırmızılık negatif yönde yeşillik değerini, b^* ise pozitif yönde sarılık negatif yönde de mavilik değerini temsil eder. Ölçümlerde referans yüzey cihazın beyaz kalibrasyon için kullanılan yüzeyidir. Buna göre ölçüm değerleri yorumlanmıştır.

Parlaklık Ölçümü: Parlaklık ölçümü, analiz edilecek objenin yüzeyine yansıtılan ışığın yoğunluk yüksekliğinin belirlenmesiyle yapılan ölçüm modudur. Yüzeyin parlaklığıyla ilgili olarak önceden belirlenmiş karşılaştırma değerleri esas alınır. Ölçüm cihazları ölçüm başlığı bu nedenle çeşitli geometrik açılara ayarlanmıştır (20° , 60° , 85°) ve bu açılarda yüzeye tutularak parlaklık ölçüm cihazları ölçüm skalasındaki parlaklık değeri bulunur. Parlaklık ölçümü için Minolta marka Multi Gloss 268 model cihaz kullanılmıştır. Mat yüzeyler için 85° , yarı mat yüzeylerde 60° parametresi daha uygunken, çok parlak yüzeyler için 20° daha uygun bir parametredir. Sağlık gereçleri yüzeyi opak yüzeye sahip olduğu için sonuçları yorumlarken 60° parametresi daha uygundur, fakat bazı yüzeylerde opaklaştırıcı olarak zirkonun azaltılması yüzeyleri daha transparan hale getireceği bu da yüzey parlaklığının daha fazla olmasını gerektirdiğinden sonuçlarda 20° parametresi de kullanılmıştır.

Yüzey Pürüzlülük Ölçümü: Yüzey pürüzlülüğünün nicel değerini belirlemek için yüzeye değen bir uca sahip cihazlar kullanılır. İğnemsiz ve belli bir açığa sahip olan uç, mekanik olarak sabit bir hızda belli bir yüzeyin üzerinde ileri geri hareket ederek yüzeyi tatar. Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri Mahr Marka MarSurf M 300 + RD18 model cihazla gerçekleştirilmiştir. Cihazın ucundaki prob 5,6 mm uzunluğundaki bölgenin üzerinde gidip gelerek pürüzlülük profili çıkarır. Yüzey pürüzlülüğü ölçümü yapılırken üç parametre dikkate alınmıştır; bunlardan ilki ortalama pürüzlülük değeri olan R_a profildeki

tüm uzunluk boyunca alınan ortalama değerlerdir. Derinliğin ölçüldüğü ortalama pürüzlülük değeri olan ikinci değer R_z ise beş farklı bölgeden ölçülen beş adet z_i değerinin ortalama değeridir, alınan son değer maksimum derinliğe sahip yüzey pürüzlülük değeri olan R_{max} , profildeki l uzunluğunda ölçülen en yüksek beş adet z_i değerlerini verir. Ölçüm esnasında taranan alan çok küçük olduğu için ölçümler yüzeyin dört farklı bölgesinden alınmış olup dört ölçümün ortalama değeri yüzey pürüzlülüğü değeri olarak kabul edilmiştir.

2.3.3. Kimyasal analiz

Hammaddelerin kimyasal kompozisyonlarının belirlenmesinde X-ışınları floresans spektroskopisi yöntemi (XRF) kullanılmıştır. Analizi yapılacak olan numunelerin ateş zaiyatları belirlendikten sonra platin krozelerde lityumhekzaborat ilavesi ile eritiş yapılmış ve kimyasal bileşenleri Rikagu marka ZSX Primus model XRF cihazı ile belirlenmiştir.

2.3.4. Termal analiz

Isı Mikroskobu: Isı mikroskobu analizi numunelerin erime davranışını belirlemek amacıyla yapılır. Analizler Misura 3.32 marka ODT-HSM model cihazda gerçekleştirilmiştir. Ölçümler için kurutulmuş sıvı süspansiyonundan 2 mm çapında 3 mm yüksekliğinde silindirik numuneler hazırlanılır. Belirlenen reçetelerin istenen ısıtma hızı ve süresinde sinterlenme, yumuşama, küre, yarı küre ve erime sıcaklıkları belirlenmiştir.

2.3.5. Mineralojik ve faz analizi

Hammaddelerin mineralojik, sırlı pişmiş bünyelerin faz analizinin gerçekleştirilmesinde X-ışınları kırınım yöntemi (XRD) kullanılmıştır. Analizler Rigaku marka Miniflex 600 model XRD cihazında Cu tüpüne 40 kV gerilim ve 15 mA akım uygulanarak elde edilen Cu $K\alpha$ monokromatik ışınımı ($\lambda=1,54046\text{\AA}$) ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler 2 °C/dk tarama hızında ve 0,02 tarama kademesinde 5-70 derece arasında taramaya tabi tutulmuştur. Analiz edilecek toz numuneler agat havanda toz haline getirildikten sonra, pişmiş numuneler ise küçük kesitler haline getirilerek özel numune tutucu üzerine yerleştirilmiştir. Farklı açı ve şiddetlerde açığa çıkan piklere karşılık gelen kristal kafesi ve düzlemler arası mesafe değeri söz konusu olan kristallere ait standart değerleri ile karşılaştırılarak mikro yapıda gelişmiş mevcut kristal fazların belirlenmesi gerçekleştirilmiştir.

2.3.6. Mikroyapı analizi

Denemeler sonucunda elde edilen numunelerin mikro yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Numunelerin yüzeylerinin bozulmaması için parlatma yerine, elektriksel iletkenlik sağlamak için altın-palladyum kaplama yapılmıştır. Hazırlanan numuneler Zeiss Supra marka taramalı elektron mikroskobu ile (SEM) geri saçılımlı elektron detektörü kullanılarak 20 kV’de incelenmiştir.

Çalışmalarda sırn beyazlık, parlaklık ve pürüzlülük değerleri sağlık gereçleri üretiminde çok önemli olduğu için bu değerler uygun ise diğer karakterizasyon işlemleri (mineralojik, mikro yapı ve sinterleme davranışı) uygulanmıştır.



3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Hammadde Çalışmaları

Farklı hammaddelerin etkisi görmek amacıyla belirlenen standart reçetenin Seger formülünde kuvars ve feldspat oranları değiştirilerek farklı reçeteler hazırlanmıştır. Ayrıca farklı olarak kalsitin karbonat içeriğinin, sır yüzeyini gaz çıkışlarından dolayı olumsuz etkilemesi nedeniyle yerine vollastonit kullanılmıştır. Bu nedenle Seger 1, Seger 2 Seger 3, Seger 4, numunelerinde vollastonit kullanılmıştır. Ancak Seger 1 reçetesinin yüzeyinde matlık tespit edildiği için ölçümlerin devamı bu reçete için gerçekleştirilmemiştir.

Tablo 3.1. Hammadde çalışmalarında kullanılan reçetelerin Seger formülasyonu

Numune Adı/Oksitler	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZrO ₂	ZnO
Std Reçete	0,24	2,94	0,10	0,02	0,82	0,05	0,12	0,03
Seger 1	0,42	4,31	0,20	0,01	0,78	0,01	0,22	0,10
Seger 2	0,41	4,29	0,19	0,01	0,79	0,02	0,21	0,15
Seger 3	0,42	4,31	0,20	0,01	0,78	0,01	0,22	0,10
Seger 4	0,39	4,51	0,23	0,01	0,75	0,01	0,22	0,10

Renk ve parlaklık ölçümleri

Tablo 3.2 Reçetelerin renk ölçümleri

Numune Adı	L*	a*	b*
Std Reçete	89,61	0,14	2,16
Seger 2	92,69	-0,59	3,06
Seger 3	90,85	-0,15	3,00
Seger 4	91,00	-0,10	2,67

Tablo 3. 3. Kullanılan reçetelerin parlaklık  l  mleri

Numune Adı	20�	60�
Std Reçete	32,7	77,2
Sege 2	21,0	92,0
Sege 3	74,1	87,2
Sege 4	72,1	88,1

Yüzey pürüzlülüğü  l  mleri

Tablo 3.4. Reçetelerin yüzey pürüzlülüğü  l  mleri

Numune Adı	Ra	Rz	Rmax
Std Reçete	0,184	0,989	1,266
Sege 2	0,091	0,516	0,624
Sege 3	0,202	1,13	1,62
Sege 4	0,103	0,647	1,01

Mazura ve Levitskii'nin yapt   çalışmada, vollastonitin sır içerisinde ergitici olarak kullanılmasının sır yüzeyine olumlu etkileri olduğu vurgulanmaktadır. Vollastonit miktarının belirli bir noktaya kadar artmasıyla opaklı ın arttığı fakat belirli bir değerden sonra düştüğü görülmektedir. Beyazlı ın % 10 vollastonit ilavesine kadar arttığı, bu değerden sonra azaldığı gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmada da sırların renk değerlerine bakıldığında vollastonitin ilave edilmesiyle renk ölçümünde beyazlık değerinin arttığı görülmüştür. Ayrıca, termal genleşme katsayısının vollastonit ilavesi ile arttığı fakat termal genleşme katsayısının diğer parametrelere de (kuvars miktarı, por miktarı, toprak alkali miktarı gibi) ba lı olduğu belirtilmektedir [53]

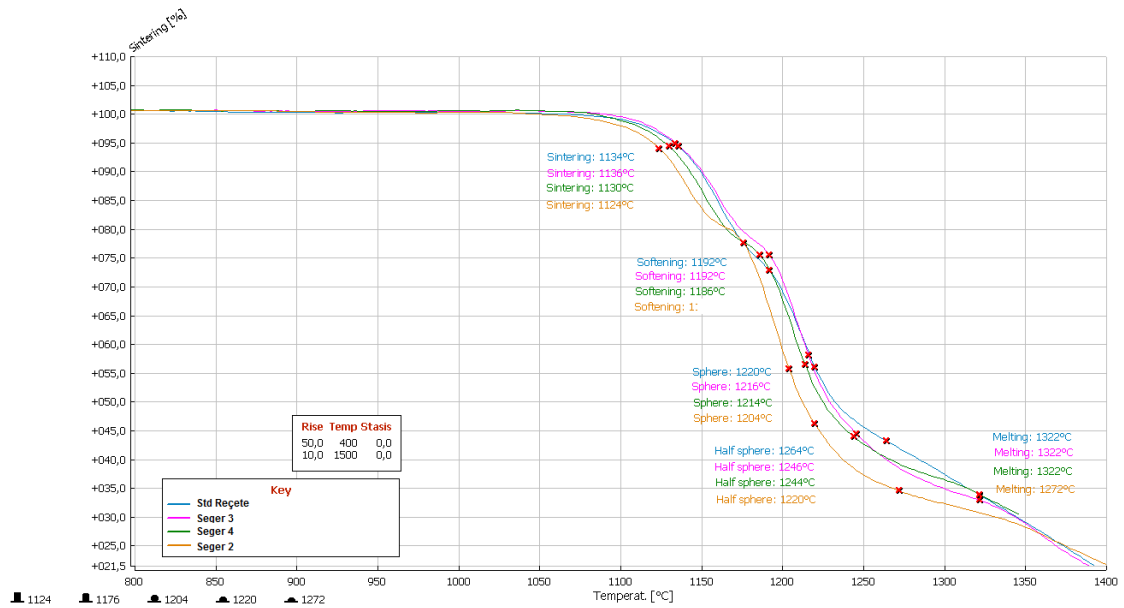
Sege kodlu reçeteler ve Std Reçeteyi kıyaslad  ımızda, parlaklı ın da Std Reçete'de daha düşük olduğunu gözlemlemektedir. Bunun nedeni Sege formülasyonlarında da belirtildiği üzere, reçeteler arasındaki SiO₂ farkıdır. SiO₂'nin sır yapısında fazla olması, pişirim sürecinde camsı fazda daha çok SiO₂'nin çözünmesine neden olmaktadır. Görüldüğü  zere, Sege formülasyonunda Std Reçetede ki SiO₂ oranı 2,90 civarıyken,

Sejer kodlu reçetelerde 4,3 - 4,5 civarındadır. Bu da, parlaklık ölçümlerinde Seger kodlu reçetelerin Std Reçete'den daha iyi parlaklığa sahip olmasını doğrulamaktadır.

CaO kaynağı olarak vollastonitin kullanılması yüzeyde oluşacak pinhol hatasını engellemede etkili bir yöntem olarak düşünülmektedir. Buna ek olarak, vollastonitin % 30' un üzerinde kullanılmasıyla da mat yüzeyler elde edilmektedir [53].

Hammadde çalışmaları- ısı mikroskobu ile erime davranışının belirlenmesi

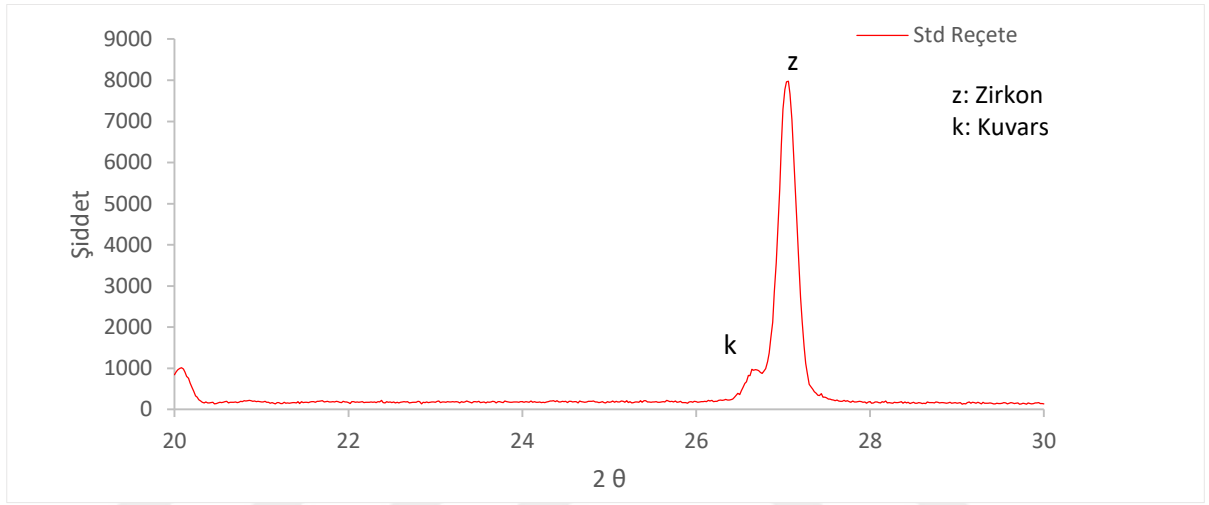
Şekil 3.1'de farklı kompozisyona ait sırların erime eğrileri sunulmuştur. Burada temel fark, Std Reçete'nin Seger kodlu reçetelere göre daha erken erime davranışı göstermesidir. Bunun nedeni ise sejer kodlu reçetelerin Na₂O oranlarının Std Reçete'ye göre yaklaşık iki katı olmasıdır. Sodyum feldspat sır yapısında ergitici olarak kullanılmaktadır. Literatürde belirtildiği üzere, sodyum alkali grubu bir elementtir ve Na₂O en ergitici oksittir, 900-1300°C arası etkisinin en fazla olduğu sıcaklık aralığıdır. Ayrıca Na₂O, K₂O'ya göre daha etkili bir ergiticidir, ancak etkileri benzerdir [54].



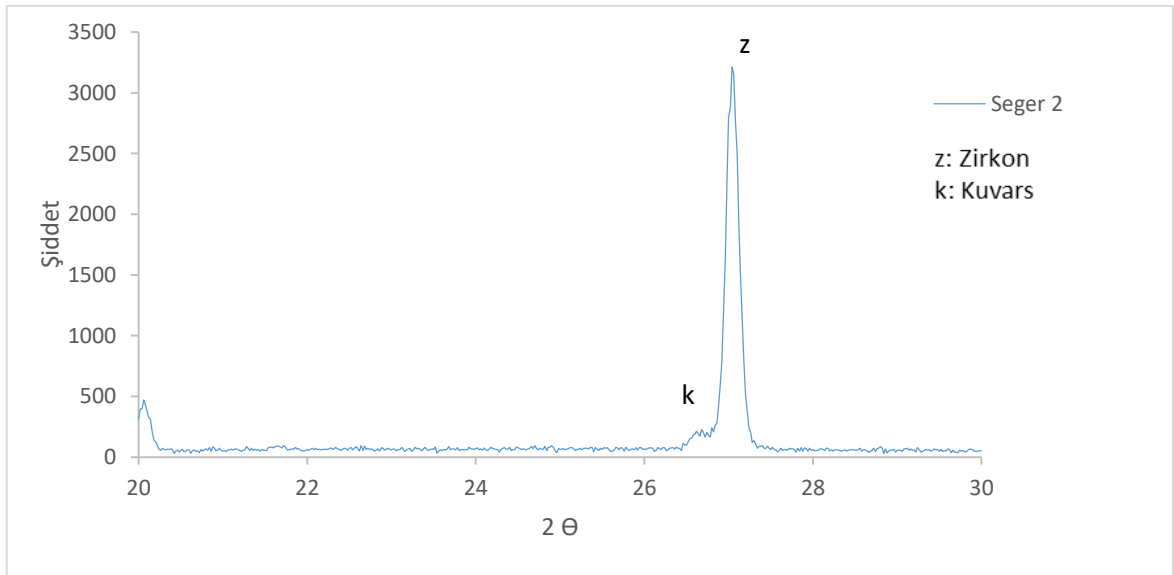
Şekil 3.1. Hammadde çalışmalarıyla hazırlanan ürünlerin erime davranışları

Hammadde çalışmaları- mineralojik ve faz analizleri

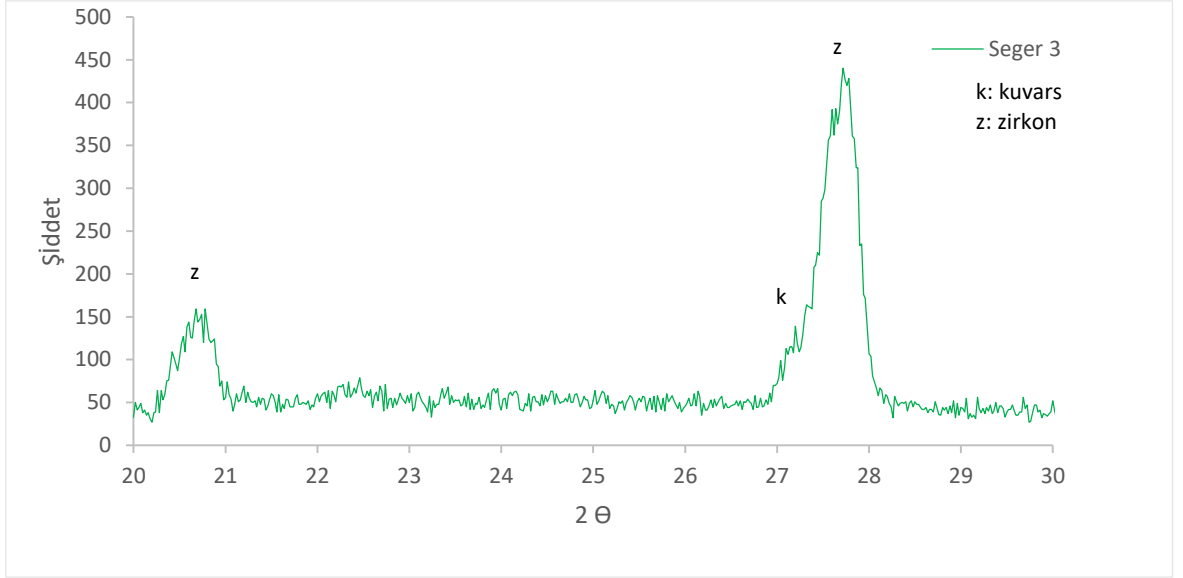
Şekil 3.2, 3.3, 3.4 ve 3.5’de reçetelerin mineralojik analizleri sunulmuştur. Opak sırlarda, pişirim sonrası beklenen kristal fazlar çoğunlukla zirkonların oluşturduğu kristallerdir. Buna ek olarak sır yapısında kalıntı kuvarslar da bulunabilmektedir. Çalışmada, zirkon ve kuvars kristalleri beraber tespit edilmiştir. Burada kuvars piklerinin yetersiz öğünmenin de bir sonucu olabileceği düşünülmektedir. Bu sebeple, sır tane boyutu da, nihai özelliklerde önemli bir parametredir.



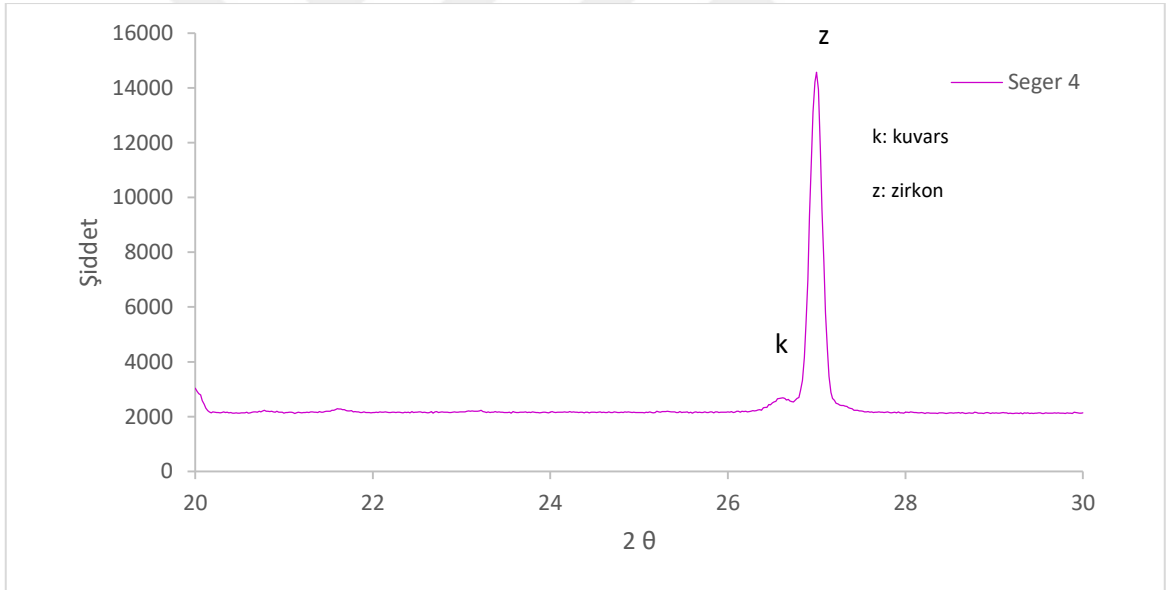
Şekil 3.2. Std Reçetenin XRD grafiği



Şekil 3.3. Seger 2 reçetesinin XRD grafiği



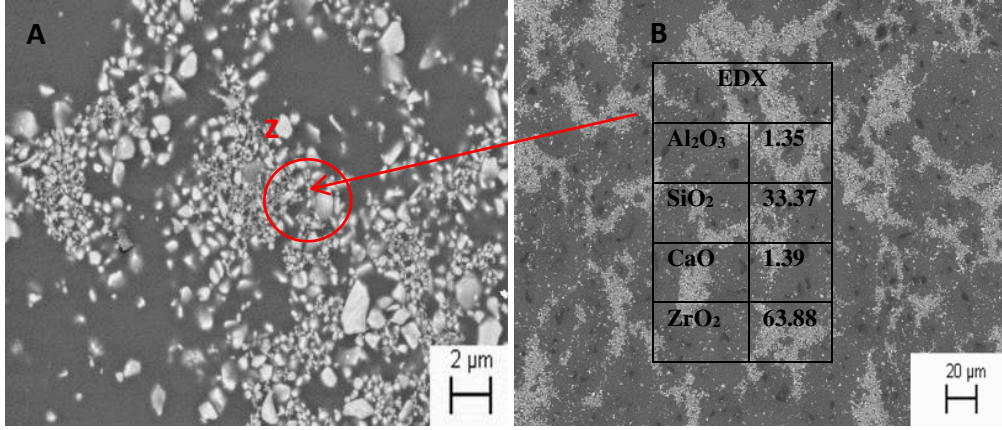
Şekil 3.4. Seger 3 reçetesinin XRD grafiği



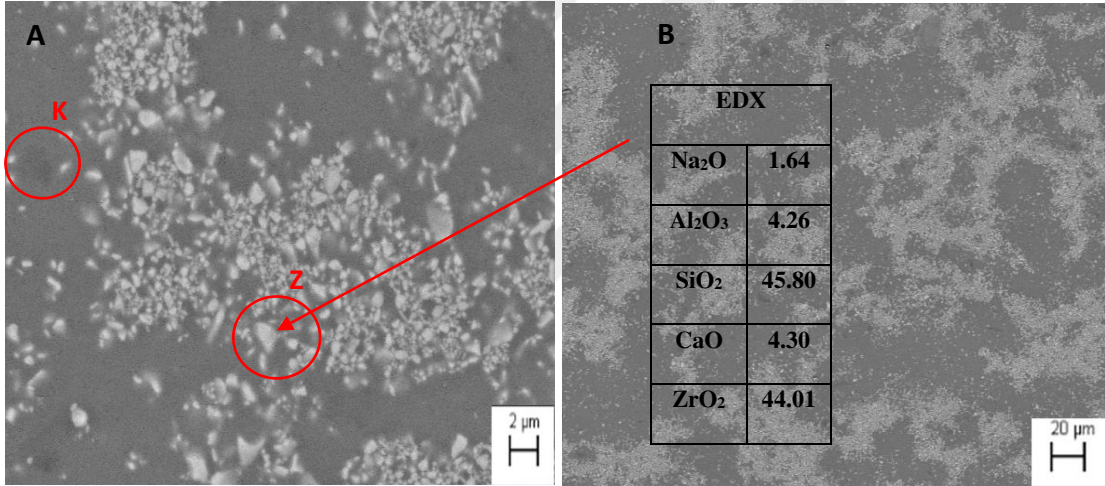
Şekil 3.5. Seger 4 reçetesinin XRD grafiği

Hammadde çalışmaları-mikroyapı analizi

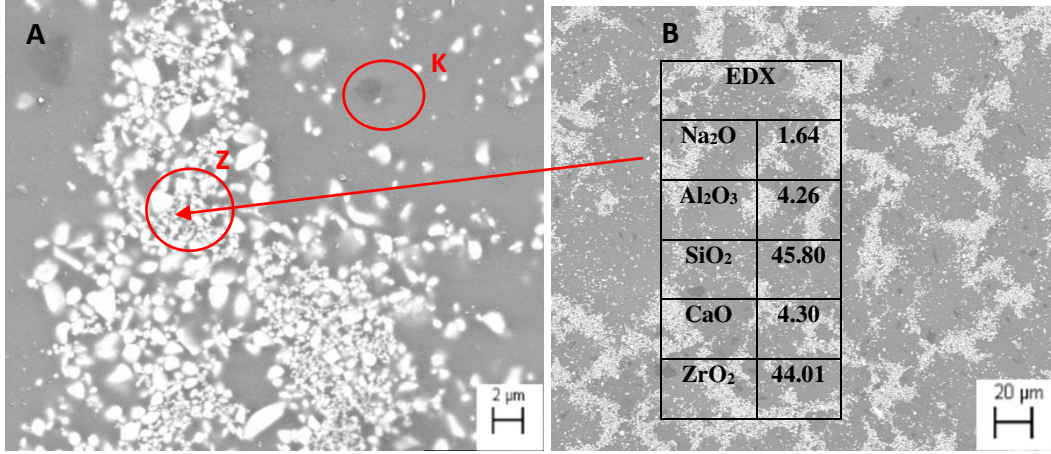
Sağlık gereçleri sırlarında yüksek kalite demek beyazlık ve opaklığın yüksek derecede olması, homojen dağılan kristallerin olması ve bu kristallerin pürüzlü bir yüzey yaratmaması için büyük boyutta olmaması demektir. Sırın ergime davranışı kristallenmede önemli rol oynamaktadır. Farklı hammaddelerin sinterleme sırasında oluşturduğu bağlar sıran fiziksel özelliklerini ve mekanik özelliklerini belirlemektedir



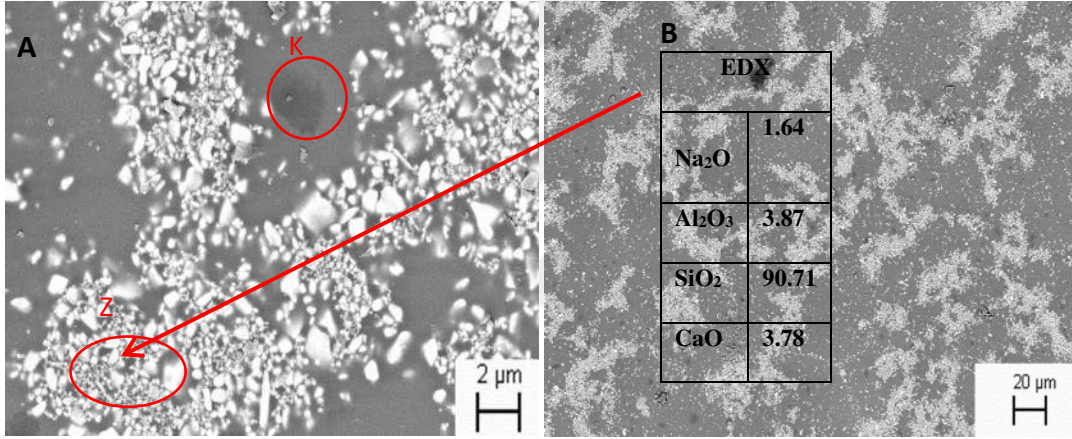
Şekil 3.6. Std Reçetenin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmeye alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon)



Şekil 3.7. Seger 2 reçetesinin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmeye alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon, K: Kuvars)



Şekil 3.8. Seger 3 reçetesinin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon, K: Kuvars)



Şekil 3.9. Seger 4 reçetesinin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon, K: Kuvars)

Mazura ve Levitskii çalışmalarında, vollastonitin fritli sırlarda frit yerine kullanılarak düşük ergimeli sırlar için kullanılabildiğini göstermiştir. Frit içermeyen sırlarda sır yüzeyinin kalitesini arttırdığı yapılan çalışmalarda vurgulanmıştır [53].

Zirkon miktarı sabit tutulduğunda farklı oranlarda kalsit ilavesiyle yapılan çalışmalarda viskozite CaO miktarının artmasıyla düşmektedir. Ca-O bağları Si-O bağlarından oldukça zayıf bağlardır ve CaO yüksek sıcaklık aralıklarında eriyiğin viskozitesini düşük sıcaklıklara nazaran daha çok düşürür. Taneciklerin mobilitesi yüksek sıcaklıklarda daha fazladır ve kristalizasyon kararsızdır. Soğutma sırasında kristaller büyümeye devam eder. Opaklıktan sorumlu zirkon kristalleri soğuma sırasında oluşur. Kristalizasyon sıcaklığında eriyik fazın viskozitesinin düşmesiyle yüzey kristalizasyonu

olan hacimsel kristalizasyon oluşur. $\text{CaO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ komponentlerinden oluşan kristaller ($\text{Ca}_2\text{ZrSiO}_4\text{O}_{12}$) 1400°C 'de oluşmaktadır. Kristaller eşkenar dörtgen şeklinde olup kırınım indeksleri ($n= 1.658$) düşüktür. İlave edilen fazların miktarına ve hammadde türüne göre bu kristaller $1180\text{-}1200^\circ\text{C}$ 'de ötektik oluşturmasıyla erken sıcaklıklara çekilebilir. Sırdaki opaklığın derecesi sadece opaklaştırıcı hammaddenin miktarına değil aynı zamanda bu opaklaştırıcı kristallerin boyutuna da bağlıdır [53].

Sağlık gereçleri sır yüzeylerinde, tane boyutun yüzey özelliklerinde etkisi oldukça önemli iken, kimyasal kompozisyonun etkisi daha fazladır. Kullanılan kimyasal kompozisyona göre ısı rejimin ayarlanması sırnın hatasız olgunlaşması açısından çok fazla önem teşkil etmektedir. Dolayısıyla sırda karbonat içeriği fazla olan ve plastik hammaddesi fazla olan kompozisyonlar seçildiğinde hava boşluklarının kalmaması için sinterleme rejimi iyi ayarlanmalıdır. Aksi takdirde çok fazla yüzey hataları ile karşılaşılma olasılığı vardır. Uygun olan sır kompozisyonunun sırnın gaz çıkışlarına müsaade edecek kadar viskozitesinin düşük olması, fakat sırda akma yaratmayacak kadar yüksek olması gerekir.

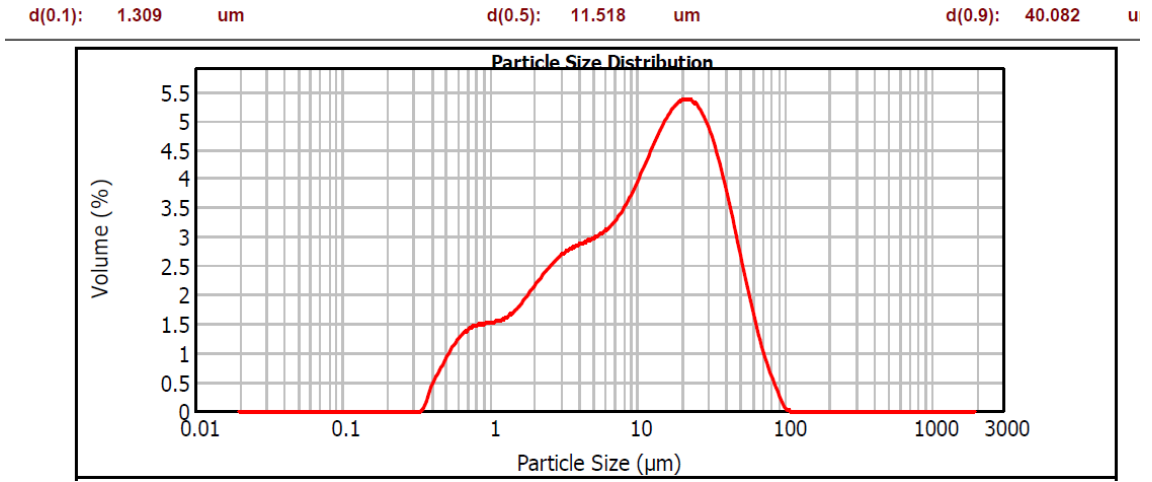
3.2. Tane boyut dağılımının (PSD) sır yüzeyine etkisi

Tane boyut dağılımı ölçümleri lazer kırınım tekniği ile ölçüm alan tane boyut cihazıyla (Mastersizer 2000, Malvern Instruments) ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, Std Reçete ve Seger 4 Reçetelerinin tane boyut dağılımı değişiminin sır yüzeyine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, Std Reçete içeriğindeki kuvars tane boyutunun da sır yüzeyine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar tane boyut dağılımın kritik olduğu ölçümler ve tüm ölçümler iki başlık altında aşağıda tablo halinde sunulmuştur.

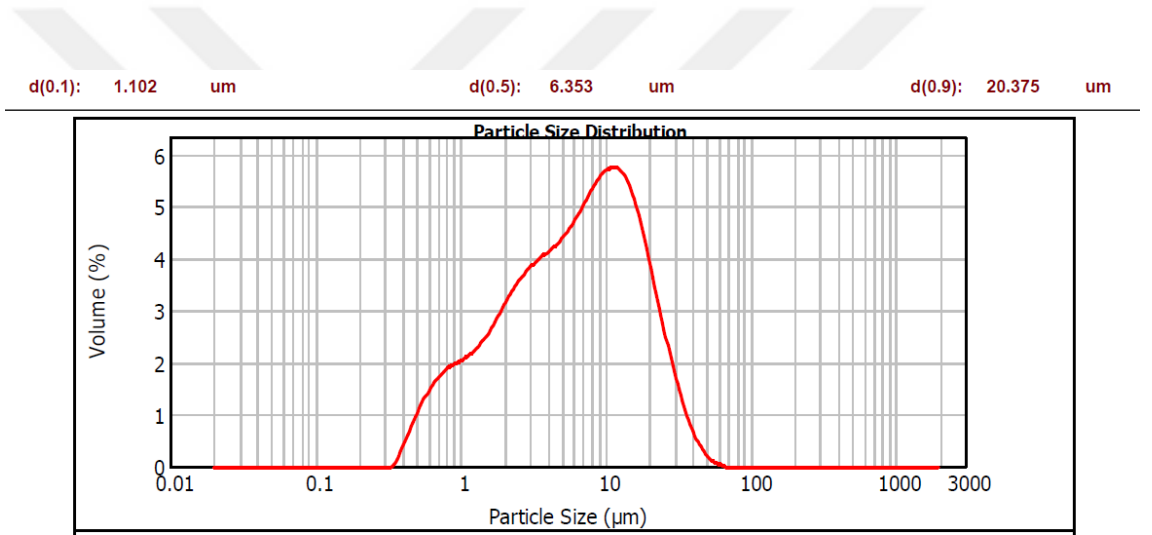
Daha önce yapılmış çalışmalar sonucunda [36,37,52] sır tane boyutunun azaltılması sırnın viskozitesini azaltır, bu da gazların daha kolay çıkışına, daha parlak görünüme ve daha pürüzsüz bir yüzeyin gelişmesine olanak sağlar. Ancak çok ince tanelerin olması da plastiklik ve küçülmeyi arttıracığından pişirim esnasında çatlama gibi hatalar meydana gelebilir. Bu sebeplerden dolayı sır süspansiyonu için optimum tane boyut dağılımını bulmak büyük önem taşır.

Std reçete ile tane boyut dağılımı çalışmaları

Şekil 3.10 ve 3.11'de Std Reçete'ye ait iki farklı boyuttaki tane boyut dağılım eğrileri sunulmuştur.



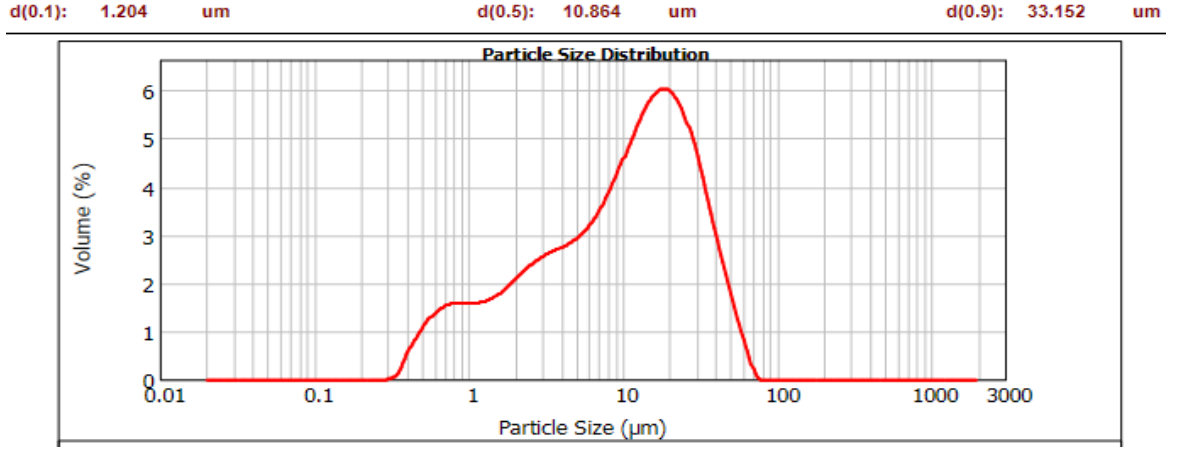
Şekil 3.10. Kaba taneli Std Reçete sırsüspansiyonunun tane boyut dağılımı



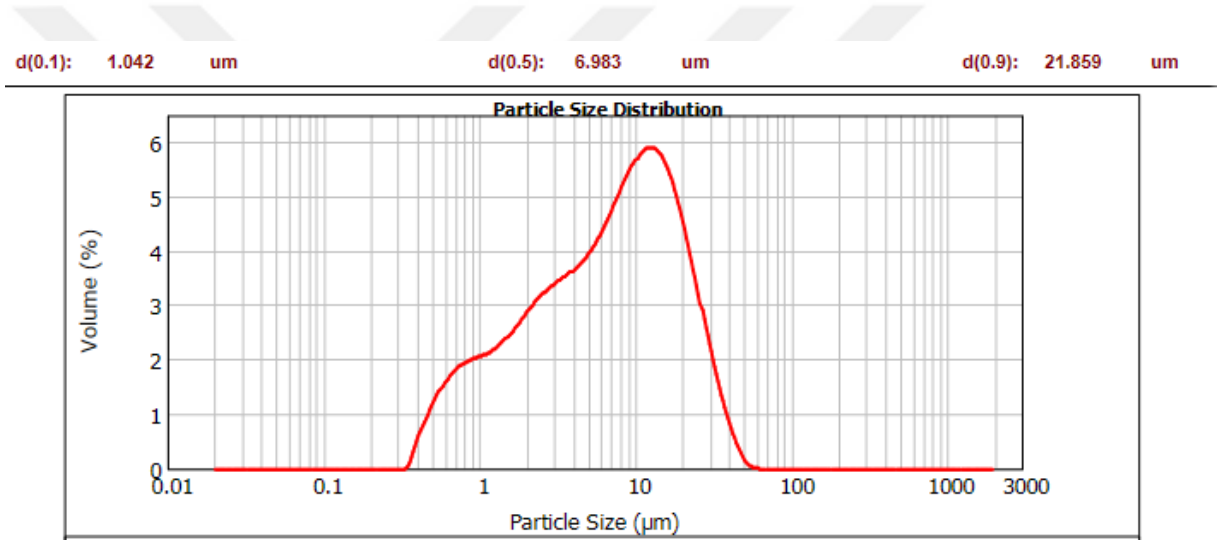
Şekil 3.11. İnce taneli Std Reçete sırsüspansiyonunun tane boyut dağılımı

Seğer 4 reçetesi ile yapılan tane boyut dağılımı çalışmaları

Şekil 3.12 ve 3.13’de Seğer 4 kodlu reçeteye ait iki farklı boyuttaki tane boyut dağılım eğrileri sunulmuştur.



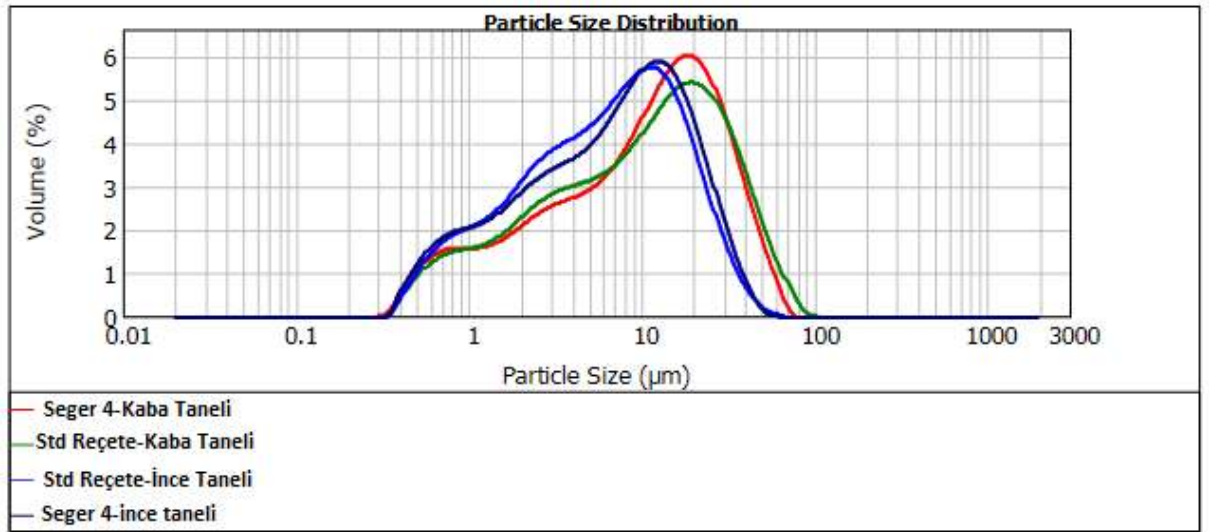
Şekil 3.12. Kaba taneli Seger 4 sır süspansiyonunun tane boyut dağılımı



Şekil 3.13. İnce taneli Seger 4 sır süspansiyonunun tane boyut dağılımı

Std Reçete ve Seger 4 reçetelerinin tane boyut dağılımı eğrileri

Şekil 3.14'te Std Reçete ve Seger 4 kodlu reçeteye ait iki farklı boyuttaki tane boyut dağılımı eğrileri sunulmuştur. İnce tane boyut dağılımı 6µm civarı iken, kaba tane boyut dağılımı 11µm civarında tutulmuştur. D10, D50, D90 değerleri Tablo 3.6' da sunulmuştur.



Şekil 3.14. Tane boyut çalışmasında kullanılan sırların tane boyut dağılımı grafikleri

Tablo 3.5. Std Reçete ve Seger 4 tane boyut dağılımı verileri

Numune Adı	D _{0.1} (μm)	D _{0.5} (μm)	D _{0.9} (μm)
Std Reçete-kaba taneli	1.339	11.518	40.082
Std Reçete-ince taneli	1.102	6.355	20.375
Seger 4-kaba taneli	1.204	10.824	33.52
Seger 4-ince taneli	1.04	6.983	21.859

Std Reçete ve Seger 4 reçetelerinin renk ve parlaklık ölçümleri

Tablo 3.6. Std Reçete ve Seger 4'ün renk ölçümü

Numune Adı	L*	a*	b*
Std Reçete-kaba taneli	86,53	0,39	3,22
Std Reçete-ince taneli	88,69	0,32	2,48
Seger 4-kaba taneli	89,30	-0,02	2,78
Seger 4-ince taneli	89,95	-0,08	2,29

Tablo 3.7. *Std Reçete ve Seger 4'ün parlaklık ölçümü*

Numune adı	20°	60°
Std Reçete-kaba taneli	48,7	79,4
Std Reçete-ince taneli	78,8	89,6
Seger 4-kaba taneli	30,2	79,2
Seger 4-ince taneli	72,1	88,1

Std Reçete ve Seger 4 reçetelerinin yüzey pürüzlülük ölçümü

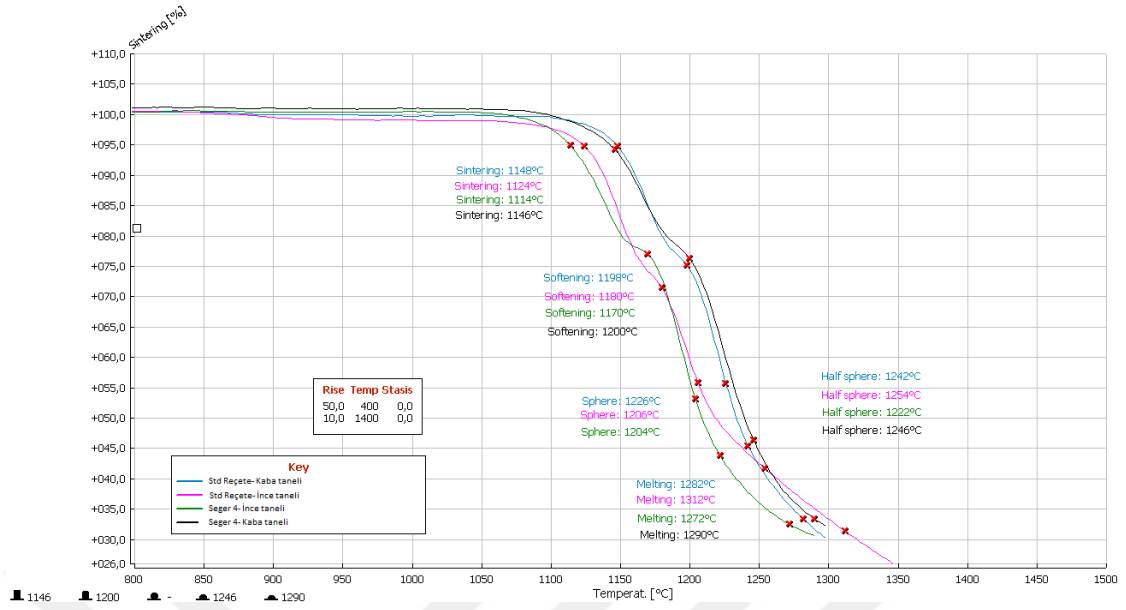
Tablo 3.8. *Std Reçete ve Seger 4'ün yüzey pürüzlülük ölçümü*

Numune Adı	Ra(μm)	Rz(μm)	Rmax(μm)
Std Reçete-kaba taneli	0,294	1,51	2,03
Std Reçete-ince taneli	0,121	0,688	0,849
Seger 4-kaba taneli	0,273	1,57	2,23
Seger 4-ince taneli	0,093	0,550	0,688

Seramik sağlık gereçleri sırlarının tane boyut değerleri öğütme süreci ile değiştirilir. Öğütme süresinin arttırılması ile sırn tane boyut aralığı daralmakta ve ortalama tane boyut değeri düşmektedir. Sırların tane boyut dağılımlarına göre renk, pürüzlülük ve parlaklık değerlerine bakıldığında sır tane boyutunun artmasıyla pürüzlülük değerlerinin arttığı, beyazlık özelliğinin kompozisyona bağlı olduğu görülmektedir. Tane boyut değeri arttıkça parlaklığın azaldığı, azaldıkça parlaklığın arttığı gözlemlenmiştir.

Tane boyut çalışmaları- Isı mikroskobu ile erime davranışının belirlenmesi

Şekil 3.15'de sırların ısı mikroskobunda erime davranışını göstermektedir. Beş adet karakteristik nokta, sinterleme, yumuşama, küre, yarı küre ve erime noktası gibi, bu ölçümden elde edilmektedir.



Şekil 3.15. Farklı tane boyut dağılımına sahip sırların erime davranışları

Sinterleme sıcaklığı eğride ilk düşmenin gözlemlendiği noktadır ve feldspat, dolomit, kalsit, gibi ergitici hammaddeler tarafından kontrol edilmektedir. Sinterleme sıcaklığının bitiminde başlayan yumuşama noktasında, ilk platonun olduğu bölge, numune erimeden önce plastik davranış gösterdiği maksimum küçülmenin yaşandığı bölgedir. Bu nedenle bu bölgeye yumuşama noktası denir. Yumuşama sıcaklığının arkasından küre ve yarı küre sıcaklığı gelmektedir. Ölçümde koyulan silindir şeklindeki numunenin kenarlarının yuvarlaklaştığı ve yüksekliğinin % 80'lere düştüğü bölgedir. Bu bölgede katı ve sıvı fazlar yapıda birlikte yer alır. Gazlar bu bölgede hapsolür ve dolayısıyla kolayca çıkamaz. Numune yüksekliği % 50'lere düştüğünde tamamen katıların eridiği düşünülmektedir. Bu noktaya da yarı küre sıcaklığı denilmektedir.

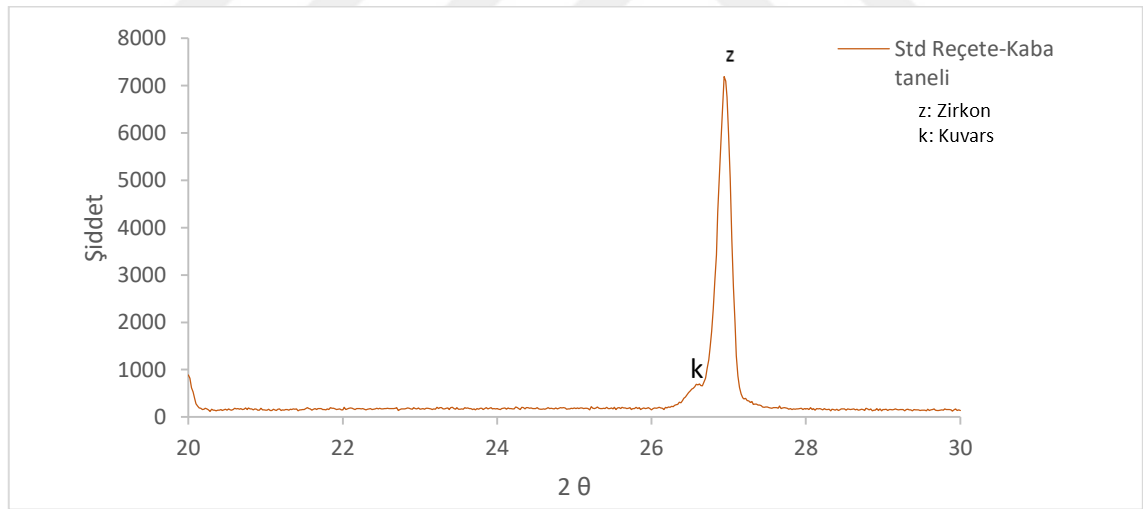
Farklı tane boyut aralığında olan sırların sinterleme davranışlarına bakıldığında, küre sıcaklığının üzerinde sıvı fazın olduğu bilinmektedir ve feldspatın erimesiyle kuvarsın çözünmeye başladığı düşünülmektedir. Öğütme süresinin artmasıyla ve tane boyutun düşmesiyle sıvı fazın arttığı düşünüldüğünde temas açısının artması beklenmektedir. Eğriden de görüldüğü üzere, kaba taneli ile ince taneli sırların karşılaştırılmasında kaba taneli sırların daha yüksek sıcaklıkta sinterlenmeye başladığı görülmektedir. Küre ve yarı küre sıcaklıkları arasında feldspat ergitici etkisini göstermesi, oluşan sırların eriyiğinde kuvarsın çözünmesi beklendiği için iri tane boyutlu numunede bu

değer daha yüksek sıcaklıktadır. Daha ince tane boyutlarda sır yapısında daha fazla hava hapsedildiği için yüzey özelliklerini olumsuz etkilemektedir.

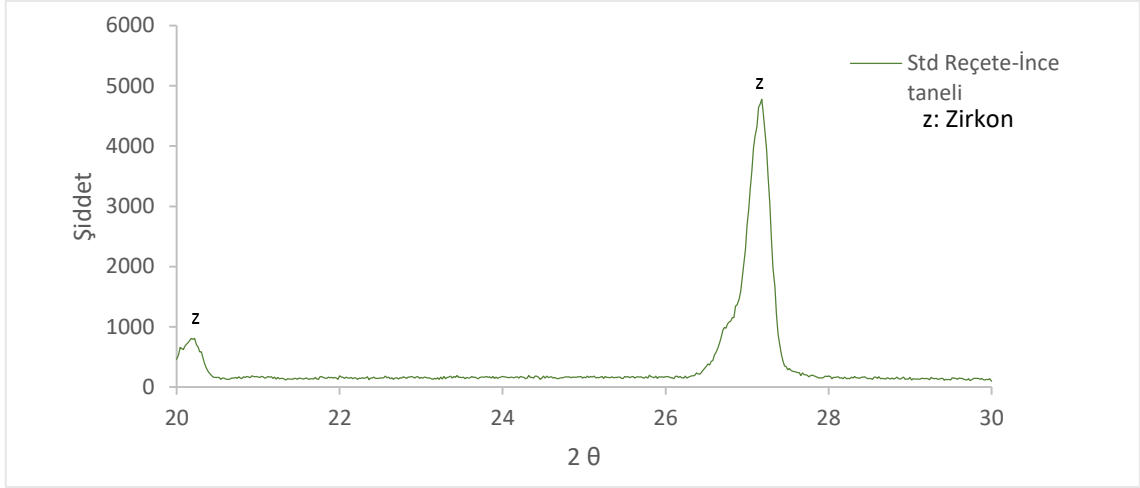
Sırın tane boyutunun belli bir noktaya kadar düşürülmesinin sırın yüzey özelliklerini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Sıra ilave edilen zirkon tane boyutunun diğer hammaddelere göre daha ince olmasından dolayı öğütmede etkisi olmadığı düşünülmektedir. Dolayısıyla zirkonun tane boyutunun düşmesi gerçekleştiği durumda sırda, zirkon topaklanmasından dolayı yüzey pürüzlülüğünün artması beklenebilir.

Std Reçete ve Seger 4 reçetelerinin mineralojik analizi

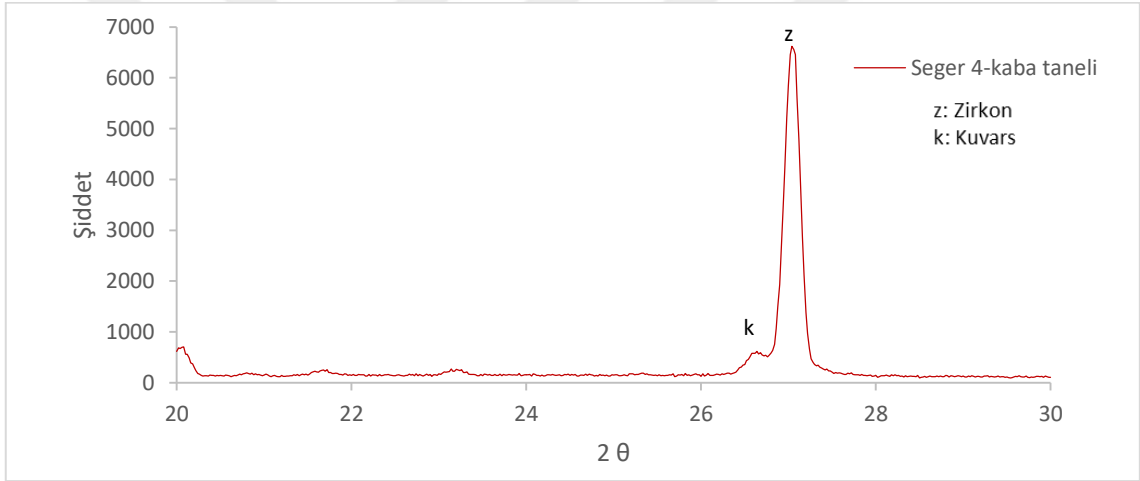
Şekil 3.16, 3.17, 3.18 ve 3.19’da reçetelerin mineralojik analizleri sunulmuştur. Şekil 3.20’de ise Std ve Seger 4 kodlu reçetenin çakıştırılmış XRD analizleri bulunmaktadır. Burada, tane boyut dağılımın, pişirim sonrası kristalizasyonu nasıl etkilediği araştırılmıştır.



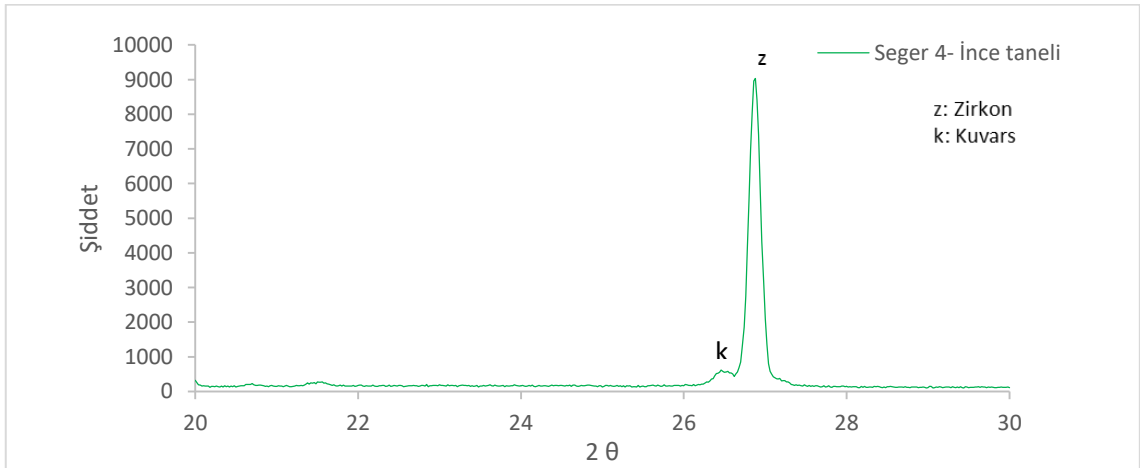
Şekil 3.16. Std Reçete-kaba taneli denemenin XRD grafiği



Şekil 3.17. Std Reçete-ince taneli denemenin XRD grafiği

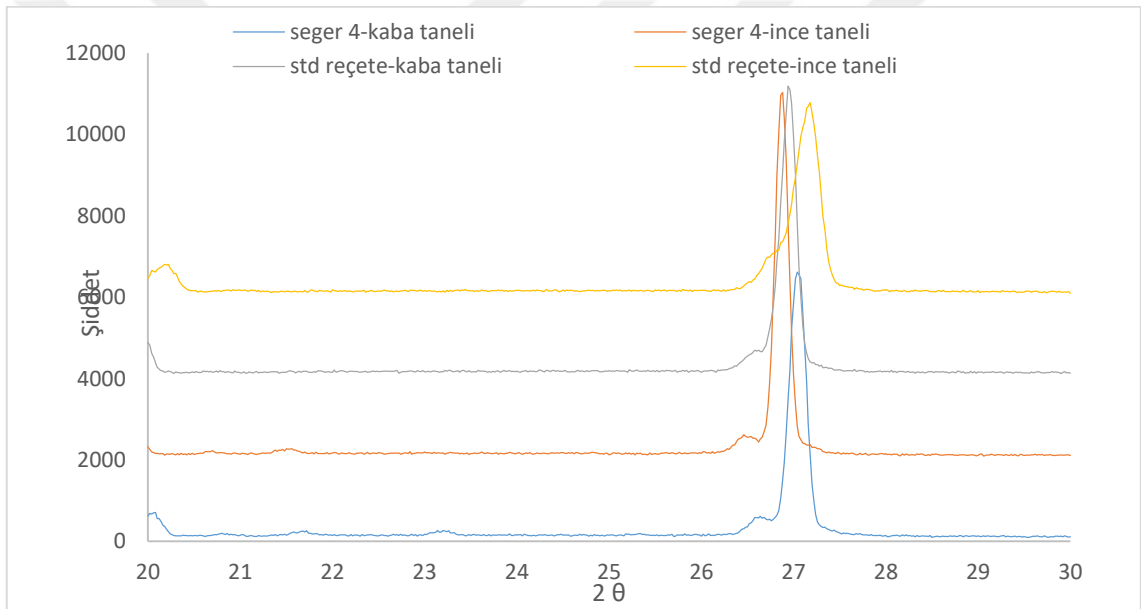


Şekil 3.18. Seger 4-kaba taneli denemenin XRD analizi



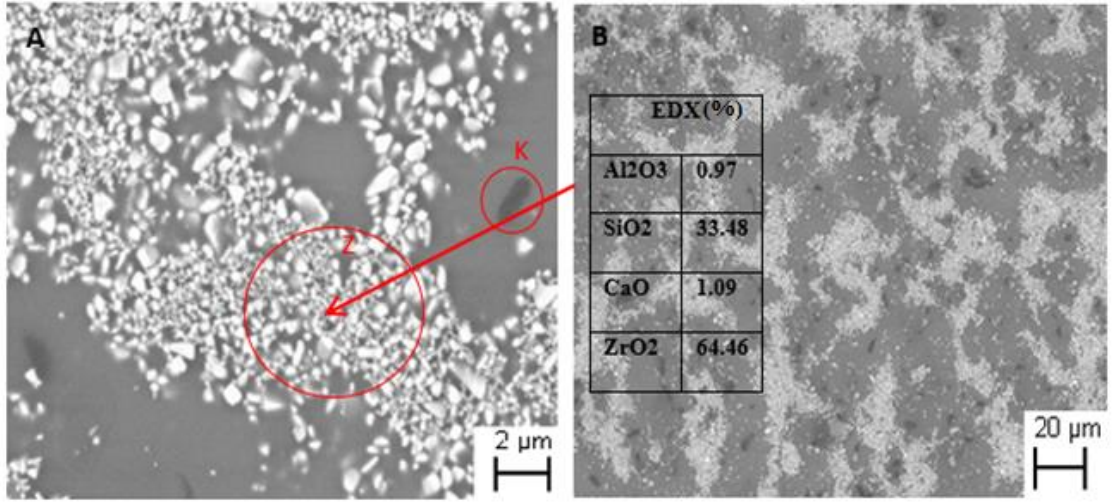
Şekil 3.19. Seger 4-ince taneli denemenin XRD analizi

Kaba tane boyutunda kuvarsın mineralojik analizde tespit edilmesiyle yapıda kısmi olarak eridiği ancak yeterli zaman ve düşük viskozitenin olmaması nedenleriyle de bir kısmının erimeden kaldığı ve pürüzlülüğü arttırdığı düşünülmektedir. Zirkon kristalleri sinterleme sırasında kristal olarak kalmaktadır ve sıranın opaklık derecesini belirlemektedir. Bu sonuçlar mikro yapı görüntülerinde de görülmektedir. Sırların mikro yapılarında yoğun bir zirkon dağılımı (yüksek kontrastta ağır elementler açık renkli görünür) ve kuvars taneleri kaba tane boyutlu kristallerde görülmektedir. Bu nedenle parlaklık, pürüzlülük yüzey görünümü açısından ortalama tane boyut değerinin çalışılan değerler arasında 7,5-8,5 μm aralığının uygun olduğu düşünülmektedir.

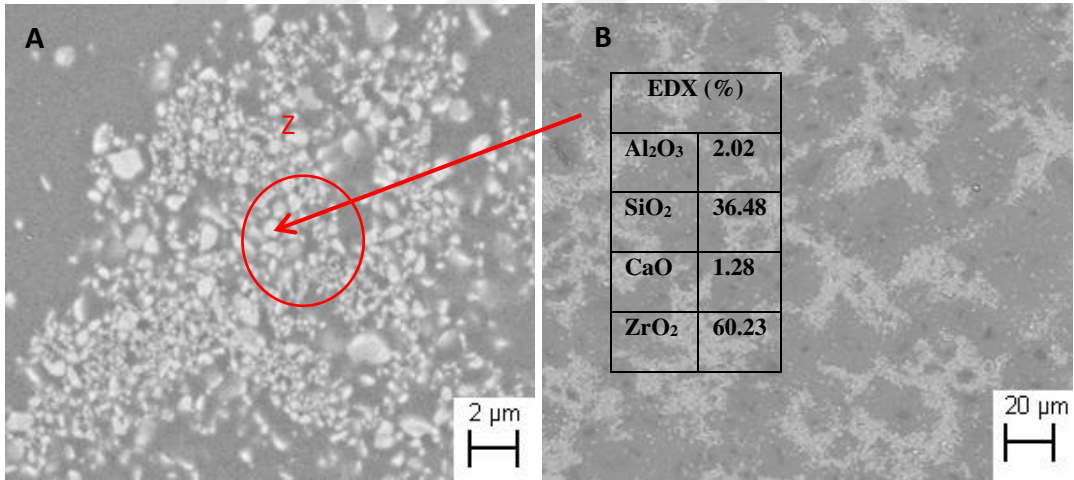


Şekil 3.20. Std Reçete ve Seger 4 reçetelerinin karşılaştırılmış XRD grafikleri

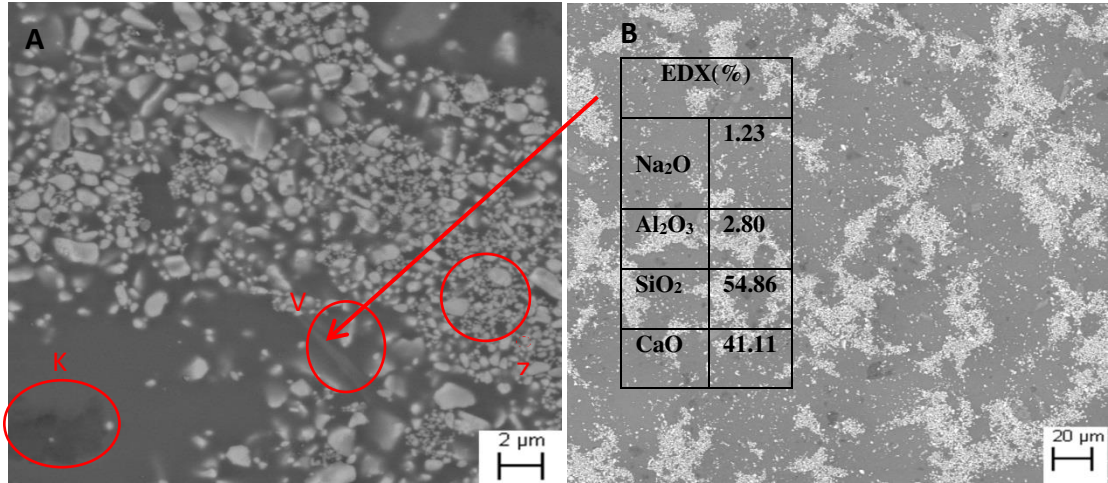
Tane boyut çalışmaları- mikroyapı analizleri



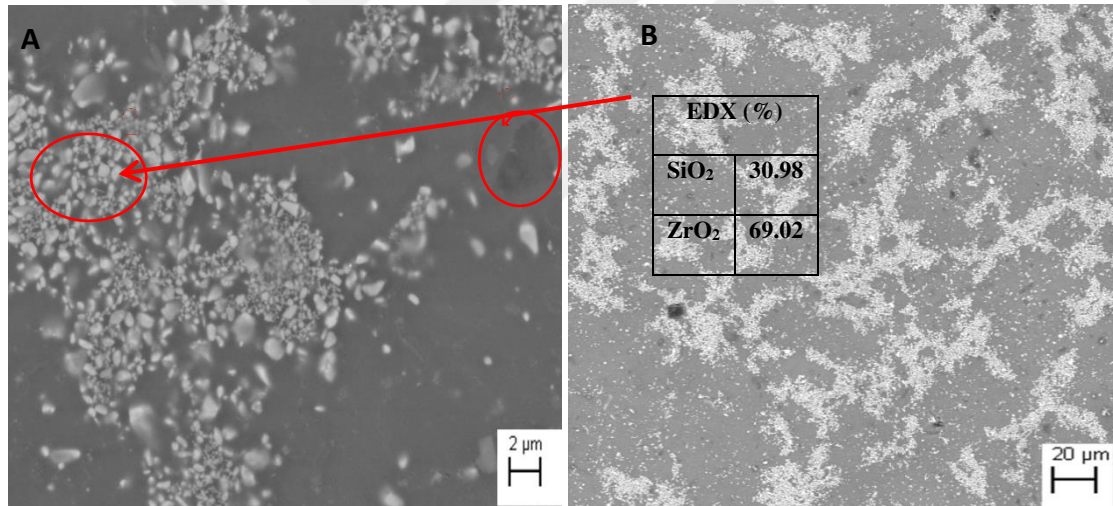
Şekil 3.21. Std Reçete Kaba tane boyut dağılımına sahip numunenin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon, K: Kuvars)



Şekil 3.22. Std Reçete İnce tane boyut dağılımına sahip numunenin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon)



Şekil 3.23. Seger 4-kaba taneli numunesinin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon, K: Kuvars, V: Vollastonit)



Şekil 3.24. Seger 4-ince taneli numunesinin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon, K: Kuvars)

Jiyan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda, seramik sır yüzeyinin daha pürüzsüz ve fonksiyonel hale getirilmesi için farklı uygulamalar yapılmaktadır. Bu uygulamalar arasında pişmiş sırın yüzeyine ikinci bir tabaka uygulamasıdır. Özellikle titanyum içerikli kaplamaları sıra estetik görünüm dışında kolay temizlenebilir ve hidrofobik etki katmaktadır. Fakat sonradan düşük sıcaklıkta uygulanan bu tabakanın temizleyiciler ve zaman karşısında dayanımı azdır [37]. Bu çalışmaların yanında en etkin parametre olarak tane boyut gösterilmiştir. Tane boyutun düşürülmesiyle sıran sıvı faz viskozitesi düşerek

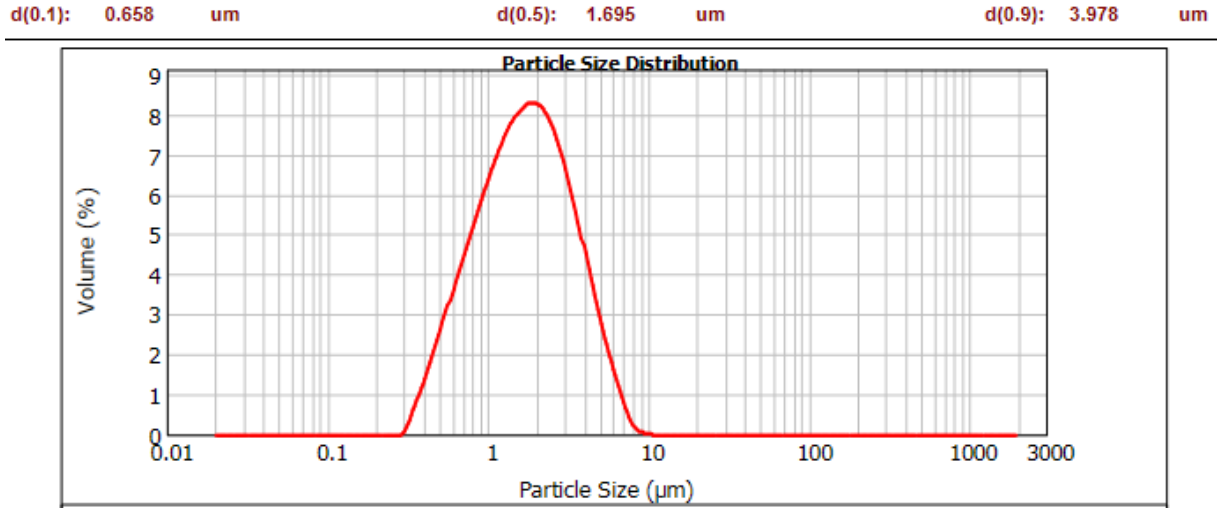
sır içerisinde hava kabarcıklarının uzaklaştığı ve daha parlak bir görünüm kazandığı belirtilmektedir. Bunun yanında sır tane boyutu çok fazla düşürüldüğünde sırnın ham haldeyken plastikliği arttığı için küçülme değerleri artmakta ve ince mikro çatlaklar pişirim sırasında oluşmaktadır [18].

3.3. Zirkon Miktarının Sır Yüzeyine Etkisi

Zirkon, seramik sırlarında kırınım indisinin yüksek olması sebebiyle opaklaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Zirkon miktarına bağlı olarak sır yüzeyindeki opaklık derecesi artmaktadır. Zirkon miktarının sır yüzeyine etkisini görmek amacıyla yapılan denemelerde Std Reçete baz alınmıştır. Şekil 3.25'te kullanılan zirkonun tane boyut dağılımı sunulmuştur. Ek olarak, renk ve parlaklık, yüzey pürüzlülüğü, XRD ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

Sağlık gereçleri sırlarında zirkon opaklaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Zirkon aynı zamanda termal, kimyasal ve mekanik mukavemeti artırması ve parlak görünüm vermesinden dolayı olumlu etkilerinden dolayı tercih edilir. Zirkonun opaklaştırıcı etkisinin ortaya çıkarılması için alkali ve toprak alkali oksitlerle karıştırılarak 1200-1250°C' de sinterlenmesi gerekmektedir. Sırın opaklık derecesi, cam ile opaklaştırıcı malzeme arasındaki kırınım indisinin farkına bağlıdır. Zirkon; kırınım indisinin ($n:2,4$) yüksek olması ve cam yapı içerisinde çözünürlüğünün düşük olmasından dolayı opaklaştırma konusunda çok iyi özellikler vermektedir. Zirkonun çözünürlüğü sır içerisinde diğer malzemelerin varlığına bağlı olmakla beraber yaklaşık % 3-5 arasındadır. Sır içerisindeki Al_2O_3 , ZnO , MgO ve alkali oksitlerin varlığı zirkonun çözünürlüğünü arttırmaktadır. Dolayısıyla fritsiz sırlarda 1200°C' de sinterleme gerçekleşmekte olup, sır içerisinde zirkonun ve diğer bileşenlerin (kuvars, pegmatit, kaolen) tamamen çözünmesi gerçekleşmez [51].

Sırın opaklık derecesi, opaklaştırıcı malzemenin tane boyutuna ve miktarına bağlıdır. Yüksek opaklık için opaklaştırıcı malzemenin tane boyutunun çok düşük olması gerekmektedir. Sırda kullanılan opaklaştırıcı malzeme ne kadar ince olursa o oranda gelen ışıkları kırarak opaklık sağlayacaktır [51].



Şekil 3.25. Reçetelerde kullanılan zirkonun tane boyut dağılımı

Zirkon miktarının etkisi-renk ve parlaklık ölçümleri

Tablo 3.9. Zirkon çalışmasında kullanılan sırlı yüzeylerin renk ölçümleri

Numune adı	L^*	a^*	b^*
Std Reçete (%9 zirkon)	89,61	0,14	2,16
Deneme 2 (%3 zirkon)	81,09	0,61	7,02
Deneme 3 (%7 zirkon)	86,53	0,39	3,22
Deneme 4 (%10 zirkon)	91,49	-0,13	2,04
Deneme 5 (%12 zirkon)	93,61	-0,03	2,55

Tablo 3.10. Zirkon çalışmasında kullanılan sırlı yüzeylerin parlaklık ölçümü

Numune adı	20°	60°
Std Reçete (%9 zirkon)	66,6	86,6
Deneme 2 (%3 zirkon)	28,2	82,5
Deneme 3 (%7 zirkon)	56,0	88,9
Deneme 4 (%10 zirkon)	73,5	90,7
Deneme 5 (%12 zirkon)	71,8	91,3

Zirkon miktarının etkisi-yüzey pürüzlülük ölçümleri

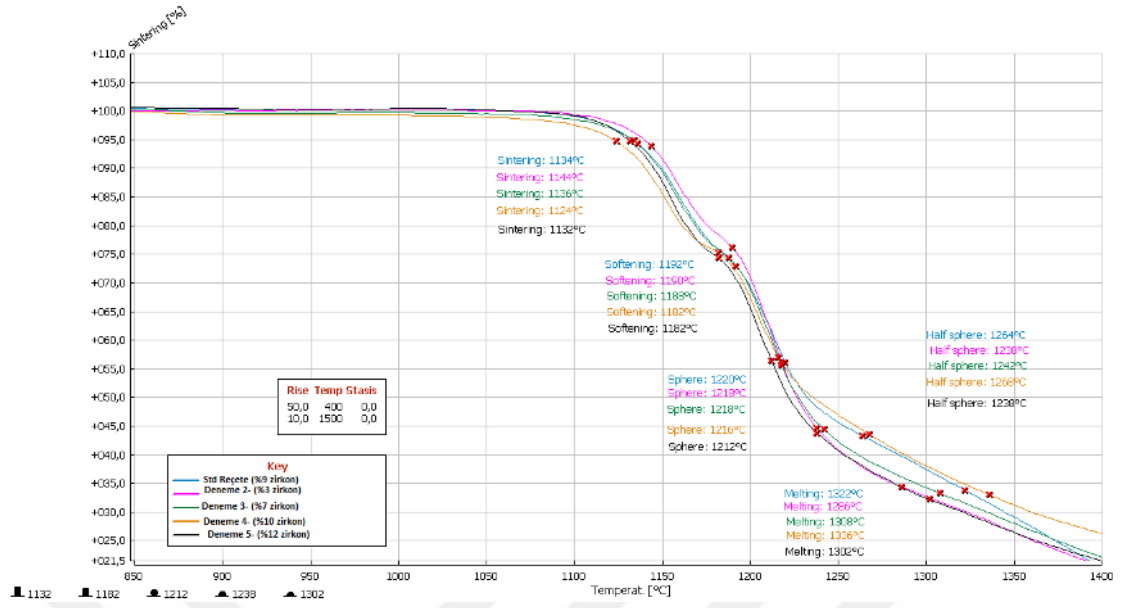
Tablo 3.11. *Zirkon çalışmasında kullanılan sırlı yüzeylerin pürüzlülük ölçümü*

Numune adı	Ra (μm)	Rz (μm)	Rmax (μm)
Std Reçete (%9 zirkon)	0,184	0,989	1,26
Deneme 2 (%3 zirkon)	0,241	1,32	2,98
Deneme 3 (%7 zirkon)	0,263	1,33	3,05
Deneme 4 (%10 zirkon)	0,150	0,811	0,955
Deneme 5(%12 zirkon)	0,246	1,42	2,77

Farklı miktarlarda zirkonun ilave edilmesiyle elde edilen beyazlık, pürüzlülük ve parlaklık ölçümlerine bakıldığında beklendiği gibi zirkon miktarının artmasıyla beyazlık ve parlaklık değerinin arttığı görülmektedir. Zirkonun kırınım indisinin yüksek olmasından dolayı bu sonuçlar beklenen sonuçlardır. Bunun yanında zirkon miktarının artmasıyla pürüzlülük değerlerinin de arttığı gözlenmektedir. Zirkon kristallerinin tane boyutu yaklaşık 1μm civarında olduğu için topaklanma eğilimindedir. Dolayısıyla zirkon kristalleri topaklanarak sır yüzeyinde pürüzlülüğe neden olmaktadır. Deneme 3' de en fazla pürüzlülüğün çıkması ve Deneme 4' de en düşük pürüzlülüğün çıkması numunelerde ölçümün yapıldığı numuneden kaynaklanmasından olmuş olabileceği düşünülmektedir.

Zirkon miktarının etkisi-ısı mikroskobu ile erime davranışının belirlenmesi

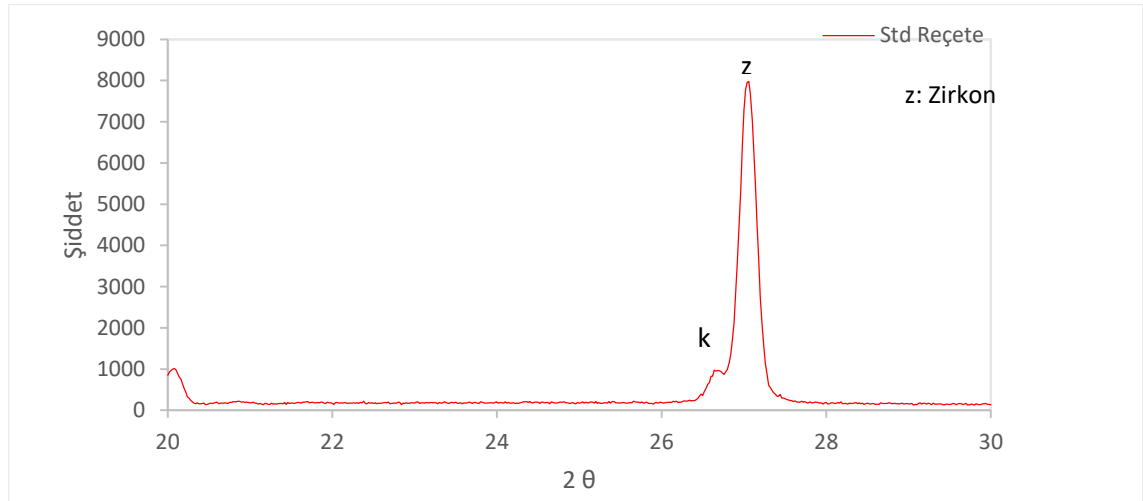
Şekil 3.26'da ağırlıkça yüzdesi değişen zirkona sahip reçetelerin erime davranışı sonuçları sunulmuştur. Sırların ergime davranışına bakıldığında % 7-12 arasında zirkon kullanılan sırların benzer ergime davranışları gösterdiği % 3 zirkon içeren sırn sinterleme davranışının başlangıçta düşük çıkması ve diğer sırlara göre ergime sıcaklığının daha sonra düşmesi tek farklılık olarak karşımıza çıkmaktadır. Kompozisyonda eksik olan zirkon yerine diğer hammaddelerin ilavesi ile sırn sinterleme davranışı değişmektedir.



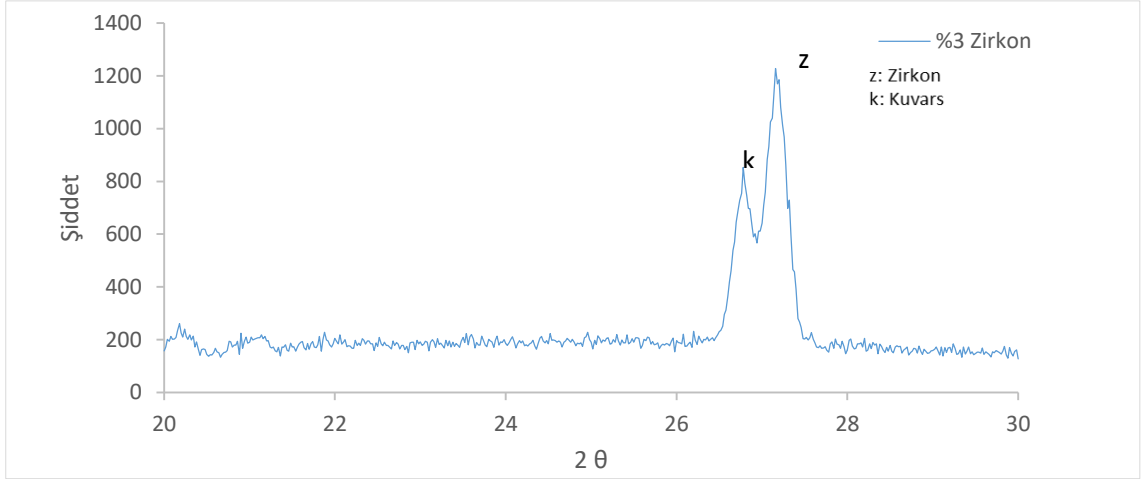
Şekil 3.26 Sır yapısına eklenen zirkon miktarının erime davranışına etkisi

Zirkon miktarının etkisi- mineralojik ve faz analizleri

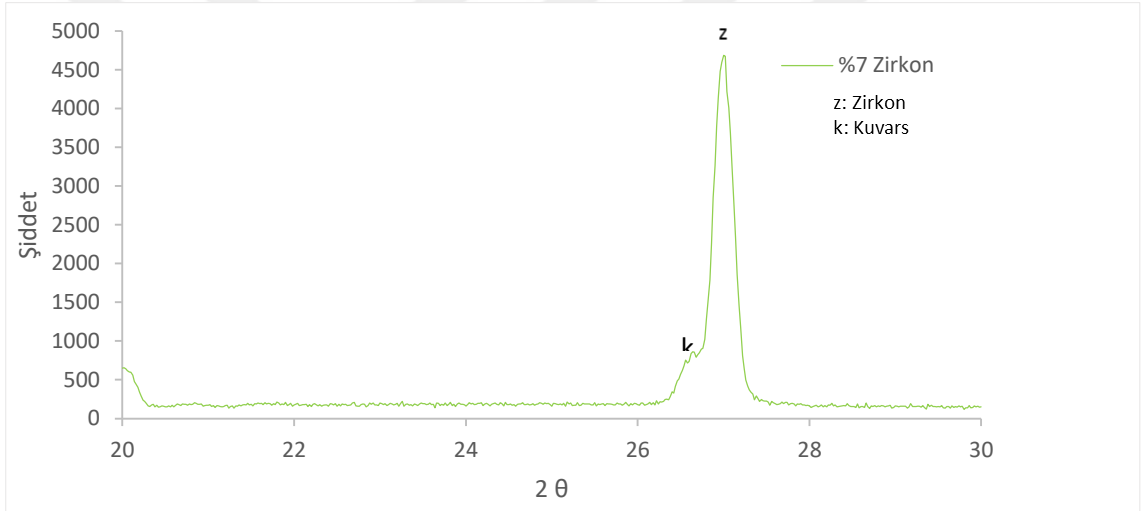
Şekil 3.27, 3.28, 3.29, 3.30, 3.31’de zirkonun reçetedeki yüzdesel değişiminin mineralojik analize etkisini tespit etmek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiş ve grafikleri aşağıda sunulmuştur. Şekil 3.32’de ise tüm analizlerin karşılaştırılmalı sonucu da verilmiştir.



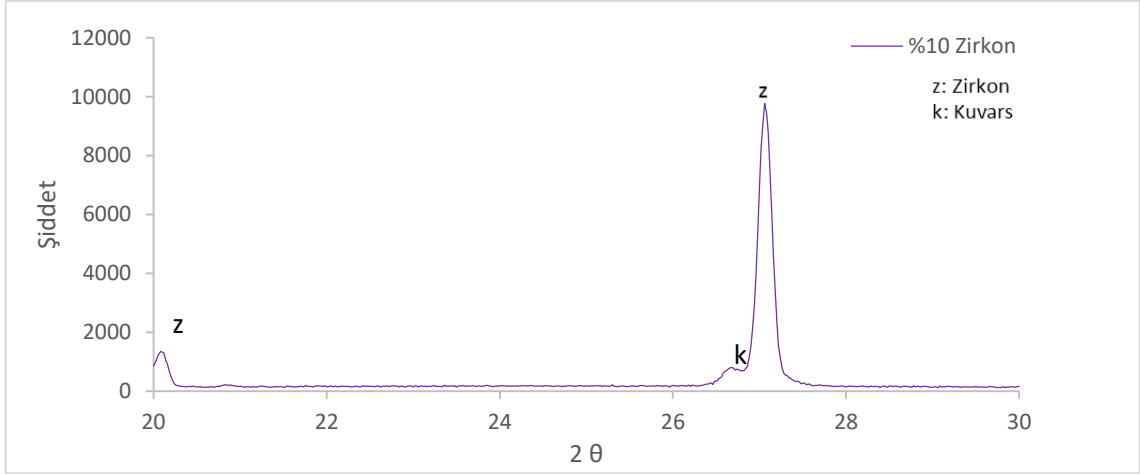
Şekil 3.27. Std Reçetenin (%9 zirkon) XRD grafiği



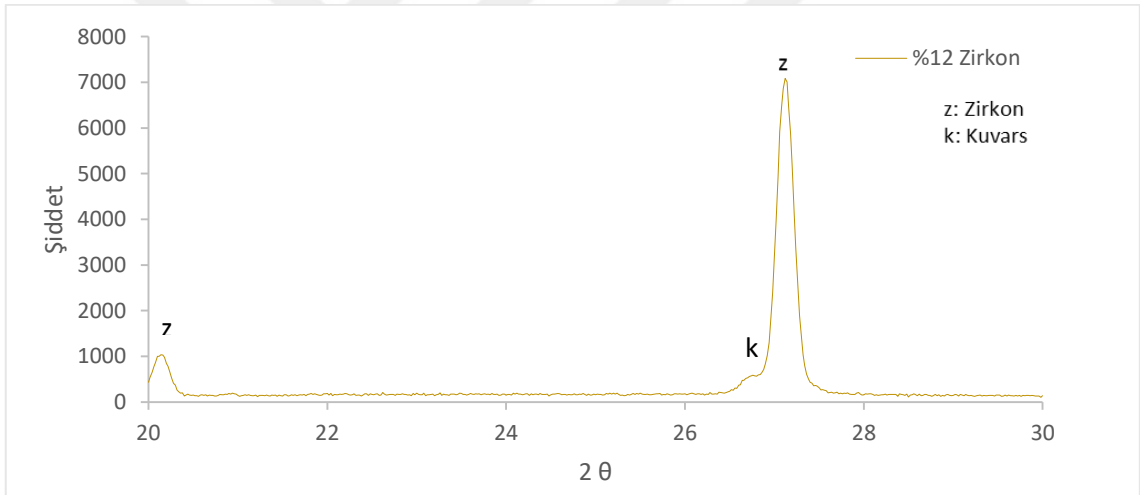
Şekil 3.28. %3 Zirkon içeren denemenin XRD grafiği



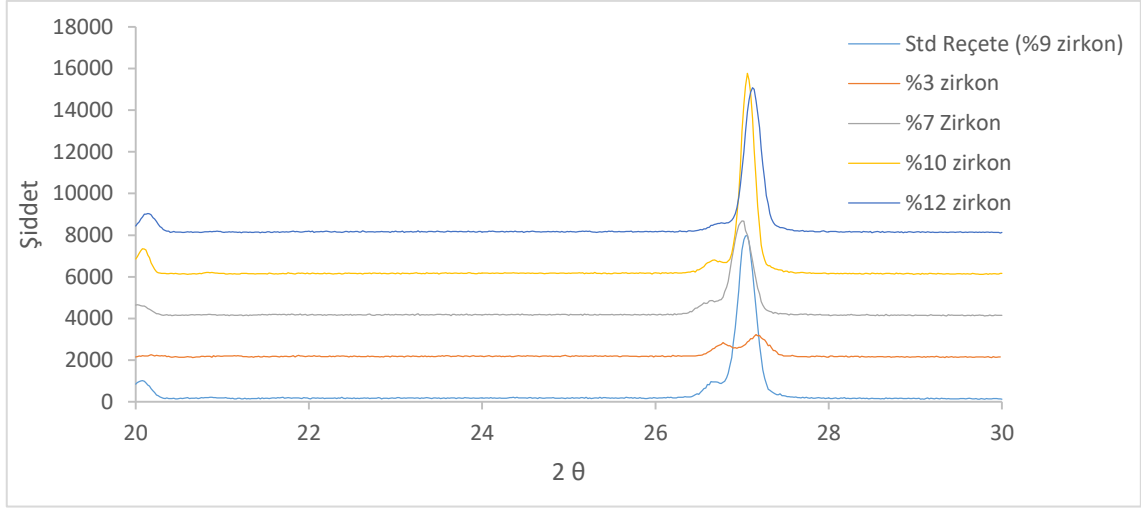
Şekil 3.29. %7 Zirkon içeren denemenin XRD grafiği



Şekil 3.30. %10 Zirkon içeren denemenin XRD grafiği



Şekil 3.31. %12 Zirkon içeren denemenin XRD grafiği

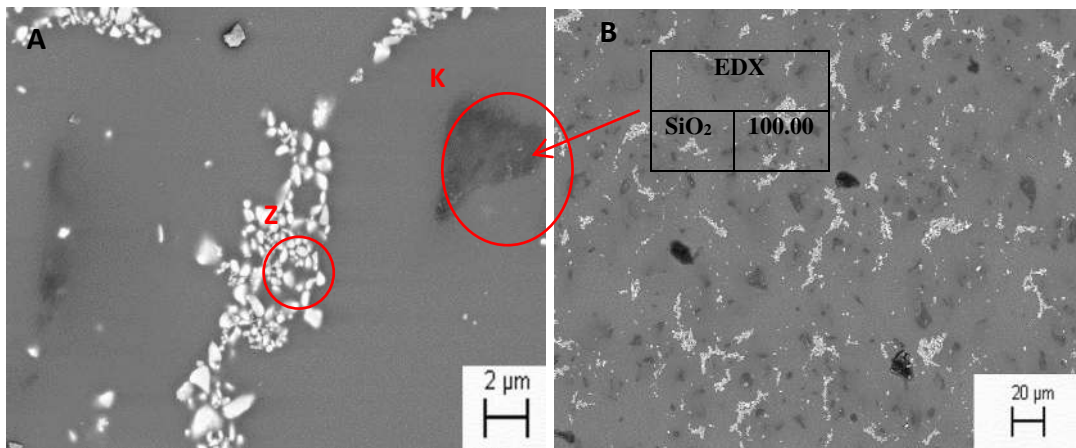


Şekil 3.32. Zirkon çalışmalarını içeren denemelerin XRD grafikleri

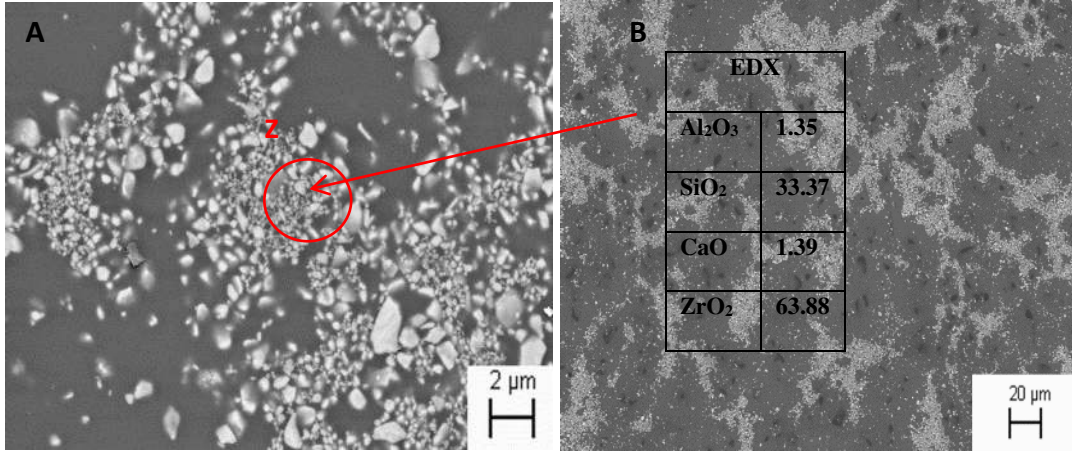
Farklı oranlarda zirkon içeren sırların mineralojik analizlerine bakıldığında hepsinde zirkon ve kuvars kristalleri tespit edilmiş olup, göreceli olarak zirkon pikinin miktarla doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Aradaki miktar farklılıklarının tespit edilmesi için nicel mineralojik analizin yapılması gerekmektedir.

Zirkon miktarının etkisi- mikro yapı analizi

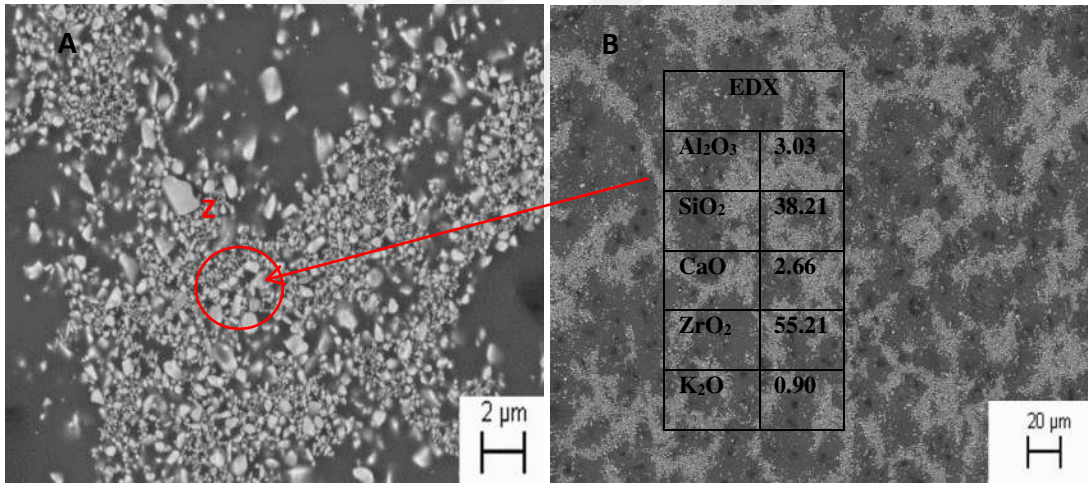
Bu çalışmada Std reçete, ağırlıkça %3 zirkon içeren, %9 zirkon içeren Std Reçete ve %12 zirkon içeren reçetelerin mikro yapı analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.33. % 3 (ağr.) zirkon içeren numunenin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyümede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon, K: kuvars)



Şekil 3.34. Std reçete -%9 (ağr.) zirkon içeren numunenin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmeye alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon)



Şekil 3.35. %12 (ağr.) zirkon içeren numunenin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmeye alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon)

Levitskii ve Mazura'nın yaptığı çalışmada % 10 zirkon ilavesinin sır yüzeyinde yeterli bir opaklık yaratamadığı, % 15 zirkon ilavesinin ise çok yoğun kristalizasyon oluşturduğu gözlenmiştir. Zirkon miktarının artmasıyla yüzeyde yarı mat bir görünüm elde edilebilir. Genellikle en iyi opaklığın % 12,5 oranında kullanıldığında elde edildiği ve sonucunda uygun kristal boyutu ve kristal miktarının tespit edildiği görülmüştür [51].

Mikro yapı görüntülerinde % 3 ve % 12 zirkon içeren numunelerin karşılaştırmalarına bakıldığında belirgin bir mikro yapı farklılığı ortaya konulmuştur. Düşük zirkon içeren sırda zirkon kristallerinin diğerine göre daha az miktarda ve daha

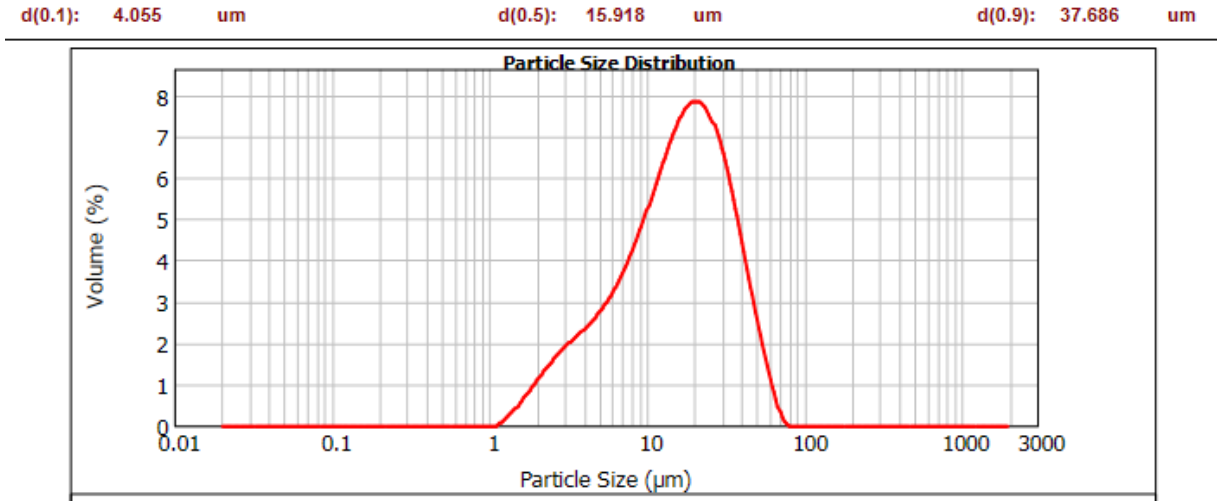
seyrek oluştuğu görülmektedir. Bununda pürüzlülük, beyazlık ve parlaklık değerlerine yansıdağı görülmektedir. Mikro yapı görüntülerinde genellikle tespit edilen kristaller prizmatik şekilde olan α -kuvars olarak tanımladığımız kristaller ile izometrik olan ve boyutu 0,1-1 μ m arasında değişen zirkon kristalleri görülmektedir. Zirkon miktarının artmasıyla opaklığın bir miktar kaybolup daha yarı mata yakın görüntü oluşturmasının nedeni olarak eriyik fazın viskozitesinin artmasıyla zirkon kristalizasyonunu azalttığı yönünde yorumlanmıştır. Dolayısıyla zirkon yüzdesinin ağırlıkça optimum bir değeridir ve bu oran % 10 ile % 12 arasında olmalıdır.

3.4. Kuvars Tane Boyutunun Sır Yüzeyine Etkisi

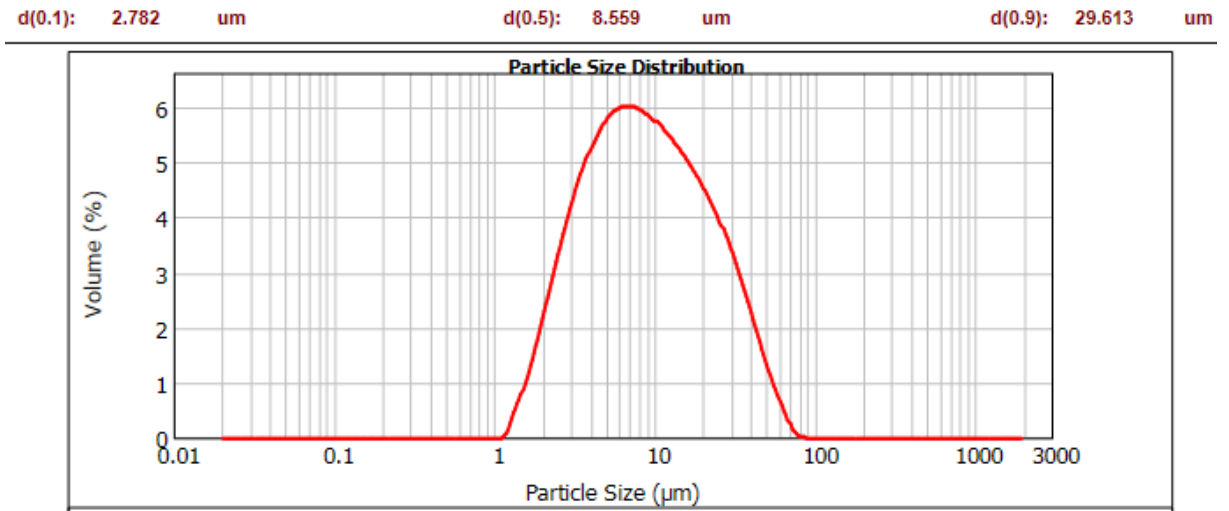
Seramik sırlarında kuvars cam yapıcı olarak kullanılır. Kuvars içeriği, yapıdaki miktarına bağlı olarak sırn ergime özelliğini ve viskozitesini kontrol etmeye yardımcı olur. Kuvars miktarı ise sırn parlaklığında önemli rol oynar. Kuvars tane boyut dağılımı sır yüzeyinin kalitesini etkileyen parametrelerden biridir. Böylelikle, yapıda kaba taneli kuvarslar olduğuunda tam olarak eriyemezler ve kalıntı olarak sırn mikro yapısında g z k rl r. Kristal fazların artması opaklığı düşürür ve yüzey pürüzlülüğünü arttırır. Kuvars tane boyutunun sır yüzeyine etkisini incelemek için yapılan denemelerde *Std Reçete* temel alınmıştır. Reçetelerde düşük tane boyutlu ve yüksek tane boyutlu kuvarslar kullanılarak beyazlık, parlaklık ve pürüzlülük değerlerine bakılmıştır.

Kuvars tane boyut dağılımı ölçümleri

şekil 3.36 ve 3.37’de denemelerde kullanılan kaba ve ince tane boyutlu kuvarsların tane boyut dağılım grafikleri sunulmuştur. Görsellerin D10, D50, D90 değerleri 3.14 nolu tabloda gösterilmiştir.



Şekil 3.36. Kaba taneli kuvarsın tane boyut dağılım grafiği

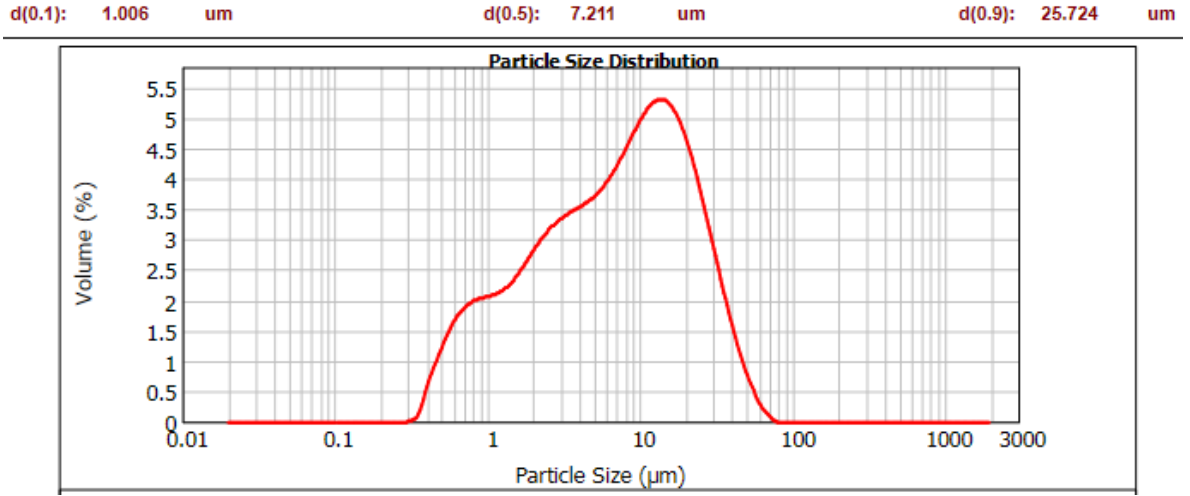


Şekil 3.37. İnce taneli kuvarsın tane boyut dağılım grafiği

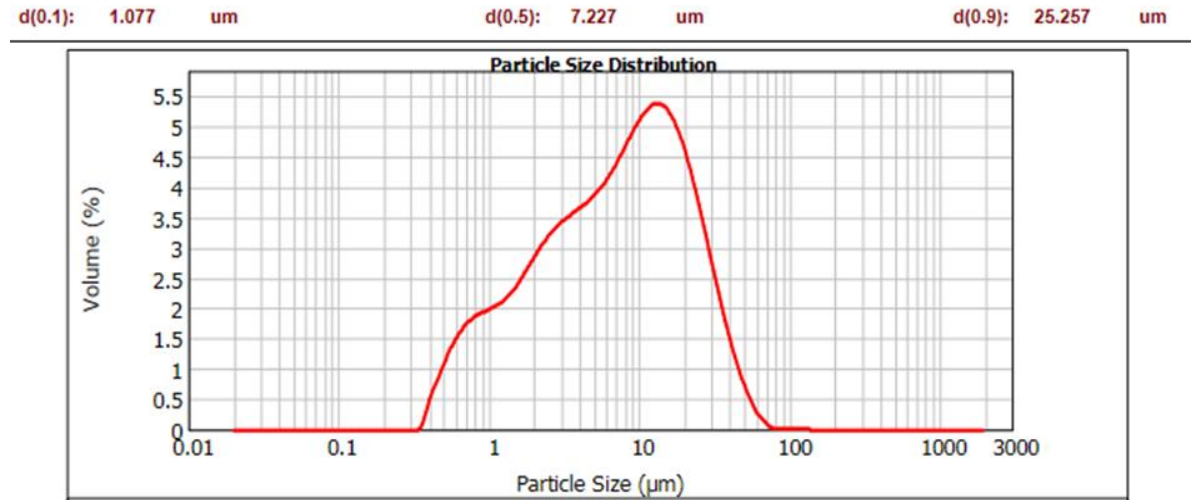
Tablo 3. 12. Sır içinde kullanılan farklı tane boyut dağılımına sahip kuvarsların tane boyut verileri

Numune Adı	D(0.1)	D(0.5)	D(0.9)
Kaba taneli kuvars	4.055	15.918	37.686
Sırlık kuvars*	2.040	11.784	25.280
İnce taneli kuvars	2.782	8.559	29.613

*: kuvars denemeleri hariç tüm reçetelerde sırlık kuvars kullanılmıştır.

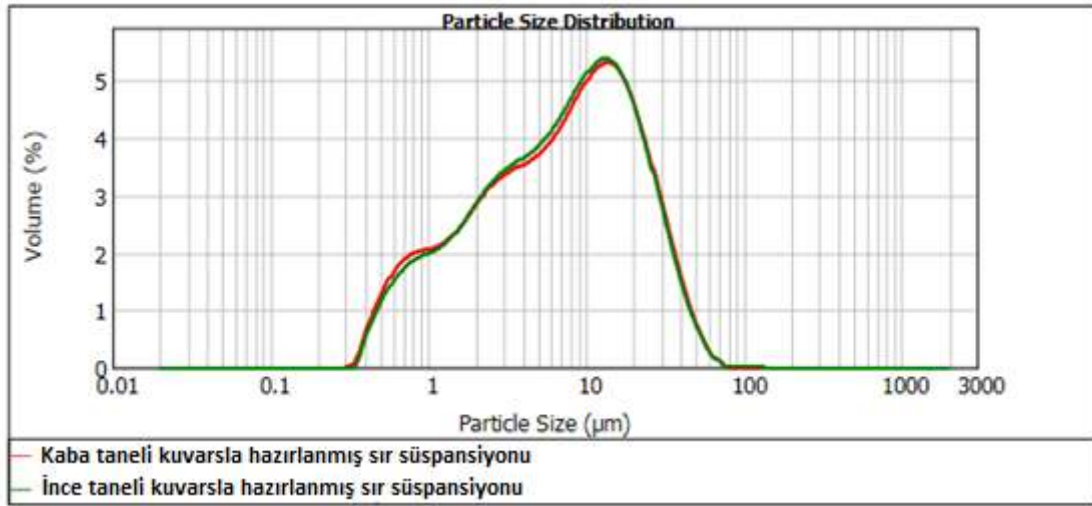


Şekil 3.38. Kaba taneli kuvarsla hazırlanmış Std Reçete sır süspansiyonunun tane boyut dağılımı



Şekil 3.39. İnce taneli kuvarsla hazırlanmış Std Reçete sır süspansiyonunun tane boyut dağılımı

Sırlarda kullanılan kuvarsların tane boyutları farklı olmasına rağmen öğütme süreleri aynı tutulduğunda sıranın genel tane boyut dağılımı farklı çıkmamıştır. Sırın öğütme sırasında ince olan kuvarslar aynı kalmakta olup iri olanlar öğütülerek aynı boyuta gelmektedir.



Şekil 3.40. İnce ve kaba taneli kuvarslı sırların çakıştırılmış tane boyut dağılımı grafikleri

Tablo 3.13. Kuvars çalışmasında sırların tane boyut dağılımı verileri

Numune Adı	D _{0.1} (μm)	D _{0.5} (μm)	D _{0.9} (μm)
Std reçete-kaba taneli kuvars	1.066	7.211	25.724
Std reçete-ince taneli kuvars	1.077	7.227	25.257

Kuvars tane boyutu çalışmaları-renk ve parlaklık ölçümleri

Tablo 3.14. Kuvars tane boyutu çalışmasında sırlı yüzeylerin renk ölçümleri

Numune Adı	L*	a*	b*
Std reçete-kaba taneli kuvars	87,71	0,37	2,48
Std reçete-ince taneli kuvars	88,47	0,24	2,35

Tablo 3.15. Kuvars tane boyutu çalışmasında sırlı yüzeylerin parlaklık ölçümü

Numune adı	20°	60°
Std reçete-kaba taneli kuvars	81,09	61
Std reçete-ince taneli kuvars	89,61	41

Kuvars tane boyutu çalışmaları-yüzey pürüzlülük ölçümleri

Tablo 3.16. *Kuvars tane boyutu çalışmasında sırlı yüzeylerin yüzey pürüzlülük ölçümü*

Numune adı	Ra (μm)	Rz (μm)	Rmax (μm)
Std reçete-kaba taneli kuvars	0,133	0,663	0,815
Std reçete-ince taneli kuvars	0,122	0,689	0,852

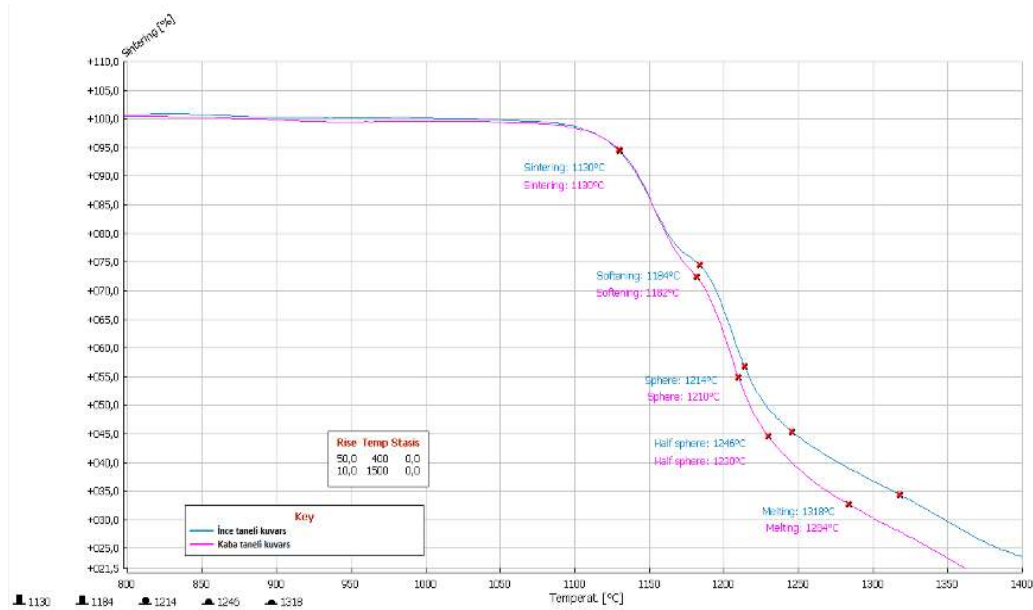
Diğer tane boyutlarının aynı tutularak sadece kuvarsın tane boyutunun düşürülmesi ile sırn parlaklık değerinin arttığı, fakat renk ve pürüzlülük değerinin değişmediği görülmüştür.

Partyka ve Lis' e göre feldspatın sabit tutulup sadece kuvarsın tane boyutunun değiştirilmesi ile parlaklık değerlerinin bariz bir şekilde arttığı fakat feldspat ve kuvarsın birlikte öğütüldüğü durumlarda hem parlaklık hem de beyazlığın arttığını tespit etmişlerdir [52].

Bu sonuç, tez çalışmalarında da tespit edilmiştir. Sadece kuvarsın tane boyut sonucunun değiştirilmesi ile parlaklığın arttığı, tüm sırn tane boyutunun değiştirilmesi ile tüm parametrelerin değiştiği ortaya koyulmuştur. Bunun nedeni olarak eriyik sırn viskozitesi, erime yeteneği veya sırn uygulama kalınlığı etkili olduğu vurgulanmaktadır. Erime sırasında ilave edilen oksitlerin erime oranlarına göre sırn camsı fazının içeriği ve kırınım indisi bu oranda değişmektedir. Dolayısıyla bu da sırn parlaklık değerlerini etkilemektedir. Kuvars tane boyutunun çok bariz farklı olduğu durumda yüzey pürüzlülüğünü etkileyeceği beklenmektedir. Fakat bu çalışmada kullanılan kuvarsların tane boyutlarının çok farklı tutulmamasından dolayı pürüzlülükte etkisi olmamıştır. Sırn yüzey pürüzlülüğüne büyük oranda zirkon kristalleri etkili olmaktadır. Zirkon kristallerinin topaklanması ve kaba kristalize olmasıyla yüzey pürüzlülüğü artmaktadır.

Kuvars tane boyutu çalışmaları- ısı mikroskobu ile erime davranışının belirlenmesi

Şekil 3.41’de ince ve kaba taneli kuvars içeren sırların erime davranışı eğrileri sunulmuştur.

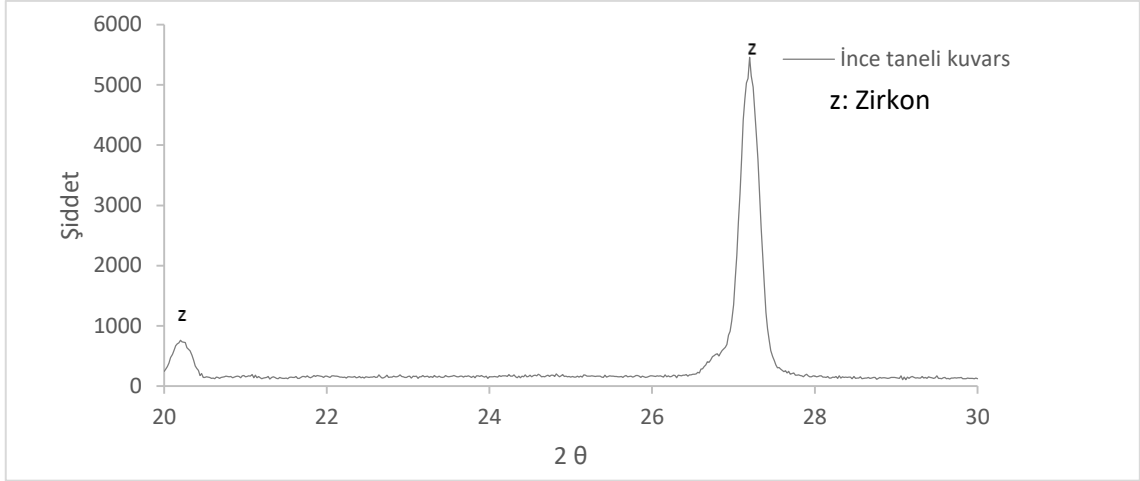


Şekil 3.41. İnce ve kaba taneye sahip kuvarslarla hazırlanmış sır süspansiyonlarının erime davranışları

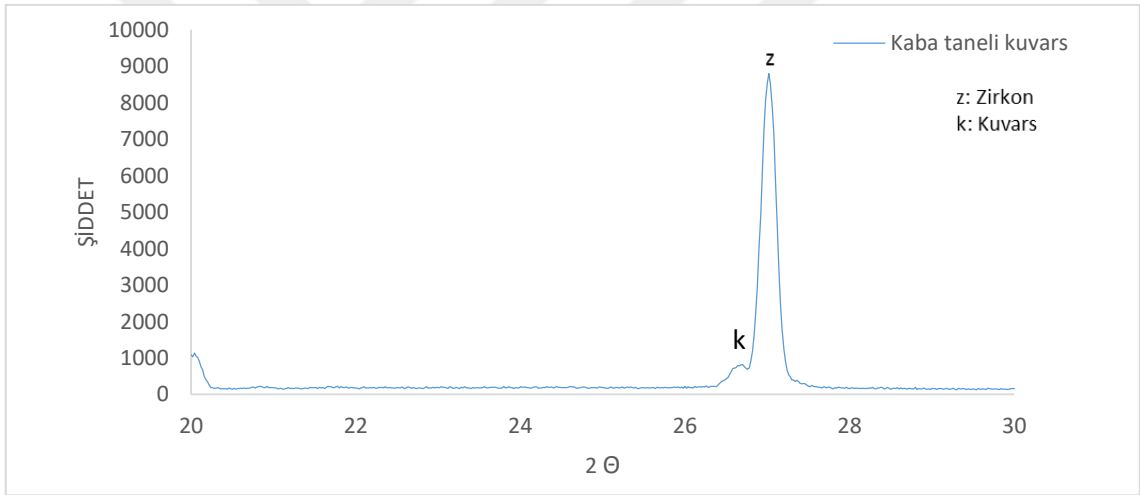
Sırların ergime davranışlarına bakıldığında, ince tane boyutlu kuvarsın kullanılması ile erime noktasının daha yüksek çıktığı görülmüştür. Buradaki temel neden, kuvars tane boyutu incelidikçe camsı faz içinde çözünen kuvars miktarının artmasına bağlı olarak sır viskozitesinin artmasıdır. Sır viskozitesinin artması ise sırların ergimesini geciktirici etki yaptığı bunun sonucunda da ergime derecesinin daha yüksek olduğu düşünülmektedir.

Kuvars tane boyutu çalışmaları-mineralojik ve faz analizleri

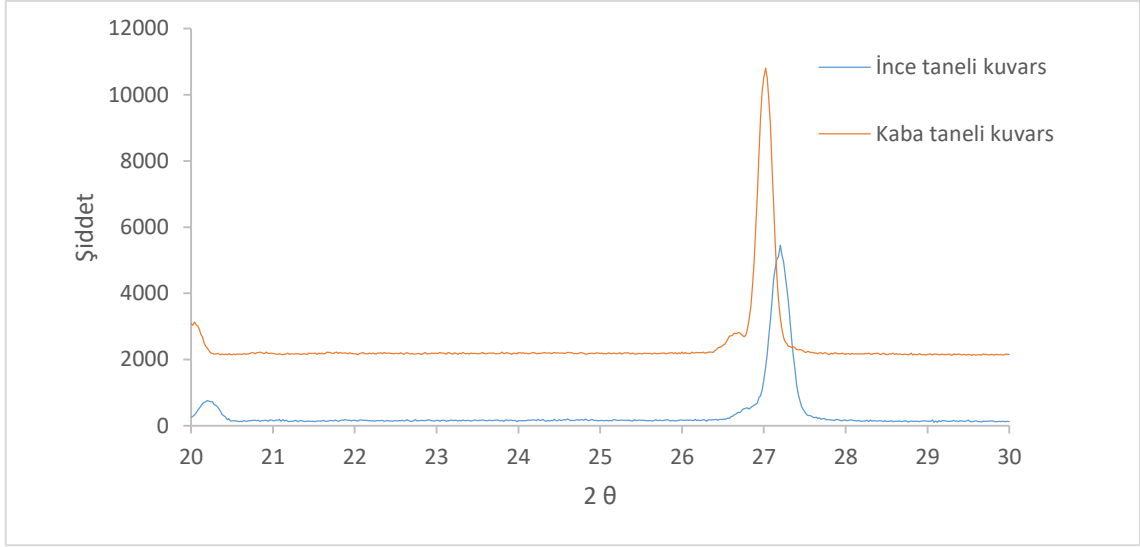
Şekil 3.42 ve 3.43’te ince ve kaba tane boyutuna sahip kuvarslarla hazırlanmış sır reçetelerinin mineralojik analizleri sunulmuştur. Ayrıca, çakıştırmalı sonuçlar da Şekil 3.44’te verilmiştir.



Şekil 3.42. İnce taneli kuvars içeren sınır XRD grafiği



Şekil 3.43. Kaba taneli kuvars içeren sınır XRD grafiği

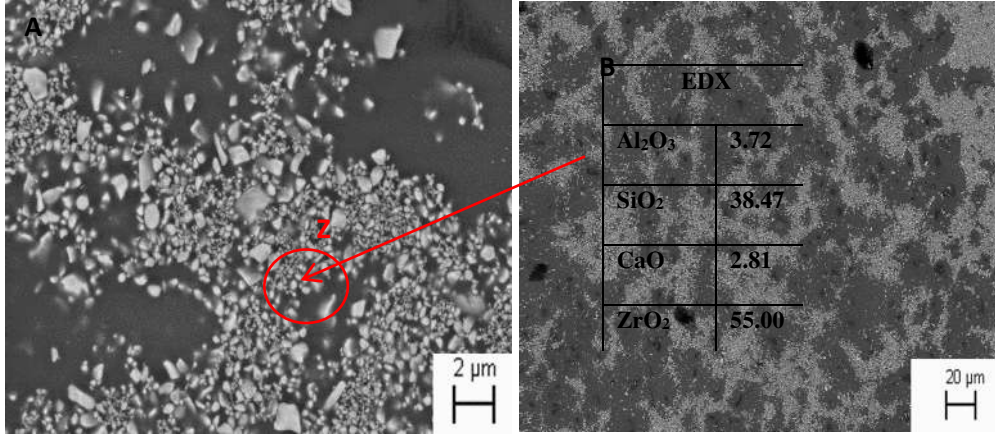


Şekil 3.44. Kaba ve ince taneler içeren sırların XRD grafikleri

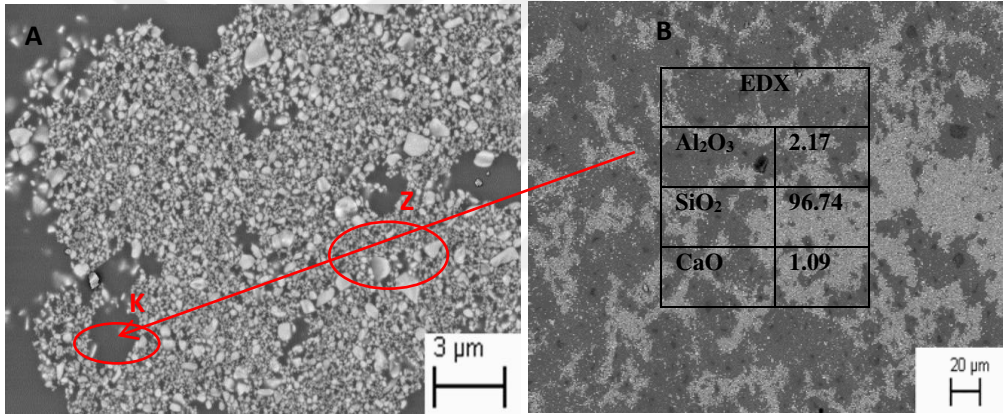
Mineralojik analiz sonucunda ortaya çıkan temel fark şu şekilde açıklanabilmektedir: İnce tane boyutuna sahip kuvars tanelerinin pişirim esnasında camsı fazda daha çok çözünme sağladığı, dolayısıyla kristal fazda kalan kuvarsların miktarının oldukça azaldığı gözlenmiştir. Bunun sonucu olarak ince tane boyutlu kuvarsların kullanıldığı sırtın analizinde kuvars kristalleri tespit edilememiştir. Ancak kaba taneli kuvarsların bir kısmı ergimeden kaldığı için analiz sonucunda tespit edilmiştir.

Kuvars tane boyutu çalışmaları-mikroyapı analizleri

Şekil 3.45 ve 3.46’da ince ve kaba taneli kuvarslarla hazırlanan sırların pişirim sonrası yüzeylerinden mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD grafiklerindeki sonucun doğruluğu SEM analizlerinde de ispatlanmıştır. Analizlerde görüldüğü üzere kaba taneli kuvars kullanımında yapıdaki kuvarsların belli bir kısmının ergimediği tespit edilmiştir.



Şekil 3.45. İnce taneli kuvars içeren numunenin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyümede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon)



Şekil 3.46. Kaba taneli kuvars içeren numunenin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyümede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon)

3.5. İşletme Koşullarında Yapılan Deneme

İşletme koşullarında yapılan deneme için optimize edilmiş reçetelerden en uygunu Seger 4 reçetesi olarak belirlenmiştir. Reçete laboratuvar koşullarında hazırlanmıştır ve sırlama VC plakalar üzerine pistole kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sırlı ürünler işletme laboratuvarında bir gün etüvde bekletildikten sonra yine işletme fırınlarında pişirilmiştir. Pişen ürünün karakterizasyon sonuçları kıyaslama yapılması açısından laboratuvar koşullarında pişen Seger 4 reçetesi ile birlikte sunulmuştur.

Renk ve parlaklık ölçümleri

Tablo 3.17. *Seğer 4 ve İşletmede pişen Seğer 4 numunesinin renk ölçüm verileri*

Numune Adı	L^*	a^*	b^*
Seğer 4	91,00	-0,10	2,67
Seğer 4- İşletme	90,36	0,06	2,69

Tablo 3.18. *Seğer 4 ve İşletmede pişen Seğer 4 numunesinin parlaklık ölçümü verileri*

Numune Adı	20°	60°
Seğer 4	72,0	88,1
Seğer 4-İşletme	76,5	89,8

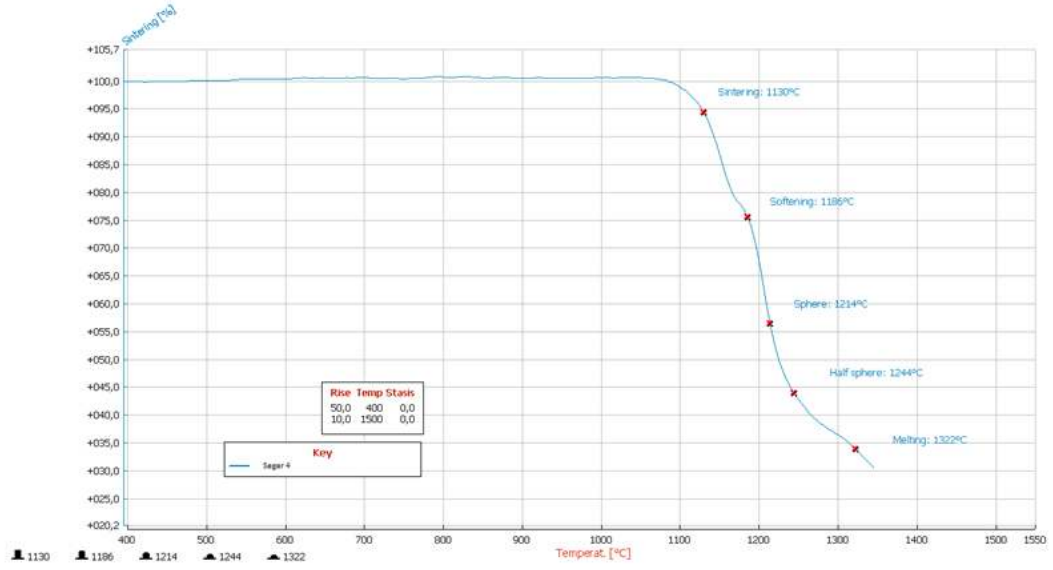
Yüzey pürüzlülük ölçümü

Tablo 3.19. *Seğer 4 ve İşletmede pişen Seğer 4 numunesinin pürüzlülük ölçümü verileri*

Numune Adı	Ra	Rz	Rmax
Seğer 4	0,103	0,647	1,01
Seğer 4-İşletme	0,141	0,805	1,216

Isı mikroskobu ile erime davranışının belirlenmesi

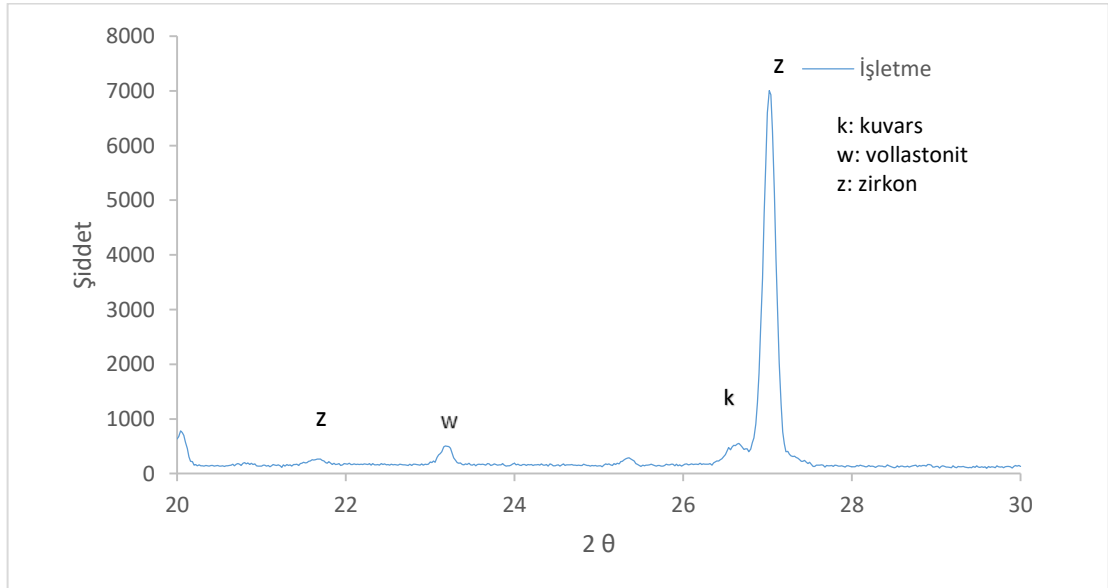
Seğer 4-İşletme ve Seğer 4 ürünleri arasında kompozisyon, öğütme süresi gibi farklar bulunmamaktadır. İki ürün aynı reçeteye sahip olduğundan dolayı ergime davranışlarında da bir fark gözlenmemiştir. Bu yüzden sadece Seğer 4 reçetesinin ergime davranışı sonuçlarda yer almaktadır.



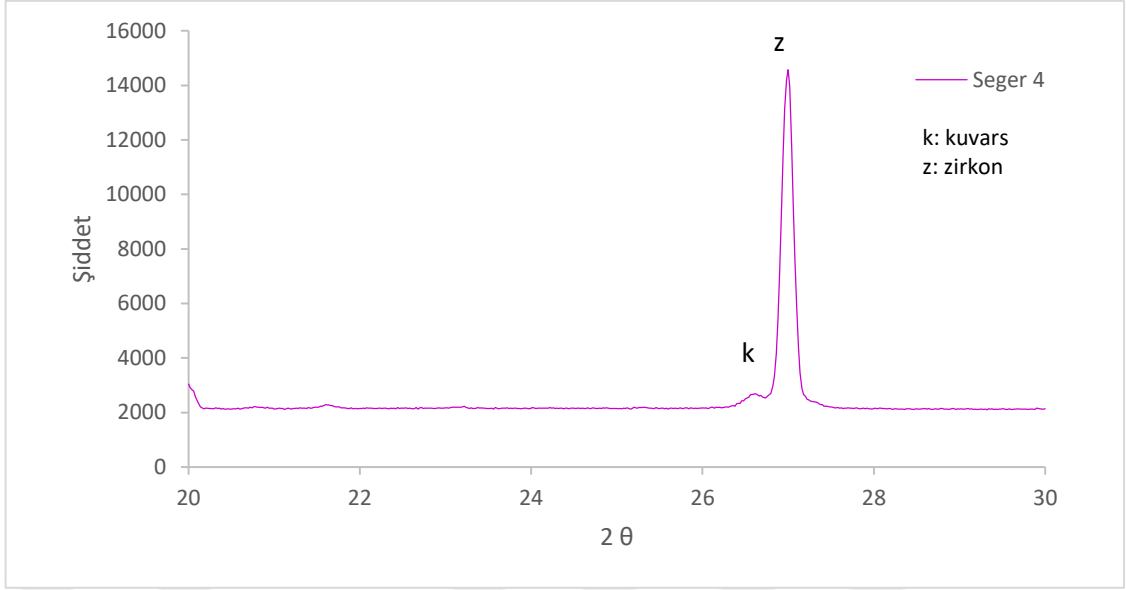
Şekil 3.47. Seger 4 numunesinin erime davranışı

Mineralojik ve Faz Analizleri

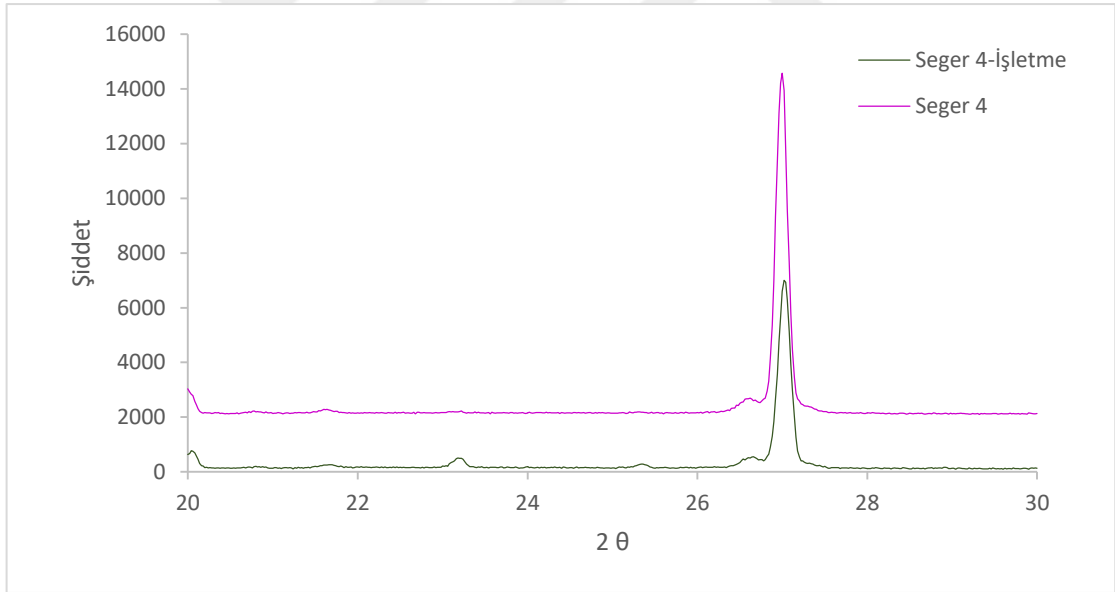
Şekil 3.48 ve 3.49’da işletmede yapılan ve laboratuvar tipi fırında pişirilen Seger 4 reçetesinin mineralojik analizi sunulmuştur.



Şekil 3.48. İşletmede pişen Seger 4 reçetesinin XRD grafiği



Şekil 3.49. Seger 4 reçetesinin XRD grafiği



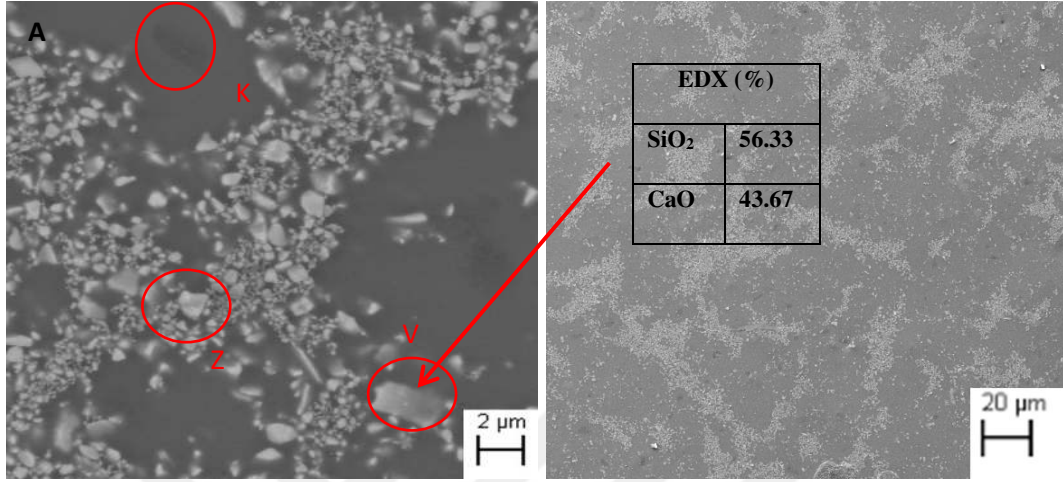
Şekil 3.50. Seger 4 ve İşletmede pişen Seger 4 numunelerinin XRD grafiği

Ürünün nihai hali göz önüne alındığında, pişirim rejiminin etkisi de sır yüzeyini etkileyen bir parametredir. Laboratuvar şartlarında yapılan denemeye yapılan mineralojik analizde vollastonit görünmezken, işletme koşullarında pişen ürünün mineralojik analizinde vollastonite rastlanmıştır. İşletmede pişen üründe vollastonitin bir kısmı erimeden kalmıştır.

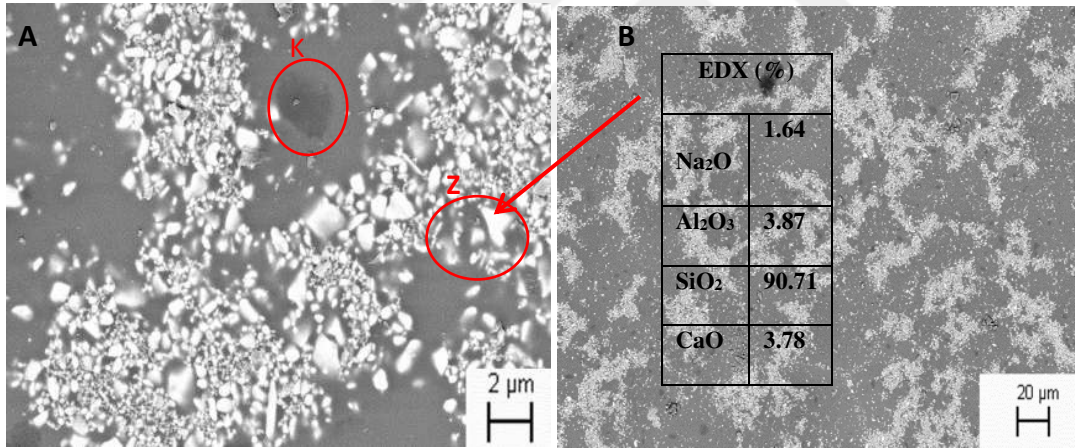
Mikroyapı analizleri

Şekil 3.51 ve 3.52’de işletmede ve laboratuvar tipi fırında pişen Seger 4 reçetesinin mikroyapı analizleri sunulmuştur.

B



Şekil 3.51. Seger 4 reçetesinin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon, K: Kuvars V: vollastonit)



Şekil 3.52. Seger 4 reçetesinin geri saçılımlı SEM görüntüleri A. 5000x büyümede alınan SEM görüntüsü B. 500x büyütmede alınan SEM görüntüsü (Z: Zirkon, K: Kuvars)

Aynı reçetenin farklı koşullarda pişirilmesi de göstermiştir ki, pişirim koşulları sır yüzeyinin gelişiminde önemli bir parametredir. Dolayısıyla bu çalışmayı tam kapsamlı değerlendirebilmek için pişirim koşullarında da denemeler yapılması önerilmektedir.

4. GENEL SONUÇLAR

- Seramik sağlık gereçleri sırlarında parlak görünüm veren opaklığın oluşması istenmektedir. Bazı oksitlerin kristallerinin yarattığı yarı mat görünüm istenen bir durum değildir. Opak ve aynı zamanda parlak görünüm için zirkon opaklaştırıcı olarak kullanılmaktadır.
- CaO'nun fazla kullanılmasıyla opaklığın azalarak yarı mat görünüm oluştuğu tespit edilmiştir.
- Sır yapısında gözenek çok fazla ise sır yüzeyinde yarı mat görünüm oluşur. Karbonatlı bileşenlerin kullanılması, bu oksitlerin dekompozisyonu sonucu sır yüzeyinde gaz çıkışlarına neden olur. Bu nedenle vollastonit gibi gaz çıkışı yaratmayacak hammaddelerin kullanılması ile daha düzgün yüzeyler elde edilebilmektedir.
- Zirkonun kullanım yüzdesi çok önemlidir. Çok fazla opaklık ve pürüzsüz bir görünüm için zirkon miktarını arttırmak doğru bir yöntem değildir. Fazla ilave edildiği durumda sırnın viskozitesi artar ve zirkonun çözünürlüğünde düşüşe sebep olur, bu da zirkonun sır yapısında çözünmesi ve buna bağlı olarak yeniden kristallenmesi zorlaşmaktadır. Dolayısıyla reçetedeki diğer oksitlerinde miktarına bağlı olarak optimum noktanın bulunması gerekir. Çalışmada bu değer %10-12 arasındadır.
- Sırın kontrollü öğütülmesi ve optimum tane boyut değerinin elde edilmesi sırnın yüzey özelliklerine olumlu yönde avantaj sağlayacaktır.
- Sırın fiziksel özelliklerinin öğütme, tane boyut ile etkilendiği bariz bir şekilde ortaya koyulmuştur fakat sırnın yüzey özelliklerinin değişmesinde reçetenin daha fazla etkili olduğu görülmüştür.
- Yetersiz öğünme pişirim sonrası kalıntı kuvars fazının yapıda kalıp yüzey özelliklerini olumsuz etkilediği görülmüştür. Ancak çok fazla öğünme sonucu ile de sırnın yüzey gerilimi çok fazla artacağından toplama gibi sorunlar ortaya çıkabilir. Çalışmada toplama hatası gözlenmemiştir, ancak kaba tane boyutundan kaynaklanan kalıntı kuvarsların varlığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışmaya göre uygun tane boyut aralığı 7,5-8,5 μm olduğu düşünülmektedir.
- Kuvarsın tane boyutunun sırnın yüzey özelliklerine etkisi önemli ölçüde vardır. Tane boyutu kaba olan kuvars kullanıldığında, kuvarsların bir kısmı erimeden

kalmaktadır. Kuvars tane boyutu düşürüldüğünde ise erimeden kalan kuvarsların çoğunlukla eridiği gözlemlenmiştir. Bu sebeple de XRD analizinde, ince taneli kuvars kullanılan reçetede kuvars piki tespit edilememiştir. Bunun nedenin ince tane boyutundaki kuvarsların cam yapısında çözünmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

- Sağlık gereçleri sırlarında sinterleme sırasında hammaddelerden kaynaklanan gaz çıkışları yüzeye doğru gerçekleşmektedir. Bu gaz kabarcıklarının yüzeye taşınımı sırasında ince taneli zirkon kristallerini de taşımaktadır. Dolayısıyla mikroyapı görüntülerinde görüldüğü gibi zirkon topaklanmalarına neden olmaktadır. Sır yüzeyinde homojen zirkon kristali dağılımı yerine topaklanmış bölgeler görülmektedir. Dolayısıyla zirkon, mikron boyutta da olsa pürüzlülük yaratmaktadır. Çıplak gözle fark edilmese de mikroskopta tespit edilen ve homojen olmayan bir durum mevcuttur. Bu durum açık olan bir çalışma alanıdır.
- Yapılan çalışmada pişirim süreci her zaman sabit tutulmuştur. Ancak, pişirim koşulları da sır yüzeyinin gelişiminde oldukça önemlidir. Dolayısıyla, ilerleyen çalışmalarda pişirim koşullarının da irdelenmesi gerektiği önerilmektedir.

KAYNAKÇA

[1] *Ssg Dokuzuncu Kalkınma Planı.*

http://www.serfed.com/Content_Files/30a1c_Ssg_Dokuzuncu_KalKınma_Planı.Pdf

[2] Kartal, A., Sir ve Sirlama Tekniği, 1998

[3] http://www.Metalurji.Org.Tr/Dergi/Dergi121/D121_1822.Html

[4] Lange, L. L., Journal Of American Ceramic Society (1989) 72: 3-15.

[5] Naito M., Shinohara N., Uematsu K., Handbook of Advanced Ceramics, 2003 Elsevier Inc., P. 81

[6] Applied Ceramic Technology, Volume 2, Copyright 2005 Sacmi Imolavia Selice Provinciale 17/A - 40026 Imola (Bo) Italy

[7] Sezer, B. Seramik Hammaddeleri Ders Notlari

[8] Ceramic Raw Materials, Ceramic Arts Daily.Org

[9] Eppler R.A, Eppler D. R., Glaze And Glass Coating, The American Ceramic Society 735 Ceramic Place, Westerville, Ohio 43081

[10] Seramik Ve Cam Teknolojisi- Sirlama Ve Pişirim Ders Notlari, Megep 2007, Ankara

[11] Sacmi, “*Applied Ceramic Technology*,” Volume 1–2, Editrice La Mondragora S.R.L., Imola, Italy, 2002

[12] Arcasoy A., Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi No:457, 1983

[13] Vari, A., “*Raw Materials Preparation and Forming of Ceramic Tiles*,” Sala, Modena, Italy, 2004.

[14] Richerson, W. D., Modern Ceramic Engineering, Properties, Processing, And Use In Design, Marcel Dekker, New York, 1982

[15] Reed, J. Principles of Ceramics Processing, 2nd Edition, Wiley-Interscience, 1995

[16] Nasseti G., Timellini G., Continuous Wet Grinding In The Ceramic Floor And Wall Tile Industry, Bologna : Italian Ceramic Center Int. Pub., Stampa 1988

[17] Brusa, A., “Continuous grinding – a process applicable to tile production” *Tile & Brick Int.*, 10, 252–257, 1994.

- [18] Wattanasiriwech, D. , Wattanasiriwech S. Effects of Particle Size of Glaze Powder and Thickness of Glaze Layer on Glaze Crawling for Dolomite Wares, Chiang Mai Journal Of Science (33 – 1) P. 35-44
- [19] Dictionary of Scientific and Technical Terms, Third Ed., McGraw Hill Book Company, N.Y., (1984)
- [20] Ward-Smith, R.S. Ve Wedd, M.W., *Obtaining Particulate Shape Information Using Low Angle Laser Light Scattering*, <http://www.Malvern.co.uk>
- [21] Webb, P., *Interpretation of Particle Size Reported by Different Analytical Techniques*, <http://www.micromeritics.com/Products/Article/Interpretation.aspx>
- [22] Dinger, R.D., Ceramic Processing E-Zine, 3 (2), 2004. www.dingerceramics.com
- [23] Mörtel H., Modern Methods Of Glaze Characterization, Science of Whitewares, April 2006 P.373-378
- [24] <http://www.codeproject.com/Articles/243610/The-Known-Colors-Palette-Tool-Final-Revision-Hopef>
- [25] Türkiye İii. Mermer Sempozyumu (Mersem '2001) Bildiriler Kitabı 3-5 Mayıs 2001 /Afyon Mermer Parlaklığının Nicel Tanımı Dursun Sari, Hüseyin Yavuz Sdü Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Isparta
- [26]http://www.engineersedge.com/manufacturing/_iso_surface_roughness_symbols_terminology_13090.htm
- [27] <http://Science.Ankara.Edu.Tr/~Sozeri/Analiz-Metitlari.Doc>
- [28] Cullity, B.D., “X- Işıklarının Difraksiyonu”, Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul, Gümüşsuyu, (1966)
- [29] Vouillemet, M., *The Characterization of Raw Materials for The Sanitaryware Industry*, Ceramicaacta 13, N.1-2, 26-40 (2001)
- [30] Kingery, W.D., Bowen, H.K. Ve Uhlmann, D.R., “Introduction to Ceramics”, Wiley-Interscience Publication, Second Edition, Canada, (1976).
- [31] www.linseis.com

- [32] Hupa L, Bergman R, Fröberg L, Vane-Tempest S, Hupa M, Kronberg T, Pesonen-Leinonen E, Sjöberg A-M. Chemical Resistance and Cleanability of Glazed Surfaces. *Surf Sci.* 2005;584:113–8.
- [33] Fröberg L, Hupa L, Hupa M. Corrosion of The Crystalline Phases of Matte Glazes in Aqueous Solutions. *J Eur Ceram Soc.* 2009;29:7–14.
- [34] Fröberg L, Kronberg T, Hupa L. Effect of Soaking Time on Phase Composition and Topography and Surface Microstructure in Vitro Crystalline Whiteware Glazes. *J Eur Ceram Soc.* 2009;29:2153–61
- [35] Mitsuyoshi M, Keiichiro N, Tamon K. Antibacterial Activity of Photocatalytic Titanium Dioxide Thin Films With Photodeposited Silver on The Surface of Sanitary Ware. *J Am Ceram Soc.* 2004;88:95–100.
- [36] Bernardin Am. The Influence of Particle Size Distribution on The Surface Appearance of Glazed Tiles. *Dyes Pigment.* 2009;80:121–4.
- [37] Li, J., Liang J., Wang L., Wang F., Effect of Particle-Size Distribution on The Surface Appearance of Glazed Surface, *J Therm Anal Calorim* (2014) 115:1127–1131
- [38] Atkinson I., Smith M.E., Zaharescu M., Examining Correlations Between Composition, Structure and Properties in Zircon-Containing Raw Glazes. *Ceram Int*, 2012;38:1827–33.
- [39] Bernasconi A, Diella V, Marinoni N, Pavese A, Francescon F. Influence of composition on Some Industrially Relevant Properties of Traditional Sanitary-Ware Glaze. *Ceram Int* 2012;38:5859–70.
- [40] Romero M, Rincón Jm, Acosta A. Crystallisation of A Zirconium-Based glaze for Ceramic Tile Coatings. *J Eur Ceram Soc* 2003;23:1629–35
- [41] Sopran J. R., Melchiades F. G., Boschi A. O., The Influence of The Average Particle Size of Zircon on Its Opacifying Capability in Ceramic Glazes, Qualicer 2008, Castellon, Spain
- [42] V. K. Kanaev, *New Technology of Construction Ceramics*, [In Russian], Stroiizdat, Moscow (1990)

- [43] Vendrell M, Molera J, Tite Ms. Optical Properties of Tin-Opacified Glazes. *Archaeometry* 2000;42:325–40
- [44] Teixeira S, Bernardin Am. Development Of TiO₂ White Glazes For Ceramic tiles, *Dyes Pigments* 2009;80:292–6
- [45] Schabbach Lm, Bondioli F, Ferrari Am, Manfredini T, Petter Co, Fredelmc. Color in Ceramic Glazes: Analysis of Pigment and Opacifier Grain Size Dis-Tribution Effect by Spectrophotometer. *J Eur Ceram Soc* 2008;28:1777–81
- [46] Partyka J., Gajek M., Gasek M., Effects of Quartz Grain Size Distribution on The Structure of Porcelain Glaze, *Ceramics International* 40(2014)12045–12053
- [47] http://www.Zschimmer-Schwarz.com/Ceramic_Auxiliaries/Simon/Zschimmerschwarz/Media/Site/Downloads/Fachinfo/Eng/Fach/E_Glasurrheologie.Pdf
- [48] Fortuna D., Sanitaryware, Faenza (Gruppo Editoriale), 2000
- [49] Fraser H., Ceramic Faults and Their Remedies, Gentle Breeze Publishing; Second Edition (2005)
- [50] <http://dergipark.Ulakbim.Gov.Tr/Gidader/Article/Viewfile/5000097356/5000090680>
- [51] Levitskii A., Mazura N. V., Opacified Glazes Produced by High-Temperature Firing for Sanitary Ceramicware, *Glass And Ceramics Vol. 62, Nos. 7 – 8, 2005*
- [52] Partyka, J., Lis, J., “The Influence of The Grain Size Distribution of Raw Materials on The Selected Surface Properties of Sanitary Glazes”, *Ceramics International*, 37, 1285-1292, 2011
- [53] Mazura N. V., Levitskii A., Use of Wollastonite in Nonfritted Zirconium Glazes, *Glass And Ceramics Vol. 63, Nos. 7 – 8, 2006*
- [54] <https://digitalfire.com/4sight/oxide/na2o.html>
- [55] www.imerystalc.com

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Selin BAKLACI
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Boyabat/ 1991
E-Posta : selinbaklaci@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2017- , Ar-Ge Mühendisi, Duravit Yapı Ürünleri Fabrikası, Ar-Ge Laboratuvarı
- 2015-2017, Araştırmacı, Seramik Araştırma Merkezi, Ar-Ge
- 2014-2019, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzem Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
- 2009-2014, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü (İngilizce)