ENGOPSUZ SIRLI GRANİT ÜRETİMİ İÇİN SIR KOMPOZİSYONLARI GELİŞTİRİLMESİ

Yüksek Lisans Tezi

Berkay YAZIRLI
Eskişehir, 2017

ENGOPSUZ SIRLI GRANİT ÜRETİMİ İÇİN SIR KOMPOZİSYONLARI GELİŞTİRİLMESİ

Berkay YAZIRLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

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

Eskişehir
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Ocak, 2017

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Berkay YAZIRLI'nın "Engopsuz Sırlı Granit Üretimi için Sır Kompozisyonları Geliştirilmesi" başlıklı tezi 06/01/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği" nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	Ad- Soyad	**İmza**
Üye (Tez Danışmanı):	Prof. Dr. Ferhat KARA	……..
Üye	: Prof. Dr. Alpagut KARA	……...
Üye	: Doç. Dr. Veli UZ	……

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Nedim DEĞİRMENCİ

ÖZET

ENGOPSUZ SIRLI GRANİT ÜRETİMİ İÇİN SIR KOMPOZİSYONLARI GELİŞTİRİLMESİ

Berkay YAZIRLI

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı
Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 2017
Danışman: Prof. Dr. Ferhat KARA

Seramik karolarda sırlar sağladığı fiziksel avantajların yanı sıra ürünün estetik unsurlarını belirleyen temel malzemelerdir. Engop ise bünye ve sır arasına uygulanan, bünyeden gelen rengi örterek, yüzeyi dekorlama işlemi için uygun hale getiren beyaz ara malzemelerdir. İnk-jet yazıcı ile yapılan dekorlama işlemi ürünün özelliklerine göre sırlama öncesi veya sonrasında da yapılabilir. Engop ve sır uygulamalarının arasında dekorlamanın yapıldığı üretimlerde transparan sır kullanılmaktadır. Bu çalışmanın amacı engop kullanılmasını gerektirmeyecek yüksek örtücülükte, değişken parlaklıklarda, dekorlama öncesinde uygulanacak sır kompozisyonlarının geliştirilmesidir. Bu sayede üretimde iki ayrı uygulama yerine tek bir uygulama yapılarak daha yalın bir üretim yapılabilecektir. Bu amaç doğrultusunda Anortit - Zirkon - Kuvars - Camsı faz ve Diopsit – Zirkon – Camsı faz içeren kompozisyonlarda fazların miktarı ile termal genleşme, yüzey özellikleri, mikroyapı ve yüzey morfolojisi ilişkileri incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda her iki sistemde de kullanılan engop ile kıyaslandığında daha örtücü kompozisyonlar geliştirilmiş, sistemlerin parlaklık ve termal genleşmelerinin kontrolü için yapılabilecek değişikler belirlenmiştir. Çalışmalar sonrasında seçilen parlaklıklardaki kompozisyonlarda endüstriyel denemeler yapılmıştır. Bu denemelerde diopsit içerikli kompozisyonlarda renk kaybı gözlemlenmiştir. Denemelerin yüzey aşınma dayanımı, lekelenme ve asit - baz dayanımları standartları karşılamaktadır.

Anahtar Sözcükler: Sır, engop, anortit, diopsit, yüzey morfolojisi.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF GLAZE COMPOSITIONS FOR FLOOR TILE WITHOUT ENGOBE

Berkay YAZIRLI

Material Science and Engineering Department
Anadolu University, Graduate School of Science, January 2017
Supervisor: Prof. Dr. Ferhat KARA

Glazes are fundamental materials which provide physical advantages and aesthetic appearance to ceramic bodies. Engbobes provide white surface for decorating and applied between glazes and ceramic bodies. Glaze must be transparent if decorating applied between glaze and engobes. The aim of this work is the development of glaze compositions which has high opacity and different gloss amount for tiles without engob layer. Thus more lean production can be achieved by one application instead of two applications. For this purpose, glaze systems consist of Anorthite-Zircon-Quartz-Amorphous phase and Diopside-Zircon-Amorphous phase were developed. Relation between amount of phases of the system and surface morphology, microstructure was investigated. As a result of work more opaque glaze compositions than engobe were achieved in both systems. Also the key parameters determined for controlling gloss and thermal expansion. At the end of the work industrial scale applications done for two chosen compositions. Color loss seen in diopside containing composition. Staining resistance and surface abrasion resistance of samples in the standard limit.

Keywords: Glaze, engobe, anorthite, diopside, surface morpology.

06/01/2017

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan "bilimsel intihal tespit programı" yla tarandığını ve hiçbir şekilde "intihal içermediğini" beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Berkay YAZIRLI

TEŞEKKÜRLER

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve birikimleri ile bana her zaman yol gösteren birlikte çalışmaktan onur duyduğun değerli hocam Prof. Dr. Ferhat KARA'ya en derin teşekkürlerimi sunarım.

Gerek lisans gerekse yüksek lisans hayatım boyunca eğitim ve araştırmalarımda bana her türlü desteği sağlayan Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik SAN. A.Ş. Ar-Ge Merkezi Müdürü Dr. Kağan KAYACI'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarımda deneyim ve yardımlarını esirgemeyen Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik SAN. A.Ş. Ar-Ge Yarı Mamüller Müdürü Dilek BAŞOĞLU, Yarı Mamüller Yöneticisi Arife ÇIRPIN ve Ar-Ge Merkezi çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım için destek sağlayan Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik SAN. A.Ş. ailesine teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca bana her türlü desteği veren Seramik Araştırma Merkezi ve Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü çalışanlarına teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde desteklerini hissettiğim beni bir an olsun yalnız bırakmayan sevgili annem ve babam Hanife-Birol YAZIRLI'ya ve eşim Yonca YAZIRLI'ya teşekkür ederim.

Berkay YAZIRLI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI……i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI ii
ÖZET iii
ABSTRACT iv
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ v
TEŞEKKÜRLER vi
İÇİNDEKİLER vii
ŞEKİLLER DİZİNİ x
ÇİZELGE DİZİNİ xiv
1. GİRİŞ 16
2. SERAMİK BÜNYELERDE KAPLAMA VE DEKORLAMA 17
2.1. Sırlar 17
2.1.1. Sır Kompozisyonunda kullanılan hammaddeler 17
2.1.1.1. Feldspat 17
2.1.1.2. Kil ve kaolen 19
2.1.1.3. Vollastonit 19
2.1.1.4. Talk 19
2.1.1.5. Kuvars 20
2.1.1.6. Çinko Oksit 20
2.1.1.7. Zirkon 20
2.1.1.8. Frit 20
2.1.2. Işık ve madde etkileşimi 21
2.1.2.1. Transparan ve opak sırlar 23
2.1.2.2. Mat, saten ve parlak sırlar 24

2.1.3. Cam yapısı ve oluşumu 24
2.1.4. Sır yapısında bulunan kristal fazlar 27
2.1.4.1. Anortit 27
2.1.4.2. Diopsit içerikli sırlar 29
2.1.4.3. Zirkon içerikli sırlar 30
2.1.5. Sırların formülasyon parametreleri 30
2.2. Engop 32
2.3. Viskoz Akış Sinterlemesi 32
2.4. Dekorlama 33
2.4.1. Dijital (İnk-jet) dekorlama 34
3. AMAÇ 36
4. MALZEME VE YÖNTEM 37
4.1. Kullanılan Hammaddeler 37
4.2. Numune Hazırlama 38
4.3. Mikroyapı Analizleri 39
4.4. Mineralojik Analizler 39
4.5. Kimyasal Analizler 39
4.6. Termal Analizler 39
4.7. Optik Analizler 40
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 41
5.1. Muadil Ürünlerin Karakterizasyon Çalışmaları 41
5.1.1. 1A ve 1B numunelerine ait çalışmalar 41
5.1.2. 2A numunesine ait karakterizasyon çalışmaları 45
5.1.3. Muadil ürünlerin karakterizasyon sonuçlarının yorumlanması 50
5.2. A Serisi Çalışmaları 51
5.3. B ve C Serisi Çalışmaları 65

5.4. D Serisi Çalışmaları 86
5.5. Endüstriyel Denemeler 100
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER 105
KAYNAKÇA 107
ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Feldspat katı çözeltilerinin faz diyagramları. 18
Şekil 2.2. Yansıma ve kırınım. 22
Şekil 2.3. (a) Dik açılı yansıma, (b) dağınık yansıma. 23
Şekil 2.4. Düzgün ve dağınık yansıma miktarlarına göre parlak, mat ve saten yüzeyler. 24
Şekil 2.5. Sıcaklık-Entalpi değişimi. 25
Şekil 2.6. (a) Kristal yapının düzenli hali, (b) aynı kompozisyona ait rastgele ağ yapısına sahip cam. 26
Şekil 2.7. Sodyum silikat cam yapısı. 27
Şekil 2.8. Sıcaklığa bağlı fazların değişimi. 29
Şekil 2.9. Sırların formülasyon parametreleri 31
Şekil 2.10. Ham karo üzerine ink-jet baskı uygulamasının şematik gösterimi 34
Şekil 4.1. Numune hazırlama adımları 38
Şekil 5.1. 1A ve 1B numunelerine ait fritlerin pişmiş örnekleri 41
Şekil 5.2. Pişmiş 1A ve 1B numunelerine ait XRD paternleri. 42
Şekil 5.3. 1A ve 1B numunelerine ait yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüleri. 43
Şekil 5.4. 1A Numunesine ait farklı büyütmelerdeki kesitten alınmış geri yansımalı elektron görüntüleri. 44
Şekil 5.5. 1B Numunesine ait farklı büyütmelerdeki kesitten alınmış geri yansımalı elektron görüntüleri. 45
Şekil 5.6. Ham 2A Kompozisyonuna ait XRD paterni 45
Şekil 5.7. 2A numunesinin içerdiği frite uygulanan EDX analizi. 46
Şekil 5.8. Pişmiş 2A numunesine ait XRD analizi. 47
Şekil 5.9. 2A numunesine ait yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü. 48
Şekil 5.10. 2A numunesine ait yüzeyden alınan yüksek büyütmedeki ikincil elektron görüntüsü. 48
Şekil 5.11. Pişirilmiş 2A numunesine ait kesitten geri yansımalı elektron görüntüsü. 49
Şekil 5.12. Pişirilmiş 2A numunesine ait dağlanmış kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü. 49
Şekil 5.13. Engop ve 2A numunesine ait kalınlığa bağlı örtücülük eğrileri. 50

Şekil 5.14. A5 ve A7 numunelerine ait XRD paternleri. 53
Şekil 5.15. Dağlanmış A5 numunesine ait düşük büyütmedeki ikincil elektron görüntüsü. 54
Şekil 5.16. A5 ve A7 numunelerine ait yüzeyden alınmış topografik geri yansımalı elektron görüntüleri. 54
Şekil 5.17. A10 numunesine ait XRD paterni. 56
Şekil 5.18. A12 numunesine ait XRD parterni. 57
Şekil 5.19. A12 numunesine ait yüzeyden alınmış topografik geri yansımalı elektron görüntüsü. 57
Şekil 5.20. A12 numunesine ait lineer genleşme miktarlarının zamana bağlı 1. türevi. 58
Şekil 5.21. A12-A15 arasındaki numunelere ait karşılaştırmalı XRD parternleri. 60
Şekil 5.22. A15 numunesine ait yüzeyden alınmış topografik geri yansımalı elektron görüntüsü. 60
Şekil 5.23. Dağlanmış A12 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü. 61
Şekil 5.24. Dağlanmış A15 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü. 61
Şekil 5.25. A15 numunesine ait parlatılmış kesitten geri yansımalı elektron görüntüsü. 62
Şekil 5.26. A18 numunesine ait XRD paterni. 63
Şekil 5.27. A18 numunesine ait yüzeyden alınmış topografik geri yansımalı elektron görüntüsü. 64
Şekil 5.28. Dağlanmış A18 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü. 64
Şekil 5.29. A18 numunesine ait parlatılmış kesitten geri yansımalı elektron görüntüsü. 65
Şekil 5.30. B serisi kompozisyonlarının bulunduğu noktalar. 67
Şekil 5.31. B serisine ait kompozisyonların beyazlık değişimleri. 67
Şekil 5.32. B Serisine ait kompozisyonların parlaklık(60°) değişimleri. 68
Şekil 5.33. B6 ve B13 numunelerine ait karşılaştırmalı XRD parternleri. 69
Şekil 5.34. B6 ve B13 numunelerine ait yüzeyden alınmış topografik geri yansımalı elektron görüntüleri. 69
Şekil 5.35. Parlatılmış B6 ve B13 numunelerine ait kesitten alınmış geri yansımalı elektron görüntüleri. 70
Şekil 5.36. Dağlanmış B6 ve B13 numunelerine ait ikincil elektron görüntüleri. 71
Şekil 5.37. B1 ve B16 numunelerine ait karşılaştırmalı XRD parternleri. 71

Şekil 5.38. B1 ve B16 numunelerine ait yüzeyden alınmış topografik geri yansımalı elektron görüntüleri. 72
Şekil 5.39. Parlatılmış B1 numunesine ait kesitten alınmış geri yansımalı elektron görüntüsü. 73
Şekil 5.40. Dağlanmış B1 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü. 74
Şekil 5.41. C1, C2 ve C3 numunelerine ait karşılaştırmalı XRD parternleri. 76
Şekil 5.42. C1, C2 ve C3 numunelerine ait geri yansılmalı elektron görüntüleri. 77
Şekil 5.43. Kuvars miktarına bağlı lineer termal genleşme katsayısındaki değişimi. 78
Şekil 5.44. C1, C2, C3 ve B16 numunelerine ait lineer genleşme – sıcaklık grafiği 78
Şekil 5.45. C2, C3 ve engop için kalınlığa bağlı beyazlık değerleri. 79
Şekil 5.46. C4 ve C5 numunelerine ait ikincil elektron görüntüsü. 80
Şekil 5.47. C4, C5 ve standard engop için kalınlığa bağlı beyazlık değerleri. 81
Şekil 5.48. Engop ve B23'e ait kalınlık beyazlık grafiği 83
Şekil 5.49. Farklı fırın rejimlerindeki B21, B22 ve B23 kompozisyonlarının feldspat/frit oranı parlaklık grafiği. 84
Şekil 5.50. Farklı fırın rejimlerindeki B21, B22 ve B23 kompozisyonlarının topografik geri yansımalı elektron görüntüleri. 85
Şekil 5.51. Farklı fırın rejimlerindeki B21, B22 ve B23 kompozisyonlarının kesitten optik mikroskop görüntüleri. 86
Şekil 5.52. D serisi kompozisyonlar ve genişletilmiş aralıklardaki bulunduğu yerler. .. 87
Şekil 5.53. D serisine ait kompozisyonların beyazlık değişimi. 89
Şekil 5.54. D serisine ait kompozisyonların parlaklık (60°) değişimleri. 89
Şekil 5.55. D1 ve D13 numunelerine ait karşılaştırmalı XRD parternleri. 90
Şekil 5.56. Dağlanmış D1 numunesine ait kesitten alınan düşük (a) ve yüksek büyütmeli (b) ikincil elektron görüntüleri. 91
Şekil 5.57. Dağlanmış D1 numunesine ait kesitten alınan yüksek büyütmedeki ikincil elektron görüntüsü. 92
Şekil 5.58. Dağlanmış D13 numunesine ait kesitten alınan ikincil elektron görüntüsü. 92
Şekil 5.59. Parlatılmış D1 ve D13 numunelerine ait kesitten optik mikroskop görüntüsü. 93
Şekil 5.60. D1 ve D13 numunelerine ait yüzeyden alınmış topografik geri yansımalı elektron görüntüsü. 94
Şekil 5.61. D14 ve D17 numunelerine ait karşılaştırmalı XRD parternleri. 96

Şekil 5.62. Dağlanmış D14 ve D17 numunelerine ait kesitten ikncil elektron görüntüleri. 96
Şekil 5.63. İlave ağırlıkça % zirkon miktarı - beyazlık grafiği 97
Şekil 5.64. Ağırlıkça% ilave zirkon - lineer termal genleşme grafiği. 98
Şekil 5.65. D19, D24 ve D26 numunelerine ait yüzeyden alınmış topografik geri yansımalı elektron görüntüsü. 98
Şekil 5.66. D27 ve engop kompozisyonlarının kalınlık örtücülük grafiği 99
Şekil 5.67. B23, D27 ve standart kompozisyonlarına ait endüstriyel denemeler 100
Şekil 5.68. Standart karoya ait kesitten geri yansımalı elektron görüntüsü. 102
Şekil 5.69. B23 endüstriyel deneme numunesine ait farklı büyütmelerdeki ikincil elektron görüntüleri 103
Şekil 5.70. B23 endüstriyel deneme numunesine ait farklı büyütmelerdeki ikincil elektron görüntüsü. 104

ÇİZELGE DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1. Numune hazırlamada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri 37
Çizelge 4.2. Numune hazırlamada kullanılan fritlerin oksit aralıkları. 37
Çizelge 4.3. Kullanılan fritlerin ısı mikraokobu ve termal genleşme değerleri..... 37
Çizelge 5.1. 1A ve 1B kompozisyonlarına ait fazlar. 42
Çizelge 5.2. 1A ve 1B numunelerine ait yüzeyden alınmış EDX analizi. 43
Çizelge 5.3. 2A numunesine ait kimyasal analiz. 46
Çizelge 5.4. A1-A4 arası kompozisyonlar. 51
Çizelge 5.5. A5-A7 arası kompozisyonlar ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri. 52
Çizelge 5.6. A8-A10 arası kompozisyonlar ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri. 55
Çizelge 5.7. A11 ve A12 kompozisyonları ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri. 56
Çizelge 5.8. A13-A15 arası kompozisyonlar ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri. 59
Çizelge 5.9. A16-A18 arası kompozisyonlar ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri. 63
Çizelge 5.10. B1-B16 arası kompozisyonlar ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri. 66
Çizelge 5.11. B3, B4, B9 ve B16 numunelerine ait farklı sıcaklık aralıklarındaki lineer genleşme katsayıları 75
Çizelge 5.12. C1-C3 arası kompozisyonlar ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri. 75
Çizelge 5.13. C4 ve C5 kompozisyonları ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri. 80
Çizelge 5.14. B20 ve B21 kompozisyonları ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri. 82
Çizelge 5.15. B22 ve B23 kompozisyonları ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri. 82

Çizelge 5.16. B21-B23 arası kompozisyonların farklı fırın rejimlerindeki renk ve parlaklık değerleri 83
Çizelge 5.17. D1-D13 arası kompozisyonlar ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri. 88
Çizelge 5.18. D14-D17 arası kompozisyonlar ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri. 95
Çizelge 5.19. Zirkon ilavesi yapılan D serisi kompozisyonları. 97
Çizelge 5.20. D27 kompozisyonu. 99
Çizelge 5.21. B23 ve D27 endüstriyel denemelerine ait lekelenmeye dayanıklılık test sonuçları. 101
Çizelge 5.22. B23 ve D27 endüstriyel denemelerine ait kimyasal maddelere dayanıklılık testleri 101

1. GİRİŞ

Seramik kaplama malzemelerinde dekorlama estetik yaklaşımdan dolayı ürünün çekiciliğini arttıran bir unsurdur. Son 10 yıl içerisinde elek baskı rotokolor gibi baskı yöntemlerinin yerini ink-jet baskı almıştır. Bunun sebebi yüksek görüntü kalitesi ve uygulama kolaylığı gibi unsurlardan dolayı ink-jet dekorlamanın sağladığı avantajlardır.

İnk-jet dekorlamada pigment ve yazıcı performansı önemli olduğu kadar pigmentin uygulandığı yüzeyin özelliği de nihai ürün açısından önem taşımaktadır. Oldukça ince tane boyutlarına sahip olan ink-jet pigmentleri pişirim prosesi sırasında sır içerisinde dağılma ve ergime gösterebilirler. Aynı zamanda yeterince örtücü olmayan yüzeylerden gelen renklerde desen kalitesini olumsuz yöne etkilemektedir.

Karo üretimi sırasında ham bünye preslenerek kurutulduktan sonra engoplama, sırlama ve ink-jet baskı işlemleri gerçekleştirilir. Engop bünyeden gelen renkleri örtmek için bünye ile sır arasına uygulanan beyaz ara tabakadır. Engoplama sonrası süreç ürüne göre iki şekilde işleyebilir. Bunlardan birincisi, engoplama sonrası ham ürün sırlanır ve ardından ink-jet baskı uygulanır. Diğeri ise engoplama işleminden sonra ink-jet baskı uygulanarak ardından sırın uygulanma işlemine geçilir.

Bu çalışmanın amacı; engopsuz ink-jet dekorlamada kullanılacak yüksek örtücülüğe sahip sadece yurt dışından ithal edilen kompozisyonlara alternatif yerli kompozisyonlar geliştirilmesidir. Böylece iki ayrı uygulama ile yapılan sırlama ve engoplama işlemi tek bir uygulanan gerçekleştirilebilecektir. Bu amaçla öncelikle ithal edilen sırların karakterizasyonu yapılıp sonrasında benzer ve farklı mikroyapılarda mevcut nihai ürünlere uygun kompozisyonlar geliştirilmiştir.

2. SERAMİK BÜNYELERDE KAPLAMA VE DEKORLAMA

2.1. Sırlar

Sırlar, öğütülmüş uygun kompozisyonlardaki hammaddelerin seramik bünyelerin üzerine uygulanan, pişirim sonrasında ince bir tabakadan oluşa homojen silikat karışımlarıdır. Sertlik, kimyasal dayanım, gaz ve sıvılara karşı geçirmezlik gibi özelliklerinden dolayı camlara benzemektedirler [1]. Sırların uygulama amaçları şu şekilde sıralanabilir:

- Rahat temizlenebilirlik için, gözenekli ve pürüzlü olan yüzeye uygulanarak camsı bir tabaka oluşturmak.
- Farklı dekorlama teknikleri kullanılarak dekor çeşitliliğinin arttırılmasıyla estetik açıdan daha güzel bir görüntü oluşturmak.
- Ürün mukavemeti ve yüzey sertliğini arttırmak,
- Kimyasal ve dış etkilere karşı dayanımı arttırmak [2,3].

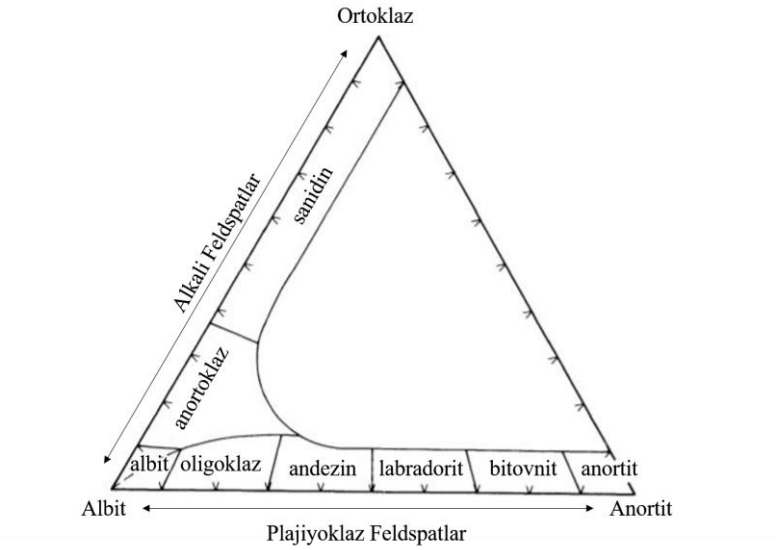
Sırlama sanatı MÖ 5000 yıllarında antik mısırlılara kadar dayanmaktadır. İlk objeler camsı bir tabakayla kaplanmış olan sabun taşlarıdır. MÖ 4000 yıllarına ait olduğu tespit edilen sırlanmış boncuklar, kalıntılar arasından gün yüzüne çıkarılmıştır. Bunları ardından daha sonraki yıllara ait sırlanmış kolye ve heykel gibi eserlere ulaşılmıştır. MÖ 3000 yıllarında Hindistan ve Mezopotamya bölgelerinde sır ve bünyenin tarihsel gelişimi devam etmiştir. Bu eserler kompozisyon olarak antik mısırda bulunan eserlerle benzerlik göstermektedir. MÖ 668-626 yılları arasında Asur kralı olan Ashur-bani-palın kütüphanesinde bulunan kil tabletlerde çivi yazısıyla yazılmış olan sır kompozisyonları ve uygulanmasına dair yazılar bulunmaktadır [1].

2.1.1. Sır Kompozisyonunda kullanılan hammaddeler

2.1.1.1. Feldspat

Feldspatlar benzer kimyasal formüle sahip tektosilikat mineral gruplarıdır. Bu hammaddeler tek başarına cam oluşturabilecek kimyasal bileşenlere sahiptir. Alkali feldspatlar ve plajiyoklaz feldspatlar olarak ana grupta incelenebilirler. Potasyum feldspat (ortoklaz ve mikroklin-$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) ve sodyum feldspat (albit-$Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) birbiri içerisinde çözünürlüğe sahip alkali feldspat gruplarının son elemanlarıdır. Kalsiyum feldspat (anortit-$CaO.Al_2O_3.6SiO_2$) ve sodyum feldspat ise birbiri içerisinde çözünürlüğe sahip plajiyoklaz feldspatların son elemanlarıdır. Albit her iki feldspat

grubunun üyesidir. Şekil 2.1'de feldspat katı çözeltilerinin faz diyagramları verilmektedir. Doğada hammadde olarak gelende her bir feldspat diğerinden bir miktar bulundurur. Bileşenlerini oluşturan mineraller dışında miktarlarda demir, kuvars ve mika bileşenleri bulundururlar [4].



Şekil 2.1. *Feldspat katı çözeltilerinin faz diyagramları.*
Kaynak: *[5]*

Feldspatların net bir ergime noktası bulunmamakla birlikte yaklaşık olarak 1140-1280 ºC arasında yumuşama gösterirler. Bu limitler dâhilinde kil, kaolen gibi alümina silikatların yumuşama noktasını düşürürler. Aynı zamanda feldspatlar sıcaklık ve sır kompozisyonuna bağlı olarak ergitici veya refrakterik karakteristikte davranabilirler. Örneğin genel olarak düşük yumuşama noktasına sahip frit içeren kompozisyonlarda yumuşama noktasının yükseltirler [1].

Kalsiyum feldspatlar sır kompozisyonlarında tercih edilmezler. Potasyum feldspatlar ise genelde frit yapımı ve porselen, izolatör gibi 1200 ºC üstü, yüksek sıcaklıkta pişen ürünlerde tercih edilir. Sodyum feldspat ise daha bu sıcaklığın altındaki sır ve bünyelerde kullanılabilir [2].

Feldspatların reolojik olarak sır kompozisyonlarında ayrı bir önemi bulunmaktadır. Yüksek öğütme sürelerinde taneler inceldikçe çözünebilen alkaliler suya geçmektedir. Ayrıca sırın saklama süreside bu durumu etkiler [1].

Türkiye albit miktarı açısından oldukça zengin olup yılda 6 milyon tonluk üretimle dünyada birinci sırada yer almaktadır. Ayrıca Çine ve Milas bölgelerindeki rezervler hem kalite hem de büyüklük olarak Avrupa ve civarındaki rezervlerden çok üstün konumdadır [6].

2.1.1.2. Kil ve kaolen

Kil ve kaolenler reolojik özelliklerinden dolayı sır çamurlarında yardımcı hammadde olarak kullanılmaktadırlar. Sır kompozisyonlarına eklenen bu hammaddeler çamurda sır malzemelerini bir arada tutarlar. Kuru halde iken bünyeye tutunma sağlarlar ve aynı zamanda kurutmada da yardımcı özellikleri mevcuttur. Yüksek frit içeren duvar karosu sırlarında yaklaşık %10 kaolenle %90 frit kullanılır. Ayrıca bentonitik killerde bu oran %1 bentonit %99 frit olabilmektedir. Kil ve kaolenler reolojik özelliklerin dışında A_2O_3 ve SiO_2 kaynağı olarak da kullanılmaktadırlar.

Sırlarda kullanılan kil ve kaolenlerin Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi safsızlıklarının renk açısından düşük olması gerekmektedir. Killer kaolenlere göre daha fazla miktarda safsızlık içerirler. Bu durum renk açısından kaolenleri daha tercih edilebilir kılmaktadır. Ayrıca kil ve kaolenler kil minerallerinin yanı sıra bir miktar serbest kuvars ve feldspat da bulundururlar. 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 [1-3].

2.1.1.3. Vollastonit

CaO içeren sırlarda vollastonit, özellikle kalsite göre dekompoze olmadığı için tercih edilen bir hammaddedir. Kalsiyum karbonat ve flint içeren kompozisyonlarla karşılaştırıldığında, daha kolay çözünebilir, tamamen ve kolay bir şekilde yumuşama sağlar. Karbondioksit çıkışı olmadığı için iğne deliği gibi sır hatalarını minimize ederek daha düzgün yüzeyler elde edilmesini sağlar. Ayrıca sırdaki porozite miktarını azaltır.

Vollastonit tabiatta temiz bir şekilde bulunmadığından rafinasyonla veya sentetik olarak elde edilir. Bu da maliyetini arttıran bir etmendir. Sentetik vollastonit, $CaCO_3$'ün kuvarsla yüksek sıcaklıklarda reaksiyonu sonucu elde edilir [2,3].

2.1.1.4. Talk

Talk yumuşak, bileşiminde kimyasal su barındıran silikat mineralidir. Sırlarda sıklıkla MgO kaynağı olarak kullanılır. Temel problem yaklaşık 1100 Cº'de talkın dehidrasyona uğramasıdır. Kullanımı sırasında bu sıcaklıklara dikkat edilmesi

gerekmektedir [3]. Ayrıca yüzeyde dekor amacıyla çatlak oluşturulmasıyla elde edilen krakle sırlarda da kullanımına sıklıkça rastlanmaktadır [1].

2.1.1.5. Kuvars

Kuvars SiO_2 Kaynağı olarak kullanılan en önemli hammaddelerden biridir. Yavaş ergimesinden dolayı sır kompozisyonlarında kullanımı sınırlıdır. Kuvarsın ergimesinin kolay olması için tane boyutu düşük olmalıdır. Özellikle 75 ve 45 mikron altı tercih edilir. 573 C^o de α-Kuvars ve β-Kuvars dönüşümü ile Si-O-Si bağları uzayarak kristal paketlenmesi düşer. Bu durum ciddi bir genleşmeye sebep olur. Camsı fazda çözünmesi ise cam yapısının sıklaşmasını sağlayarak termal genleşmeyi düşürür [2-4].

2.1.1.6. Çinko Oksit

Çinko oksit sentetik olarak üretilen bir hammaddedir. Termal genleşmeyi düşürür, parlaklığı arttırır, kimyasal dayanımı iyileştirirken aynı zamanda ergitici özellik gösterir. Fazla miktarda kullanılması transparan sırlarda az miktarda opaklık yaratabilir [2,3].

2.1.1.7. Zirkon

Yüksek ergime noktasına sahip olan zirkon sır yapısında kristal olarak kalmasından ve yüksek kırınımı indisinden dolayı sırın örücülük özelliğini arttırarak opaklaşmasını sağlar. Frit kompozisyonunda kullanımında ise eriyen zirkon sırın pişirimi sırasında tekrar kristalleşir. Yer karosu sırlarında ham olarak kullanılarak ergime göstermez [2,3].

2.1.1.8. Frit

Fritler uygun hammadde kompozisyonlarının kuru olarak karıştırılmasından sonra ergitilip soğutulmasıyla hazırlanan cam yapılı yarı mamullerdir.

Nitratlar, boratlar ve alkali karbonatlar gibi suda çözünen hammaddeler sır kompozisyonunda kullanılırsa öğütme sonrasında çözünmüş iyonlar poroz olan ham karoya uygulaması sonucunda karo tarafından emilerek hem sırda hem de karoda olumsuz sonuçlar doğurabilmektedir. Bu sebeple bu hammaddelerin suda çözünmez hale getirilmesi gerekmektedir. Fritleştirme bu hammaddelerin oksitlerinin cam yapısına geçerek suda çözünmez hale getirilmesini sağlar. B_2O_3 kaynağı olarak kullanılan borik asit ve boron suda çözünür. Kolemanit ve üleksit gibi suda çözünmeyen bor kaynakları ise reolojik açıdan problem yarttığı gibi bulundurdukları kristal suyun atılması da problem çıkarabilmektedir. Bu sebeple yüksek bor içeren sır kompozisyonlarının sağlanması için frit kullanımı kaçınılmazdır. Yüksek alkali kullanılmak istenen

kompozisyonlarda feldspattan sağlanabilecek alkali miktarı %10-15 iken alkali karbonatlardan sağalabilecek miktar %55'in üstündedir.

Fritleştirmenin sağladığı diğer önemli avantaj ergime hızıdır. Hammaddeler fritleştirildiği zaman gerçekleşecek reaksiyonlar önceden tamamlanacağı için sırın pişirimi için gerekli termal enerji miktarı da azaltmaktadır. Sonuç olarak ham bir sır kompozisyonuna göre çok daha üstün yüzeyler elde etmek mümkündür. Ayrıca bu duruma ek olarak pişme süreleri de azalmaktadır.

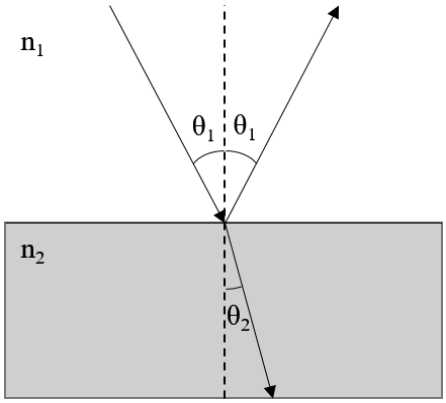
Frit kompozisyonuna bağlı çok geniş ve farklı olgunlaşma aralıklarına sahip yarı mamuller üretilebilmektedir. Bu durum çeşitli sır kompozisyonlarının oluşmasına ve kontrolüne olanak sağlar.

Kurşun oksit bileşikleri toksik özellik gösterirler bu sebeple insan sağlığı açısından sakıncaları mevcuttur. Fritlerde kullanımlarında suda çözünmez hale gelmeleriyle kullanımı mümkün olur. Fritleştirme öncesinde hammaddeler gerekli reaksiyonları gerçekleştirdiğinden kimyasal olarak daha pasiftirler. Gaz çıkışları önceden sağlandığından yüzey hataları minimize olur [1-3].

Fritler sır yapısında homojenlik sağlarlar çünkü kompozisyonu oluşturan hammaddelerin yoğunluk, tane boyutu ve şekli, sertlik gibi fiziksel faktörler fritte görülmeyeceğinden segregasyon engellenir [1]. Ayrıca farklı sistemlerdeki cam-seramik sistemleri tasarımlarıyla çeşitli boyut ve farklılıklarda kristal yapıların seramik sırlarda oluşturulmasını ve fiziksel özelliklerin iyileştirilmesini sağlarlar [7].

2.1.2. Işık ve madde etkileşimi

Yansıma ve kırınım, ışığın iki farklı ortam arasındaki ara yüzeye çarpması sonucunda oluşur. Yüzeye gelen ışınının bir kısmı yüzey normali ile aynı açıda yansıyarak bulunduğu ortamda yansırken diğer kısmı ise karşı ortama geçerek o ortamdaki ışığın hızına bağlı olarak kırınım gösterir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. *Yansıma ve kırınım.*

Yansıyan ışığın şiddeti frenkel yasasına göre kırınım indislerine bağlı olarak değişir (2.1).

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \tag{2.1}$$

I_0 gelen ışının şiddeti, I_r yansıyan ışının şiddeti, n ise kırınım indisidir. İki ortam arasında kırınım indisi farkı arttıkça yansıyan ışının şiddeti de artmaktadır.

Kırınım indisi ise belirli bir dalga boyu için, o ortamdaki ışığın hızının vakum ortamındaki ışığın hızına oranı olup boyutsuz bir niceliktir (2.2).

$$n(\lambda) = \frac{c}{v} \tag{2.2}$$

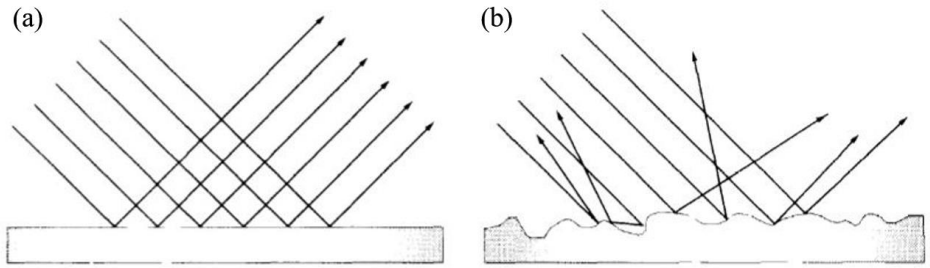
n(λ) belirli bir dalga boyu için ortamın kırınım indisi, c ışın vakum ortamındaki hızı, v ışığın ortamdaki hızıdır.

Kırınım açısı ise snell yasasına göre bulunur (2.3);

$$\frac{Sin\ \theta_1}{Sin\ \theta_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1} \tag{2.3}$$

θ ise ışığın yüzey normali ile yaptığı açıdır.

Bir ışın demetinin düz bir yüzeye çarpması sonucu dik açılı yansıma, düz olmayan bir yüzeye çarpması sonucunda ise farklı açılarda gerçekleşen yansımaya ise dağınık yansıma adı verilir [8] (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. *(a) Dik açılı yansıma, (b) dağınık yansıma.*
Kaynak: *[8]*

Görünür bölgenin her frekansından aynı miktarda bulunduran ışık beyaz olarak algılanmaktadır. Benzer olarak her ışık frekansını aynı miktarda yansıtan bir yüzey de beyaz görülür. Şeker ve tuz gibi her bir tanesi aslında saydam olan cisimler, toplu olarak bakıldığı zaman beyaz görünürler. Bunun temel sebebi ışığın birçok kez kırılıp yansıyarak dalga boyu miktarlarında farklılık olmadan gözlemciye ulaşmasından kaynaklanmaktadır.

Bir ortam içinde kırınım indisi farkı arttıkça yansıma miktarı artacağından daha beyaz bir görüntü elde edilir. Ters mantıkla kırınım indisi farkı azaldıkça maddenin beyazlığı da azalmaktadır. Örneğin ıslak bir bez kumaş ıslatıldığında daha gri bir renk alır. Bunun sebebi bezi oluşturan tane ve su arasındaki kırınım indisi farkının tane ve hava arasındaki kırınım indisi farkından az olmasıdır [8].

2.1.2.1. Transparan ve opak sırlar

Transparan sırlar ışığı olduğu gibi geçirebilen sırlardır. Genel olarak camsı yapıdan oluşurlar. Transparan sıra gelen bir ışık sır içerisinden geçerek bünye veya dekora çarparak rengi ve deseni gösterir.

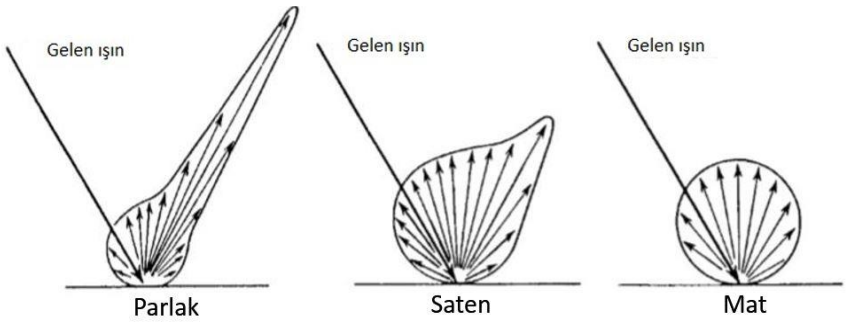
Opak sırlar ise ışığın yansıtılması sonucu elde edilirler. Yansımaya etki eden faktörler;

- Yüzey düzgünlüğü
- Sır içindeki iç yüzeyler
  - Faz Ayrımı
  - Kristal Fazlar
- Sırın Kırınım İndisi
- Sırın Kalınlığı

olarak sınıflandırılabilmektedir. Opak sırların kompozisyonlarında genel olarak zirkon gibi kırınım indisi yüksek kristaller bulunur [3].

2.1.2.2. Mat, saten ve parlak sırlar

Parlak, mat ve saten yüzeyler yüzeyden yansıyan ışınların düzgün ve dağınık yansıması miktarlarına bağlı olarak oluşurlar (Şekil 2.4). Yüzeyden düzgün yansıyan ışık miktarı arttıkça matlık azalarak, parlaklık artmaktadır. Dağınık yansıma miktarı arttıkça ise parlaklık azalarak matlık artmaktadır. Dolayısıyla parlak saten ya da mat görünüm sırlarda kristallerin dağılmasıyla ve/veya pürüzlülük ile ilgili bir etkidir. Mat ve saten sırlarda kristaller devitrifikasyonla tekrardan kristalize olurlar. Kristal boyutları küçük ve yüzeye yumuşaklık ve kadifemsi bir etki verecek şekilde olmalıdır. Parlak sırların aksine mat ve saten sırlar normal bir kurşun kalemle çizilebilir.



Şekil 2.4. *Düzgün ve dağınık yansıma miktarlarına göre parlak, mat ve saten yüzeyler.*

Kaynak: *[3]*

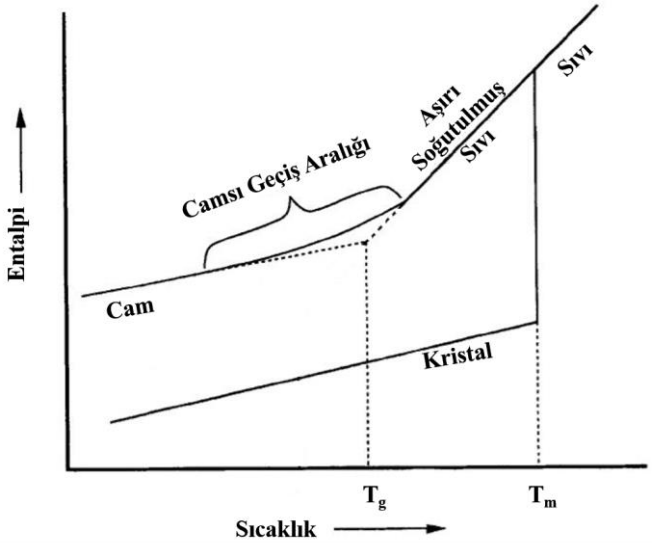
Mat sırlar genel olarak vollastonit ve anortit kristalizasyonu ile elde edilirler. Kristalizasyonun gerektirdiği durumlarda sır fazla pişirilmemeli ve gerekli soğutma rejimi sağlanmalıdır. Fazla hızlı soğutulan mat sır kompozisyonları parlak bir yüzeye sahiptirler [3].

2.1.3. Cam yapısı ve oluşumu

Camlar periyodik bir atomik yapıdan yoksun ve belirli bir camsı dönüşüm bölgesine sahip amorf katılardır. Katı, sıvı ve cam arasındaki ilişki entalpi ve/veya spesifik yoğunluğa karşı sıcaklık grafiği ile açıklanabilir (Şekil 2.5) [9,10].

Ergime sıcaklığından (T_m) daha yüksek bir sıcaklıkta bulunan bir sıvıyı soğutursak sıvının atomik yapısı gittikçe değişir ve ergime sıcaklığından daha düşük sıcaklıklara

gelindiğinde ise periyodik atom düzeni oluşarak kristalin faza dönüşüm gerçekleşir. Bu durumda entalpi aniden düşerek kristal faz için uygun değere ulaşır. Daha fazla soğutma durumunda ise ısı kapasitesinden dolayı entalpi azalması görülür.



Şekil 2.5. *Sıcaklık-Entalpi değişimi.*
Kaynak: *[9]*

Eğer sıvı kristalizasyon olmadan ergime sıcaklığının altına soğutulursa aşırı soğumuş sıvı elde edilir. Sıvı sıcaklık azaldıkça yapısal düzenlenmeyle ani bir değişime uğramadan yapısını korur. Eğer sıvı daha da soğutulursa viskozitesi daha da artarak atomların düzenlenmesine fırsat vermeyecek kadar yüksek olur. Entalpi donmuş sıvının ısı kapasitesini oluştuğu noktaya gelip camı oluşturana kadar camsı eğri bölgesini izleyerek giderek azalan eğimde denge çizgisinden uzaklaşır. Bu eğimli bölgeye camsı geçiş aralığı denir [9].

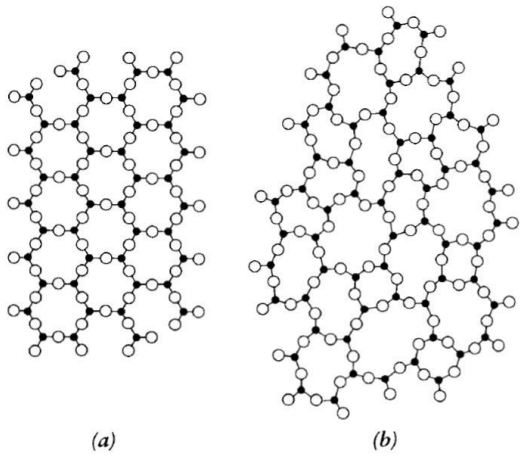
Camlar kristallerin aksine, 3-boyutlu simetri ve periyodik düzenden yoksundur (Şekil 2.6). Oksit camlarında bu yapı oksijen polihedralarından meydana gelmektedir. W. H. Zachariasen'in bir oksitin cam oluşturabilmesi için geliştirdiği emprik formülasyona göre;

1. Oksijen atomları ikiden fazla katyonla bağ yapamaz.

2. Merkez katyona göre oksijenlerin koordinasyon numaraları dört veya dörtten küçük olmalıdır.

3. Oksijen polihedraları birbirlerine kenar ve yüzeylerden değil köşelerden bağlı olmalıdır.

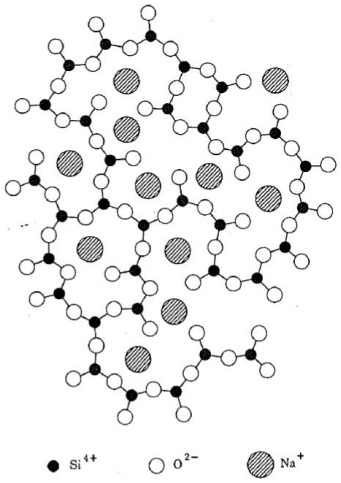
4. 3-boyutlu bir ağ için en az üç köşe paylaşılmalıdır [3,9,10].



Şekil 2.6. *(a) Kristal yapının düzenli hali, (b) aynı kompozisyona ait rastgele ağ yapısına sahip cam.*

Kaynak: *[3]*

Alkali oksitler silikat camlarında cam yapısının içine girerek rastgele bölgelerde dağılır ve bağ yapmayan oksijen atomlarının oluşmasına sebep olurlar (Şekil 2.7). Bu durum yapının bağlanma miktarının azaltarak viskozitenin belirgin bir miktarda düşmesine sebep olur. Toprak alkali silikat eriyiklerinin, alkali silikat eriyiklerine göre viskozitesi daha yüksektir. Bu durum katyon alan mukavemeti ile açıklanmaktadır. Alkali ve toprak alkali eriyiklerine alümina eklenmesi ise bağ yapmayan oksijen miktarını azaltarak ağ yapısının bağlanmasını arttırır. Buna bağlı olarak viskozitede artış görülür. Bazı durumlarda eriyiğin içerisinde kristalizasyon görülebilir. Bu durumda viskozitede de değişiklik görülür. Viskozitedeki değişiklik miktarı kristallerin şekline, miktarına, kompozisyonuna, oluştuğu bölgeye ve boyutuna bağlıdır.



Şekil 2.7. *Sodyum silikat cam yapısı.*
Kaynak: *[11]*

Camlarda termal genleşmedeki değişim, viskozitedeki değişim gibi yapısal olarak açıklanabilir. Alkali silikat camlarında alkali konsantrasyonu arttıkça termal genleşme artmaktadır ve eklenen alkali atomun çapı büyüdükçe termal genleşme miktarı da artar. Toprak alkali silikat camlarında ise yine aynı durum söz konusudur. Fakat alkali silikat camlara göre yapı daha sıkı olduğundan termal genleşmeyi daha az arttırırlar. Alümina eklenmesi ise alkali ve toprak alkali iyonlarının bulunduğu eriyiklerde termal genleşmeyi düşürür [9].

2.1.4. Sır yapısında bulunan kristal fazlar

Sır yapısında bulunan fazlar iki şekilde oluşabilir. Bunlardan ilki ıslak öğünme yolu ile mekanik dispersiyon diğeri ise camsı fazda çözünme ve çökelme sonrası kristalizasyondur. Sır yapısında literatürde bulunan bazı fazlar zirkon ($ZrSiO_4$), anortit ($CaAl_2Si_2O_8$), vollastonit ($CaSiO_3$), selsiyan ($BaAl_2Si_2O_8$), diopsit ($MgCaSi_2O_6$) lösit ($KAlSi_2O_6$) ve kordiyerittir ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) [7].

2.1.4.1. Anortit

Triklinik bir yapıda, dört elemanlı SiO_4 ve AlO_4 tetrahedronlarının iskeleti oluşturduğu, boşluklarında Ca^{+2} iyonları bulunan anortit ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ ya da CAS2) cam seramikler ve seramik malzemeler için önemli bir yere sahiptir [12]. Anortit plajiyoklaz feldspat katı çözeltilerinin kalsiyumca zengin olan sonuncu elemanıdır. Kristalizasyonu sonucu malzemelerin mukavemet artışının yanı sıra düşük termal genleşme katsayısı, yüksek termal şok dayanımı gibi bazı fiziksel özelliklerinde iyileşme

görülür [13]. 1,58 kırılma indisine sahip olan anortit $4,3x10^{-6}$ ºC (20 ºC - 500 ºC) termal genleşme katsayısına sahiptir [14].

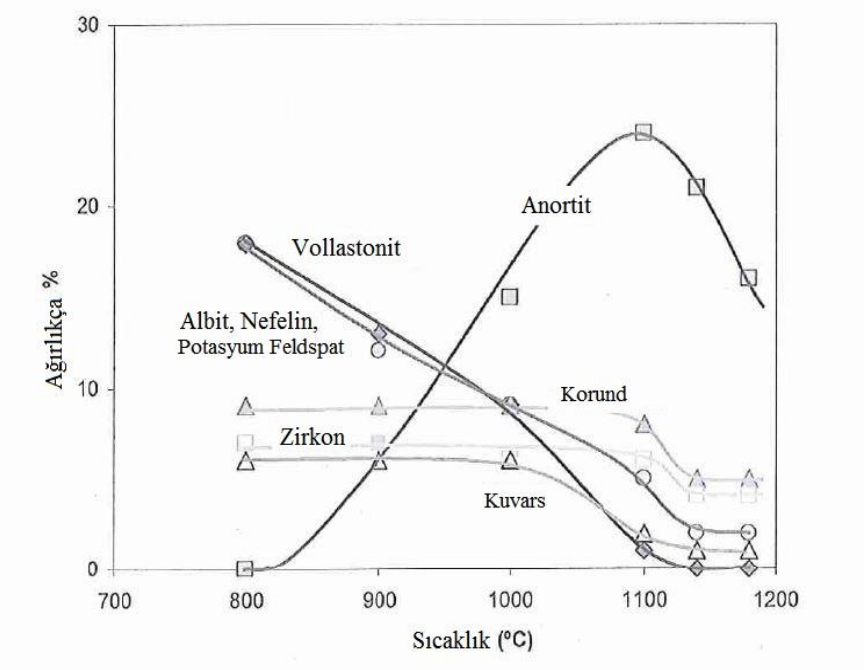
Anortit içerikli sırlar matlık oluşturmak için en yaygın kullanılan sırlardır. Anortit kristalleri frit kullanılarak kristalize olabileceği gibi farklı kalsiyum kaynakları ve kaolinit reaksiyonlar ile de oluşabilir [13-16].

Kurama ve Özel'in farklı CaO kaynaklarının anortit seramiklerin üretilmesine olan etkilerini inceledikleri çalışmada. $Ca(OH)_2$ ve $CaCO_3$'ın mermer ve alçıya oranla daha yoğun anortit seramikleri oluşturduğunu saptamışlardır [15]. Benzer bir çalışma ile Ke ve ark. dolomit, vollastonit ve kalsit hammaddelerini farklı CaO kaynağı olarak kullanarak oluşturdukları kompozisyonlarda vollastonit ve kalsitin dolomite göre daha küçük por boyutlarına sahip olduğu ve vollastonit içeren kompozisyonda por miktarının daha az olduğunu belirtmişlerdir. Kalsit kullanarak oluşturdukları kompozisyonlarda por miktarı fazlalığının ise kalsitin dekompozisyonuna bağlı gaz çıkışından kaynaklanabileceğini yorumlamışlardır [17] . Bargues ve ark. duvar karosu bünyesinde kalsit yerine vollastonit ile yaptıkları çalışmalarda benzer şekilde vollastonitin kalsite göre pişme küçülmesini arttırdığını bunun sebebinin ise kalsit dekompozisyonuna bağlı olduğunu saptamışlardır [18].

Mazura ve Levitskii'nin fritsiz zirkonlu sır kompozisyonlarda vollastonit etkisini inceledikleri çalışmada frit kullanmadan istenilen standart ve teknik özelliklerde %15 vollastonit ilavesiyle başarılı bir şekilde sır kompozisyonları geliştirdiklerini bildirmişlerdir [19].

Amorós ve ark. mat sır geliştirmek amacıyla sır kompozisyonlarında %30 frit yerine kalsine borat kullanarak geliştirdikleri kompozisyonları rietveld metodu ile kantitatif analizler yaparak incelemişlerdir. Vollastonit, albit, nefelin, korund, kaolen zirkon ve çinko oksitten oluşan kompozisyonlarda sıcaklığa bağlı miktarsal değişimler gözlemlenmiştir (Şekil 2.8). Bu çalışmaya göre 800 ºC'de çinko oksit pikleri azalmaya başlayarak 900 ºC'de ayırt edilemez şiddete düşmüştür. 1000 ºC ye kadar korund, zirkon ve kuvars miktarları değişmezken daha az refrakterik özellik gösteren albit, nefelin, potasyum feldspat ve vollastonit 900 ºC'den itibaren belirgin olarak azalmaktadır. Bu azalmanın yanında kaolen ve vollastonit reaksiyonları ile anortit oluşumu 1100 ºC'de maksimuma ulaştığı, anortit oluşumunun başladığı 900 ºC'de sinterleme hızının azaldığı bildirilmiştir. Genel olarak anortit oluşumu albit, potasyum feldspat, nefelin ve korund

taneleri gibi alüminyum konsantrasyonun yüksek olduğu bölgelerde gözlemlenmiştir [20].



Şekil 2.8. *Sıcaklığa bağlı fazların değişimi.*
Kaynak: *[20]*

2.1.4.2. Diopsit içerikli sırlar

Piroksen mineral grubunda, monoklinik kristal yapıda olan diopsit kristalleri 1,67 refraktif indise ve yaklaşık $75x10^{-7}$ 1/ºC (25 ºC - 800 ºC) termal genleşmeye sahiptir [5,21,22]. Bu kristal faz kolaylıkla CaO ve MgO oranları ile miktar ve boyutları ayarlanarak seramik sırlarda kristalize olabilir [21].

Aparisi ve ark.'nın zirkonsuz sır kompozisyonları geliştirmek için yaptıkları çalışmada CaO -MgO -SiO_2 sisteminde fritler geliştirerek mat beyaz ve parlak beyaz kompozisyonlar geliştirmişlerdir. Bu kompozisyonlarda opaklığın diopsit kristalleri tarafından elde edildiğini vurgulamışlardır [23].

Fröberg ve ark. MgO/CaO > 0,2 oranında oluşturulan kolonsu yapıda diopsit kristallerinin asidik ve bazik ortamda herhangi bir korozyona uğramadığını tespit etmişlerdir. Ayrıca MgO/CaO = 0,2 oranında vollastonit ve diopsit kristalleri birlikte bulunurken MgO/CaO < 0,2 oranlarında ise sadece kolonsal vollastonit kristalleri gözlemlenmiştir [24].

Yekta ve ark.'nın yaptıkları çalışmada diopsit kristalizasyonunun fritteki CaO+MgO oranının artması ile arttığını, ZnO eklenmesinin ise kristalizasyonu azalttığını ve artan ZnO miktarı ile yüzeyde yumuşama görüldüğünü vurgulamışlardır. Ayrıca MgO/CaO = 1 oranında kristalizasyon sonrası mikroyapıda yarı küresel diopsit taneleri ve iğnesel zirkon taneleri içermektedir. Numunelerin vickers ve mikro sertlikleri ise kristal fazın tipi ve miktarı gibi faktörlerin yanı sıra camsı fazın kompozisyonu ve sırın porozitesinin de etkili olduğu vurgulanmıştır [21].

2.1.4.3. Zirkon içerikli sırlar

Zirkon seramik endüstrisinde opklaştırma amacıyla kullanılan en yaygın hammaddelerden biridir [3]. Zirkon kristalleri yaklaşık olarak 1,96 kırınım indisine sahiptir. Böylece daha düşük kırınım indisine (1,5 - 1,70) sahip olan camlarda kırınım indisi farkından dolayı etkili bir biçimde kırınım yaratır [7,25].

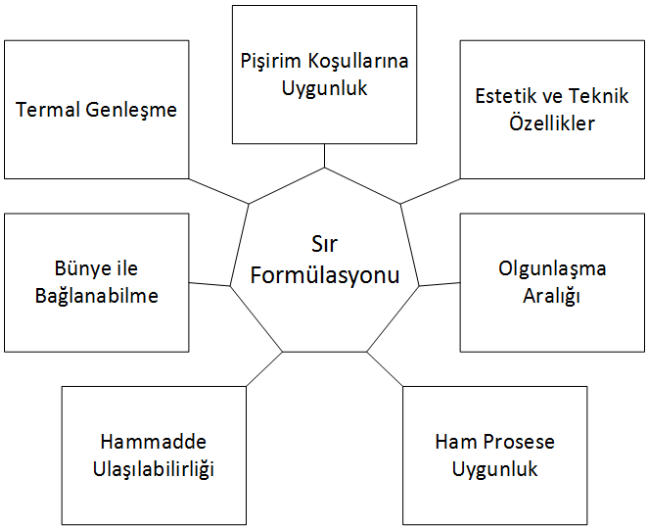
Zirkonun opasiteye olan etkisinde tane boyutunun da önemi büyüktür. Maksimum opaklık sağlaması için gereken optimum tane boyutu 400 nm civarındadır. Bu tane boyutuna ulaşmak için ya ileri düzeyde öğünme süresi gerekmekte ya da frit ya da camsı fazda krisalizasyonu sağlanmalıdır [3]. Yer karolarında genellikle ham olarak kullanılarak ergimeden yapısını korur [2]. Aynı zamanda sırlara zirkon ilavesi kimyasal direnci arttırarak, asit ve bazlara karşı sırları daha dirençli hale getirir.

Castilone ve Snyder'in zirkonun kristalizasyon davranışını inceledikleri çalışmada düşük miktarlardaki zirkon ilavesinde sırlarda çözünmüş zirkon kaldığını fakat daha yüksek oranlarda zirkon ilavesi ile bu çözünürlüğün görülmediğini böylece kabul edilebilir miktarda opasite için neden yüksek miktarda zirkon gerektiğini açıklamışlardır [26].

2.1.5. Sırların formülasyon parametreleri

Sır kompozisyonları oluşturulurken bazı parametrelerin göz önünde bulundurulması gerekmektedir (Şekil 2.9). Bu parametreler listelenecek olursa:

1. *Pişirim koşullarına uygunluk:* Uygun olgunlaşma aralığı pişirim sırasında bazı fiziksel dönüşüm ve kimyasal reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bu dönüşüm ve reaksiyonlar teknik özellikleri ve görünümü belirlemektedir. Olgunlaşma aralığı sadece porozite için değil aynı zamanda fiziksel dönüşümler ve reaksiyonlar için gerekli sıcaklık ve rejimleri kapsar. Bu sebeple viskozite, yüzey gerilimi ve sıvı faz pişirme rejimine uygun miktarda olmalıdır.



Şekil 2.9. *Sırların formülasyon parametreleri*
Kaynak: *[27]*

2. *Termal genleşme:* Bünye ve sır/engop termal genleşme uyumu nihai ürünün düzgünlüğü, karonun kalitesini belirleyen faktörlerden birisidir. Bu sebeple sırın termal genleşme katsayısı iyi kontrol edilmelidir [27]

Homojen bir fırın rejiminde sırın termal genleşme katsayısının yüksek olması sırın üzerinde çekme kuvveti yaratarak karonun konkav bir şekil almasına düşük olması ise basma kuvveti yaratarak konveks bir şekil almasına sebep olabilmektedir.

3. *Bünye ile bağlanabilme:* Pişirme esnasında sır ve engop bünye ile reaksiyona girerek bağlanmayı sağlayan bir ara yüzey oluşturmalıdır. Bu bağlanma çatlama ve kabuklanmayı engellemek için hayati önem taşır. Fakat bu reaksiyonun fazla olması da yüzey özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilir.

4. *Ham prosese uygunluk:* Ham proses esnasında stabil bir süspansiyon elde etmek çok önemlidir. Bu sebeple kompozisyon oluşturulurken kil ve kaolen gibi plastiklik sağlayıcı hammaddelerle plastik olmayan hammaddelerin dengesi iyi sağlanmalıdır. Ayrıca kompozisyondaki hammaddeler tamamen suda çözünmez olmalı ve çözünme ihtimali olan hammaddeler ise fritleştirilerek kompozisyona dahil edilmelidir.

5. *Estetik ve teknik özellikler:* Sırın yüzey (matlık, parlaklık, opaklık ve transparanlık) ve teknik özellikleri uygulama ve fırın rejiminden de etkilenebildiği gibi aynı zamanda fazlasıyla kompozisyona bağlıdır.

6. *Hammadde ulaşılabilirliği:* Hammaddelerin homojenliği, devamlılığı, kalitesi ve temin edilebilirliği esas alınmalıdır. Rekabet açısından kullanılan hammaddelerin maliyetleri de ön planda tutulmalıdır.

7. *Olgunlaşma aralığı:* Bünyede gaz açığa çıkaracak reaksiyonlar bitinceye kadar sır geçirgen olmalıdır. Aksi takdirde yüzeyde iğne deliği gibi problemler meydana gelebilir [27].

2.2. Engop

Engoplar seramik karolarda sır ve bünye arasına uygulanan ara malzemelerdir. Sır ve engop arasındaki temel fark sırlardaki camsı fazın fazlalığıdır. Engopların karolarda kullanım nedenleri; opaklık sağlayarak bünyenin rengini örtmek, bünye ve sır arasında fiziksel ve kimyasal dengeyi ayarlamak ve yüzey hatalarını minimize etmektir. Engoplar kil, kuvars, feldspat, zirkon ve frit gibi hammaddelerin kompozisyonda kullanılarak pişirilmesiyle oluşur [1,28].

Tarihte engopların kullanımları çok eski zamanlara dayanmaktadır. Neolitik çağlarda sırsız kırmızı beyaz ve siyah renklerde kaplamalara rastlamıştır. MÖ 2160-1788 yılları arasında Mısırlı çömlekçilere ait 0,5 ila 2,5 mm kalınlıklarına sahip engopların kullanıldığı görülmüştür [1].

Özellikle koyu renkteki bünyelerde kullanılan engoplarda yüksek miktarda beyazlık ve opaklık sırlama uygulaması için önem taşımaktadır. Bu özellikler engop kompozisyonunda zirkon ilavesi ile sağlanmaktadır. Zirkon sanayide engop ve sır kompozisyonlarında en çok kullanılan opaklık sağlayıcı hammaddelerden biridir [29].

Engoplarda bir başka dikkat edilecek husus da su emmedir. Su emmenin minimum olması su izi lekelerinin oluşumunu önlemek için hayati rol oynar. Su emmenin düşürülmesi, engobun tam olarak olgunlaşarak vitrifikasyonun sağlanması ve bunun sonucunda su emecek olan porların eleminasyonu ile olur [30].

2.3. Viskoz Akış Sinterlemesi

Vitrifikasyon, viskoz akış yardımı ile yeterli miktardaki sıvı fazın katı taneler arasındaki porları doldurmasına denir. Temel mekanizma, katı-gaz arasındaki yüzey enerjisinin sıvı fazın katının yüzeyini kaplaması ile yüzey enerjisini düşürmesi esasına dayanır. Proses sırasında sıvı faz oluşumu, çözünmesi ve kristalizasyonu gibi kimyasal, çekme ve deformasyon gibi ise fiziksel değişimler meydana gelir. Soğuma sonrasında katı taneleri bir arada tutan camsı fazdan oluşan mikro yapı elde edilir.

Viskoz akış sinterlemesinde yoğunlaşma 3 ana parametre tarafından kontrol edilir. Bunlar; tane boyutu, viskozite ve yüzey gerilimidir. Tane boyutunun sinterleme oranındaki etkisi çok fazladır. 10 mikronluk tane boyutu 1 mikro metreye düşerse sinterleme oranı 10 kat artar. Viskoz akış sinterlemesinde en önemli parametre ise camsı fazın viskozitesi ve viskoziteyi etkileyen faktörlerdir. Örneğin tipik bir SLS camı için 100ºC'lik bir değişim viskozitede 1000 kat bir değişime sebep olmaktadır. Viskozitedeki bu değişim aynı oranda yoğunlaşmayı etkiler. Viskozite ayrıca camsı fazın kompozisyonuna bağlı olduğundan kompozisyonun değişimi ile yoğunlaşma kontrol edilebilir. Yüzey gerilimi camsı fazın yüzey geriliminin azalmasıyla da sinterleme hızı artabilir [11,31].

Tane boyutu ve viskozite oranı ise viskoz akış sinterlemesinde özellikle bünyelerde deformasyon açısından önemlidir. Sırlar bünyenin üzerine uygulandığını için bu durum deformasyon açısından sorun oluşturmamaktadır.

2.4. Dekorlama

Sırlı seramik karolar, düz beyaz, düz renkli ve estetik açıdan daha çekici hale getirilmesi için dekorlanmış olarak üretilebilirler. Dekorlama sırasında desen pişmiş bir yüzeye uygulanabildiği gibi, ham bir yüzeye de uygulanabilmektedir. Desenin sır katmanındaki pozisyonuna göre üç farklı şekilde gruplandırılabilir.

1. Sır altı dekor
2. Sır üstü dekor
3. Sır içi dekor

Sır altı dekorlarda desen direk bünye üzerine uygulanabildiği gibi bünyelerin renkli olması durumunda engop veya opak bir sır üzerine de uygulanabilir. Bu uygulama sonrasın desenin daha parlak görünmesi ve aşınmaya maruz kalmaması için üzerine transparan bir sır uygulanır.

Sır üstü dekorlarda desen ürüne bağlı olarak pişmiş veya ham karo üzerine uygulanabilmektedir. Sır üstü dekorlarda temel sorun yüzeyde kalan dekorun zaman içerisinde kimyasal veya fiziksel olarak aşınmasıdır.

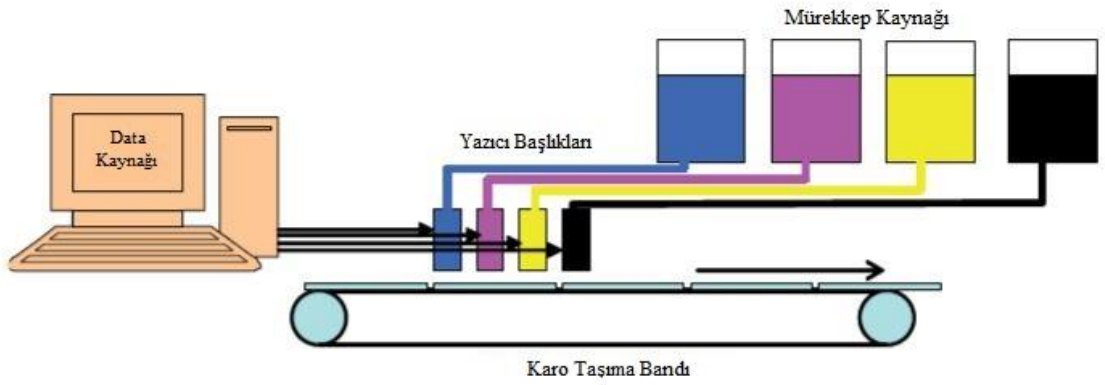
Sır içi dekorlar sır üzerine uygulanan dekorun sıcaklık veya kompozisyona bağlı olarak sırın yumuşaması ile gerçekleşir. Bu sayede renk veren pigmentlerin sırın içerisine çözünmeden girmesi sağlanır. Sırın içine gömülen dekor dış etkenlere karşı da korunmuş olmaktadır.

Seramik kaplama malzemeleri değişik tekniklerle dekorlanmaktadır. Özellikle düz yapılı karolara uygulanan dekorlama çeşitleri çok fazladır. Elek baskı, damga baskı, rotokolor vb. bu baskı yöntemlerinden bazılarıdır [2]. Özellikle günümüzde hızla yaygınlaşan bir baskı çeşidi ise bu yöntemlerden tamamen farklı bir prensibe dayalı olan dijital baskıdır.

2.4.1. Dijital (İnk-jet) dekorlama

Gelenekse seramik baskı prosesi genel olarak kağıt ve tekstil baskısına benze şekilde gelişmiştir. Elek ve tambur baskılara göre ink-jet baskı daha farklı bir prosestir. İnk-jet baskı mürekkebin dijital kontrol altında oluşturulup yüzeye bırakılması esasına dayanır. Bu metod ev ve ofislerde kullandığımız ink-jet yazıcılarla aynı prensipde çalışmaktadır.

İnk-jet baskı taşıma bandı üzerinde bulunan yazıcı yardımıyla gerçekleştirilir. Karo üzerine uygulanmak istenen desen ilk olarak bilgisayara yüklenir. Bilgisayar kontrolünde yazıcıya aktarılan veri yazıcı başlıklarında bulunan püskürtücülerle desenin renklerini oluşturacak şekilde karo üzerine bırakılır. Şekil 2.10'da ink-jet baskı yönteminin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 2.10. *Ham karo üzerine ink-jet baskı uygulamasının şematik gösterimi*
Kaynak: *[32]*

Geleneksel dekorlama yöntemlerine göre ink-jet baskının avantajları oldukça fazladır. Bu avantajlar şu şekilde sıralanabilir;

- Dijital baskıda her karo farklı şekilde dekorlanabilir. Bu şekilde farklı desenler birbirlerini tekrar etmeyen şekilde basılır. Bu durum prosese esneklik sağlar.
- Farklı şekillerdeki karolar isteğe göre sıralı veya birlikte basılabilirler.

- İnk-jet yazıcılar yüksek görüntü kalitesi sağlarlar.
- Yeni karo üretiminde prototip üretimi süresini ve genel proses süresini azaltır.
- Tasarımlarda kişiye özel ürünlerin yapımına olanak sağlar.
- Tasarımların dijital veri olarak saklanması maliyeti düşürür.
- Büyük desenlerin karo üzerine parça parça basılmasıyla duvardan duvara tek ve devamlı bir desen oluşturmayı mümkün kılar.
- Elek ve tambur değişimi olmayacağından desenler arası geçiş yapmak zaman almaz.
- Aynı desen kolayca farklı ebatlardaki karolara basılabilir.
- Diğer baskı türlerine göre daha az mürekkep harcarlar [32].

Seramik karo üretiminde ink-jet dekorasyonda sır formülasyonları oldukça önemlidir. Oldukça ince tane boyutlarına sahip olan ink-jet pigmentleri pişirim prosesi sırasında sır içerisinde dağılma ve ergime gösterebilirler. Bu sebeple sır formülasyonları daha iyi görüntü sağlanabilmesi için renk ve çözünürlük bakımından hayati rol oynar [33]. Ayrıca diğer dekorlama tekniklerine göre ink-jet dekorlamada daha az miktarda kullanılan pigmentlerin renki bünyelerde kullanımı renk açısından problem yaratabilmektedir. Bu sebeple ink-jet dekorlamanın bünyeden gelen renklerin eleminasyonu açısından oldukça örtücü bir tabaka üzerine uygulanması gerekmektedir.

3. AMAÇ

Bu çalışmanın amacı; engop kullanılmadan ink-jet baskılı karo üretiminde kullanılacak yüksek örtücülüğe sahip, ürün türüne göre farklı parlaklıklarda, saten-mat görünümde, mevcut pişirim koşullarına uygun sır kompozisyonlarının geliştirilmesidir. Bu sayede engoplama ve sırlama işlemleri tek bir uygulamaya düşürülerek prosesin yalınlaşması sağlanacaktır.

Bu amaç doğrultusunda öncelikle ithal edilen sırların karakterizasyonu ile mikroyapı, yüzey özellikleri ve morfolojileri incelenmiştir. Sonrasında karakterize edilen kompozisyonlar ile benzer ve farklı mikroyapılarda kompozisyon sistemleri tasarlanmıştır. Tasarlanan sistemlerde kristal ve camsı faz miktarlarının kompozisyona bağlı kontrolü sağlanarak mikroyapıları, yüzey özellikleri ve yüzey morfolojileri incelenmiştir. Bu sayede farklı ürün ve pişirim koşullarına uygun engopsuz sır kompozisyonları oluşturulması amaçlanmaktadır.

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Hammaddeler

Kullanılan hammaddeler ve fritler Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Hammaddelerin kimyasal analizleri Çizelge 4.1'de fritlerin üretici firma tarafından verilen oksit oranları, ısı mikroskobu analizleri ve lineer termal genleşme katsayıları Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. *Numune hazırlamada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri*

	Vollas -tonit	Kaolen	Kaolen -2	Zirkon	Kuvars	Feldspat 637	Talk	Kil	Çinko Oksit
K.K.	1,52	12,03	11,55	0,33	0,30	0,27	5,12	8,13	-
SiO_2	51,85	48,34	48,51	33,29	98,80	68,59	60,84	60,63	-
Al_2O_3	0,36	36,13	35,95	1,74	0,62	20,29	0,78	26,19	-
TiO_2	0,12	0,17	0,12	0,34	0,01	0,12	0,13	1,55	-
Fe_2O_3	0,15	0,80	0,88	0,07	0,14	-	0,76	0,88	0,06
CaO	45,18	0,07	0,06	-	0,07	0,39	0,21	0,25	-
MgO	0,61	0,31	0,33	-	0,02	0,09	32,11	0,30	-
Na_2O	0,06	0,06	0,06	-	0,06	10,19	0,07	0,15	-
K_2O	0,08	1,91	2,38	-	0,04	0,14	0,01	1,75	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	99,60
B_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO_2	-	-	-	63,64	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Çizelge 4.2. *Numune hazırlamada kullanılan fritlerin oksit aralıkları.*

	$RO+R_2O$	BaO	ZnO	B_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	ZrO_2
Frit 1	22-23	0-5	-	>5	2-4	50-60	-
Frit 2	27-28	-	-	>5	8-10	40-50	-
Frit 3	32-33	-	-	*	16-18	40-50	-
Frit 4	31-32	-	3-5	<5	-	50-60	5-10

*Bilgi bulunmamaktadır.

Çizelge 4.3. *Kullanılan fritlerin ısı mikraokobu ve termal genleşme değerleri.*

	Sinterleme Sıcaklığı(ºC)	Deformasyon Sıcaklığı(ºC)	Küre Sıcaklığı(ºC)	Ergime Sıcaklığı(ºC)	Akma Sıcaklığı(ºC)	$\alpha_{25\text{-}400}$ (10^{-7} 1/ºC)
Frit 1	675	697	764	874	974	105
Frit 2	631	661	732	836	944	96
Frit 3	930	1286	1294	1301	1329	89
Frit 4	908	1262	1266	1278	1301	66

4.2. Numune Hazırlama

500 gram üzerinden tartımları yapılan kompozisyonlar %0,15 CMC, %0,2 STPP, ve %36 su girilip 45µm'lik elek bakiyeleri %0-0,5 olacak şekilde yaklaşık yarım saat gabrielli marka değirmenlerde öğütülmüştür. Öğütme işlemi sonrasında 500µm'lik eleklerden geçirilen çamur yoğunluğu 1710 gr/L olacak şekilde piknometre yardımıyla ayarlanarak ragle ile ham karo üstüne uygulanmıştır. Numuneler Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik A.Ş. fabrikasında A serisi çalışmalarında tepe sıcaklığı 1180 °C, B serisinde ise 1190 °C olan 50 dakika süresindeki fırınlarda pişirilmiştir. Şekil 4.1'de numune hazırlama adımları gösterilmektedir.



Şekil 4.1. *Numune hazırlama adımları*

4.3. Mikroyapı Analizleri

XRD analizleri Rigaku marka Miniflex 600 model XRD cihazında, karo üzerine uygulanan sırlara gerçekleştirilmiştir. 40kV 15mA'de, 2°/dk tarama hızında, tarama aralığı ise 2Θ, 10°-70°'dir.

4.4. Mineralojik Analizler

SEM analizlerinde ZEISS EVO 50 EP ve PHENOM PRO marka cihazlar kullanılmıştır. Kesitten yapılacak analizler için kesilen numuneler 20 ml reçine, 1 ml hızlandırıcı ve 1 ml sertleştiriciyle soğuk kalıba alınmıştır. Soğuk kalıba alınan numuneler STRUERS (Tegrapol-25) marka otomatik parlatma cihazında farklı keçe solüsyonlarda parlatılmıştır. Dağlama işlemi için % 13'lük hidroflorik asit çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltide 40 saniye bekletilmiştir.

Numunelerin inceleme esnasında şarjlanmasını önlemek amacıyla 20 saniye boyunca Au-Pd kaplama yapılmıştır. EVO markalı taramalı elektron mikroskobunda ikincil elektron görüntüleri için 10kV, geri yansımalı elektron görüntüleri için ise 20kV hızlandırma voltajı uygulanmıştır. Phenom markalı elektron mikroskobunda topografik geri yansımalı elektron görüntülerinde 5kV diğer görüntülerde ise 15kV hızlandırma voltajı kullanılmıştır.

4.5. Kimyasal Analizler

Öğütülüp 63µm'lik eleklerden geçirilen hammaddeler, XRF için numune hazırlanması amacıyla 0,7 gram hammadde için 7 gram lityumtetraborat ile karıştırılarak 1000°C'in üzerinde ergitme sağlanmış ve numuneler cam olarak dökülmüştür. Analizler Rigaku marka ZSX Primus model cihazda gerçekleştirilmiştir.

4.6. Termal Analizler

Lineer termal genleşme katsayısının belirlenebilmesi amacıyla hazırlanan çamur, 90°C'deki etüvde 1 gün süresince kurutulmuş ardından otomatik havanda öğütülerek 1mm'lik eleklerden geçirilmiştir. Eleklerden geçirme işlemi sonrasında sprey yardımıyla %6'lık nem verilmiştir. Nem verilen numunelerin homojen karıştırılması sonrasında 1mm'lik elekten geçirilerek 65 gram numune 5,5 cm x 11 cm'lik preslerde 105 barda basılmıştır. Dilatometre numuneleri ragle numuneleri ile aynı fırınlarda pişirilmiştir. Pişmiş numuneler 0,5 cm x 0,5 cm x 4,5 cm ebatlarında dilatometre için şekillendirilmiştir. Netzsch marka DIL 402 PC model dilatometrede maksimum 700°C'ye 10°C/dk'lık hızla çıkılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.

4.7. Optik Analizler

Optik analizler Kaleseramik Ar-Ge merkezinde bulunan cihazlarda gerçekleştirilmiştir. Renk ölçümlerinde X-Rite, 60º parlaklık ölçümlerinde ise Mahr markalı cihaz kullanılmıştır.

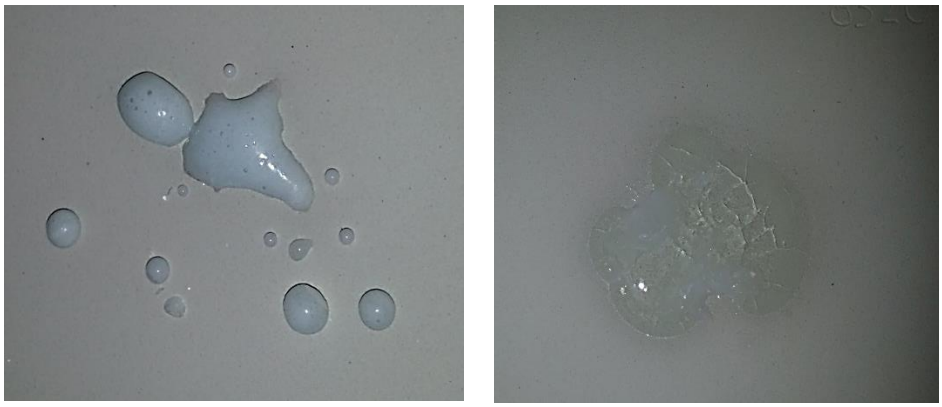
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Muadil Ürünlerin Karakterizasyon Çalışmaları

5.1.1. 1A ve 1B numunelerine ait çalışmalar

Çalışmalarda öncellikle toz halinde karışım halinde bulunan 1A ve 1B kompozisyonlarının farklı bölgelerinden numuneler alınmış ve içerdiği frit elek yardımıyla ayrılmıştır. Ayırma sonrası frit miktarı genel olarak %10'un altındadır. Ayrılan fritler karo üzerin serpilerek pişirilmiştir (Şekil 5.1). 1A friti opak bir davranış gösterirken 1B friti ise transparan bir özellik göstermektedir. Ayrıca 1A friti 1B fritine göre daha az yayılma dikkati çekerken bu durumun fritin deformasyon, ergime ve akma gibi termal davranışlarının daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

1A-Frit 1B-Frit



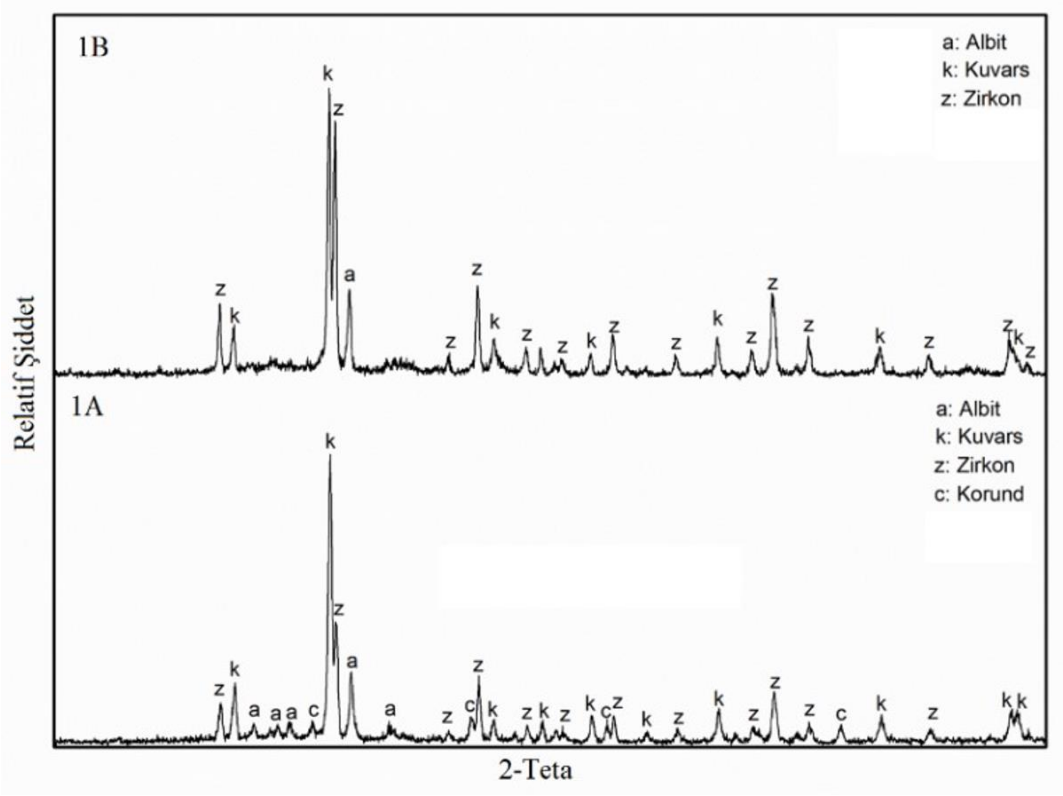
Şekil 5.1. *1A ve 1B numunelerine ait fritlerin pişmiş örnekleri*

XRD paternlerinden elde edilen fazlar incelendiğinde (Çizelge 5.1) 1A kompozisyonu 1B kompozisyonundan farklı olarak korund içerirken 1B kompozisyonu ZnO, mikroklin ve nefelin gibi hammaddeleri içermektedir. Genel olarak kompozisyonu oluşturan hammaddelere bakılacak olunursa, 1A kompozisyonu korund ve opak frit kullanımına karşı 1B kompozsiyonunda ZnO, nefelin ve transparan frit kullanımım ile daha pürüzsüz bir yüzey hedeflendiği düşünülmektedir, ancak bu hammaddelerin reçete içindeki miktarlarıda bu hedef için önemli bir yere sahiptir.

Çizelge 5.1. *1A ve 1B kompozisyonlarına ait fazlar.*

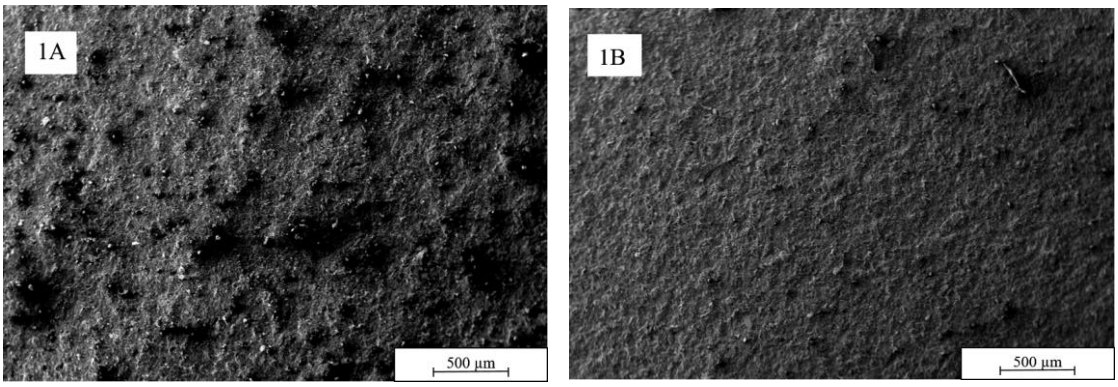
1A	1B
Kaolinit	Kaolinit
Kuvars	Kuvars
Zirkon	Zirkon
Albit	Albit, Mikroklin, Nefelin
Korund	Çinko oksit

Çalışmalarda 1A ve 1B kompozisyonlarının karo üzerinde pişirilmiş hallerine XRD analizleri uygulanmıştır (Şekil 5.2) . XRD paternlerinde albit, kuvars, zirkon ve camsı faz ortak olarak bulunurken, 1B kompozisyonunda yüksek refrakerik karaktere sahip korund bulunmaktadır. Ergime sıcaklıkları yüksek olan kuvars, zirkon ve korundun ergimeden kompozisyonlarda bulunması beklenirken, albitin bulunması kompozisyonların fırın rejimleri için uygun olmayabileceği düşüncesini oluşturmaktadır.



Şekil 5.2. *Pişmiş 1A ve 1B numunelerine ait XRD paternleri.*

Çalışmalarda yüzey farklılıklarını incelemek amacıyla yüzeyden SEM görüntüleri (Şekil 5.3) alınmıştır. Görüntülerde 1B numunesinin yüzeyinin 1A numunesine göre daha yumuşak olduğu görülmektedir. Ayrıca 1A numunesi 2,8 (60º) parlaklık ve 92,24 beyazlığa sahipken, 1B numunesi ise 2,9 (60º) parlaklık 89,72 beyazlığa sahiptir.



Şekil 5.3. *1A ve 1B numunelerine ait yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüleri.*

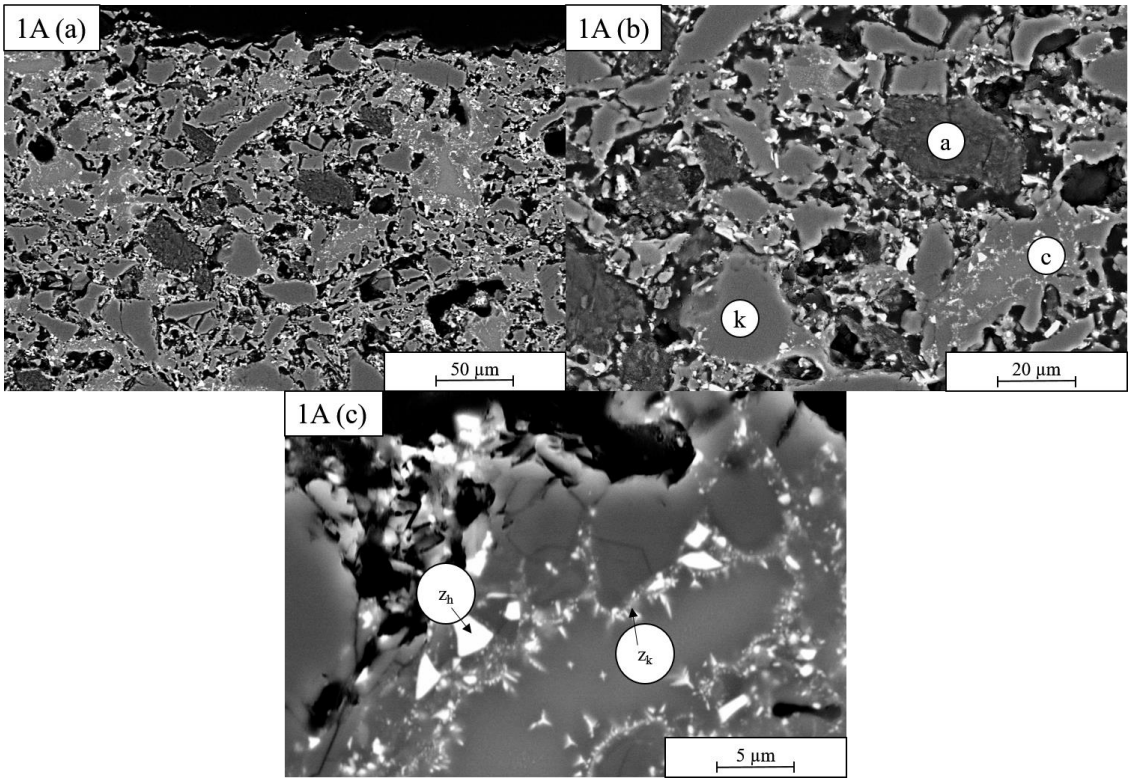
Kompozisyonları oluşturan fazlar ve Çizelge 5.2'de bulunan yüzeyden alınan EDX sonuçları, yüzey morfolojisi ile karşılaştırıldığında 1A kompozisyonunu içerdiği korundun ve buna karşın 1B kompozisyonunda ZnO bulunması 1A kompozisyonunun yüzeyini daha pürüzlü olmasını sağladığını düşünülmektedir. Çünkü EDX sonuçları fritlerin miktarlarının az olmasından dolayı temel olarak hammadde değişimi ile oluşmaktadır.

Çizelge 5.2. *1A ve 1B numunelerine ait yüzeyden alınmış EDX analizi.*

(ağırlıkça %)	1A	1B
SiO_2	57,63	60,74
Al_2O_3	26,78	19,46
ZrO_2	9,65	9,78
Na_2O	3,48	3,84
K_2O	1,34	2,53
ZnO	-	2,34
CaO	1,11	1,16
MgO	-	0,14

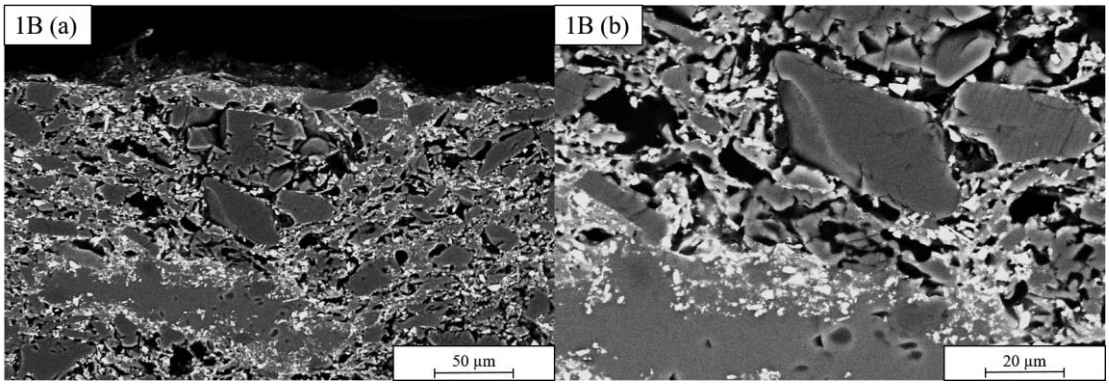
Şekil 5.4 (a) da bulunan 1A numunesine ait kesitten geri yansımalı elektron görüntüsü incelendiğinde numunenin tam olarak sinterleşmeyerek yoğun bir porozitenin bulunduğu siyah bölgelerden anlaşılmaktadır. Aynı zamanda numunelerin üzerine su dökülmesi ile yapılan testlerde numunelerin su emdiği gözlemlenmiştir. Şekil 5.4 (b)'de ise hammaddelerin bulundurduğu elementlerin atom ağırlıkları dikkate alındığında koyu renkli bölgelerin albit (a), albite göre biraz daha açık renkteki bölgelerin kuvars (k), kuvarstan daha açık bölgelerin camsı faz (c) ve beyaz bölgelerin ise zirkona ait olduğu düşünülmektedir. Şekil 5.4 (c)'de ise iri beyaz bölgeler ham zirkona (z_h) ait iken daha

ince görünen taneler fritten kristalleşen zirkona (z_k) aittir. 1A numunesinin beyazlık değerleri düşünüldüğünde kompozisyonunun tam olarak sinterleşmemesi de opaklığı arttıran bir durumdur. Mikroyapıda por bulunması, kırınım indisi farklı hava-cam yüzeyleri oluşturarak beyazlığı arttırır.



Şekil 5.4. *1A Numunesine ait farklı büyütmelerdeki kesitten alınmış geri yansımalı elektron görüntüleri.*

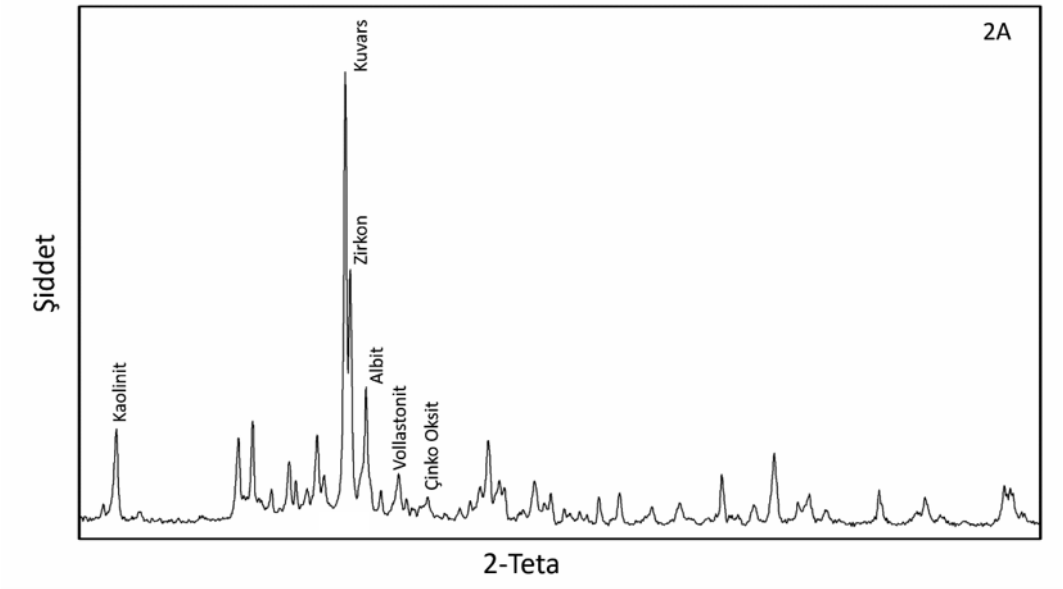
Şekil 5.5 (a)'da bulunan 1B numunesine ait kesitten geri yansımalı elektron görüntüsü incelendiğinde 1A numunesindeki gibi numunenin tam olarak sinterleşmeyerek yoğun bir poroziteye sahip olduğu görülmektedir. Şekil 5.5 (b)'de ise fritin zirkon içermemesinden dolayı beklendiği üzere ham zirkon taneleri bulunmaktadır.



Şekil 5.5. *1B Numunesine ait farklı büyütmelerdeki kesitten alınmış geri yansımalı elektron görüntüleri.*

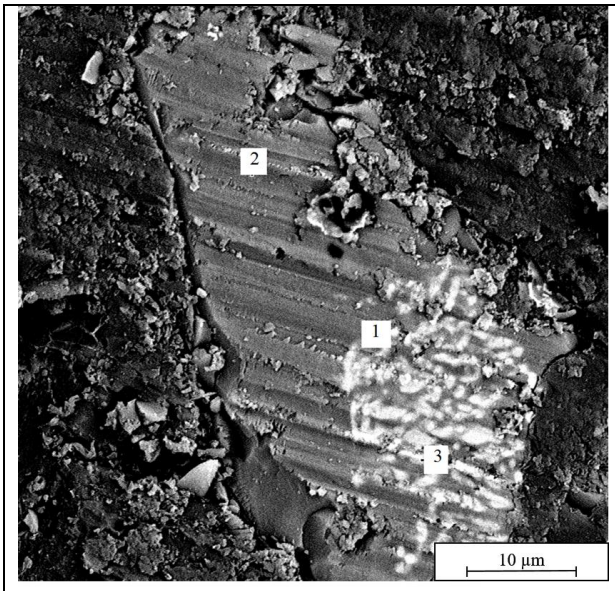
5.1.2. 2A numunesine ait karakterizasyon çalışmaları

Çalışmalara ilk olarak ham karışım halinde bulunan 2A numunesine içerdiği frit kompozisyonu ve karışımı oluşturan hammaddeleri tespit etmek adına çalışmalar gerçekleştirilmiştir. İlk olarak karışımdan homojen bir şekilde numune alınıp XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Kristallere ait maksimum piklerin işaretlendiği XRD analizi Şekil 5.6'de yer almaktadır. Yapılan analiz sonucunda kompozisyonda kaolinit, kuvars, zirkon, albit, vollastonit, çinko oksit ve bir miktar amorfluğa rastlanmıştır



Şekil 5.6. *Ham 2A Kompozisyonuna ait XRD paterni.*

Frit kompozisyonunu analiz etmek için EDX analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.7). Frit analizinde dikkat çeken önemli unsurlardan biri fritin içerdiği yüksek miktardaki Na_2O'dur. Ayrıca genel kompozisyon itibari ile fritin düşük ergime ve yumuşama noktasına sahip olması beklenir. Ayrıca fritte bulunan beyaz bölgelerde ise zirkon kristalleri olduğu EDX sonuçlarıyla saptanmıştır.



Ağırlıkça %	1	2	3
SiO_2	49,16	53,29	26,44
Al_2O_3	15,01	17,56	4,76
Na_2O	18,12	17,71	11,22
K_2O	2,61	2,84	0,00
CaO	2,83	3,99	0,00
MgO	1,93	2,27	0,00
ZrO_2	10,35	2,34	57,58

Şekil 5.7. *2A numunesinin içerdiği frite uygulanan EDX analizi.*

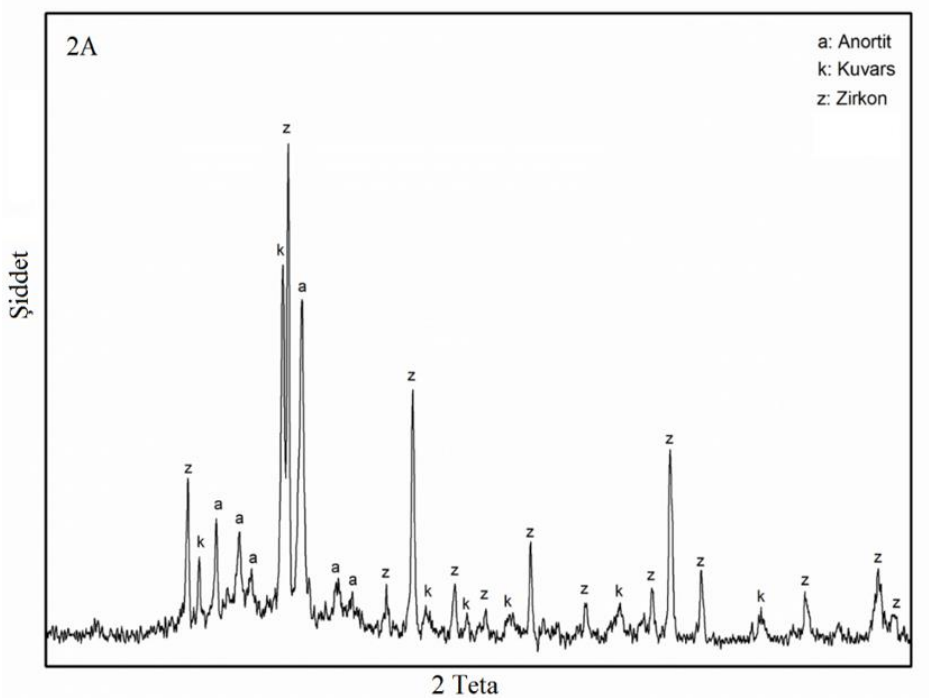
Çizelge 5.3'de bulunan 2A numunesine ait EDX sonuçları incelendiğinde, en belirgin farklılığın CaO miktarında görülmektedir. 2B numunesinden fritte de bir miktar CaO bulunmaktadır fakat bu miktar genel kompozisyondaki CaO miktarını karşılamak için çok azdır. Bu CaO miktarı vollastonit ilavesi ile sağlanmaktadır. 1A ve 1B kompozisyonları daha yüksek miktarda SiO_2 içerirken, Al_2O_3 miktarı 1B kompozisyonu ile benzer miktarlarda ve R_2O toplamı diğer iki kompozisyona göre daha yüksektir. Bütün kompozisyonlarda ise ZrO_2 miktarları ise hemen hemen aynıdır.

Çizelge 5.3. *2A numunesine ait kimyasal analiz.*

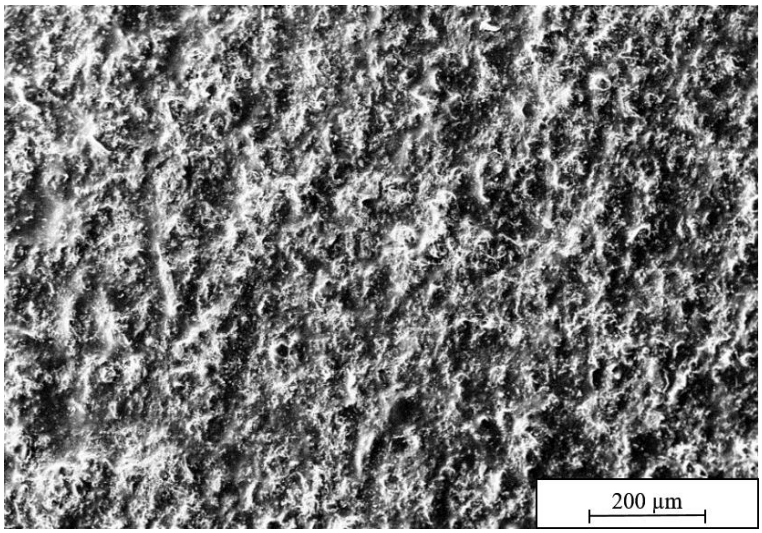
Oksitler	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	ZnO	ZrO_2
(ağırlıkça %)	52,46	19,48	7,12	0,56	4,85	2,46	3,38	9,69

Pişmiş karo üzerine uygulanan XRD analizleri Şekil 5.8'de yer almaktadır. Pişmiş numunede 1A ve 1B numunelerinde olduğu gibi zirkon, kuvars ve camsı faz bulunurken 2B numunesinde farklı olarak anortit fazı da bulunmaktadır. Anortit fazının vollastonitte bulunan CaO ile kaolinitin reaksiyonu sonucunda oluştuğu düşünülmektedir.

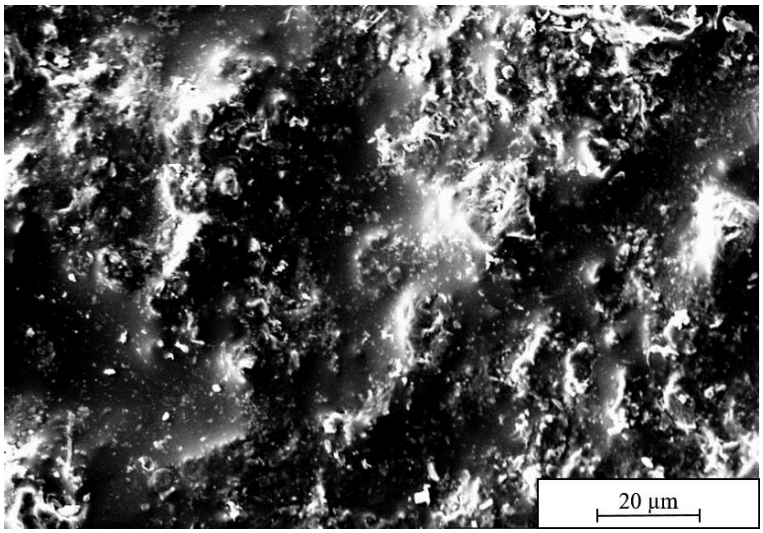
Karo yüzeyinden alınan Şekil 5.9'da bulunan ikincil elektron görüntüsü incelendiğinde yüzey pürüzlülüğünün 1A numunesinden daha az 1B numunesine göre ise benzer olduğu görülmektedir. Ancak 1A ve 1B kompozisyonlarının elek bakiyelerinin aynı olduğu bilinmesine rağmen 2A kompozisyonunun elek bakiyesi bilgisi bulunamamaktadır. Yüzey pürüzlülüğü kompozisyona bağlı olduğu gibi aynı zamanda tane boyutuna da bağlı olduğundan kompozisyona bağlı yorum yapılması mümkün değildir.



Şekil 5.8. *Pişmiş 2A numunesine ait XRD analizi.*

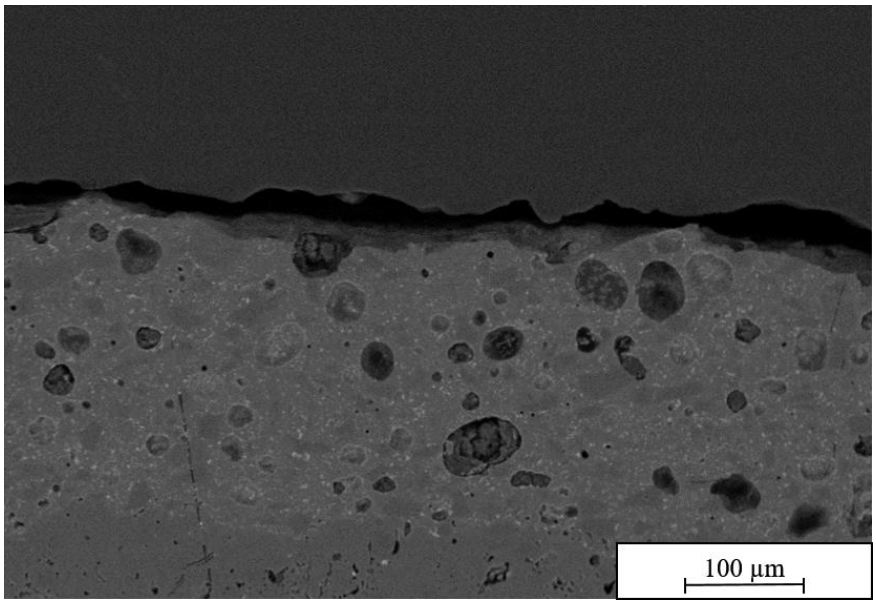


Şekil 5.9. *2A numunesine ait yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü.*

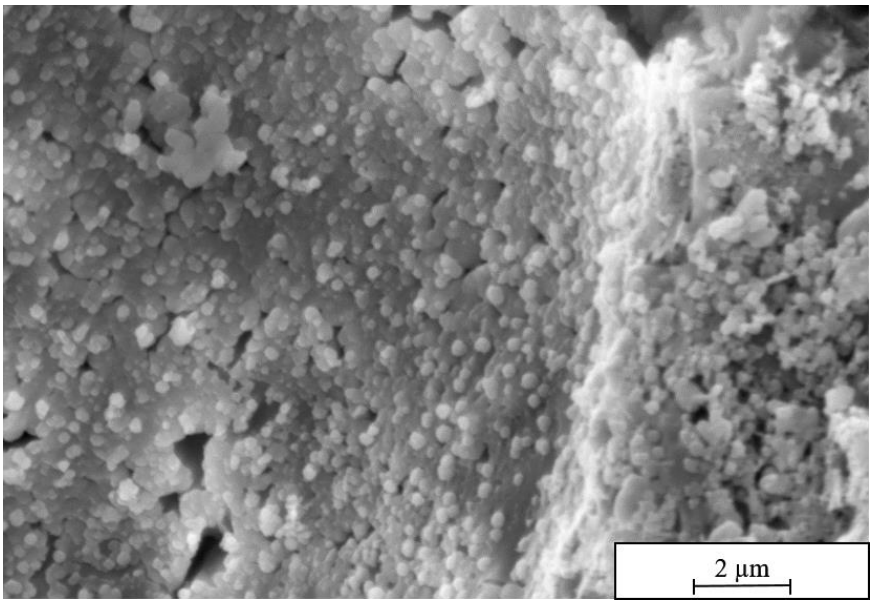


Şekil 5.10. *2A numunesine ait yüzeyden alınan yüksek büyütmedeki ikincil elektron görüntüsü.*

Kesitten yapılan SEM çalışmalarında 2A numunesinin 1A ve 1B numunelerine göre daha iyi sinterleştiği görülmektedir (Şekil 5.11). Koyu bölgeler kuvars kristallerine aitken beyaz olan bölgelerde camsı fazın içerisinde dağılmış olan ham zirkon taneleri bulunmaktadır. Ayrıca kırık yüzeye yapılan dağlama işlemi sonrasında alınan ikincil elektron görüntüsünde küresel anortit taneleri görülmektedir (Şekil 5.12).

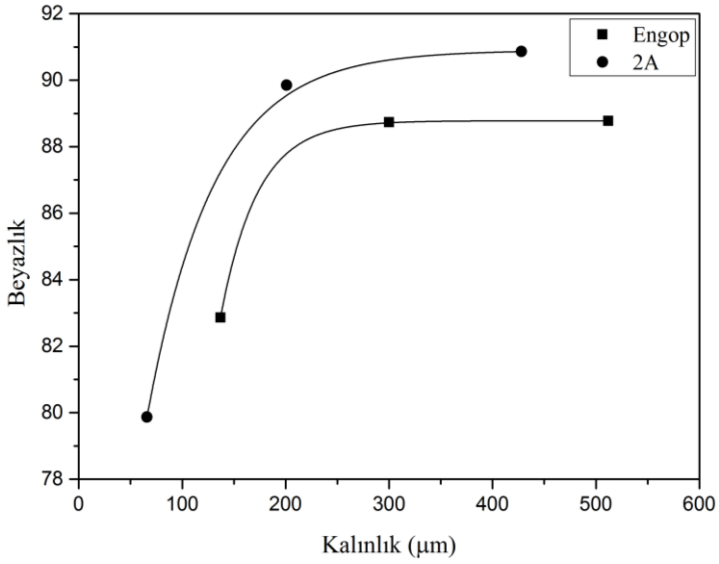


Şekil 5.11. *Pişirilmiş 2A numunesine ait kesitten geri yansımalı elektron görüntüsü.*



Şekil 5.12. *Pişirilmiş 2A numunesine ait dağlanmış kırık yüzeyden alınan ikincil elektron görüntüsü.*

2A ve Üretimde kullanılan engobun farklı kalınlıklarda karo üzerine uygulanarak elde edilen numunelerin, kalınlıklarına karşılık gelen beyazlık değerleri ölçülerek oluşturulan grafik Şekil 5.13'de bulunmaktadır. Uygun eğri modeli üstel fonksiyon olarak belirlenmiştir. 2A kompozisyonu engoba göre daha yüksek örtücülük göstermektedir.



Şekil 5.13. *Engop ve 2A numunesine ait kalınlığa bağlı örtücülük eğrileri.*

5.1.3. Muadil ürünlerin karakterizasyon sonuçlarının yorumlanması

1A ve 1B numunelerinde iki farklı yüzey özelliklerinde kompozisyon bulunmaktadır. Bu farklılığın temel sebebinin 1A numunesinde korund bulunurken diğer kompozisyonun ZnO içermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca kullanılan fritlerin termal davranışları da bu durumu etkilemektedir. Bu kompozisyonların endüstriyel fırınlarda pişirimi sonrasın kompozisyonların yeterince iyi sinterleşmeyerek fırın rejimlerine uygun olmadığı görülmüştür. Numunelerin matlığının ise ergimeyen hammaddelerin yüzeyde oluşturduğu pürüzlülükten kaynaklanmaktadır.

2A numunesi yüzey pürüzlülüğü olarak 1B numunesine benzer bir özellik gösterirken yüzeyinde 1B'den farklı olarak bir miktar camsı fazda bulunmaktadır. Bu camsı fazın numuneler arasındaki parlaklık farkını oluşturduğu düşünülmektedir. 2A numunesinde genel olarak matlığın anortit kristalizasyonu ile sağlandığı anortit kristalizasyonun ise kaolinit ile vollastonitin reaksiyonu sonucu gerçekleştiği düşünülmektedir. 2A kompozisyonu diğer kompozisyonlara göre oldukça sinter bir yapıda olup fırın rejimleri için uygundur. Bu yoğun yapının düşük akma noktasına sahip olduğu düşünülen fritin viskoz akış sinterlenmesi ile taneler arası boşlukları doldurmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Her üç kompozisyon için opaklaşma mekanizması zirkon ilavesi ile sağlanmaktadır. 1A kompozisyonu diğer kompozisyonlardan farklı olarak bulundurduğu

fritte zirkon kristalizasyonu görülmüştür. Bunun yanında 1A ve 1B kompozisyonlarının yoğun poroziteye sahip olması opaklığa katkı sağlamaktadır.

Kompozisyonlarda bulunan kuvars yüksek termal genleşme katsayısı ile kompozisyonunu termal genleşmesini arttırırken camsı faza yakın kırınım indisinden dolayı opaklaşma sağlamamaktadır. Bu sebeple termal genleşmenin kontrolünü sağladığı düşünülmektedir.

5.2. A Serisi Çalışmaları

A serisi kompozisyonları karakterizasyon çalışmalarından yola çıkarak kompozisyonları oluşturan hammadde ve fritlerdeki miktarsal değişimlerin yüzey özellikleri ve mikroyapıya etkilerinin incelendiği çalışmalardır. Bu çalışmalarda kuvars, zirkon ve çinko oksit miktarları sabit tutulmuş olup, frit, feldspat, vollastonit ve kaolen miktarları ile farklı frit çeşitleri değişken olarak incelenmiştir. Böylece ön kompozisyonlar hazırlanması amaçlanmıştır.

Çizelge 5.4'de bulunan kompozisyonlarda yüzeylerde kaynama olduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple renk ve parlaklık ölçümleri yapılamamıştır.

Çizelge 5.4. *A1-A4 arası kompozisyonlar.*

Reçeteler (ağırlıkça %)	A1	A2	A3	A4
Kuvars	18	18	18	18
Feldspat	15	15	15	15
Frit-1	23	23	23	20
Vollastonit	7	7	7	7
Çinko Oksit	2	2	2	2
Frit-2	-	-	-	3
Kaolen-2	25	10	-	-
Kil	-	15	15	15
Kaolen	-	-	10	10
Zirkon	10	10	10	10

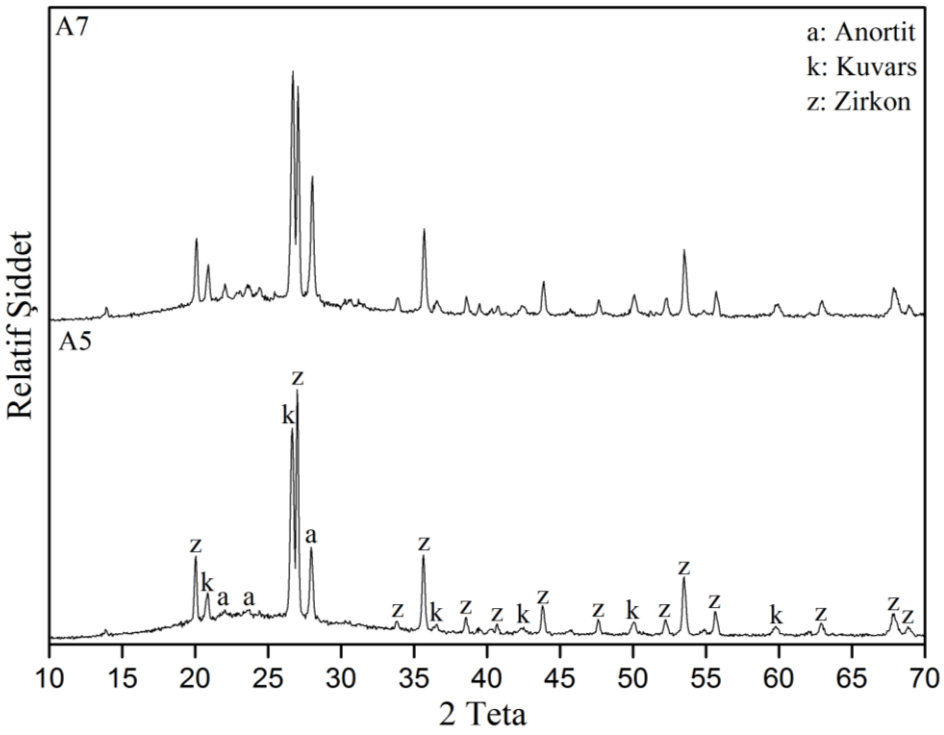
Çizelge 5.5'de A5 ve A7 arasında bulunan kompozisyonlarda bu kaynama miktarını azaltmak amacıyla frit miktarı azaltılarak feldspat miktarı arttırılmış, aynı zamanda kompozisyonlardan kil çıkartılmıştır. Fritin yerine feldspat eklenmesi kaynama problemini gidermiş, aynı zamanda azalan frit miktarına karşılık artan feldspat miktarı parlaklığı da azaltarak daha mat bir görüntü sağlamıştır. Feldspatların düşük yumuşama

noktasına sahip sır kompozisyonlarında sırın yumuşama noktasını düşürdüğü bilinmektedir [1]. Bu durumda parlaklığın azalması iki şekilde açıklanabilir. Bunlardan ilki sırın yumuşama noktasının artarak yüzeyde yayılmanın azalmasına bağlı matlaşma, diğeri ise camsı fazın kompozisyonunun kristallerin çözünmesini azaltacak şekilde modifikasyonu ve böylece camsı fazın miktarının azalarak matlığın artmasıdır.

Çizelge 5.5. *A5-A7 arası kompozisyonlar ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri.*

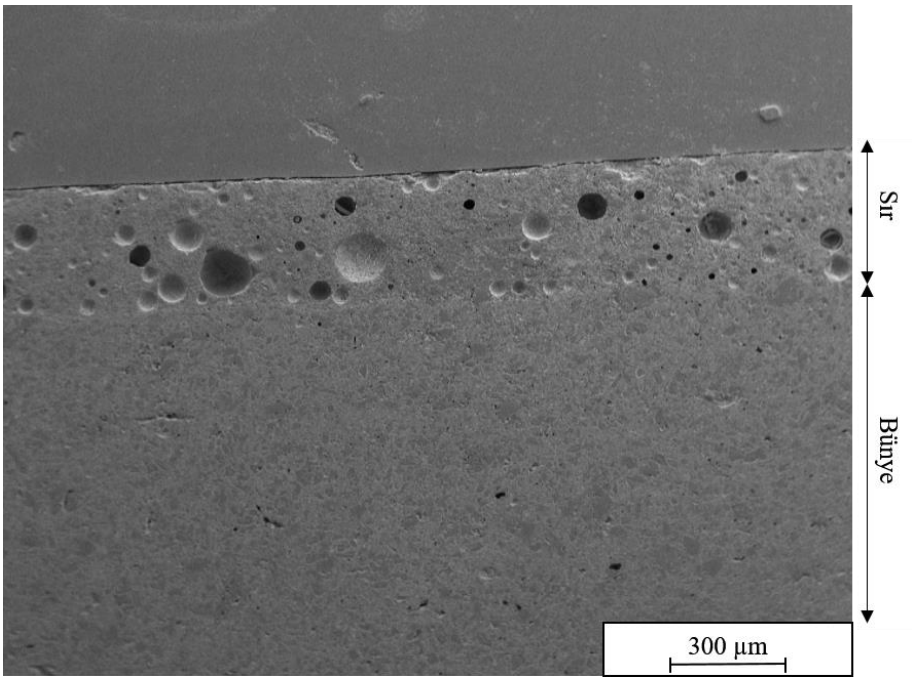
Reçeteler (ağırlıkça %)	A5	A6	A7
Kuvars	18	18	18
Feldspat	18	20	23
Frit-1	20	18	15
Vollastonit	7	7	7
Çinko Oksit	2	2	2
Kaolen	25	25	25
Zirkon	10	10	10
L	87,59	88,01	87,04
A	-0,46	-0,44	-0,37
B	1,4	1,62	1,99
Parlaklık (60º)	31,1	20,4	9,9

Şekil 5.14'de A5 ve A7 numunelerine ait karşılaştırmalı XRD paternleri incelendiğinde kompozisyonları oluşturan fazların anortit, kuvars, zirkon ve camsı faz olduğu görülmektedir. A5 kompozisyonun da frit miktarı azaltılıp feldispat miktarı arttırıldıkça anortit ve kuvars pikinin şiddetinin zirkon pikine oranının arttığı gözlemlenmektedir. Bu durum camsı fazda çözünen kristal fazların azalmasına ve böylece matlığın artmasında önemli bir rol oynamaktadır.



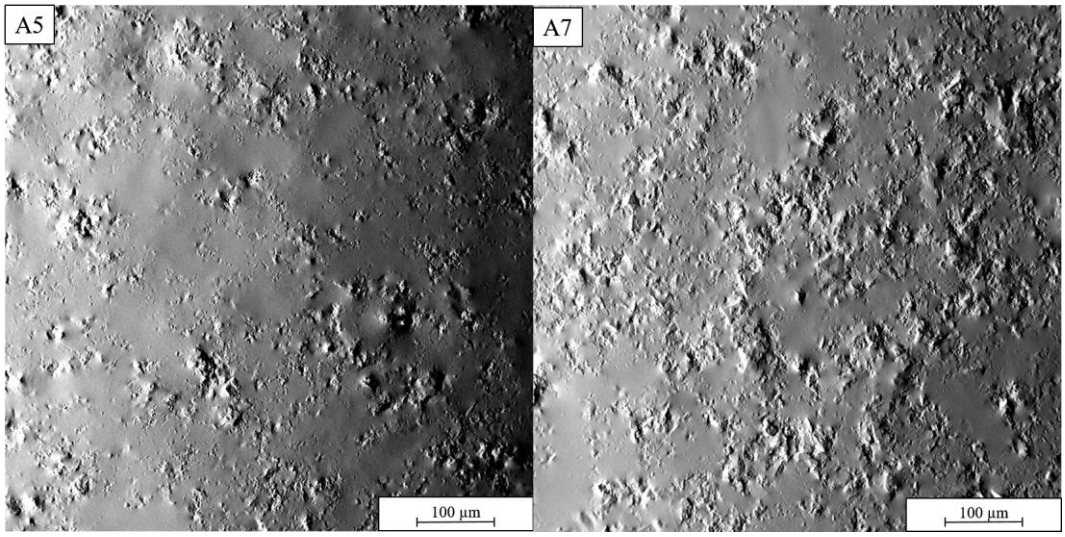
Şekil 5.14. *A5 ve A7 numunelerine ait XRD paternleri.*

Şekil 5.15'de bulunan dağlanmış A5 karosuna ait ikincil elektron görüntüsü incelendiği zaman kompozisyonun pişirim sonrasında sinterleşmenin iyi yönde olduğu fakat bünyeden gaz çıkışına bağlı porların olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 5.15. *Dağlanmış A5 numunesine ait düşük büyütmedeki ikincil elektron görüntüsü.*

Şekil 5.16'de bulunan A5 ve A7 numunelerine ait topografik geri yansımalı elektron görüntüleri ile karşılaştırıldığında, feldispat miktarının artması ile yüzey pürüzlüğünün arttığı gözlemlenmektedir.



Şekil 5.16. *A5 ve A7 numunelerine ait yüzeyden alınmış topografik geri yansımalı elektron görüntüleri.*

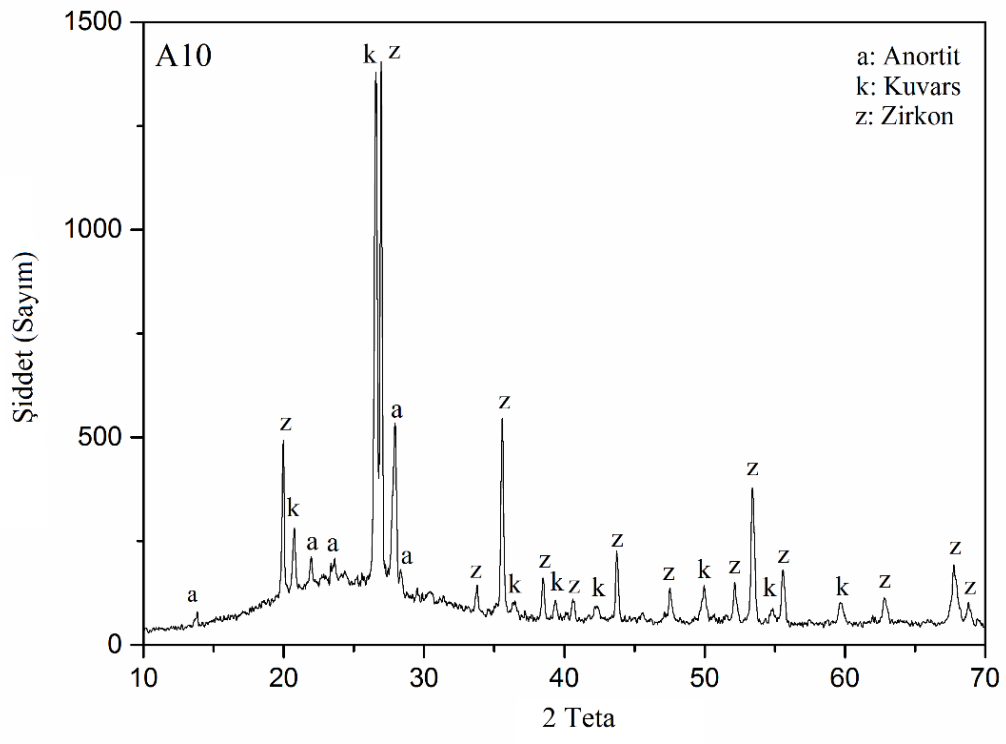
A8 ve A10 arası kompozisyonlar (Çizelge 5.6) Daha yüksek yumuşama noktasına sahip fritin kompozisyonlara dahil edildiği çalışmalardır. Frit-3'ün miktarının arttırılması beyazlık değerlerinde değişiklik yaratmazken parlaklık değerlerini düşürmüştür. Parlaklık değerlerinde ki azalışın A5 ve A7 kompozisyonlarındaki yumuşama noktası farkına benzer bir mekanizma ile gerçekleştiği düşünülmektedir.

Çizelge 5.6. *A8-A10 arası kompozisyonlar ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri.*

Reçeteler (ağırlıkça %)	A8	A9	A10
Kuvars	18	18	18
Feldspat	15	15	15
Frit-1	20	18	16
Vollastonit	7	7	7
Çinko Oksit	2	2	2
Frit-2	3	5	7
Kaolen	25	25	25
Zirkon	10	10	10
L	88,11	87,88	87,62
A	-0,57	-0,53	-0,49
b	1,63	1,39	1,36
Parlaklık (60º)	37,3	27,7	23,6

Şekil 5.17'de bulunan A10 numunesine ait XRD paterni incelendiğinde A5 kompozisyonuna göre kuvars pikinin zirkona oranla arttığı gözlemlenirken anortit piki ise hemen hemen aynı oranda bulunmaktadır. A10, A7 ve A5 kompozisyonlarında kuvars pikleri arttıkça parlaklık miktarının azaldığı gözlemlenmektedir. Bu durum yapıda artan kristal (kuvars) miktarından dolayı olmaktadır. Frit 1 yerine frit 2'nin eklenmesi ile kuvars çözünürlüğünün azaldığı düşünülmektedir.

A11 ve A12 kompozisyonlarında (Çizelge 5.7) A5-A7'de olduğu gibi frit miktarı azaltılıp feldspat miktarı arttırılarak parlaklığın düşürülmesi amaçlanmıştır. Bu kompozsiyonlarda üretimde kullanılan fırın rejimi arttığı için parlaklıkların A5 ve A7 kompozisyonlarına göre arttığı gözlemlenmektedir.

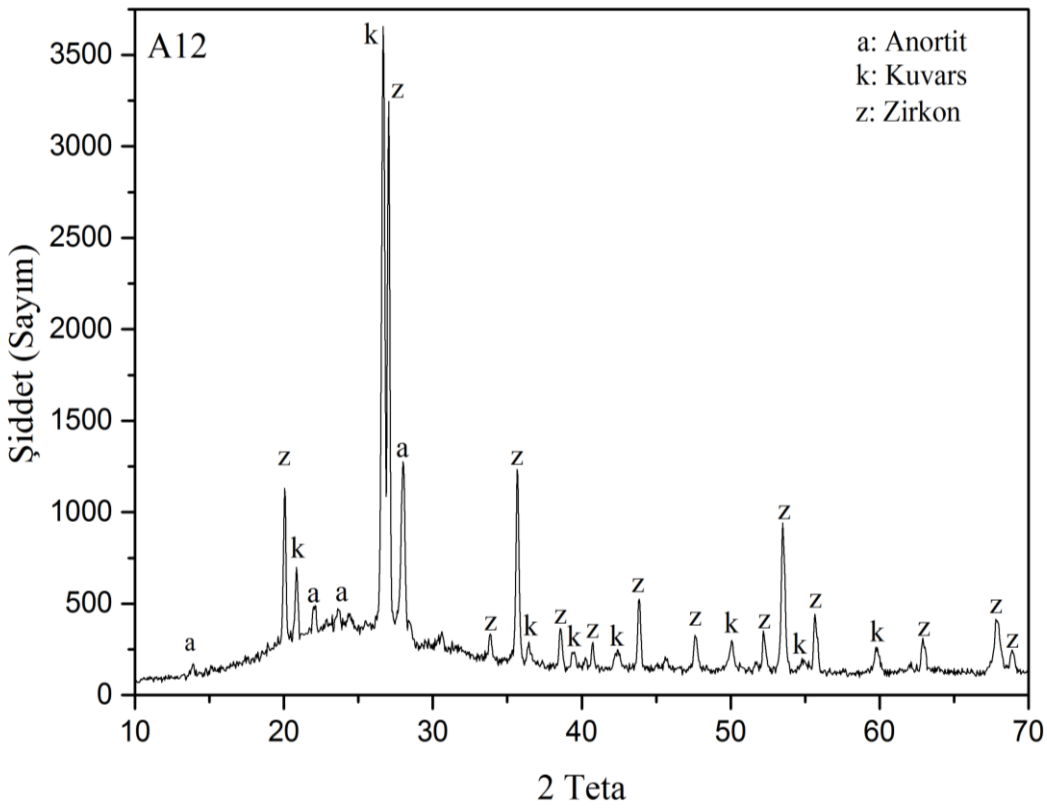


Şekil 5.17. *A10 numunesine ait XRD paterni.*

Çizelge 5.7. *A11 ve A12 kompozisyonları ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri.*

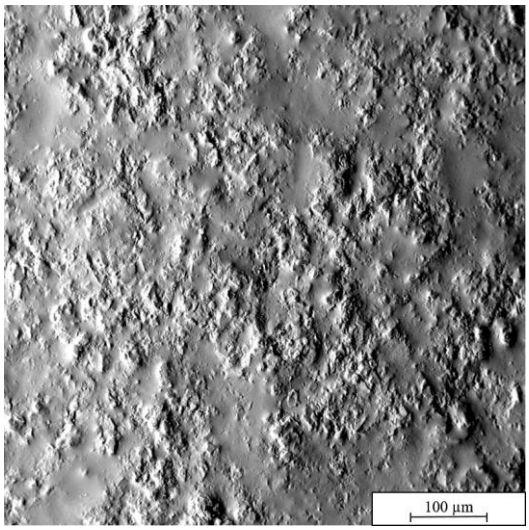
Reçeteler (ağırlıkça %)	A11	A12
Kuvars	18	18
Feldspat	25	29
Frit-1	13	9
Vollastonit	7	7
Çinko Oksit	2	2
Kaolen	25	25
Zirkon	10	10
L	89,12	88,51
A	-0,48	-0,43
B	1,7	1,84
Parlaklık (60º)	14,4	5,3

A12 numunesinin XRD sonuçları incelendiğinde (Şekil 5.18) fazların değişmeyerek kuvars, zirkon, anortit ve camsı faz olduğu görülmüştür. A5 ve A7 numunelerinde zirkon pikine göre artan kuvars pikinin A12 numunesinde daha da artmış olduğu gözlemlenirken anortit piki için benzer bir durum söz konusu değildir.



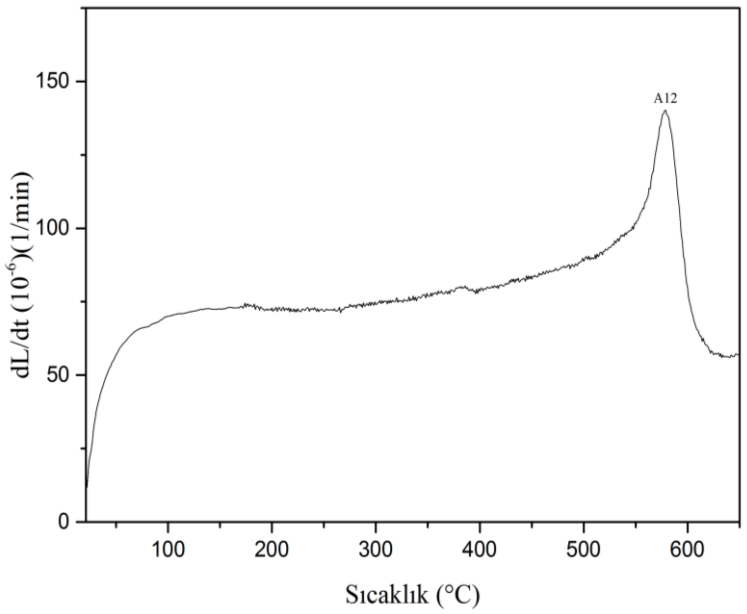
Şekil 5.18. *A12 numunesine ait XRD parterni.*

Şekil 5.19'da bulunan A12 numunesine ait topografik geri yansımalı elektron görüntüsünde A5 ve A7 kompozisyonlarına göre pürüzlülüğün daha da arttığı görülmektedir. Bu durum parlaklık değerlerinde azalmaya sebep olmaktadır.



Şekil 5.19. *A12 numunesine ait yüzeyden alınmış topografik geri yansımalı elektron görüntüsü.*

A12 numunesine yapılan lineer termal genleşme analizleri sonucu elde edilen genleşme miktarlarının zamana bağlı 1. türev grafiği Şekil 5.20'de verilmektedir. Yaklaşık 573˚C'deki pik α-kuvars β-kuvars dönüşümündeki hacimsel artıştan kaynaklanmaktadır. Bu numune için lineer genleşme katsayıları 30 ˚C'den başlayarak 300 ˚C için 6,75x10^{-6} 1/˚C, 400 ˚C için 6,93x10^{-6} 1/˚C, 500 ˚C için 7,18x10^{-6} 1/˚C ve 600 ˚C için 7,72x10^{-6} 1/˚C'dir.



Şekil 5.20. *A12 numunesine ait lineer genleşme miktarlarının zamana bağlı 1. türevi.*

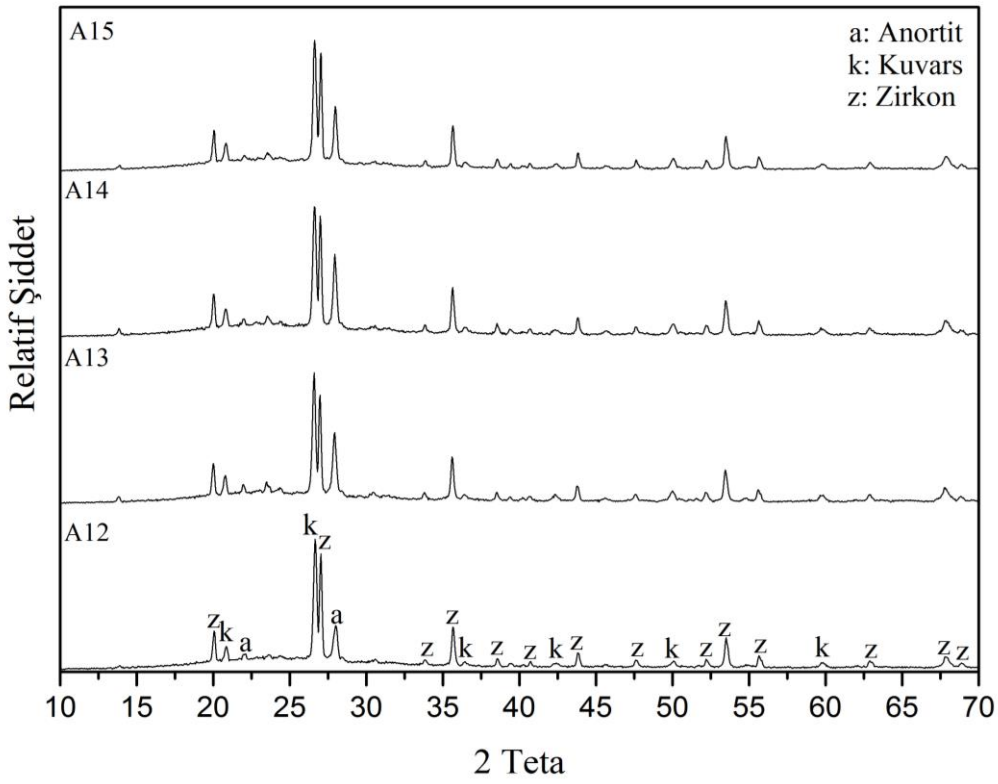
Proses sırasında gerekli reolojik koşulların sağlanması ve uygulama sonrası uygulanan katmanın kurumasının kontrolü için kompozisyonda bir miktar kil bulunması gerekmektedir. Bu sebeple Çizelge 5.8'de bulunan A13-A15 arası kompozisyonlarda kaolen miktarı azaltılarak kil miktarı arttırılışının yüzey özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Kaolen miktarının azaltılarak kil miktarının arttırılması beyazlık değerlerinde belirgin bir değişim göstermemiştir fakat Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi safsızlıkların kilde daha çok bulunmasından dolayı sarılık değerlerinde artış görülmektedir. Parlaklık miktarları ise kil miktarı arttıkça artmaktadır.

Şekil 5.21'de bulunan A12 ve A15 arasındaki kompozisyonların karşılaştırılmalı XRD paternleri incelendiğinde kuvars ve zirkon piklerinin oranlarının parlaklıkların değişmesine rağmen yaklaşık olarak aynı kaldığı görülmektedir. Arttırılan kil kaolene göre daha fazla miktarda serbest kuvars ihtiva etmektedir. Pik oranlarının değişmemesi kilde bulunan kuvarsın camsı fazda çözündüğünü göstermektedir. Ayrıca A13 ve A14 numunelerinde ilk olarak zirkon pikine karşı anortit piki artışı gözlemlenirken A15 kompozisyonunda bu oran tekrar düşmektedir. Bu durumun A13 ve A14 kompozisyonları için, kilin kaolene göre daha küçük tane boyutuna sahip kaolinit içermesinden dolayı ilk olarak anortit oluşumunu arttırdığı, sonrasında ise A15 kompozisyonunda camsı fazda çözündüğü düşünülmektedir. Fakat bu düşüncelerin doğrulanabilmesi için ilave çalışmaların yapılması gerekmektedir.

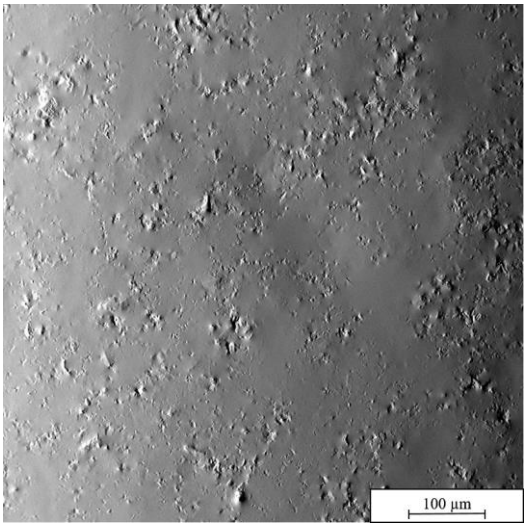
Çizelge 5.8. *A13-A15 arası kompozisyonlar ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri.*

Reçeteler (ağırlıkça %)	A13	A14	A15
Kuvars	18	18	18
Feldspat	29	29	29
Frit-1	9	9	9
Vollastonit	7	7	7
Çinko Oksit	2	2	2
Kaolen	20	15	10
Zirkon	10	10	10
Kil	5	10	15
L	87,89	87,65	87,53
A	-0,55	-0,58	-0,6
B	1,95	2,12	2,34
Parlaklık (60º)	9,9	17,5	29,5



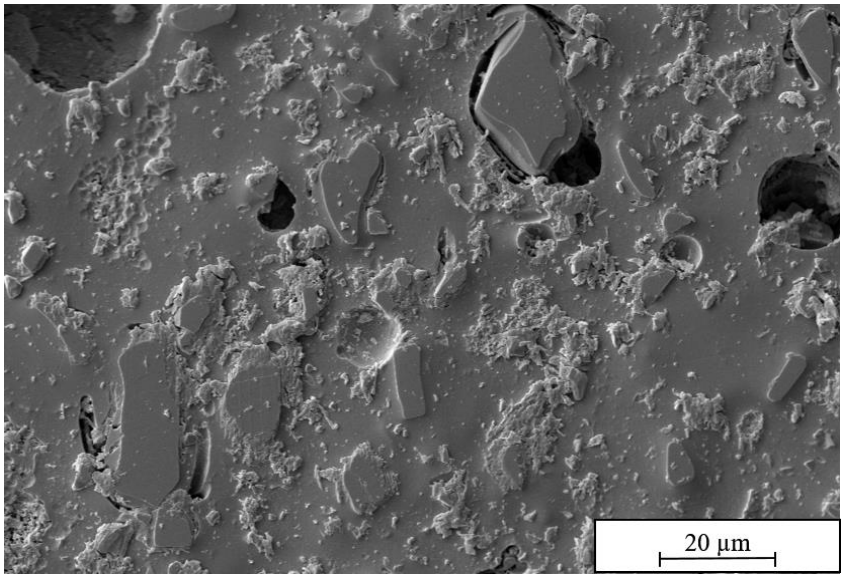
Şekil 5.21. *A12-A15 arasındaki numunelere ait karşılaştırmalı XRD parternleri.*

Şekil 5.22'de bulunan A15 numunesine ait yüzeyden alınmış topografik geri yansımalı elektron görüntüsü incelendiğinde, kaolen miktarının azaltılıp kil miktarının arttırılması yüzey pürüzlüğünü A12 numunesine göre ciddi bir biçimde azaltmaktadır.

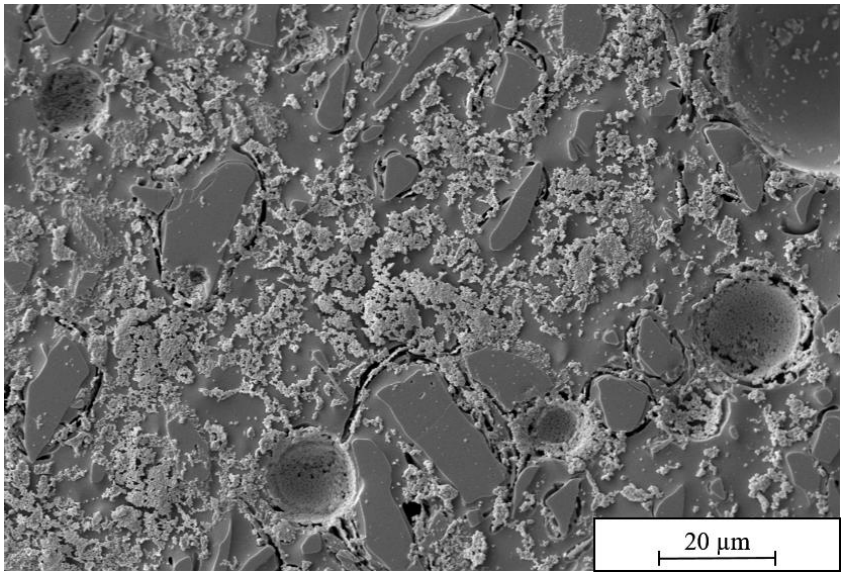


Şekil 5.22. *A15 numunesine ait yüzeyden topografik geri yansımalı elektron görüntüsü.*

Şekil 5.23'de dağlanmış A12 numunesine, Şekil 5.24'de ise A15 dağlanmış numunesine ait ikincil elektron görüntüleri incelendiğinde kuvars taneleri arasında bulunan anortit taneleri miktarının belirgin bir biçimde A15 numunesinde arttığı gözlemlenmektedir. Bu durum kaolen yerine kil ilavesi ile kaolenitin tane boyutlarının azalarak anortit oluşumunu olumlu yönde etkilediği sonucuna varılmaktadır.

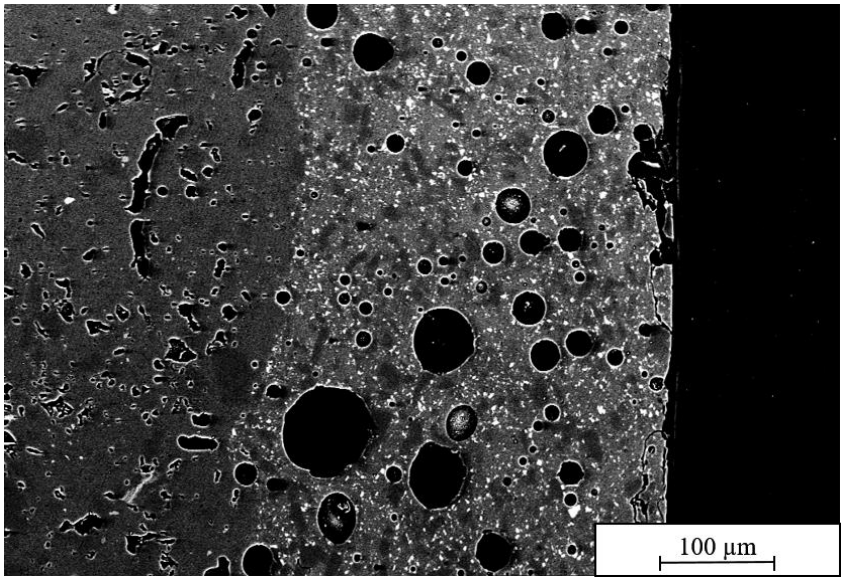


Şekil 5.23. *Dağlanmış A12 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü.*



Şekil 5.24. *Dağlanmış A15 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü.*

A15 numunesine ait kesitten geri yansımalı elektron görüntüsünde (Şekil 5.25) kompozisyonlardaki kil, kaolen, frit ve feldspat değişimleri mikro yapıda por boyut ve dağılımlarını değiştirmediği, A5 numunesi (Şekil 5.15) ile karşılaştırıldığı zaman görülmektedir.



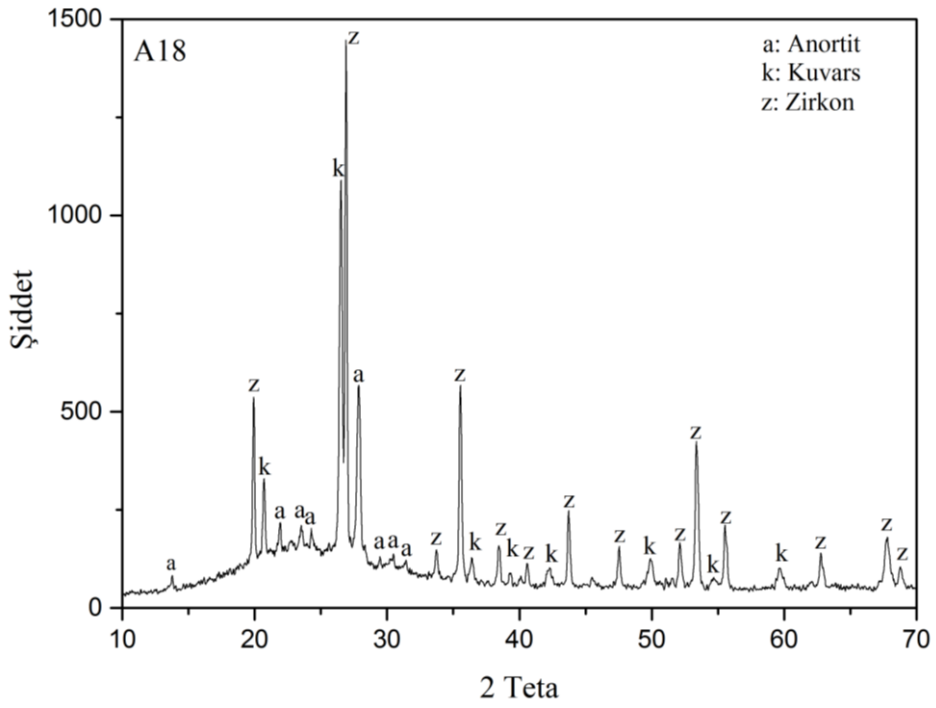
Şekil 5.25. *A15 numunesine ait parlatılmış kesitten geri yansımalı elektron görüntüsü.*

A16 ve A18 arasındaki çalışmalar (Çizelge 5.9) A12 kompozisyonu üzerinden feldspat ve diopsit içerikli frit etkisinin incelenmesi ile devam edilmiştir. Daha önceki kompozisyonlarda (A5-A7, A11 ve A12) frit miktarının azalarak feldspat miktarının artışı parlaklığın azalmasına sebep olmaktaydı. A16 ve A18 arasında bulunan kompozisyonlarda da bu durumun tam tersi bir etki ile feldspat miktarının azalarak toplam frit miktarının artması parlaklığı arttırmıştır.

Şekil 5.26'da A18 numunesine ait XRD paterni incelendiğinde özellikle kuvars/zirkon pik oranının daha önceki numunelere göre çok daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Kullanılan frit diopsit kristalizasyonunu sağlayıcı kompozisyonda ve MgO içermektedir. Bu sebeple MgO'in cam yapıcı etkisi ile kompozisyonda daha çok kuvars çözündüğü düşünülmektedir.

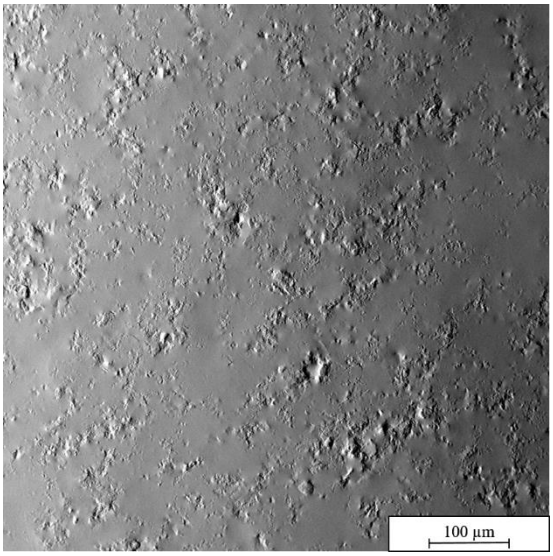
Çizelge 5.9. *A16-A18 arası kompozisyonlar ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri.*

Reçeteler (ağırlıkça %)	A16	A17	A18
Kuvars	18	18	18
Feldspat	27	25	23
Frit-1	9	9	9
Vollastonit	7	7	7
Çinko Oksit	2	2	2
Frit-4	2	4	6
Kaolen	25	25	25
Zirkon	10	10	10
L	87,72	88	88,33
a	-0,44	-0,54	-0,49
b	1,19	1,34	1,53
Parlaklık (60º)	9,4	17,5	22,3



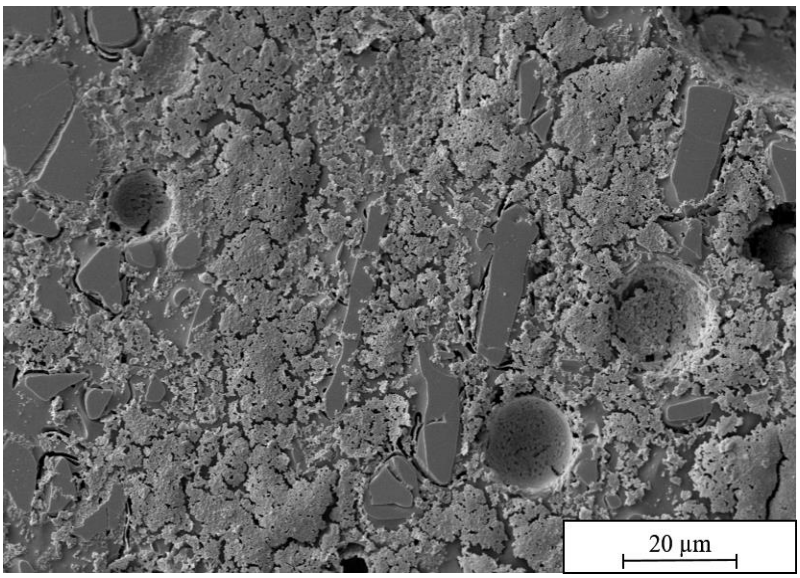
Şekil 5.26. *A18 numunesine ait XRD paterni.*

A18 kompozisyonuna ait Şekil 5.27'de bulunan topografik yüzeyden alınmış geri yansımalı elektron görüntüsü incelendiğinde yüzeyin A15 kompozisyonuna benzer bir pürüzlükte olduğu gözlemlenmektedir.



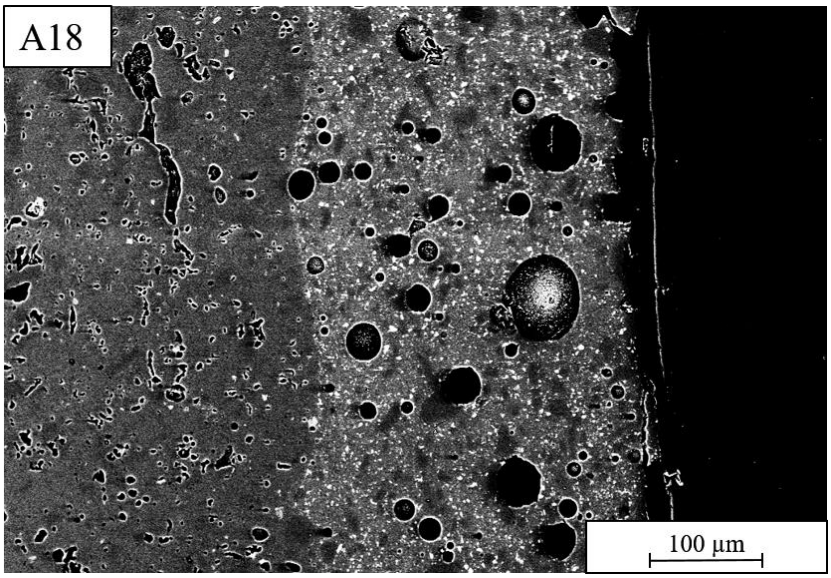
Şekil 5.27. *A18 numunesine ait yüzeyden alınmış topografik geri yansımalı elektron görüntüsü.*

Şekil 5.28'de bulunan dağlanmış A18 numunesine ait ikincil elektron görüntüleri incelendiğinde yoğun anortit taneleri dikkati çekmektedir. A5, A12 ve A15 kompoziyonlarına göre en fazla genel anortit kristallerine A18 kompozisyonunda rastlanmaktadır. Kullanılan frit MgO içerdiği gibi aynı zamanda CaO de ihtiva etmektedir. Anortit kristalizasyonunun frit kaynaklı CaO ile arttığı düşünülmektedir ancak bu konuda MgO'in etkiside araştırılmalıdır. Bu yüzden konu ile ilgili ilave çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.



Şekil 5.28. *Dağlanmış A18 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü.*

A18 numunesine ait kesitten alınan düşük büyütmedeki geri yansımalı elektron görüntüsü incelendiğinde (Şekil 5.29) porozitenin diğer kompozisyonlara benzer olduğu görülmektedir.



Şekil 5.29. *A18 numunesine ait parlatılmış kesitten geri yansımalı elektron görüntüsü.*

5.3. B ve C Serisi Çalışmaları

B serisi çalışmaları A serisi çalışmalarının bulunduğu aralık ve veriler gözlemlenerek oluşturulmuştur. Kompozisyonlar zirkon, anortit ve camsı fazların yüzey özelliklerine olan etkilerini incelemek amacıyla kurgulanmıştır. B Serisi kompozisyonlarında camsı fazı oluşturmak amacıyla; frit ve feldspat, anortit oluşumu için; kil, kaolen ve vollastonit kullanılmıştır. Zirkon ise ham olarak kompozisyonlara eklenmiştir.

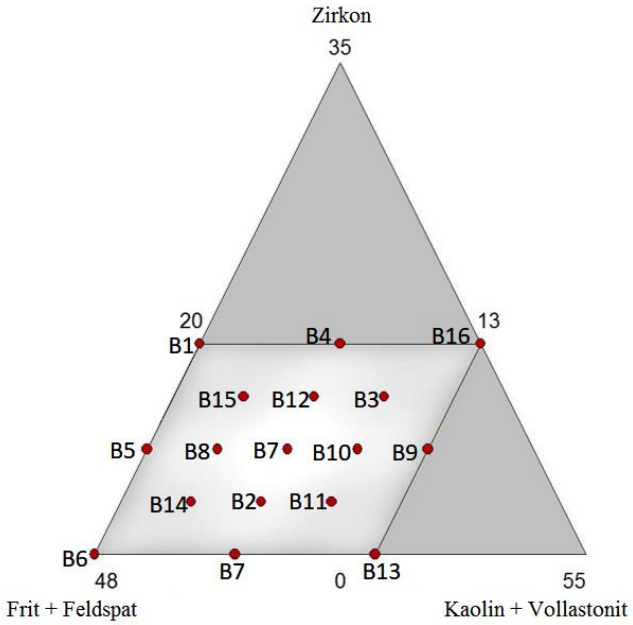
A serisi çalışmalardan yola çıkarak, frit ve feldispat oranı 1/3 olarak sabit tutulmuştur. Kaolen ve vollastonit miktarlarında, kilden gelen kaolinit miktarı hesaba katılarak stokiyometrik olarak kaolen vollastonit toplamının maksimum anortit oluşturacağı oranlar kullanılmıştır.

Kompozisyonlar oluşturulurken değişkenler için maksimum ve minimum noktaları belirlenmiştir. Bu noktalar zirkon için ağırlıkça %0 - %15, kaolen ve vollastonit toplamı için %20 - %40, frit ve feldspat toplamı için ise %13 - %48 arasındadır. Kompozisyonu oluşturan diğer hammadde toplamları ağırlıkça (kuvars, çinko oksit ve kil) %32 olarak sabit tutulmuş, incelenen değişkenler %68 üzerinden hesaplanmıştır.

Aralıklar belirlendikten sonra Design Expert programı yardımıyla üçlü diyagram üzerinde ilişkileri incelemek amacıyla kompozisyon noktaları belirlenmiştir. Bu noktalar da bulunan hammadde miktarları belirlenen oranlarda hesaplanarak reçeteler oluşturulmuştur (Çizelge 5.10). Hazırlanan kompozisyonların L, a, b ve parlaklık değerleri ölçülerek izoterm grafikleri çizilmiştir (Şekil 5.30).

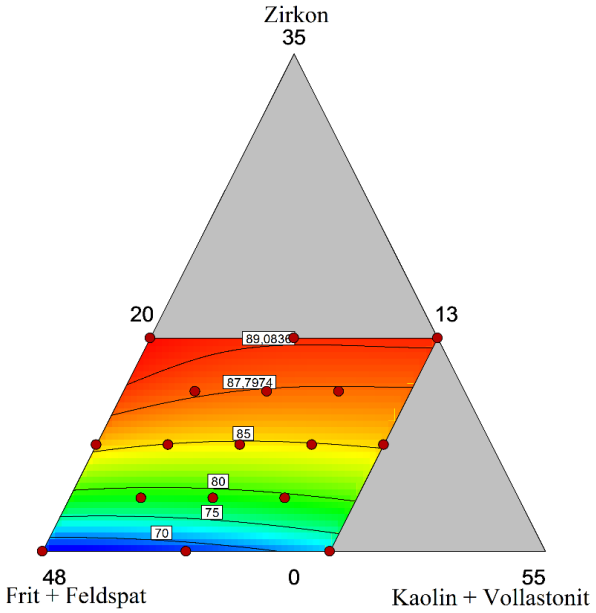
Çizelge 5.10. *B1-B16 arası kompozisyonlar ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri.*

Reçeteler (ağırlıkça %)	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
Kuvars	18,00	18,00	18,00	18,00	18,00	18,00	18,00	18,00
Kil	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
ZnO	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Feldspat	24,75	25,69	16,31	17,25	30,38	36,00	22,88	26,63
Frit 1	8,25	8,56	5,44	5,75	10,13	12,00	7,63	8,88
Kaolen	11,33	18,33	21,83	18,33	11,33	11,33	18,33	14,83
Vollastonit	8,67	11,67	13,17	11,67	8,67	8,67	11,67	10,17
Zirkon	15,00	3,75	11,25	15,00	7,50	0,00	7,50	7,50
L	90,16	78,77	87,84	88,91	85,21	66,21	84,82	84,85
a	0,07	0,92	0,33	0,30	0,19	3,48	0,28	0,21
b	2,78	3,28	3,64	3,56	2,23	6,61	2,68	2,41
Parlaklık (60º)	39,0	29,7	4,3	7,9	56,3	67,8	24,2	41,5
Reçeteler (ağırlıkça %)	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15	B16
Kuvars	18,00	18,00	18,00	18,00	18,00	18,00	18,00	18,00
Kil	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00	12,00
ZnO	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Feldspat	15,38	19,13	21,94	20,06	21,00	29,44	23,81	9,75
Frit 1	5,13	6,38	7,31	6,69	7,00	9,81	7,94	3,25
Kaolen	25,33	21,83	21,83	18,33	25,33	14,83	14,83	25,33
Vollastonit	14,67	13,17	13,17	11,67	14,67	10,17	10,17	14,67
Zirkon	7,50	7,50	3,75	11,25	0,00	3,75	11,25	15,00
L	84,70	85,65	79,15	87,35	71,69	78,52	88,45	89,61
a	0,49	0,44	1,02	0,20	2,26	1,00	0,13	0,77
b	3,69	3,58	3,50	2,85	5,46	3,12	2,91	5,08
Parlaklık (60º)	3,8	6,1	12,2	10,7	6,5	44,5	25,4	3,0



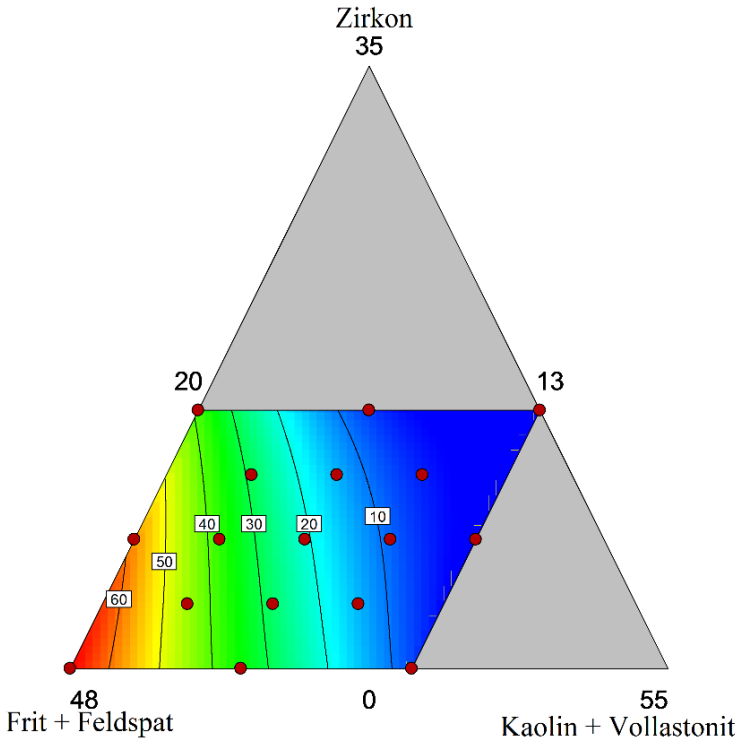
Şekil 5.30. *B serisi kompozisyonlarının bulunduğu noktalar.*

Şekil 5.31'de bulunan beyazlık değişimi grafiği incelendiğinde zirkonsuz kompozisyonlarda beyazlık değişimi vollastonit ve kaolen toplamıyla az da olsa artmaktadır. Genel olarak kompozisyonlarda beyazlık opaklaştırıcı olan zirkon eklendikçe belirgin bir biçimde artmaktadır.



Şekil 5.31. *B serisine ait kompozisyonların beyazlık değişimleri.*

Şekil 5.32'de bulunan parlaklık değerleri incelendiğinde frit ve feldspat toplamı azaltılarak kaolen ve vollastonit toplamı arttırıldığında parlaklığın azaldığı, ayını etkinin zirkonun artmasıyla birlikte de görüldüğü, kaolen ve vollastonit toplamındaki artışın zirkondaki artışa göre parlaklığı azaltmada daha etkili olduğu görülmektedir.



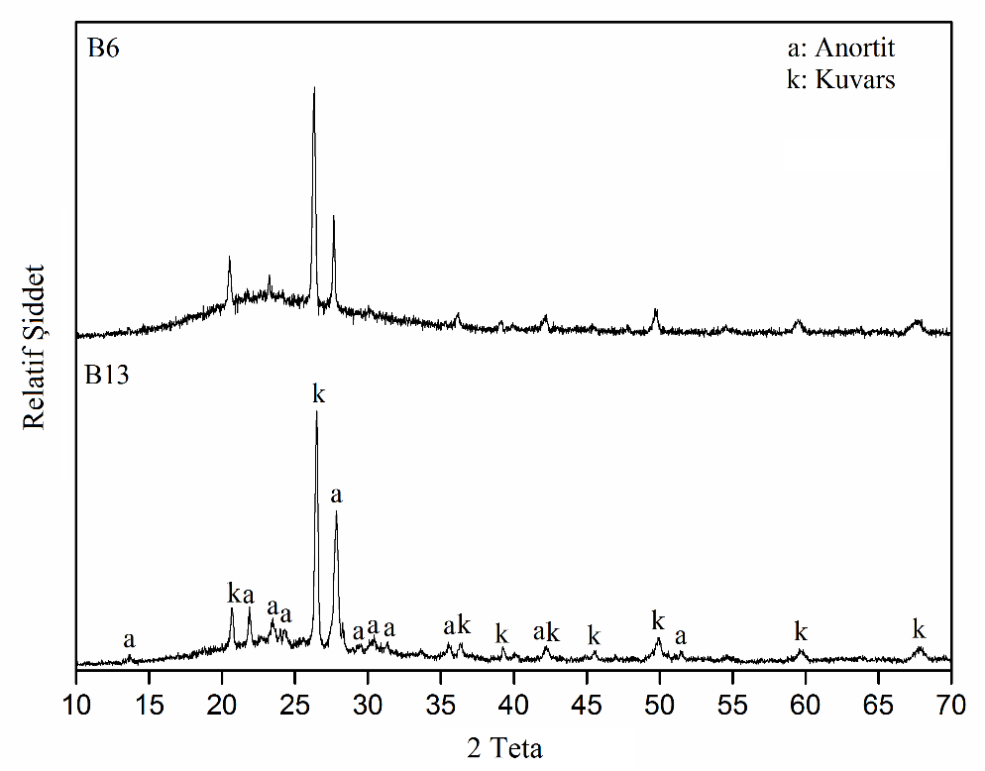
Şekil 5.32. *B Serisine ait kompozisyonların parlaklık(60°) değişimleri.*

Mineralojik analizler geliştirilen kompozisyonların maksimum noktalarında bulunan B1, B6, B13 ve B16 numunelerine uygulanmıştır.

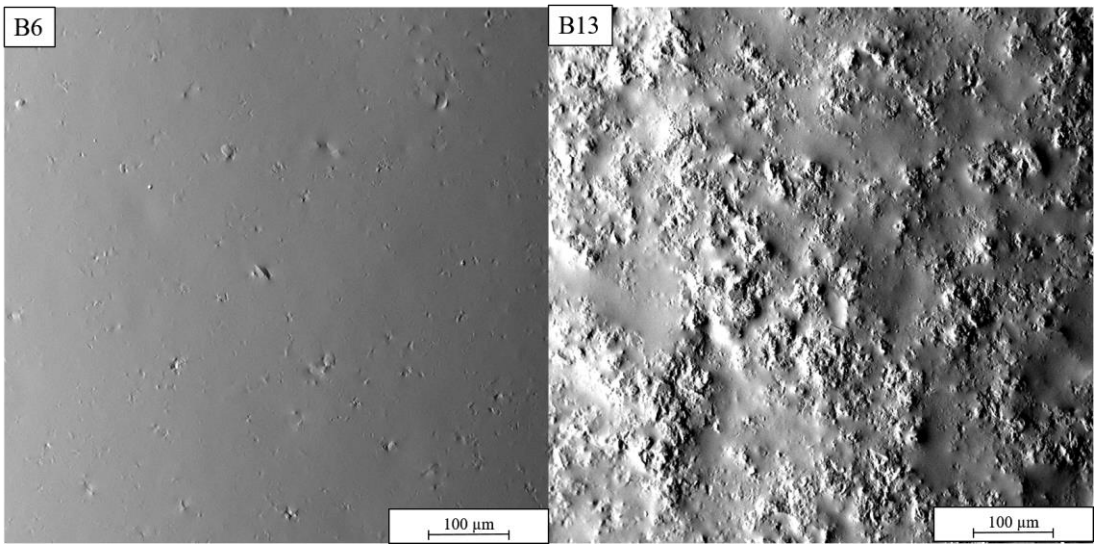
Zirkon içermeyen B6 ve B13 numunelerinin XRD sonuçları Şekil 5.33'de verilmiştir. XRD grafikleri incelendiğinde Frit ve feldspat toplamı azalarak kaolen ve vollastonit toplamı arttığında anortit miktarındaki artış ve camsı fazdaki azalış pik oranlarından belirgin bir biçimde görülmektedir. Bu durum camsı fazın azalarak anortitin artması ile parlaklığın azalmasına ve bir miktar beyazlık artışına sebep olmuştur.

67,8 parlaklığa sahip B6 numunesinin yüzeyden alınan topografik görüntüsü incelendiğinde (Şekil 5.34) A serisine göre pürüzlülüğü oldukça düşüktür. Pürüzlülüğün düşük olması parlaklığın yüksek olmasına neden olmaktadır. Bu durum camsı fazın miktarından kaynaklanırken B13 numunesinde ise pürüzlülüğün kaolen vollastonit

toplamının artarak frit ve feldspat toplamının azalması ile arttığı belirgin bir biçimde görülmektedir. Bu numunede parlaklık değeri 6,5 değerine kadar gerilemektedir.

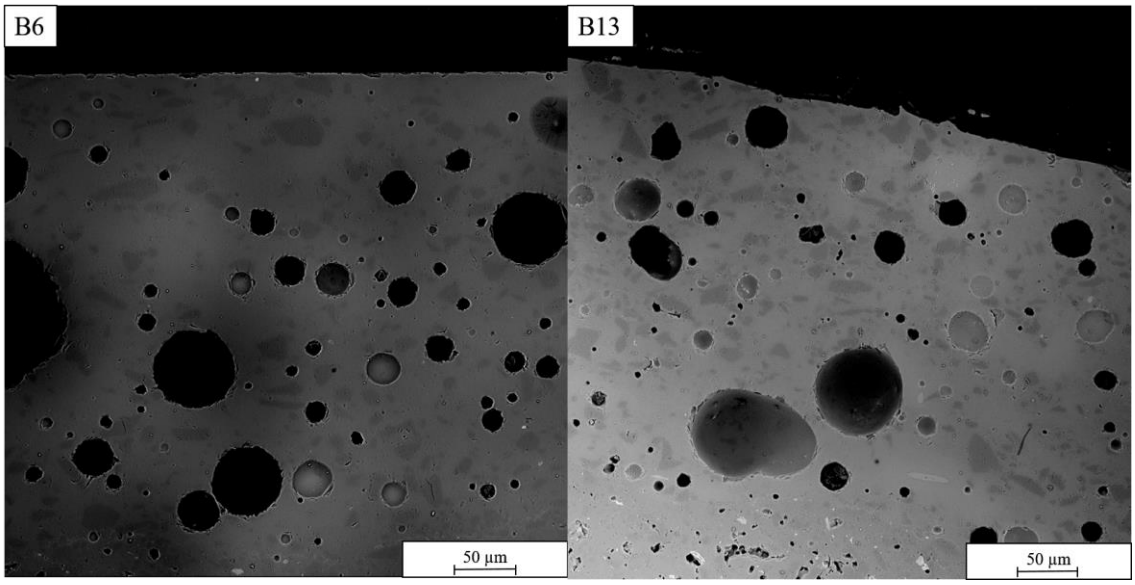


Şekil 5.33. *B6 ve B13 numunelerine ait karşılaştırmalı XRD parternleri.*



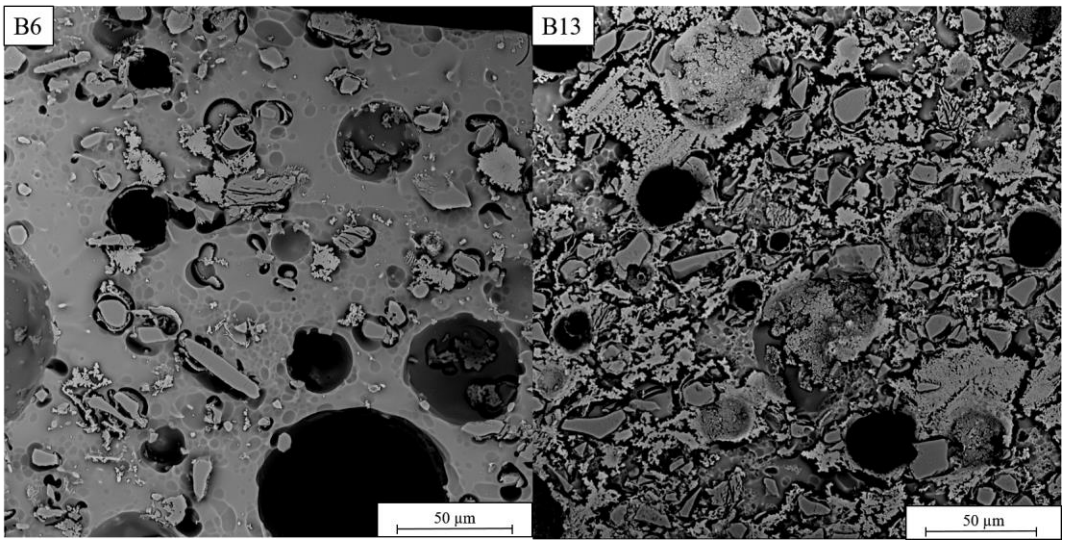
Şekil 5.34. *B6 ve B13 numunelerine ait yüzeyden alınmış topografik geri yansımalı elektron görüntüleri.*

Şekil 5.35'de bulunan kesitten alınmış geri yansımalı elektron görüntüleri incelendiğinde numunede genel olarak camsı fazın içerisinde daha koyu olarak görülen kuvars taneleri ve farklı boyutlarda porlar bulunmaktadır. B13 kompozisyonuna ait kesitten parlatılmış geri yansımalı elektron görüntüsü incelendiğinde, B6 kompozisyonundan farklı olarak por morfolojileri gittikçe düzensiz hale gelmektedir. Bu durumun camsı fazın azalarak sinterleşmenin düşmesine sebep olduğu sonucuna varılmaktadır.



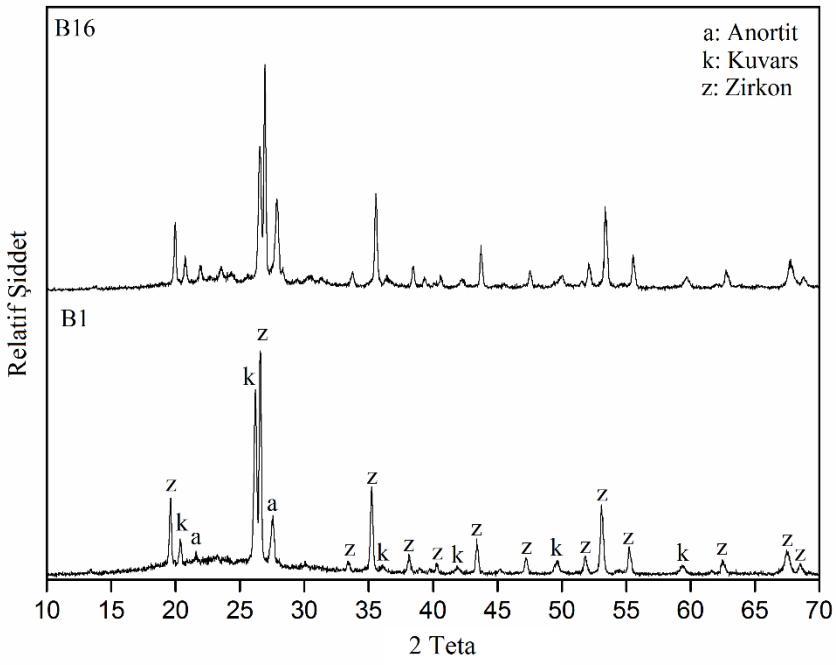
Şekil 5.35. *Parlatılmış B6 ve B13 numunelerine ait kesitten alınmış geri yansımalı elektron görüntüleri.*

Dağlanmış B6 numunesine ait ikincil elektron görüntüleri incelendiğinde ise bazı bölgelerde camsı fazın içerisinde bulunan küresel anortit taneleri bulunmaktadır (Şekil 5.36). B13 kompozisyonunda ise dağlanmış numunede artan kaolinit ve vollastonit toplamı ile anortit kristallerinin artışı belirgin bir biçimde görülmektedir. Anortit miktarındaki artış camsı fazın azalmasıyla birlikte, matlaşma ve bir miktar beyazlık değerlerinde artma sağlamaktadır.



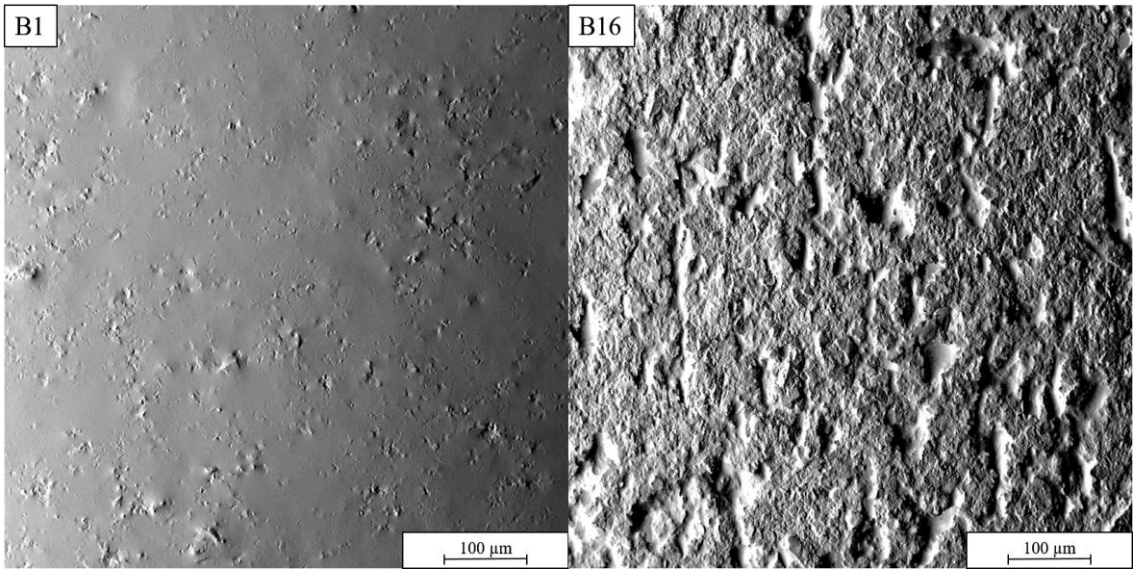
Şekil 5.36. *Dağlanmış B6 ve B13 numunelerine ait ikincil elektron görüntüleri.*

Çalışmalara üçlü diyagramda üst bölgelerde bulunan %15 zirkon içeren B1 ve B16 kodlu kompozisyonlara XRD analizleri yapılarak devam edilmiştir (Şekil 5.37). Yapılan çalışmalarda kompozisyonlarda zirkon, kuvars, anortit ve camsı faz tespit edilmiştir. Ayrıca artan kaolen vollastonit toplamı ile birlikte camsı faza bağlı amorfluk bir miktar azalırken anortit pikinde ise artış gözlemlenmektedir.



Şekil 5.37. *B1 ve B16 numunelerine ait karşılaştırmalı XRD parternleri.*

Frit ve feldspat toplamının B6 kompozisyonu gibi fazla olduğu, yüzey topografyası olarak B6 numunesine göre daha fazla B13 numunesine göre ise daha az pürüzlülük gösteren B1 numunesine ait elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 5.38'de bulunmaktadır. B1 kompozisyonundan B16 numunesinin bulunduğu kompozisyona doğru üçlü diyagramda ilerlendikçe B6 ve B13 kompozisyonlarına benzer bir şekilde yüzey pürüzlülüğünün arttığı gözlemlemiştir. B serisini oluşturan kompozisyonlarda şu ana kadar en mat ve en beyaz değere B16 kompozisyonunda ulaşılmıştır.

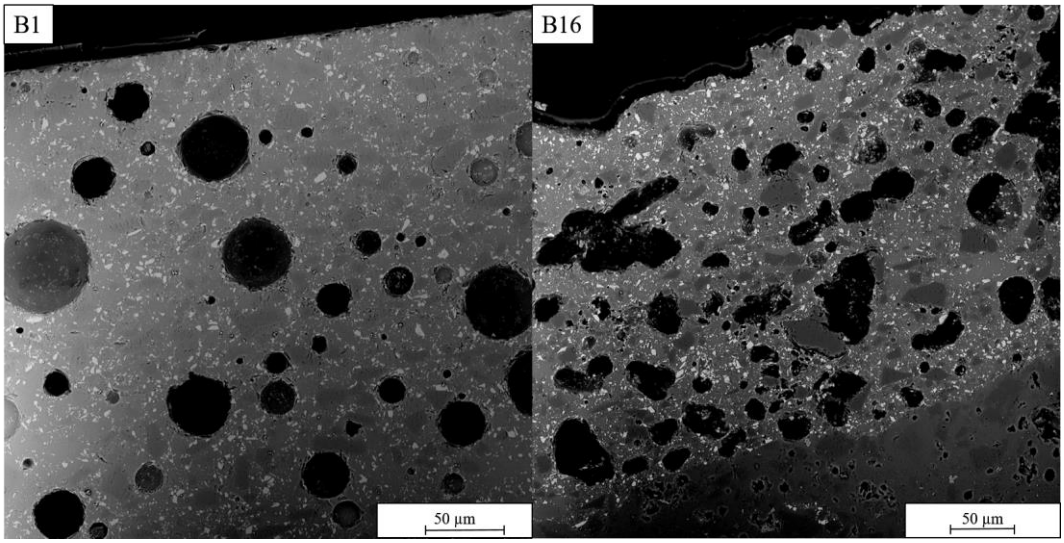


Şekil 5.38. *B1 ve B16 numunelerine ait yüzeyden alınmış topografik geri yansımalı elektron görüntüleri.*

Topografik geri yansımalı elektron görüntülerinde sinyaller kuadrantların çalışma farklılığına göre açılı olarak toplandığından derin ve düz olarak görülen bazı bölgelerin por olma ihtimalleri göz önünde bulundurulmalıdır.

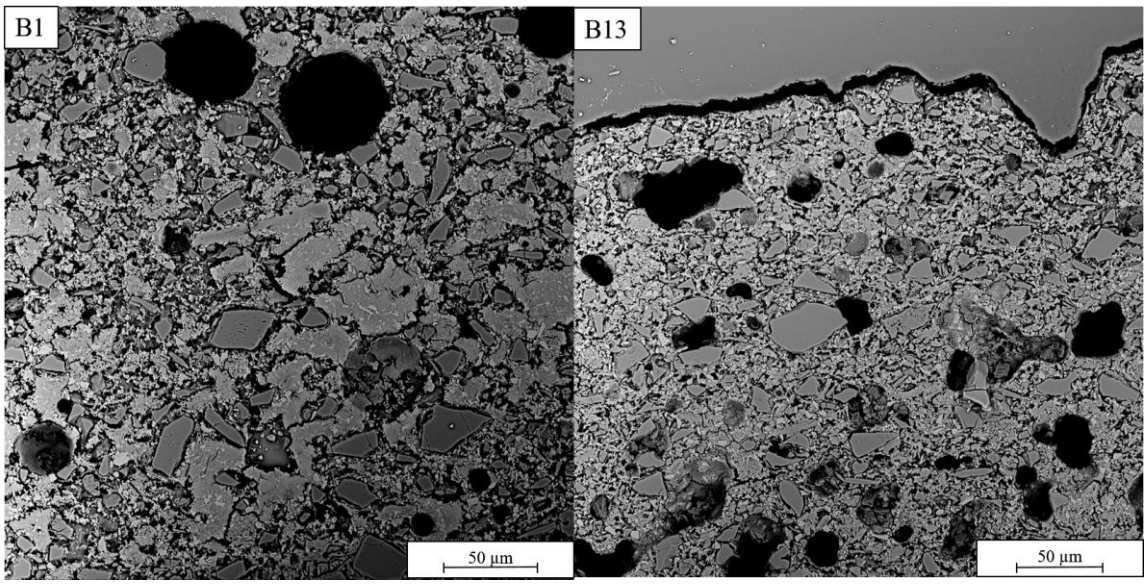
B1 ve B16 numunelerine ait kesitten parlatılmış ikincile elektron görüntülerinde B6 ve B13 numunelerinden farklı olarak daha beyaz olan bölgelerde kompozisyona eklenen zirkon kristalleri görülmektedir (Şekil 5.39). Por yapısı olarak B1 kompozisyonu B6 kompozisyonu ile benzer bir görünümdedir. B16 kompozisyonu ise kompozisyonlar arasında camsı fazı oluşturan frit feldspat toplamının en az olduğu buna karşı kristal olarak frit feldspat toplamı ve zirkonun en fazla olduğu noktadır. Bu numunenin sinterleşmediği yoğun poroziteden anlaşılmaktadır. Bu durumun camsı fazın miktarının az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 5.38'de yüzey görüntülerinde por

olma ihtimalinin bulunduğu bölgelerin por olduğu Şekil 5.39'da bulunan kesit görüntüsünde ki karo yüzeyinden anlaşılmaktadır.



Şekil 5.39. *Parlatılmış B1 numunesine ait kesitten alınmış geri yansımalı elektron görüntüsü.*

Şekil 5.40'da bulunan dağlanmış ikincil elektron görüntüleri incelendiğinde B6 kompozisyonu B1 kompozisyonu ile aynı miktarda kaolen ve vollastonit toplamı içerirken elektron mikroskobu görüntülerinde B1 numunesinde anortit miktarındaki fazlalık dikkati çekmektedir. B6 noktasından B1 noktasına gidildikçe frit feldspat toplamı azalarak zirkon miktarı artmakta böylece camsı faz miktarı azalmaktadır. Azalan camsı fazla birlikte camsı fazda çözünen kristal miktarının da düştüğü düşünülmektedir. B16 kompozisyonunun ise anortit kristallerinin en fazla bulunduğu kompozisyon olduğu görülürken kaolen vollastonit toplamının artması ile anortit kristalleri de artmaktadır.



Şekil 5.40. *Dağlanmış B1 numunesine ait ikincil elektron görüntüsü.*

B3, B4, B9 ve B16 noktaları istenilen beyazlık ve matlık aralığına en yakın noktalardır. Bu sebeple bu numunelerin lineer termal genleşme katsayısı ölçümleri dilatometre yardımıyla yapılmıştır. Çizelge 5.11'de bu numunelerin farklı sıcaklıklara kadar lineer termal genleşme katsayıları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde B4 noktasından B16 noktasına ilerledikçe termal genleşmenin düştüğü açıkça gözlemlenmektedir. Bunun sebebi olarak camsı fazın azalarak daha düşük termal genleşme katsayısına sahip anortit kristallerinin miktarının artması olarak düşünülmektedir. B9 noktasında B16 noktasına gidildikçe termal genleşme yine azalmaktadır. Bunun sebebi ise her ne kadar anortit miktarının B9 da daha düşük olduğu düşünülse de yine camsı faza göre düşük termal genleşme katsayılı zirkonun miktarındaki artıştır. B9 ve B4 noktaları ele alındığında ise B16 noktasına göre daha az miktarda lineer termal genleşmedeki azalış göze çarpmaktadır. Bunu sebebi B4 noktasına gidildikçe zirkonun artmasına karşın bu noktanın daha az anortit kristali içerirken daha yüksek camsı faza sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Mineralojik çalışmalarda bu noktaların daha geniş aralıklardaki değişimleri bu düşünceleri doğrulamaktadır.

Çizelge 5.11. *B3, B4, B9 ve B16 numunelerine ait farklı sıcaklık aralıklarındaki lineer genleşme katsayıları*

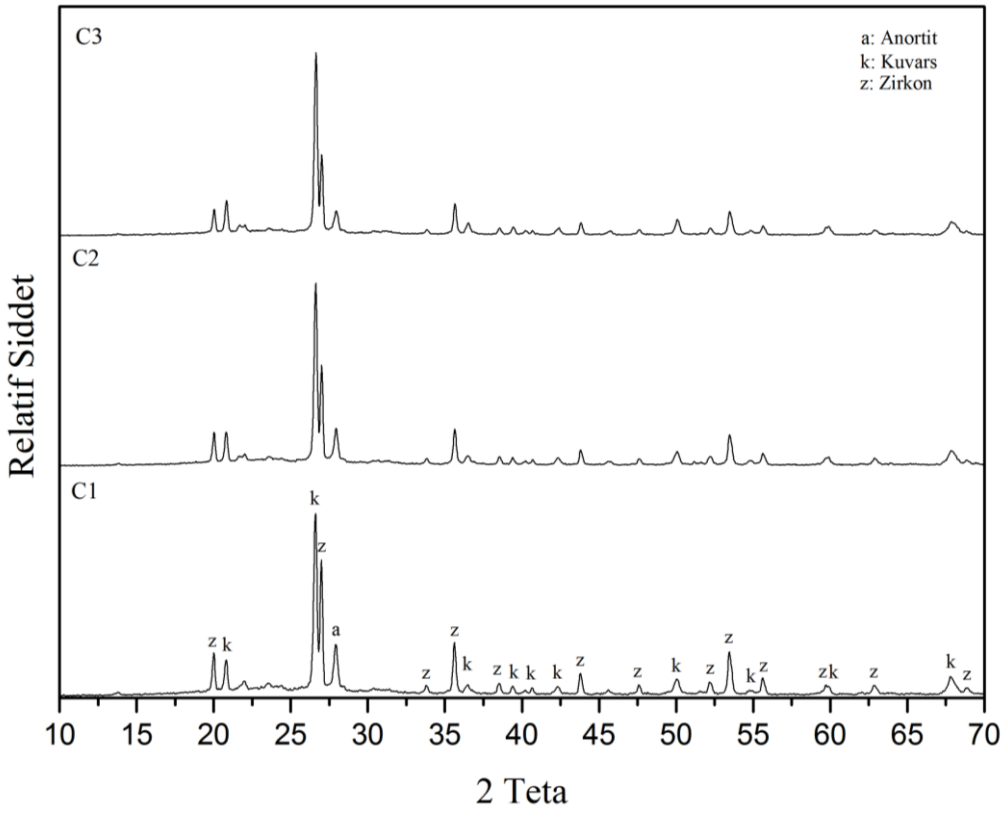
	B3 (1/°C)	B4 (1/°C)	B9 (1/°C)	B16 (1/°C)
20°C - 300°C	62,61 x 10^{-7}	61,59 x 10^{-7}	62,03 x 10^{-7}	59,88 x 10^{-7}
20°C - 400°C	63,88 x 10^{-7}	62,92 x 10^{-7}	63,73 x 10^{-7}	61,38 x 10^{-7}
20°C - 500°C	66,34 x 10^{-7}	65,28 x 10^{-7}	66,30 x 10^{-7}	64,16 x 10^{-7}
20°C - 600°C	71,53 x 10^{-7}	70,22 x 10^{-7}	71,46 x 10^{-7}	69,84 x 10^{-7}

C serisi çalışmalarında B16 kompozisyonu temel alınarak termal genleşmeyi arttırmak amaçlanmaktadır. C1, C2 ve C3 kompozisyonları B16 kompozisyonu üzerine %10, %20 ve %30 miktarında kuvars ilavesi ile oluşturulmuştur. Bu kompozisyonlar Çizelge 5.12'de bulunmaktadır. C1, C2 ve C3 numunelerinde kuvars miktarının artması beyazlık değerlerini bir miktar düşürmüştür. Bunun sebebi zirkon miktarının azalmasıyla camsı fazın kırılma indisine yakın kuvarsın ilavesi ile ışığın yansıma miktarının azalmasıdır. Numunelerin parlaklık değerlerinde ise bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

Çizelge 5.12. *C1-C3 arası kompozisyonlar ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri.*

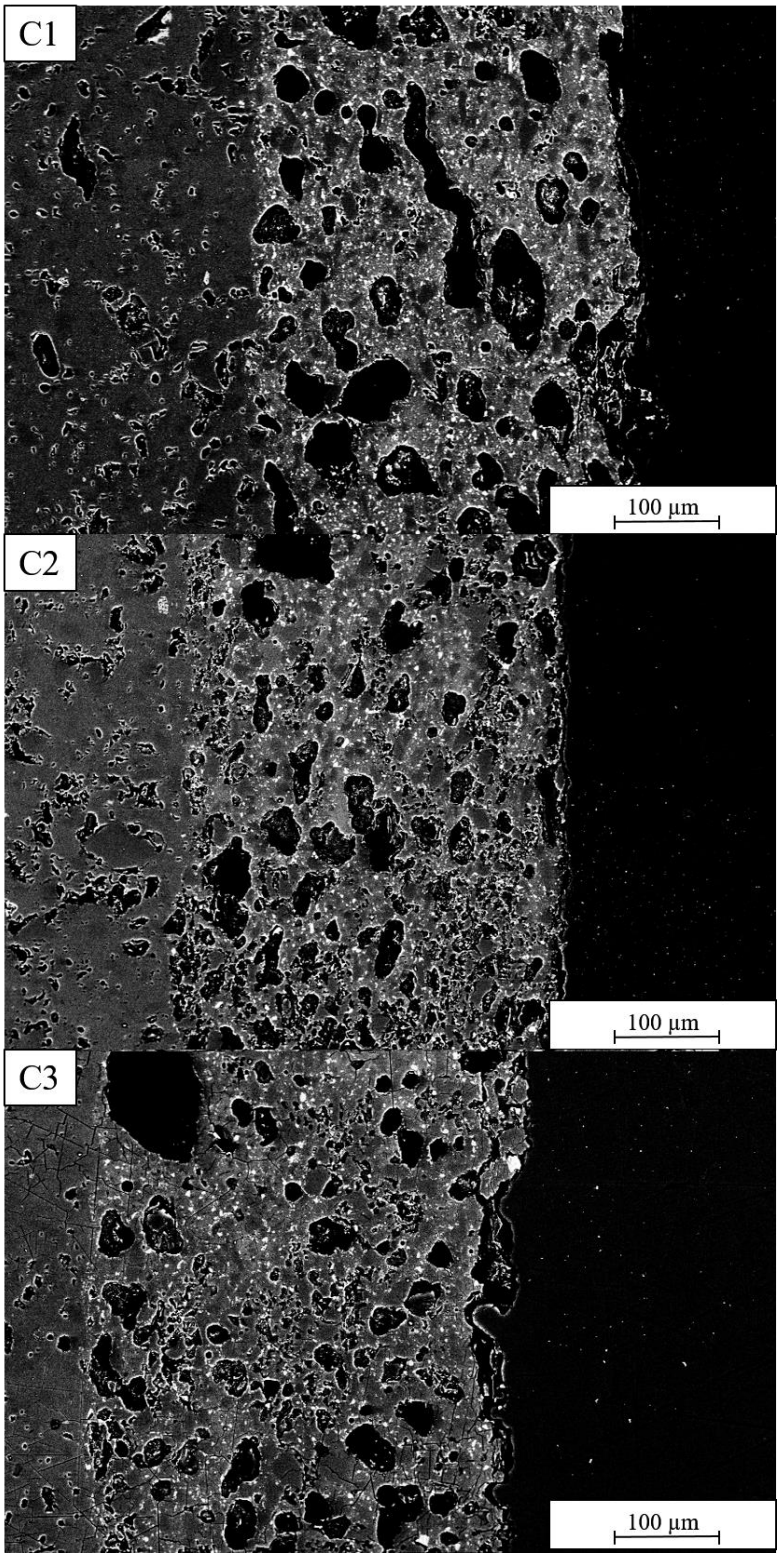
Reçeteler (ağırlıkça %)	C1	C2	C3
Kuvars	25,5	31,7	36,9
Kil	10,9	10,0	9,2
ZnO	1,8	1,7	1,5
Feldspat	8,9	8,1	7,5
Frit 1	3,0	2,7	2,5
Kaolen	23,0	21,1	19,5
Vollastonit	13,3	12,2	11,3
Zirkon	13,6	12,5	11,5
L	89,56	89,08	88,78
A	-0,52	-0,44	-0,35
B	4,57	4,32	4,17
Parlaklık (60º)	2,9	2,6	2,7

Şekil 5.41'de verilen XRD patternleri incelendiğinde kompozisyonlar kuvars, zirkon ve anortit ihtiva etmektedir. Ayrıca kuvars miktarının artmasıyla beklendiği gibi kuvars pikinde artış gözlemlenmektedir.



Şekil 5.41. *C1, C2 ve C3 numunelerine ait karşılaştırmalı XRD parternleri.*

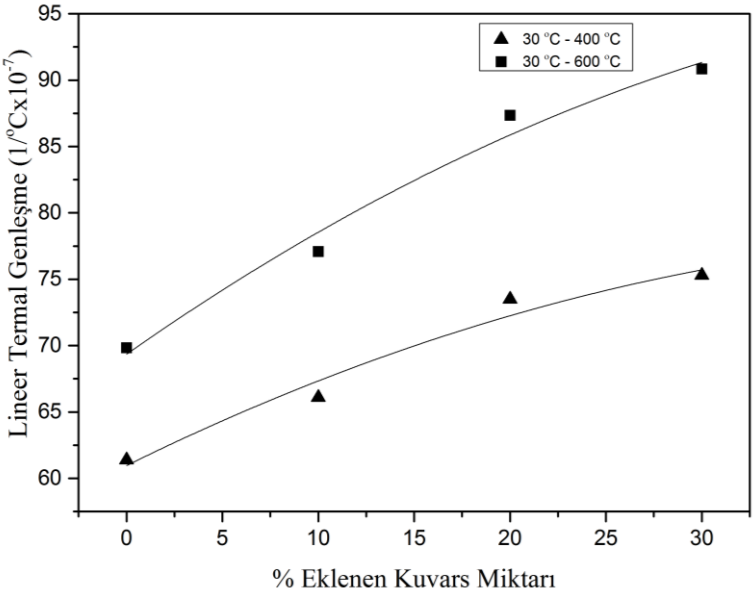
Şekil 5.42'de bulunan C1, C2 ve C3 numunelerine ait geri yansımalı elektron görüntüleri incelendiğinde numunelerde düzensiz şekillerde yoğun porlar görülmektedir. Bu numunelerde de sinterleşme B16 numunesinde olduğu gibi tam olarak gerçekleşmemiştir.



Şekil 5.42. *C1, C2 ve C3 numunelerine ait geri yansılmalı elektron görüntüleri.*

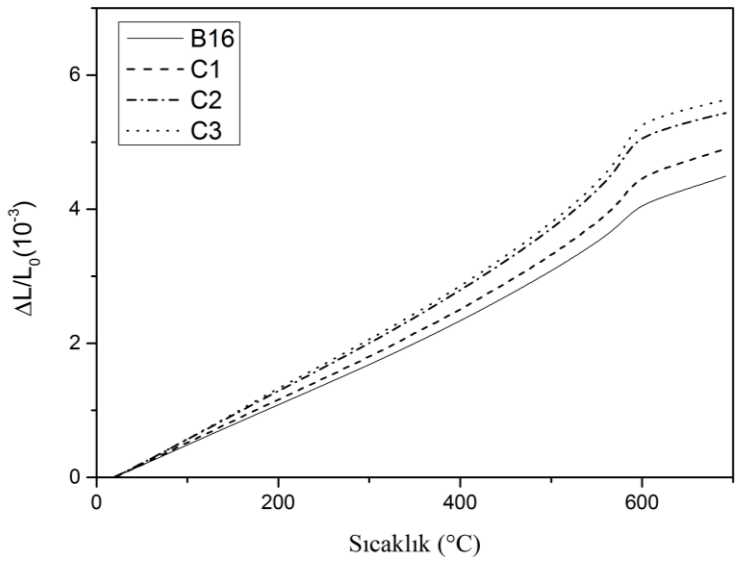
B16, C1, C2 ve C3 numunelerinin lineer termal genleşme kat sayınlarından yola çıkarak oluşturulan grafik 30˚C - 400˚C ve 30˚C - 600˚C aralıkları için Şekil 5.43'de

verilmektedir. Grafik çiziminde kullanılan eğriler parabolik olarak modellenmiştir. Artan kuvars ile birlikte lineer termal genleşme miktarı beklendiği şekilde artmaktadır.



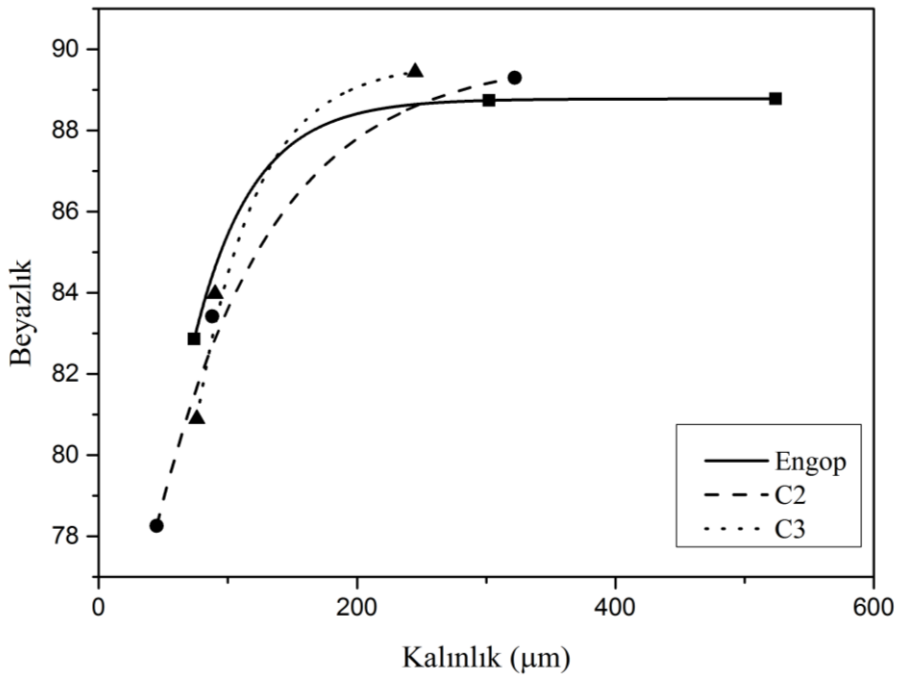
Şekil 5.43. *Kuvars miktarına bağlı lineer termal genleşme katsayısındaki değişimi.*

Şekil 5.44'de bulunan numunelerin lineer genleşme miktarlarının sıcaklığa bağlı grafiği verilmektedir. Grafikte yaklaşık 575 ˚C sıcaklığı aralığında termal genleşme miktarında ki artan eğim α-β kuvars dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Artan kuvars miktarı ile eğimde artmaktadır.



Şekil 5.44. *C1, C2, C3 ve B16 numunelerine ait lineer genleşme – sıcaklık grafiği*

Şekil 5.45’de C2 ve C3 numunelerinin örtücük miktarlarının incelemek amacıyla üretimde kullanılan engop ile beyazlık değerlerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Bu amaçla farklı kalınlık ve yoğunluklarda uygulanan C2, C3 ve engop kompozisyonlarının pişirim sonrası kalınlığa bağlı beyazlık değerleri grafiği çizilmiştir. Bu grafikte C2 ve C3 kompozisyonlarının standart engopla karşılaştırıldığında daha örtücü bir özellik sergilediğini söylemek mümkündür.



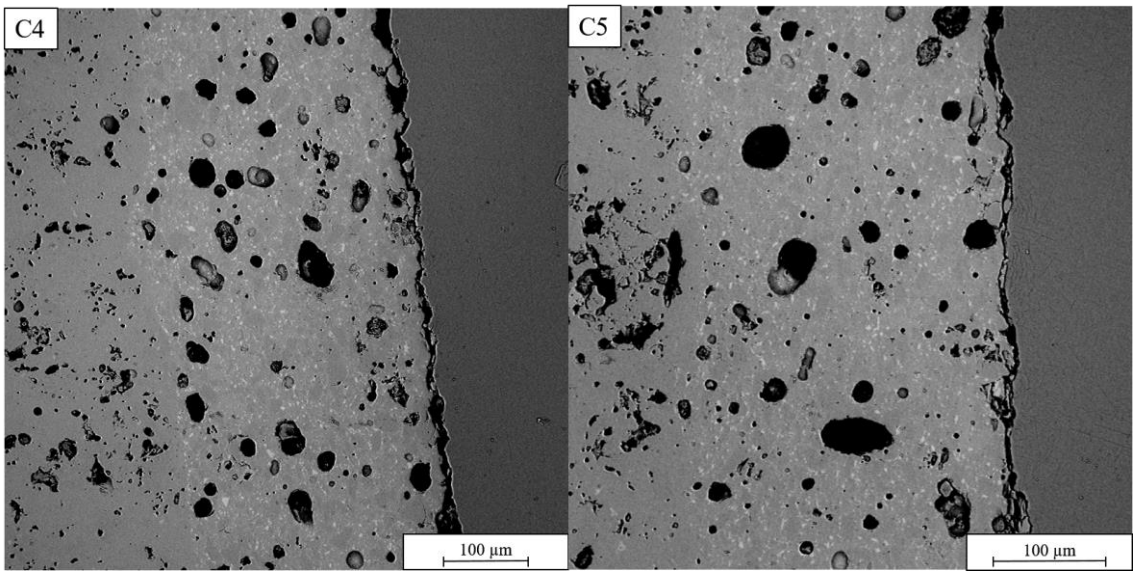
Şekil 5.45. *C2, C3 ve engop için kalınlığa bağlı beyazlık değerleri.*

B16 kompozisyonundan yola çıkarak oluşturulan C1, C2 ve C3 kompozisyonları yeterli olarak sinterleşme göstermediğinden daha fazla frit ve feldspat toplamı bulunan B4 kompozisyonu üzerinden C4 ve C5 kompozisyonları oluşturulmuştur. C4 numunesine % 20, C5 numunesine ise %30 kuvars ilave edilmiştir. Kompozisyonlar Çizelge 5.13’de verilmektedir.

Çizelge 5.13. *C4 ve C5 kompozisyonları ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri.*

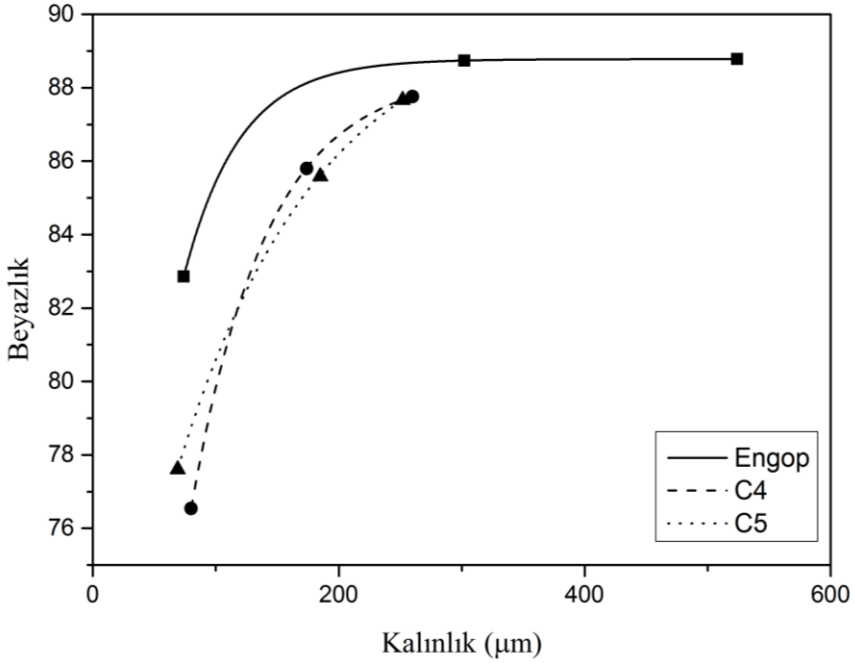
Reçeteler (ağırlıkça %)	C4	C5
Kuvars	31,7	36,9
Kil	10,0	9,2
ZnO	1,7	1,5
Feldspat	14,4	13,3
Frit 1	4,8	4,4
Kaolen	15,3	14,1
Vollastonit	9,7	9,0
Zirkon	12,5	11,5
L	87,76	87,67
A	-0,48	-0,45
B	3,2	3,11
Parlaklık (60º)	4,2	3,7

C1, C2 ve C3 kompozisyonlarına göre daha fazla frit ve feldspat toplmı içeren C4 ve C5 numunelerine ait geri yansımalı elektron görüntüleri incelendiğinde (Şekil 5.46) kompozisyonların C1, C2 ve C3 kompozisyonlarına göre daha iyi sinterleştiği por yapılarından gözlemlenmektedir.



Şekil 5.46. *C4 ve C5 numunelerine ait ikincil elektron görüntüsü.*

Şekil 5.47'de B4 numunesi üzerinden oluşturulan C4 ve C5 numuneleri için standart engopla örtücülük çalışması gerçekleştirilmiştir. C4 ve C5 numuneleri engoba göre daha düşük miktarlarda örtücülük göstermişlerdir. Bunun sebebinin C1, C2 ve C3 kompozisyonlarına göre camsı fazın daha fazla olmasına bağlı olarak sinterleşmenin artması ve böylece porların azalarak ışın kırılmasının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.47. *C4, C5 ve standart engop için kalınlığa bağlı beyazlık değerleri.*

Gerek C2 ve C3 kompozisyonlarının yeterince sinterleşememesi gerekse daha yüksek beyazlıkla daha örtücü bir kompozisyon elde etmek istenmesi amacıyla B20 ve B21 kompozisyonları geliştirilmiştir (Çizelge 5.14). Bu kompozisyonlar B serisi üçlü diyagramlarında B4 noktasından zirkon miktarının arttırılıp feldspat ve frit toplamıyla kaolen ve vollastonit toplamı eşit miktarda azaltılarak oluşturulmuştur.

Çizelge 5.14. *B20 ve B21 kompozisyonları ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri.*

Reçeteler (ağırlıkça %)	B20	B21
Kuvars	18	18
Kil	12	12
ZnO	2	2
Feldspat	19	18
Frit 9406	6,3	6
Grolleg	15	14,1
Vollastonit	10,2	9,9
Zirkon	17,5	20
L	90,6	91,4
a	-0,60	-0,64
b	2,85	3,15
Parlaklık (60º)	10,8	8,5

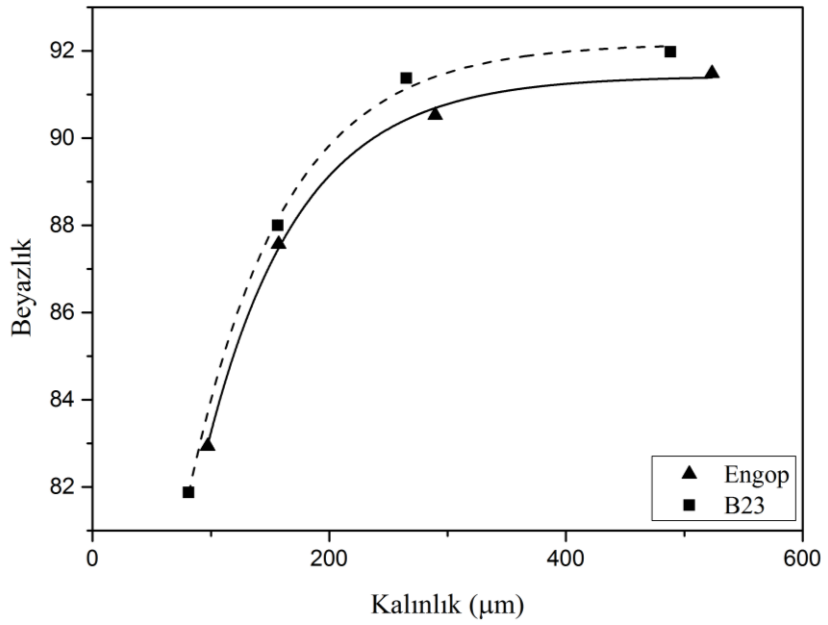
Çizelge 5.15'de bulunan B22 ve B23 kompozisyonları B21 kompoizsyonunun parlaklığını azaltmak amacı ile daha ergitici olan fritin azaltılarak yerine feldspat eklenmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.15. *B22 ve B23 kompozisyonları ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri.*

Reçeteler (ağırlıkça %)	B22	B23
Kuvars	18	18
Kil	12	12
ZnO	2	2
Feldspat	20	22
Frit 1	4	2
Grolleg	14,1	14,1
Vollastonit	9,9	9,9
Zirkon	20	20
L	91,1	91,32
a	-0,56	-0,40
b	3,16	3,68
Parlaklık (60º)	4,5	3,1

B23 kompozisyonu genel olarak istenilen parlaklık ve beyazlık özelliklerini karşılamaktadır. Bu kompozisyonun örtücülük özelliklerini incelemek amacı ile farklı kalınlıklarda ragle ile numuneler hazırlanarak kalınlığa bağlı beyazlık değişimi incelenmiştir (Şekil 5.48). Beyazlık değerleri kullanılmakta olan engoba göre daha yüksek miktardadır.

B21, B22 ve B23 kompozisyonları farklı fırın rejimlerine sahip üç farklı fırın rejiminde pişirilmiştir. Çizelge 5.16'da fırın rejimleri ve kompozisyonların renk ve parlaklık (60°) değerleri verilmektedir.



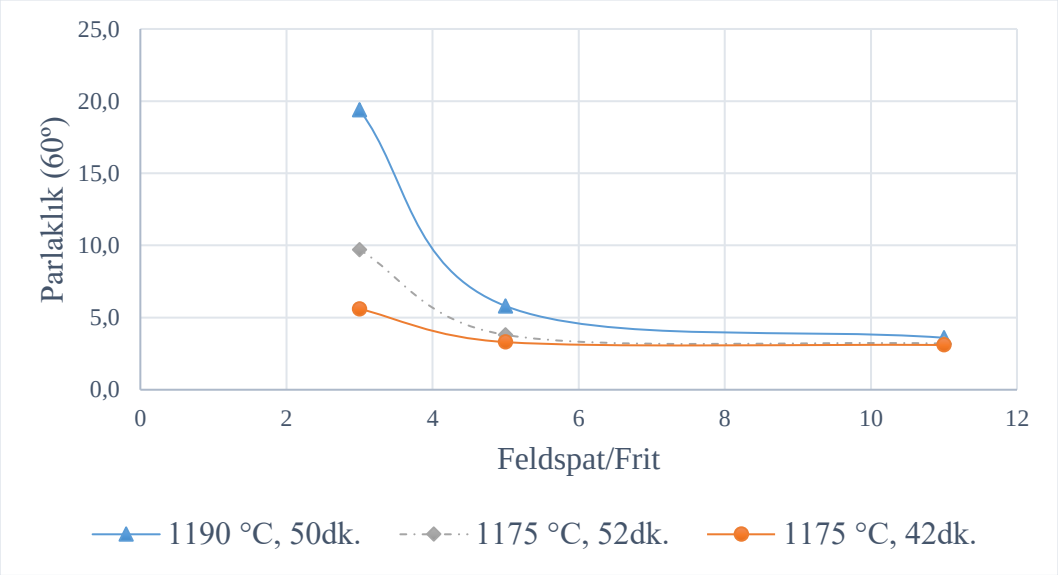
Şekil 5.48. *Engop ve B23'e ait kalınlık beyazlık grafiği*

Çizelge 5.16. *B21-B23 arası kompozisyonların farklı fırın rejimlerindeki renk ve parlaklık değerleri*

	1190 °C, 50 dk.				1175 °C, 52 dk.				1175 °C, 42 dk.			
	L	a	b	Parlaklık (60º)	L	a	b	Parlaklık (60º)	L	a	b	Parlaklık (60º)
B21	91,9	-0,5	3,7	19,4	91,4	-0,6	3,7	9,7	91,2	-0,5	4,3	5,6
B22	91,41	-0,65	3,97	5,8	91,05	-0,55	4,37	3,8	91,2	-0,4	5,05	3,3
B23	91,08	-0,6	4,08	3,6	91,56	-0,44	4,78	3,2	92,3	-0,26	5,39	3,1

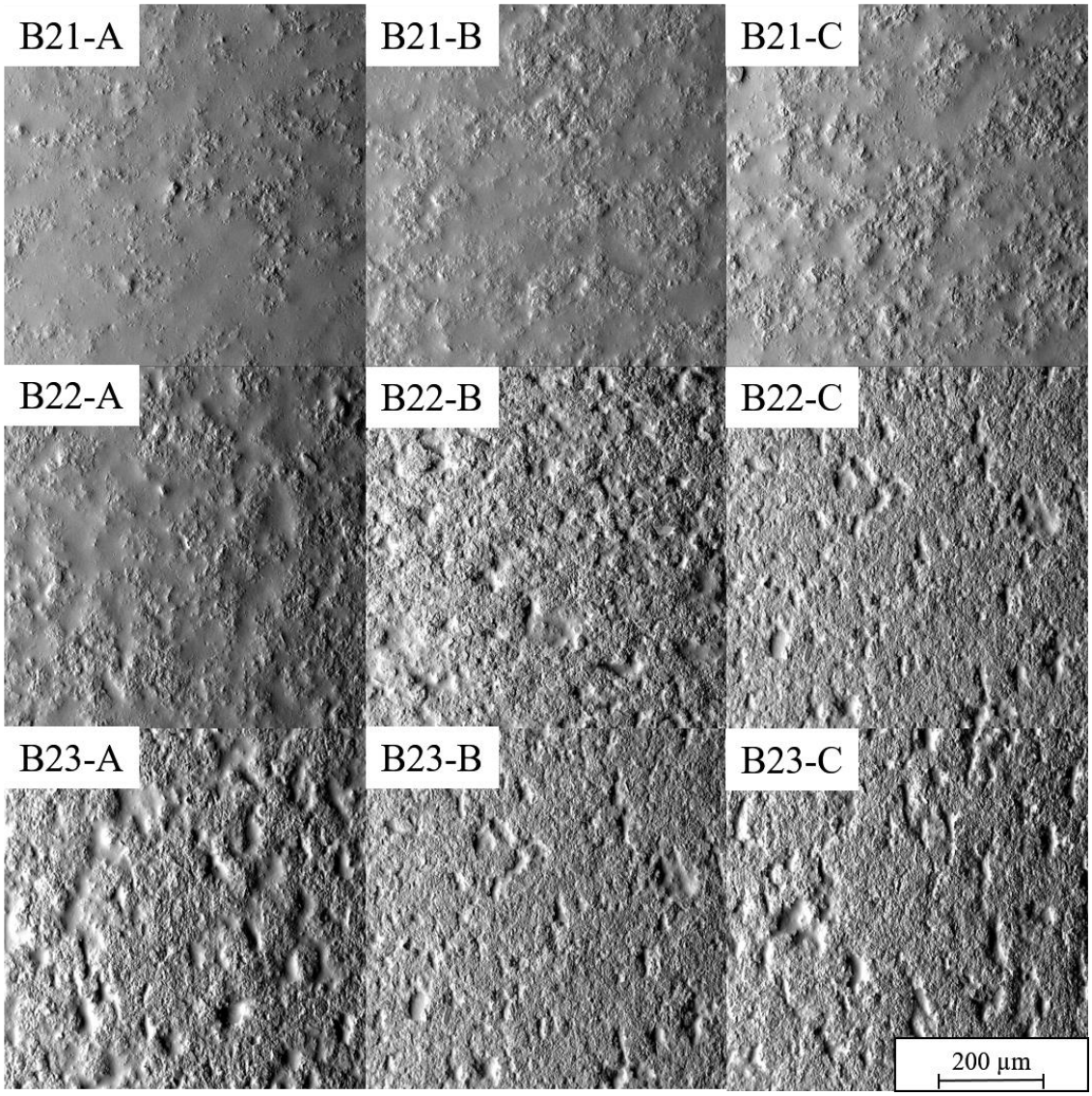
B21, B22 ve B23 kodlu numunelerde feldspat/frit oranları arttıkça parlaklık artmaktadır. Daha yüksek fırın sıcaklıkları ve bekleme süresindeki artış yine

kompozisyonlarda parlaklık artışına neden olmuştur. Şekil 5.49'da feldspat/frit oranındaki değişimin parlaklıktaki değişime etkisi gösterilmiştir. Bu kompozisyonlardaki sistemde feldspat/frit oranı arttırılarak parlaklık rahatça ayarlanabilmektedir. Bunun yanında pişirim sıcaklığı ve süresi arttıkça bu orana feldspat/frit değişiminin etkisi de artmaktadır. Yani parlaklık daha yüksek sıcaklık ve sürelerdeki rejimlerde pişen kompozisyonlarda, kompozisyon değişikliğine daha duyarlı hale geldiği düşünülmektedir.



Şekil 5.49. *Farklı fırın rejimlerindeki B21, B22 ve B23 kompozisyonlarının feldspat/frit oranı parlaklık grafiği.*

Şekil 5.50'de bulunan kompozisyonlara ait topografik geri yasımalı elektron görüntüleri incelendiğinde artan feldispat/frit oranları yüzey pürüzlülüklerini arttırarak parlaklığın azalmasına neden olduğu görülmektedir. 1190 °C, 50 dakika olan fırın rejimi A, 1175 °C, 52 dakika olan fırın rejimi B, 1175 °C, 42 dakika olan fırın rejimi ise C olarak kodlanmıştır. Fırın rejimlerinin azalması da pürüzlülüğü arttırmaktadır. Bu durumun daha düşük sıcaklıklarda pişirim sonrası camsı fazın daha az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

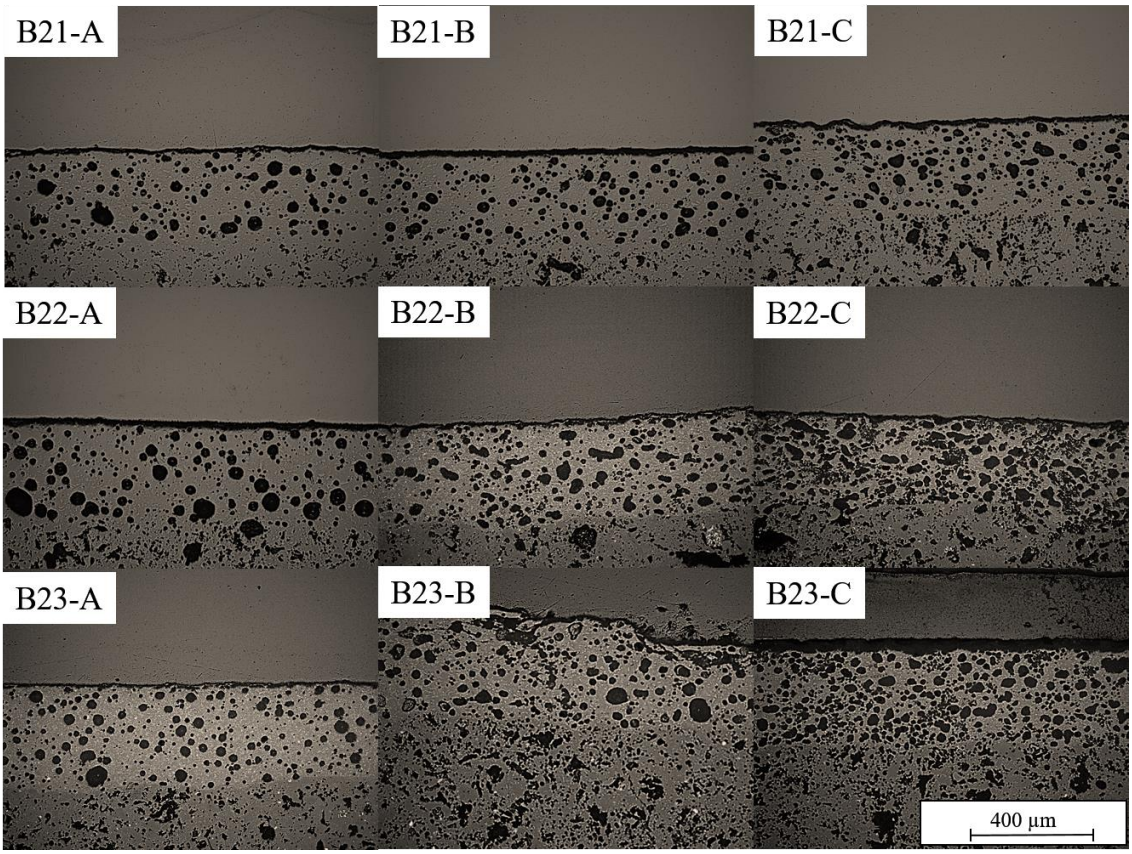


Şekil 5.50. *Farklı fırın rejimlerindeki B21, B22 ve B23 kompozisyonlarının topografik geri yansımalı elektron görüntüleri.*

Kompozisyonların sinterleşme miktarları yüzey pürüzlüğündeki etkiye benzer bir şekilde camsı fazın azalması ile azalmaktadır. Düşen fırın rejimlerinde sinterleşme için frit/feldspat oranın yüksek rejimlere göre daha fazla olması gerekmektedir. A rejiminde her üç kompozisyon da sinterleşme gözlemlenirken B rejiminde B22 kompozisyonundan sonra sinterleşme düşmektedir. C rejiminde ise B21 kompozisyonundan sonra sinterleşme azalmaktadır (Şekil 5.51).

B serisi kompozisyonlarında pürüzlülüğe bağlı parlaklık kontrol edilirken ayrıca sinterleşme miktarları da Frit/feldspat oranlarının değişimi ile kontrol edilebilmektedir.

Ayrıca yaklaşık 3,5 birim parlaklığın üstüne çıkılmaya başlanması bu kompozisyonlarda sinterleşmenin sağlandığının göstergesi olmaktadır.



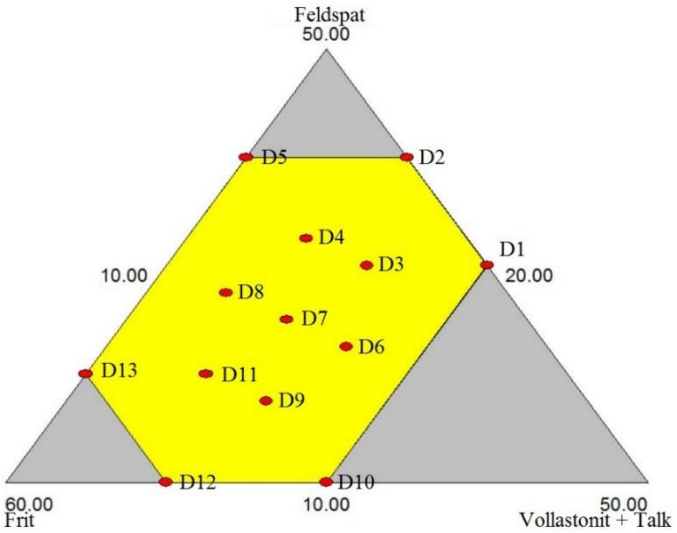
Şekil 5.51. *Farklı fırın rejimlerindeki B21, B22 ve B23 kompozisyonlarının kesitten optik mikroskop görüntüleri.*

5.4. D Serisi Çalışmaları

D serisi kompozisyonları, B serisine benzer bir biçimde kurgulanmıştır. D serisinde beyazlık sağlanması amacıyla diopsit içeren frit, matlığın sağlanması amacıyla diopsit oluşturacak stokiyometrik oranda vollastonit ve talk ve camsı fazı oluşturacak şeklide feldspat kullanılmıştır.

Kompozisyonlar oluşturulurken değişkenler için maksimum ve minimum noktaları belirlenmiştir. Bu noktalar ağırlıkça diopsit için %20 ile %50, vollastonit ve talk toplamı için %10 ile %30, feldspat için ise %10 ile %20 arasındadır. Kompozisyonu oluşturan diğer hammadde toplamları ağırlıkça (Kil, Kaolen) %20 olarak sabit tutulmuş, incelenen değişkenler %80 üzerinden hesaplanmıştır.

Aralıklar belirlendikten sonra Design Expert programı yardımıyla üçlü diyagram üzerinde ilişkileri incelemek amacıyla kompozisyon noktaları belirlenmiştir (Şekil 5.52).



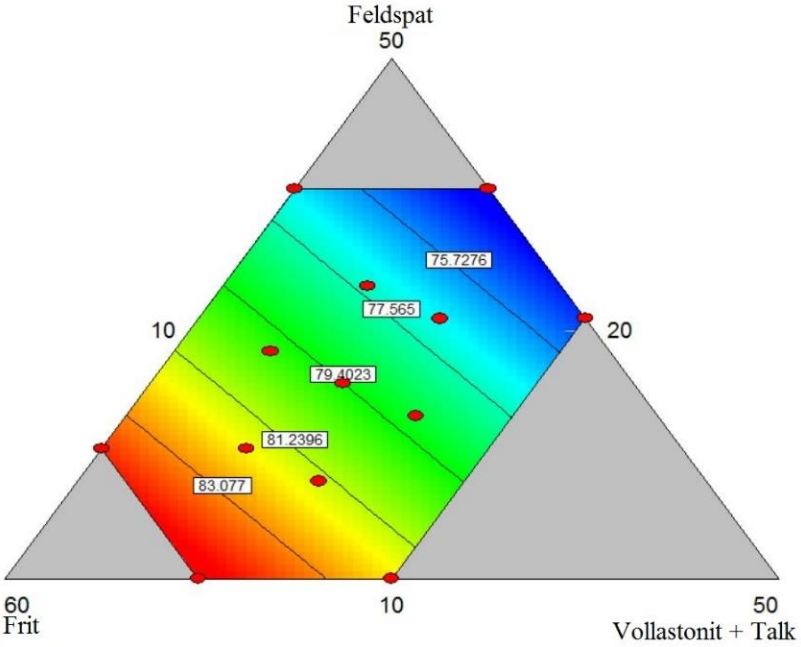
Şekil 5.52. *D serisi kompozisyonlar ve genişletilmiş aralıklardaki bulunduğu yerler.*

Bu noktalara denk gelen hammadde miktarları belirlenen oranlarda hesaplanarak reçeteler oluşturulmuştur (Çizelge 5.17). Hazırlanan kompozisyonların L, a, b ve parlaklık değerleri ölçülerek izoterm grafikleri çizilmiştir.

Çizelge 5.17. *D1-D13 arası kompozisyonlar ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri.*

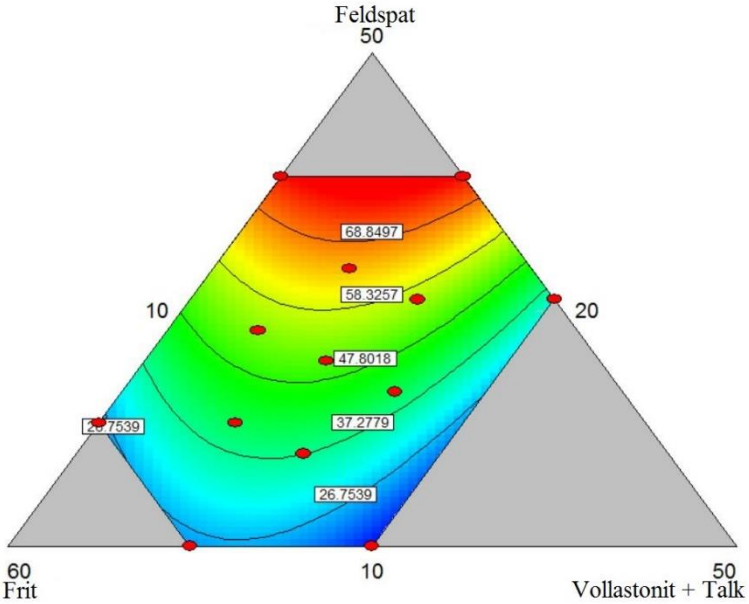
Reçeteler (ağırlıkça %)	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
Kil	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Kaolen	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Feldispat	30,0	40,0	30,0	32,5	40,0	22,5	25,0
Frit-4	20,0	20,0	27,5	30,0	30,0	32,5	35,0
Vollastonit	14,5	9,7	10,9	8,5	4,8	12,1	9,7
Talk	15,5	10,3	11,6	9,0	5,2	12,9	10,3
L	75,03	74,44	76,74	76,34	76,68	78,8	78,03
A	0,2	0,24	-0,07	0,03	0,06	-0,27	-0,19
B	3,41	2,45	2,47	2,04	1,47	2,46	1,79
Parlaklık (60º)	40,9	66,9	55,4	66,6	75,3	31,5	53,3
Reçeteler (ağırlıkça %)	D8	D9	D10	D11	D12	D13	
Kil	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	
Kaolen	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	
Feldispat	27,5	17,5	10,0	20,0	10,0	20,0	
Frit-4	37,5	40,0	40,0	42,5	50,0	50,0	
Vollastonit	7,3	10,9	14,5	8,5	10,3	4,8	-
Talk	7,7	11,6	15,5	9,0	9,7	5,2	
L	80,45	82,11	82,53	82,46	84,03	84,59	
A	-0,16	-0,4	-0,5	-0,39	-0,42	-0,51	
B	1,41	1,97	2,26	1,58	0,85	1,59	
Parlaklık (60º)	73	27,4	15,4	35,1	36,1	16	

Şekil 5.53'de D serisine ait kompozisyonların beyazlık değerleri incelendiğinde, bu değerlerin en fazla frit miktarının artmasıyla arttığı görülmektedir. Ayrıca sabit frit miktarı düşünüldüğünde vollastonit ve talk miktarının da beyazlığa katkı sağladığı söylenebilmektedir.



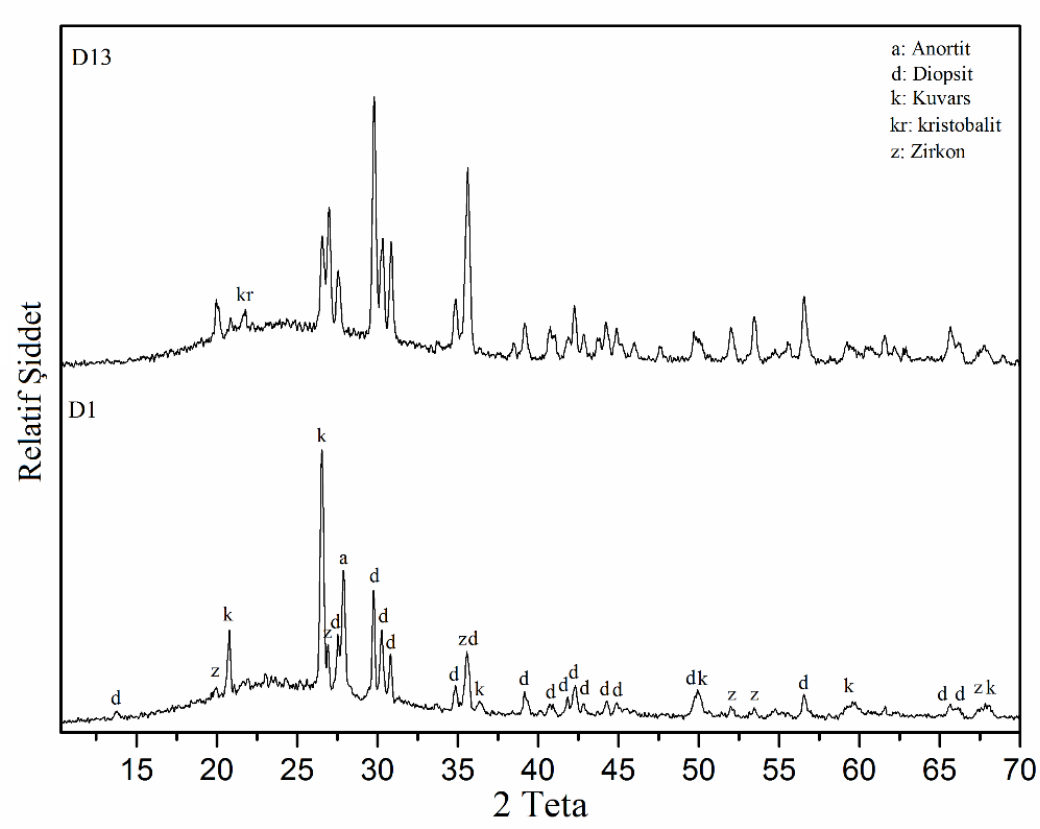
Şekil 5.53. *D serisine ait kompozisyonların beyazlık değişimi.*

Şekil 5.54'de D serisine ait parlaklık değerlerinin değişiminde ise feldspat miktarını azaldıkça numuneleri parlaklıklarının da azaldığı gözlemlenmektedir. Bunu yanı sıra frit, vollastonit ve talk etkisi karşılaştırıldığında vollastonit ve talk toplamının parlaklığı düşürmedeki etkisi biraz daha ön plana çıkmaktadır. Bu etkinin fritten oluşan camsı fazın fazlalığından dolayı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.54. *D serisine ait kompozisyonların parlaklık (60°) değişimleri.*

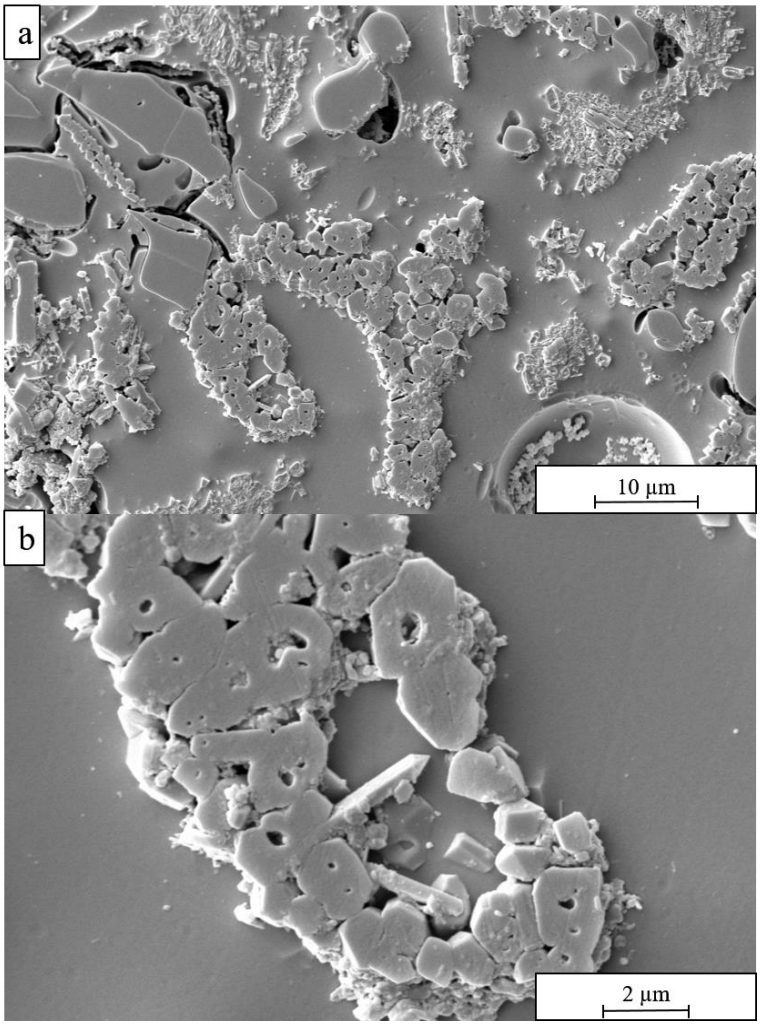
D1 ve D13 numunelerinin Şekil 5.55'deki XRD paternleri karşılaştırıldığında kuvars pikinin D1 numunesinde daha şiddetli olması dikkati çekmektedir. Bu durum serbest kuvars içeren hammaddelerin bu numunede daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. D13 numunesinde diopsit kristalizasyonu sağlayan ve zirkon içeren frit miktarındaki artış bu numunede diopsit ve zirkon piklerinin armasına sebep olmuştur. Ayrıca D1 numunesindeki amorfluk D13 numunesine göre daha fazladır. Bunun sebebi olarak D1 numunesindeki feldspat miktarının fazlalığı düşünülebilir. D1 numunesinde D13'ten farklı olarak anortit piki gözlemlenmektedir. Bunun sebebinin D1 numunesindeki vollastonit fazla olmasıyla CaO ile kil ve kaolenden gelen kaolenitin reaksiyon sonucu oluşan anortit olduğu düşünülmektedir. Ayrıca D13 numunesinde kristobalit gözlemlenmektedir.



Şekil 5.55. *D1 ve D13 numunelerine ait karşılaştırmalı XRD parternleri.*

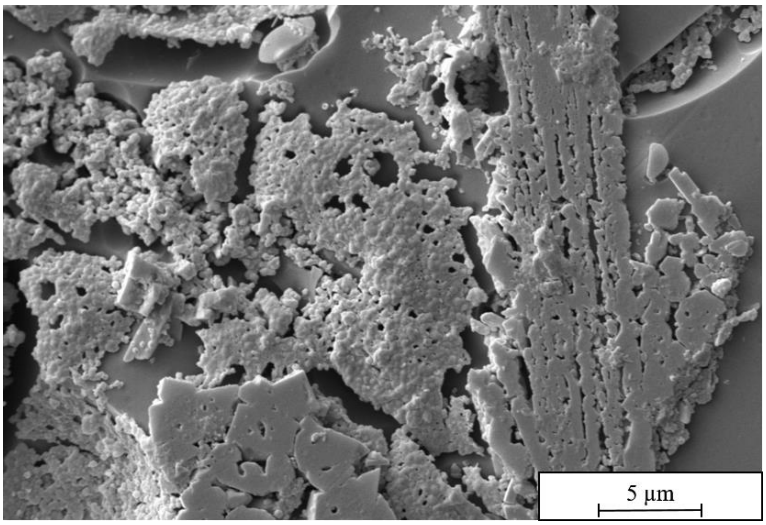
Şekil 5.56 (a)'da D1 numunesinin kesitten dağlanış ikincil elektron görüntüsü incelendiğinde camsı fazdan oluşan matris içerisinde kristaller görülmektedir. Bu kristallerin diopsit ve diğer hammaddelerden gelen serbest kuvars bulunmaktadır. Diopsit

kristallerinin bulunduğu bölgelerde kristaller arasında ve çevresinde frit kaynaklı iğnesel zirkon kristalleri göze çarpmaktadır Şekil 5.56 (b).



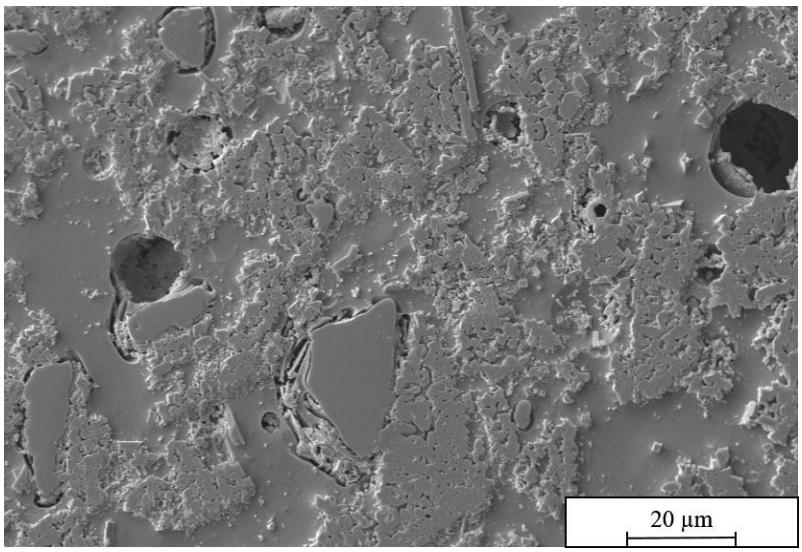
Şekil 5.56. *Dağlanmış D1 numunesine ait kesitten alınan düşük (a) ve yüksek büyütmeli (b) ikincil elektron görüntüleri.*

Şekil 5.57'de ise diopsit kristallerinden farklı bölgelerdeki küresel anortit kristallerine ait görüntüye yer verilmektedir. Bu bölgelerdeki kristal oluşumunun kompozisyonda bulunan vollastonit ile kaolenit reaksiyonu sonucu oluşan anortit olduğu düşünülmektedir.



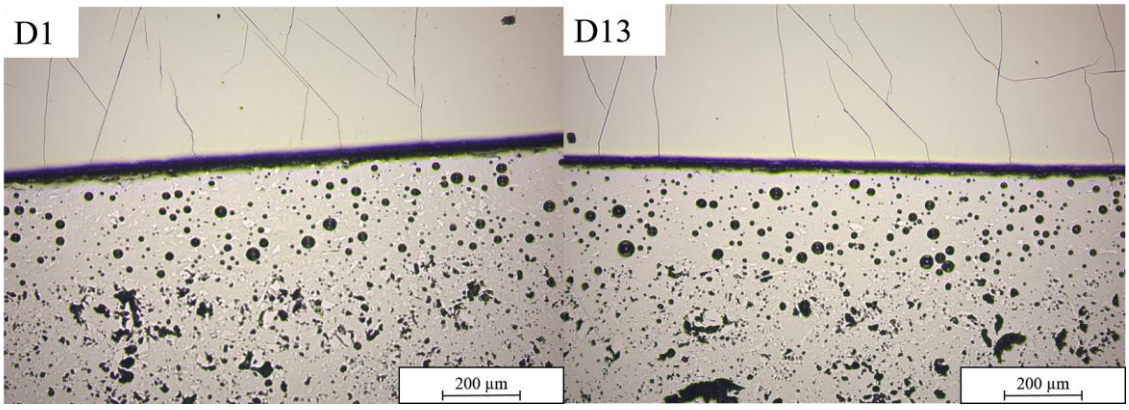
Şekil 5.57. *Dağlanmış D1 numunesine ait kesitten alınan yüksek büyütmedeki ikincil elektron görüntüsü.*

Şekil 5.58'de D13 numunesine ait ikincil elektron görüntüleri incelendiğinde D1 numunesine göre daha az camsı faz ve buna karşı daha yüksek miktarlarda diopsit kristallerine rastlanmaktadır. Bu durum diopsit içeren frit miktarının artmasıyla beklenmektedir. Aynı zamanda feldspatın azalmış olmasının da camsı fazı azalttığı düşünülmektedir. Genel olarak D13 numunesi D1 numunesine göre daha az serbest kuvars taneleri içermektedir. Bunun sebebi serbest kuvars ihtiva eden hammadde miktarındaki azalmadır. Mevcut kristal ve camsı yapı ile ilgili yorumlar Şekil 5.55'de bulunan XRD paterni ile doğrulanmaktadır.



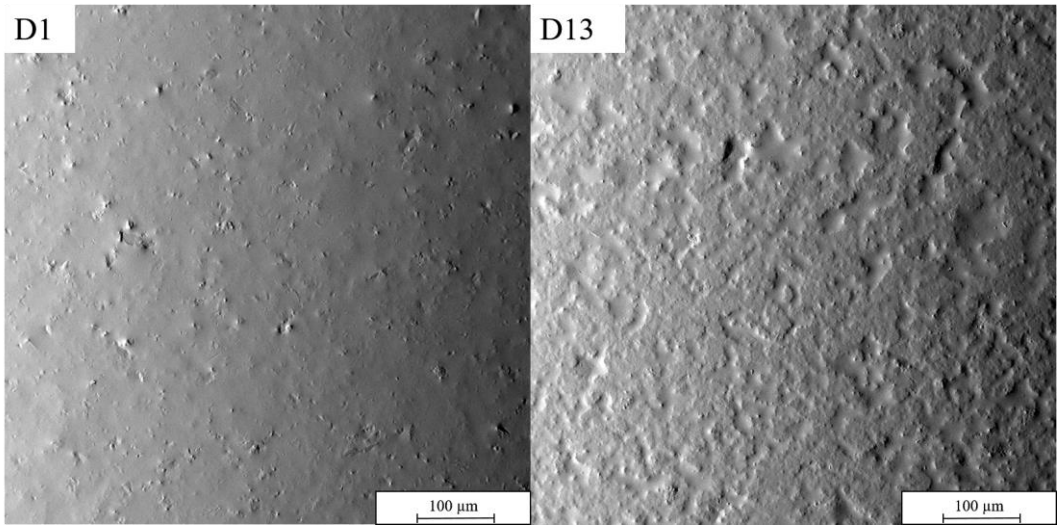
Şekil 5.58. *Dağlanmış D13 numunesine ait kesitten alınan ikincil elektron görüntüsü.*

Parlatılmış D1 ve D13 kompozisyonların mikroskop yardımı ile 20x büyütmedeki görüntüleri incelendiğinde (Şekil 5.59) diopsit içerikli kompozisyonların B ve C serisinde bulunan kompozisyonlara göre daha iyi sinterleştiği por yapılarından görülmektedir. Ayrıca D13 ve D1 kompozisyonlarının por yapıları benzer bir dağılım göstermektedir.



Şekil 5.59. *Parlatılmış D1 ve D13 numunelerine ait kesitten optik mikroskop görüntüsü.*

D1 kompozisyonunun parlaklık ve yüzey ilişkisi B kompozisyonlarına benzer özellikler gösterirken D13 kompozisyonu oldukça farklı bir görünümdedir. D13 kompozisyonun fiziksel olarak yüzeyinde el daha kolay kaydırılıp satensi bir his yaratırken, B serisinde daha zor kaydırılarak sert bir his yaratmaktadır. Bu durum Şekil'5.60 da bulunan topografik geri yansımalı elektron görüntüsü ile açıklanabilir. D13 kompozisyonunda camsı fazın içerisinde yoğun kümeler halinde diopsit kristalleri bulunmaktadır. Bu kristallerin camsı fazla olan yükselti farkı B serisi kadar çok değildir. Bu durum yüzeyin fiziksel olarak daha satensi bir etki yaratmasını sağlamaktadır.



Şekil 5.60. *D1 ve D13 numunelerine ait yüzeyden alınmış topografik geri yansımalı elektron görüntüsü.*

Genel olarak B serisi kompozisyonları ve D serisi kompozisyonlarının sinterleşme mekanizmalarında farklılıklar bulunmaktadır. B serisi kompozisyonlarında anortit kristalleri kaolenit ve vollastonitin reaksiyonu sonrasında gerçekleşir. Camsı faz ise bu kompozisyonlarda frit ve feldspatın ergimesi ile oluşur. Sinterleşme camsı fazın kapiler etki ile kristaller arası boşlukları doldurması ile gerçekleşir. Bu durumda fazların miktarı, kristallerin boyutu ve camsı fazın viskozitesi sinterleşmenin derecesini belirler, ayrıca kompozisyonları oluşturan hammaddelerin camsı faz içerisinde ki çözünürlüğü de çok büyük önem taşımaktadır.

Diopsit ve zirkon ise frit kaynaklı olup camsı fazdan kristalizasyon ile oluşur. Temel mekanizma olarak özellikle yüksek frit miktarlarında cam partiküllerinin sinterlemesi ve sonrasında ise diopsit kristalizasyonu gerçekleşerek yapı oluşmaktadır. Kompozisyonda bulunan feldspat ayrıca gerek hammaddelerin gerekse kristallerin çözünürlüğüne etki ederek camsı fazın miktarını kontrol etmektedir. Zaten yüksek feldspat miktarında parlaklık oldukça artarak beyazlık düşmektedir. Bu durum camsı fazın yüksek miktarda olmasından kaynaklanmaktadır. Kompozisyondaki talk ve vollastonit etkileri için ise ek çalışmalara gerek duyulmaktadır.

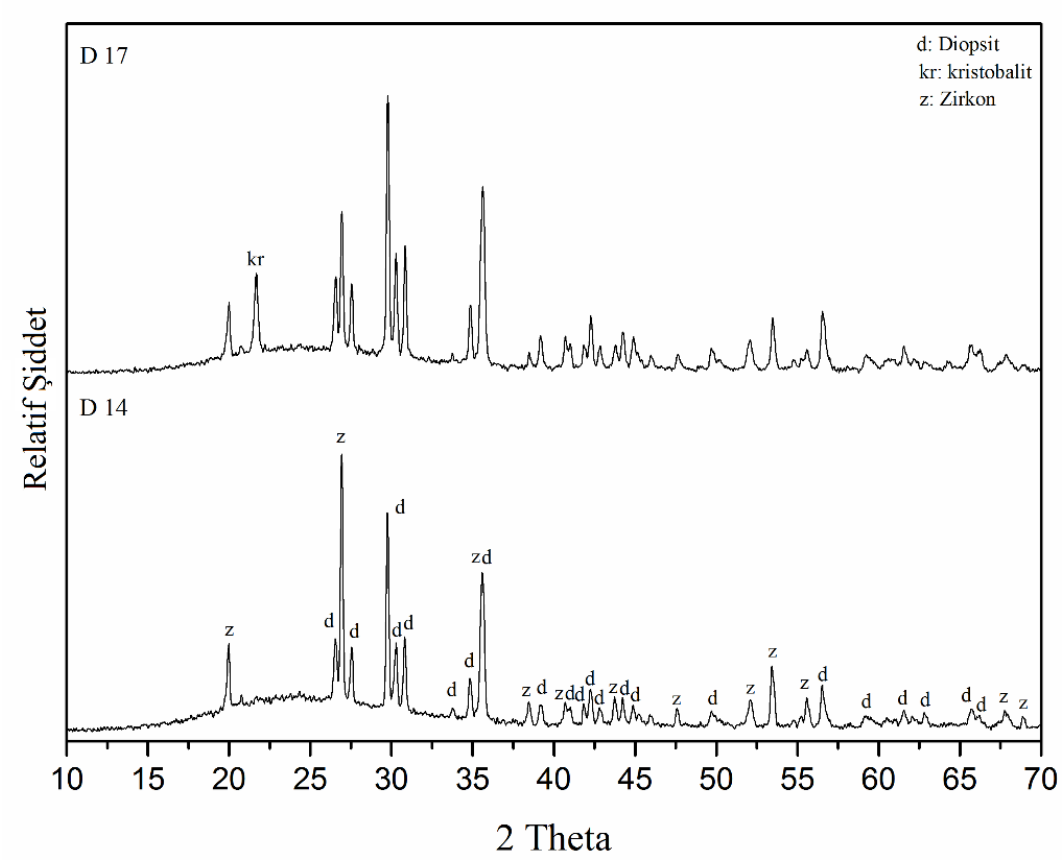
D serisi D1- D13 aralığında ki çalışmalar sonucunda beyazlığın esas olarak diopsit içeren fritle parlaklığın ise feldspat miktarının azalarak (diopsit yerine vollastonit ve talkın daha etkili olarak) azaltılması bu yönde kompozisyon geliştirme ihtiyacı

duyurmuştur. Bu sebepler D14 ve D17 arası kompozisyonlar geliştirilmiştir. D14 kompozisyonundan itibaren beyazlık artışı gözlemlenirken parlaklık ise vollastonit talk toplamı arttırılarak azaltılmıştır. Kompozisyonlar, parlaklık ve renk ölçümleri Çizelge 5.18'de verilmektedir.

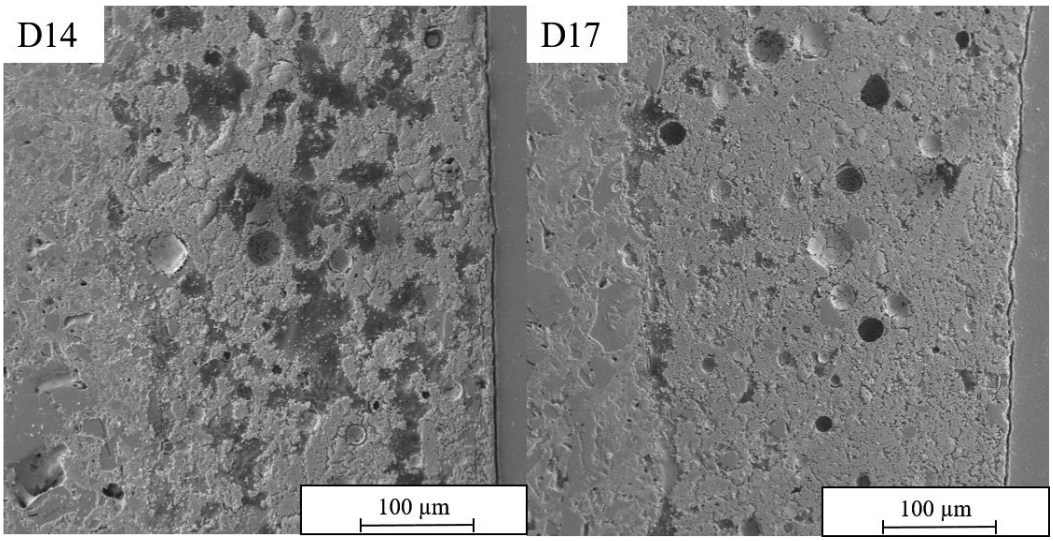
Çizelge 5.18. *D14-D17 arası kompozisyonlar ve bu kompozisyonlara ait renk ve parlaklık değerleri.*

Reçeteler (ağırlıkça %)	D14	D15	D16	D17
Kil	12,0	12,0	12,0	12,0
Kaolen	8,0	8,0	8,0	8,0
Feldispat	17,0	12,0	7,0	2,0
Frit-4	60,0	60,0	60,0	60,0
Vollastonit	1,5	3,9	6,3	8,7
Talk	1,5	4,1	6,7	9,3
L	87,27	86,51	86,89	86,5
a	-0,53	-0,49	-0,57	-0,62
b	0,45	1,09	1,47	2,34
P (60º)	36,1	17,3	13,2	8,2

Kompozisyonlara uygulanan XRD analizleri Şekil 5.61'de verilmektedir. Analizler sonucu temel olarak kompozisyonlar diopsit, zirkon, kristobalit, kuvars ve camsı faz içermektedir. D14 kompozisyonundaki feldspat miktarı azaltılıp vollastonit ve talk arttırıldığında camsı fazdan kaynaklı amorfluğun azaldığı görülmektedir. Aynı zamanda D14 paterninde yer almayan kristobalit piki oluşumu gözlemlenmiştir. D17 kompozisyonunda D14 kompozisyonlarına göre zirkon pik şiddeti azalırken diopsit piklerinin şiddetleri de artmaktadır. Bu durumun vollastonit ve talktan kaynaklanabilecek diopsit oluşumu veya feldspatın azaltılması ile diopsitin camsı fazda çözünmesinin azalması olarak düşünülmektedir. Çünkü kompozisyonlarda zirkon ilavesi bulunmayarak zirkon miktarı, firit miktarı sabit olduğu için değişmemektedir. Bu durumda diopsit ve zirkon piklerinin oranlarının değişmesi diopsit miktarının arttığını göstermektedir. Şekil 5.62'de bulunan düşük büyütmedeki SEM görüntüleri diopsit artışını doğrulamaktadır.



Şekil 5.61. *D14 ve D17 numunelerine ait karşılaştırmalı XRD parternleri.*



Şekil 5.62. *Dağlanmış D14 ve D17 numunelerine ait kesitten iknci*l *elektron görüntüleri.*

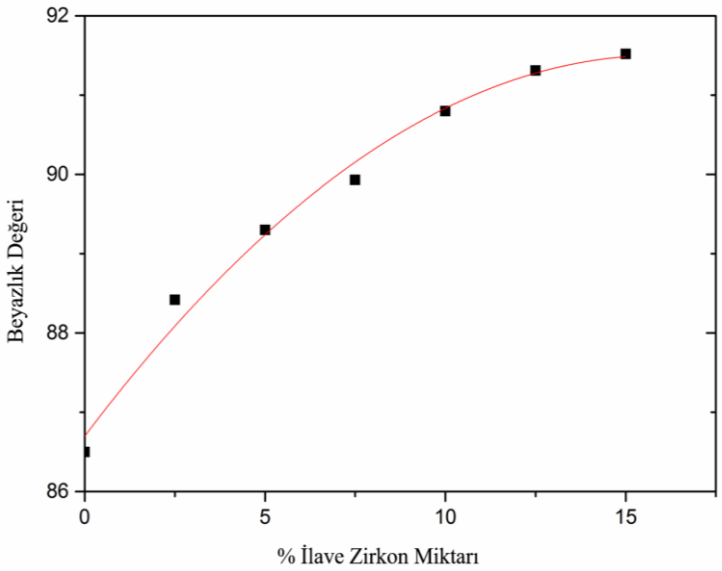
Çalışmalara kompozisyonların beyazlık değerlerini arttırmak amacıyla ham zirkon ilavesi ile devam edilmiştir. Ham zirkon ilavesi kompozisyonlara % cinsinden 2,5 ve

karları olacak şekilde %15'e kadar yapılmıştır. Kompozisyonlar Çizelge 5.19'da bulunmaktadır.

Çizelge 5.19. *Zirkon ilavesi yapılan D serisi kompozisyonları.*

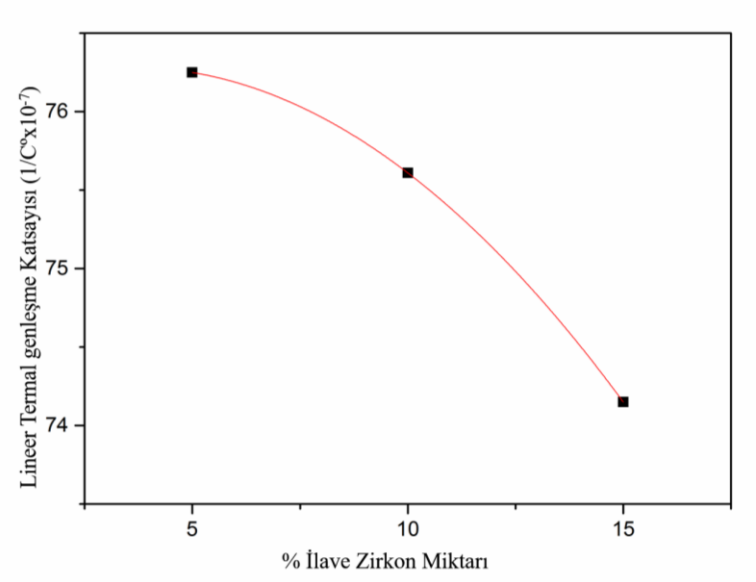
Reçeteler (ağırlıkça %)	D18	D19	D20	D24	D25	D26
Kil	11,7	11,4	11,2	10,9	10,7	10,4
Kaolen	7,8	7,6	7,4	7,3	7,1	7
Feldspat	2	1,9	1,9	1,8	1,8	1,7
Frit-4	58,5	57,1	55,8	54,5	53,3	52,2
Vollastonit	8,5	8,3	8,1	7,9	7,7	7,6
Talk	9,1	8,9	8,6	8,5	8,3	8,1
Zirkon	2,4	4,8	7	9,1	11,1	13
L	88,42	89,30	89,93	90,80	91,31	91,52
a	-0,74	-0,74	-0,75	-0,75	-0,76	0,71
b	2,19	2,57	2,85	2,22	2,51	2,43
Parlaklık (60º)	7,5	7,3	8,4	9	7,7	7,8

Artan zirkon miktarı D serisi numunelerinde ciddi bir atış sağlayarak %15 zirkon ilavesinde 91,5 civarına çıkmaktadır. İlave Zirkon miktarına bağlı parlaklık değişim grafiği Şekil 5.63'de bulunmaktadır. Zirkon ilavesi yaklaşık 90 beyazlıktan sonra giderek azalan bir eğimde artmaktadır.



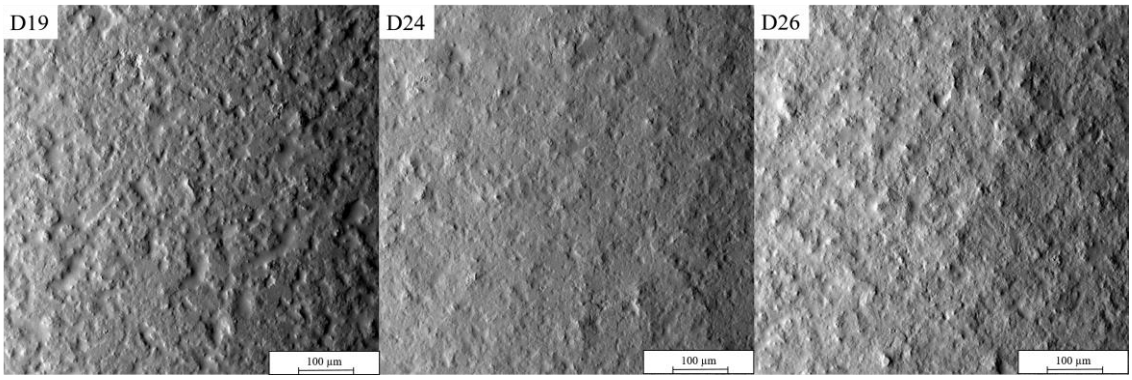
Şekil 5.63. *İlave ağırlıkça % zirkon miktarı - beyazlık grafiği*

Zirkon ilavesinin termal genleşmeye etkisinin incelenmesi amacıyla %5, %10 ve %15 zirkon ilaveli kompozisyonların lineer termal genleşme katsayıları ölçülmüştür. Genleşme katsayılarının ilave zirkona bağlı değişimi Şekil 5.64'de verilmektedir. Termal genleşmesi yaklaşık $46x10^{-7}$ 1/ºC civarında [7] olan zirkonun kompozisyonlarda artması lineer termal genleşme katsayısını düşürmektedir.



Şekil 5.64. *Ağırlıkça% ilave zirkon - lineer termal genleşme grafiği.*

Şekil 5.65'de bulunan D19, D24 ve D26 kompozisyonları incelendiğinde zirkon ilavesi ile birlikte numune yüzeyi sertleşerek satensi dokusunu kaybederek B serisi kompozisyonlarındaki pürüzlülüğe benzer bir yüzey morfolojisi göstermektedir.



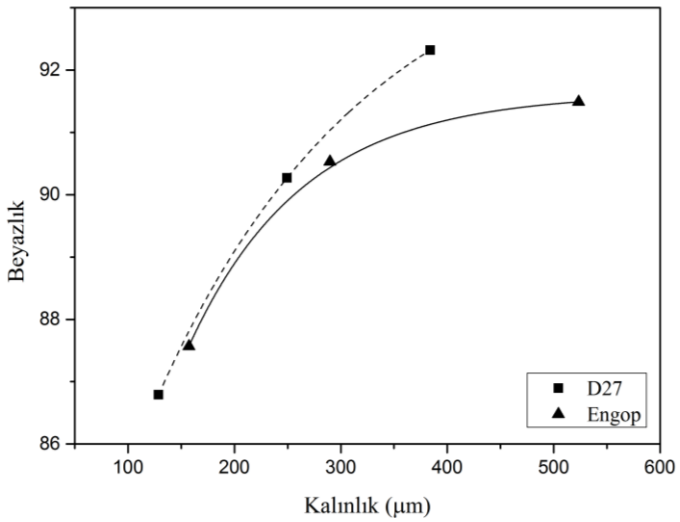
Şekil 5.65. *D19, D24 ve D26 numunelerine ait yüzeyden alınmış topografik geri yansımalı elektron görüntüsü.*

Zirkon ilavesi çalışmasının ardından D26 kompozisyonunda parlaklığın azaltılması amacı ile feldispat miktarı azaltılmıştır. Kompozisyon Çizelge 5.20'de bulunmaktadır.

Çizelge 5.20. *D27 kompozisyonu.*

Reçeteler (ağırlıkça %)	D27
Kil	10
Kaolen	7
Frit-4	52
Vollastonit	8,7
Talk	9,3
Zirkon	13
L	91,12
a	-0,66
b	2,18
Parlaklık (60º)	6,9

Beyazlık değeri 91,2'ye parlaklığı ise 6,9 olarak elde edilen D27 kompozisyonunun Kalınlığa bağlı örtücülük değişimi üretimde kullanılan engop ile karşılaştırıldığında daha yüksek örtücülük göstermektedir (Şekil 5.66).



Şekil 5.66. *D27 ve engop kompozisyonlarının kalınlık örtücülük grafiği*

5.5. Endüstriyel Denemeler

Geliştirilen B23 ve D27 kompozisyonları genel olarak beyazlık ve parlaklık açısından istenilen aralıklarda bulunmaktadır. Bu sebeple bu kompozisyonlarla endüstriyel denemeler gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel denemelerde 15 cm x 90 cm ebatlarındaki karolara kampana yardımı ile ham bünye üzerine uygulanmıştır. Standart üründe önce engoplama işlemi ardından ink-jet baskı işlemi yapılarak en son sırlama işlemi gerçekleştirilirken B23 ve D27 kompozisyonlarında uygulama sırlama ve ink-jet baskı olarak gerçekleştirilmiştir. Ardından karolar 1190 °C'de 50 dakikalık fırın rejiminde pişirilmiştir.

Şekil 5.67'de pişirim sonrasında elde edilen karoların yüzeyleri görülmektedir. Aynı renklerde ve desenlerde uygulama yapılmasına rağmen D27 kompozisyonunun ciddi miktarda renk değişimine uğrayarak standart karo ve B23'e göre daha açık tonlarda olduğu görülmektedir. Bu durumun D27 kompozisyonunda bulunan diopsit kristallerinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Piroksen mineral grubunda olan diopsit, hedenberjit ($CaFeSi_2O_6$) ile tamamen katı çözeltiler oluşturmaktadır. Bu sebeple demirin diopsit kristallerinde çözünerek koyu ve kırmızı renklerin kaybolduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.67. *B23, D27 ve standart kompozisyonlarına ait endüstriyel denemeler*

B23 ve D27 sırlarının uygulandığı karoların lekelenmeye dayanıklılık testlerinin (TS EN ISO 10545-14) sonuçları Çizelge 5.21'de bulunmaktadır. Bu sonuçlara göre 1'den 5 e kadar 5'in en iyi sınıfı gösterdiği sınıflandırmada karolar, testlerden başarılı bir şekilde geçmiştir. B23 ve D27 kompozisyonlarının yüzey aşınma dayanıklılık testleri (TS EN ISO 10545-7) ise standart karo ile aynı sınıfta bulunmaktadır.

Çizelge 5.21. *B23 ve D27 endüstriyel denemelerine ait lekelenmeye dayanıklılık test sonuçları.*

	Lekelendiriciler			
	İnce yağ içerisinde yeşil renklendirici madde	İnce yağ içerisinde kırmızı renklendirici madde	İyot alkoldeki 13 gr/l'lik çözeltisi	Zeytinyağı
B23	5	5	5	5
D27	5	5	5	5

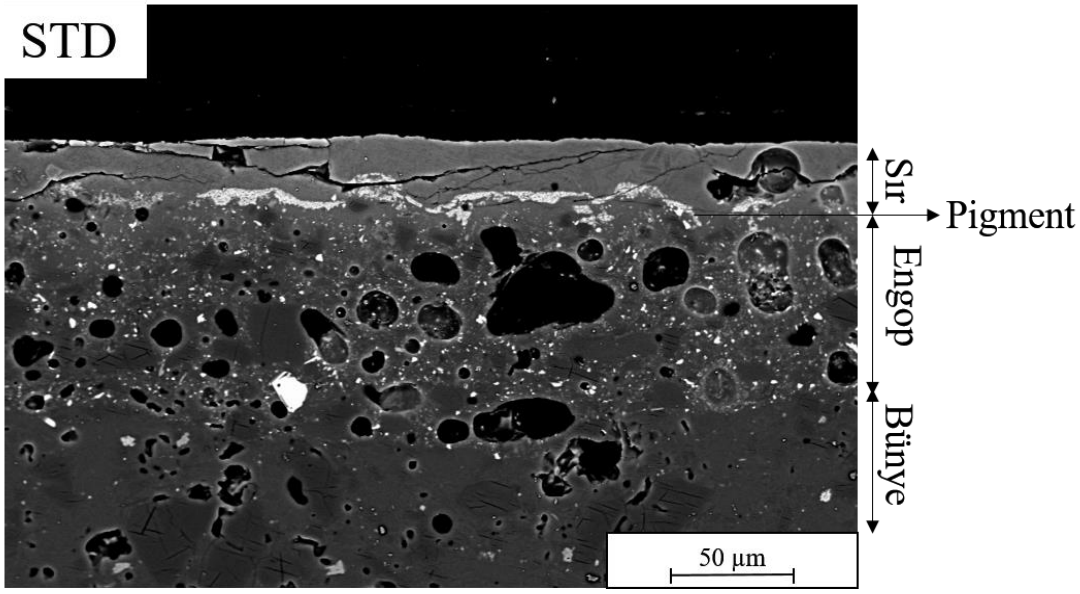
Çizelge 5.22'de bulunan kimyasal maddelere dayanıklılık testlerinde (TS EN ISO 10545-7) ise C'den A'ya kadar olan sınıflandırmada A'nın en iyi sınıfı gösterdiği testlerde G, ev kimyasallarını gösterirken GL, düşük konsantrasyonlu kimyasalları GH ise yüksek konsantrasyonlu kimyasalları göstermektedir. B23 sırının uygulandığı karolar testlerden en iyi şekilde geçmektedir.

Çizelge 5.22. *B23 ve D27 endüstriyel denemelerine ait kimyasal maddelere dayanıklılık testleri*

Numune	Deney Çözeltileri							
	Ev Kimyasalları ve yüzme Havuzu Tuzları		Asit ve Alkaliler					
			Düşük Konsantrasyonlar			Yüksek Konsantrasyonlar		
	NH_4Cl	NaClO	HCl	KOH	Sitrik Asit	HCl	KOH	Laktik Asit
B23	GA	GA	GLA	GLA	GLA	GHA	GHA	GHA
D27	GA	GA	GLB	GLB	GLA	GHB	GHA	GHA

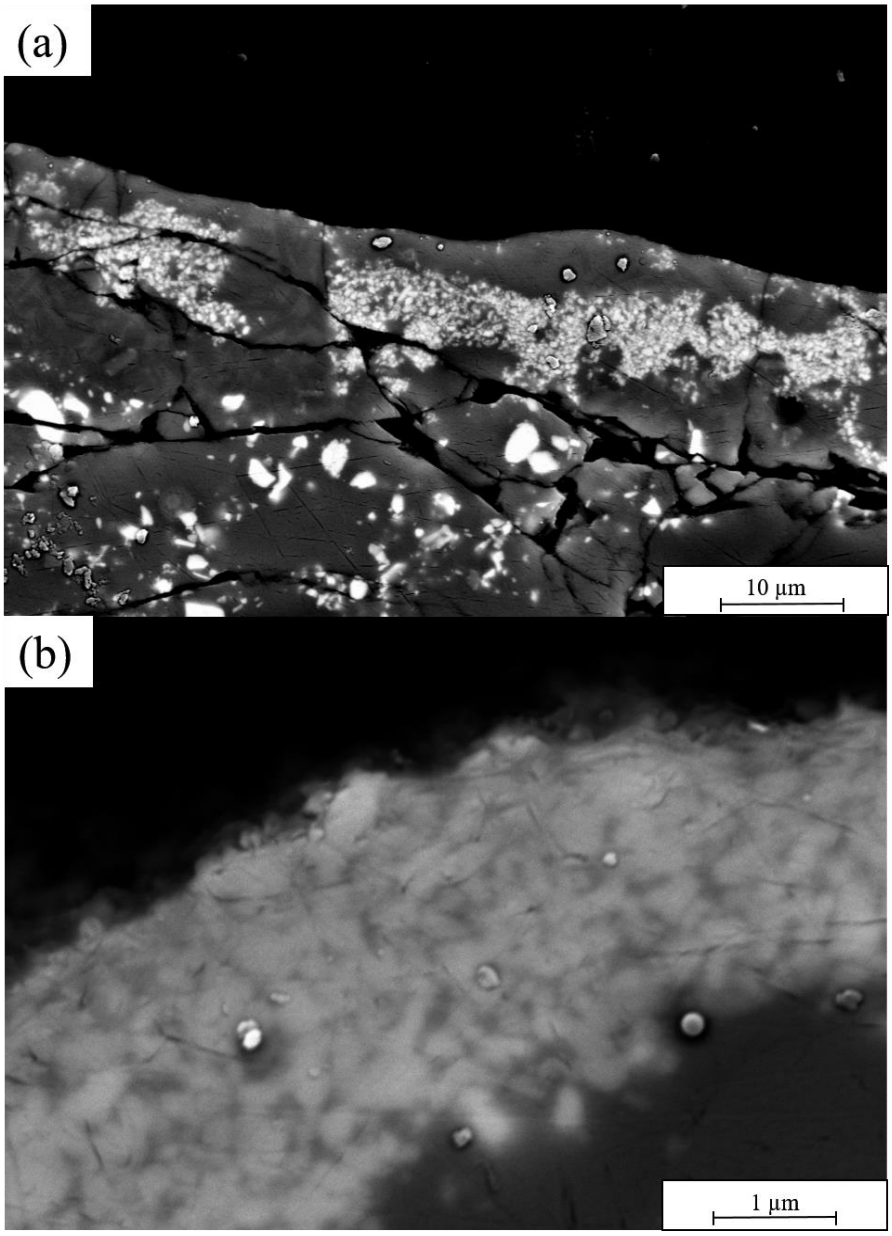
Şekil 5.68'de bulunan standart karoya ait geri yansımalı elektron görüntüleri incelendiğinde sır ve engop tabakası arasında kalan bölgede pigmentler beyaz olan bölgelerde bulunmaktadır. Yapıda koruyucu bir görev üstlenen sır tabakası yüzeyi

aşınma, lekelenme ve kimyasallara karşı korumaktadır. Yüzeyde görülen çatlaklar numune hazırlama işlemi sırasında meydana gelmiştir.



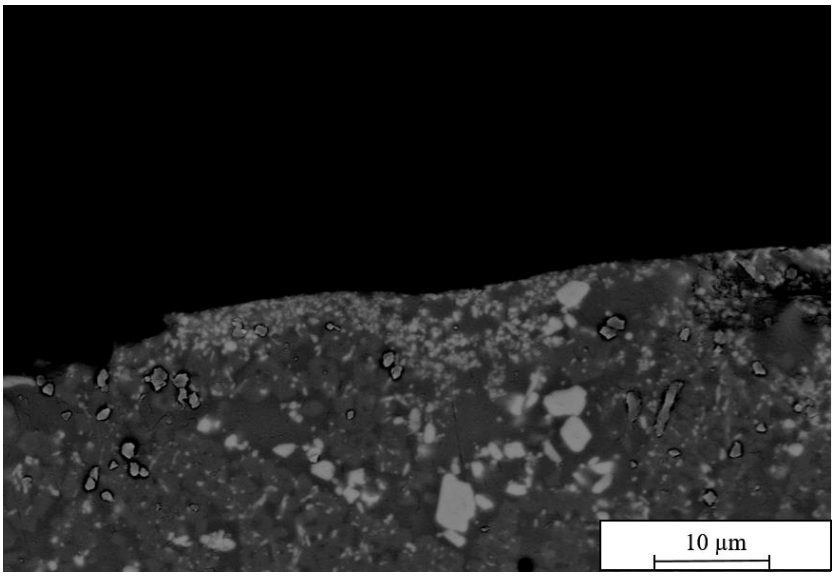
Şekil 5.68. *Standart karoya ait kesitten geri yansımalı elektron görüntüsü.*

B23 kompozisyonuna ait Şekil 5.69 (a)'da bulunan geri yansımalı elektron görüntüsü incelendiğinde pigmentlerin sır yüzeyine uygulanmasına rağmen camsı fazın altına geçtiği bazı bölgelerde gözlemlenmektedir. Bu sayede standart karodaki gibi camsı fazın pigmentin üstünü örterek kimyasal dayanım, lekelenme direnci ve aşınma dayanımı gibi özellikleri sağladığı düşünülmektedir. Şekil 5.69 (b)'de ise yüzeye daha yakın bölgelerde bulunan pigmentler ve pigmentlerin arasında bulunan camsı faz görülmektedir. Camsı fazın kapiler etki ile pigment taneleri arasına yayıldığı düşünülmektedir.



Şekil 5.69. *B23 endüstriyel deneme numunesine ait farklı büyütmelerdeki ikincil elektron görüntüleri*

Şekil 5.70'de bulunan D27 endüstriyel deneme numunesine ait kesitten alınan geri yansımalı elektron görüntüsü incelendiğinde D27'de B23 kompozisyonundaki gibi camsı fazda pigment dağılımı görülmektedir.



Şekil 5.70. *B23 endüstriyel deneme numunesine ait farklı büyütmelerdeki ikincil elektron görüntüsü.*

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- B serisi çalışmalarında mikroyapıda anortit, zirkon camsı faz ve kuvars bulunduran kompozisyonlar oluşturulmuştur. Bu fazların miktarları üçlü diyagramlar yardımıyla, belirli stokiyometrik ve kütlesel oranlarda kontrol edilmiştir.
- B serisi kompozisyonlarda beyazlık değerleri neredeyse tamamen zirkon miktarı tarafından kontrol edilmektedir. Bu durum zirkonun kırınım indisinin, kuvars ve anortite göre daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.
- B serisinin parlaklık değerleri ise frit ve feldspat toplamı azaldıkça azalmaktadır. Feldspat ve frit miktarındaki düşüş camsı fazın azalarak kristal fazların yüzdece artmasına sebep olmaktadır. Bu durumda camsı miktarı azalarak yüzey pürüzlülüğü artmaktadır. Kompozisyonlarda camsı fazın fazla olması yüzeyin daha düz olmasını sağlamakta ve böylece düzgün yansıma miktarı artarak parlaklık da artmaktadır.
- Matlığın değişiminde anortit ve zirkonun ilişkisi de dikkati çekmektedir. Kaolen ve vollastonit toplamındaki artışın, zirkon miktarındaki artışa göre daha etkili olduğu sonuçlarda gözlemlenmektedir. Bu durumun iki farklı sebebi olabilir. Bunlardan birincisi, zirkonun kırınım indisinin anortitten fazla olmasından dolayı yansıma miktarının fazla olması ve/veya anortit tane boyutlarının düşük olmasından kaynaklı ara yüzey miktarını fazlalığına bağlı daha fazla sayıda dağınık yansıma meydana getirebilmesidir.
- C serisi çalışmalarda B serisi kompozisyonlardan yola çıkarak kuvars ilavesiyle lineer termal genleşme miktarının kontrolü amaçlanmıştır. Farklı miktardaki kuvars ilavesiyle termal genleşme katsayısı (30-400ºC için) 61,38 x 10^{-7}(1/ ºC) ile 75,29 x 10^{-7} (1/ ºC) arasında kontrol edilebilmiştir. Bu termal genleşme katsayısı 70 x 10^{-7}(1/ ºC) ve 75 x 10^{-7}(1/ ºC) aralığında değişen bünyeler için idealdir. Ayrıca bu kompozisyonlar üretimde kullanılan standart engoba göre daha yüksek örtücülüğe sahip olsa da beyazlık değerleri ayrıca sinterleşmenin tam olarak gerçekleşmemesinden de kaynaklanabilmektedir.
- Artan kuvars miktarı beyazlık miktarında ihmal edilebilir bir düşüş göstermiştir. Bu düşüşün sebebi kuvarsın kırınım indisinin camsı faza yakın olmasından kaynaklanmaktadır.
- D serisi kompozisyonlarında beyazlık değişimi feldspatın azalarak diopsit kristalizasyonu sağlayan fritin artmasıyla artmaktadır. Ayrıca vollastonit ve talk toplamının artması da beyazlığın artmasında frite göre daha düşük bir etkiyle artma

göstermektedir. Bu durum iki etkiyle açıklanabilir. Bunlardan ilki diopsit kristalizasyonu sağlayan fritte zirkon kristalizasyonu da görülmesi. İkincisi ise fritteki kristalizasyonun hammaddelerden gelecek kristalizasyona göre fazla olmasıdır. Bu düşüncelerin doğrulanması ek çalışma gerektirmektedir.

- Kompozisyonlardaki parlaklık değerlerinin ise genel olarak feldspat azalmasıyla azaldığı ayrıca vollastonit ve talk toplamının daha etkili olmasına karşın, fritinde matlığı arttırdığı gözlemlenmiştir.
- D serisi genel olarak yüzeye dokunulduğunda B serisine göre daha satensi bir his yaratmaktadır. Bu durum yüzey morfolojisinden kaynaklanmaktadır. D serisi kompozisyonlarında yüzeylerde daha düşük yükseltilerde kristaller bulunurken bu yükseltiler B serisinde daha fazladır.
- D serisi kompozisyonlarında beyazlık artan zirkon ilavesi ile desteklenmiştir. Fakat zirkonun artması B serisi kompozisyonlarına benzer yüzey morfolojisi oluşturarak daha pürüzlü yüzeyler elde edilmesine sebep olmuştur. Ayrıca zirkon ilavesi ile lineer termal genleşmede bir miktar düşüş gözlemlenmiştir.
- Geliştirilen D27 kompozisyonu B23 kompozisyonu gibi üretimde kullanılan engoba göre daha yüksek örtücülük göstermektedir.
- Genel olarak D serisi kompozisyonları B serisi kompozisyonlarına göre düşük parlaklıklarda daha düzgün por morfolojilerinde olduğundan sinterleşmenin genel olarak D serisinde daha iyi olduğunu söylemek mümkün olsa da B ve D serileri mikroyapı oluşumu mekanizması olarak farklılık göstermektedir. B serisinde viskoz akış sinterlemesi temel mekanizmayı oluştururken D serisinde ise cam tanelerinin sinterleşmesi ve sonrasında diopsit kristalizasyonu mikroyapıyı oluşturduğu düşünülmektedir.
- Endüstriyel denemeleri yapılan B23 ve D27 kompozisyonları lekelenme, yüzey aşınması ve kimyasallara dayanım testlerinde standartları karşılamaktadır. Camsı fazın kapiler etki ile pigmentlerin arasına ve yer yer pigmentlerin üzerinden yüzeye yayılarak fiziksel özellikleri iyileştirdiği düşünülmektedir.
- D27 kompozisyonunda görsel olarak renk kayıpları görülmektedir. Bunun sebebi olarak diopsit içerisinde demirin çözünmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

[1] Parmelee, C.W. and Harman, C.G. (1973). *Ceramic Glazes*. Cahners Books.

[2] Kartal, A. (1998). *Sır ve Sırlama Tekniği.* Çizgi Matbaacılık.

[3] Eppler, R. A. and Eppler D. R., (2000). *Glazes and glass coatings.* America Ceramic Society

[4] Worrall, W.E. (1982). *Ceramic raw materials.* Pergamon Press.

[5] Gribble, C.D. (2012). *Rutley's Elements of Mineralogy*. Springer.

[6] Maden Mühendisleri Odası. (2010). *Feldspat Raporu.* Ankara: Korza Matbaacılık.

[7] Casasola, R., Rincón, J.M. Romero, M. (2012). Glass–ceramic glazes for ceramic tiles: A review. *Journal of Material Science,* 47 (2), 553–582.

[8] Hecht, E. (2002). *Optics*. Addison-Wesley.

[9] Shelby, J.E. (2005). *Introduction to Glass Science and Technology.* The Royal Society of Chemistry

[10] Doremus, R.H. (1994). *Glass Science*. Wiley.

[11] Kingery, W.D. (1960). *Introduction to ceramics.* Wiley.

[12] Agathopoulos, S., Tulyaganov, D.U., Marques, P.A.A.P., Ferro, M.C., Fernandes, M.H.V., Correia, R.N. (2003). The fluorapatite – anorthite system in biomedicine. *Biomaterials,* 24 (7), 1317–1331.

[13] Ptáček, P., Opravil,T., Šoukal, F., Havlica, J., Holešinský, R. (2013). Kinetics and mechanism of formation of gehlenite, Al-Si spinel and anorthite from the mixture of kaolinite and calcite. *Solid State Sciences,* 26, 53-58.

[14] Cheng, X., Ke, S., Wang, Q., Wang, H., Shui, A., Liu, P. (2012). Fabrication and characterization of anorthite-based ceramic using mineral raw materials. *Ceramics International,* 38 (4), 3227–3235.

[15] Kurama, S. and Ozel, E. (2009). The influence of different CaO source in the production of anorthite ceramics. *Ceramics International,* 35 (2) 827–830.

[16] Tunalı, A. (2009). *Kuru Dekorasyon Yarı Mamüllerinin Geliştirilmesi.* Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.

[17] Ke, S., Ke, X., Wang, Y., Wang, Q., Wang, H. (2013). Dolomite, wollastonite and calcite as different CaO sources in anorthite-based porcelain. *Ceramics International,* 39 (5), 4953–4960.

[18] Bargues, V., Calomarde, F., Orenga, A., Gracia-Ten, J., Quereda, M.F., Mezquita, A. (2010). Use of Wollastonite in Earthenware Wall Tile Manufacture, *Qualicer, World Congress on Ceramic Tile Quality,* Castellon (Spain)

[19] Mazura, N. V., and Levitskii, I.A. (2006). Use of wollastonite in nonfritted zirconium glazes. *Glass and Ceramics,* 63 (7), 267–270.

[20] Amorós, J.L., Gómez-Tena, M.P., Moreno,A. Blasco, E., Cook,S., Galindo, M. (2013). Dissolution, Crystallisation, and Sintering of a Raw Matt Glaze for Porcelain Tiles. *Advanced Materials Research*, 704, 132-140.

[21] Yekta, B.E., Alizadeh, P., Rezazadeh, L. (2006). Floor tile glass-ceramic glaze for improvement of glaze surface properties. *Journal of European Ceramic Society,* 26 (16), 3809–3812.

[22] Cengiz, Ö. (2011). *Monoporoz (Monoporosa) Duvar Karolarının Pişirim Koşullarının Geliştirilmesi.* Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.

[23] Aparisi, J., Sánchez, L.F., Amorós, J.C., Escardino, A., Orts, M.J., Mestre, S. (1998). Obtaining Smooth, White Floor Tile Glazes From Zirconium-Free Frits. *Qualicer, World Congress on Ceramic Tile Quality,* Castellon (Spain), 65–80.

[24] Fröberg, L., Hupa, L., Hupa, M. (2009). Corrosion of the crystalline phases of matte glazes in aqueous solutions. *Journal of the European Ceramic Society,* 29 (1), 7–14.

[25] Pekkan, K. (2009). *Zirkonsuz Opak Frit Üretimi ve Hızlı Pişirim Duvar Karosu5Sırlarının Geliştirilmesi.* Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.

[26] Castilone, R.J. and Snyder, R.L. (1999). Crystallization of Zircon in Stoneware Glazes. *Journal of the American Ceramic Society,* 82 (10), 2819–2824.

[27] Albaro, J.L.A. (1992). Glazes for ceramic wall and floor tiles: evolution and perspectives. *Qualicer, World Congress on Ceramic Tile Quality,* Castellon (Spain), 69-100.

[28] Bó, M. D., Bernardin, A.M. and Hotza, D. (2014). Formulation of ceramic engobes

with recycled glass using mixture design. *Journal of Cleaner Production*, 69, 243–249.

[29] Monero, A., Bou, E., Cabrera, M.J., Quereda, P. (1998). Zirconium Silicate Opacification Mechanism in Ceramic Engobes. *Qualicer, World Congress on Ceramic Tile Quality,* Castellon (Spain), 29-31.

[30] Melchiades, F.G., Silvia, L.L., Silvia, V.A., Romachelli, J.C., Vargas, D.D.T. Boschi, A.O. (2002). Avoiding Water Mark Formation by Adjusting Engobe Layer Characterıstics, *Qualicer, World Congress on Ceramic Tile Quality,* Castellon (Spain).

[31] Rahaman, M. N. (2007). *Sintering of Ceramics.* CRC Press.

[32] Hutchings, I. (2010). Ink-Jet Printing for the Decoration of Ceramic Tiles: Technology and Opportunities, *Qualicer, World Congress on Ceramic Tile Quality,* Castellon (Spain).

[33] Watanabe, O., Hibino, T. and Sakakibara, M. (2012). Development of an Ink-Jet Printing. *Qualicer, World Congress on Ceramic Tile Quality,* Castellon (Spain).

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Berkay YAZIRLI

Yabancı Dil : İngilizce

Doğum Yeri ve Yılı : ANKARA/1988

E-Posta :yazberkay@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmiş :

- 2015, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği.
- 2006, Çağrıbey Anadolu Lisesi, ANKARA.