

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SIRLI PORSELEN KARO YÜZEYLERİNE UYGULANABİLİR TRANSPARAN SIR
KOMPOZİSYONLARININ GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUSTAFA TİĞ

TEZ DANIŞMANI

DOÇ. DR. ALİ ÇELİK

BİLECİK, 2021

10393567

T.C.
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SIRLI PORSELEN KARO YÜZEYLERİNE UYGULANABİLİR TRANSPARAN SIR
KOMPOZİSYONLARININ GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MUSTAFA TİĞ

TEZ DANIŞMANI

DOÇ. DR. ALİ ÇELİK

BİLECİK, 2021

10393567

BEYAN

Sırlı Porselen Karo Yüzeylerine Uygulanabilir Transparan Sır Kompozisyonlarının Geliştirilmesi adlı yüksek lisans tezimin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel ahlak kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Bu çalışmamın, Bilimsel Araştırmalar Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte beyan edilmelidir.	
DESTEK ALINMIŞTIR	DESTEK ALINMAMIŞTIR
Destek alındı ise;	
Destekleyen Kurum:	
Desteğin Türü	Proje Numarası
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)	
2- TÜBİTAK	
Diğer;	

Mustafa TİĞ

01.04.2021

ÖN SÖZ

Tez çalışması sürecinde danışmanlığımı yürüten, çalışmanın her aşamasında bilgisi, deneyimi, yorumları ile yönlendiren, her daim destekleyen çok değerli hocam Doç. Dr. Ali Çelik'e minnet ve şükranlarımı sunarım.

Tez uygulamalarımı yapmama imkân veren Seranit Granit Seramik San. Tic. A.Ş. Fabrikasının değerli yöneticilerine ve yüksek lisans yapmamız için bizleri teşvik eden, destekleyen Seranit Granit Seramik San. Tic. A.Ş. Murahhas Yönetim Kurulu Üyesi Sayın Fatih Kıvanç Bey'e teşekkür ederim.

Karakterizasyon çalışmalarındaki desteklerinden dolayı Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ne ve Seramik Araştırma Merkezi A.Ş.'ye teşekkürü borç biliriz.

Son olarak her zaman yanımda olan ve manevi desteğini esirgemeyen anneme, kardeşlerime, çocuklarıma ve çok değerli eşim Betül Tığ'a şükranlarımı sunarım.

Mustafa TİĞ

01.04.2021

ÖZET

SIRLI PORSELEN KARO YÜZEYLERİNE UYGULANABİLİR TRANSPARAN SIR KOMPOZİSYONLARININ GELİŞTİRİLMESİ

Dijital baskı teknolojisinin gelişimi ile özellikle doğal taş desenli sırlı porselen karo üretimi tüm dünyada hızla artmaktadır. Sırlı porselen karoların daha estetik bir görüntüye sahip olması amacıyla porselen bünye üzerinde derinlik sağlayan ve parlatma sonrasında karo yüzeyinde camsı bir tabaka oluşturarak karoya parlak bir görünüm kazandıran sırlar kullanılmaktadır. Yüksek maliyetlerle yurtdışından ithal edilen bu sırların özellikle yerli hammaddeler kullanılarak geliştirilmesi ülkemiz seramik sektörü açısından büyük önem taşımaktadır. Bu tez çalışmasında dijital baskı yöntemiyle üretilen sırlı porselen karo üzerine uygulanabilen tam transparan özelliğin yanı sıra mekanik ve kimyasal dayanım açısından üstün özelliklere sahip sır kompozisyonlarının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Farklı kompozisyonlara sahip seramik sırlar laboratuvar koşullarında üretilmiş, porselen karo bünyeye uygulanmıştır. Elde edilen sırlı porselen karoların transparan ve parlaklık özellikleri, su emme, termal genleşme, lekelenme dirençleri, yüzey aşınmasına dirençleri ve kimyasal dayanımları belirlenerek ticari sır uygulanmış numuneler ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Geliştirilen sır kompozisyonunda standart sır ile kıyaslanabilir transparanlık, parlaklık, su emme, termal genleşme, lekelenme, yüzey aşınmasına dayanıklılık ve kimyasal dayanım özellikleri elde edilmiştir. Sır tabakaları arasındaki özellik farkının ise sinterleme sırasında sır tabakası içerisinde gerçekleşen kristalizasyon derecesinin bir sonucu olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Dijital Baskı, Transparan Sır, Kristalizasyon, Porselen Karo

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF TRANSPARENT GLAZE COMPOSITIONS APPLICABLE TO GLAZED PORCELAIN TILES

The production of glazed porcelain tiles with natural stone pattern increases rapidly all over the world due to development of digital printing technology. In order to obtain more attractive appearance, the application of glazes, which provide a depth shiny view by forming a glassy layer on the porcelain tile surfaces, increases day by day. It is, therefore, important to develop such glaze compositions for national ceramic industry since these glazes are all imported from abroad. In this thesis, it was aimed to develop fully transparent glazes with superior mechanical and chemical resistance that can be applicable on glazed porcelain tiles via digital printing method. The ceramic glazes with different compositions were manufactured in laboratory scale and applied to the porcelain tile bodies. The physical properties of the glazed tiles such as transparency and glossiness, water absorption, thermal expansion, stain resistance, resistance to surface abrasion and chemical resistance were investigated and compared with the standard glaze. A comparable properties such as transparency, glossiness, water absorption, thermal expansion, stain and chemical resistance and abrasion resistance were obtained from the selected glaze composition. It was concluded that the slight difference in properties of corresponding glazes was the result of crystallization degree in glaze layer during sintering.

Keywords: Digital Printing, Transparent Glaze, Crystallization, Porcelain Tile

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖN SÖZ	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. PORSELEN KARO	3
2.1. Porselen Karoların Tanımı Ve Sınıflandırması	3
2.2. Porselen Karo Üretim Teknolojisi	4
2.2.1. Porselen karo çamur – masse hazırlama.....	5
2.2.2. Porselen karo şekillendirme - sırlama.....	7
2.2.3. Fırınlarda (pişirme) - ebatlama	7
2.2.4. Kalite ayırımı ve paketleme	9
3. SIR.....	10
3.1. Sır Reçetelerinde Kullanılan Hammaddeler	11
3.1.1. Kil ve kaolenler	11
3.1.2. Kuvars	13
3.1.3. Feldspatlar	15
3.1.4. Nefelin siyenit.....	16
3.1.5. Dolomit	16
3.1.6. Vollaştonit	17
3.1.7. Manyezit.....	17
3.1.8. Çinko Oksit	17

3.1.9. Frit.....	17
3.2. Işık Geçirgenliklerine Göre Sır Çeşitleri.....	18
3.2.1. Transparan ve parlak sırlar	19
3.2.2. Opak ve mat sırlar	20
3.2.3. Kristal Sırlar	23
3.3. Sırlarda Camsı Yapının Oluşumu	23
3.4. Dekorlama	29
4. AMAÇ	32
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
5.1. Kullanılan Hammaddeler	33
5.2. Sır Hazırlama, Uygulama Ve Sinterleme	34
5.3. Karakterizasyon, Analiz Ve Test Çalışmaları.....	36
5.3.1. Mikroyapı karakterizasyonu.....	36
5.3.2. Faz analizi	36
5.3.3. Kimyasal analizler	36
5.3.4. Termal analizler.....	37
5.3.5. Optik analizler	37
5.3.6. Yüzey pürüzlülük ölçümü	38
5.3.7. Lekelenme testi	38
5.3.8. Su emme testi	38
5.3.9. Kimyasallara dayanım testi.....	39
5.3.10. Yüzey aşınma testi	39
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	40
6.1. Ticari Standart Sır Kompozisyonunun Özellikleri	40
6.2. Frit-1 İçeren Reçete Çalışmaları.....	42
6.3. Manyezitli Reçete Çalışmaları	48

6.4. Frit-2 İçeren Reçete alışmaları.....	53
6.5. Frit-3 İçeren Reçete alışmaları.....	57
6.5.1. Isıl genleşme katsayısı tayini.....	62
6.6. Endüstriyel Denemeler.....	62
6.6.1. Su emme tayini.....	64
6.6.2. Kimyasallara dayanım – pürüzlülük ölçümü	64
6.6.3. Lekelenme dayanımı – pürüzlülük ölçümü	66
6.6.4. Yüzey aşınma dayanımı.....	68
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	70
KAYNAKÇA	72

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 3.1. Opaklaştırıcı Bileşenlerin Kırınım Katsayıları	21
Tablo 5.1. Hammaddelerin Kimyasal Analizleri.....	33
Tablo 5.2. Firitlerin Kimyasal Analizleri.....	34
Tablo 6.1. Ticari Standart Sırın (T) Kimyasal Analizi	40
Tablo 6.2. Frit-1’li Sır Kompozisyonları	43
Tablo 6.3. MgO İçeren Sır Kompozisyonları.....	49
Tablo 6.4. F2 Kodlu Sır Kompozisyonu	54
Tablo 6.5. SH25F1, SH5F2-20F3 Ve SH25F3 Kodlu Sır Kompozisyonları	58
Tablo 6.6. SH25F1, SH5F2-20F3 Ve SH25F3 Kodlu Sır Kompozisyonlarının Oksit Bileşimleri	58
Tablo 6.7. Ticari Standart Sır Ve SH25F3 Sırlarının Kimyasal Analiz Sonuçları	63
Tablo 6.8. Su Emme Test Sonuçları	64
Tablo 6.9. Kimyasal Dayanım Test Sonuçları.....	66
Tablo 6.10. Lekelenme Test Sonuçları	68
Tablo 6.11. TS EN 10545-7’ye Göre Denemelerin Test Sonuçları.....	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Günümüzde Ticari Porselen Karo Sınıflandırılması.....	4
Şekil 2.2. Ticari Porselen Karo Örnekleri.....	4
Şekil 2.3. Porselen Karo Üretim Akış Şeması	5
Şekil 2.4. Püskürtmeli Kurutucuda Masse Oluşum Sürecinin Şematik Gösterimi	6
Şekil 2.5. Sinterlemenin Gerçekleştiği Tünel Fırının Şematik Gösterimi.....	9
Şekil 3.1. Tetrahedron Yapı (a) ve Oktahedron Yapı (b)	11
Şekil 3.2. Kil Mineralleri.....	12
Şekil 3.3. 1:1 Katmanlı Kaolinit Yapısı.....	13
Şekil 3.4. Silikanın Dönüşümleri	14
Şekil 3.5. Transparan, Opak ve Mat Sır Yüzeylerinde Işığın Yansıması	19
Şekil 3.6. Sıcaklığa Bağlı Olarak Cam ve Kristal Malzemelerin Hacimsel Değişimi	24
Şekil 3.7. SiO ₂ 'nin Kristal Yapısı ve SiO ₂ Kafeslerinde Oluşan Düzensiz Cam Yapısı.....	26
Şekil 3.8. Na ₂ O Katıldıktan Sonra Silika Tetrahedron Yapısı.....	27
Şekil 3.9. CaO Katıldıktan Sonra Silika Tetrahedron Yapısı	28
Şekil 3.10. İnk-jet Baskı Dekorlama Şematik Gösterimi.....	30
Şekil 5.1. Deneysel Çalışma Basamakları	35
Şekil 5.2. Sinterleme Eğrisi.....	36
Şekil 5.3. Renk ve Parlaklık Ölçümü Yapılan Numunelerin Kesiti	37
Şekil 6.1. CaO – Al ₂ O ₃ – SiO ₂ Faz Diyagramı.....	41
Şekil 6.2. Ticari Standart Sırın XRD Grafiği.....	42
Şekil 6.3. (a) T, (b) 50F1, (c) 40F1, (d) 30 F1, (e) 20F1 ve (f) 20F1Z Kompozisyonlarına Ait Yüzey Görselleri	44
Şekil 6.4. Ticari Standart Sır (T) Ve Frit-1'li Kompozisyonların Transparanlık Ve Parlaklık Grafiği	45
Şekil 6.5. Ticari Sır ve Frit-1 İçeren Kompozisyonların Sinterleme Sonrası XRD Grafikleri ..	47

Şekil 6.6. (a) T, (b) 50F1, (c) 40F1, (d) 30 F1, (e) 20F1 ve (f) 20F1Z Kompozisyonlarına Ait BE-SEM Görüntüleri	48
Şekil 6.7. (a) T, (b) 25MF1, (c) 50MF1, (d) 75MF1 ve (e) 100MF1 Kompozisyonlarına Ait Yüzey Görselleri.....	50
Şekil 6.8. Ticari Standart Sır Ve Manyezitli Kompozisyonların Transparanlık Ve Parlaklık Grafiği	51
Şekil 6.9. Ticari Standart Sır Ve Manyezit İçeren Kompozisyonların XRD Grafikleri.....	52
Şekil 6.10. (a) 25MF1 (%25 MgO), (b) 50MF1 (%50 MgO), (c) 75MF1 (%75 MgO) ve (d) 100MF1 (%100 MgO) Kompozisyonlarına Ait Sinterleme Sonrası BE-SEM Görüntüleri	53
Şekil 6.11. (a) T, (b) F2 ve (c) F2-Yatay Kompozisyonlarına Ait Yüzey Görselleri.....	55
Şekil 6.12. Ticari Standart Sır Ve F2 Kodlu Kompozisyonların Transparanlık Ve Parlaklık Grafiği.....	56
Şekil 6.13. Ticari Standart Sır Ve F2 Kompozisyonlarının XRD Grafikleri	56
Şekil 6.14. (a) T ve (b) F2 Kompozisyonlarının BE-SEM Görüntüleri	57
Şekil 6.15. (a) T, (b) SH25F1, (c) SH5F2-20F3 ve (d) SH25F3 Kompozisyonlarına Ait Yüzey Görselleri.....	59
Şekil 6.16. T, SH25F1, SH5F2-20F3 ve SH25F3 Kodlu Kompozisyonların Transparanlık Ve Parlaklık Grafiği	60
Şekil 6.17. SH25F1, SH5F2-20F3, SH25F3 Ve Ticari Standart Sır Kompozisyonlarının XRD Grafikleri.....	61
Şekil 6.18. (a) T, (b) SH25F1, (c) SH5F2-20F3 ve (d) SH25F3 Kompozisyonlarının BE-SEM Görüntüleri	61
Şekil 6.19. Ticari Standart Sır (1) İle SH25F3 Sır (2) Kompozisyonlarının Sıcaklığa Bağlı Genleşme Grafiği.....	62
Şekil 6.20. Endüstriyel Çalışma Basamakları.....	63
Şekil 6.21. (a) Ticari Sırlı Ve (b) SH25F3 Sırlı Numunelere Yapılan Kimyasallara Dayanım Testi	64

Şekil 6.22. HCl Çözeltisine Maruz Bırakılan Ticari Standart ve SH25F3 Sır Yüzeylerinden Alınan XRD (a) ve Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri (b).....	65
Şekil 6.23. Ticari Standart (a) ve SH25F3 (b) Sırlı Numunelere Uygulanan Lekelenme Testi	66
Şekil 6.24. Metilen Mavisi İle Lekelenen Yüzeylerin Pürüzlülük Değerleri.....	67
Şekil 6.25. Lekelenme Testi Sonrası T (a) ve SH25F3 (b) Sır Yüzeylerinin Görüntüleri.....	67
Şekil 6.26. 750 Devir Aşınma İşlemine Tabi Tutulan Ticari (a) Ve SH25F3 (b) Sır Numuneleri	68



1. GİRİŞ

Sır, seramik bünye yüzeylerine uygulanan ve tam kristalizasyon oluşmadan kararlı bir camsı tabaka oluşumunu sağlayan oksit karışımlarıdır. Sırlar estetik görünüm açısından önemli camsı malzemeler olup (Richerson, 2000: 5; Rado, 1988: 266), genellikle duvar ve yer karo yüzeylerine uygulanmaktadırlar. Son yıllarda üretimi yaygınlaşan porselen karolar ise yer kaplama malzemeleri içerisinde oldukça düşük su emme (ISO 13006'ya göre $<0,5$), üstün mekanik, tribolojik ve estetik özellikleriyle dikkat çeken kaplama malzemeleridir (Manfredini vd., 1995: 77; Dondi vd., 1995: 320; Leonelli vd., 2001: 239; Dondi vd., 1999: 76; Bondioli vd., 2001: 785).

Porselen karo bünyeleri genel olarak %30-40 arası kil ve kaolen karışımı, %40-50 arası alkali feldspatlar ve %10-15 arası kuvarstan oluşur (Menezaggo ve Paschoal 2002: 213). Kompozisyonadaki yüksek alkali feldspat sayesinde porselen karolar çok düşük su emme değeri, yüksek aşınma ve çizilme dayanımı ile endüstriyel seramik üretimi açısından katma değer yaratan ürünlerdir (Çelik ve Tığ, 2019: 213).

Tüm yer ve duvar karolarına uygulanan sır, son zamanlarda özellikle dijital baskı teknolojisinin gelişimi ve karolara estetik olarak zenginlik katan doğal taş desenlerinin uygulanmasıyla yaygın biçimde porselen karo yüzeylerine de uygulanmaktadır.

Dijital baskı teknolojisinin gelişmesiyle, özellikle doğal görünümlü sırlı porselen karo üretimi tüm dünyada hızla artmaktadır. Buna ilave olarak parlatma sonrasında porselen karo yüzeyinde derinlik sağlanarak estetik görünümün daha da arttırılmak istenmesi transparan özelliklerde ilave bir sır tabakasının uygulanmasını gündeme getirmiştir (Çelik ve Tığ, 2019: 212). Bu sırların transparanlığı soğuma sırasında eriyik camsı sıvının içerisindeki kristalizasyon derecesine ve oluşması muhtemel kristal fazların kırınım indislerine bağlıdır (Santos vd., 2004: 194). Yüksek kırınım indislerine sahip Al_2O_3 , spinel ($MgAl_2O_4$), diopsit ($CaMgSi_2O_6$) ve müllit ($Al_6Si_3O_8$) gibi fazların olduğu sır tabakaları opak (ışık geçirmeyen) özellikler göstermektedir (Tichell vd. 2000: 465; Baldi vd. 1995: 5; Sorli vd. 2004: 105; Yekta vd., 2007:14). Transparan özellik için ise kristalizasyonun davranışı göstermeyen ya da kırınım indisi 1,5'in altında olan kristobalit, anortit gibi kristalleri içeren sır kompozisyonlarına ihtiyaç duyulmaktadır (Sanchez-Munoz vd., 2002: 33).

Dijital teknoloji sayesinde doğal taş desenli mermer ve granit desenleri yüksek çözünürlüklü tarayıcılarla taranarak bilgisayar ortamına aktarılmaktadır. Bilgisayara aktarılan desenler porselen karo üzerine dijital baskı makineleri ile işlenmektedir (ink-jet dekorlama).

Doğal taş desenlerinin görünmesi için yüzeye uygulanan sır tabakasının transparan olması gerekmektedir. Seramik sektöründe kullanılan transparan sırların önemli miktarı İtalya ve İspanya'dan ithal edilmektedir. Seramik kaplama malzemeleri üretiminde önemli bir yere sahip olan ülkemizin bu yarı ürünlerdeki dışa olan bağımlılığının azaltılması büyük önem arz etmektedir. Bu tez çalışmasında, ink-jet dekorlama yöntemiyle sırlı porselen karo yüzeylerine uygulanabilen yüksek transparan özelliklere sahip sır kompozisyonlarının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Geliştirilen sır reçeteleri ticari sır kompozisyonu (ithal ürün) ile karo yüzeylerine uygulanmış, kristalizasyon ve buna bağlı olarak transparanlık ve parlaklık dereceleri, mikro yapısal özellikleri, ısı özellikleri, su emme özellikleri, yüzey aşınma dayanımları, kimyasal etkilere karşı göstermiş oldukları dirençler, lekelenme dayanımları kıyaslamalı olarak incelenmiştir. Çalışma sonucunda seramik sektöründe yaygın biçimde kullanılan standart sır kompozisyonuna alternatif oluşturan, yerli hammaddeler kullanılarak çok daha ekonomik, yüksek transparan özelliğin yanı sıra kimyasallara daha yüksek direnç gösteren sır kompozisyonları geliştirilmiştir.

2. PORSELEN KARO

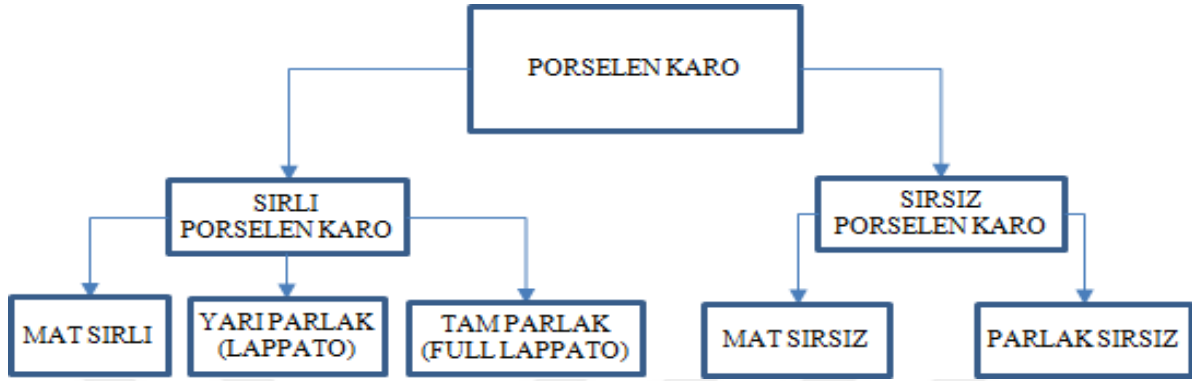
2.1. Porselen Karoların Tanımı ve Sınıflandırılması

Belirli bir reçeteye göre kil, kaolen, silis ve feldspat hammaddelerinin sulu ortamda öğütülerek çamur elde edilmesi, çamurun kurutularak %5-8 rutubete sahip granüllere dönüştürülmesi, elde edilen granüllerin yüksek basınçta preslendikten sonra ham bünye elde edilmesi ve sır aplikasyonunu takiben yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesi ile elde edilen kaplama malzemelerine porselen karo denilmektedir. Porselen karolar düşük su emmeye sahip ($<0,5$) seramik karolar olarak da tanımlanır. Porselen karolar yüksek mukavemet, düşük su emme, aşınmaya dayanım, dona ve kimyasallara direnç gibi yüksek teknik özellikler ile karakterize edilen düşük gözenekli seramik kaplama malzemelerdir (Carbajal vd., 2007: 4065; Raimondo vd., 2009: 1976; Biffi 1999: 7; Sanchez vd., 2001: 43).

Yer karoları sırlı üretilirken porselen karolar hem sırlı hem de sırsız olarak üretilmektedir. Sırsız porselen karolar da bej ve beyaz renkli olmak üzere iki grupta sınıflandırılır. Bej renkli sırsız porselen karo, hammadde karışım reçetesinin pişmiş rengidir. Bej renkli porselen karoların L değeri 70-80 olarak ölçülmektedir. Beyaz renkli sırsız porselen karo ise hammadde karışım reçetesine kırımlı indisi yüksek alümina, zirkon gibi yardımcı hammaddeler ilavesi veya pişme rengi temiz, yüksek alümina içeriğine sahip kaolen oranlarının artırılması ile elde edilmektedir. Beyaz renkli porselen karoların L değeri 80-90 olarak ölçülmektedir. Alümina ve zirkon gibi beyazlatıcı hammaddelerin sentetik olarak elde edilmesinden dolayı üretim maliyetleri de oldukça yüksektir. (Biffi, 1999:32) Porselen karo bünyelerinin pişme renginin bej veya beyaza yakın olması genellikle hammaddelerde bulunan Fe_2O_3 ve TiO_2 oranına bağlıdır. Kullanılan hammaddelerden özellikle killerden gelen Fe_2O_3 ve TiO_2 miktarlarının fazla olması ürünün pişme renginin koyu olmasına neden olmaktadır (Worrall 1982: 71; Vari 2000: 11; Sanchez vd., 2001: 44).

2000’li yıllarda porselen karolar mat teknik, parlak teknik ve sırlanmış olarak üç farklı şekilde üretilip satılmaktaydı (Vilches, 2002: 58). Günümüzde ise ticari olarak mat sırsız, parlak sırsız, mat sırlı, yarı parlak sırlı ve tam parlak sırlı olmak üzere beş değişik versiyonu ile üretilip satılmaktadır (Şekil 2.1.). Sırsız ve parlak porselen karolar, endüstride mat teknik ve parlak teknik olarak da adlandırılmaktadırlar. 1980’li yılların başlarında dünyada 2 milyon metrekare porselen karo üretilmekteydi. İtalya’nın seramik karo üretiminin %2’sine tekabül eden bu miktar her geçen yıl sürekli büyüyerek 2000 yılında 300 milyon metrekareye çıkmıştır. Bu miktar ise 2000 yılında tüm İtalyan karo üretiminin %40’ını oluşturmaktaydı. Porselen karo

Üretimdeki bu hızlı artış, sadece İtalya ve Avrupa’da değil tüm dünyada porselen karoya ilginin artması şeklinde açıklanabilmektedir (Sacmi, 2002: 321). Son yıllarda özellikle dijital baskı teknolojisinin gelişimi, porselen karo üretiminin pazardaki büyümesine olumlu katkı sunmaktadır. şekil 2.2.’de ki gibi ticari porselen karolarının üretilmesini sağlamıştır.



şekil 2.1. Günümüzde Ticari Porselen Karo Sınıflandırılması

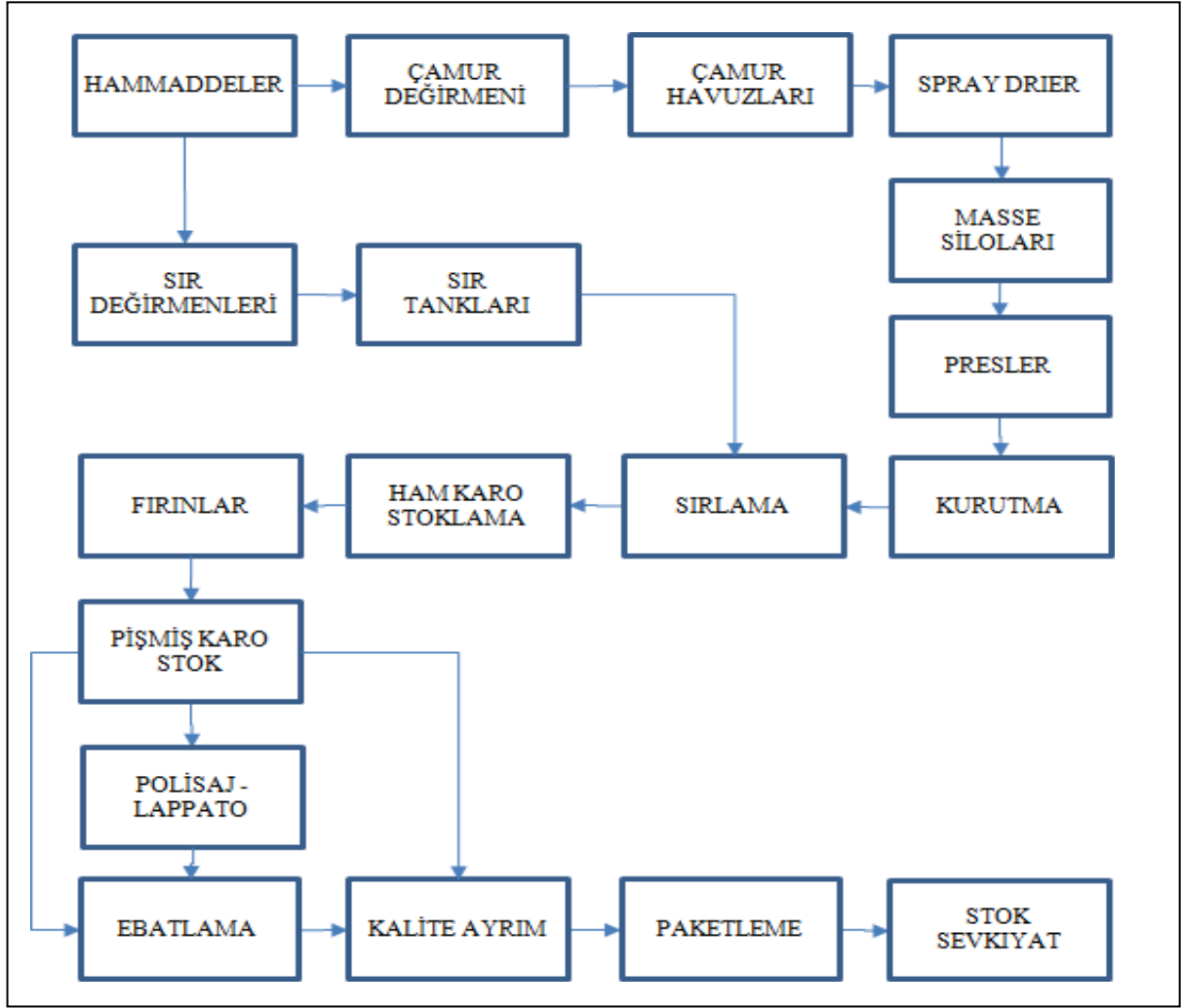


şekil 2.2. Ticari Porselen Karo rnekleri

Kaynak: Seranit Granit Seramik A.ř. rn Kataloğu

2.2. Porselen Karo retim Teknolojisi

Düşük su emme özelliğinden dolayı hijyenik olması, dona dayanımının yüksek olması, yüksek çizilme sertliğine sahip özelliği sayesinde yoğun trafiğin olduğu mekanlarda tercih edilmesi, yüksek mukavemet, lekelenme direnci özelliklerinden dolayı porselen karo üretimi hızla artmaktadır. şekil 2.3.’de porselen karo üretim akışı görülmektedir.

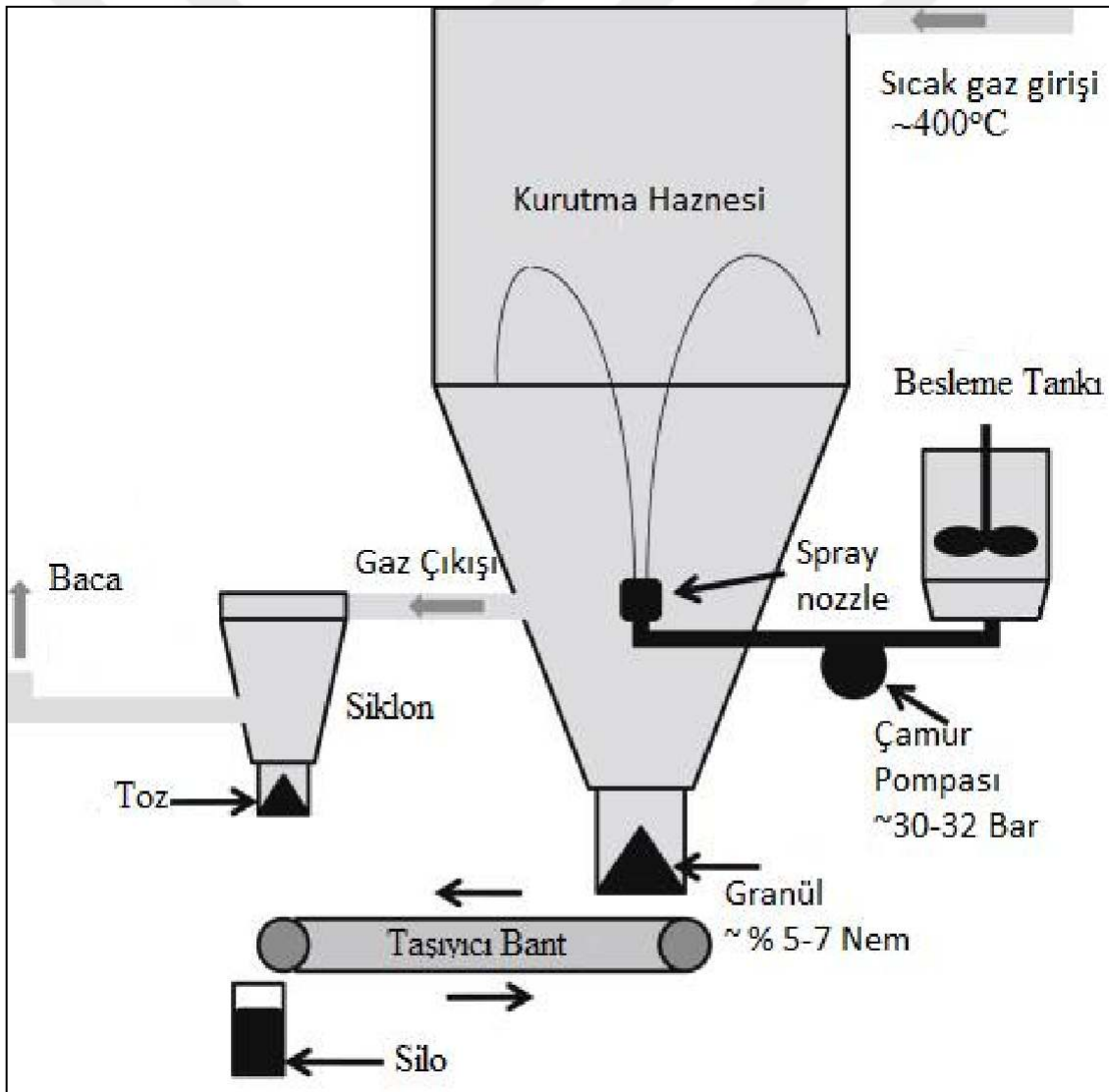


Şekil 2.3. Porselen Karo Üretim Akış Şeması

2.2.1. Porselen karo çamur - masse hazırlama

Porselen karo masse üretiminde kullanılan kil, kaolen, silis ve feldspat hammaddeleri reçeteye göre otomatik tartım bantları ile değirmen besleme silosuna aktarılmaktadır. Değirmen besleme silolarındaki karışım reçete sürekli değirmenlere aktarılır. Ağırlıkça %67 hammadde karışımı, %33 su ve %0,3 elektrolit ilavesi ile sürekli değirmenine beslenen karışım alümina bilyelerle öğütülerek çamur haline getirilir. Değirmenden numune alınıp laboratuvarda +63 mikron elek bakiye, yoğunluk, akışkanlık ve renk kontrolleri yapılır. Çamur renklendirilmeden veya renklendirilerek kullanılabilir. Çamurun renklendirilmesi, boyanın çamur ile karıştırılmasıyla olur. Havuzlara aktarılan çamurun çökmemesi için yer altı havuzlarında karıştırıcılar bulunur. Havuzlara alınan çamur pompa ile püskürtmeli kurutucuya (spray dryer) gönderilir. Yaklaşık 30-32 bar ile nozula gönderilen çamur püskürtmeli kurutucunun tepe noktasında yaklaşık 400°C sıcaklık ile karşılaşınca çamurun içindeki su buharlaşır ve çamur

granül halini alır. Püskürtmeli kurutucunun iç kısmında oluşan sirkülasyon ile aşağı doğru inen granüller püskürtmeli kurutucunun ağzından banda dökülür. Granüller banda dökülmeden önce püskürtmeli kurutucunun ağız kısmında bulunan vibrasyonlu elekten geçer. Sirkülasyondan dolayı püskürtmeli kurutucunun cidarlarına yapışan çamur aşağı düşer. Elekler bu gibi büyük parçaların veya yabancı maddelerin bantlara dökülmesini engeller. Püskürtmeli kurutucuda bulunan nozul açıklıkları granülün tane boyutunu belirlediğinden oldukça önemlidir. Püskürtmeli kurutucunun çıkış kısmına doğru hava emiş aspiratörü bulunur. Aspiratör hazne içerisindeki çok küçük parçaları emerek siklonlara aktarır. Siklonlar tozları çöktürerek geri dönüşüme kazandırır. Tutulamayan tozlar ise bacadan havaya verilir. Bantlara dökülen massenin rutubeti %5-7 arasındadır. Masse bantlara taşınarak masse stok silolarına doldurulur. Şekil 2.4'te püskürtmeli kurutucunun şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 2.4. Püskürtmeli Kurutucuda Masse Oluşum Sürecinin Şematik Gösterimi

Kaynak: (Mehrotra, 2014: 229)

2.2.2. Porselen karo şekillendirme – sırlama

Bilgisayar destekli sistem ile masseler pres silolarına aktarılır. Silolardan reçeteye göre masse tartım bantları ile mikserle gönderilir. Mikserle homojenlik sağlandıktan sonra vibrasyonlu elek ile topaklanan kısım ayrılır ve pres silolarına aktarılır. Masse porselen karo preslerinde şekillendirilip deneme baskılar yapılır. Deneme baskılardan sonra seri üretime geçilir.

Karolar düz bir şekilde basıldıkları için yüzeylerinin düzgün olması istenir. Üst kalıp krom kaplıdır. Basıncın cm^2 'ye homojen dağılması için izostatik presler kullanılır. Kalıpların iç kısımları yağ ile doludur. Yağ bütün yüzeye eşit olarak dağılarak, basıncı homojen olarak dağıtır. Presleme 3 kademeli olarak gerçekleşir. İlk kademede pres karoya az basınç uygulayarak masse içinde kalan havayı alır. 2. ve 3. kademede pres basıncı artırılarak presleme işlemi yapılır.

Pres silosundan dökülen masse sürgüye dolar. Sürgü ileriye doğru hareket ettiğinde masse alt kalıbın içine dökülür. Travers aşağı inerek üst kalıp, alt kalıbın içine girer. Kademeli olarak presleme yapılır ve travers yukarı kalkarak karo kalıptan çıkar. Sürgü ileri hareketinde karoyu ileri doğru hareket ettirir ve karo rulolarla kurutucuya gönderilir. Kurutucuya girmeden önce fırçalardan geçerek prestan kalan çapaklar temizlenir. Karolar dik kurutucuya girdiğinde, içindeki sepetlere ebat büyüklüğünde dizilirler. Sepetler dolduğunda yukarı doğru hareket etmeye başlar. Kurutucunun üst kısmında max. 120°C sıcaklığa maruz kalırlar. Sepetler aşağı inerek tam bir tur dönmüş olurlar. Karolar kurutucuda yaklaşık 1,5-2 saat kalırlar. Pres çıkışı mukavemet $7-8 \text{ kg/cm}^2$ iken kurutma sonrası bu değer $17-18 \text{ kg/cm}^2$ 'ye çıkar. Kurutma işlemi sonrasında rutubet %5-7 den %0.35 e kadar düşer.

Buradan çıkan karoların üzerine üretim sırlı porselen ise sırlama bantlarında sırlama uygulamaları uygulanır. Üretim teknik porselen ise önce ham karo vagonlarına oradan da fırına beslenir. Sırlama bantlarında tüm karoların altına engop sürülür. Engop sürmenin amacı karoların fırın rulolarına yapışmasını önlemektir.

2.2.3. Fırınlarda (pişirme) - ebatlama

Porselen karolar Şekil 2.5'te yapısı ve ısıtma bölgeleri şematik olarak gösterilen tünel fırınlarda pişirilmektedir. Fırınlarda yakıt olarak doğalgaz kullanılmaktadır. 1 bar basınçla gelen doğalgaz regülâtörde 50-100 mbar'a düşürülüp brülörle verilir. Brülörlerde yanma esnasında 1 birim doğalgaza karşın 12 birim hava girişi yapılarak yanma sağlanır. Sıcaklık

ölçen ısılcıft, yüksek sıcaklık için platin, daha düşük sıcaklıklar için ise nikel alaşımından yapılmıştır. Fırınlara iç basıncının 0,02 mbar olması gerekir. Bunun sebebi fırın içinde rollerin alt ve üst kısımlarının basıncı ancak bu noktada dengelenebilmesidir. Böylece karoda oluşabilecek konkavlık veya içbükeylik gibi hatalar önlenir. Fırınlara basıncı ateş bölgesinde ölçülür. İç basıncı etkileyen faktörlerin başında baca emiş gücü, soğuk ve sıcak hava emişleri gelir. Baca çıkış sıcaklığı 150-250°C dolayındadır ve max. 300°C ye kadar çıkabilir. Soğutma bölgesi baca çıkış sıcaklığı 80-120°C arasındadır.

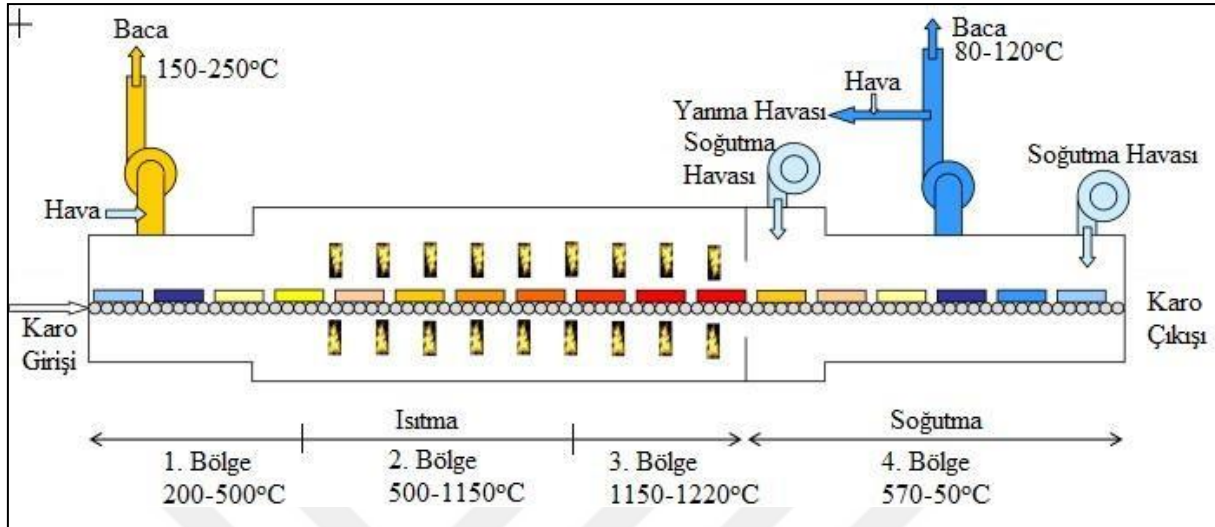
Fırının giriş kısmında yani 1. bölgede (ön ısıtma) egzoz emiş fanı bulunmaktadır. Egzoz emiş ateş bölgesindeki sıcak havayı emerek ön ısıtmaya yardımcı olur. 1. bölgenin sıcaklığı 200-500°C arasındadır. Karo sıcaklığı 150-200°C'ye ulaştığında bünyedeki fiziksel su buharlaşır. Eğer bünye nemi %1 den fazla ise ani sıcaklık artışından dolayı nemin aniden bünyeden buharlaşması sonucu karolar patlayabilmektedir.

2. bölgede ham karoların sıcaklığı artar. Buradaki sıcaklık yaklaşık 500-1150°C arasındadır. 350°C civarında organikler yanmaya başlar ve karbonun yanma sıcaklığı olan 750-800°C'ye kadar devam eder. 2. bölge ön pişirme bölgesinde sadece alt kısımda brülör bulunur. Bu bölgede α -kuvars β -kuvarsa dönüşür (573°C). Sıcaklık 830-835°C'den itibaren karoların ebatları değişim göstermeye başlar. Sinterleşme başlamadan önce organik gazların çıkışının tamamlanmış olması gerekir. Aksi takdirde bünyenin ortasında blackcore oluşur. Yüzeyde deformasyon hataları görülebilir.

3. bölge cehennem bölgesidir. Buradaki sıcaklık yaklaşık 1150-1220°C arasındadır. Bu bölüm fırının en yüksek sıcaklığıdır. 900°C civarında başlayan sinterlenme ateş (cehennem) bölgesi içinde tamamlanır. Sıcaklık 1000°C civarına geldiğinde ilk sıvı faz görülür. Sıvı faz yüksek viskoziteye sahip olduğu için karonun şeklinde bir değişiklik olmaz. Karo akkor haldedir. Bünye içerisindeki demir oksitler 1000-1100°C'de indirgenirler ve oksijen vererek renksiz demir oksit formuna dönüşürler. Bünye içindeki feldspat 1100°C'den itibaren ergimeye başlar. Ergiyen feldspat kil, kaolen ve kuvars taneciklerinin arasındaki boşlukları doldurur. Bu bölgede sinterlenen karo daha sonra soğuma bölgesine geçer.

4. bölge soğutma bölgesidir. Cehennem bölgesinden çıkan karo doğrudan soğutma bölgesine geçer. Burada içeriye hava verilerek fırın sıcaklığı 1210°C'den 570°C'ye ani bir şekilde düşürülür. Soğutma bölgesi fırının en önemli bölgesidir. β -kuvarsın, α -kuvarsa tersinir dönüşümü nedeni ile soğutma bölgesinde oluşabilecek hatalar bu aşamada meydana gelir. Dönüşüm için yeterli sürede soğuma gerçekleşmez ise karo bünyesinde çatlamalar meydana gelir. Daha sonra dolaylı (indirekt) soğutma bölgesine geçilir. Burada sıcaklık 460°C

civarındadır. Yavaş soğutma uygulanır. 4. bölgenin son kısmı son soğutma bölgesidir. Bu bölgede bir taraftan hava üflenirken diğer taraftan hava emişi yapılmaktadır. Bu bölgede karo sıcaklığı 50-70°C sıcaklığına düşürülür.



Şekil 2.5. Sinterlemenin Gerçekleştiği Tünel Fırının Şematik Gösterimi

Kaynak: (Ferrer vd., 2019: 1004)

Fırından çıkan karolar sehpalara taşınır. Bantlarda mukavemet cihazı ile karoların mukavemeti kontrol edilir. Karonun yüzeyinin orta kısmından bir tekerlek ve alt kısmının iki yanında bulunan tekerlek ile 3 noktadan sıkıştırılarak mukavemetleri kontrol edilir. Bu cihaz karolara 1 bar'lık bir basınç uygular. Bu noktadan geçemeyen karolar kırılarak aşağıda bulunan iskarta konteynirine düşer. Bu testi geçen karolar sehpalara ya da paletlere yerleştirilip daha sonra kalite kontrole gönderilir. Kalite kontrole gelmeden karolar istenilen boyuta indirmek için kesici elmaslar ile 12 aşamada kareleme yapılır. Karonun bütün kenarları kesilir. Kesiciden çıkarken kenarları 45° açı ile pahlanarak düzeltilir. Kesme işlemi kesici elmaslar ve su ile yapılır. Bu işlemde çıkan karolar süngerler ve hava ile kurutulur.

2.2.4. Kalite ayırım ve paketlenme

Kurutulan karolar kalitelerine göre ayrı ayrı paketlenir. Her kutunun üzerine etiket ve printer ile ürün bilgileri yazılır. Paketlenen karolar robot vasıtasıyla paletlere yerleştirilir. Dolan paletler shrinkleme işlemine tabi tutulur. Shrinklenen ürün üzerine etiket, ürün kodları ve özelliklerini taşıyan etiketler yapıştırılarak stok-sevkiyata teslim edilir.

3. SIR

Öğütülmüş uygun bileşimli seramik hammaddelerinden elde edilen ve seramik bünye üzerinde pişme neticesinde cam yapıya benzer bir yapı oluşturabilen karışımlara ve söz konusu tabakaya sır 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 kapsamaktadır (Kartal, 1998: 1). Seramik sırlarının ergime noktaları, üzerine uygulandığı bünyenin ergime sıcaklığından daha düşüktür.

Son yıllarda insan trafiğinin yoğun olduğu ticari ve kamusal alanlarda porselen karoların kaplama malzemesi olarak tercih edildiği görülmektedir. Bu alanlarda kullanılan karoların aşınma direncinin yüksek olmasının yanı sıra, estetik olarak parlak bir görünüme sahip olması istenmektedir. Aşınma direnci yetersiz olan karolarda parlaklık, renk ve desenlerin kısa sürede özelliğini kaybettiği görülmüştür. Sonuç olarak estetik özelliklerin korunabilmesi fiziksel ve mekanik özelliklere bağlı olup, daha üstün seramik yüzeylere ihtiyaç her zaman söz konusudur. Bu ihtiyaca cevap verebilmenin en bilinen yolu ise estetik görünümün yanı sıra üstün özelliklere sahip sır tabakalarının uygulanması ve geliştirilmesidir (Rasteiro vd., 2006: 345).

Seramiklerin yüzeyleri mekanik ve kimyasal etkenler nedeniyle aşınabilir. Bundan dolayı seramikler genellikle yüzeyi ince ve camsı bir sır tabakası ile kaplanarak kullanılmaktadır. Sır uygulandığı bünye ile uyum sağlayan, aslı seramik olan bir cam şeklinde tanımlanabilir (Maynard, D. C., 1980: 7; Taylor ve Bull, 1986: 12). Seramik sırlarında aranan en önemli özellik, üzerine uygulandığı bünye ile normal koşullarda fiziksel ve kimyasal bağlar kurmasıdır. Bu bağların çeşitli nedenler ile kuvvetli veya zayıf olmaları sıran başarısını da belirlenmiş olur. Hatasız bir sır tabakası seramik altlık üzerinde çatlamadan ve kavlamadan kalmalıdır (Arcasoy, 1983: 162).

Seramik mamulleri sırlamanın amaçları ise şu şekilde sıralanabilir;

- İnce camsı sır tabakası ile daha pürüzsüz yüzeyler elde etmek,
- Hijyenik, rahat temizlenebilir yüzeyleri oluşturmak,
- Estetik açıdan güzel görünüm oluşturmak,
- Seramik bünyesinin daha rahat dekorlanmasını sağlamak,
- Seramik mamulün mukavemet ve yüzey sertliğini arttırmak,
- Kimyasal ve dış etkilere karşı dayanımı arttırmak (Kartal, 1998: 1)

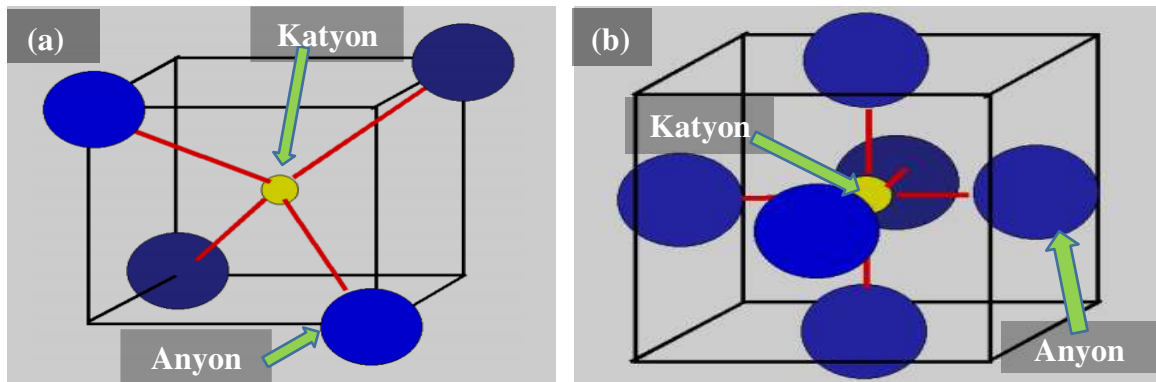
3.1. Sır Reçetelerinde Kullanılan Hammaddeler

3.1.1. Kil ve kaolenler

Killer seramiğin vazgeçilmez hammaddelerinin başında yer almaktadır. Plastiklik özelliğinin yüksek olmasından dolayı killer, reçetede sert malzemeleri (özsüz hammaddeleri) birbirine bağlama görevi yapmaktadır. Killerin asıl kullanım nedeni de bu bağlayıcılık özelliğidir (Arcasoy, 1983: 8). Porselen karo bünyelerinde bağlayıcı olarak kullanılan killer, pişme küçülmesini kontrol etmektedir. Reçetelerde plastikliği fazla olan killerin kullanılması ve kil oranının artırılmasıyla seramik bünyelerin pişme küçülme değerleri azalmakta ve su emme değerleri düşmektedir. (Worrall, 1982: 44; Vari, 2000:18; Sacmi, 2002: 59). Kil ve kaolenlerin plastikliğinin iyi olmasından dolayı kuru taneleri bağlamak için sır çamurlarında kullanılmaktadırlar. Bentonit gibi çok ince taneli ve bünyesine bol miktarda su alarak genişleyebilen killer sır reçetelerinde yüzdürücü olarak kullanılır (Kartal, 1998: 16).

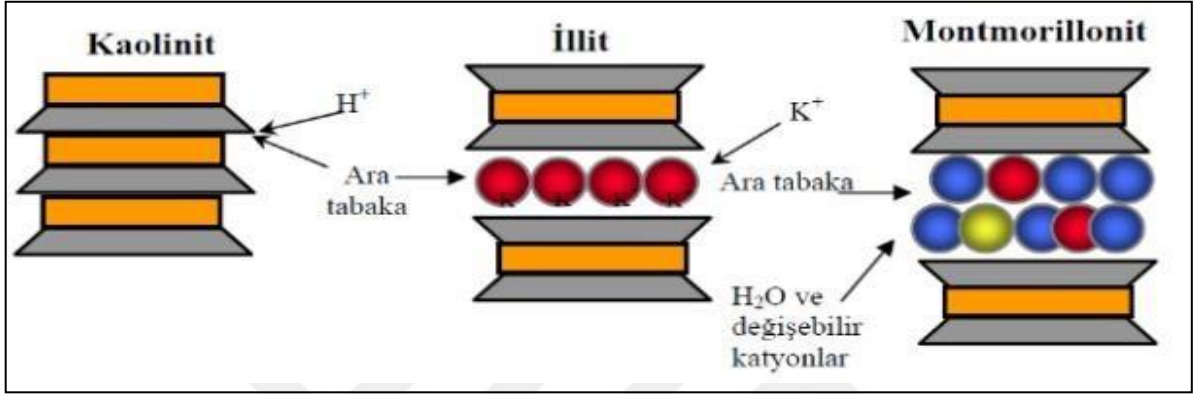
Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi renk veren safsızlıkların sırda kullanılacak kil ve kaolenler de düşük olması gerekmektedir. Killer oluşumları itibariyle kaolenlere göre daha fazla miktarda safsızlık içerirler. Bundan dolayı pişme renkleri kaolenlere nazaran daha koyudur. Daha açık renk elde edilmesi gerektiğinde kaolenler tercih edilmelidir. Ayrıca kil ve kaolenler kil minerallerinin yanı sıra bir miktar serbest kuvars ve feldspat da bulundurlar. Kuruma küçülmesi dikkat edilmesi gereken diğer bir faktördür. Çok fazla kullanımları kuruma küçülmesiyle sır hatalarına neden olabilmektedir. Fazla miktarda kullanımın gerekli olduğu durumlarda kalsine edilerek kullanılırlar. (Parmele ve Harman, 1973; Eppler ve Eppler, 2000: 66).

Kil mineralleri Şekil 3.1.'de şematik olarak gösterildiği gibi tetrahedral (dört yüzlü) veya oktahedral (sekiz yüzlü) kristal levhalardan oluşmaktadır. Bu levhaların değişik bağlarla ve farklı metalik iyonlarla bağlanması ile farklı kil mineralleri oluşur. (Brigatti, vd., 2006: 22)



Şekil 3.1. Tetrahedron Yapı (a) Ve Oktahedron Yapı (b)

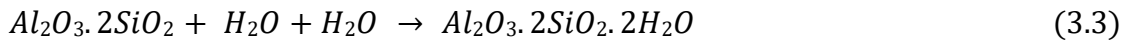
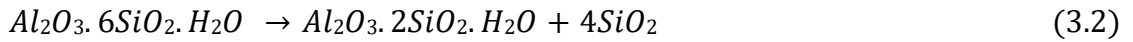
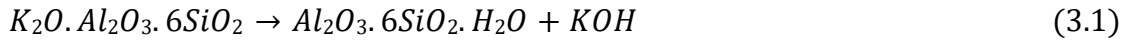
Kil mineralleri esas olarak sulu alüminyum silikatlerden oluşmaktadır. Burada SiO_2 ve Al_2O_3 tetrahedronları ve oktahedronları levhalar oluşturarak çeşitli şekillerde birleşir ve Şekil 3.2.'de gösterildiği gibi kaolinit, illit ve montmorillonit gibi çeşitli özellikte kil minerallerini meydana getirir (Yüksel, 2007: 12). Tetrahedron ve oktahedron levhaları polimer yapıları oluşturur. Tüm kil mineralleri iki temel levha yapısının değişik şekillerde bir araya gelmesiyle oluşur (Brigatti, vd., 2006: 23).



Şekil 3.2. Kil Mineralleri

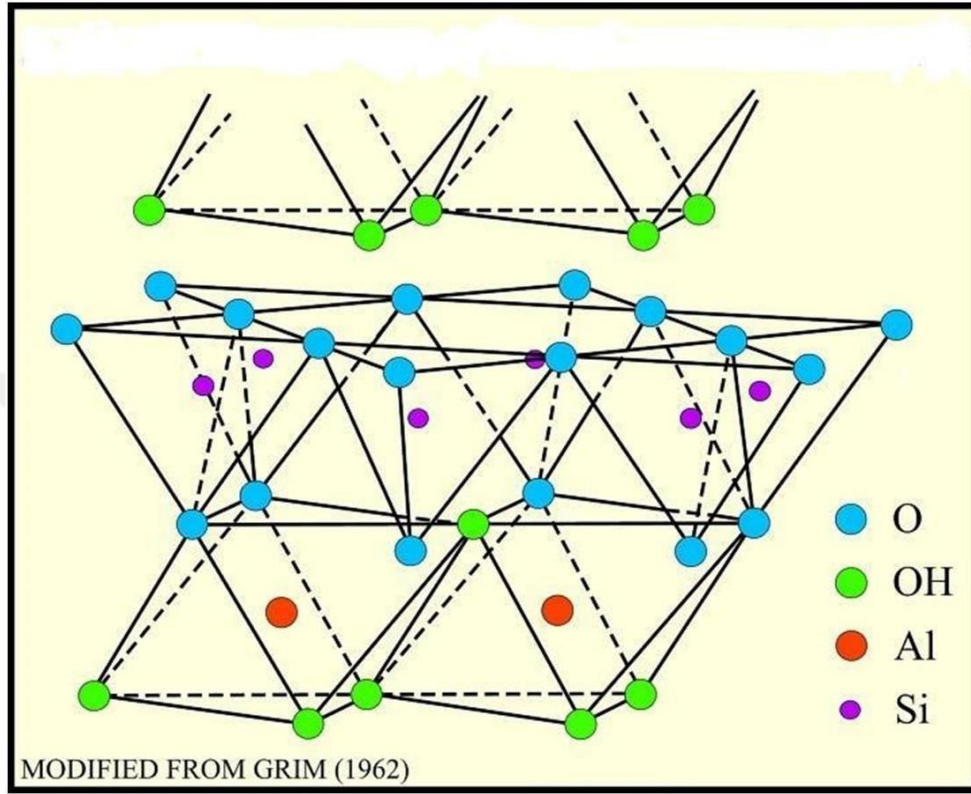
Kaynak: (ZM KMZY, 2020)

Feldspat içeren granittik veya volkanik kayaların bozularak kaolinit mineraline dönüşmesi sonucu kaolinler oluşmaktadır. Ana kayaç içindeki alkali ve toprak alkali iyonların, çözünür tuzlar şeklinde ortamdan uzaklaşması sonucu Al_2O_3 içerikli sulu silikatça zenginleşen kayaç kaolinitini oluşturur. Kaolinit eşitlik (3.1)-(3.3) ile gösterilen reaksiyonlar sonucunda oluşmaktadır (Arcasoy, 1983: 9).



Şekil 3.3'te şematik olarak gösterilen kaolinit yapısının oktahedron merkezinde alüminyum atomu ile köşeler de hidroksil grupları ve oksijen atomları bulunur. Kaolinit yapısının diğer yüzeyi silika yapısındadır. Bu yapıda her bir silika atomu tetrahedronun merkezindedir. Köşelerde oksijen atomları bulunur. Bu yüzden, tabakanın bir kısmı hidroksil gruplarına sahipken diğer kısmı oksijen atomlarına bağlıdır (Alkan vd., 2005:177). Teorik olarak kaolinit yapısının her iki yüzeyi de yüksüzdür (Tekin vd., 2006: 476). Hekzagonal ve ortorombik levhalar halinde bulunan kaolinit mineralinin blokları birbiri yüzeyine binmiş

şekilde olup aradaki hidrojen bağları aktif Van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır. Bu bağdan dolayı suyun buraya girip şişme oluşturması söz konusu değildir. Bundan dolayı kaolinitler su ile karıştırıldıklarında çözünmezler (Ünsal, 2001: 41).



Şekil 3.3. 1:1 Katmanlı Kaolinit Yapısı

Kaynak: (Grim, 1962: 268)

3.1.2. Kuvars

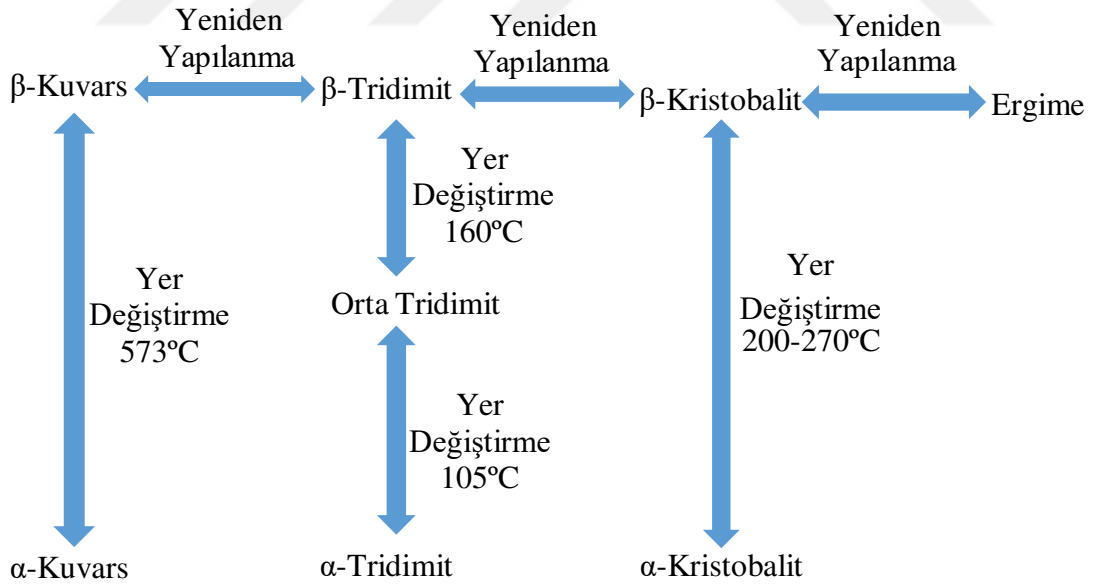
SiO₂ kaynağı olarak kullanılan kuvars en önemli hammaddelerden bir tanesidir. Tabiatta en çok bulunan mineral SiO₂'dir. Sır kompozisyonlarında feldspat, kaolen ve vollastonit ile istenilen SiO₂ oranı elde edilemediğinde ilave olarak kuvars kullanılmaktadır.

Kuvarsın ergime sıcaklığının yüksek olmasından dolayı sır kompozisyonlarında kullanımı tercih edilmemektedir. Sırın ergime sıcaklığını düşürmek için reçetelerde düşük tane boyutlu kuvars kullanılmaktadır. Özellikle 45 ve 75 mikron altı tercih edilmektedir. 573°C'de α-SiO₂'nin β-SiO₂'ye dönüşümü ile Si-O-Si bağları uzayarak kristal paketlenme düşer (Şekil 3.4.). Bu durum ciddi bir genleşmeye sebep olur. Camsı fazda çözünmesi ise cam yapısının sıklaşmasını sağlayarak ısıl genleşmeyi düşürür. Sırın özellikle asitlere karşı kimyasal dayanıklılığını artırır (Kartal, 1998: 17; Worral, 1982: 48).

Seramik sırlarında kullanılan kuvars veya silis kumu seramik bünyede ürünün ısı genleşme katsayısını kontrol altında tutarak büzülmeyi, katılaşmayı ve su emme değerinin belirli bir seviyede kalmasını sağlar (Kingery vd., 1967: 86).

SiO_2 'nin tek başına ergime sıcaklığı 1713°C 'dir. Bazik oksitlerle birlikte kullanıldığında sırlarda cam yapıcı olarak görev yapar. SiO_2 kullanımı ısı genleşmeyi düşürdüğü için sırlarda genleşme farklılıklarından dolayı ortaya çıkabilecek sır çatlak hatalarının giderilmesi için de kullanılmaktadır (Taçyıldız, 2015: 22; Ryan ve Radford, 1987: 14).

Ağırlıkça %99,5 SiO_2 içeren kuvars diğer seramik hammaddelere nazaran daha saftır. Kuvars içeriğinde eser miktarda Fe (demir) ve Ti (titanyum) bulunabilir. Kuvars (SiO_2) doğada hem kristal hem de amorf yapıda olmak üzere iki farklı şekilde bulunmaktadır. Kuvars kristalleri ısı değişimlerine göre kuvars, kristobalit ve tridimit gibi farklı kristal yapılara dönüşür. Oda sıcaklığında SiO_2 β -kuvars formunda bulunur. Sıcaklığın 573°C 'ye ulaşmasıyla β -kuvars α -kuvars'a dönüşür. Bu dönüşüm esnasında hacimce büyüme olur ve bu reaksiyon geri dönüşümlüdür. Sıcaklık 867°C ulaştığında α -kuvars bu kez α -tridimite dönüşür. 1470°C 'de α -kristobalit faz dönüşümünü takiben 1713°C 'de ergime gerçekleşir (Kingery vd. 1967: 87).



Şekil 3.4. Silikanın dönüşümleri

Kaynak: (Kingery, 1967:87)

Porselen karo reçetesinde silis yaklaşık %8-10 arasında kullanılmaktadır. Pi me rengini beyazlatmada kullanılmaktadır. Killer içerisinde de silis kumu bulunabilir. Türkiye’de en çok Silifke Ovacık, Adana Feke yöresiyle birlikte batı bölgelerimizde yüksek miktarlarda rezervler bulunmaktadır.

3.1.3. Feldspatlar

Feldspatlar kayaç oluşturan minerallerin en yaygın olanıdır ve yer kabuğunun %60’ını oluştururlar. Genel formülleri $XAl_{(1-2)}Si_{(3-2)}O_{(8)}$ olup, X duruma göre sodyum, potasyum veya kalsiyum olabilmektedir. K_2O değeri %10’dan büyük olanlar K-Feldspat veya potas feldspat, Na_2O oranı %7’den büyük olanlar Na-Feldspat veya soda feldspat olarak tanımlanmaktadır. Feldspatlar; silikatlar grubuna d hildirler ve alümina-silikatlar olarak da tanımlanırlar. Başka bir deyişle feldspat; bir mineral grubunun genel adıdır (MTA, 2020).

Doğada K-Feldspat oluşumlarının büyük çoğunluğu ince taneli kayaçların bileşeni ve demir içeren mineraller tarafından kirletilmi  olarak bulunmaktadır (G ne , 2005: 16). Bundan dolayı porselen karo reçetelerinde Na-Feldspat tercih edilmektedir. Na-Feldspat tercih edilmesinin diğer sebebi ise bu mineralin saf haldeki ergime sıcaklığının K-Feldspat mineralinden düşük olmasıdır. Başlıca feldspat minerallerinin saf haldeki ergime sıcaklı ları  u şekildedir (G ne , 2005: 16).

- K-Feldspat: 1200-1250 C
- Na-Feldspat: 1150-1225 C
- Ca-Feldspat: 1500-1550 C

Feldspatlar yaklaşık olarak 1140-1280 C arasında yumuşama gösterirler. Feldspatlar içerisinde bulunan alkali nedeniyle reçetelerde ergitici görevinde bulunmaktadır. Feldspatlar kil, kaolen gibi alümina silikatların yumuşama noktasını d   r rl r (Parmele ve Harman, 1973).

Potasyum feldspatlar genelde frit yapımı ve porselen izolatör gibi 1200 C üstü, yüksek sıcaklıkta pi en ürünlerde kullanılır. Kalsiyum feldspatlar 1550 C gibi yüksek ergime sıcaklığına sahip olmasından dolayı sır kompozisyonlarında kullanılmazlar. Sodyum feldspatlar 1120 C de erimeye ba ladığı için düşük sıcaklık gerektiren sır ve bünyelerde tercih edilir (Kartal, 1998: 16).

Özetle feldspatların sıra kazandırdığı özellikler şunlardır;

- Erimeyi ve afınasyonu kolaylaştırıcı etkisi vardır.

- Sırı sertleştirir. İçerisindeki alümina sayesinde sırın çizilmeye karşı direncini artırır.
- Kırılmalara karşı direnci artırır.
- Darbelere karşı dayanıklılığı artırır.
- Sırın ısıl genleşme katsayısını düşürerek, ısıl şoka karşı dayanıklılığını artırır.
- Sırın devitrifikasyon sıcaklığını düşürerek kristalleşme riskini azaltır.
- Sıra parlaklık kazandırır (Kartal, 1998: 18).

Porselen karo reçetelerinde yaklaşık %35–45 oranlarında Na-Feldspatlar kullanılmaktadır.

3.1.4. Nefelin siyenit

Siyenit iri kristalli bir magmatik derinlik kayacı olup, nefelinin kimyasal formülü $\text{Na}_3\text{KAlSi}_4\text{O}_{16}$ şeklindedir. Siyenitin içinde az miktarda kuvars ve bir miktar feldspat bulunmaktadır. Kuvars ve feldspatın yerini nefelin aldığı anda ortaya nefelinli siyenit çıkmış olur (TMMOB, 2010: 10).

Nefelin siyenit, feldspatik mineral veya feldspatoid grubu endüstriyel hammadde olarak bilinmektedir. Az miktarda silis içeren nefelinli siyenit açık renkli bir kayadır. Nefelinli siyenit albit, mikroklin türü feldspat ve nefelinden oluşur. Mineral oranları çoğunlukla %47-54 albit, %17-23 mikroklin ve %20-25 nefelindir. Kayaçta az miktarda muskovit, biyotit, korund, hornblend ve magnetit minerali bulunur (Demir vd., 2015: 51).

Feldspatlar gibi bünyeye alkali sağlamak için sır kompozisyonlarına ilave edilmektedir. Sırın ergime sıcaklığını düşürürler. Feldspatlar gibi bünyeye alümina sağlayarak kimyasal ve ısıl dayanım kazandırır ve çizilme ve kırılmaya karşı dayanıklılığı artırırlar (Potter, 2004: 251).

3.1.5. Dolomit

Kimyasal formülü $\text{MgCO}_3.\text{CaCO}_3$ olan dolomit sırlarda magnezyum kaynağı olarak kullanılır. Bileşenlerinde hem kalsiyum karbonat hem de magnezyum karbonat vardır. Ağırlıkça %56 CaCO_3 ve %44 MgCO_3 içerir. Daha uzun ve daha düşük sıcaklıkta bir pişirim sağlamak amacıyla kullanılır.

Dolomitin sıra kazandığı özellikler şunlardır;

- Sırın devitrifikasyon sıcaklığını düşürerek devitrifikasyona uğrama riskini azaltır.
- Sırın erime hızını artırır.

- Sırın ısıl genişmesini azaltır. Dolayısıyla ısıl şok dayanımını bir miktar arttırmış olur.
- Sırın suya karşı direncini artırır.
- Sıra parlaklık kazandırır (Kartal, 1998: 20).

3.1.6. Vollaştonit

Vollaştonit kalsiyum silikattan oluşur. Kimyasal formülü CaO.SiO_2 ŝeklindeŝtir. Bünyede silika ve kalsitle yer deęiŝtirebilir. Düşük nem genleŝmesi sağlar. K   lmeyi, mukavemeti ve termal şok direncini geliŝtirir.

Vollaştonit kalsite göre ayırıŝmadıęı için sırlarda CaO kaynağı olarak çok tercih edilen bir hammaddedir. Vollaştonit kalsiyum karbonat ve  akmak taŝı içeren kompozisyonlara nazaran daha kolay yumuşama sağlar, daha kolay   z nebilir. Karbondioksit  ıkıŝı olmadığı için iğne deliği gibi sır hatalarını minimize ederek daha düzgün yüzeyler elde edilmesini sağlar. Ayrıca sırdaki porozite miktarını azaltır.

Tabiatta yüksek saflıkta bulunmayan vollaştonit rafinasyonla veya sentetik olarak elde edilir. Bu da pahalı bir hammadde olmasına sebep olmaktadır. Vollaştonit sentetik olarak CaCO_3 ' n kuvarsla yüksek sıcaklıklarda reaksiyonu sonucu elde edilir (Kartal, 1998: 21; Eppler ve Eppler 2000: 78).

3.1.7. Manyezit

Kimyasal formülü MgCO_3 d r. Sırlarda magnezyum oksit (MgO) kaynağı olarak kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda piŝen ürünlerde alümina ile aynı etkiyi yapar. Manyezit sırın viskozitesini artırır.

3.1.8. Çinko oksit

Çinko oksit sentetik olarak elde edilen bir hammaddedir. En önemli cevheri  inkos lfid'dir. Isıl genleşmeyi düşürür, sırın parlaklığını artırır, kimyasal dayanımı artırır ve sıra parlak bir görünüm kazandırır. Çinko oksit aynı zamanda ergitici özellik gösterir. Fazla miktarda kullanılması transparan sırlarda opaklık meydana getirir (Kartal, 1998: 21; Eppler ve Eppler 2000: 32).

3.1.9. Frit

 nce tane boyutlarında öğütülmüş hammadde kompozisyonlarının kuru olarak tartılıp karıŝtırılmasından sonra ergitilmesi ve soğutulmasıyla elde edilen camsı yarı mamullere frit denir.

Boratlar, alkali karbonatlar ve nitratlar gibi suda çözünen hammaddeler sır reçetelerinde doğrudan kullanılırsa öğütme sırasında çözünmüş iyonların poroz olan ham karoya uygulanması ile bünye tarafından emilim gerçekleşir ve bu çözünmüş bileşenler sırda yüzeyin pürüzlü olmasına, sırnın ergimesinin tam olarak gerçekleşmemesine sebep olurlar. Bu nedenle bu hammaddelerin suda çözünmez hale getirilmesi önem arz etmektedir. Fritleştirme bu hammaddelerin oksitlerinin cam yapısına geçirilerek suda çözünmez hale getirilmesini sağlar.

B₂O₃ kaynağı olarak kullanılan borik asit suda çözünür. Üleksit ve kolemanit gibi suda çözünmeyen bor kaynakları ise sır reolojik özelliklerinde problem oluşturduğu gibi içeriklerindeki kristal suyun atılması da hataya sebep olabilmektedir. Bu nedenle yüksek bor içeren sır reçetelerinin elde edilmesi için frit kullanımı kaçınılmazdır.

Fritleştirmenin sağladığı bir diğer önemli fayda ise ergime sıcaklığını düşürmesidir. Hammaddeler fritleştirildiği zaman gerçekleşecek reaksiyonlar önceden tamamlanacağı için sırnın pishirimi için gerekli enerji miktarı da azalmaktadır. Bu aynı zamanda pishme sürelerini de azaltmaktadır. Fritleştirme sayesinde gaz çıkışları önceden sağlandığından daha düzgün yüzeyler elde etmek mümkün olabilmektedir.

Frit kompozisyonuna bağlı çok geniş ve farklı olgunlaşma aralıklarına sahip yarı mamuller üretilmektedir. Bu durum çeşitli sır kompozisyonlarının oluşmasına ve kontrolüne olanak sağlar.

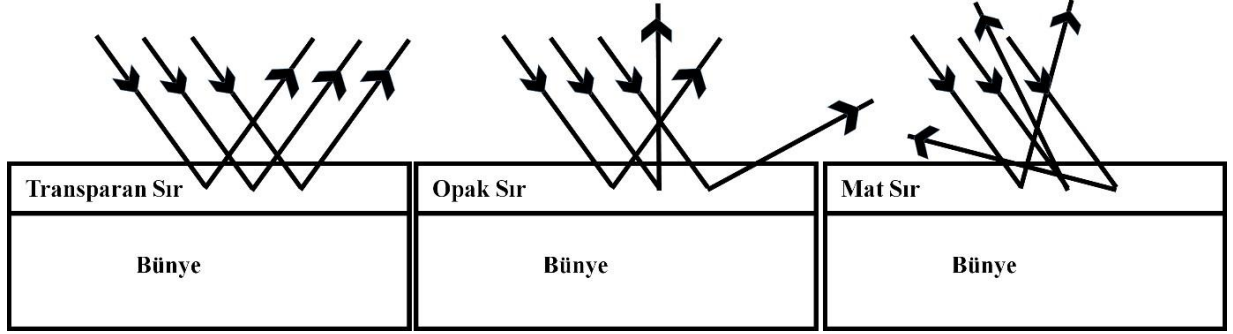
Kurşun oksit bileşikleri oldukça zehirlidir. Bu nedenle insan sağlığı açısından sakıncaları mevcuttur. Kurşun bileşikleri frit kompozisyonlarına katıldığında silikatlarla bağlanmaları söz konusu olduğundan suda çözünmez hale gelmektedir. Bu sayede insan sağlığına zararları ortadan kaldırılmaktadır (Kartal, 1998: 27; Parmele ve Harman, 1973; Eppler ve Eppler, 2000: 72).

Hammaddelerin yoğunluk, tane boyutu ve sertlik gibi fiziksel özellikleri ergitme sonucunda ortadan kalkacağı için fritler sır yapısındaki homojenliği sağlayarak segregasyonun azaltılmasına katkıda bulunmaktadır (Parmele ve Harman, 1973).

3.2. Işık Geçirgenliklerine Göre Sır Çeşitleri

Sır reçetesine bağlı olarak sır tabakası, ışığı geçiren parlak, transparan ya da ışığı geçirmeyen mat veya parlak opak özelliklerde görülebilir. Seramik bünye yüzeyinin tamamen kapatılması isteniyorsa opak veya mat görüntüyü oluşturacak sır reçeteleri, seramik bünye yüzeyi veya desenin görülmesi isteniyorsa transparan görüntüyü oluşturacak sır reçeteleri hazırlanmalıdır. Transparan, mat ve opak görüntüler; yüzeye gelen ışınların sır reçetesinden

kaynaklanan etkilere bağılı olarak gösterdikleri davranışlar neticesinde oluşur. Söz konusu etkiler Şekil 3.5'deki gibidir.



Şekil 3.5. Transparan, Opak Ve Mat Sır Yüzeylerinde Işığın Yansıması

Kaynak: (Kartal, 1998: 54)

Dekorlu opak sır yüzeylerine ince transparan bir sır uygulanmasıyla daha parlak bir görüntü elde edilebilmektedir. Bu uygulama özellikle yer ve duvar karosu seramiklerinin sırlanmasında ve süs eşyaları yapımında tercih edilmektedir. Sofra porselen seramikleri ve sıhhi tesisat mamulleri üretiminde opak sırlar uygulanır. Kaplama malzemeleri ile sofr seramikleri üretiminde kısmen mat sır uygulamaları da vardır (Kartal, 1998: 54).

Son yıllarda dijital baskı ile üretilen porselen karolarda ise transparan özelliği yüksek sırlar kullanılmaktadır.

Yansımaya belli başlı etki eden en önemli faktörler şunlardır;

- Yüzey düzgünlüğü
- Fazların ayrımı
- Kristal faz miktarı
- Sır içerisinde bulunan fazların kırınım indisleri
- Sır Kalınlığı

3.2.1. Transparan ve parlak sırlar

Sinterleme fırınının ilk bölgesinde karbonatların parçalanması söz konusudur. Cehennem bölgesinde ise sinterleme gerçekleşir. Bu durumda iyonlar arasındaki bağlar sıcaklığın artmasıyla birlikte zayıflamaktadır. Daha sonra kristaller eriyik içerisinde çözünür ve uygulanan hızlı soğutma sayesinde karakteristik hallerini kaybederek camsı faz olarak yapıda kalırlar. Bu şekilde transparan sırlar elde edilir (Cuff, 1996: 253).

Işığı olduğu gibi geçirebilen sırlar transparan özellikteki sırlardır. Transparan sırlar camsı yapıdan oluşurlar. Transparan sıra gelen bir ışık demeti sır tabakasından geçerek bünye

veya desene çarparak seramik mamulün nihai rengini ve desenini gösterir. Bir sırn transparan sır olabilmesi için uygulandığı bünyenin pişirim sıcaklıklarında tamamen eriyebilmesi büyük önem taşır. Transparan sırn yüksek viskoziteye ve düşük yüzey gerilimine sahip olması gerekmektedir. Yüksek sıcaklık ve uzun pişirme rejimlerinde sırn kompozisyonlardaki bütün bileşenlerinin erimesi söz konusu olmaktadır. Bu durum hava kabarcıklarının çıkmasını ve düz bir yüzey oluşmasına katkı sağlar. Transparan sırn soğuması esnasında kesinlikle kristalleşme olmaması gerekmektedir. Hızlı soğutma ile kristalleşme engellenir. Pişirim süresi içerisinde transparan sırn kompozisyonlarında kabarcıkların bünyeyi tamamen terk etmesi istenilmektedir. Ayrıca mümkün olduğu kadar ince sırn tabakası elde edilirse sırn transparanlığı o derece yüksek olur.

Yüksek erime sıcaklıklarına sahip, kristalleşme eğilimleri fazla, renk verici ZrO_2 , SnO_2 ve TiO_2 gibi oksitler reçetelerde tercih edilmemelidir. B_2O_3 , PbO ve alkali metal oksitlerin bileşimde yer almaları gerekir. Yüzey gerilimini arttıran MgO ve Al_2O_3 gibi oksitler sırn transparanlığını olumsuz etkilemektedirler. CaO , ZnO ve SiO_2 fazla miktarda sırn reçetelerinde kullanıldığı durumlarda sırn kristalleşmeye eğilimi artacağından sırn transparanlığı olumsuz etkilenir (Kartal, 1998: 55).

Transparan bir firit kullanımı ile rahat bir şekilde transparan sırn elde edilebilir. Bu tip firit kompozisyonlarında mümkün olduğu kadar çok ve hiçbir miktar bakımından ön plana çıkmayacak şekilde oksitler yer alır (Kartal, 1998: 55). Bir başka ifadeyle transparan sırlar opaklığa sahip olmayan sırlardır. Transparan sırlar uygulandıkları yüzeylerin bünye rengini gösterirler. Transparan sırlar renkli engob ve sırn altı renkli desenlerin üzerine sürülmektedir (Burleson, 2001: 12). Işık saçılımı yüksek ve yansıtıcı olan parlak sırlar tüm yüzeylerde tercih edilmektedir (Burleson, 2001: 12).

Kristal berraklığında olan ve bünyeden ışığın tamamen geçmesine olanak veren sırlar parlak sırlardır. Sırn altında uygulanan renkli engobların ve desenlerin canlı görünmesini sağlamak için kullanılırlar (Burleson, 2001: 13).

3.2.2. Opak ve mat sırlar

Bünyelerinde farklı kırınım özelliklerine sahip fazlar içeren sırn tabakaları iyi örtücülük göstermektedirler. Bu fazlarda farklı bileşimde cam, kristal ve boşluk olabilir. Pişme rengine bağlı kirlilikler ve mikro çatlaklarda örtücülük özelliğini arttırırlar. Burada önemli olan ışınların geri yansıtılmasıdır. Fazların kırınım indisleri ile yer aldıkları cam yapının kırınım indisi arasındaki fark ne kadar yüksek olursa ışığın geri yansıtılması, dolayısıyla sırn örtücülüğü o

kadar iyi olur. Bunu elde edebilmek için reçete kompozisyonlarında soğuma esnasında kristalleşebilme kabiliyetine sahip hammaddelere yer vermek ve cehennem bölgesinde sırası kısmi olarak ergitmek gerekir. Bu şekilde elde edilen sır tabakaları kristal fazların büyüklüğüne ve yüzeydeki konumuna göre opak veya mat bir görüntü oluşturur. Opak sır yüzeyi genellikle ışığı geçirmez, parlak ve düzdür. Ergimeyen veya ergiyip tekrar kristalleşen pigmentler kullanılarak sıran opaklığı sağlanmaktadır. Porselen sırlarında en yüksek opaklık sağlayan oksit SnO_2 olup, karo sırlarında ise zirkon opaklık için tercih edilmektedir.

Soğuma esnasında kristalleşme elde edebilmek için eriyiğin uygun bir viskoziteye sahip olması ve soğutma hızının hassas bir şekilde belirlenmesi gerekir. Soğutma esnasında kristal fazlar ve eriyik faz arasında keskin sınırlar oluştuğundan bu şekilde elde edilen sır yüksek opaklık göstermektedir. Bir sırda hızlı soğutma parlaklığı arttırırken yavaş soğutma matlığı arttırır.

Kırınım indisleri genelde 1,5-1,55 arasında yer alan fazlar transparan özellik gösterirken, opaklaştırıcı fazların kırınım indisleri daha yüksektir. Bazı opaklaştırıcı bileşenlerin kırınım indisleri aralıkları Tablo 3.1.'de ki gibidir.

Tablo 3.1. Opaklaştırıcı Bileşenlerin Kırınım Katsayı Aralıkları

SnO_2	2 – 2,09
TiO_2	2,5 – 2, 67
ZrO_2	2,2 – 2,4
ZrO_2SiO_2	1,92 – 2,05
Al_2O_3	1,77 – 1,76
Müllit	1,64 – 1,65
Sb_2O_3	2,18 – 2,60
As_2O_3	1,87 – 2,01
CeO_2	2,33

Kaynak: (Kartal, 1998:56)

Sıra opaklık kazandırabilmek için bileşimde olması gereken SnO_2 miktarı %5-6 civarındadır. Sıra %5-6 oranında zirkon katıldığında opaklaşma başlar fakat yüksek opaklık derecesi ancak %10-12 miktarlarında elde edilir. Belli bir oran SnO_2 ilave edilerek elde edilen opaklığı sağlamak için daha fazla miktarda zirkon kullanılması gerekmektedir (Kartal, 1998: 56).

Sır reçetesinde yer alan diğer bileşenlerde opak özellik oluşumunda önemli rol oynarlar. Alkali metal-oksitler opak özelliğe olumsuz etki yaparken, ZnO ve toprak-alkali metal-oksitler olumlu etki yaparlar. Periyodik cetvelin 1A grubundaki elementlerle oluşan oksitler pigmentlerin ergimesine neden olurken, 2A grubundaki elementlerden oluşan oksitler kristalleşmeyi güçlendirir ve kendileri de bu kristal fazlarda yer alırlar. Opaklık için Al_2O_3 ve SiO_2 bileşimde uygun oranlarda yer alması gerekir (Kartal, 1998:56).

Işığı absorbe etmesi ve parlak olmaması sebebiyle ışığı oldukça az yansıtan sırlar mat sırlardır. Uygulandığı seramik yüzeyi tamamen örtmektedirler. Mat sırlarda sinterlemede soğuma esnasında kristalleşme meydana gelmektedir (Taçyıldız, 2018: 54).

Mat sır yüzeyinin idealliği sır içerisinde oluşan kristallerin küçük ve homojen dağılmış olmasına bağlıdır. Düzgün yüzeyli mat sır elde edilmesi için pişirmeden sonra uygulanan soğutma rejiminin de hızı transparan sırlardaki gibi önem arz etmektedir. Mat sır yüzeylerinin aşınma direnci, parlak sırlara nazaran daha yüksektir. Mat sırlar bünye yüzeyine kristalizasyona bağlı olarak olumlu mekanik özellikler kazandırır.

Sır tabakasında yer alan kristallerin belirli bir büyüklüğü aşması durumunda matlık elde edilebilmektedir. Matlık derecesi sır yüzeyinde bulunan kristallerin oluşturduğu pürüzlülük durumuna bağlıdır. Yüzeyin fazla pürüzlü olmaması için kristal büyüklüklerinin $60\ \mu m$ 'yi geçmemesi gerekir. Mat sır yüzeyi elde etmek için en ideal yöntem sır içeriğini kristalleşmeye uygun bir şekilde ayarlamaktır. Erimeyen bileşenler kullanılarak mat yüzey elde edilebilir ancak böyle yüzeyler genellikle donuk görümlü ve yüksek pürüzlülük değerlerine sahiptirler. Aşınma direnci yüksek yer karoları üretilirken sır reçetelerinde yaklaşık %10 oranında ergimeyen alümina kullanılarak mat görüntülü sır yüzeyleri elde edilmektedir. Mat sırlara ilave edilen zirkon da ergimeyerek örtücülüğü sağlar ve yüzeye beyaz bir görünüm kazandırır. Sır yüzeyleri mekanik veya kimyasal olarak aşındırılarak da mat yüzeyler elde edilebilir (Hupa vd. 2005: 114; Kartal, 1998: 57).

Kristal büyüklüğü, miktarı ve çeşidi matlık durumunu belirleyen faktörlerdir. Bu faktörleri etkileyen parametreler ise sır kompozisyonu, viskozitesi ve sinterlemede soğutma hızıdır. Düşük viskozite kristalleşme başlangıcını oluşturan çekirdeklerin büyümesi bakımından elverişli bir ortam olmasına rağmen, kristallerin fazla büyümemesi açısından yakından kontrol edilmelidir (Parmelee ve Harman 1973: 291; Kreidl ve Eppler 1983: 303; Kartal, 1998: 56).

Düşük sıcaklıklarda pişirilen sırlar ZnO, yüksek sıcaklıklarda pişirilen sırlar ise daha çok MgO ve CaO ile matlaştırılır. Sır kompozisyonlarında MgO, CaO, ZnO ve BaO belli bir miktardan fazla olursa eriyik silikatlar uygun bir şekilde soğutulduklarında mat özellik kazandıran anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), vollastonit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), villemmit ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$), gehlenit ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) ve zelsian ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) gibi kristal fazlar oluşur. Sırlarda Al_2O_3 , ZrO_2 ve TiO_2 matlaşmaya pozitif etki ederken, yüksek miktarda SiO_2 ve B_2O_3 negatif etkide bulunur (Montoya-Quesada vd., 2020: 4324; Ota vd., 1992: 82; Kartal, 1998: 57).

Mat sırların yüzeyi transparan sırların yüzeyine nazaran pürüzlüdür. Pürüzlü yüzey mat sırlara kaydırmazlık ve çizilmeye karşı direnç özellikleri kazandırmaktadır. Fakat pürüzlü yüzeylerin temizliği oldukça zordur. Yani mat sırların temizliği parlak yüzeyli sırlara göre daha zor yapılabilmektedir.

Pastel ve yumuşak mat sırlar daha çok sofr ve süs eşyalarında kullanılmaktadır. Pastel ve yumuşak mat sırlar artistik sırlar ya da kristal sırlar olarak da bilinmektedir.

3.2.3. Kristal sırlar

Duvar karosunda kullanılan yaygın sırlar dışında, kristal sırlar ticari olarak önemli ölçüde kullanılmamaktadırlar. Kristalli sırlara, çinko silikat ya da Willemmit kristalleri de denilmektedir. Bir sırdaki kristallerin büyüklüğü; uygulandığı bünye, sırnın ince ya da kalın uygulanması, sırnın akışkanlığı, pişirim sıcaklığı, renklendirmede kullanılan oksitler ve boyalar gibi etkenlere bağlıdır (Shimbo, 2013: 45).

Kristallerin oluşumu sırasında sır içerisindeki bileşikler sıcaklığın artmasıyla ergimeye başlar. En yüksek sıcaklığa ulaşıldığında bileşiklerin çoğu çözünür ve sır erir. Daha sonra sıcaklığın düşürülmesiyle bileşikler birbirini mıknaş gibi çeker ve kristaller büyür. Kristallerin daha fazla büyümesi için sıcaklık bu noktada sabit tutulur (Price ve Price 2003: 125).

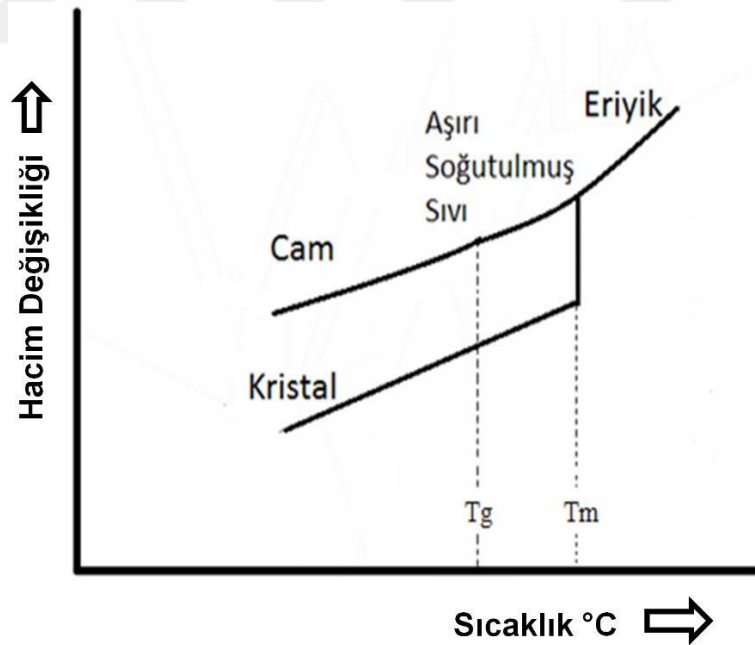
3.3. Sırlarda Camsı Yapının Oluşumu

Silikat eriyiklerin soğumaları esnasında viskozite o kadar çabuk azalır ki, iskelet oluşumunu sağlayan tanelerin hareketleri sınırlandırılır. İskelet oluşturulurken aniden katılaşıp tanecikler camsı olarak yapıda kalırlar. "Cam fazı" olarak adlandırılan bu yapılar, seramik sır içerisindeki ergimemiş mineralleri birbirine bağlayarak katılaşmayı sağlarlar. Cam fazı oluşumunun artması ile orantılı olarak porozite azalır.

Her eriyik sıvı belirli bir sıcaklığın altına soğutulduğunda katı bir hale dönüşür. Katılaşma ya da bünyeyi oluşturan fazların üç yönde düzenli bir şekilde yerleşmesi yani kristal

oluşumu veya fazların sıvı haldeki düzenlerinin korunması ile gerçekleşir. İkinci ihtimal neticesinde elde edilen yapıya cam ya da amorf yapı denir (Stoch 1992: 245).

Eriyik sıvılar soğutulurken bazı özellikleri değişir. Eriyik sıvı ergime sıcaklığının (T_m) altına düşürülünce normal koşullarda kristallenme ve ani hacimsel bir küçülme meydana gelir (Şekil 3.6). Fakat bazı eriyik sıvıları kristallenmeye fırsat vermeden soğutarak katılaştırmak mümkündür. Erime noktasında kristallenme neticesinde hacimde ani bir düşüş meydana gelirken, kristallenmeye fırsat verilmez ise erime noktasının altındaki belli bir sıcaklığa kadar eriyiğin davranışları devam eder. Ancak cam geçiş sıcaklığı (T_g) olarak adlandırılan sıcaklığa ulaşıldığında katı hale dönüşüm gerçekleşir. Bu şekilde cam yapı oluşur. Cam yapının kristal yapıya göre hacmi fazla ve yoğunluğu düşüktür. Erime noktasından cam oluşumuna kadar (cam dâhil) yapı termodinamik olarak denge durumunda değildir. Maddenin en düşük enerji seviyesine sahip olma özelliğinden dolayı camın kristallenme eğilimi vardır. Yalnız bu süreç oldukça uzun zaman almaktadır. Çünkü katı yapı içinde fazların hareketi oldukça sınırlıdır. Sırların camsı yapıya dönüşümü esnasında ana sorunlardan bir tanesi camın kristallenme eğilimidir. Camın bazı sıcaklıklarda kristalize olma eğilimine devitrifikasyon denir. Bu istenmeyen durumdur.



Şekil 3.6. Sıcaklığa Bağlı Olarak Cam Ve Kristal Malzemelerin Hacimsel Değişimi

Sıvı eriyiğin viskozitesi ne kadar yüksek olursa kristallenmeye fırsat vermeden katı hale dönüştürmek de o kadar kolay olur. Sır kompozisyonunda silikat bileşenleri fazla olursa elde

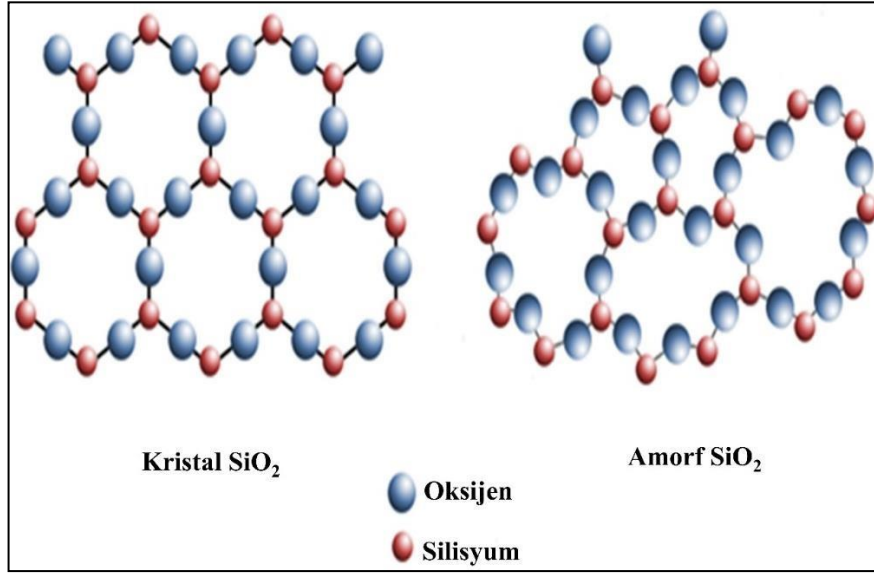
edilen eriyik yüksek viskoziteye sahip olur. Yüksek viskozite soğuma esnasında fazların rahat hareket etmesine engel olduğu için düzenli yapı oluşması (kristallenme) zorlaşır ve cam halinde katılaşma gerçekleşir. Bir sıvı eriyiğın viskozitesi sıcaklığın düşmesi ile artar. Belirli bir viskozite değerine ulaşıldığında katı madde davranışları görölmeye başlanır. Bu değer bütün cam oluşturan eriyikler için aynıdır. Sıcaklığa bağılı olarak viskozite değerleri geniş bir rakam aralığınını kapsadığı için genelde logaritmik olarak ifade edilir. Viskozitenin birimi Pa.s (Paskal saniye) dir.

Katılaşmanın gerçekleştiğı sıcaklıkta cam oluşturan sıvı eriyiğın viskozite değeri 10^{13} dPas'dir. Bu viskozite değerinini oluşmasını sağlayan sıcaklık cam geçiş sıcaklığı (T_g) olarak tanımlanır. Cam geçiş sıcaklığının altında katı cam yapısı söz konusudur. Bu sıcaklıktan itibaren hacimsel küçölme ilk hale kıyasla çok daha azdır. Cam geçiş sıcaklığının değeri soğutma hızı ile de ilişkilidir. Hızlı soğutma yapılırsa bu sıcaklık değeri yükselir. Buradan da anlaşılıyor ki kompozisyonun yanı sıra soğutma hızı da camdaki birtakım özellikleri etkilemektedir. Cam geçiş sıcaklığının bilinmesi teknik açıdan önemlidir. Cam şekillendirmede cam geçiş sıcaklığının altında işlem yapmak mümkün değildir. Seramik bünye üzerine sonradan yapılan dekor ile sır arasındaki bağlanmanın yüksek olması açısından bu sıcaklık önem taşımaktadır.

Cam geçiş sıcaklığının (T_g) tespiti dilatometre ölçümleriyle elde edilir. Bu ölçümlerde sıcaklığa bağılı olarak boyutsal değışim tespit edilir (Kartal, 1998: 3).

Kompozisyona bağılı olarak viskozite sıcaklıkla hızlı değışirse 'kısa cam', yavaş değışim gösterirse 'uzun cam' meydana gelir. Kısa cam özelliğı gösteren kompozisyonlarla çalışıldığı zaman şekillendirmeye uygun viskozite kısa bir sıcaklık aralığında olduğu için hızlı çalışılması gerekmektedir. Uzun camda uygun viskozite geniş bir sıcaklık aralığına dağıldığından şekillendirme için daha fazla zaman bulunmaktadır.

Kristal yapılı katı gövdeler anizotropik iken camlar izotropiktir. Geçmişte camların amorf malzemeler olduğu biliniyordu. Fakat yakın zamanda Zachariasen'e göre silisyumun karakteristik tetrahedral koordinasyonunu camda da sürdürdüğü kanıtlanmıştır (Zachariasen 1932: 3849). Bu tetrahedral kristaller düzenli geometrik yapıdadırlar, camlarda ise periyodiklik veya simetri bulunmamaktadır. Cam yapısından bahsetmek gerekirse düzensiz, temel olarak silisyum ve oksijenden oluşmuş bir yapı olarak tanımlanabilir (Şekil 3.7.) (Mozgawa, 1994). Bu teori Warren deneyleriyle de desteklenmiştir (Warren, 1933: 349; Warren 1934: 249; Warren vd. 1936: 202).

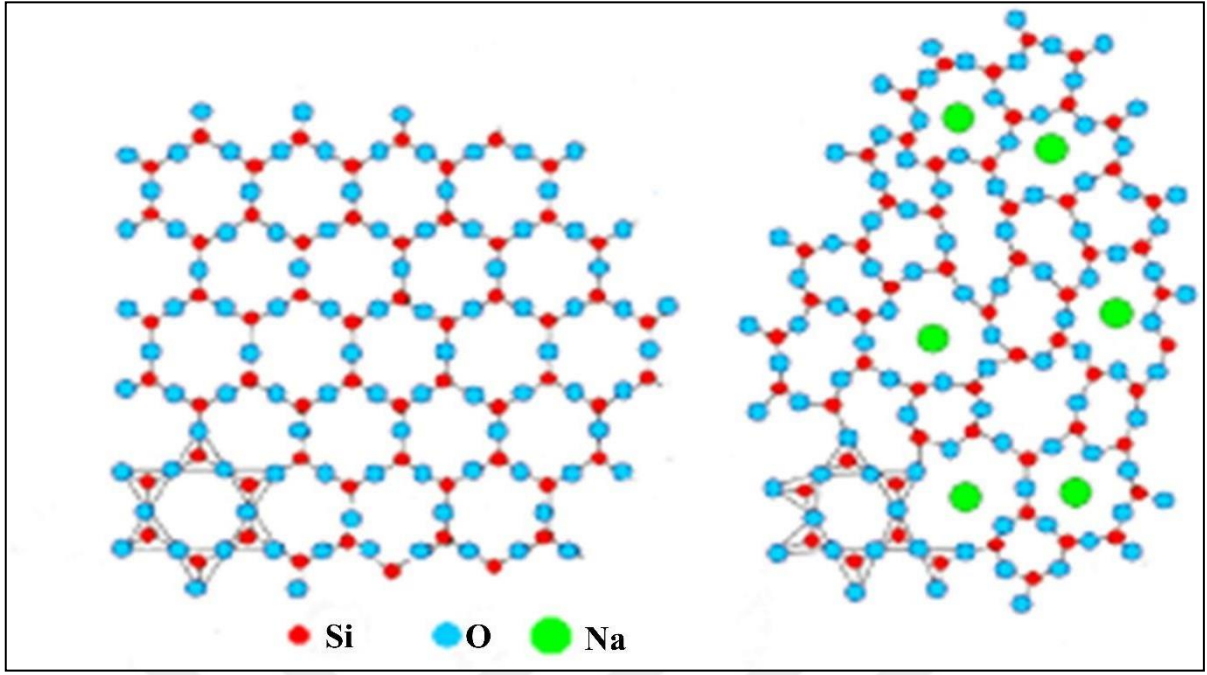


Şekil 3.7. SiO₂'nin Kristal Yapısı Ve SiO₂ Kafeslerinde Oluşan Düzensiz Cam Yapısı

Kaynak: (Rawson, 1980: 11)

Silika camı gibi tüm camlar bu tetrahedraların düzensiz yapısını gösterirler. Diğer bileşen elementlerin iyonları silisyum ve oksijen tarafından oluşan boşlukları doldurur. Cam yapısındaki bağlar kristal yapıdaki kadar eşit uzunlukta değildir. Bağları kırmak için farklı enerjiler gereklidir (Sacmi, 2002: 92). Sıcaklık arttıkça cam yapısı kademeli olarak bozulur ve eriyik sıvı cam oluşur. Katılaşma sırasında sıcaklık kademeli bir şekilde düşer, cam bağlarını tekrar kurar ve daha düşük enerji seviyelerine bağlı olarak yapısal hal alma eğilimine girer. Bununla birlikte geçiş noktalarında viskozite artışının hızlı olmasından katı hale geçiş söz konusu olur.

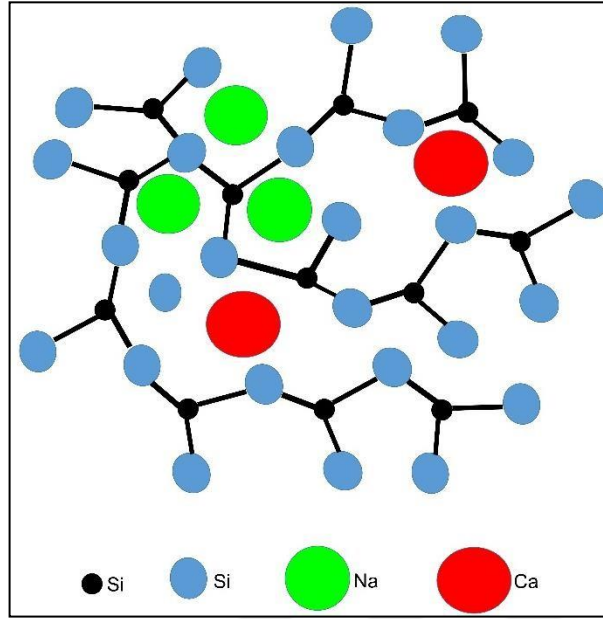
Oksit halde bulunan katyonlar ısıtılarak camsı hale dönüşür. Cam yapısı oluşturan katyonlar Si⁴⁺ ve B³⁺'tür. Silisyum uçlarından bağlı tetrahedraları oluştururken, B +3 değerlikli olduğu için eşkenar üçgenleri oluşturur. Si 4 bağa ve B 3 bağa sahip olduklarından bor içeren camlar daha az viskoz ve daha düşük sıcaklıklarda ergiyebilir. Yapıyı düzenleyici olarak da bilinen ergitici katyonlar, oksit halde katıldıktan sonra tetrahedralar arasındaki bağları koparırlar (Şekil 3.8.) (Sitarz vd. 1999: 281).



Şekil 3.8. Na₂O Katıldıktan Sonra Silika Tetrahedron Yapısı

Bu iyonlar genellikle silisli polihedronların arasındaki ara boşluklarda yer alırlar. Yapıya giren sodyum iyonu sayısı arttıkça, kopmalar devam eder. Böylelikle camın viskozitesi azalır. Tetrahedralar arasındaki yüksek sayıda kopmalar camsı faz oluşumunu engeller. Tetrahedralar ne kadar serbest olursa devitrifiye camın düzgün yapıdaki kristal oluşum eğilimi artar (Sacmi, 2002: 93).

Kararlılığı arttıran katyonlar yapıyı düzenlerler. Alkali katyonlar zayıf iyonik potansiyellerinden dolayı yapıya çok zayıf bağlanmışlardır ve kolaylıkla koparılabilirler. Bu durum camın değişimine neden olur. Toprak alkali katyonlar, alkali katyonlara oranla iki kat iyonik potansiyele sahiptirler ve bundan dolayı yapıyı güçlendirirler ve kararlılığı arttırırlar (Şekil 3.9.) (Sitarz vd. 1999: 281).



Şekil 3.9. CaO Katıldıktan Sonra Silika Tetrahedron Yapısı

Na^{+1} gibi düzenleyici bir katyonun daha yüksek elektriksel yüke sahip Ca^{+2} gibi başka bir katyonla yer değiştirmesi sonucu şunlar meydana gelir;

1. Bitişik oksijen iyonları üzerinde bulunan daha büyük etkileyici güçler yoğunluğun artmasına neden olur.
2. Artan yoğunluğun sonucu yansıma indeksi artar.
3. Artan bağ enerjisi sebebiyle katyonların azalan hareketliliği sonucu elektriksel iletkenlik azalır.
4. Viskozite artar.

Alüminyum atomları kendi içlerinde yapı oluşturucu olarak adlandırılamazlar, bununla birlikte feldspatlarla yapılan çalışmalar, elektropozitif iyonların varlığında silisyum ile yer değiştirerek uygun sayıda tetrahedra oluşturduğunu göstermiştir. Alüminyum camda yüksek elektriksel yüke sahip katyonlar gibi benzer davranışlar gösterir ve bu tetrahedronların güçlendirilmesi camı daha da viskoz, kimyasallara karşı daha dirençli ve camsı yapıyı daha kararlı yapar. Alüminyumun bu davranışı yapı oluşturucu ve yapı geliştirici iyonlar arasında net bir farkın kurulamayacağı anlamına gelmektedir. Bazı şartlar altında yapı geliştiriciler yapı oluşturucu gibi davranmaktadırlar. Bu çift davranışın birçok örnekleri renklendirilmiş iyonlarla (oluşturucu veya geliştirici olmalarına bağlı olarak) sağlanmıştır.

Bu açıdan, şöyle bir genelleme yapılabilir. Yüksek koordinasyon sayısına sahip katyonlar (Si^{4+} , B^{3+}) oksijen anyonuna oranla yapı oluşturucu olarak davranırlar. Düşük değerlerdeki katyonlar (Pb^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Li^{+} , Na , K^{+}) ise yapı geliştirici olarak davranırlar. Son

olarak ara değerlere sahip katyonlar (Fe^{3+} , Be^{3+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}) iki fonksiyonu da gösterebilirler (Sacmi, 2002: 94).

3.4. Dekorlama

Seramik karolar tamamen doğal masse rengi ile düz beyaz, renklendirilmiş masse ile düz renkli veya bünye üzerine dekor uygulanarak sırlı dekorlu olarak piyasaya sunulur. Dekorlama her seramik ürünün geometrik yapısına göre farklılık gösterebilir. Dekorlama pişmiş bir sır yüzeyine uygulanabildiği gibi, ham bir sır yüzeyine de uygulanabilir. 3 farklı şekilde dekorlama yapılabilir. Bunlar;

- Sır altı dekor
- Sır  st  dekor
- Sır içi dekor

Sır altı dekorlamada desen doğrudan bisküvi üzerine veya opak bir sır üzerine uygulanır. Burada dekor üzerine transparan bir sır uygulanır. Dekorlar transparan bir sır ile kaplandığı için kullanım esnasında aşınmaya maruz kalmazlar. Transparan sır sayesinde daima canlı renklerini korurlar.

Sır  st  dekorlamada desen pişmiş sır yüzeyine uygulanır. Sır  st  dekor kullanım esnasında dış etkilere maruz kaldıkları için zamanla aşınırlar.

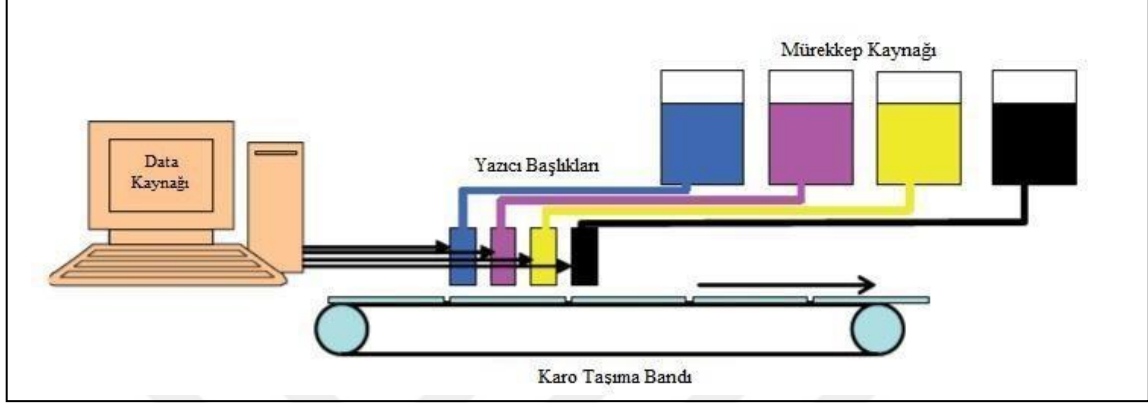
Sır içi dekorlama ise sır üstü dekorlama gibi pişmiş sır yüzeyine uygulanır. Seramik  r n yüksek sıcaklıklarda ikinci kez pişirilir. Yüksek sıcaklıklarda sırn yumuşaması üzerine sır içine desenin nüfuzu gerçekleşmektedir. Bu şekilde sır içi dekorlu ürün oluşmaktadır. Burada desen kullanım esnasında dış etkenlere maruz kalmamaktadır (Kartal, 1998: 67).

Seramik kaplama malzemelerine farklı tekniklerle dekorlama yapılmaktadır. Özellikle karolara uygulanan dekorlama  eşitleri oldukça fazladır. Rotocolor elek baskı, damga baskı, düz elek baskı dekorlama yöntemlerinden bazılarıdır. Son yıllarda hızla yaygınlaşan bir baskı çeşidi ise bu yöntemlerden tamamen farklı, bilgisayar ortamında hazırlanan desenlerin fotokopi makinesi mantığıyla karo yüzeylerine renkli mürekkep pigmentlerin püskürtülmesi prensibine dayanan dijital baskı, bir diğer ifadeyle ink-jet baskı uygulamasıdır.

Dijital baskı teknolojisinin gelişimi ile ham seramik bünye veya ham sır üzerine ink-jet dekorlama uygulaması gerçekleşmektedir. Dijital baskı teknolojisinde karolar, bilgisayar ortamında hazırlanan desenlerin karo yüzeylerine renkli mürekkep pigmentlerin püskürtülmesi ile dekorlanması esasına dayanır. Ev ve ofislerde kullandığımız ink-jet yazıcılarla aynı

prensipinde çalışmaktadır. Endüstride ink-jet baskı olarak adlandırılan dekorlama sır altı dekor sınıflandırmasına dâhildir.

İnk-jet baskı üretim bantları üzerinde bulunan yazıcı yardımıyla gerçekleştirilir. Şekil 3.10.'de ink-jet baskı dekorlamasının şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 3.10. İnk-Jet Baskı Dekorlama Şematik Gösterimi

Kaynak: (Yazırlı, 2017:34)

Geleneksel dekorlama yöntemlerine göre ink-jet baskı dekorlama uygulamasının avantajları şu şekilde sıralanmaktadır:

- Üretim esnasında her karo farklı şekilde dekorlanabilir.
- Çok zengin desenler karo yüzeylerine uygulanır.
- Desenlerin çözünürlükleri daha net ortaya çıkar.
- Çok fazla renkli desenler elde edilir.
- Yüzeyin tamamına desen uygulanır.
- İnk-jet yazıcılar sayesinde yüksek görüntü kalitesi sağlanır.
- Üretimin hızını arttırır.
- Kişiye özel ürünlerin yapımına olanak sağlar.
- Desenler dijital olarak saklanır ve üretim maliyeti düşer.
- Büyük desenlerin karo üzerine parça parça basılması mümkün olmaktadır.
- Rotocolor dekorlamadaki gibi elek ve tambur değişimi olmayacağından desenler arası geçiş yapmak zaman almaz.
- Aynı desen farklı ebatlardaki karolara basılabilir.

Pres baskısından çıkan ham bünye yüzeyine öncelikle örtücülüğü çok iyi olan opak angoblar uygulanmaktadır. Angob üzerine ink-jet baskı dekorlaması yapılmaktadır. Angob sayesinde ham bünyeden gelebilecek pişme renk kirliliklerinin desenle birbirine geçmesi önlenmektedir. Böylelikle çözünürlüğü yüksek desen görüntüleri elde edilebilmektedir.

İnk-jet baskı dekorlamasında sır kompozisyonları oldukça önemlidir. Çok ince tane boyutlarına sahip ink-jet pigmentleri pişirim esnasında sır içerisinde çözünme ve ergime gösterebilirler. Bu nedenle sır kompozisyonlarının daha net bir görüntü sağlayabilmesi renk ve çözünürlük bakımından önem arz etmektedir.



4. AMAÇ

On yıl öncesine kadar sırlı kaplama malzemelerinin dekorlaması genellikle rotocolor elek baskı yöntemi ile gerçekleştirilmekteydi. Dijital baskı teknolojisinin gelişmesiyle birlikte rotocolor elek baskı yerini ink-jet baskı yöntemine bırakmaktadır. Rotocolor elek baskı ile elde edilemeyen çok renkli doğal taş desenleri ink-jet baskı ile elde edilip doğal taş görünümlü karolar üretilebilmiştir. Yakın gelecekte de ink-jet baskı teknolojisinin sırlı karo kaplamalarında tamamen kullanılacağı düşünülmektedir.

Seramik bünyelerin üzerine, dekorlama yöntemleriyle işlenen desenlerin görülebilmesi için desen üzerlerine transparan sır uygulanmaktadır. Rotocolor baskı ile uygulanan desen üzerine genellikle katı madde miktarı düşük transparan sır süspansiyonları uygulanmaktadır. Katı madde miktarı düşük sır uygulandığı için transparan sır tabakası ince olmaktadır. Sır tabakası ince olduğu için sır hataları az olmakla beraber sırnın derinliği, canlılığı ve parlaklığı da az olmaktadır. İnk-jet baskı dekorlaması ile doğal taş desenlerinin uygulanması neticesinde derinliği fazla olmakla beraber canlı ve parlak transparan sırlara ihtiyaç duyulmuştur. Bu özelliklerin sağlanabilmesi için de transparan özellikten ödün vermeksizin sır kalınlıklarının artırılması gerekmektedir. Bu da yüksek katı madde miktarına sahip transparan sır süspansiyonlarının uygulanması ile elde edilmektedir.

Bu çalışmada yüksek geçirgenlik özelliğinin yanı sıra içeriğinde oluşturulması istenen kristal fazlar sayesinde çizilme ve kimyasal etkilere karşı yüksek dayanım gösterebilecek özellikte sır kompozisyonlarının geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda yerli ve yabancı menşeli hammadde ve fritler kullanılarak transparan özelliklere sahip sır kompozisyonları üzerinde çalışılmış, geliştirilen sır reçetesinin faz içerikleri, fiziksel özellikleri, kimyasallara ve lekelenmeye dayanım, aşınma direnci ve yüzey pürüzlülük gibi özellikleri yurtdışından ithal edilen endüstriyel standart sır ile kıyaslanmıştır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kullanılan Hammaddeler

Sır reçete çalışmalarında kil, kaolen, feldspat, nefelin, dolomit, wollastonit, kuvars ve manyezit kullanılmıştır. Kil olarak, United Minerals Group firmasının Ukrayna'dan çıkardığı, porselen karo reçetelerinde kullanılan, pişme rengi beyaz, <63 µm boyutlu kil kullanılmıştır. Kaolen olarak, Mota madencilikten temin edilen işlenmiş Portekiz menşeli <45 µm boyutlu kaolen kullanılmıştır. Kil ve kaolen, sır süspansiyonunda çökmeyi engellemek ve sırnın karo bünye yüzeyinde yayılmasını sağlamak amacıyla reçetede kullanılmaktadır. Feldspat olarak Eczacıbaşı-Esan firmasının porselen karo reçeteleri için uygun özelliklere sahip <230 µm boyutlu Na-Feldspat hammaddesi kullanılmıştır. Tane boyutu <300 µm olan nefelin, Boramin Madencilikten temin edilmiştir. Feldspat ve nefelin sır kompozisyonlarında ergitici olarak kullanılmaktadır. Dolomit olarak <45 µm boyutlu Matel Madencilik firmasına ait ürün kullanılmıştır. Wollastonit (<63 µm) Eczacıbaşı-Esan firmasından temin edilmiştir. Dolomit ve wollastonit sırnın ısı şok direncini arttırmak amacıyla sır kompozisyonlarında kullanılmaktadır. Sırnın kimyasal dayanımını arttırmak amacıyla gereken 63 µm boyutundaki kuvars Matel Madencilik firmasından temin edilmiştir. Çınarlar madencilik firmasından ise <1 mm boyutlu manyezit temin edilmiştir. Kimyasal dayanımı arttırmak amacıyla sır reçetelerinde manyezit kullanılmıştır. Pinhol hatalarının olmaması, hatasız sır yüzeyleri elde etmek amacıyla sır kompozisyonlarında Gizem Firit firmasından temin edilen ve farklı kompozisyonlara sahip 3 farklı frit hammaddesi (Firit-1, Frit-2 ve Frit-3 olarak kodlanmıştır) kullanılmıştır. Sır reçetelerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Tablo 5.1.'de, fritlerin kimyasal analizler Tablo 5.2.'de verilmektedir.

Tablo 5.1. Hammaddelerin Kimyasal Analizleri

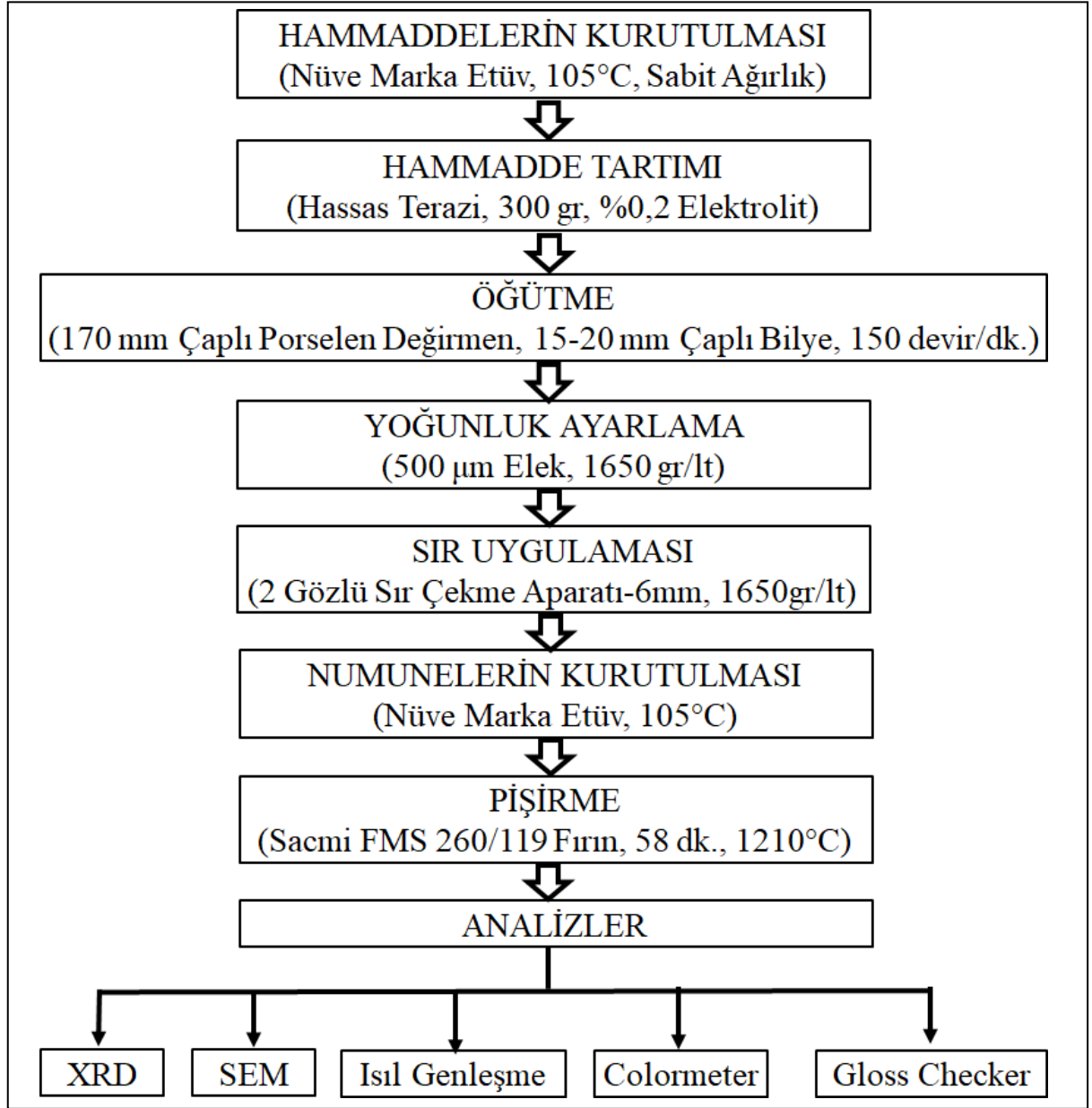
	Kil	Feldspat	Nefelin	Dolomit	Kaolen	Kuvars	Wollastonit	Manyezit
SiO ₂	59,03	69,28	59,78	0,6	50	99,2	52	40
Al ₂ O ₃	27,22	19,12	23,3	0,1	36,21	0,5	0,5	0,2
Fe ₂ O ₃	1,12	0,06	0,3	0,015	0,6	0,03	0,2	0,4
CaO	0,38	1,12	1,15	33	0,02	0,02	44	2
MgO	0,54	0,07	0,04	19,5		0,02	0,3	45
Na ₂ O	0,49	10,14	9,6		0,02	0,1		
K ₂ O	2	0,15	4,95		0,95	0,02		
TiO ₂	1,35	0,02	0,05		0,4	0,02		
P ₂ O ₅	0,1	0,02						
A.Z.	7,77	0,02	0,82	46,785	11,8	0,2	3	48,4
Boyutu	<63 µm	<230 µm	<300 µm	<45 µm	<20 µm	<63 µm	<63 µm	<1 mm

Tablo 5.2. Fritlerin Kimyasal Analizleri

	Frit-1	Frit-2	Frit-3
SiO₂	49,72	49,07	65,6
Al₂O₃	19,89	18,47	6,59
Fe₂O₃	0,17	0,22	0,12
CaO	9,77	0,93	16,3
MgO	0,41	0	1,14
Na₂O	0	4,9	0
K₂O	4,28	1,33	2,77
TiO₂	0	0	0
P₂O₅	0,05	0	0
BaO	5,77	0	0
ZnO	9,94	24,88	7,07

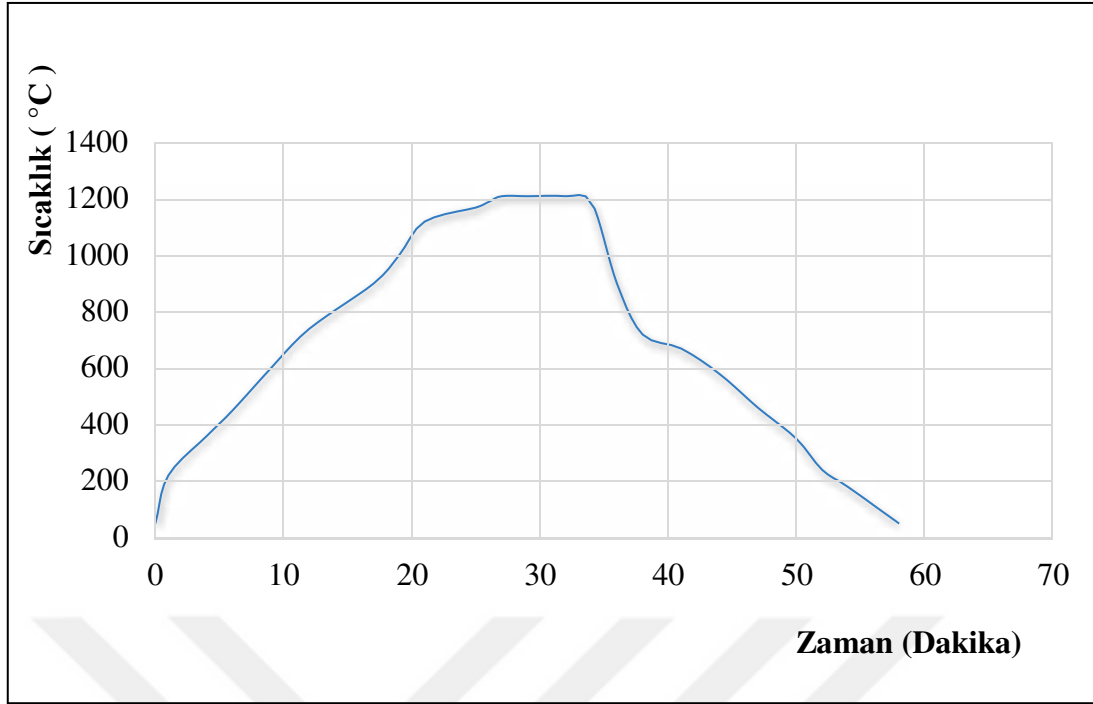
5.2. Sır Hazırlama, Uygulama Ve Sinterleme

Sır reçetelerinin hazırlanması, uygulanması ve karakterizasyon çalışmalarını gösteren süreç akım şeması Şekil 5.1’de verilmektedir. Sır reçetelerinde kullanılan tüm hammaddeler sabit ağırlığa gelinceye kadar Nüve marka etüvde, 105°C de kurutulmuştur. Yüzde reçeteleri bilinen kompozisyonların toplam ağırlıkları 300 gram olacak şekilde hassas terazide tartımları yapılmıştır. Sır reçetelerine %0,2 sodyum tripolifosfat elektroliti ve %40 su ilavesi yapılmıştır. Öğütme işlemi 170 mm çap ölçüsüne sahip, 1 lt kapasiteli, içerisinde 15-20 mm boyutlarında alümina bilye bulunduran porselen haznelerde 150 devir/dakika dönüş hızında 20 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemi sonrasında 500 µm açıklığa sahip eleklerden geçirilen sır süspansiyonları yoğunluğu 1650 gr/L’ye ayarlanmıştır. Yoğunlukları ayarlanan standart sır ve deneme sır kompozisyonları 2 gözlü sır çekme aparatı ve pistole kullanılarak işletmede angoblanmış ve üzerine dijital mürekkep uygulanmış ham seramik bünye üzerine uygulanmıştır.



Şekil 5.1. Deneysel Çalışma Basamakları

Üzerine sır uygulanmış ham sırlı seramik bünye numuneleri etüvde 105°C de kurutmaya tabi tutulduktan sonra 120 metre uzunluğunda, tepe sıcaklığı 1210°C olan tek katlı rulolu tünel fırında (Sacmi Forni-FMS 260/119,7) 58 dakikada pişirilmiştir. Şekil 5.2’de sinterleme sırasında uygulanan sıcaklık-zaman eğrisi verilmektedir. Fırından çıkan numunelerin transparanlık (renk ve parlaklık ölçümleri), SEM, XRD, lineer ısı genleşme katsayısı, standart sır ile kıyaslamalı bir şekilde kontrol edilmiştir.



Şekil 5.2. Sinterleme Eğrisi

5.3. Karakterizasyon, Analiz ve Test Çalışmaları

5.3.1. Mikroyapı karakterizasyonu

Mikroyapı analizi öncesinde 2x2 cm ölçülerinde kesilen numunelerin yüzeylerinin elektronik iletken hale getirilerek şarjlanmanın önlenmesi amacıyla 20 saniye boyunca Au-Pd kaplama uygulanmıştır.

Sinterleme sonrasında doğrudan sırt yüzeylerinden gerçekleştirilen mikroyapı ve kimyasal analizlerinde sırasıyla taramalı elektron mikroskobunun (SEM) (Zeiss Supra 50VP) geri yansıyan elektron (BSE) detektörü ve bu mikroskoba bağlı enerji saçılımlı x-ışınları spektroskopisi (EDX) detektörü kullanılmıştır.

5.3.2 Faz analizi

Su jeti ile 1,5x1,5 cm ebatlarında kesilmiş sırlı porselen karo numuneleri Rigaku marka, Miniflex 600 model XRD cihazında faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Tarama aralığı 2θ , 10° - 70° , $K\alpha=1,54 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip x-ışınları, 40kV 15mA'de, $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında olacak şekilde sırt içerisinde yer alan kristalin fazlar belirlenmiştir.

5.3.3. Kimyasal analizler

Öğütülüp $63\mu\text{m}$ 'lik eleklerden geçirilen hammaddeler, XRF için numune hazırlanması amacıyla 0,7 gram hammadde için 7 gram lityum tetra borat ile karıştırılarak 1000°C 'in

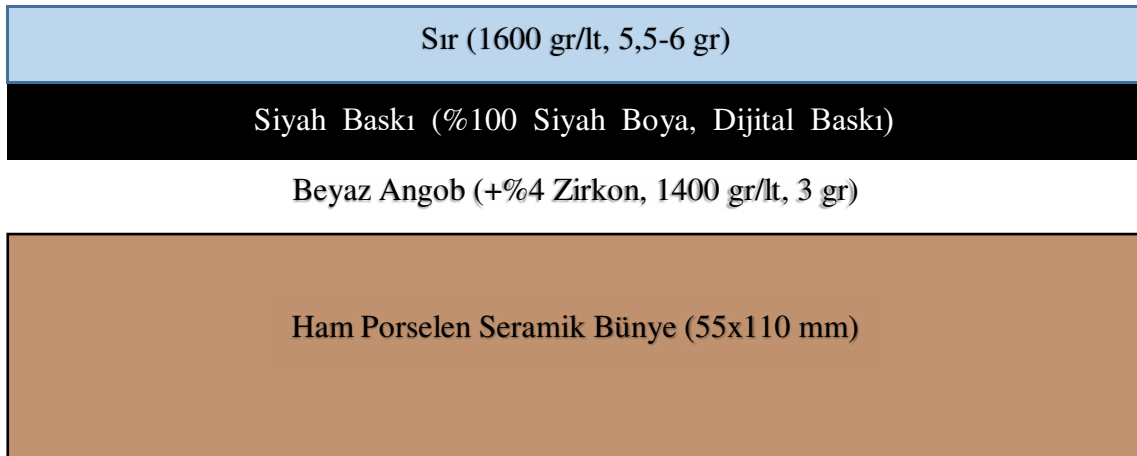
üzerinde ergitme sağlanmış ve numuneler cam olarak dökülmüştür. Analizler Rigaku marka ZSX Primus model cihazda gerçekleştirilmiştir.

5.3.4. Termal analizler

Lineer ısı genleşme katsayısının belirlenebilmesi amacıyla hazırlanan pişmiş sır numuneleri yaklaşık 5 mm genişliğinde, 5 mm kalınlığında ve 35-40 mm uzunluğunda ölçüm boyutlarına getirilmiştir. Numuneler, iki tartım arasındaki fark yaklaşık %0,1 oluncaya kadar 105°C'deki etüvde kurutulmuştur. Netzsch marka, 402 PC model dilatometre cihazında ısıtma hızı 10°C/dk. ile 700°C'ye kadar standart pişme periyoduna tabi tutulmuşlardır. 300, 400 ve 500°C'lerdeki boyutsal değişim ve genleşme katsayıları tespit edilmiştir.

5.3.5. Optik analizler

Deneme sırların transparanlığını kantitatif olarak değerlendirilmesinde alt katmanda bulunan renkli sır tabakasının sağlamış olduğu renkteki değişimin belirlenmesi esas alınmıştır. Renk ölçümlerinde Konica Minolta - Chroma Meter CR400 Serisi, 60° parlaklık ölçümlerinde ise Horiba-Gloss Checker IG320 markalı cihaz kullanılmıştır. İlk işlem olarak laboratuvarında 55x110 mm ebatlarında porselen seramik bünye tabletleri basılmıştır. Ham seramik bünye tabletlerinin üzerine 1400 gr/lt yoğunluğa sahip, 3 gr, % 4 zirkon ilave edilmiş ENE 15748 kodlu beyaz angob uygulanmıştır. Angob üzerine dijital baskı makinesinde %100 siyah mürekkep içeren boya uygulanmıştır. Son olarak da boya üzerine laboratuvarında 1600 gr/lt yoğunluğa sahip sırlardan 5,5-6,0 gr uygulanmıştır. Renk ve parlaklık ölçümlerinde kullanılan numunelerin kesit katmanlarının şematik gösterimi Şekil 5.3'de verilmektedir. Sır uygulanmamış bünye, ticari standart sır uygulanmış bünye ve sır denemelerinin renk ve parlaklık ölçümleri mukayeseli bir şekilde değerlendirilmiştir.



Şekil 5.3. Renk Ve Parlaklık Ölçümü Yapılan Numunelerin Kesiti

5.3.6. Yüzey pürüzlülük ölçümü

Kimyasal dayanım testleri gerçekleştirilmiş numunelerin yüzey pürüzlülük değerlerinin belirlenmesindeki amaç yüzey içerisinde yer alan farklı fazların kimyasallara karşı gösterecekleri dayanım farklılıklarının yüzeye olan etkilerinin belirlenmesidir. Bir diğer neden ise lekelenme direnci ile yüzey pürüzlülüğü arasındaki ilişkiyi ortaya koymaktır. Metilen mavisi ile lekelenendirilmiş ve hidroklorik asit çözeltisine maruz bırakılmış karo yüzeylerinden su jeti ile 1,5x1,5 cm ebatlarında kesilen numunelerin yüzey pürüzlülük ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Numuneler ölçüm sırasında düz bir yere konulmuş, ölçülmek istenen yüzey ile pürüzlülük ölçüm cihazının (Mahr-Marsurf M300) elmas uçlu sürücü ünitesi arasında tam paralellik sağlanarak ölçümler yapılmıştır. Her numune için 5 kez tekrarlanan ölçümler sonucunda yüzey boyunca alınan pürüzlülük değerlerinin aritmetik ortalamasını veren R_a , profil boyunca ölçülen en yüksek ve en derin noktaların dikey mesafelerinin ortalamasını veren R_z ve ölçülen en yüksek ve en derin mesafe arasındaki dikey mesafeyi ifade eden R_{max} değerleri tespit edilmiştir.

5.3.7. Lekelenme testi

Etüvde kurutulmuş ve sonrasında oda sıcaklığına soğutulmuş numunelerin yüzeyine 3-4 damla çay, kahve, iyot, metilen mavisi ve zeytinyağı lekelenendiricilerden damlatılmıştır. Damlaların daireye yakın bir alana yayılması için üzerlerine 30 mm çaplı cam yerleştirilmiştir. Numuneler 24 saat lekelenendiricilere maruz bırakılmıştır. TS EN ISO 10545-14 Lekelenmeye Dayanıklılık Tayinine göre lekelenendiriciler temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Temizleme işleminden sonra numuneler TS EN ISO 10545-14 standardına göre değerlendirilmiştir.

5.3.8. Su emme testi

TS EN ISO 10545-3 su emme tayinine göre standart ve deneme sırlı numunelerden 10x10 cm ebatlarında 5'er adet numune kesilmiştir. Numuneler sabit ağırlığa gelinceye kadar etüvde kurutulmuştur. Her bir numune ayrı ayrı hassas terazide tartılarak kuru ağırlıkları (ilk tartım) not alınmıştır. Kuruyan numuneler vakumlu su emme cihazına yerleştirilerek 30 dakika vakumda bekletilmiştir. Daha sonra 15 dakika su emmeye maruz bırakılmıştır. Karolar su emme cihazından çıkartılarak güderi yardımıyla yüzeyleri hafifçe kurulandıktan sonra hassas terazide sulu tartımları (ikinci tartım) yapılmıştır. % su emme miktarları aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\% Su Emme = \frac{\text{İkinci Tartım} - \text{İlk Tartım}}{\text{İlk Tartım}} \times 100 \quad (5.1)$$

5.3.9. Kimyasallara dayanım testi

Öncelikle standart ve deneme sırlarla alınan numunelerin yüzeyleri temizlenmiştir. Numune yüzeylerine konulan borosilikat cam silindirlerinin kenar çevreleri sızdırmazlık cam macunu malzemesi ile kapatılmıştır. Daha sonra TS EN ISO 10545-13 de belirtilen en etkili yüksek konsantrasyonlu hidroklorik asit çözeltisi (%18 v/v), laktik asit (%5 v/v) ve potasyum hidroksit (100 gr/lt) kimyasallarından cam silindirler içerisine 20 mm yüksekliğe kadar doldurulmuştur. Numuneler 96 saat asitlere maruz bırakılmıştır. 96 saat sonra numuneler temizleme işlemine tabi tutulmuştur. TS EN ISO 10545-13 Kimyasallara Dayanım Tayinine göre değerlendirilmiştir.

5.3.10. Yüzey aşınma testi

Standart sır özelliklerini sağlayan sır kompozisyonu ile işletmede alınan karo numuneleri ve standart sırla işletme de alınan karo numunelerine yüzey aşınma testleri yapılmıştır. 11x11 cm boyutlarında numuneler kesilerek aşındırma cihazında sırasıyla 100, 150, 600, 750, 1500 ve 2100 devirlerde aşınmaya maruz bırakılmışlardır. Aşındırma işleminden sonra standart sırlı numuneler ile deneme sırlı numuneler TS EN ISO 10545 Sırlı Karolarda Yüzey Aşınmasına Dayanıklılık tayinine göre değerlendirilmiştir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

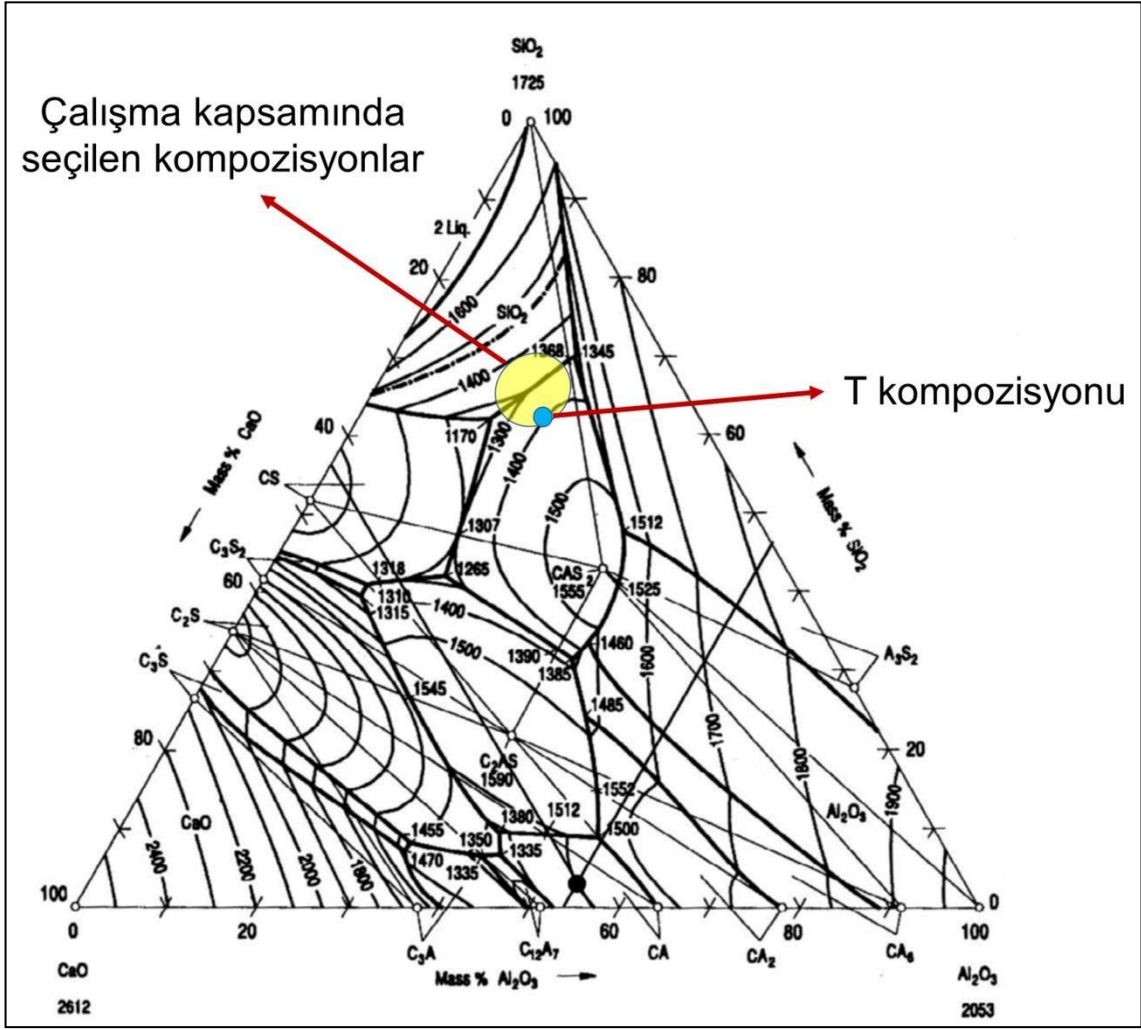
6.1. Ticari Standart Sır Kompozisyonunun Özellikleri

İnk-jet dekorlama yöntemiyle üretilen transparan sırlı porselen karolarda genellikle yurt dışından temin edilen ticari sırlar kullanılmaktadır. Bu çalışmada söz konusu ticari standart sır T kodu ile ifade edilecek olup, bu sır kompozisyonunun kimyasal analizi Tablo 6.1. de verilmektedir.

Tablo 6.1. Ticari Standart Sırın (T) Kimyasal Analizi

	Na₂O	K₂O	CaO	MgO	BaO	ZnO	Al₂O₃	Fe₂O₃	SiO₂	TiO₂
% Ağırlıkça oksit	3,45	2,74	11,83	1,73	7,25	4,99	15,67	0,19	51,96	0,1

Ticari standart sırn kimyasal analizi incelendiğinde kompozisyonun yaklaşık %80'ini CaO, Al₂O₃ ve SiO₂'in oluşturduğu görülmektedir. Kompozisyondaki CaO, Al₂O₃ ve SiO₂ dışındaki diğer bileşenler ihmal edildiğinde Şekil 6.1'de verilen üç bileşenli faz diyagramı üzerinde kompozisyonunun anortit faz bölgesinde (mavi nokta) olduğu görülmektedir. Faz diyagramında bu kompozisyon için ilk anortit fazının kristalleşme sıcaklığının 1368°C de olacağı ve sistemin 1170°C'deki üçlü ötektik sıcaklığın üzerinde ilk sıvı fazın oluşacağı anlaşılmaktadır. Kompozisyonda yer alan Na₂O, K₂O, BaO gibi diğer bileşenlerin de etkisiyle oluşması muhtemel fazların tür ve miktarlarının da değişiklikler göstermesi beklenmektedir. Bu çalışmada Şekil 6.1'de verilen faz diyagramında gösterilen bölge içerisinde kalınarak alümina-silikat cam fazı içerisinde kısmi olarak kristalleşme gösteren refraktif indeksi 1,50 olan SiO₂ (Matsuoka vd., 1991:87) ve refraktif indeksi 1,58 olan anortit (Lide, 1992: 195; Meloan, 1998: 33) fazlarını da içerecek şekilde özgün sır kompozisyonlarının oluşturulması hedeflenmiştir.

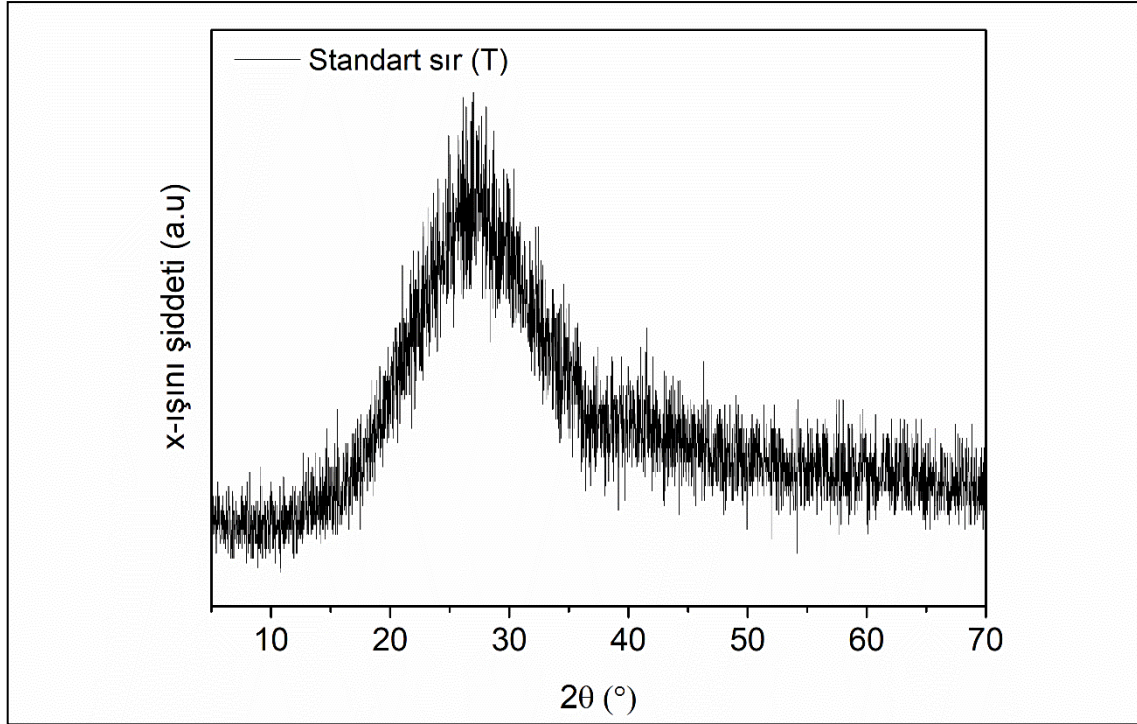


Şekil 6.1. CaO-Al₂O₃-SiO₂ Faz Diyagramı

Kaynak: (Haccuria vd., 2016: 700)

Şekil 6.1’de verilen faz diyagramında görülen fazlar denge koşulları içerisinde oluşması muhtemel kristal fazları göstermektedir. Ancak kompozisyon içerisinde yer alan diğer oksitlerin yanında sinterlemede kullanılan ısıtma hızı ve süreleri kristalizasyonun gerçekleşmesini engelleyebilmektedir. Bu nedenle faz oluşumlarının XRD yöntemi ile belirlenmesi esastır. Şekil 6.2’de ticari standart sıran uygulandığı, 1210°C’de sinterlenmiş porselen karo numunesinin yüzeyinden gerçekleştirilen XRD analizi sonucunda elde edilen grafik verilmektedir. XRD grafiğinde sıran içerisinde belirlenebilir seviyede bir kristal oluşumunun söz konusu olmadığı, yalnızca $2\theta=15-35^\circ$ aralığında silikat esaslı cam yapısını gösteren geniş bir pik varlığı belirlenmiştir. Sıran içerisinde sinterleme sırasında kristalleşmenin özellikle de kompozisyon içerisinde önemli miktarlarda yer alan BaO bileşeninin varlığı ile artan sıvı faz viskozitesi ile engellendiği düşünülmektedir. Bu çalışmada gerçekleştirilmek

istenen ticari sır kompozisyonundan farklı olarak düşük refraktif indekse sahip fazların kısmi kristalizasyonu ile transparan özelliklerin muhafaza edilerek mekanik ve kimyasal dayanım açısından daha üstün sır kompozisyonlarının elde edilmesidir.



Şekil 6.2. Ticari Standart Sırın XRD Grafiği

6.2. Frit-1 İçeren Reçete Çalışmaları

Sinterleme sonrasında standart sır tabakasında XRD analizi ile belirlenebilir düzeyde bir kristalizasyon gerçekleşmediği görülmüştür. Kristalizasyonun engellenmesinde özellikle kompozisyonda yer alan BaO bileşeninin etkili olduğu düşünülerek, ilk reçete çalışmalarında, içeriğinde ~%6 oranında BaO ve ~%10 oranında ZnO içeren Frit-1 (Bkz. Tablo 5.2.) hammaddesine öncelik verilmiştir. Oksit bileşenler içerisinde kıyaslamalı olarak maliyeti yüksek bir hammadde olan ZnO oranı esas alınarak gerçekleştirilen kompozisyon hesaplamalarına göre reçetede Frit-1 hammaddesinden %50 oranında kullanılmasının gerekli olduğu belirlenmiştir (Tablo 6.2). Hesaplanan bu reçete 50F1 kodlaması ile gösterilirken, yüksek frit oranı ile belirlenen bu kompozisyonun maliyet unsuru gözetilerek içeriğinde bulunan frit oranı %40 (40F1), %30 (30F1) ve %20 (20F1) seviyelerine çekilerek üç yeni kompozisyon daha oluşturulmuştur. Burada amaç, kullanılan frit oranına paralel olarak azalan BaO ve ZnO oranlarının sıranın transparan özelliğine etkilerinin ve üstün mekanik ve kimyasal dayanıma sahip bir sır kompozisyonu için gereken refraktif indisi düşük fazların kısmi

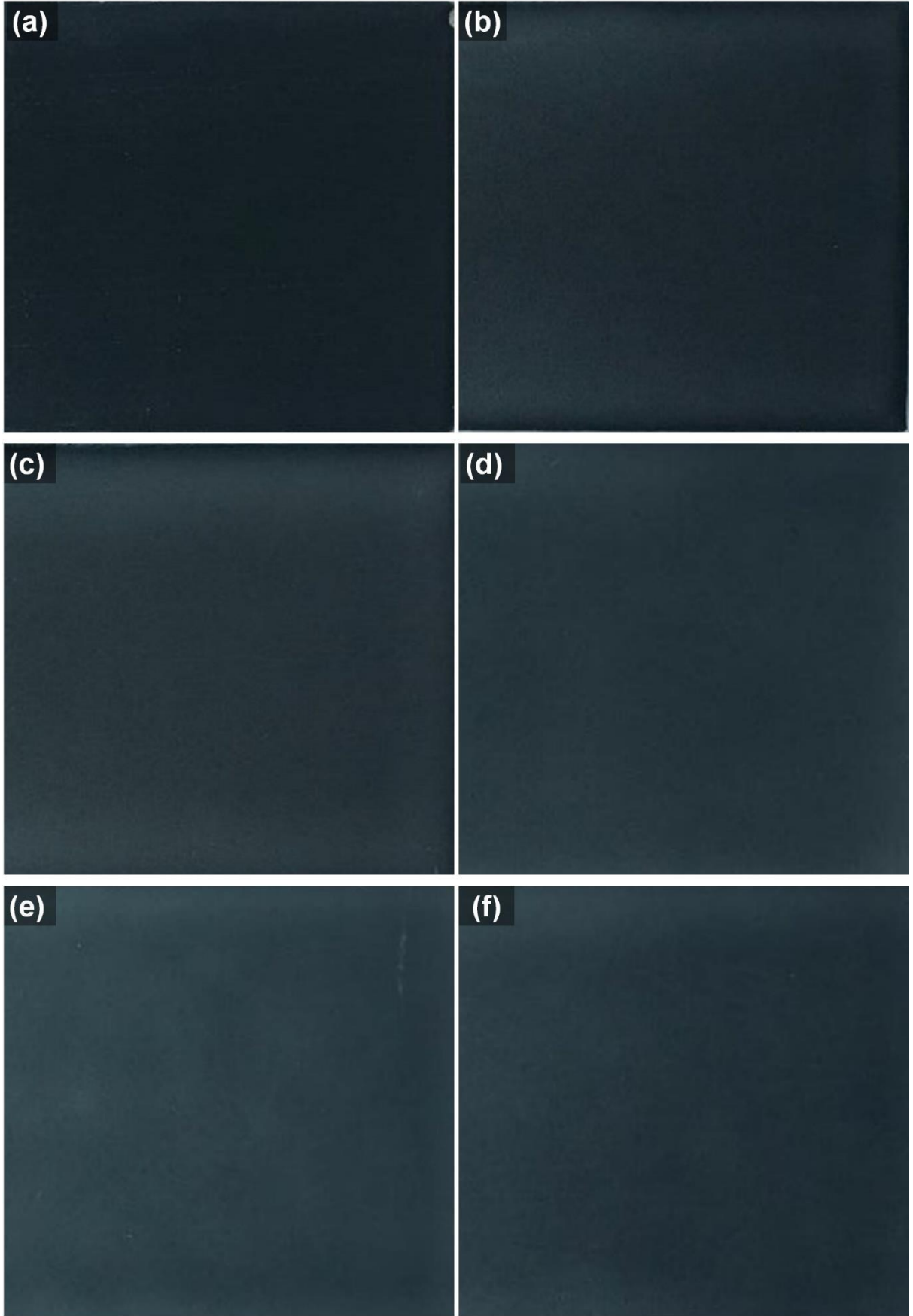
kristalizasyon noktasının belirlenmesidir. Bu kompozisyonlara ilave olarak ZnO içeriğinin etkisinin doğrudan ortaya konulması amacıyla 20F1 reçetesinde frit miktarının düşmesinden kaynaklanan eksik ZnO ayrıca sisteme ilave edilmiş ve bu yeni kompozisyon 20F1Z olarak isimlendirilmiştir. Hesaplamalar sonucunda elde edilen kompozisyonlar Tablo 6.2’de verilmektedir.

Tablo 6.2. Frit-1’li Sır Kompozisyonları

Hammadde (ağ.%)	50F1	40F1	30F1	20F1	20F1Z
Frit-1	50	40	30	20	20
Dolomit	8	8,5	9	9,4	9,1
Wollastonit	9	12,6	15	17,6	16,8
Na-Feldspat	23	24,9	25,5	26,1	25,3
Nefelin	10	11,2	11,5	11,7	11,3
Kaolen	0	2,8	4,7	7,9	7,4
Kil	0	0	4,3	7,3	6,8
ZnO	0	0	0	0	3,3

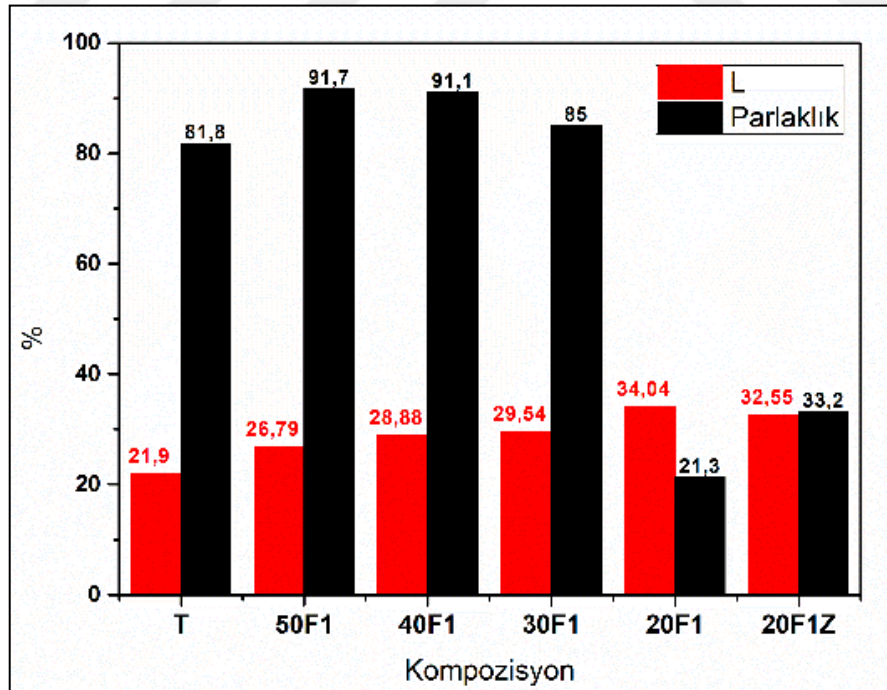
Yüksek frit içeriğine sahip olan 50F1 kompozisyonunun hazırlanması sırasında üretilen sır süspansiyonunda hızlı bir çökme davranışı gözlenmiş olup, bu durum kompozisyonda yer alan ve süspansiyonunun reolojik özelliklerinin kontrolünde önemli görev üstlenen kil ve kaolen hammaddelerinin olmamasından kaynaklanmaktadır. Azalan frit oranına bağlı olarak miktarı artan kil ve kaolen hammaddeleri ile bu sorun diğer reçetelerde gözlenmemiştir. Sonuç olarak, proses açısından sır çamuru içerisinde kullanılabilecek en yüksek frit oranının %40 civarında olması gerektiği belirlenmiştir.

Laboratuvarda beyaz engob ve siyah dijital baskı üzerine uygulanan sır tabakalarının işletme fırınında sinterleme sonrasındaki görselleri aşağıda verilmektedir. Şekil 6.3’te T, 50F1, 40F1, 30F1, 20F1 ve 20F1Z kodlu sırların yüzey görselleri vardır. Görüntülerde; T kodlu sır tabakasının sahip olduğu yüksek transparan özelliği sayesinde altta bulunan siyah rengi en belirgin biçimde gösterdiği anlaşılmaktadır. Tasarlanan kompozisyonlarda frit oranının azalması ile rengin siyahtan daha açık bir tona doğru geçiş yaptığı görülmüştür. Rengin yanı sıra parlaklık açısından da düşük frit oranlarında parlaklığın kaybedildiği belirlenmiştir.



Şekil 6.3. (a) T, (b) 50F1, (c) 40F1, (d) 30 F1, (e) 20F1 ve (f) 20F1Z Kompozisyonlarına Ait Yüzey Görselleri

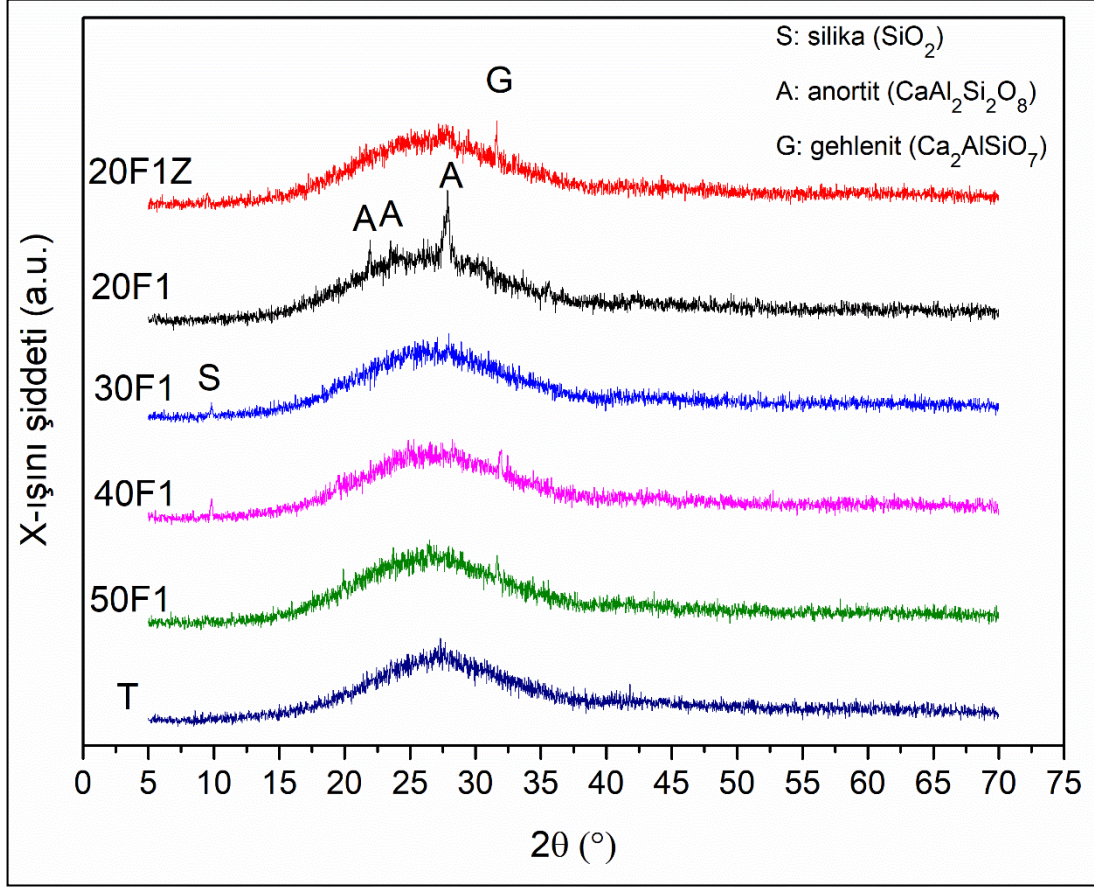
Yukarıdaki görselde görülen sır tabakalarının transparan özelliğine bağlı olan renk değişimlerinin sayısal olarak ifade edilebilmesi için sır yüzeylerinden renk ölçümleri gerçekleştirilmiş, elde edilen L ve parlaklık değerleri Şekil 6.4’da verilmiştir. Karo yüzeylerine uygulanan renk siyah olduğu için transparanlığın artmasıyla L değerinin siyah renk için düşük değerlerde ölçülmesi beklenmektedir. L değerinin standart sır için en düşük olması, kullanılan frit miktarı ile beraber yükselmesi hazırlanan kompozisyonlar için görsel olarak belirlenen transparanlık sıralamasını doğrulamaktadır. Sonuçlar istenen parlaklık seviyelerinin %30 frit oranına kadar korunabildiğini, %20 frit miktarı ile parlaklığın önemli ölçüde azaldığını göstermektedir. Bunun yanı sıra sır içerisinde ZnO miktarını dengeleyecek şekilde dışarıdan ZnO ilavesi ile oluşturulan 20F1Z kompozisyonunun parlaklık ve transparanlık özelliklerinin düşük olması, ZnO’nun sır kompozisyonunun transparanlığına etkisinin ihmal edilebilir derecede, parlaklığa ise sınırlı bir etkisinin olduğunu göstermektedir. Düşük iyon yarı çapı ile camsı yapı içerisindeki Zn^{+2} ’nin sıvı fazın viskozitesini azaltarak devitrifikasyona neden olması ve buna bağlı olarak transparan özelliğe olumsuz etki göstermesi beklenen bir sonuçtur. Łączka vd. (2015) kristal fazların büyümesi nedeniyle cam seramik yapıların transparanlığını kolayca kaybedebileceğini bildirmiştir. ZnO’nun sır tabakasının parlaklığına olan sınırlı etkisinin de aynı nedene bağlı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.4. Ticari Standart Sır (T) Ve Frit-1’li Kompozisyonların Transparanlık Ve Parlaklık Grafiği

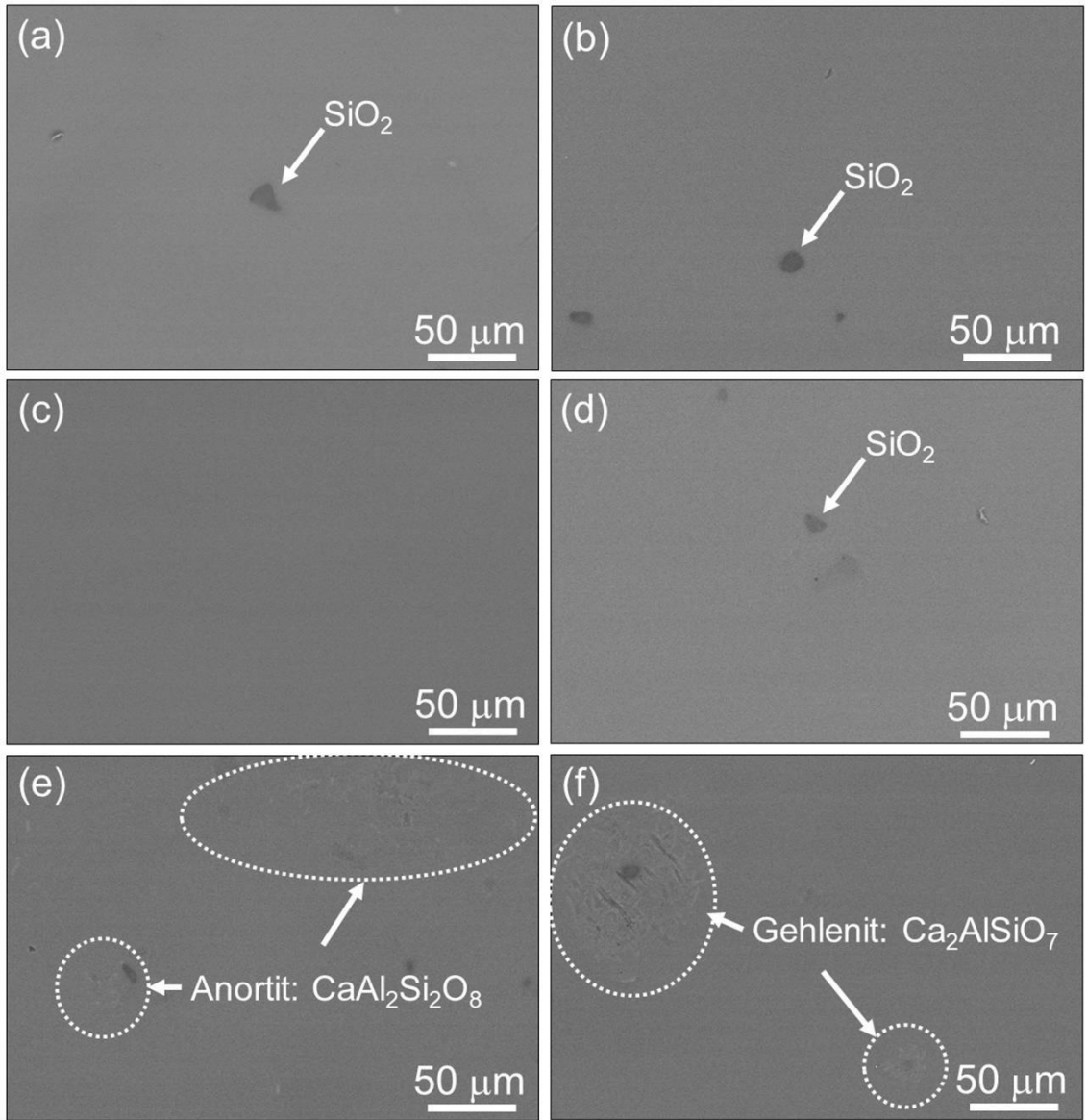
Şekil 6.5’te sinterleme sonrasında sırlanmış karo yüzeylerinden gerçekleştirilen XRD analizi grafikleri verilmektedir. Karşılaştırmalı grafiklerde T, 50F1, 40F1 ve 30F1

kompozisyonlarında belirgin bir kristalizasyon gerçekleşmediği, 20F1 ve 20F1Z kompozisyonları için ise renk ölçümlerinde belirlenen ve transparanlık derecesinin düşmesine neden olan kristal faz oluşumları görülmektedir. 20F1 kompozisyonunda azalan frit oranı ve buna bağlı olarak düşük seviyelerde kalan BaO miktarı sinterleme sırasında oluşan sıvı eriyiğin viskozitesinin azalmasına neden olup atomların kristal düzene geçişini kolaylaştırmıştır. Cam fazlardaki alkali iyon değiştirme işleminin kristal fazlardaki iyon değiştirmeye göre daha hareketli olduğu kabul edilir (Łączka vd., 2015: 94). BaO miktarının azalması yapıdaki alkali iyonun azalması buna bağlı olarak ta cam fazlarının oluşumunun azalması anlamına gelmektedir. Alkali iyonların cam fazında hareketliliği, ağdaki yapısal rolüyle yakından ilişkili olduğundan BaO miktarının azalması kristal düzene geçişi arttıracaktır. (Smedskjaer vd. 2011: 3746). Bu nedenle Şekil 6.1’de verilen faz diyagramında da oluşması ön görülen anortit fazının kristalizasyonu gerçekleşmiştir. Anortit düşük refraktif indisi sayesinde transparan özellik sağlamanın yanında kristal yapısı ile sıranın mekanik ve kimyasal dayanımının artırılması açısından oluşturulmak istenen bir faz olarak ön görülmüştür. Ancak sonuçlar anortit fazının artmasıyla transparan özelliğin azaldığını göstermektedir. Burada oluşturulan anortit fazının miktarının ve kristal boyutunun da transparan özelliklerde etkili olduğu düşünülmektedir. Benzer hammaddelerle hazırlanan sır kompozisyonları için anortit fazının oluşumu Montoya-Quesada vd. tarafından da bildirilmiştir (Montoya-Quesada vd., 2020: 4325). 20F1 kompozisyonuna ZnO ilavesi ile elde edilen 20F1Z kompozisyonunda ise anortit fazı yerine bir başka Ca-alüminasilikat fazı olan gehlenit fazının kristalize olduğu görülmektedir. Ota vd. alkali olmayan camların $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ sistemindeki kristalleşme davranışları çalışmasında 20F1Z reçetemizde ki gibi anortit ($\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) ve gehlenit ($2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) fazlarının oluştuğunu bildirmişlerdir (Ota vd., 1992: 87). Sır bileşimlerinde kullanılan fritlerin feldspat, killer, dolomit gibi nispeten ucuz hammaddelere dayalı olarak elde edilebilmesi, bu sistemin geleneksel sırlı seramiklerde de kullanılmasına neden olduğunu ve bu sistemin gehlenit veya lösit gibi kristal fazlara sahip cam ve cam kristalli materyallerin elde edilmesini mümkün kıldığı bildirilmiştir (Gajek vd., 2019: 4184).



Şekil 6.5. Ticari Sır Ve Frit-1 İçeren Kompozisyonların Sinterleme Sonrası XRD Grafikleri

Gerçekleştirilen XRD analizleri ile belirlenen kristalizasyon Şekil 6.6’da verilen mikro yapı görüntülerinde de açıkça görülmektedir. T, 50F1, 40F1 ve 30F1 kompozisyonları için XRD grafiklerinde kristal fazın oluşumu görülmesine de, SEM görüntülerinde yapı içerisinde aralıklı olarak dağılmış ve boyutları 1-10 µm arasında değişen az miktarda SiO₂ fazının var olduğu belirlenmiştir. SiO₂ fazının yoğunluğu bu fazı çevreleyen alüminasilikat amorf fazın yoğunluğundan düşük olduğu için görüntülerde SiO₂ fazı daha koyu gri renkte görülmektedir. 20F1 ve 20F1Z kompozisyonlarında görülen kristal fazlar ise benzer kimyasal bileşime sahip olduğundan belirgin bir kontrast farkı oluşturmamakla birlikte, bu fazların tespiti Şekil 6.8 (e) ve (f)’de kesikli daire içerisinde görüldüğü gibi topografik özelliklerinden yararlanılarak yapılabilmektedir. 20F1 ve 20F1Z sır kompozisyonlarında oluşan anortit ve gehlenit fazlarının yapıda homojen dağılmış mikronaltı kristaller şeklinde bulunmayıp, belirli bölgelerde öbekler halinde yer aldığı görülmektedir. Özellikle düşük refraktif indisi ile transparan özellik göstermesi beklenen anortit fazının aksi davranış sergilemesi sahip olduğu yüksek kristal boyutuna ilave olarak dağılımında görülen düzensizlik nedeniyle olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.6. (a) T, (b) 50F1, (c) 40F1, (d) 30 F1, (e) 20F1 ve (f) 20F1Z Kompozisyonlarına Ait BE-SEM Görüntüleri

6.3. Manyezitli Reçete Çalışmaları

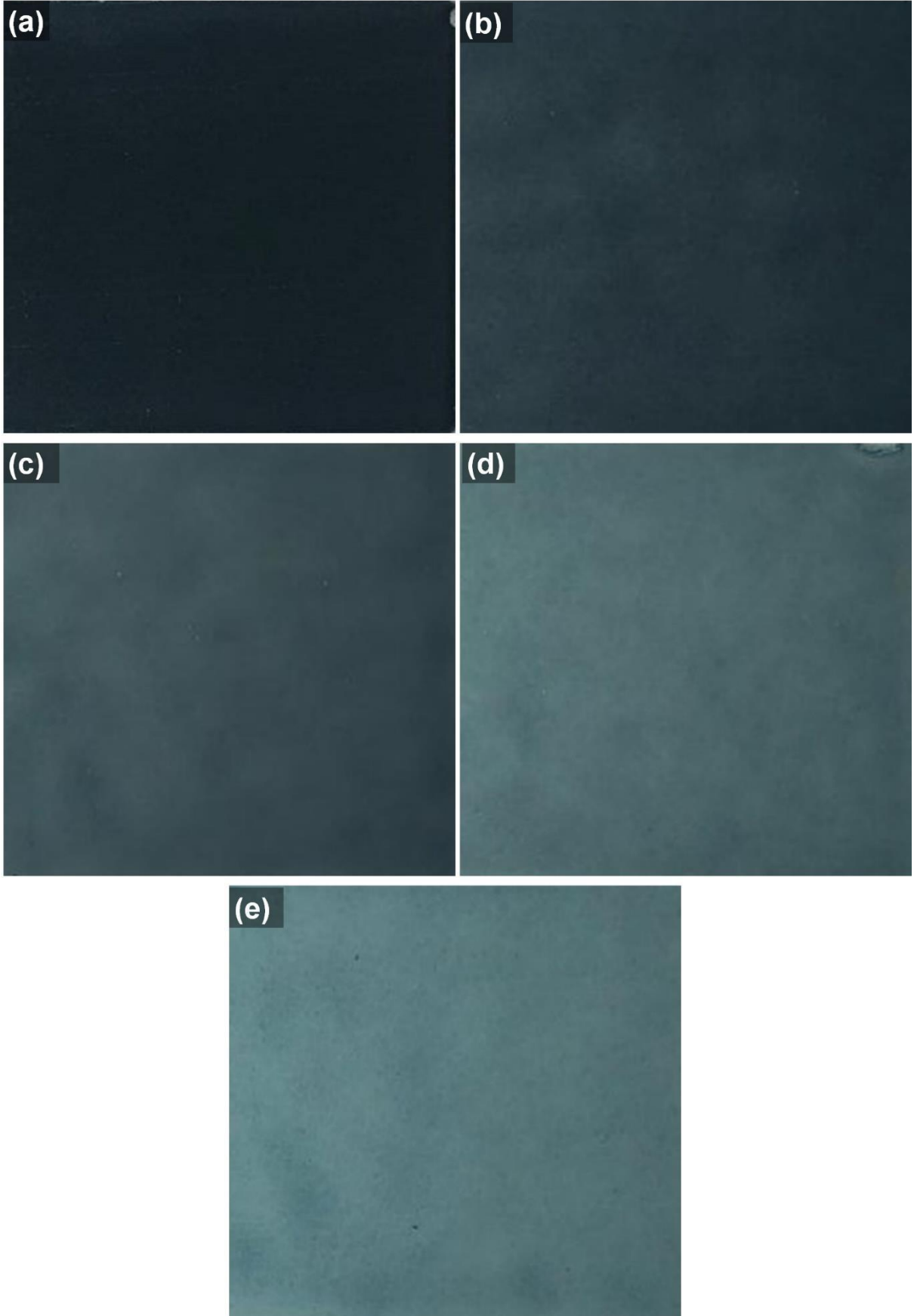
Bu tez çalışmasında amaç yüksek transparan özelliğin yanı sıra yüksek mekanik ve kimyasal dayanıma sahip olan sır kompozisyonlarının geliştirilmesidir. Bunun için sır tabakası içerisinde sahip olduğu düşük refraktif indis ile transparan özellikte olan kristal fazların oluşturulması istenmektedir. Bir Ca-alüminasilikat fazı olan anortit 1,58 değerindeki refraktif indisi ile en uygun kristallerden bir tanesi iken, refraktif indisi 1,53 (Hao vd., 2016: 269; El-Shennawi vd., 2007: 1832; Ferrari, 1997: 1759) olan ve bir Mg-alüminasilikat olan kordierit fazı da çalışma kapsamında tutulmuştur. Frit-1 ile gerçekleştirilen denemelerden sonra Frit-1 oranı yaklaşık %20 olacak şekilde ilave manyezit ($MgCO_3$) içeren sır kompozisyonları

oluşturulmuştur. Burada fritten gelen CaO miktarı hesaplamaların dışında tutularak diğer hammaddelerden gelen toplam CaO, %25, %50, %75 ve %100 oranlarında MgO ile yer değiştirilmiştir. Buna göre elde edilen ve 100MF1 (%100 MgO), 75MF1 (%75MgO), 50 MF1 (%50 MgO) ve 25MF1 (%25 MgO) olarak kodlanan 4 farklı kompozisyon Tablo 6.3'te verilmektedir.

Tablo 6.3. MgO İçeren Sır Kompozisyonları

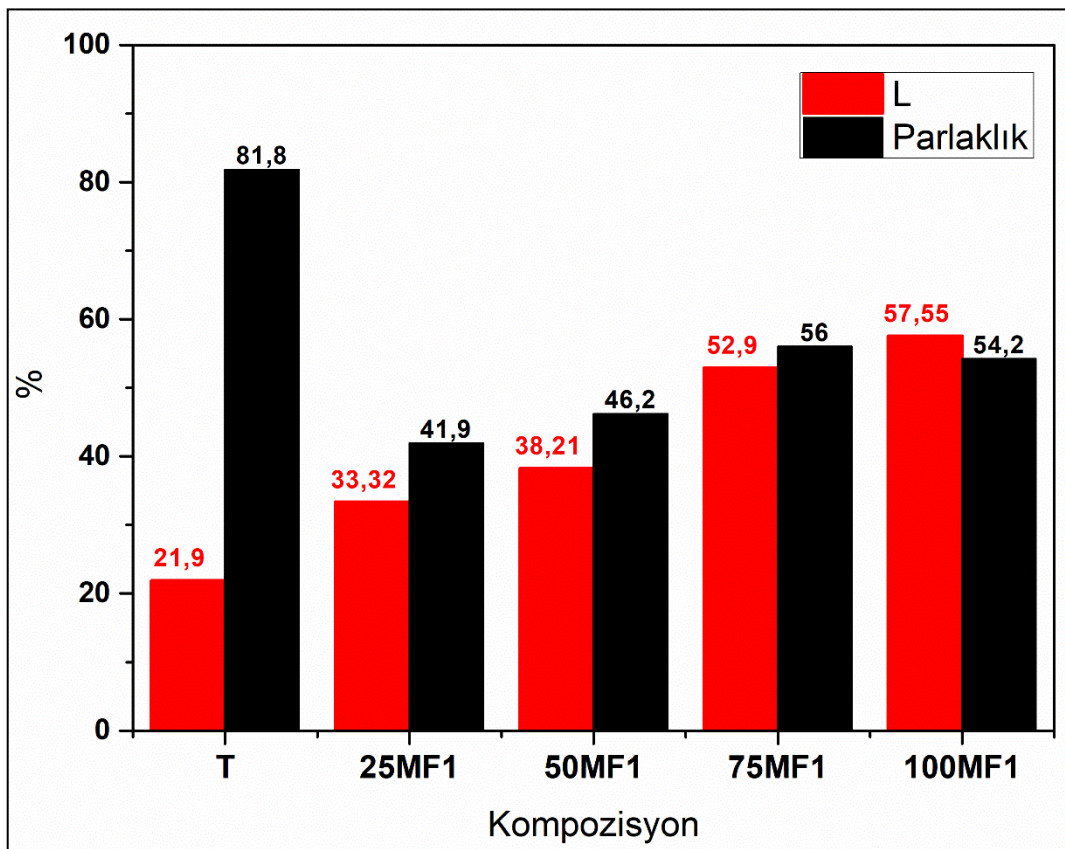
Hammadde (ağ%)	25MF1	50MF1	75MF1	100MF1
Frit-1	19,5	19,2	19	18,7
Manyezit	8,4	12,5	16,5	20,4
Wollastonit	17,9	11,6	5,7	
Na-Feldspat	25,5	25,1	24,8	24,4
Nefelin	11,4	11,3	11,1	11
Kaolen	7,7	7,6	7,5	7,5
Kil	7,1	7,1	7	6,9

Laboratuvarda beyaz engob ve siyah dijital baskı üzerine hazırlanan kompozisyonlar standart sır ile aynı şartlarda pişirilerek kontrolleri yapılmıştır. Her 4 kompozisyonun standart sıra göre düşük transparan özellik gösterdiği, manyezit oranının artmasıyla transparanlığın azaldığı görülmektedir (Şekil 6.7.). Bunun nedeni iyonik yarıçapı 65 pm (Takei vd., 2021: 7) olan Mg⁺² katyonunun, iyonik yarıçapı 99 pm (Takei vd., 2021: 7) olan Ca⁺² katyonu ile yer değiştirmesi sonucunda sıranın sinterleme sırasındaki viskozitesinde önemli bir azalma olması ve buna bağlı olarak kristalizasyon gerçekleşmesidir.



Şekil 6.7. (a) T, (b) 25MF1, (c) 50MF1, (d) 75MF1 ve (e) 100MF1 Kompozisyonlarına Ait Yüzey Görselleri

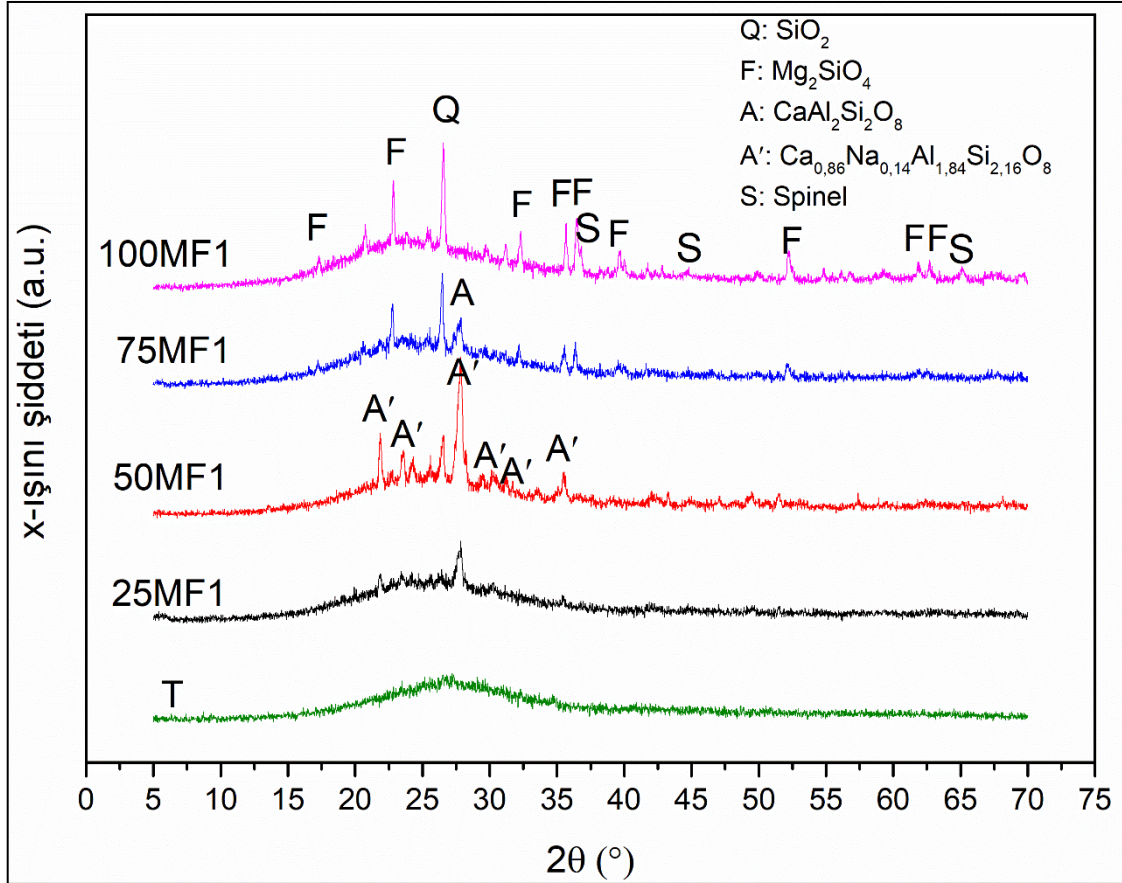
Şekil 6.7’de belirgin bir şekilde gözlenen sır transparanlığındaki düşüşün kantitatif ifade edilebilmesi için sinterlenmiş karoların yüzeylerinden renk ölçümleri gerçekleştirilmiş elde edilen L ve parlaklık değerleri Şekil 6.8’de verilmiştir. Yüksek transparan özelliğin bir göstergesi olan düşük L değeri standart sır kompozisyonu için 21,9 iken, kompozisyon içerisinde yer alan MgO oranının %100’e ulaşmasıyla yaklaşık olarak 3 kat kadar bir artış göstermiştir. Sonuçlar sır tabakasının kristalizasyona bağlı olarak transparan özelliğini kaybettiğini doğrulamaktadır. Sırın parlaklık değerinde ise artan manyezit miktarı ile bir miktar artış eğilimi görülmektedir. Parlaklığın artmasının oluşan kristal fazların optik özellikleri ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.8. Ticari Standart Sır Ve Manyezitli Kompozisyonların Transparanlık Ve Parlaklık Grafiği

Şekil 6.9’te verilen XRD grafiklerinde %25 manyezit ilavesiyle belirgin biçimde başlayan anortit kristalizasyonu manyezit miktarının %50’ye yükselmesiyle anortit (A) ve içeriğinde Na kasyonu bulunan bir diğer anortit fazının yüksek miktarlarda kristalizasyonu ile devam etmiştir. %75 manyezit içeren kompozisyonda ise anortit fazının yanında bir diğer Mg-silikat fazı olan forsterit (Mg_2SiO_4) kristalizasyonu görülmektedir. Miktar %100’e ulaştığında ise anortit fazının yerini tamamen forsterit fazının aldığını, bunun yanı sıra kuvarz fazının

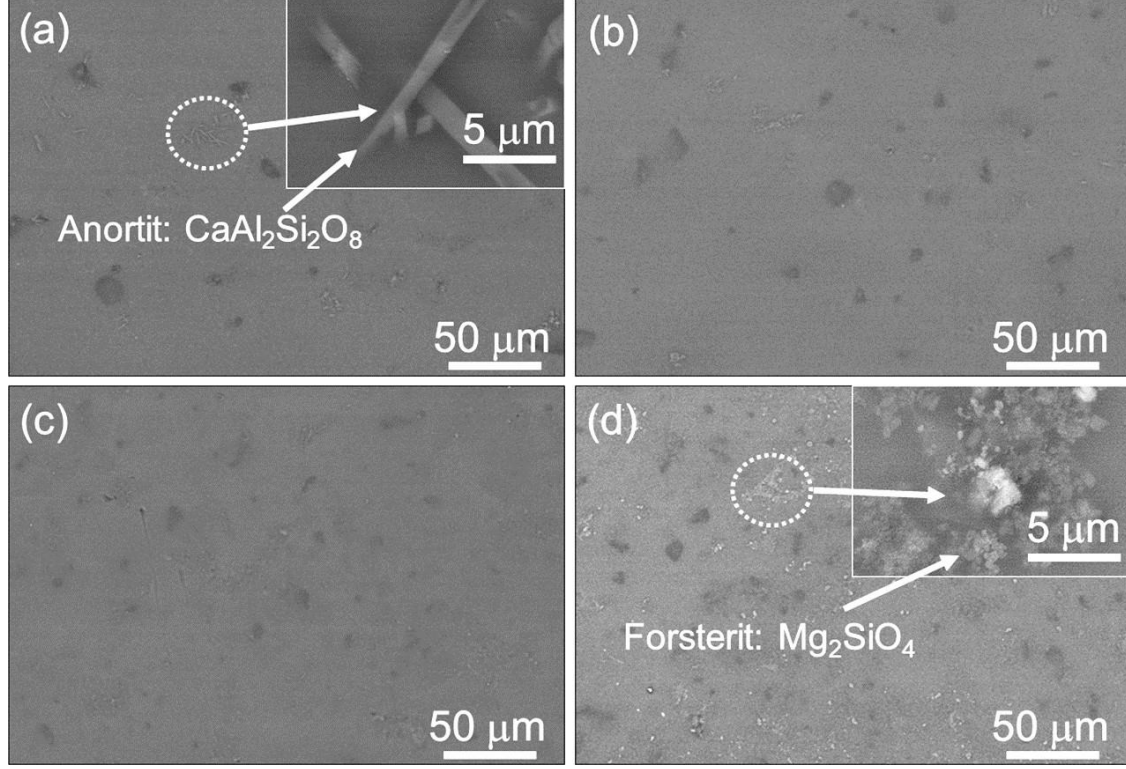
miktarının da belirgin biçimde arttığı belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre doğrudan CaO yerine MgO kullanımının kordiyerit fazının oluşturulmasına yeterli olmadığı, bu fazın oluşturulabilmesi için MgO-Al₂O₃-SiO₂ üç bileşenli faz diyagramından da anlaşılabacağı üzere Al₂O₃ miktarının yüksek olduğu kompozisyonlara geçiş yapılması, kristalizasyonun kontrol altına alınabilmesi için ise sıvı fazın viskozite değerinin artmasını sağlayacak ilave oksitlerin kullanımının zorunlu olduğu düşünülmektedir. Wu ve Hwang çalışmasında B₂O₃ ilavesi ile kordiyerit fazın oluştuğunu bildirmişlerdir (Wu ve Hwang 2000: 1264).



Şekil 6.9. Ticari Standart Sır Ve Manyezit İçeren Kompozisyonların XRD Grafikleri

Şekil 6.10'da manyezit ilavesi sonucunda sır içerisinde oluşan kristallerin BE-SEM görüntüleri verilmektedir. %25 MgO ilavesi ile oluşan anortit kristallerinin boyları 10 µm- genişlikleri 0,5-1 µm olan çubuksu yapıda büyüdüğü görülmektedir (Şekil 6.10. (a)). Tunalı vd. çalışmalarında yapmış oldukları SEM analizinde anortit kristallerinin 10 µm'den uzun ve iğneye benzer bir şekle sahip olduğunu bildirmişlerdir (Tunalı vd., 2005: 1094). %50 ve %75 oranlarına yükselen MgO ilavesi ile anortit kristallerinin yanı sıra koyu gri eş eksenli kuvarz kristallerinin de miktarında artış olduğu görülmektedir. MgO ilavesinin daha da artmasıyla iğnemsı yapıdaki anortit kristallerinin yerini XRD analizi sonuçlarını doğrular nitelikte

mikronaltı boyutlarda eş eksenli forsterit kristalleri almaktadır. Bu kristallerin yapıda belirli bölgelerde öbekler halinde yer aldığı, kuvarz miktarının bir miktar daha arttığı görülmektedir (Şekil 6.10.(d)). Lesniak vd. (2016: 248) çalışmalarında da Al_2O_3 'ün azalmasıyla forsterit kristallerinin oluştuğunu bildirmişlerdir.



Şekil 6.10. (a) 25MF1 (%25 MgO), (b) 50MF1 (%50 MgO), (c) 75MF1 (%75 MgO) ve (d) 100MF1 (%100 MgO) Kompozisyonlarına Ait Sinterleme Sonrası BE-SEM Görüntüleri

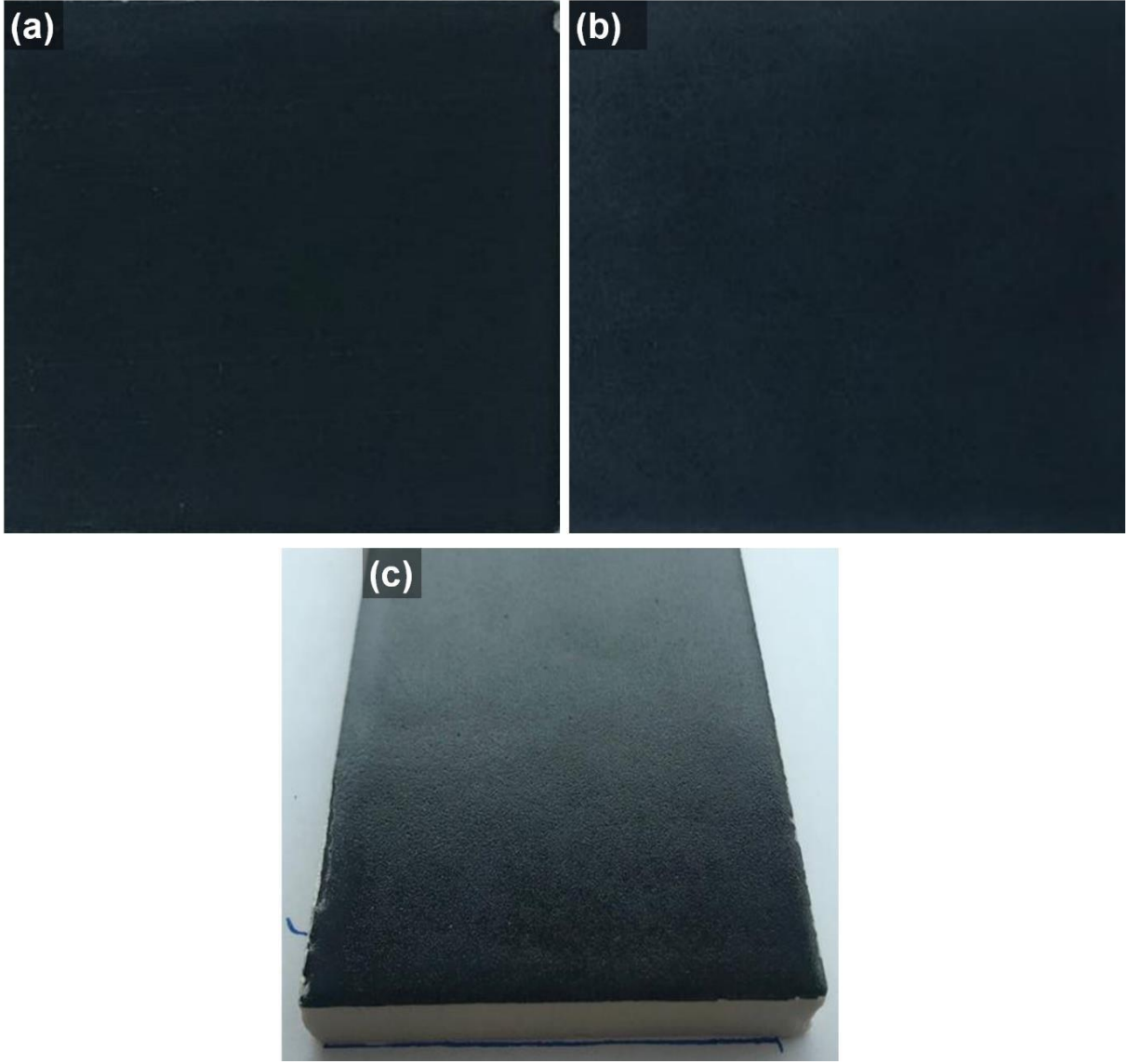
6.4. Frit-2 İçeren Reçete Çalışmaları

Frit-1 hammaddesi ile gerçekleştirilen çalışmalarda ZnO bileşeninin parlaklık açısından önemli olduğu ve transparan özelliklere sahip bir sır kompozisyonu elde edilmesinde ZnO'nin oksit olarak değil, frit içerisinde yer alması gerektiği belirlenmiştir. İçeriğinde yüksek oranda ZnO bulunan Frit-2 hammaddesi kullanılarak (Bkz. Tablo 5.2.) ve ZnO miktarı esas alınarak Tablo 6.4'da içeriği verilen yeni bir kompozisyon oluşturulmuştur. Hesaplamalarda BaO ihmal edilmiş, diğer oksitler ise bu oksitleri içeren diğer hammaddelerden temin edilmiştir.

Tablo 6.4. F2 Kodlu Sır Kompozisyonu

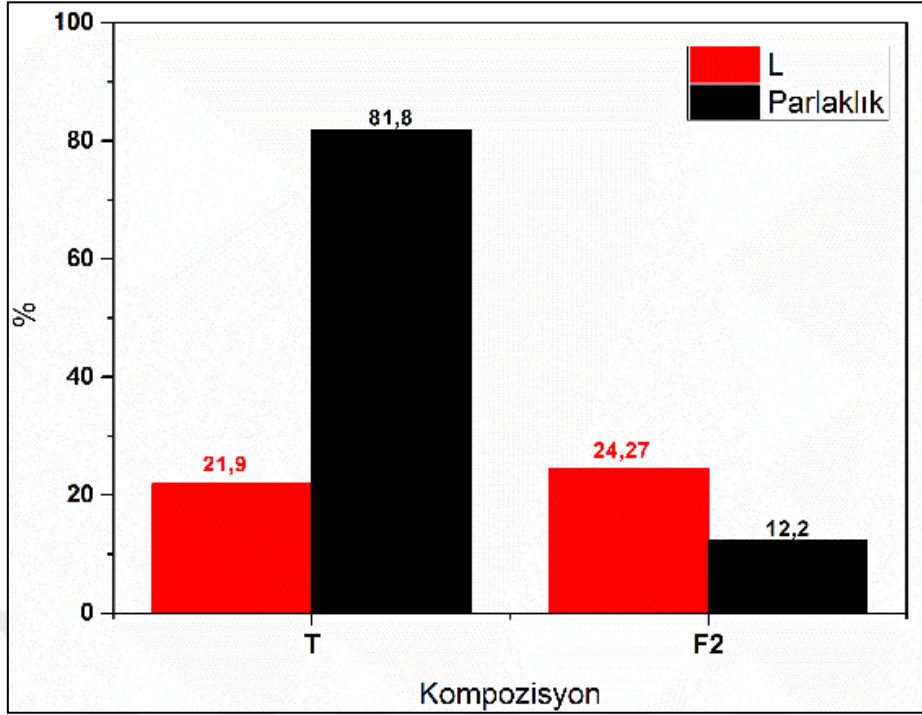
Hammadde (ağ.%)	F2
Frit-2	21,03
Dolomit	9,35
Wollastonit	20,11
Na-Feldspat	17,88
Nefelin	7,94
Kaolen	10,4
Kil	9,27
Kuvars	4,02

Laboratuvarda beyaz engop ve siyah dijital baskı üzerine uygulanan F2 kodlu sır kompozisyonu ile ticari standart sır birlikte, aynı şartlarda sinterlenerek özellikleri karşılaştırılmıştır. Şekil 6.11’te verilen F2 kodlu sır kompozisyonu ve standart sır uygulanan karo yüzeylerinin görüntülerinde her iki karonun da siyah renginin benzer tonlarda olduğu, transparanlık derecelerinin birbirlerine yakın oldukları görülmektedir. Fakat F2 ile sırlanmış yüzeyin parlaklığının düşük, portakal kabuğuna benzer şekilde pürüzlü olduğu görülmüştür (Şekil 6.11 (c)). F2 kompozisyonu oluşturulurken miktarı esas alınan bileşen ZnO olduğundan diğer oksitlerin kaynağı olan kil, kaolen, wollastonit gibi hammaddelerin miktarlarının benzer oranda frit içeren 20F1 kompozisyonuna kıyasla artış gösterdiği, ergiticilerin ise miktarının azaldığı görülmektedir. Bu durumun hem ayrışan hammadde miktarı ve buna bağlı olarak gaz çıkışının daha fazla olmasına hem de gaz çıkışını engelleyici etkiye bulunan sıvı fazın viskozitesinin artmasına neden olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak yüksek sıvı faz viskozitesine bağlı olarak transparan özellik elde edilmiş olsa da, sır yüzeyinin portakal kabuğu görünümünde olmasına neden olmuştur. Alkali metal oksitlerin cam yapılarında flaks etki gösterdiğini buna bağlı olarak serbest oksijen sağlayarak cam ağında viskoziteyi düşürdüğünü bildirilmiştir (Kang vd., 20180: 189). F2 kodlu reçetemizde ki yüzey pürüzlülüğünün de reçetemizde azalan alkali oksit oranına bağlı olduğu düşünülmektedir.



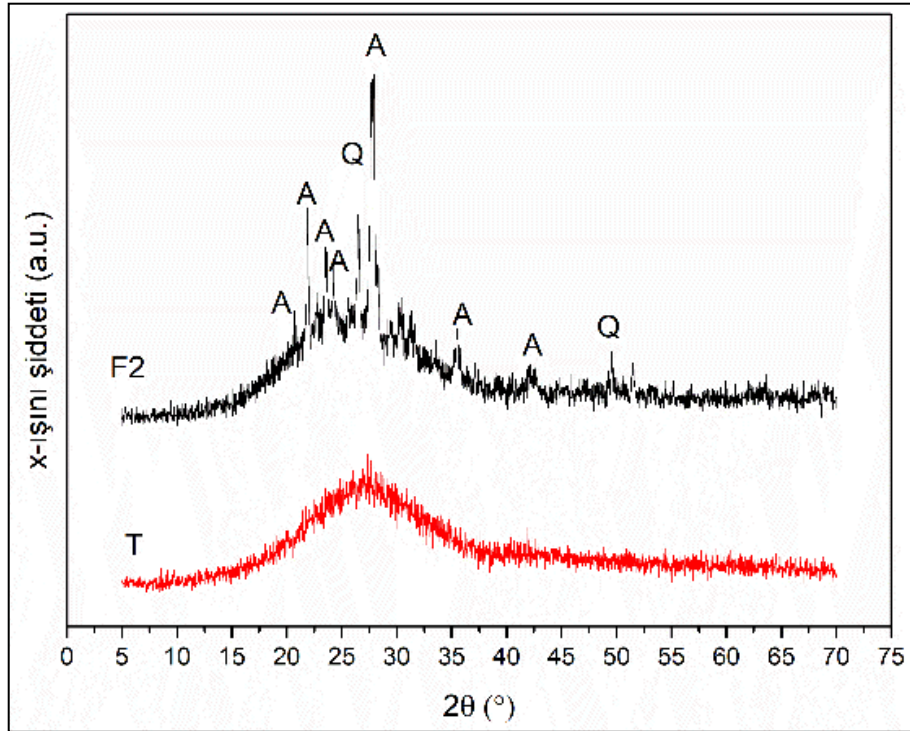
Şekil 6.11. (a) T, (b) F2 ve (c) F2-Yatay Kompozisyonlarına Ait Yüzey Görselleri

Şekil 6.12’de F2 kodlu ve standart sır kompozisyonlarının kıyaslamalı L ve parlaklık değerleri verilmektedir. Ticari sır kompozisyonunun sağlamış olduğu yüksek transparan özelliğe bağlı olarak ölçülen L değeri 21,9 iken F2 kompozisyonu da benzer şekilde düşük bir L değeri (24,27) sağlamaktadır. Bununla birlikte bu kompozisyonun uygulandığı sır yüzeyinin yüksek pürüzlülük hatasına sahip olması ölçülen parlaklık değerinin çok düşük seviyelerde kalmasına neden olmuştur.



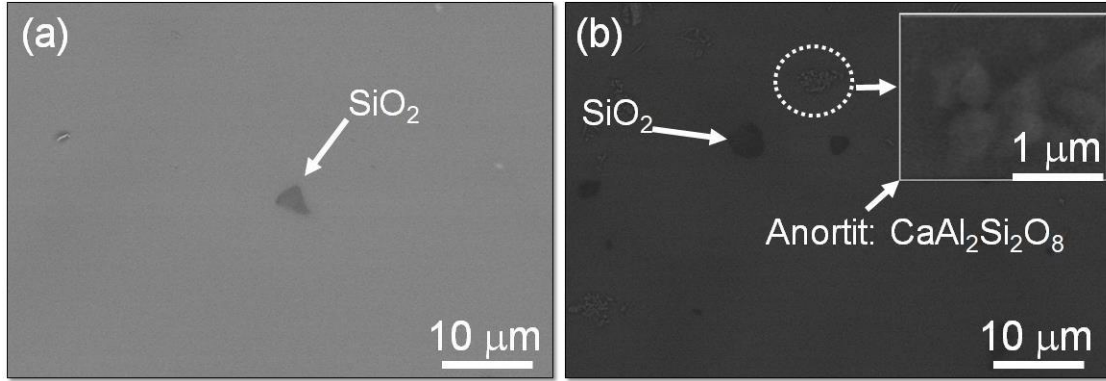
Şekil 6.12. Ticari Standart Sır Ve F2 Kodlu Kompozisyonların Transparanlık Ve Parlaklık Grafiği

F2 ve standart sır numunelerine ait Şekil 6.13’de verilen XRD grafikleri incelendiğinde F2 kompozisyonunda kuvars ile birlikte anortit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) fazının olduğu görülmektedir. Standart sır kompozisyonunda ise anortit fazının hiç oluşmadığı, düşük miktarda kuvars kristallerinin var olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.13. Ticari Standart Sır Ve F2 Kompozisyonlarının XRD Grafikleri

Gerçekleştirilen XRD analizleri ile belirlenen kristalizasyon Şekil 6.14’de verilen mikro yapı görüntülerinde de açıkça görülmektedir. T kompozisyonunun SEM görüntülerinde yapı içerisine aralıklı olarak dağılmış ve boyutları 1-10 μm arasında değişen az miktarda SiO_2 fazının varlığı söz konusu iken F2 kompozisyonunda SiO_2 fazının yanı sıra anortit kristalleri de görülmektedir.



Şekil 6.14. (a) T ve (b) F2 Kompozisyonlarının BE-SEM Görüntüleri

6.5. Frit-3 İçeren Reçete Çalışmaları

Frit-1 ve Frit-2 içeren kompozisyonların hesaplanmasında ZnO miktarı esas alınmış, diğer oksit bileşenleri ise uygun hammaddelerden sağlanmıştır. Sonuçlar transparanlık derecesi ile kristalizasyon arasında kesin bir zıtlık olduğunu göstermekle beraber, pratik uygulanabilirlik ve maliyet açısından da kullanılacak frit miktarının oldukça önemli bir belirleyici olduğu sonucuna varılmıştır. Bu bölümde alümina içeriği belirgin şekilde düşük, CaO içeriği yüksek olan (Tablo 5.2) Frit-3 hammaddesinin kullanımı ile yeni bir kompozisyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu kompozisyonun içeriğindeki frit miktarının belirlenmesinde diğer çalışmalardan farklı olarak sır çamurunun uygulanabilirliği ve maliyet unsurları göz önünde bulundurulmuş ve %25 olarak standart bir değer seçilmiştir. Fritlerin reçeteye etkilerini net görebilmek içinde frit dışındaki tüm hammaddeler sabit tutulmuştur (Sabit Hammaddeli: SH). SH25F3 şeklinde kodlanan bu kompozisyona ilave olarak toplam frit oranı %25 olacak şekilde yalnızca Frit-1 (SH25F1) ve sırasıyla %5 Frit-2 ve %20 Frit-3 (SH5F2-20F3) içeren iki yeni kompozisyon oluşturulmuş, elde edilen ürünlerin özellikleri birbirleri ve standart kompozisyon ile kıyaslanmıştır. Frit-1, Frit-2 ve Frit-3 hammaddeleri ile hazırlanan yeni kompozisyonların hammadde bileşimleri Tablo 6.5’de, oksit bileşimleri ise Tablo 6.6’da verilmektedir.

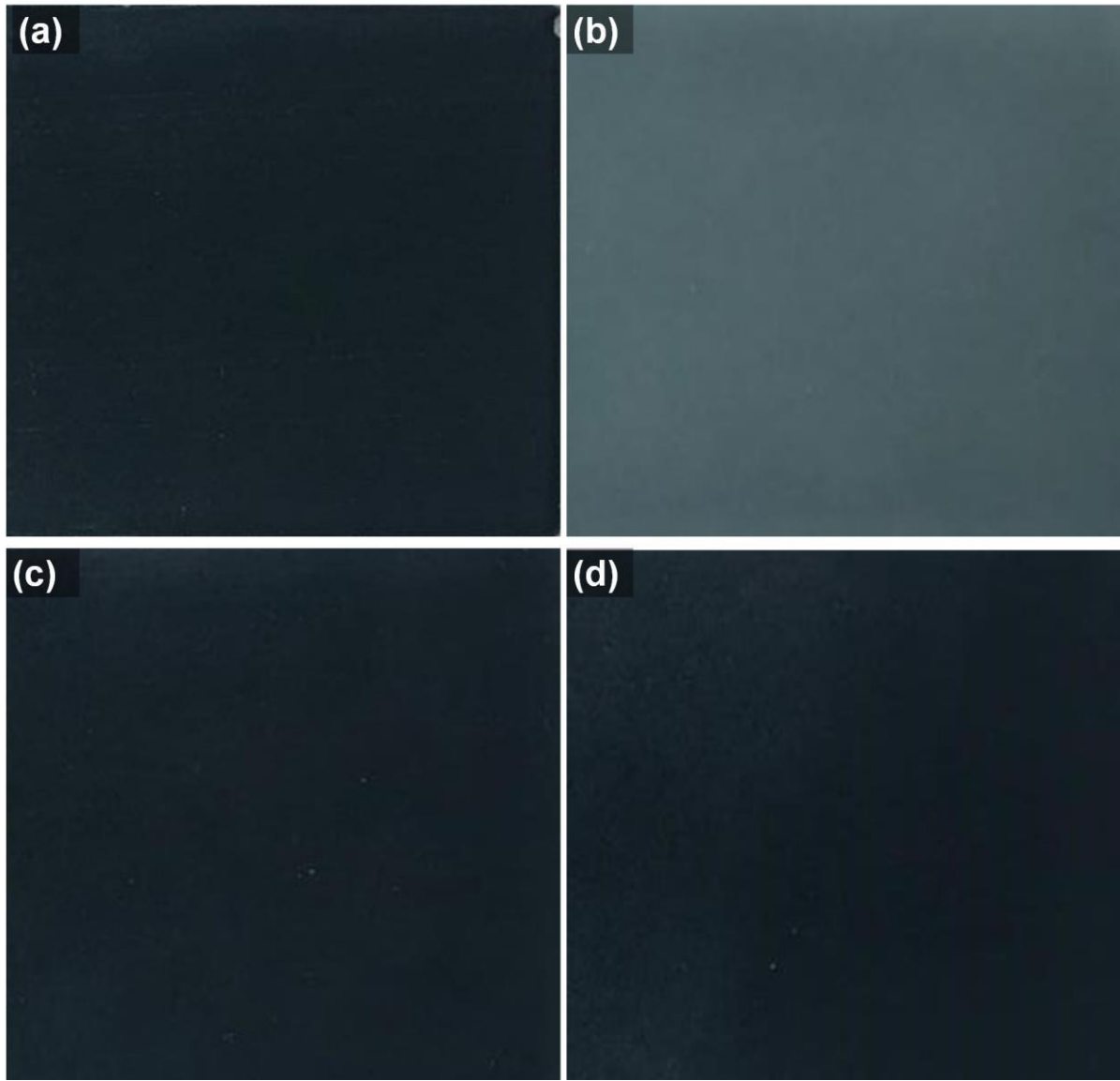
Tablo 6.5. SH25F1, SH5F2-20F3 Ve SH25F3 Kodlu Sır Kompozisyonları

Reçeteler - Ağırlıkça %	SH25F1	SH5F2-20F3	SH25F3
Frit-1	25	-	-
Frit-2	-	5	-
Frit-3	-	20	25
Dolomit	10	10	10
Wollastonit	15	15	15
Na-Feldspat	20	20	20
Nefelin	8	8	8
Kaolen	10	10	10
Kil	7	7	7
Kuvars	5	5	5

Tablo 6.6. SH25F1, SH5F2-20F3 Ve SH25F3 Kodlu Sır Kompozisyonlarının Oksit Bileşimleri

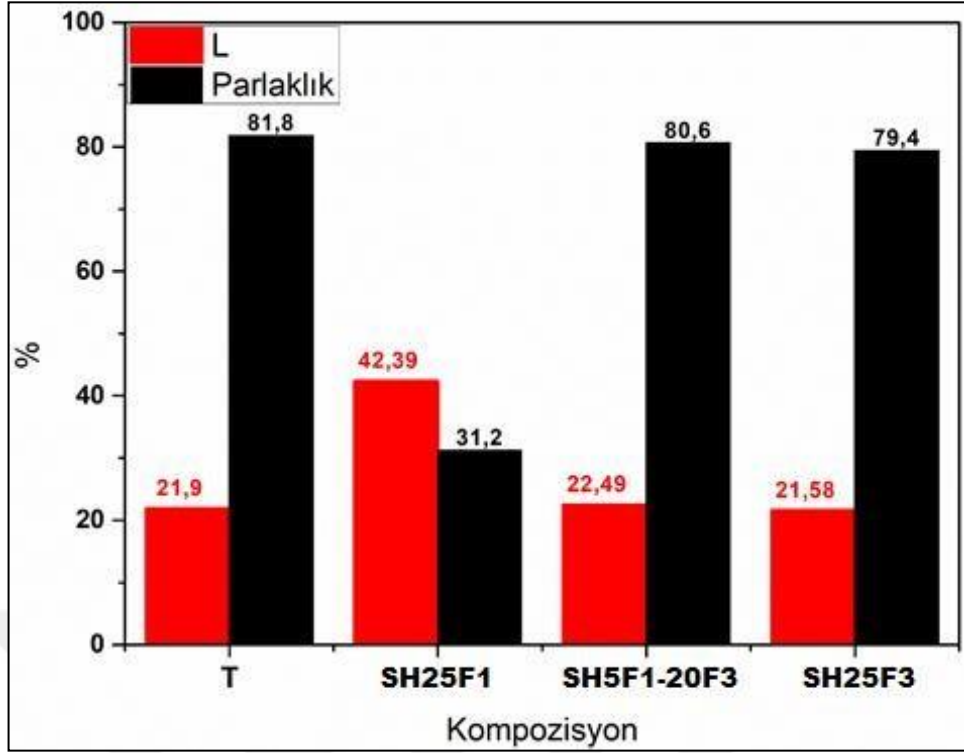
Oksit	SH25F1	SH5F2-20F3	SH25F3
SiO ₂	49,68	52,78	53,61
Al ₂ O ₃	17,05	14,32	13,72
Fe ₂ O ₃	0,27	0,26	0,26
CaO	15,80	16,66	17,43
MgO	3,87	4,00	4,06
Na ₂ O	2,84	3,09	2,84
K ₂ O	1,77	1,32	1,39
TiO ₂	0,16	0,16	0,16
P ₂ O ₅	0,02	0,01	0,01
BaO	1,44	0	0
ZnO	2,49	2,66	1,77

Şekil 6.15’de ticari sır ve SH25F1, SH5F2-20F3 ve SH25F3 kompozisyonlarına sahip sır uygulanan sinterlenmiş karoların görselleri verilmektedir. SH25F1 kompozisyonunda mat bir görünüm elde edilmiş olup, diğer kompozisyonlarda altta bulunan siyah sır renginin yüksek oranda korunduğu görülmektedir. Bu durum SH25F1 sır tabakası içerisinde belirgin bir kristalizasyona işaret etmektedir.



Şekil 6.15. (a) T, (b) SH25F1, (c) SH5F2-20F3 ve (d) SH25F3 Kompozisyonlarına Ait Yüzey Görselleri

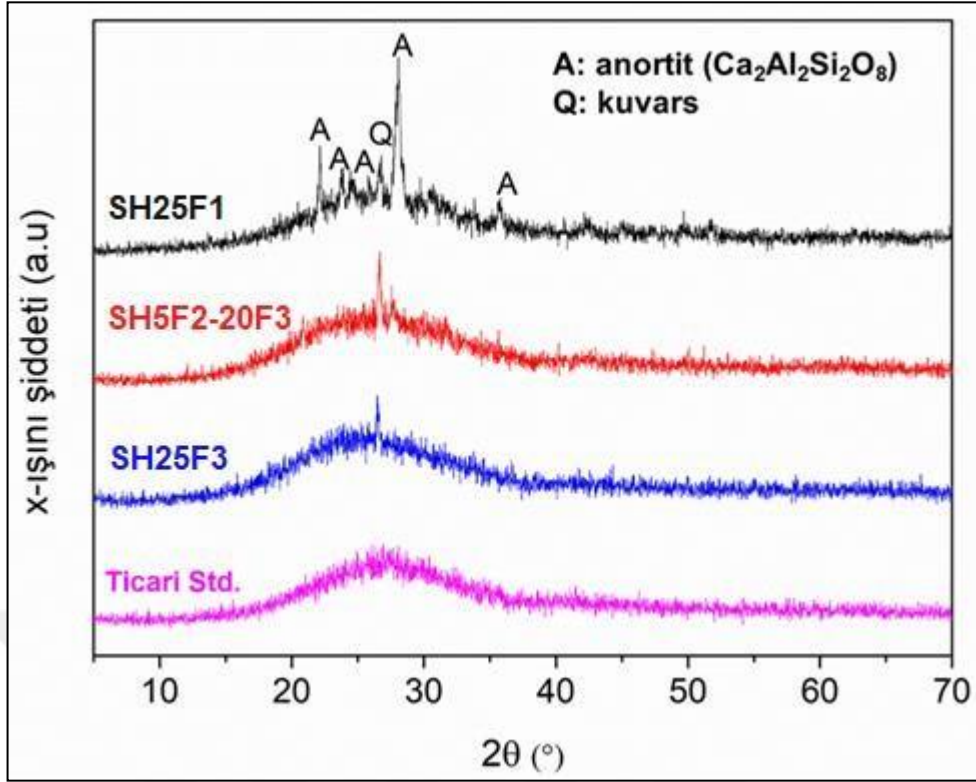
Şekil 6.16’da SH25F1, SH5F2-20F3, SH25F3 kodlu ve standart sır kompozisyonlarının kıyaslamalı L (transparanlık) ve parlaklık değerleri verilmektedir. Ticari sır kompozisyonunun sağlamış olduğu yüksek transparan özelliğe bağlı olarak ölçülen L değeri 21,9 iken SH25F1 kodlu sır kompozisyonunun L değerinin yüksek, SH5F2-20F3 ve SH25F3 kodlu sır kompozisyonlarının L değerlerinin yakın olduğu görülmüştür. Bununla birlikte ticari sır kompozisyonunun parlaklık değeri 81,8 iken SH25F1 kodlu sır kompozisyonunun parlaklık değerinin oldukça düşük, SH5F2-20F3 ve SH25F3 kodlu sır kompozisyonlarının parlaklık değerlerinin yakın olduğu görülmüştür.



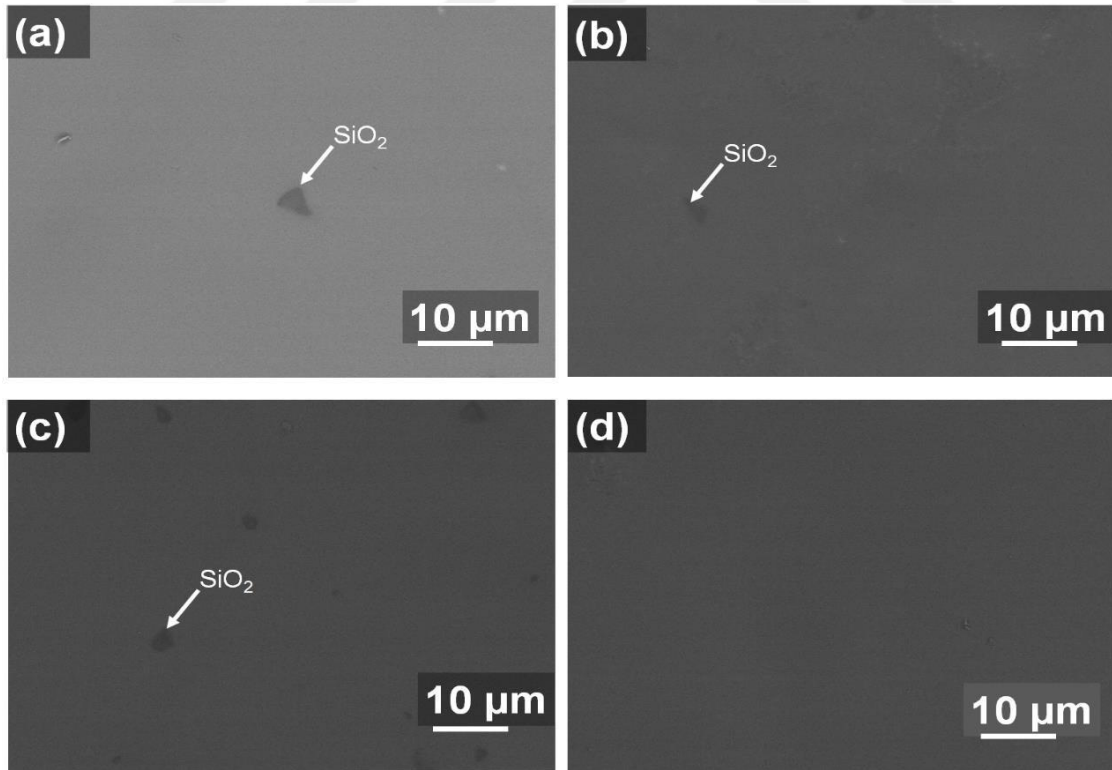
Şekil 6.16. T, SH25F1, SH5F2-20F3 ve SH25F3 Kodlu Kompozisyonların Transparanlık Ve Parlaklık Grafiği

Şekil 6.17’de SH25F1, SH5F2-20F3 ve SH25F3 kompozisyonlarına ait XRD grafikleri verilmektedir. Grafiklerde yarı geçirgen olan SH25F1 kompozisyonuna sahip sır içerisinde kuvars ile birlikte yüksek miktarda anortit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) fazının oluştuğu görülmektedir. Kristal yapıdaki bu fazların kullanılan frit hammaddesi içerisinde bulunan yüksek Al_2O_3 miktarına bağlı olarak oluştuğu düşünülmektedir (Bkz. Tablo 5.2.). Transparanlığı daha yüksek olan SH5F2-20F3 sır tabakasında ise anortit oluşumunun oldukça sınırlı kaldığı, yapıda belirlenebilir düzeyde kuvars fazının yer aldığı görülmektedir. SH25F3 sır tabakasında anortit fazı gözlenmemiş, yalnızca düşük miktarda kuvars kristallerinin var olduğu belirlenmiştir. Tablo 6.6’daki sır kompozisyonlarının oksit bileşimleri dikkate alındığında SH25F1 kodlu sırdaki yüksek anortit kristalinin kompozisyondaki yüksek Al_2O_3 oranından kaynaklı olduğu, SH25F3 kodlu sırda ise anortit fazının oluşmaması kompozisyondaki düşük Al_2O_3 oranından kaynaklı olduğu düşünülebilir.

Gerçekleştirilen XRD analizleri ile belirlenen kristalizasyon Şekil 6.18’de verilen mikro yapı görüntülerinde de açıkça görülmektedir. T, SH25F1 ve SH5F2-20F3 kompozisyonunun SEM görüntülerinde yapı içerisine aralıklı olarak dağılmış ve boyutları 1-10 μm arasında değişen az miktarda SiO_2 ve anortit kristalleri görülmektedir. SH25F3 kompozisyonunda ise az miktarda çok küçük kuvars kristalleri görülmektedir.



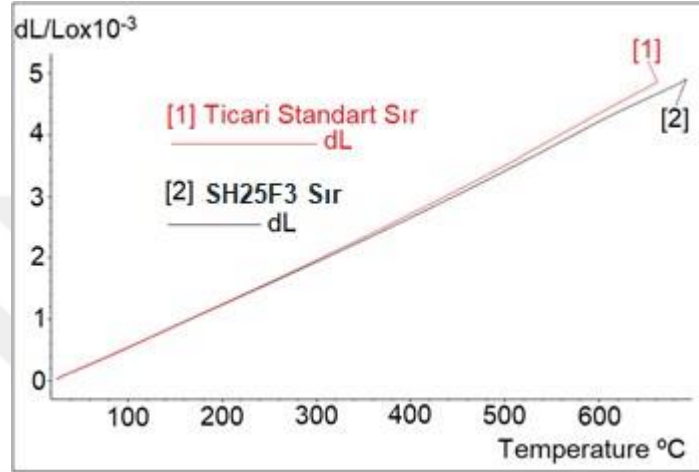
Şekil 6.17. SH25F1, SH5F2-20F3, SH25F3 Ve Ticari Standart Sır Kompozisyonlarının XRD Grafikleri



Şekil 6.18. (a) T, (b) SH25F1, (c) SH5F2-20F3 ve (d) SH25F3 Kompozisyonlarının BE-SEM Görüntüleri

6.5.1. Isıl genleşme katsayısı tayini

SH25F3 kompozisyonunun ticari standart sır ile mukayese edilmesi için ilk olarak lineer ısı genleşme katsayısı belirlenmiş olup, gerçekleştirilen ölçüm sonrası elde edilen grafik Şekil 6.19'da verilmektedir. Grafiklerde ticari standart sır ve SH25F3 kodlu sır kompozisyonunun lineer ısı genleşme katsayılarının birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Bu durum çalışma kapsamında geliştirilen sır kompozisyonunun uygulanabilirliğini göstermektedir.



Şekil 6.19. Ticari Standart Sır (1) ile SH25F3 Sır (2) Kompozisyonlarının Sıcaklığa Bağlı Genleşme Grafiği

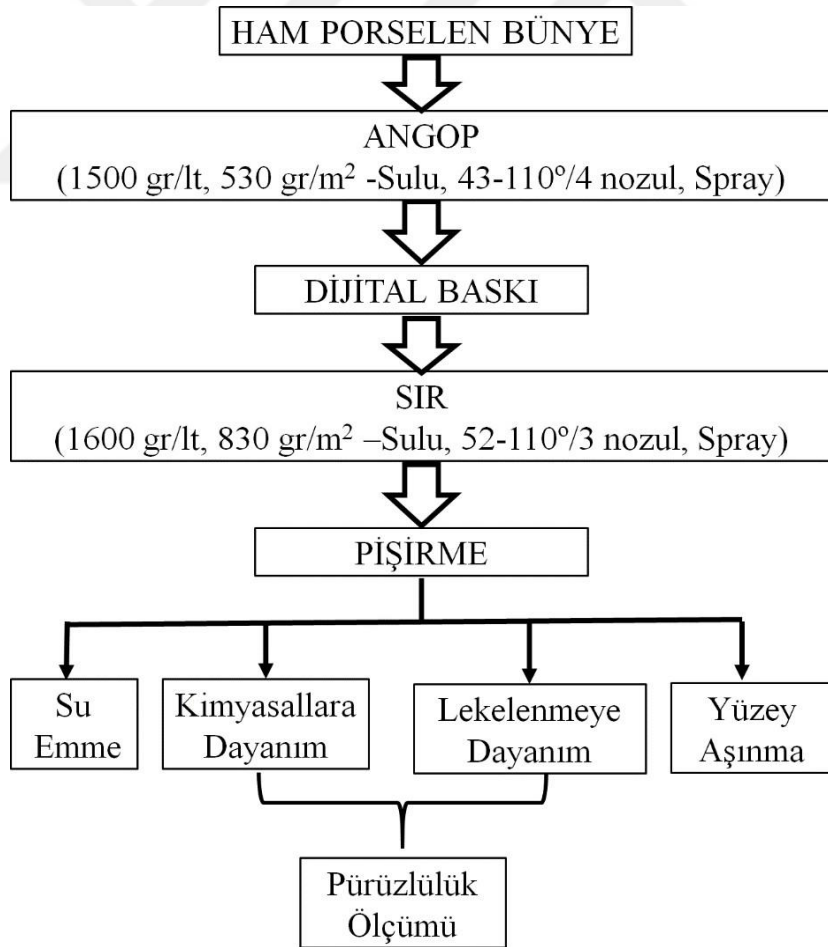
6.6. Endüstriyel Denemeler

Gerçekleştirilen tüm kompozisyon çalışmaları sonucunda hem yüksek transparan özellik gösteren, hem bir miktar kristalizasyon ile mekanik ve kimyasal özellikleri daha üstün olması beklenen SH25F3 kompozisyonu standart sır ile kıyaslamalı olarak test ve analizleri yapılmak üzere seçilmiştir. Bu kompozisyon Tablo 6.7.'de de görüldüğü üzere içeriğindeki çok düşük miktarlardaki ZnO ve BaO ile aynı zamanda maliyet açısından avantajlı bulunmuştur.

Endüstri şartlarında ham porselen bünye yüzeylerine 1500 gr/lt yoğunluğa sahip angop uygulanmıştır. Angoplu numuneler üzerine dijital (ink-Jet) baskı dekorlaması ile desen işlenmiştir. Desenli numunelere aynı şartlarda 1600 gr/lt yoğunluğa sahip ticari standart ve SH25F3 kodlu sırlar uygulanmış ve işletme fırınında aynı şartlarda pişirilmiştir. Fırından çıkan numunelerin su emme, kimyasallara dayanım, lekelenme, yüzey aşınma analizleri ticari standart sır ile kıyaslamalı bir şekilde kontrol edilmiştir. Ayrıca kimyasal ve lekelenirici uygulanmış numune yüzeylerinin pürüzlülükleri de kıyaslamalı bir şekilde kontrol edilmiştir (Şekil 6.20.).

Tablo 6.7. Ticari Standart Sır Ve SH25F3 Sırlarının Kimyasal Analiz Sonuçları

	Ticari Std.	SH25F3
SiO ₂	51,96	57,56
Al ₂ O ₃	15,67	11,87
Fe ₂ O ₃	0,19	0,29
CaO	11,83	14,22
MgO	1,73	2,31
Na ₂ O	3,45	2,92
K ₂ O	2,74	1,40
TiO ₂	0,1	0,14
BaO	7,25	0,26
ZnO	4,99	1,90



Şekil 6.20. Endüstriyel Çalışma Basamakları

6.6.1. Su emme tayini

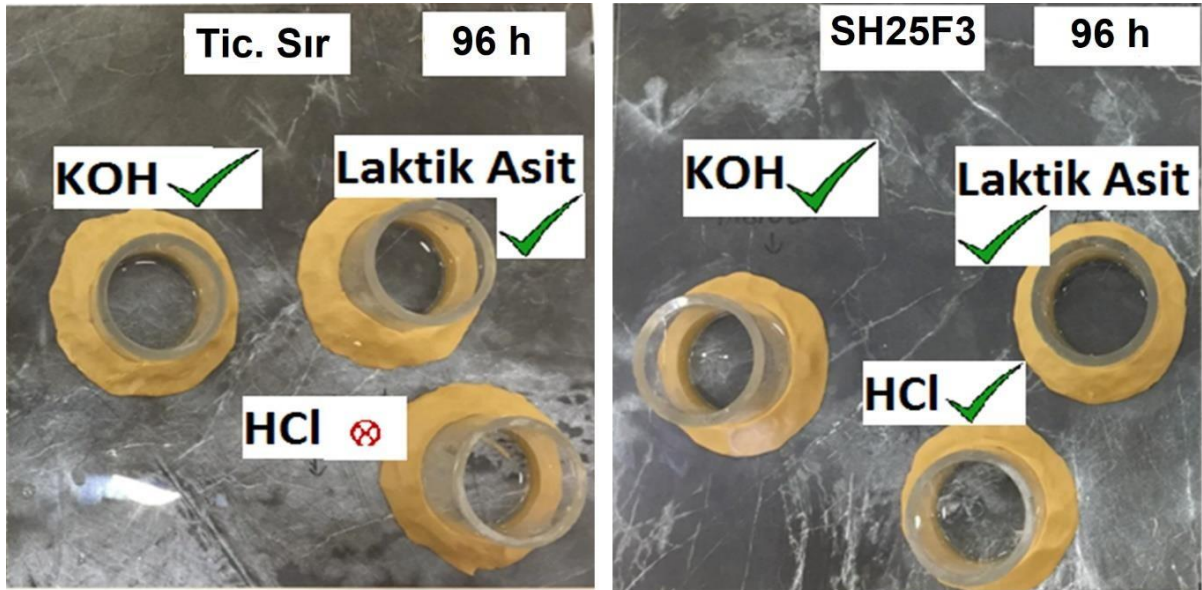
İşletmede alınan ticari standart ve SH25F3 sırlı karo numunelerine vakumlu su emme testleri yapılmıştır. Yapılan test sonuçlarına göre her iki sırla alınan numunelerin su emme sonuçlarının yakın olduğu tespit edilmiştir (Tablo 6.8.).

Tablo 6.8. Su Emme Test Sonuçları

	Su Emme %
Ticari Standart	0,05 - 0,06 - 0,05 - 0,05 - 0,05
SH25F3	0,06 - 0,05 - 0,05 - 0,05 - 0,05

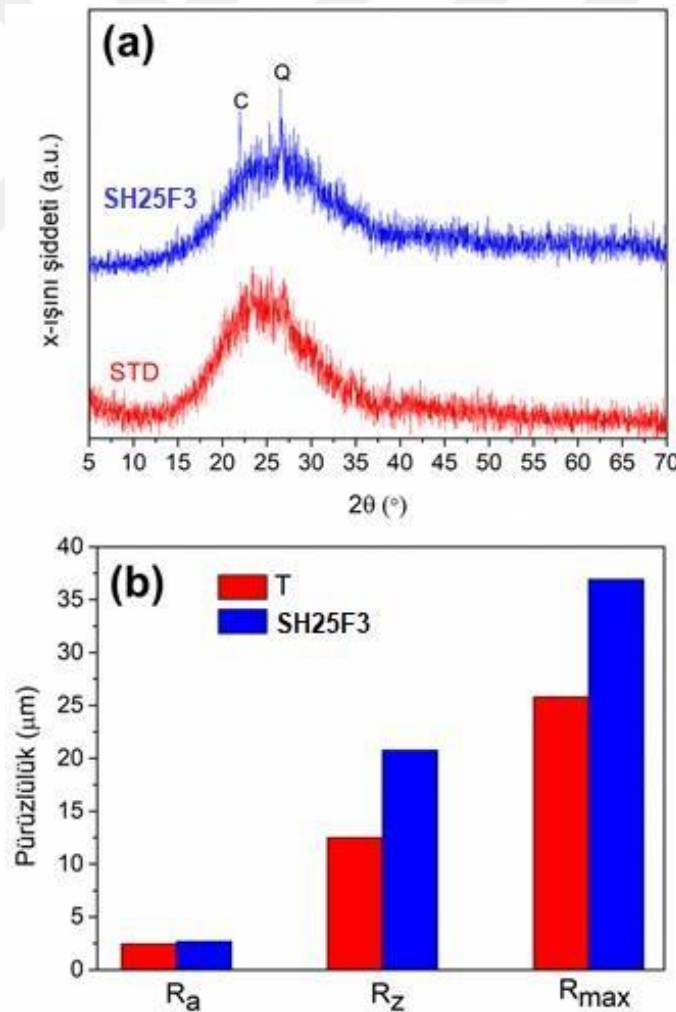
6.6.2. Kimyasallara dayanım tayini – pürüzlülük ölçümü

İşletmede alınan ticari standart ve SH25F3 sırlı karo numunelerine laboratuvarında TS EN ISO 10545-13'e göre kimyasallara dayanım testleri yapılmıştır. Her iki sırla alınan karo numuneleri, korozif etki gösteren kimyasallara maruz bırakılmışlardır (Şekil 6.21.). Ticari standart sırlı numune yüzeyinin SH25F3 numune yüzeyine göre hidroklorik asitten daha fazla etkilendiği görülmüştür. Burada neredeyse tamamen amorf fazlardan oluşan ticari standart sır tabakasının yüzeyi ile asit çözeltisi arasında daha şiddetli bir etkileşim gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şekil 6.21. (a) Ticari Sırlı Ve (b) SH25F3 Sırlı Numunelere Yapılan Kimyasallara Dayanım Testi

Kimyasal dayanım testi sonrasında sır yüzeyinde kalan fazları belirlemek amacıyla numunelerden XRD analizi gerçekleştirilmiş ve sır yüzeylerinin pürüzlülük değerleri ölçülmüştür (Şekil 6.22.). Test sonrasında SH25F3 sır tabakasında amorf fazların yanı sıra test öncesinde de var olan kristobalit ve kuvars fazlarının yapılarını korudukları görülmektedir. (Şekil 6.22.(a)). SH25F3 sır yapısında amorf yapılara kıyasla daha yüksek kimyasal kararlılığa sahip olan kristal fazların bulunması korozyon direnci açısından bu tabakaya belirgin bir avantaj sağlamaktadır. Ancak, yüzeyde uygulanan asit çözeltisine karşı farklı dirençlere sahip olan kristal ve amorf bileşenlerin varlığı aynı zamanda yüzeyin kimyasala karşı farklı tepkiler vermesine ve dolayısıyla bir miktar daha pürüzlü olmasına neden olmaktadır (Şekil 6.22.(b)). Nitekim Şekil 6.22.(b)'de görüldüğü üzere SH25F3 sır yüzeyinin yüzey pürüzlülüğü standart sır yüzeyinin yüzey pürüzlülüğünden daha fazladır. Hupa vd. (2005) çalışmalarında kimyasal dayanıklılığın yüzeydeki kristal fazlarla yakından ilgili olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 6.22. HCl Çözeltisine Maruz Bırakılan Ticari Standart Ve SH25F3 Sır Yüzeylerinden Alınan XRD (a) Ve Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri (b)

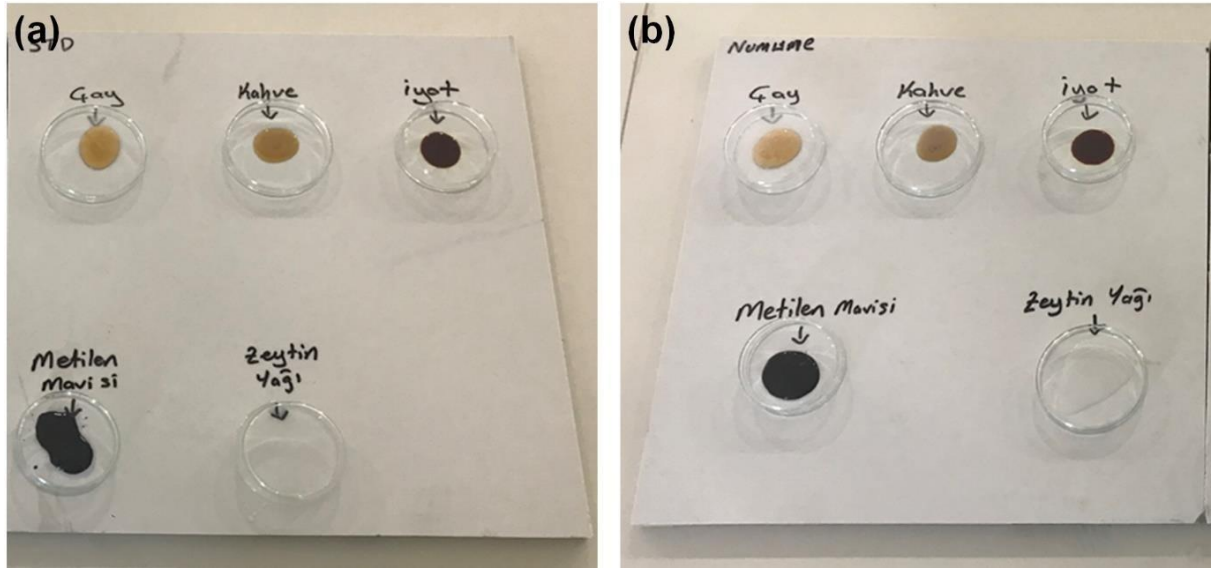
Ticari standart sırla ve SH25F3 deneme sırla alınan denemelere TS EN 10545-13'e göre uygulanan kimyasallar ve kimyasallara dayanım sonuçları Tablo 6.9.'da ki gibidir.

Tablo 6.9. Kimyasal Dayanım Test Sonuçları

	Ticari Std.	SH25F3
Hidroklorik Asit Çözeltisi, % (18 v/v) – 96 saat	Yüzeyde Bozulma	Etkilenmedi
Laktik Asit Çözeltisi, %5 (v/v) – 96 saat	Etkilenmedi	Etkilenmedi
Potasyum Hidroksit Çözeltisi, 100 gr/lt – 96 saat	Etkilenmedi	Etkilenmedi

6.6.3. Lekelenme dayanımı – pürüzlülük ölçümü

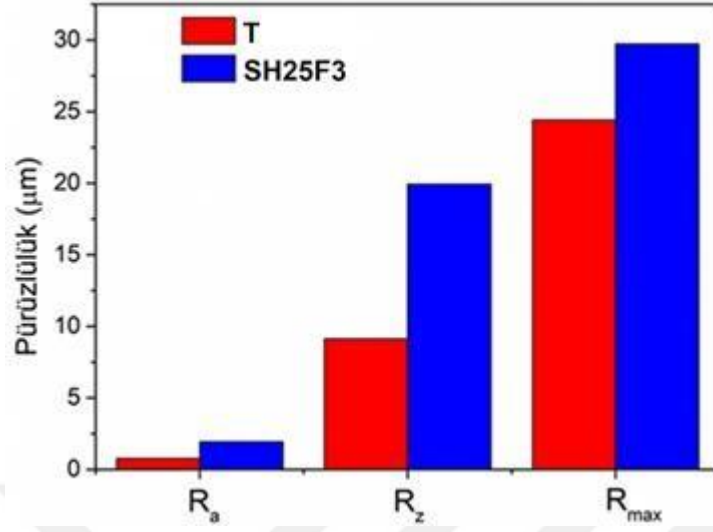
Ticari standart sırla ve SH25F3 kodlu sırla alınan denemeler çay, kahve, iyot, metilen mavisi ve zeytinyağı lekelerine maruz bırakılmışlardır (Şekil 6.23.)



Şekil 6.23. Ticari Standart (a) ve SH25F3 (b) Sırlı Numunelere Uygulanan Lekelenme Testi

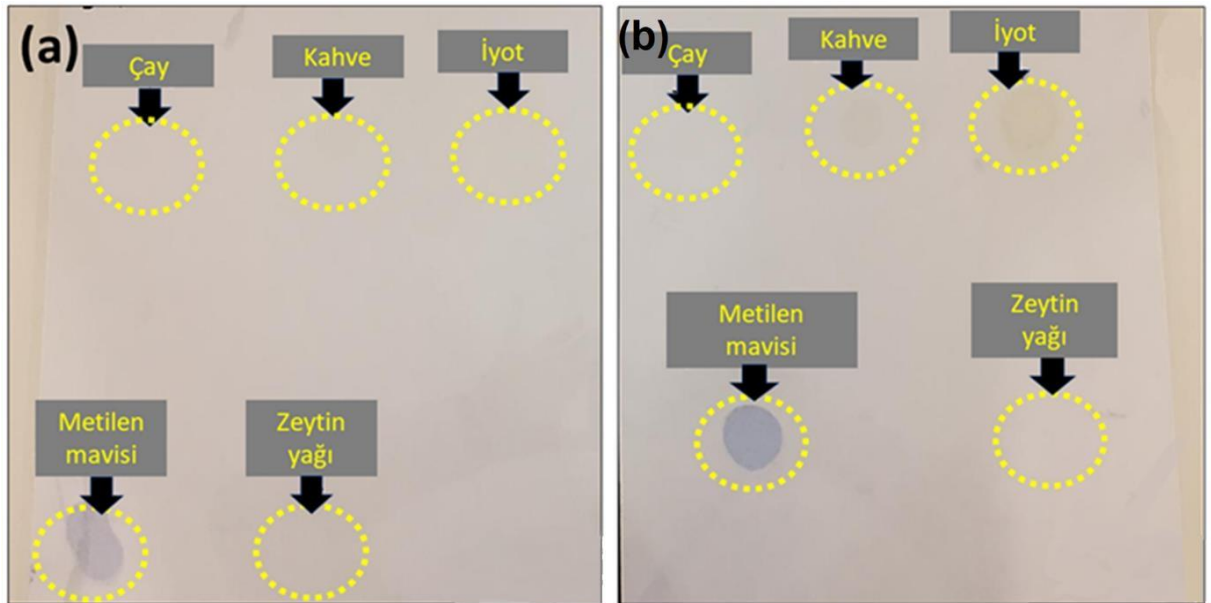
Test sonrası metilen mavisi ile lekelenen yüzeylerden 1,5x1,5 cm boyutlarında numuneler kesilmiş ve pürüzlülük ölçümleri yapılmıştır. Yapılan pürüzlülük ölçümünde SH25F3 numunesinin sır yüzeyinin pürüzlülüğünün ticari standart numunenin sır yüzeyinin

pürüzlülüğünden daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.24.). Bu durumun SH25F3 sır yüzeyindeki kristalizasyondan (kuvars) kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6.24. Metilen Mavisi İle Lekelenen Yüzeylerin Pürüzlülük Değerleri

Şekil 6.25. (a) ve (b)'de verilen görüntülerden de görüleceği üzere ticari standart sır yüzeyinin lekeleniricilere, özellikle de metilen mavisine karşı direncinin SH25F3 sırina kıyasla bir miktar daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Bu durum ise Şekil 6.24.'de verilen ticari sır yüzeyinin pürüzlülük değerlerinin daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.25. Lekelenme Testi Sonrası T (a) ve SH25F3 (b) Sır Yüzeylerinin Görüntüleri

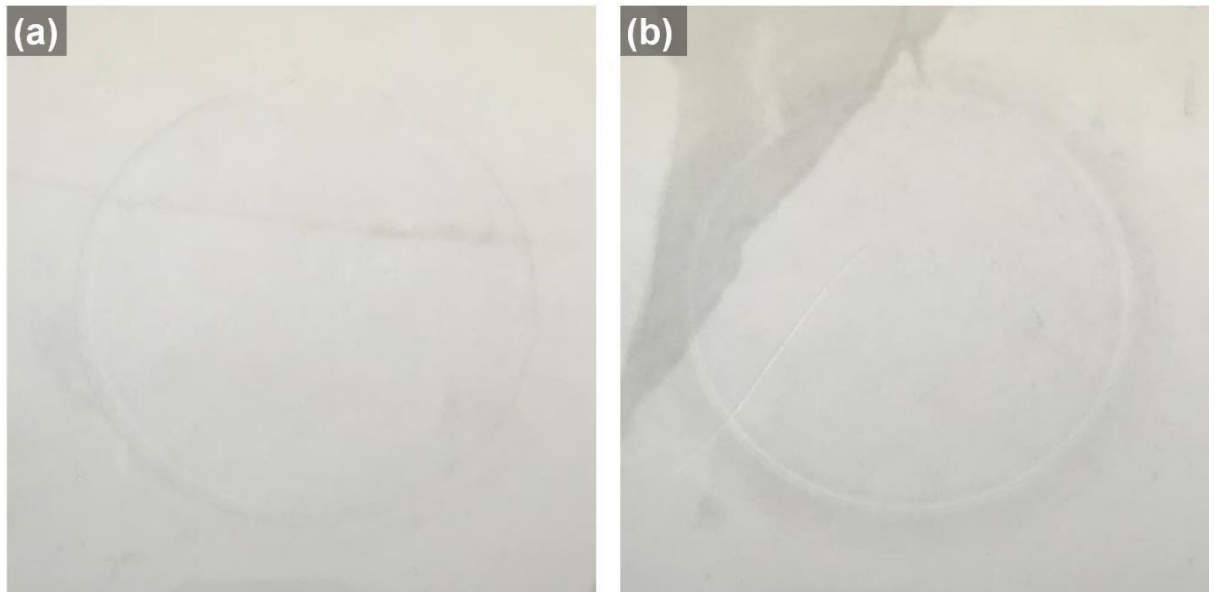
Ticari standart sırla ve SH25F3 deneme sırla alınan denemelerin lekelenme dayanım sonuçları Tablo 6.10.'da ki gibidir. SH25F3 kodlu sırn lekelenme test sonuçlarının ticari standart sıra göre nispeten çok az kötü olması SH25F3 sır yüzeyindeki kristalizasyon ve buna bağlı oluşan yüksek yüzey pürüzlülüğünden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 6.10. Lekelenme Test Sonuçları

	Standart	SH25F3 Deneme
Çay	Çıktı	Çıktı
Kahve	Çıktı	Çıktı
İyot	Çıktı	Az Belirgin
Metilen Mavisi	Az Belirgin	Belirgin
Zeytin Yağı	Çıktı	Çıktı

6.6.4. Yüzey aşınma dayanımı

Ticari standart sır ve SH25F3 sırları ile işletmede alınan numunelere yüzey aşınma test cihazında TS EN ISO 10545-7 Sırlı Karolarda Yüzey Aşınmasına Dayanıklılık testine göre sırasıyla 150, 600, 750, 1500 ve 2100 devirlerde aşındırma işlemi uygulanmıştır. Yapılan test sonucunda her iki sırla alınan denemelerinin sır yüzeylerinin 750 devirde bozulduğu görülmüştür (Şekil 6.26.). Bu devirde bozulan sır yüzeyinin aşınma sınıfı TS EN ISO 10545-7'ye göre 3'tür (Tablo 6.11.).



Şekil 6.26. 750 Devir Aşınma İşlemine Tabi Tutulan Ticari (a) Ve SH25F3 (b) Sır Numuneleri

Tablo 6.11. TS EN 10545-7'ye Göre Denemelerin Test Sonuçları

Uygulanan Devir Sayısı	Ticari Standart Sır	SH25F3	Aşınma Sınıfı
	Bozulma (Görüldü / Görülmedi)		
100	Görülmedi	Görülmedi	0
150	Görülmedi	Görülmedi	1
600	Görülmedi	Görülmedi	2
750, 1500	Görüldü	Görüldü	3
2100, 6000, 12000	-	-	4
>12000	-	-	5

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Farklı firit hammaddeleri kullanılarak sırlı porselen karo yüzeylerine uygulanabilen tam transparan sır kompozisyonlarının geliştirilmesinin hedeflendiği çalışma sonucunda elde edilen bulgular şu şekilde sıralanmaktadır:

- Transparan sır reçetesinde firit oranı arttıkça transparanlığın arttığı fakat sırn reolojisini bozduğu, çok hızlı bir şekilde çökme oluştuğu, bununda sır uygulamasında homojen atıma negatif etki ettiği tespit edilmiştir.

- Frit-1'li reçete çalışmalarında kuvars fazlarının yanı sıra anortit fazlarının oluştuğu ve standart sır gibi transparan yüzeylerin elde edilemediği tespit edilmiştir.

- Sırn transparanlığının yanı sıra çizilmelere ve kimyasallara dayanımını arttırmak amacıyla yapılan manyezitli reçete çalışmalarında istenilen kordiyerit fazı elde edilememiştir. Manyezit oranı arttıkça matlığın arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca sır süspansiyonunun akışkanlığını azalttığı tespit edilmiştir. Wollastonit miktarı arttıkça transparanlığın arttığı görülmüştür. Sonuç olarak manyezitli reçeteler ile istenilen transparanlık elde edilememiştir.

- Sabit hammaddeli, %25 fritli reçete çalışmalarında yüksek alüminalı firitler kullanıldığında anortit fazlarının arttığı ve mat yüzeyli sır elde edildiği, alüminası düşük firit kullanıldığında anortit fazlarının oluşmadığı, kuvars ve kristobalit fazlarının oluştuğu ve standart sır kadar transparan sır yüzeyleri elde edilmiştir.

- Kullanılan farklı bileşimlere sahip firit hammaddelerinin sırn transparanlığı üzerinde belirleyici oldukları görülmüştür. Yüksek Al_2O_3 içeriğine sahip firitlerle çalışılan reçetelerde anortit ve kuvars kristallerinin oluştuğu ve transparanlığın azaldığı tespit edilmiştir.

- En yüksek transparan özelliğe sahip olan SH25F3 sır kompozisyonunun lekelenme direncinin ticari transparan sıra (STD) kıyasla bir miktar daha düşük olduğu belirlenmiş, bu durumun ise yüzey pürüzlülüğü ile doğrudan ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. SH25F3 sırnın yüzey pürüzlülük değerinin ise sır tabakası içerisinde oluşan az miktardaki kuvars kristallerinden etkilendiği düşünülmektedir. Fakat geliştirilen SH25F3 sırnın kimyasal dayanımının ticari sıra kıyasla bir miktar daha yüksek olduğu, bunun nedeninin ise yapıda var olan ve kimyasal kararlılıkları amorf fazlara kıyasla daha yüksek olan kuvars ve kristobalit kristallerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu kristallerin kimyasal dayanımlarının daha yüksek oldukları yüzey pürüzlülük değerleri ile de doğrulanmıştır.

Derinlik sağlayan, transparan, aynı zamanda çizilmelere ve kimyasallara dayanımı daha da geliştirilmiş sır elde etmede sır içerisindeki kristalizasyonun etkisi tespit edildiğinden farklı kompozisyonlara sahip fritler ve hammaddeler kullanılarak kordiyerit kristalizasyonu oluşturmak için çalışmalar yapılabilir.



KAYNAKÇA

Arcasoy, A. (1983). *Seramik Teknolojisi*. Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Ana Sanat Dalı Yayınları No.2, Beşiktaş, 277.

Alkan, M., Hopa, Ç., Yılmaz, Z. & Güler, H. (2005). *Microporous and Mesoporous Materials*. 86, 176-184.

Baldi, G., Generali, E., Leonelli, C., Manfredini, T., Pellacani, G. C. & Sili-gardi, C. (1995). Effects of nucleating agents on diopside crystallization in new glass–ceramics for tile-glaze application. *J. Mater Sci*; **30**:3251–5.

Biffi, G. (1999), Porcelain stoneware - production manual and methods of use, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., Faenza.

Brigatti, M.F., Galan'n, E. & Thengc, B.K.G. (2006). *Structure and Mineralogy of Clay Minerals*. Chapter 2, Italy.

Bondioli, F., Leonelli, C., Veronesi, P., Romagnoli, M., Manfredini, T., Pellacani, G. C. & Cannillo, V., (2001). Enhancing the mechanical properties of porcelain Stone ware tiles: *a micro structural approach*, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 785–793.

Burleson, M. (2001). *The Ceramic Glaze Handbook Materials, Techniques, Formulas*, A Division of Sterling Publishing Co., Inc., New York.

Carbajal, L., Rubio-Marcos, F., Bengochea, M. A. & Fernandez, J. F. (2007). “Properties related phase evolution in porcelain ceramics”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **27**, 4065-4069.

Cuff, Y. H. (1996). Ceramic Technology for Potters and Sculptors, *University of Pennsylvania Press*.

Çelik, A. & Tığ, M. (2019). Dijital Baskı ile Üretilen Sırlı Porselen Karo Yüzeylerinde Camsı Tabaka Oluşturan Sır Kompozisyonlarının Geliştirilmesi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, Cilt 19 (Özel sayı), 212-218.

Demir B. G., Akbulut, A. & Güngör N. (2015). Endüstriyel Hammadde Olarak Nefelinli Siyenitin Özellikleri ve Avantajları. *Madencilik Türkiye*, (51), 62-64.

- Dondi, M., Ercolani, G., Marsigli, M., Melandri, C. & Mingazzini, C.** (1999). The chemical composition of porcelain Stone ware tiles and its influence on micro structure and mechanical properties, *Interceram* 48 (2), 75–83.
- Dondi, M., Fabbri, B., Manfredini, T. & Pellacani, G. C.** (1995). Micro structure and mechanical properties of porcelanized Stone ware tiles, in: *Proceedings of the Fourth European Ceramics*, vol. 11, pp. 319–326.
- El-Shennawi, A.W.A., Morsi, M.M. & Abdel-Hameed, S.A.M.** (2007). Effect of fluoride nucleating catalysts on crystallization of cordierite from modified basalt-based glasses. *J. Eur Ceram Soc*, Vol. 27, pp. 1829-1835.
- Eppler, R. A., & Eppler D. R.** (2000). Glazes and glass coatings. *America Ceramic Society*.
- Ferrari, A.M., Barbieri, L., Leonelli, C., Manfredini, T., Siligardi, C. & Corradi, A.B.** (1997). Feasibility of using cordierite glass–ceramics as tile glazes. *J. Am. Ceram. Soc*, Vol. 80 (7) , pp. 1757-1766.
- Ferrer, S., Mezquita, A., Aguilera, V.M., & Monfort, E.** (2019). Beyond the energy balance: exergy analysis of an industrial roller kiln firing porcelain tiles, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 150, pp. 1002-1015.
- Gajek, M., Rapacz-Kmita, A., Leśniak, M., Stodolak-Zych, E., Dudek, M. & Sitarz, M.** (2019). Influence of SrO content on microstructure and crystallization of glazes in the $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO--K}_2\text{O}$ system, *J. Therm. Anal. Calorim.*, Volume 138, pp. 4177-4186.
- Güneş, T.K.** (2005). *Türkiye Feldspat Sahalarının Coğrafi Bilgi Sistemleri Ortamında Değerlendirilmesi Ve Yönetilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Grim, R.E.** (1962). *Applied Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York.
- Haccuria, E., Crivits, T., Hayes, P.C. & Jak, E.** (2016). Selected Phase Equilibria Studies in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$ System, *J. Am. Ceram. Soc*, Vol. 99 (2) , pp. 691-704.
- Hao, X., Luo, Z., Hu, X., Song J. & Lu, A.** (2016). Effect of replacement of B_2O_3 by ZnO on preparation and properties of transparent cordierite-based glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 432, pp. 265-270.
- Hupa, L., Bergman, R., Fröberg, L., Vane-Tempest, S., Hupa, M., Kronberg, T., Pesonen - Leinonen, E. & Sjöberg, A.M.** (2005). Chemical resistance and cleanability of glazed surfaces, *Surface Science*, Vol. 584, pp. 113-118.

- Kang, J., Wang, J., Zhou, X., Yuan, J., Hou, Y., Qian, S., Li, S. & Yue, Y.** (2018). Effects of alkali metal oxides on crystallization behavior and acid corrosion resistance of cordierite-based glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 481, pp. 184-190.
- Kartal, A.** (1998). *Sır ve Sırlama Tekniği*. Çizgi Matbaacılık, Banaz, 99.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K. & Uhlmann, D.R.** (1967). Introduction to ceramics. Sydney Toronto: John Wiley & Sons, London. VI, 25-26,123.
- Kreidl, N.J. & Eppler R.A.** (1983). *Glass Science and Technology*, Vol. 1, Academic Press, New York.
- Łączka, K., Kowalska, K.C., Środa, M., Rysz, J., Marzec, M.M. & Łączka, M.** (2015). Glass-ceramics of LAS ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) system enhanced by ion-exchange in KNO_3 salt bath, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 428, pp. 90-97
- Lide, D.R.** (1992) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 72nd ed. Boston: CRC Press.
- Leonelli, C., Veronesi P., Cannillo, V., Pellacani, G. C. & Boccaccini, A. R.,** (2001). Porcelanized Stone ware as a composite material: identification of strength eningand toughening mechanisms, *TileBrickInt.* 17, pp. 238–245.
- Leśniak, M., Partyka, J., Pasiut, K. & Sitarz M.** (2016). Microstructure Study of Opaque Glazes from $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ System by Variable Molar ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ by FTIR and Raman spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, Volume 1126, pp 240-250. Ceramic Glazes, *Borax Holdings Limited*, London.
- Manfredini, T., Pennisi, L., Pellacani, G. & Romagnoli, M.** (1995). Porcelanized Stone ware tile, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 74, pp. 76–79.
- Matsuoka, J., Kitamura, N., Fujinaga, S., Kitaoka, T., & Yamashita, H.** (1991). Temperature Dependence of Refractive Index of SiO_2 Glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 135, pp. 86-89.
- Maynard D. C.,** (1980). Ceramic Glazes, *Borax Holdings Limited*, London.
- Mehrotra, P.K.** (2014). Powder Processing and Green Shaping, *Comprehensive Hard Materials*, Vol.1, Page 213-235.
- Meloan, C.E., James, R.E. & Saferstein, R.** (1998). *Refractive Index of Glass Fragments, Criminalistics: An Introduction to Forensic Science, Lab Manual*, pp. 29–35.
- Menezaggo, A. P. M. & Paschoal J. O. A.** (2002). Evaluation of The Technical Properties of Porcelain Tile And Granite, *Qualicer*, 211-230.

- Montoya-Quesada, E., Villaquirán-Caicedo, M.A., Mejía de Gutiérrez, R. & Muñoz-Mozgawa, W. (2020).** Effect of ZnO content on the physical, mechanical and chemical properties of glass-ceramics in the CaO–SiO₂–Al₂O₃ system. *Ceramics International*, Volume 46, Issue 4, Pages 4322-4328.
- Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) (2020).** Feldspat Raporu. [Erişim: 20.09.2020 <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/feldispat>]
- Ota, R., Kuribayashi, H., Fukunaga, J. & Taguchi, T. (1992).** Crystallization behavior of non-alkali glasses in the SiO₂-CaO-Al₂O₃-ZnO-TiO₂-B₂O₃ system, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 144, pp. 81-88.
- Parmelee, C.W. & Harman C.G. (1973).** *Ceramic Glazes* (third ed.), CBI Publishing Co., Boston, MA, pp. 286-323.
- Rawson, H., (1980).** Properties and Applications of Glass, First Edition, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York.
- Price, J. ve Price, L. (2003).** The Art of Crystalline Glazing basic Techniques, Iola, Wis.: Krause Publications.
- Potter M.J., (2004).** Feldspar and Nepheline Syenite, *U.S. Geological Survey Minerals Year Book*.
- Rado, P. (1988).** *An Introduction to the technology of pottery*. Institute of Ceramics, Pergamon Press, 266.
- Raimondo, M., Zanelli, C., Guarini, G., Dondi, M., Fabbroni, R. & Cortesi, T. (2009),** “Process of pyroplastic shaping for special-purpose porcelain stoneware tiles”, *Ceramics International*, 35, 1975-1984.
- Rasteiro, M. G., Gassman, T., Santos, R. & Auntes, E. (2006).** Crystalline phase characterization of glass-ceramic glazes, *Ceramic International* (33) 345-354.
- Richerson, The magic of ceramics DW. (2000)..** *The American Ceramic Society*, Westerville.
- Ryan, W., & Radford, C., (1987).** Whitewares: production, testing and quality control. *Pergamon Press*, Oxford. p. 14.
- Sacmi (2002),** Applied ceramic technology, Volume I, SACMI IMOLA s.c. a r.l., Italy.
- Sanchez, E., Orts, M. J., Garcia-Ten, K. & Cantavella, V. (2001),** Porcelain tile composition effect on phase formation and end product, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 80 (6), 43-49.

- Sanchez-Munoz, L., Cabrera, M. J., Foo, A., Beltrán, H. & Carda, J. B.** (2002). Transparent Glazes For Porcelain Tile: Glassy And Glass-Ceramic Glazes With Cristobalite Crystallisations. In *Qualicer. VII World Congress on Ceramic Tile Quality*. Vol. 2.
- Santos, C. R., Fontana, T. L. B., Uggioni, E., Riella, H. G. & Bernardin, A. M.** (2004). Achieving opacity in ceramic tiles: Micro structural and spectrophotometric analysis. In *Qualicer 2004. VIII World Congress on Ceramic Tile Quality*. Vol. 3, pp 189-194.
- Shimbo, F.** (2013). Crystalline Glazes, Understanding the Process and Materials. Great Britain: Amazon.
- Sitarz, M., Handke, M. & Mozgawa, W.** (1999). Rings in the structure of silicate glasses, *Journal of Molecular Structure*, Volume 511–512, Page 281.
- Smedskjaer, M.M., Zheng, Q., Mauro, J.C., Potuzak, M., Mørup, S. & Yue, Y.** (2011). Sodium diffusion in boroaluminosilicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 357, pp. 3744-3750
- Sorli, S., Tena, M. A., Mestre, A., Llusar, M. & Monrós, G.** (2004). Effect of the major devitrifying phase on ceramic glaze micro structure and mechanical properties. *Qualicer*. pp. 99–110.
- Stoch, L.** (1992). Structure and Crystallization of Multicomponent Glasses, *High Temperature Materials Processes*, Londra, Volume 10, Issue 4, Page 245.
- Taçyıldız, E.** (2015). Alümina-Silis Miktar ve Oranının Sır Özelliklerine Etkileri. *Yıldız Journal of Art and Design*, 2(1), 19-25.
- Taçyıldız, E.** (2018). *Seramik Sırının Sırrı*, Hayalperest Yayınevi Sanat Teknikleri, İstanbul.
- Takei, T., Takehara, M., Takabayashi, T., Yanagida, S. & Kumada, N.** (2021). Synthesis of Mesoporous Silica Containing Group 2-Metal Cations and Their Performance Behavior in Rare Earth Cation Adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, Volume 610, 125664.
- Taylor, J. R. & Bull, A.C.** (1986). Ceramics Glaze Tech, *Pergamon Press*, Oxford England, Vol.17.
- Tekin, N., Kadıncı, E., Demirbaş, Ö., Alkan, M. & Kara, A.** (2006). *Journal of Colloid and Interface Science*. 296, 472-479.

Tichell, M.T., Bakali, J., Sánchez, J., Portolés, J., Soler, C. & Nebot-Díaz, I. (2000). Glass–ceramic glazes with aluminate and alumino-silicate crystallisations, adapted to porcelain tile bodies. *Qualicer*. 465–473.

TMMOB, (2010). *Feldspat Raporu*, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Korza Matbaacılık, Ankara.

Tunali, A., Özel, E. & Turan, S. (2005). Production and characterisation of granulated frit to achieve anorthite based glass–ceramic glaze. *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 35, Issue 3, pp. 1089-1095.

Ünsal, N. (2001). *İnşaat Mühendisleri için Jeoloji*, Gazi Üniversitesi Müh.-Mim. Fak.

Vari, A. (2000). *Raw material preparation and forming of ceramic tiles*. S.A.L.A., Modena, Italy.

Vilches, E. S. (2002). Technical Considerations on porcelain tile products and their manufacturing process, *Qualicer Con.*, 58-59.

Warren, B.E. (1933). X-ray diffraction of vitreous silica Z. Krist., Volume 86, p. 349.

Warren, B.E. (1934). X-Ray Determination Of The Structure Of Glass, *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 17, Issue 1-12, Pages 249.

Warren, B.E., Krutter, H. & Morningstar, O. (1936). Fourier Analysis Of X-Ray Patterns Of Vitreous SiO₂ and B₂O₃, *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 19, Issue 1-12, Pages 202.

Worrall, W.E. (1982). *Ceramic raw materials*. Elsevier Science & Technology, 111.

Wu, J.M. & Hwang, S.P. (2000). Effect of (B₂O₃, P₂O₅) additives on microstructural development and phase transformation kinetics of stoichiometric cordierite glass. *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 83, pp. 1259-1265.

Yazırlı, B. (2017). *Engopsuz Sırlı Granit Üretimi İçin Sır Kompozisyonları Geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Yekta, B.E., Alizadeh, P. & Rezazadeh, L. (2007). Synthesis of glass–ceramic glazes in the ZnO–Al₂O₃–SiO₂–ZrO₂ system. *J. Eur. Ceram. Soc*; 27:2311–5.14.

Yüksel, B. (2007). *Konsolidasyon Süresince Kil Yapısındaki Değişimin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Zachariasen, W.H. (1932). The atomic arrangement in glass, *Journal of the American Chemical Society*, Volume 54, Issue 10, 1 October 1932, Pages 3841-3851.

Zemin Mekaniği (ZM) Kıl Mineralleri ve Zemin Yapısı (KMZY) (2020). *Kıl minerallerinin oluşumu ve yapısı* [Erişim: 12.11.2020, <https://www.slideshare.net/asmdavl/z2-2-kil-mineralleri-ve-zemin-yaps>]

