



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**VİTRİFİYE SERAMİK BEYAZ OPAK SIRLARINDA ZİRKONYUMSİLİKAT
MİKTARININ KALSİNE KAOLİN KULLANILARAK AZALTILMASI**

HAZIRLAYAN

AHMET EMRAH KAPLAN

DANIŞMAN

YRD. DOÇ. DR. GÜLFEM BİNAL

BARTIN-2017



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**VİTRİFİYE SERAMİK BEYAZ OPAK SIRLARINDA ZİRKONYUMSİLİKAT
MİKTARININ KALSİNE KAOLİN KULLANILARAK AZALTILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN

Ahmet Emrah KAPLAN

JÜRİ ÜYELERİ

Danışman	:	Yrd. Doç. Dr. Gülfem BİNAL	-	Bartın Üniversitesi
Üye	:	Yrd. Doç. Dr. Cahit KARAOĞLANLI	-	Bartın Üniversitesi
Üye	:	Yrd. Doç. Dr. Nazım KUNDURACI	-	Bülent Ecevit Üniversitesi

BARTIN-2017

KABUL VE ONAY

Ahmet Emrah Kaplan tarafından hazırlanan “VİTRİFİYE SERAMİK BEYAZ OPAK SİRLARINDA ZİRKONYUMSİLİKAT MİKTARININ KALSİNE KAOLİN KULLANILARAK AZALTILMASI” başlıklı bu çalışma, 17.02.2017 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Gülfem BİNAL (Danışman)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Cahit KARAOĞLANLI

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nazım KUNDURACI

Bu tezin kabulü Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun/...../20... tarih ve 20...../.....-..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. H. Selma ÇELİKİYAY
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Yrd. Doç. Dr. Gülfem BİNAL danışmanlığında hazırlamış olduğum “VİTRİFİYE SERAMİK BEYAZ OPAK SİRLARINDA ZİRKONYUMSİLİKAT MİKTARININ KALSİNE KAOLİN KULLANILARAK AZALTILMASI” başlıklı yüksek lisans tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

17.02.2017

Ahmet Emrah KAPLAN

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması yıllarca süren emeklerin bir ürünü olup, çeşitli insanların işbirliği ve yardımı olmaksızın tezin tamamlanması mümkün değildi. Öncelikle, tez danışmanlığımı üstlenerek araştırma konusunun seçimi ve yürütülmesi sırasında değerli bilimsel uyarı ve önerilerinden yararlandığım ve projemi bitirmeme vesile olan sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Gülfem BİNAL'e içtenlikle teşekkür ederim.

Bu tezin hazırlanmasında her türlü ilgi ve değerli bilgi paylaşımı ile değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Fatih APAYDIN ve Yrd. Doç. Dr. A.Cahit KARAOĞLANLI'ya, lisans hayatımda üstün bilgi ve birikimiyle yol göstererek çalışmamın başarıyla sonuçlanmasını sağlayan değerli hocamız ve Türk seramik camiasının yetiştirdiği ender değerlerinden biri ve üniversite hocam rahmetli Sayın Doç. Dr. Ali KARTAL'a, gerek lisans gerekse yüksek lisans öğrenciliğim boyunca benimle her türlü ilgi ve alakada bulunan değerli bölüm ve diğer tüm hocalarıma, teknik analizler için desteğini esirgemeyen Kale Seramik, Eczacıbaşı Esan ve Kaolin AD firmalarına, benden maddi ve manevi desteğini esirgemedi bu günlere gelmemde en büyük paya sahip olan anneme ve babama, beni sürekli destekleyen, motive eden sevgili eşim ve meslektaşım Filiz KAPLAN'a, çocuklarım Bulut ve Yağmur KAPLAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ahmet Emrah KAPLAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

VİTRİFİYE SERAMİK BEYAZ OPAK SIRLARINDA ZİRKONYUMSİLİKAT MİKTARININ KALSİNE KAOLİN KULLANILARAK AZALTILMASI

Ahmet Emrah KAPLAN

Bartın Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Gülfem BİNAL

Bartın- 2017, sayfa: XV +54

Zirkonyum silikat vitrifiye seramik beyaz opak sırlarında opasite sağlayıcı olarak yaygın şekilde kullanılan ve pahalı bir hammaddedir. Zirkon ($ZrSiO_4$) yüksek kırınım indisi sayesinde opaklık şiddetini artırarak sır yüzeyinin beyazlığının artırmaktadır. Yüksek kırınım indisinin sağladığı örtücülük genelde koyu bej renkteki yarı porselen vitrifiye bünye rengini kamufle edebilmek için gereklidir. Vitrifiye opak sırlarının en pahalı hammaddelerinden olan $ZrSiO_4$ 'ın kullanım oranı reçete maliyetinde en baskın unsurdur. Opak sır reçetelerinde zirkonyum silikat oranını düşürmek üzerine pek çok çalışma vardır. Bu çalışmada endüstriyel örnek bir vitrifiye seramik beyaz opak sır reçetesine kalsine kaolin ilavesiyle kabul edilebilir teknik özelliklere sahip alternatif opak sır üretilerek $ZrSiO_4$ oranının düşürülmesi amaçlanmıştır. Düşük maliyetli bir vitrifiye seramik opak sır eldesi amacıyla, $R_2O-RO-(ZrO_2)-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ kristalin sır sistemlerinde alternatif sır reçete kombinasyonları denenmiştir. Sonuç olarak endüstriyel manada herhangi bir teknik özellik kaybı olmaksızın kayda değer oranda zirkon kullanım tasarrufu sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler

Zirkonyum silikat, opak beyaz sır, sıhhi tesisat, vitrifiye, kalsine kaolin

Bilim Kodu

604.02.01

ABSTRACT

Post Graduate Thesis

REDUCING USAGE OF ZIRCONIASILICATE IN OPAQUE WHITE SANITARYWARE GLAZES BY CALSINED CAOLIN USAGE

Ahmet Emrah KAPLAN

Bartın University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Metallurgy and Material Engineering

Thesis Advisor: Asst. Prof. Gülfem BİNAL

Bartın-2017, pp: XV + 54

Zirconium silicate is a common and expensive opacifier component in sanitaryware opaque glazes. The high optical refractive index of zircon (ZrSiO_4) contributes opacity and promotes whiteness of the surface. The high optical refractive index of zirconium silicate is necessary to obtain acceptable white camouflage influence to cover the dark beige color of the soft porcelain body. As a known opacifier the zircon is most effective ingredient on the cost of sanitary glaze recipes. There are many studies on decrease of usage percentage of zirconium silicate in opaque glaze recipes. Alternative calcined caolin adapted opaque glazes are reproduced through an exemplary industrial glaze recipe to get the acceptable technical glaze properties with low zircon content in this study. Alternative recipe combinations have been tried to obtain lower cost sanitary opaque glaze of $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-(\text{ZrO}_2)-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass and ceramic systems. As a result, the notable zircon usage reduction percentage has been obtained without any technical specification lost as industrially.

Key Words

Zirconium silicate, opaque white glaze, sanitary ware, virtuous china, calcined caolin.

Science Code

604.02.01

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KABUL VE ONAY	ii
BEYANNAME.....	iii
ÖN SÖZ.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii

BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
---------------------	---

1.1 Genel Bilgiler.....	2
1.1.1 Seramiğin Tanımı	2
1.1.2 Sırın Tanımı ve Kullanım Amacı.....	3
1.1.3 Cam ve Sır Yapının Oluşumunun Termodinamik Açısından İzahı.....	4
1.1.4 Opak Sırlar	5
1.1.5 Sırda Opasite Sağlayıcılar ve Özellikleri	7
1.1.5.1 Zirkonyum.....	9
1.1.6 Sırda Renk ve Parlaklık.....	12
1.1.7 Vitrifiye Seramik Sırlarının Ana Bileşenleri ve Özellikleri.....	14

BÖLÜM 2 MATERYAL VE YÖNTEM	20
----------------------------------	----

2.1. Amaç ve Kapsam	20
2.2 Deneysel Çalışmalar	21
2.2.1 Sır Kompozisyon Çalışmaları	21
2.2.2 Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu.....	24
2.2.2.1 Kalsine Kaolin	24
2.2.2.2 Zirkon	25
2.2.2.3 Diğer Hammaddelerin Kimyasal Analizleri	26

2.2.3 Opak Sırların Hazırlanması.....	26
2.2.4 Karakterizasyon Testleri	27
2.2.4.1 Tane Boyut Dağılımı Ölçümü.....	27
2.2.4.2 Termal Karakterizasyon Testleri.....	27
2.2.4.3 Renk ve Örtücülük Analizleri	28
2.2.4.4 Mineralojik Faz Analizi	29
2.2.4.5 Mikroyapı ve Elementel Analiz	30
2.2.4.5 Sırların Termal Şok ve Çatlamaya Dayanım Testleri	30
2.2.4.6 Seyreltik Alkali ve Asitlere Dayanım Testi	31
 BÖLÜM 3 BULGULAR VE TARTIŞMA	32
 3.1 Sırların Karakterizasyonu ve Teknik Değerlendirmeleri.....	32
3.1.1 Tane Boyut Analizi	32
3.1.2 Termal Karakterizasyon	36
3.1.3 Renk ve Örtücülük	39
3.1.4 Mineralojik İnceleme	41
3.1.5 Mikroyapı İncelemesi.....	42
3.1.6 Standart Kimyasal ve Termal Dayanım Testleri	48
 BÖLÜM 4 SONUÇLAR VE ÖNERİLER	49
 KAYNAKLAR.....	52
ÖZGEÇMİŞ.....	54

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil No	Sayfa No
1. Sıvıların erime ve transformasyon sıcaklığına bağlı faz değişimi	5
2. Sırda opasite sağlayıcılar ve kırınım indisleri	7
3. Zirkonun pazarda endüstrilere göre kullanım alanları.	11
4. Volkanik, metamorfik, sedimenter zirkon mineral görselleri.	12
5. CIELAB Modeli	13
6. Sırlı seramiklerde dağınık ve doğrudan yansıma	14
7. 45° eğimli oluklu rampalar üzerinde ergimiş sır akma boylarının görünümü	28
8. Referans sır reçetesi ve A1, A2, A3, A4, A5 kodlu reçetelerin bünye üstü ince pişmiş sır numunelerinin görünümü.....	29
9. Referans sır reçetesi ve A1, A2, A3, A4, A5 kodlu reçetelerin bünyeden bağımsız kalın pişmiş sır numunelerinin görünümü.	29
10. Referans ve A1, A2, A3, A4, A5 kodlu sırlarla işletme standartlarında kaplanmış bünyelerin termal şok ve otoklav numuneleri.	31
11. Referans (işletme) sırnın tane boyut dağılım analizi	32
12. A2 kodlu sırnın lazer tane boyut dağılım analizi	33
13. A1 kodlu sırnın lazer tane boyut dağılım analizi	33
14. A4 kodlu sırnın lazer tane boyut dağılım analizi	33
15. A3 kodlu sırnın lazer tane boyut dağılım analizi	34
16. A5 kodlu sırnın lazer tane boyut dağılım analizi	34
17. Sır numunelerinin lazer difraksiyon analiz sonuçlarının grafiksel gösterimi.	35
18. Sır numunelerinin 45° akma boyu ortalama değerleri.	36
19. Referans ve alternatif sırların optik ısı mikroskop görüntüleri.	37
20. Referans işletme ve alternatif sırların sinterleme evrelerinin grafik üzerinde grup düzeninde gösterimi	39
21. Referans ve A1, A2, A3, A4, A5 kodlu alternatif sırlara ait XRD desenleri	41
22. Referans ve A4 alternatif sırların 250x büyütülmüş SEM görüntüleri.	42
23. Referans ve A4 alternatif sırnın 1000x büyütülmüş SEM görüntüleri.	43
24. Referans ve A4 alternatif sırların 2000x büyütülmüş SEM görüntüleri.	44
25. Referans işletme sırnın EDX analizi	45
26. Kalsine kaolin katkılı A4 sırnın EDX analizi.	46

27.	Referans ve A4 alternatif parlatılmış sır numunelerinin 200x büyütülmüş SEM görüntüleri.....	47
28.	Referans ve A4 alternatif parlatılmış sır numunelerinin 500x büyütülmüş SEM görüntüleri.....	48



TABLolar DİZİNİ

Tablo	Sayfa
No	No
1. Cam seramik sistemlerinde oluşan çeşitli kristal fazların kırınım indisleri	8
2. Zirkon içeren mineraller.....	10
3. Zirkon ve Baddeleyit minerallerinin özellikleri	10
4. Opak ham sırlarda fonksiyonlarına göre oksitlerin sınıflandırılması.....	16
5. Referans sır reçetesi seger göstergelerine göre tasarlanan, zirkon oranı düşürülmüş A1, A2, A3, A4, A5 kodlu reçetelerin Seger analizleri ve rasyonel çıktıları.....	22
6. Referans sır reçetesi ve zirkon miktarı düşürülmüş A1, A2, A3, A4, A5 kodlu reçetelerin Seger ve kimyasal analizleri.....	23
7. Kaolin AD kalsine kaolinin teknik analiz	24
8. Esan zirkonun teknik özellikleri.	25
9. Kullanılan diğer hammaddelerin kimyasal analizleri.	26
10. Reçetelerdeki zirkon ve kalsine kaolin oranlarındaki değişime göre tane boyut dağılımlarındaki değişimler.	35
11. Sır numunelerinin 45° erime rampalarındaki akma boyu (mm) değerleri.	36
12. Referans ve alternatif sırların sinterleme %'si ve evrelerinin optik ısı mikroskop sonuçları	38
13. Bünyeden bağımsız referans, A1, A2, A3, A4 ve A5 kodlu kalın sır numunelerinin renk ölçüm değerleri	40
14. Bünye üzerinde referans, A1, A2, A3, A4 ve A5 kodlu ince sır numunelerinin renk ölçüm değerleri.	41

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

μm	:	Mikrometre
T_s	:	Erime Sıcaklığı
T_g	:	Transformasyon Sıcaklığı

KISALTMALAR

ASTM	:	American society for testing and materials
JND	:	Gözle farkedilebilir renk fark eşiği (just noticable difference)
CIE	:	Commission Internationale d'Eclairage

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Sanayi çağından bilişim teknolojileri çağına geçiş sürecini yaşayan günümüz endüstri dünyasında rekabetçiliğin anahtar kelimesi inovasyondur. Yenilikçi teknolojik bakış açıları firmaların, kurumların, sektörlerin, endüstrilerin ve dolayısı ile ülkelerin ekonomisinin kalkınması ve dolayısı ile rekabet gücünün artışı rakiplerinin önüne geçmesini sağlamaktadır. Geleneksel Türk seramik endüstrisi için de durumun farklı olmadığı düşünülürse, inovatif bakış açısı endüstriyel kaynakların (bilgi, makine, enerji, hammadde, insan kaynağı) eldesi ile verimli kullanımı yönünden de ele alınmalıdır. Dünya seramik sağlık gereçleri üretimi yılda yaklaşık 200 milyon adettir. Avrupa (Doğu Avrupa ülkeleri hariç) yaklaşık 50 milyon adetlik üretimi ile Çin'den sonra dünyadaki en büyük üretici bölgedir. Avrupa'nın en önemli üreticileri İtalya, İspanya, Türkiye, Fransa, İngiltere ve Almanya'dır. İlk 10 üretici yaklaşık 150 milyon adet üretim kapasitesine sahiptir. Türkiye, Meksika, Şili ve Portekiz'deki üretici firmalar, coğrafi avantaj, düşük üretim maliyeti ve oluşmaya başlayan nitelikli iş gücü ile bölgelerinin ihracat üssü haline gelmeyi başarmıştır. Çin dünyadaki en büyük üreticidir. Dünyanın üretim merkezi haline gelen bu ülkeyi sırasıyla Brezilya, Meksika ve Türkiye takip etmektedir (T.C. KB, 2015; T.C. BSKB, 2015). Seramik sağlık gereçleri sektöründe sırda opasite sağlayıcı ve de nispeten pahalı bir katkı olarak %9-11 mertebesinde ithal zirkonyum silikat ($ZrSiO_4$) kullanımı yaygındır. Yerel sektör üretim kapasitesinin 300000 ton/yıl mertebesini aştığı göz önünde bulundurulursa zirkonyum silikat hammadde maliyeti önemli bir hal almaktadır. Bu bağlamda Türkiye'nin vitrifiye seramik üretimi için (~300000 ton/yıl üretim kapasitesi) teorik olarak ~34000 ton/yıl vitrifiye sırası ve dolayısıyla ~3400 ton/yıl (~3,7 milyon €/yıl) $ZrSiO_4$ ithalatı söz konusudur. Bu araştırma vitrifiye seramik beyaz opak ham sırlara örnek ve endüstride kullanımda olan referans bir reçete baz alınarak, rasyonel yöntemle kalsine kaolin uyarlamasıyla alternatif reçeteler çalışmak suretiyle benzer teknik yeterliliğe sahip opak sır reçeteleri türetilmesini, bu sayede pahalı ve yaygın bir opasite sağlayıcı olarak kullanılan zirkonun ($ZrSiO_4$) kullanım oranını düşürülmesini, Türk vitrifiye seramik endüstrisinin zirkon hammaddesi yönünden dışa bağımlılığını azaltacak alternatif metodolojinin geliştirilmesini amaçlamaktadır.

1.1 Genel Bilgiler

1.1.1 Seramiğin Tanımı

Geleneksel seramikler, plastik özelliğe sahip kil, kaolin ve plastik özelliği olmayan feldispat, kuvars, dolomit ve kalsiyum karbonat gibi hammaddelerin öğütülmesi, belirli tekniklerle şekillendirilmesi ve sırlı veya sırsız olarak pişirilmesi yoluyla üretilen, refrakter, kiremit, kaplama malzemeleri, sağlık gereçleri gibi malzemelerdir.

Bilimsel olarak seramikler metal ve metal olmayan elementlerin iyonik ve/veya kovalent bağlarla bağlandığı inorganik, metal dışı malzemelerdir. Fiziksel olarak kristal, amorf veya amorf/kristal karma yapıları vardır ve kimyasal bileşimleri basit veya karışık olabilir. Bileşimlerinde doğada bol olarak bulunan mineraller ile kimyasal hammaddeler olan nitrürler, karbürler, borürler, vb. bulunabilmektedir. Seramik malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri bağ yapıları ile ilgilidir. Genel olarak; düşük tokluk, süneklik, sertlik ve kırılma özellikleri gösterirler. İletim elektronları içermediğinden, elektrik ve ısıyı yalıtır. Atomik bağ yapıları nedeniyle kimyasal olarak kararlıdır ve erime sıcaklıkları yüksektir. Bu özellikleri nedeniyle bugün birçok sahada kullanılmaktadırlar (Pek, 2006; Carter, 2007).

Günümüzde bir sanat ve mühendislik malzemesi olarak seramiklerin kullanılmasında genel nedenler;

- Hammaddelerinin bol miktarlarda bulunması ve kolay işlenmeleri,
- Diğer malzemelere göre maliyetlerinin düşüklüğü,
- Sertlikleri,
- Yüksek sıcaklıklara dayanıklılıkları,
- Yüksek kimyasal kararlılıkları,
- Metallere göre hafiflikleri,
- Erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklılıkları,
- Oksitlenmeye karşı dirençlerinin yüksekliği,
- Sürtünme katsayılarının düşüklüğü,
- Basınç mukavemetlerinin yüksekliği, olarak sıralanabilir (Kura, 1986; Carter, 2007).

Bu üstün özelliklere rağmen, seramiklerde kayma direnci çok yüksektir, kırılıgandır ve gevrek davranış sergilerler. Gevrekliğin nedeni, içyapı kusurları, çentikler, çizikler, mikro çatlaklar ve gerilme yığılmasıdır. Basınç mukavemetleri yüksek, çekme mukavemetleri düşüktür. Bu nedenle çekme etkisinde kolay kırılırlar. Bu konuda yoğun bilimsel araştırmalar yapılmaktadır ve bu özellikler aynı zamanda seramiklerin tasarımlarını da etkilemektedir. (Kura, 1986)

Günümüzde seramik ailesi, klasik seramiklerin niteliklerini taşımakla beraber, yeni kimyasal ve fiziksel yeteneklere sahip olan teknik seramikleri de kapsamaktadır. Her iki tür de hammadde veya ürün kimyasal veya mineraldir. Toz halinde işlenir, malzemeye son şeklini vermek için şekillendirme ve pişirme gibi iki aşamalı bir işlem uygulanır (Carter, 2007; Sacmi, 2002).

1.1.2 Sırın Tanımı ve Kullanım Amacı

Öğütölmüş uygun bileşimli seramik hammaddelerinden elde edilen ve seramik bünye üzerinde pişme neticesinde cam yapıya benzer bir yapı oluşturabilen karışımlara ve söz konusu tabakaya sır denir. Sır kavramı hem toz halindeki çoğu kez birden fazla sır hammaddesinin genelde suyla karıştırılarak elde edilen süspansiyonunu hem de bitmiş mamul üzerinde oluşturulan cam tabakasını kapsar. Seramik sıırı olarak adlandırdığımız bu camların erime noktaları genellikle üzerine kaplandığı bünyeden daha düşüktür. Seramik sırlarında aranan en büyük özellik, üzerine kaplandığı bünye ile normal koşullar da fiziksel ve kimyasal bağlar kurmasıdır. Bu bağların çeşitli nedenler ile iyi veya zayıf olmaları sonucu, sıırın başarısı da belirlenmiş olur. Hatasız bir sır tabakası seramik çamurunun veya metalin üzerinde genelde çatlamadan ve kavlamadan kalmalıdır. Ancak artistik amaçlarla bu tür veya daha değişik sır hataları, istenerek oluşturulabilir (Kura, 1986; Carter, 2007). Fırınlandığında camsı, hijyenik yani kolay temizlenebilir kir tutmayan camsı sert bir yüzey tabakası oluşturan, mekanik, termal, erozif ve korozyif etkilere dirençli kolay temizlenebilir ve estetik kalite kazandıran yüzey kaplamaları yaygın olarak sanatsal ve endüstriyel amaçla kullanılmaktadır. Teknik açıdan sır kavramı birden fazla sır hammaddesinin genelde su ile karışımından elde edilen süspansiyonunu hem de pırmiş nihai ürün üzerinde oluşturulan camsı tabakayı ifade eder. Firit içermeyen sırlar teknik olarak ham sır kavramı ile tanımlanır. Sıhhi tesisat gereçleri üretiminde kullanılan sırlar yarı porselen opak sır kategorisindedir. Seramik mamulleri sırlamanın temel amaçları

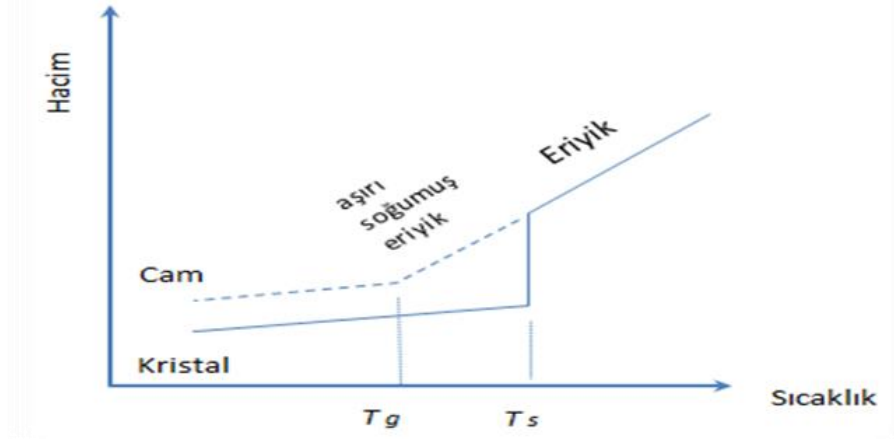
özetlenecek olursa; genelde gözenekli yapıdaki bünyeyi gözeneksiz düz camsı bir yüzeye sahip tabaka ile kaplayarak daha hijyenik, kolay temizlenebilir duruma getirmektir. Geleneksel seramikler grubundaki sofr seramikleri, sıhhi tesisat seramikleri, yer-duvar kaplama seramikleri için temel kullanım mantığı bu şekilde ifade edilebilir. Bünyeye sır kaplanması vesilesi ile yüksek yüzey sertliği, daha az yüzey pürüzlülüğü, örtücülük, yüksek korozyon ve termal direnç gibi üstün teknik özelliklerin eldesi hem ileri teknoloji seramikler hem geleneksel seramikler için temel teknik amaçlarındandır (Sacmi, 2002; Kartal, 1998; Fortuna 2000,2006). Teknik özelliklerin dışında diğ er bir amaç ise estetik açıdan güzel bir görünüm elde etmektir. Yüzey dekorlatif özelliklerini arttırmak için seramik boyama, desenleme ve dekorlama teknikleri ile süsleme yapmak da mümkündür (Kura, 1986).

1.1.3 Cam ve Sır Yapının Oluşumunun Termodinamik Açıdan İzahı

Sır ve cam yapının oluşumu termodinamik açıdan temelde sıvıların katılaşma mekaniği prensipleri ile açıklanabilir. Sıvılar kendisine özgü bir sıcaklık değ erinin altında katılaşır. Katılaşma iki şekilde gerçekleşir:

- Yapıyı oluşturan öğelerin üç yönde düzenli yerleşmesi ile (kristalleşme)
- Öğelerin sıvı haldeki düzenlerinin dondurulması ile (camlaşma ve/veya amorflaşma)

Amorf yapının ihtiva ettiğı enerji sırasıyla cam ve kristal yapılardan daha fazladır. Sıvılar soğutulurken erime sıcaklığının (T_s) altına inildiğinde normalde kristalleşme ve ani hacimsel küçülme gerçekleşir. Şekil 1’de görüldüğü üzere bazı eriyikler kristalleşmeye fırsat verilmeden ani soğutulur katılaşırıldığında kristalleşmede görülen soğuma esnasındaki ani hacimsel düşüş gözlenmez, erime noktasının altındaki belirli bir sıcaklığa kadar eriyiğ in davranışları devam eder ve transformasyon sıcaklığına (T_g) ulaşıldığında dönüşüm gerçekleşerek cam yapı oluşur. Termodinamik açıdan kristal ve eriyik denge durumunda olup stabildirler. Buna karşın erimeden cam oluşumuna kadar yapı denge durumunda değildir. Maddenin en düşük enerji seviyesine sahip olma özelliğı gereğı camında kristalleşme eğilimi olup katı yapı içerisindeki öğelerin sınırlı ve zayıf hareketinden ötürü bu süreç oldukça uzun zaman alır. Transformasyon sıcaklığı dilatometre ölçümleri ile tespit edilebilir (Pek, 2006; Kartal, 1998).



Şekil 1: Sıvıların erime ve transformasyon sıcaklığına bağlı faz değişimi (Kartal, 1998).

1.1.4 Opak Sırlar

Bu sırlar bünye renginin örtülmesinde ve estetik görünümün önemli olduğu durumlarda kullanılırlar. Camsı fazın içine, bir ya da birden fazla kristalin veya camsı fazın dağıtılması sonucu sırda opaklık meydana gelir. Örtücülüğün derecesi ana faz içindeki bu safsızlıklardan ışığın yansımalarıyla ilgili olduğundan, bunun miktarı, boyutu ve dağıtıldıkları faz ile aralarındaki kırınım indisi farkı sırda opaklığını belirler. Opaklık, ışığın sır içindeki partiküllerden veya kabarcıklardan dolayı meydana gelen difüzyonu, yansımaları ve kırılmasının bir sonucudur. Sırı opaklaştıran maddeler ve durumlar tiplerine göre gruplandırılabilir.

- Ergimiş sırda hiç çözünmeyen ya da kolayca çözünmeyen, değirmene ilave edilip diğer bileşenlerle öğütülen kristaller (TiO_2 , SnO_2 veya ZrSiO_4),
- Sırın kontrollü ısıtılmasıyla oluşan kristaller (CaSiO_3),
- Sırdaki gaz inklüzyonları,
- Cam matrisindeki sıvı/sıvı faz ayrışması.

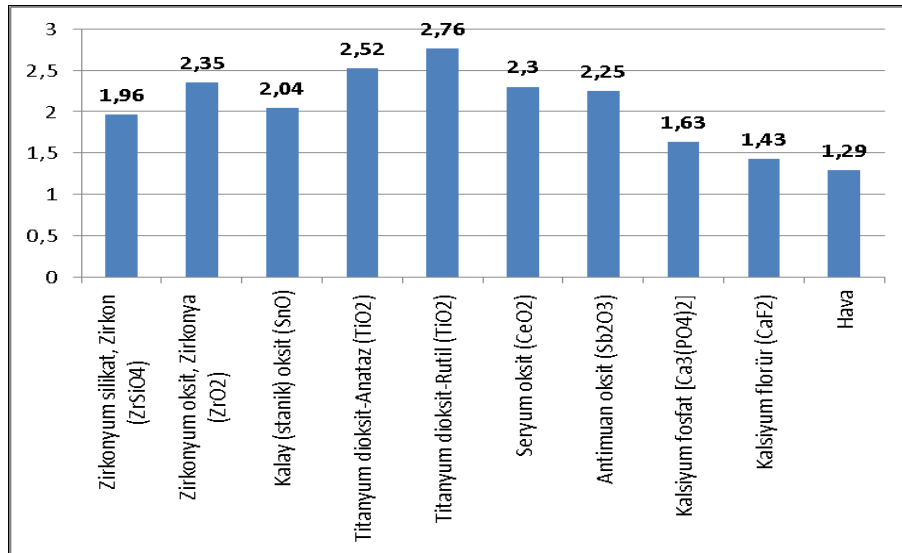
Firit ağırlıklı bir sır hazırlandığında, ısıtma ya da soğutma çevrimi boyunca yeniden kristalleşme ile kristalin partikül oluşumu veya sıvı faz ayrışması sonucu farklı bileşimde başka fazlar açığa çıkarsa opaklık oluşur. Her iki koşulda da temel camsı fazdan farklı kırınım indisine sahip kristalin veya camsı fazlar oluşarak opaklığı sağlarlar. Opaklık mekanizmaları iki şekilde açıklanabilir. İlk mekanizma, pişirimin ısıtma ya da soğutma kademesinde kristalin fazların meydana gelmesidir. Bu durum daha çok zirkonlu sır ve firitlerde görülür. Bir diğer mekanizma ise opaklığın sıvı faz ayrışması ile sağlanmasıdır. Bazı cam sistemlerinde ayrışma, farklı bileşime ve dolayısıyla, farklı kırınım indisine sahip

iki sıvı faz elde edilmesine yol açar. Fazlar ayrıştığında oluşan bir faz ufak damlalar halinde diğer fazın içinde dağılır. Faz ayrışması ve yeniden kristalleşmenin gerçekleşebilmesi için belirli sıcaklık aralıklarına ihtiyaç vardır. Sıvı faz ayrışması ile elde edilen opaklığın şiddeti yeniden kristalleşme ile üretilen kristal fazlara göre düşüktür çünkü kırınım indisi farkı azdır. İlk durumdaki nihai opaklık oluşan damlacıkların boyutuna ve dolayısıyla da kullanılan ısıtma işlem döngüsüne bağlıdır. Sıvı ayrışmasına dayanan en önemli camsı sistemler $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ ve $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MO}$ (M: Ca, Zn, Mg) sistemleridir. Opak sırlar 1960'lı yıllardan beri endüstride yoğun olarak zirkonlu firtiler ve ZrSiO_4 katkısı ile üretilmektedir. Bu tipteki sırlardaki ZrO_2 bileşim aralığı ağırlıkça % 8-14 arasındadır. Opaklık, daha önceden ergitme ile firitte çözünen zirkonyum silikat kristallerinin sır pişirimi esnasında ortaya çıkışıyla meydana gelir. SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , SnO , MgO , ZnO , ZrO_2 ve $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ opak firit ve sırların temel bileşenleridir (Pekkan, 2009; Synders, 2007). Zirkonyum silikatın endüstriyel koşullarda yeniden kristalleşebilen daha basit sistemlerle yer değiştirmesi ve opak sırların opaklığının artırılması için sıvı faz ayrışımının kullanılması teknikleri zamanla seramik endüstrisinde yaygınlaşmıştır. Pişmiş sırların opaklığının belirlenmesinde camsı ve opaklaştırıcı faz arasındaki kırınım indisi farkı önemlidir. Işık, şeffaf bir malzemenin içinden geçerken hızı azalır ve yön değiştirir. Kırınım indisi (n), ışığın vakumdaki hızının (c), ortamdaki hızına (v) oranı olup formüle edilmiş hali $n=c/v$ şeklindedir. Matris ile kırınım indisi farkı arttıkça opaklık derecesi de artar. Kırınım indisi 1,96 olan zirkon geleneksel sırlarda örtücülüğü sağlayan ve beyaz renk veren temel malzemedir. Her sisteme has belli bir konsantrasyon miktarına kadar opaklaştırıcı ilavesi sistemin opaklığını artırır fakat bu değer üzerindeki katkılarda hemen hiç opaklık artışı artış olmaz. Her sistem için uygun bir konsantrasyon değeri belirlenmesi optimum opaklık seviyesinin yakalanması için önemlidir. Işığın yolu dağıtılmış partiküller tarafından ne kadar çok kesilirse o kadar opak bir sır elde edilir. Kristalin tane boyutu ne kadar küçük ise, yüzey alanı o kadar artacak ve dolayısı ile o kadar yüksek yansıma olacaktır. Optimum opaklaşma için partikül boyutu $0,4\mu\text{m}$ mertebesinde-dir. Bünyelerinde farklı kırınım özelliğine sahip fazlar içeren sır tabakaları iyi bir örtücülük özelliği gösterirler. Bu fazlar; kristalin, farklı bileşimde cam ve kabarcık olabilir. Mikro çatlaklar, kirlilikler ve hatalar da benzer etki gösterirler. Fazların kırınım indisleri ile içinde yer aldıkları cam matrisin kırınım indisi farkı ne kadar fazla ise, ışığın geri yansıtılması ve buna bağlı olarak da örtücülük o kadar iyidir. Çoğu sırların kırınım indisi yaklaşık 1,5'tir. Opaklaştırıcıların yüksek olan kırınım indisleri iki bileşen arasında görsel bir fark yaratır. Titanyum dioksit, en yüksek kırınım indisine sahip olduğundan

opaklaştırma için en iyi optik özellikleri sunmakla beraber eriyik sırda çözünür ve soğutma esnasında oluşan küçük kristaller sayesinde opaklık sağlar. Ticari bileşim aralıklarında ve ısıtıl işlem uygulamalarında beyazdan kreme ve sarıya doğru renk değişimine uğradığından kullanımı tercih edilmez (Pekkan, 2009; Henkes vd., 1996; Pekkan vd., 2007).

1.1.5 Sırda Opasite Sağlayıcılar ve Özellikleri

Kalay oksit bilinen en eski opaklaştırıcılardan olup sırda kullanımı yüksek maliyeti nedeniyle özel uygulamalarla sınırlıdır. Firite ilavesi içerisindeki stanik asitlerin çözünmesine ve opaklığın azalmasına yol açar. Bu nedenle, sıra değirmen ilavesi olarak katılır. Ağırlıkça % 2-5 seviyelerindeki kalay oksit silikat camlarındaki düşük çözünürlüğü sayesinde iyi bir opaklık sunar. Kalay oksit yüksek maliyeti nedeniyle ilk olarak zirkonyum dioksit (zirkonya) ve sonrasında da zirkonyum silikat (zirkon) ile yer değiştirmiştir. Zirkonya sıra katıldığında, opaklaştırıcı faz olarak zirkon oluşur fakat zirkon kristallerinin sır yüzeyinde sıralanması ve çubuksu yapıları opaklığı azaltır. Ayrıca, zirkonya (ZrO_2), zirkona ($ZrSiO_4$) kıyasla oldukça pahalıdır ve pek tercih edilmez (Taylor vd.,1986; Castilone vd.,1999). Sırda opasite yaygın sağlayıcılar ve kırınım indisleri Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 2: Sırda opasite sağlayıcılar ve kırınım indisleri (Taylor vd., 1986).

Yeterli opaklığın sağlanabilmesi için zirkonun belli bir eşik değeri üzerinde katılması gerekmektedir. Sır kompozisyonunda kalay oksit yerine direkt olarak zirkon ilave edilemez çünkü zirkonun sırdaki çözünürlüğü kalay oksitten daha fazladır ve dolayısıyla, kalay

oksitle aynı oranda opaklık eldesi için daha fazla oranda zirkon kullanımı gerekmektedir (Pekkan, 2009; Taylor vd.,1986). Castilone ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmanın gösterdiği üzere ağırlıkça %3 değerinin altında zirkonun camsı fazda çözündüğü, oran %12 üzerinde olduğunda ise sırda tamamen zirkon olarak kristallenme eğiliminde olduğunu tespit edilmiştir (Castilone vd.,1999). Blonski, Praseodimyum katkılı zirkon pigmentinin fıritleştirilmiş sırda çözünmesini ve çökmesini incelemiş, sır kompozisyonu ve pişirim ile soğutma şartlarının zirkonun sırdaki davranışını etkilediğini ortaya koymuştur (Blonski,1993).

Cam-seramik sistemlerinde pişirimle meydana gelen çeşitli kristal fazların da kırınım indisleri sırın opaklık derecesi üzerinde etkilidir. Çinko haricinde sırda pişirim sonrası alümina (Al_2O_3) ve titan (TiO_2) muhteviyatı da kırınım indisi göreceli yüksek fazların konsantrasyonunu arttırarak opaklığı pozitif yönde etkiler. Cam seramik sistemlerinde oluşan çeşitli kristal fazların kırınım indisleri Tablo 1’de gösterilmiştir (Pekkan, 2009; Sorli vd., 2004).

Tablo 1: Cam seramik sistemlerinde oluşan çeşitli kristal fazların kırınım indisleri.

Bileşen	Kırınım İndisi (n)
Villemit (Zn_2SiO_4)	1,7
Rutil (TiO_2)	2,8
Anataz (TiO_2)	2,5
Sfen ($CaSiTiO_5$)	1,91
Zirkon ($ZrSiO_4$)	1,96
Badeleyit (ZrO_2)	2,2
Kasiterit (SnO_2)	2
Sfen ($CaSiSnO_4$)	1,8
Korund (Al_2O_3)	1,77
Gahnit ($ZnAl_2O_4$)	1,9
Anortit ($CaAl_2Si_2O_8$)	1,58
Gehlenit ($Ca_2Al_2SiO_7$)	1,7
Spodümen ($LiAlSi_2O_6$)	1,67
Selsian ($BaAl_2Si_2O_5$)	1,59
Vollastonit ($CaSiO_3$)	1,63
Diopsit ($CaMgSi_2O_6$)	1,7

Zirkon firitte veya sıra tane boyut dağılımına göre değirmen ilavesi olarak da katılabilir. Firit bileşeni olarak kullanılan zirkonun tane boyutu değirmen ilavesi zirkondan daha iri olabilir. İyi bir opaklık eldesi için firitte tane iriliği 50 μm ’den küçük olan zirkon uygunken

sırda kullanılacak değirmen ilavesi zirkonun ağırlıkça %95'inin çapı 7 μ m 'den düşük olmalıdır. Zirkonlu sırlarda yüksek miktarlarda SiO₂ ve Al₂O₃ opaklığı artırmaya yardımcı olur ancak her iki oksit de sırn viskozitesini artırır. SiO₂ / Al₂O₃ oranı 10/1 olan ve SiO₂ seviyesinin 2,5-3,5 mol olduğu bir sistem zirkon-opak sırlarının temelini oluşturur. Çinko oksit de cam-seramik sistemlerinde pişirim sonucu gahnit ve villemite gibi belli bir kırınım indisine sahip fazlar sayesinde beyazlığı ve opaklığı artırdığından zirkon-opak sırlarında yaygın olarak kullanılır. Bu tip sırlar 0,1-0,2 mol çinko oksit içerir (Taylor vd.,1986; Sorli vd., 2004). Yüksek pişirim sıcaklıklarında, opaklaştırıcının tane boyutu arttığında, beyazlık derecesi düştüğü gibi aynı sıcaklıkta pişmiş numunelerde tane boyu daha büyük olanın beyazlık derecesinin düşük olduğu görülmektedir. Eğer opaklaştırıcı olarak zirkon kullanılıyorsa ve tane boyu 1 μ m'nin altında ise sırn beyazlık derecesi yüksek olacağı gibi pişirim sıcaklığındaki değişimler beyazlık derecesini ciddi oranda etkilemeyecektir. Tane boyutu irileştikçe opaklaştırıcının fiyatı belki düşecektir ancak sağlayacağı beyazlık derecesi de düşük olacaktır. Camsı ve opaklaştırıcı faz arasındaki kırınım indisi farkı cam-seramik sırlarında opaklığı belirleyen önemli bir parametredir (Pekkan, 2009; Henkes vd., 1996; Karasu vd., 1999).

1.1.5.1 Zirkonyum

Arapçada altın renkli manasına gelen zargun kelimesinden türeyen elementel zirkonyum ilk olarak 1789 da Alman kimyacı Martin Heinrich Klaproth tarafından tanımlanarak raporlanmıştır. Literatürde zirkon doğada en çok bulunan elementler sıralamasında yirminci sırada olup yer kabuğunda karasal kayaç olarak %0,016'sını oluşturmaktadır. İsveçli kimyager Jons Jacob Berzelius tarafından ilk olarak 1824 yılında ayrıştırılmıştır. Saf zirkonyum ise A.E. Von Arkel tarafından 1925 yılında yüzyıl sonra proseslenebilmiştir. Zirkonyumun atomik numarası 40 olup titanyum ve hafnium ile beraber periyodik tabloda 4B grubunda geçiş elementi olarak yer alır. Bu elementlerin yakın elektron yapıları ve benzer fiziksel kimyasal özellikleri ve doğada değişmeden meydana gelmeleri temel benzerlikleridir. Zirkonyum formları zirkonyum dioksit (ZrO₂) ve daha düşük oksidasyon seviyelerinde yer alarak hidroksitler ve karbonatlarla tepkime (Na₂ZrO₃ gibi) verir. Alkali zirkonyum hidroksit tuzları asidik ortamda kolayca çözünürler. Doğada çoğunlukla silikat minerali olarak zirkon (ZrSiO₄) ve daha az rastlanır şekilde ise baddeleyit (ZrO₂) formunda yer alır. Sadece zirkon ve baddeleyit mineral formlarının ticari önemi vardır. Zirkon en çok zirkonyum ihtiva eden mineral olup silika yönünden zengin

volkanik kayalarlar, granit, nefelin siyenit, pegmatit, metamorfik ve sedimenter kayalarda ilave mineral olarak sıklıkla yer alır. Zirkon içeren mineraller Tablo 2’de verilmiş olup, bunlardan doğada en sık görülenlerinin özellikleri Tablo 3’de verilmiştir (Synders, 2007).

Tablo2: Zirkon içeren mineraller (Synders, 2007).

Mineral	ZrO ₂ %
Baddeleyite	59-98,9
Catapleit	30,5-31,53
Elpidit	19,8-20,28
Eudialit	2,0 -30
Polimignit	28,71-29,11
Rosenbuskit	19,8
Tazheranit	61,9
Vohlerit	15,61-17,55
Zirkon	34-67
Zirkelit	51,7-50,89

Tablo 3: Zirkon ve Baddeleyit minerallerinin özellikleri (Synders, 2007).

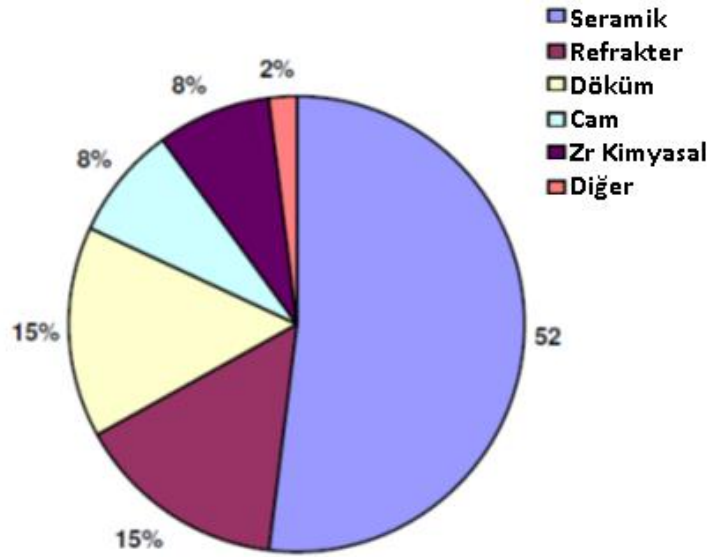
Özellikler	Zirkon	Baddeleyit
formül	ZrSiO ₄	ZrO ₂
özgül ağırlık (gr/cm ³)	4,68	5,5-6
kristal form	ditetragonal diparmidal	monoklinik prizmatik
Moh's sertliği	7,5	6,5
refraktif indeks (n _w)	1,923 - 1,960	2,13 - 2,2
erime noktası (°C)	2200	2900
balk yoğunluk (kg/m ³)	2600-2900	3100-3600

Endüstriyel olarak kullanımı yaygın olan zirkon (ZrSiO₄), pek çok değişik formda (Zr,Hf,U,Th,Y).SiO₄ şeklinde doğada oluşur. Zirkon tetragonal kristal yapısı Zr⁴⁺ iyon yapısında olup tetravalent hafniyum ile çok benzer iyonik açısı sebebiyle daima HfO₂

içermektedir. Bununla birlikte zirkon uranyum, toryum ve nadirde olsa iterbiyum içerebilmektedir (Synders, 2007).

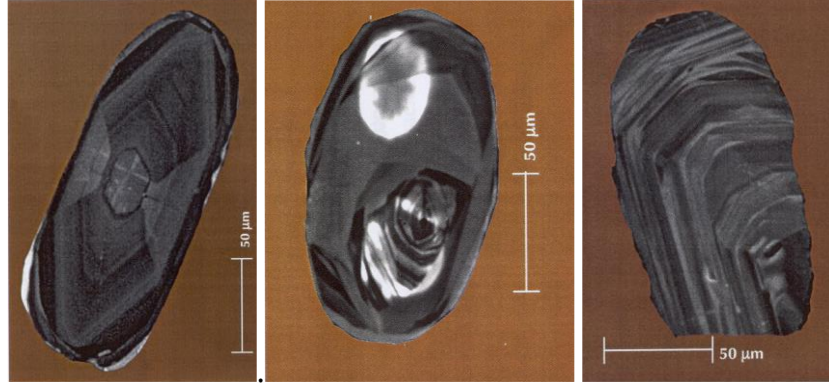
Yüksek kırınım indisine sahip olan zirkon ışığın iletimini engellediği için yani geçirmediği için opasitif özellik gösterir. Kristalin zirkon görünür ışığın belirli dalga boyunu büyük ölçüde soğurmaz ve yansıtmaz. Yüksek kırınım indisi ile öğütüldüğündeki ince tane boyutunun (0,4-0,7 mikrometre) etkisi birleştiğinde zirkon, görünür ışığın tüm dalga boylarını savurmasını gerçekleştirebilir. Bu kendine has özellikleri zirkonu seramik uygulamalarında kullanımı sağlamıştır. Görünür ışığın tüm dalga boylarını savurması seramikte görünür beyazlık sağlamaktadır. Zirkonun opaklık performansı kristallliği ve kimyasına bağlıdır (Pekkan, 2009; Synders, 2007).

Şekil 3’de görüldüğü üzere seramik endüstrisi %52’lik kullanım oranı ile pazarda zirkonyum silikatın en büyük tüketicisi konumundadır (Synders, 2007).



Şekil 3: Zirkonun pazarda endüstrilere göre kullanım alanları (Synders, 2007).

Zirkonyum silikat yaygın olarak opasite sağlayıcı olarak seramik endüstrisinde özellikle karo kaplama, vitrifiye seramik ve sofraya eşyası üretiminde çoğunlukla opaklaştırıcı olarak kullanılmaktadır. İlave olarak sırsız porselen seramik karo bünyelerde de kullanımı söz konusudur. Endüstriyel öğütülmüş zirkonun dünyadaki belli başlı üretildiği ülkeler olarak Brezilya, Almanya, Hindistan, Çin, İspanya, Malezya, İngiltere, Amerika, İtalya, Fransa ve Güney Afrika sayılabilir. Opaklaştırıcı alternatif materyallerle karşılaştırıldığında seramik opak sıklarda zirkonun kilit rolü nispeten yüksek kırılma indeksi ve uygun kalite ve fiyatta konumlanmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4’de görüldüğü üzere zirkon minerali volkanik, sedimenter ve metamorfik formda olabilir (Synders, 2007).



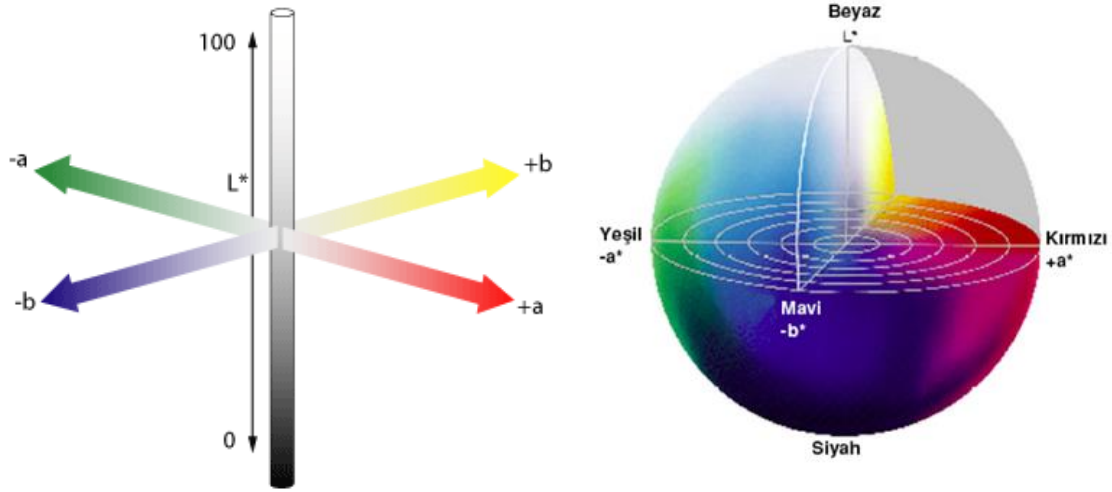
Şekil 4: Volkanik, metamorfik, sedimenter zirkon mineral görselleri (Synders, 2007).

1.1.6 Sırda Renk ve Parlaklık

Endüstriyel sırlarda rengin referans değerlere göre yerinin belirlenmesi, sürekliliği ve farklı renklerle karıştırılması sonucu oluşturulacak yeni renklerin tahmini için renk ölçümüne ihtiyaç duyulmuştur. Renk, sır yüzey görseelliğini etkileyen temel bir parametredir. Renkler üç boyutlu koordinat sistemi ile ifade edilmekte ve bu sistem renk uzayı olarak adlandırılmaktadır (Pekkan, 2009).

Renk sistemleri içerisinde özellikle seramik kaplamalar için Munsell ve (Commission Internationale d'Eclairage) CIE sistemleri yaygındır. Munsell sistemi renk ağacından mütevellit olup çevresi renk tonunu, çapı ise renk doygunluğunu ifade etmekle beraber sistemin rengi tam olarak ifade etmesinde eksiklikler vardır. CIE gibi uluslararası standardizasyon organizasyonları, rengi üç boyutlu vektör olarak tanımlayarak ölçeklendirmektedirler. CIE sisteminde ilk olarak 1946 yılında renk parametrelerinin yanı sıra gözleyici ve ışığı da standartlaştırmıştır. Geliştirilen ilk sistemde renkler x ve y koordinatlarında at nalı şeklindeki düzlemedir. İlk sistemde siyah ve beyazın kesin bir yeri olmayıp daha sonraki yıllarda gelişimi gerçekleşmiştir. Şekil 5'de görseli verilen 1976'da CIE tarafından geliştirilen CIELAB (CIE L^* a^* b^*) ve CIEL* C^* H^* sistemi, uluslararası renk ölçüm sistemi olarak kabul edilmiştir (Pekkan, 2009; Roy, 2007). CIELAB renk sisteminde Şekil 5'de görüldüğü gibi bütün renkler üç boyutlu uzay ortamında yer almaktadır. En önemli ışık kaynağı D65 ışımasıdır ve bu doğal gün ışığına en yakın olanıdır. Gözleyici X, Y, Z algılayıcı spektral filtrelerinden geçer, algılayıcıda veriler toplanır ve bilgisayar ortamında renk eksenindeki yeri belirlenir. L^* açıklık ekseni

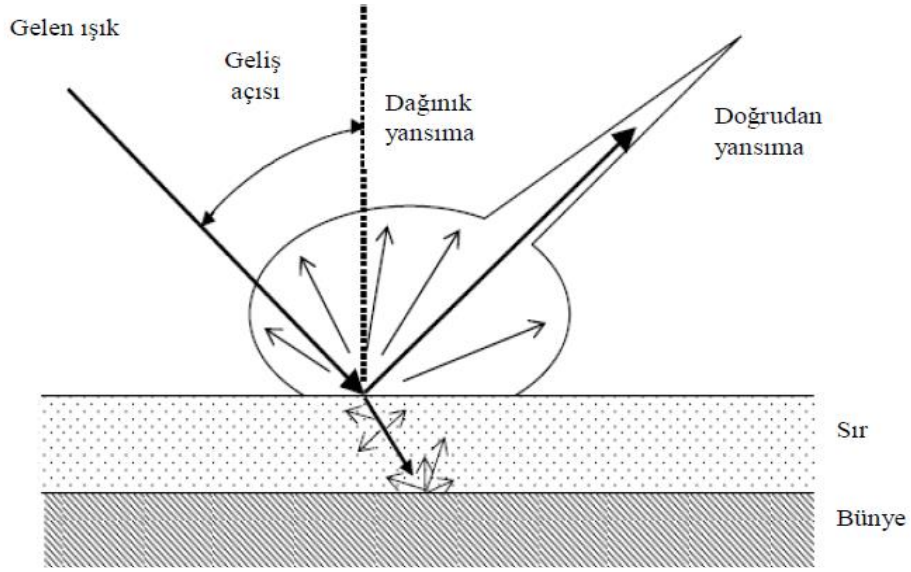
olarak adlandırılır ve $L^*=0$ siyah, $L^*=100$ beyazdır. Yatay ekseninde a^* yeşil-kırmızı, düşey ekseninde b^* sarı-mavi değerlerini verir (Pekkan, 2009; Roy, 2007; Sharma, 2003)



Şekil 5: CIELAB modeli.

Sırlı seramik ürünlerde parlaklık farklı numunelerin görsel olarak bir referansla karşılaştırılması yoluyla kıyaslanması ile değerlendirilir. Numuneler keskin ve belirgin bir yansıma verip vermediklerine göre derecelendirilir ve dolayısıyla kısmi nicel sonuçlar elde edilir. Parlaklık, yansıyan görüntünün netliği, keskinliği, kusursuzluğu ve yansımanın şiddeti ile yakından alakalıdır. Şekil 6'da sırlı seramiklerde dağınık ve doğrudan yansıma şematik olarak açıklanmıştır (Eppler vd., 1995, 2000).

Sırlı seramik yüzeyinde gelen ışık demeti aynı zamanda kırılmaya uğramakta, yüzeye nüfuz ettiğinde ise içsel yansımalar ve dağılmalar (dağınık ve doğrudan yansımalar) meydana gelmektedir. Sırdaki kristallerden, kabarcıklardan ya da faz ayrışımından kaynaklanan iç yüzeylerin miktarı, sırn kırınım indisi ve yüzey düzgünlüğü doğrudan yansımanın şiddetini etkileyen faktörlerdir (Pekkan, 2009).



Şekil 6: Sırlı seramiklerde dağınık ve doğrudan yansımaya (Pekkan, 2009).

Parlaklığın kantitatif tespiti bir ışık kaynağının sır yüzeyinden doğrudan yansımalarının parlaklık ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmesidir. Bu cihazlar genellikle ölçümleri 20°, 60° ve 85°'lik geliş açıları yoluyla yaparlar. Literatürdeki araştırmalara göre, opak veya parlak sırlar ölçülürken en düşük standart sapma, geliş açısı 60° olduğunda elde edilmektedir. Bu kabul ASTM C 584-81 yönergesinde de yerini almıştır (Pekkan, 2009). Parlaklığın bu şekilde ölçümlenebilmesi için numune yüzeyinin olabildiğince düz ve hatasız olması gerekmektedir. Toplanma, kavlama vb. yüzey hatalarına sahip sır yüzeylerinin ya da biçim olarak düz olmayan, eğri ve hasarlı numunelerin parlaklıklarının bu tip cihazlarla ölçümü mümkün değildir (Eppler vd., 1995; Roy S, 2007, Mejia, 2004).

1.1.7 Vitrifiye Seramik Sırlarının Ana Bileşenleri ve Özellikleri

Teknik ismi vitrifiye seramik (seramik sıhhi tesisat gereçleri) olan sırlanmış veya camlaşmış porselen veya yarı porselen yapıdaki seramik malzemeler, kir tutmaması, kolay temizlenebilir yüzeye sahip oluşu nedeniyle pozitif hijyen etkisi, estetik, kullanım koşul ve fonksiyonları yönünden istenilen nitelikte elde edilebilmesi, suya, mekanik ve kimyasal etkilere, ısıya dayanıklı oluşu, ayrıca uzun kullanım ömrü gibi nedenlerle sıhhi tesisat gereçleri sektöründe ileri gelen malzemelerdendir. Bu malzemeler kil, kaolen, kuvars ve feldispat hammaddelerinin döküm yolu ile şekillendirilmesiyle oluşan bünyenin genelde parlak, opak yarı porselen ham sır ile kaplanarak 1170-1260°C sıcaklık aralığında pişirilmesi ile üretilirler. Genellikle parlak opak beyaz renkte ham sırların kullanıldığı

vitrikiye seramik sektöründe, parlaklık artırma açısından düşük miktarda firit ilavesi ile hazırlanan sırlarda mevcuttur (Fortuna, 2000).

Ham sırlar yani suda çözünmeyen hammaddelerden üretilen sırlar hem üretim kolaylığı hem de maliyet açısından tercih edilirler. Suda çözünen hammaddeler ise genellikle firit formülasyonları şeklinde sır bileşimlerine ilave edilirler. Özellikle sağlık gereci üretiminde uzun süreli (10-24 saat/rejim) ve yüksek sıcaklıklara >1200 ila 1250°C ulaşan fırın eğrileri sonucunda bünye ve sır gelişimleri ile kuvars dönüşümlerini tamamlanır. Tamir sürecinde ikinci pişirim sıcaklıkları biraz daha düşük olmasına rağmen fırın rejim süreleri ilk ürün pişirimine kıyasla (14-36 saat/rejim) daha uzundur. Pişirimi tamamlanan ürünlerden istenilen görünüm ve kalite kriterlerini sağlayamayanlar yani kusurlu yapıya sahip olanlar tekrar sırlanarak yüzey hataları tamir edilebilmektedir. Tamir sürecinde ikinci pişirim sıcaklıkları biraz daha düşük olmasına rağmen fırın rejim süreleri ilk ürün pişirimine kıyasla (14-36 saat/rejim) daha uzundur. İkinci pişirimde (tamir pişiriminde) kullanılan sırlar genellikle zirkon ile opaklaştırılmış ham veya opak firit içeren sırlardır. Birinci pişirime oranla $5-35^{\circ}\text{C}$ daha düşük sıcaklıkta pişirilmektedirler (Fortuna, 2000; Sacmi, 2002).

Seramik sırların hazırlanması için pek çok hammadde kullanılır. Teorik olarak birçok farklı hammaddeden istenilen oksit bileşenlerini elde etmek mümkündür. Hammaddeler hem rafine kimyasallar hem de mineral olarak bulunabilir ve bunlar genellikle sır sistemi içinde istenilen birden fazla oksidin kaynağıdır (Fortuna, 2006). Bir sır kimyasal bileşimi açısından pişirme koşullarına ve seramik bünyenin ısıya bağlı davranışlarına uyum sağlamak ve kullanım esnasındaki koşullara karşı dayanıklı olmak durumundadır. Değişik koşullara ve ihtiyaçlara cevap verebilmek için duruma göre uygun oksitlerden oluşan bileşimlerde sır yapılır. Her oksidin farklı erime davranışları ve sır tabakasına kazandırdığı özellikleri vardır. Sır yapımında oksit seçimi yapılırken çok yönlü düşünülmesi gerekir. Bu özellikleri iyileştirmek açısından olumlu etki yapan bir oksit diğer bazı özellikleri negatif yönde etkileyebilir. Onun için herhangi bir oksidin sırrın içinde bulunması gereken miktarı bazı özellikleri mümkün olduğu kadar iyileştirebilen diğer özellikleri de sadece kabul edilebilir derecede olumsuz etkileyen miktarıdır. Bu özellikler erime, viskozite, yüzey gerilimi, ısıl genleşme davranışları ile mekanik ve kimyasal gibi etkenlere karşı dayanıklılıktır (Pekkan, 2009; Kartal, 1998). Opak ham sırlarda fonksiyonlarına göre oksitler Tablo 4’de sınıflandırılmıştır (Kaya, 2010).

Tablo 4: Opak ham sirlarda fonksiyonlarına göre oksitlerin sınıflandırılması (Kaya, 2010).

ERGİMİŞ KÜTLELERİN ANA BİLEŞENLERİ						
Camlaştırıcılar	SiO ₂	B ₂ O ₃				
Ergiticiler	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	B ₂ O ₃	Li ₂ O	
Stabilleştiriciler	CaO	BaO	MgO	PbO	Al ₂ O ₃	ZnO
Opaklaştırıcılar	ZrO ₂	SnO ₂	TiO ₂			
Devitrifiye ajanları	ZnO	CaO	BaO	MgO	TiO ₂	

Örtücülük ve erime viskozitesi sırn kimyasal bileşimi ile ilgili özelliklerdir. Bileşimde bulunan sodyum ve potasyum feldispat, kuvars, alüminyum oksit ve zirkon oranları sırn pişirim esnasındaki akışkanlığını belirleyici parametrelerdir. Aynı zamanda yüzey özellikleri ve sırn örtücülük özellikleri üzerinde etkileri vardır (Pekkan, 2009).

Sırn erime viskozitesinin ayarlanmasında ise kuvars ile kullanılan ergiticilerin yani sodyum feldspat, potasyum feldspat ile lityum bileşiklerinin oranları önem kazanmaktadır. Bu ergiticilerin erime sıcaklıkları iyon çapları ile orantılıdır. İyon çapı büyük olan potasyumun erime viskozitesi daha yüksekken, en küçük çaplı lityumun erime viskozitesi daha düşüktür. Sır için de kimyasal dayanım ve aşınma dayanımı oldukça önemlidir. Özellikle sıvı aşındırıcı kimyasallara karşı dayanım istenir. Sır hem camsı hem de kristal fazları birlikte içerir ki bu arzulanan özelliklerin elde edilmesi için gereklidir. Kristal faz oranı mat sirlarda % 20'lere kadar ulaşmaktadır. Cam faz ile kristal fazın korozyona dayanım yüzeyin etkileşimde olduğu ortamlara bağlı olarak değişmektedir. Sırlar için kimyasal dayanımı genellikle camsı fazın yapı kusurları ile orantılıdır (Kartal, 1998).

Sırn ana kafes yapısı büyük oranda kuvarstan gelen silika tarafından oluşturulmaktadır. SiO₂'in güçlü bağ yapısı sırn kimyasal ve mekanik dayanımını arttırmaktadır. Feldspatlar ergitici olarak sır bileşiminde bulunmaktadır. Yaygın olarak albit (NaAlSi₃O₈) kullanılmakla beraber ortoklas (KAlSi₃O₈)'ın reçetede yer alması sır viskozitesini ve fırın içindeki erime özelliklerini iyi yönde etkilemektedir. İki tür feldspatın bir arada kullanması ile karışık alkali etkisi sayesinde bir oksidin negatif etkisi diğer oksidin pozitif etkisi ile dengelenmektedir.

Lityum, lityum karbonat ya da lityum alüminyum silikat olarak reçetede %2'yi geçmeyecek oranlarda bulunabilir. Isıl genleşme katsayısının ve viskozitenin ayarlanmasında etkin bir oksit olup endüstriyel kullanımı pahalıdır.

Dolomit hem CaO hem MgO kaynağı olarak kullanılmaktadır. CaO mekanik dayanım açısından önemlidir. ZnO, CaO, Al₂O₃, talk ve dolomit hammaddeleri sağlık gereci sır bileşimlerinde bulunmaktadır.

Çinko, yardımcı akışkanlaştırıcı olarak bilinir ve yüksek sıcaklıklarda (>1000°C) viskoziteyi düşürme açısından çok aktiftir. Tam olarak opaklaştırıcı sınıfına girmese de zirkona yardımcı olarak opaklığı ve beyazlığı iyileştirmek özelliğine sahiptir. Cr ve Fe gibi renk verici elementlerle reaksiyona girmesi sonucu oluşan renk değişikliği çinkonun kullanımını sınırlandırmaktadır. Çinko sadece çinko oksitten %99 oranında saf olarak sağlanır.

CaO kaynağı olarak kalsit ve vollastonit tercih edilir. Burada dekompozisyon sonucu çıkan gaz miktarı dikkatle kontrol edilmelidir. İğne deliği ve yumurta kabuğu hataları gaz oluşumunun azaltılması ile önlenmektedir. Çok yaygın olmamakla birlikte Ca içermeyen talk minerali Mg ve silisyum kaynağı olarak kullanabilmektedir. Yüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde etkilidir. Sağlık gereci sır reçetelerine girilen az miktarda Al₂O₃ ve lityum oksit sırn yüksek sıcaklıklarda akış özelliklerini iyileştirmek ve refrakterliğini ve nihai sırn yüzey sertliğini arttırmak amaçlı kullanılmaktadır (Kaya, 2010).

Sırların erime özelliklerinin düzenlenmesinde kuvars ve bazik oksitlerin tümü ve bazik oksit, Al₂O₃ ile kuvars arasındaki oran önemlidir. Sorunsuz bir vitrifiye ham sır bileşiminde kuvarsın bazik oksitlere oranı 2 ila 3 kat olmalıdır. Bazik oksitlerin erime sıcaklığının düşürülmesi üzerine etkileri de birbirinden farklı olup molekül ağırlıkları arttıkça erime sıcaklığını düşürme yönündeki etkileri artmaktadır. Alkali oksitler toprak alkali oksitlerle beraber kullanıldığında en iyi sonuç elde edebilir. Metal oksitlerin erimeye olan etkisi PbO-Na₂O-K₂O-ZnO-CaO-MgO-BaO sıralamasıyla azalmaktadır (Kartal, 1998).

Yüksek sıcaklıkta eriyen porselen sırlarda Al₂O₃ miktarı etkindir. Sırn parlaklığı ve yüzey sertliği üzerine etkilidir. Al₂O₃ miktar SiO₂ ile orantılı olarak yükseltilir, aralarındaki oran genellikle 1'e 10-13 arasında değişir.

Sırda örtücülük genel olarak zirkon, kalay ve çinko oksit gibi opaklaştırıcılar ile sağlanmaktadır. Fakat fazla miktarda zirkonun kimyasal bileşimde yer alması zirkonun refrakter özelliği açısından pişirim sonrası yüzeyde toplanma ya da ayrışma gibi hatalara yol açabilmektedir. Bu nedenle oranlar uygun düzeyde tutulmalıdır. Çoğu silikat ve boro silikat sistemlerine ait olan seramik opak sırların kırınım indisi 1,48 ile 1,65 arasında değişmektedir. Bundan dolayı opaklaştırıcılar bu değer aralığının daha üzerinde kırınım indislerine sahip olmalıdır. Opaklaştırıcının kırınım indisi arttıkça, sırda beyazlık ve örtücülükte artar. Kimyasal olarak, bu opaklaştırıcıların cam matristeyken düşük sıcaklıklarda çözünmelere dirençli olmaları, sırn erime sıcaklığında çözünmeleri ve camın soğuma aralığında çökelmeleri gerekmektedir. Bu mekanizma sır olarak kullanılan beyaz zirkonyum firit ve sır sistemlerini içeren çoğu opak camları ve sırları oluşturmaktadır. Opaklaştırıcılar da olması gereken bir diğer önemli özellik ise görünür dalga kuşağında (spektrumda) bulunan emilme katsayılarını göstermemeleri gerektiğidir. Başka bir ifadeyle, görünür ışığa karşılık gelen dalga boylarına karşı şeffaf olmalıdırlar. Spesifik bir opaklaştırıcının seçimi opaklık değeri artırılacak sisteme, kullanılacak üretim sürecine ve bünyenin yapısına bağlıdır. Sırlama için ince tabakalar kullanıldığından sır çeşidi yüksek kaplama etkisine sahip olmalıdır. Böylesi durumlarda TiO_2 ile opaklaştırılan sırlar tercih edilebilir (Pekkan, 2009).

Seramik sırlarında camsı tabakaların daha kalın olması, daha az kaplama özelliğine sahip sırların veya firitlerin kullanımına imkân tanır. Bu sebepten zirkon ($ZrSiO_4$) sistemine dayanan sırların ve firitlerin kullanımı önerilebilir. ZrO_2 özellikle düşük silika içerikli sırlar için geniş sıcaklık aralığı ile oldukça iyi bir opaklaştırıcıdır ancak sırn viskozitesini artırır. Kırınım indisi 1,96 olan zirkon, ağırlıkça % 63 ile 66 arasında ZrO_2 içerir ve 940 - 1300 °C arasında pişirilen sırlar için en yaygın kullanılan opaklaştırıcıdır. Saf SnO_2 ve ZrO_2 'ye göre daha ucuzdur. Zirkondan gelen ZrO_2 , sırn genleşme katsayısını düşürerek bünye ile daha uyumlu bir ara yüzey oluşumu sağlar. Camın viskozitesini artırır ve renk kararlılığına yardım eder. SnO_2 'de cam bünye opaklığı küçük SnO_2 tanelerinin çözünmemesinden kaynaklanmaktadır. ZrO_2 'deki opaklık etkisi ise erime sırasında oluşan ve birbirine karışmayan iki cam fazın ortaya çıkmasından veya ZrO_2 kristallerinin çökmesinden kaynaklanmaktadır. ZrO_2 'nin sağladığı opaklık Al_2O_3 , ZnO , CaO , MgO ve BaO 'nun katkısıyla artırılabilir. Bileşimde yüksek oranda ZrO_2 'nin bulunması sırn pişirim sıcaklığını artırır (Pekkan, 2009).

Çok çeşitli sır bileşimleri olduğundan sırların bileşimlerini oluşturan oksitler yüzdelere göre değil, mol oranlarına göre ifade edilirler. Buna seger formülü denir. Formülasyon hesabı bazik oksitlerin (tüm alkaliler, toprak alkaliler ve diğer bazik oksitler) mol toplamı 1 olacak şekilde yapılır (Kartal, 1998). Vitrifiye seramik üretiminde tipik opak parlak beyaz vitrifiye seramik sırası seger hesaplamaları ile seger ve kimyasal formülizasyonunun yanı sıra sıranın yüzey gerilimi, genleşme katsayısı, eriticilik katsayısı, asit/baz oranı yardımı ile teorik erime sıcaklığını hesaplamak, yüzeyin parlaklık ve matlık durumunu ayarlamak mümkündür.

Sır yapımında kullanılan hammaddelerin oksitleri sırda gösterdikleri özelliklerine göre bazlar, amfoterler ve asitler olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Bazlar reçetede genelde eritici olarak RO ve R₂O kimyasal formülünde olup en yaygın olanları PbO, CaO, ZnO, BaO, MgO, K₂O, Na₂O, Li₂O şeklindedir. Amfoterler hem asidik, hem bazik özellik gösteren R₂O₃ kimyasal formül yapısında olup, Al₂O₃ en genel temsilcisi olup Fe₂O₃, Sb₂O₃, Mn₂O₃, Cr₂O₃ diğer örneklerdir. Asitler cam oluşumunu sağlarlar. RO₂ kimyasal formülünde tanımlanırlar. SiO₂, SnO₂, ZrO₂, B₂O₃, TiO₂, UO₂, CeO₂ oksitleri genel örneklerindendir. (Kartal, 1998; Sacmi, 2000; Pekkan, 2009).

BÖLÜM 2

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Amaç ve Kapsam

Vitrifiye seramik ürünler (sıhhi tesisat gereçleri); çeşitli metal oksitleri ihtiva eden hammaddelerin teknik olarak yeterli öğütme ve/veya karıştırma ortamında belirli oranlarda karıştırılarak uygun reolojik özelliklere sahip bir çamur haline getirildikten sonra alçı veya reçine kalıplarda şekillendirilerek kurutulan bünyenin genellikle opak ham sırla kaplanması ve 1190-1250°C arasındaki sıcaklıklarda pişirilmesi yoluyla üretilir. Su emme değeri vitrifiye bünye için % 0.50'in altında, fireclay bünye için %10 mertebesinde olan lavabo, ayak, klozet, rezervuar, bide, hela taşı, pisuar ve duş teknesi gibi sırlı yarı porselen seramik ürünler olarak tanımlanabilir (Fortuna, 2000).

Endüstride vitrifiye sır reçetelerinde temelde örtücülük sağlaması nedeni ile yaygın kullanım bulan $ZrSiO_4$ yani öğütülmüş zirkon, diğer ZrO_2 , SnO , TiO_2 gibi daha yüksek maliyetli opaklaştırıcılara nazaran daha uygun maliyeti ve örtücülük yönünden eşdeğer teknik yeterliliği ile zaruri olarak %9-11 mertebesinde kullanılmaktadır.

$R_2O-RO-(ZrO_2)-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ kristal sır sistemlerine dahil olan seramik sağlık gereçleri sırlarında opaklığı sağlamada kullanılan ve birinci derecede maliyeti arttıran ana hammadde zirkondur.

Zirkon kırınım indisinin (1,92-1,96) yüksek olması sayesinde opaklık şiddetini artırarak sırların daha beyaz görünmesini sağlamaktadır. Yüksek kırınım indisinin sağladığı örtücülük temelde hafif koyu renkte yarı porselen (yumuşak porselen olarak da literatürde geçer) vitrifiye seramik bünyeyi kamufle edebilmek için gereklidir (Pekkan, 2009).

Zirkon endüstriyel vitrifiye seramik opak ham sır uygulamalarında toplam opak sır maliyetinin %55-60'ını oluşturmaktadır. Reçetede pişme rengi açık ve eser miktarda impürite ihtiva eden ince tane boyutlu kalsine kaolin kullanımı ile bu $ZrSiO_4$ opasite sağlayıcı kullanım oranının azaltılması hedeflenmektedir.

2.2 Deneysel Çalışmalar

Vitrifiye seramik sektöründe kullanımı olan ve teknik özellikleri belli bir opak ham sır reçetesi referans olarak alınmıştır. Referans sır reçetesindeki zirkonyum silikat miktarı düşürülerek yerine artan oranlarda kalsine kaolin eklenmiş ve benzer teknik yeterliliklere sahip sırlar elde edilmeye çalışılmıştır. Alternatif sırların koyu bej renkteki vitrifiye bünye üzerindeki örtücülüğü ve renk uyumu yönünden teknik yeterliliği temel değerlendirme kriteri alınarak, termal, mineralojik, optik, yüzey özellikleri gibi temel teknik yeterlilikleri irdelenmiştir. Bu çalışmalar neticesinde teknik olarak referans değerlere uygun ve daha düşük zirkon içerikli ve dolayısıyla düşük maliyetli sır reçeteleri oluşturmak amaçlanmıştır.

2.2.1 Sır Kompozisyon Çalışmaları

Seramik vitrifiye üretiminde hali hazırda kullanılabilir ve teknik yeterliliğe sahip bir opak ham sır reçetesi, renk ölçümleri yardımıyla opaklık yeterliliğinin yanı sıra diğer proses teknik özellikleri de (teorik ısısal genleşme katsayısı, erime sıcaklığı, yüzey gerilimi, kimyasal analizi, akma boyu, renk değerleri, tane boyut dağılımı, termal direnç testi, optik ısı mikroskop ve xrd sonuçları) ölçülerek referans alınmış ve elde edilen sonuçlara göre Seger rasyonel analizleri kullanılarak teorik özellikleri Tablo 5 ve 6'da verilen alternatif sır reçeteleri oluşturulmuştur.

Alternatif reçetelerde kaolin, zirkon ve kalsine kaolin miktarları değiştirilip diğer hammadde miktarları sabit tutulmuştur. Özellikle zirkon oranı azaltılırken yerine reçetede oranı arttırılan kalsine kaolin yardımı ile referans reçetenin rasyonel analiz değerleri eşleştirilmeye çalışılmıştır. Yani kaolin ile kalsine kaolin değerleri rastgele girilmemiş olup, Seger hesaplamalarının teorik çıktıları olan ısısal genleşme katsayısı, erime sıcaklığı, yüzey gerilimi, reçete kimyasal kompozisyonu ve $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı gibi parametreler olabildiğince referans işletme reçetesi değerlerine yakın tutulmaya çalışılmıştır.

Tablo 5: Referans sır reçetesi seger göstergelerine göre tasarlanan, zirkon oranı düşürülmüş A1, A2, A3, A4, A5 kodlu reçetelerin Seger analizleri ve rasyonel çıktıları.

reçete kodarı	REFERANS	A1	A2	A3	A4	A5
HAMMADDELER	%	%	%	%	%	%
albit	20,6	20,6	20,6	20,6	20,6	20,6
ortoklas	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
kalsit	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Dolomit	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Kuvars	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0	27,0
Zirkon	9,6	9,1	8,6	8,1	7,6	7,1
Vollastonit	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7
Baryum	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
Kaolin	9,9	7,9	7,9	7,9	8,4	8,4
çinko	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
Kalsine kaolin	0	2,5	3	3,5	3,5	4
	100	100	100	100	100	100
ZİRKON AZALTMA ORANI %	0	-5%	-10%	-16%	-21%	-26%

SEGER ANALİZ GÖSTERGELERİ	REFERANS	A1	A2	A3	A4	A5
Bazlar RO+R₂O	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Amfoterler R₂O₃	0,304	0,311	0,318	0,324	0,330	0,336
Asitler RO₂	3,629	3,633	3,629	3,625	3,620	3,616
teorik α (ısısal genleşme Katsayısı) 10,1/-8K	211,7	210,8	211,0	211,3	211,8	212,0
teorik yüzey gerilimi (dyn/cm)	372,5	370,2	370,0	369,8	370,1	369,9
teorik erime sıcaklığı (°C)	1298,3	1298,9	1299,0	1299,2	1299,2	1299,3
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ oranı	11,5	11,2	11,0	10,8	10,6	10,5

Tablo 6: Referans sır reçetesi ve zirkon miktarı düşürülmüş A1, A2, A3, A4, A5 kodlu reçetelerin Seger ve kimyasal analizleri.

Reçetelerinin SEGER Formülizasyonu						
	Referans reçete	A1	A2	A3	A4	A5
CaO	0,605	0,605	0,605	0,604	0,604	0,604
MgO	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072	0,072
Na ₂ O	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125
K ₂ O	0,036	0,037	0,037	0,037	0,037	0,038
ZnO	0,091	0,091	0,091	0,091	0,091	0,091
BaO	0,071	0,071	0,071	0,071	0,071	0,071
Li ₂ O	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PbO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Bazlar RO+R₂O	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Al ₂ O ₃	0,301	0,308	0,314	0,320	0,326	0,332
Fe ₂ O ₃	0,003	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004
Amfoterler R₂O₃	0,304	0,311	0,318	0,324	0,330	0,336
SiO ₂	3,443	3,457	3,462	3,468	3,472	3,477
TiO ₂	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
ZrO ₂	0,181	0,172	0,162	0,153	0,143	0,134
Toplam RO₂	3,629	3,633	3,629	3,625	3,620	3,616

Reçete kimyasal analizleri	Referans reçete	A1	A2	A3	A4	A5
Oksitler	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	63,27	63,01	63,06	63,11	63,24	63,30
Al ₂ O ₃	9,40	9,54	9,72	9,91	10,10	10,28
Fe ₂ O ₃	0,14	0,16	0,17	0,18	0,18	0,19
TiO ₂	0,10	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11
CaO	10,38	10,29	10,28	10,27	10,27	10,26
MgO	0,88	0,87	0,87	0,87	0,87	0,88
Na ₂ O	2,38	2,36	2,36	2,35	2,36	2,35
K ₂ O	1,05	1,05	1,06	1,06	1,07	1,07
Li ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZnO	2,25	2,23	2,23	2,23	2,23	2,23
BaO	3,32	3,29	3,28	3,28	3,28	3,28
PbO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZrO ₂	6,84	6,42	6,06	5,70	5,35	5,00

2.2.2 Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu

İşletme sır reçetesi referans alınarak kalsine kaolin ilavesi ile zirkon miktarı düşürülmüş A1, A2, A3, A4, A5 kodlu reçetelerin Seger formülleri zirkon ile kalsine kaolin kombinasyonları ile hazırlanmıştır. Alternatif reçete çalışmaları temelde zirkon ile kalsine kaolin miktarları baz alınarak yapıldığı için bu iki hammaddenin çok yönlü karakterizasyonu önemlidir.

2.2.2.1 Kalsine Kaolin

Kalsine kaolin yani endüstriyel bilinen adı ile şamot seramik opak sır ve firitlerde çeşitli amaçlarda kullanılabilir. Tablo 7'de Bulgaristan Kaolin AD şirketi üretimi öğütülmüş kalsine kaoline ait teknik özellikler görülmektedir.

Tablo 7: Kaolin AD firması kalsine kaolinin teknik analizi.

Tane boyut dağılım analizleri (PSD/Malvern)	< 32 μm	100,0	Kimyasal kompozisyon	Oksitler	%
	< 20 μm	99,9		SiO ₂	57,20
	< 12 μm	97,8		Al ₂ O ₃	39,68
	< 10 μm	95,6		Fe ₂ O ₃	0,73
	< 7 μm	88,4		TiO ₂	0,30
	< 5 μm	78,1		CaO	0,21
	< 2 μm	41,7		MgO	0,19
	< 1 μm	16,3		K ₂ O	0,83
	< 0.5 μm	1,9		Na ₂ O	0,10
	D 10 μm	0,796		Kızdırma kaybı	0,66
	D 50 μm	2,447		Çözülebilir Alümina (Al olarak) %	1,03
	D 90 μm	7,465		Çözülen Alümina (Al ₂ O ₃ olarak) %	1,95
Mineralojik kompozisyon	mullit	38	Diğer analizler	Beyazlık %	89,57
	kuvars	10		Sarılık %	4,31
	kristobalit	-		Spesifik yüzey alanı, m ² /g	8,6
	amorfo faz	52		özgül ağırlık, g/cm ³	2,69

Kalsine kaolin ince tane boyutu ve düşük impürte muhteviyatı ile seramik sır kompozisyonlarında kullanılabilir. Kalsine kaolin kullanımı bazı avantajlar sağlamaktadır. Bu avantajlar alternatif alümina kaynağı sağlamak, yüzey teksirini iyileştirmek, sırda gaz ve buhar bariyer rezistans özelliği ile gaz geçirgenliğini düzenleyerek pinhol hatasını azaltmak, pişirme öncesi ham sırda kuru küçülmeyi düşürerek toplama hatasını azaltmak, ham sırn bünye kaplama özelliklerini geliştirmek, kimyasal ve aşınma dirençlerini iyileştirmek şeklinde özetlenebilir. Kalsine kaolin; kimyasal yapısında pişme rengini negatif etkileyecek imprütelerin eser değerde olması ve açık pişme rengi, ince tane boyutu, yüksek yüzey alanı, yapısındaki müllit sayesinde yüksek sıcaklıklarda kararlı olması sayesinde sırda opasiteyi göreceli olarak pozitif etkilemektedir. Zirkon kadar olmasa da kalsine kaolin yapısındaki imprütelerin azlığı ve gördüğü ısı işlem neticesinde zirkona benzer şekilde görece refrakter yapısındadır. Yüksek sıcaklıklarda eriyik sır matrisinde içeriğindeki kayda değer müllit ve serbest kuvars oranı sayesinde formunu muhafaza ederek örtücülüğe pozitif katkı sağlayabilmektedir. Zirkon (%100 <5µm) kadar olmasa da nispeten (%78 <5µm) ince tane boyutu sayesinde sır matrisinde kırınım indisini artırıcı yönde etki edebilmektedir.

2.2.2.2 Zirkon

Yüksek kırınım indisine sahip beyaz pişme rengindeki zirkonun sırda gösterdiği yüksek refrakter özelliği ile ince tane yapısı (D90 <3,85µm) nihai sırda opasiteyi (CIELAB L*) birinci derecede etkilemektedir. Esan Eczacıbaşı firmasından alınan zirkonun teknik özellikleri Tablo 8’de verilmiştir.

Tablo 8: Esan zirkonun teknik özellikleri.

Zirkon (ZrO₂.SiO₂)	
Zr(hf)O ₂	66,07%
SiO ₂	33,00%
Fe ₂ O ₃	0,05%
TiO ₂	0,11%
Al ₂ O ₃	0,25%
Beyazlık (min) L*	87
Tane boyut dağılımı (<5 µm)	100%
Tane boyut dağılımı (<2 µm)	86%
D90 µm	3,85
D50 µm	1,35

2.2.2.3 Diğer Hammaddelerin Kimyasal Analizleri

Reçetelerde kullanılan zirkon ve kalsine kaolin hariç diğer hammaddelerin kimyasal bileşimleri Seger analizleri açısından önemlidir. Bu nedenle hammaddelere XRF analizi uygulanarak elde edilen sonuçlar Tablo 9’da gösterilmiştir.

Tablo 9: Kullanılan diğer hammaddelerin kimyasal analizleri.

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO	BaO	K.K.
Albit	71,00	17,50	0,10	0,22	0,85	0,10	9,50	0,20			0,53
Ortoklas	67,85	17,70	0,10	0,05	0,50	0,21	3,00	10,40			0,19
Kalsit	0,88	0,18	0,03		55,16	0,20					43,55
Dolomit	0,37	0,00		0,00	30,77	22,20	0,00	0,00			46,66
Kuvars	99,47	0,23	0,03	0,02	0,03	0,10		0,00			0,12
Vollastonit	53,00	0,80	0,19	0,00	44,00	0,60	0,00				1,41
Baryum		0,00	0,01	0,00	0,00		0,00			99,21	0,78
Kaolin	50,00	35,49	0,77	0,35	0,20	0,24	0,09	0,92			11,94
Çinko	0,00		0,00	0,00		0,00	0,00		99,50		0,50

KK : Kızdırma Kaybı

2.2.3 Opak Sırların Hazırlanması

Opak sır üretiminde kullanılan zirkon, albit, ortoklas, kalsit, dolomit, kuvars, baryum ve çinko Esan Eczacıbaşı firmasından temin edilmiştir. Kalsine kaolin ve sırlık kaolin ise Kaolin ad firmasından temin edilmiştir.

Referans ve alternatif sır reçetelerin tartımları, toplam reçete ağırlığı 2000 gram kuru baz üzerinden hesaplanarak yapılmıştır. Hammaddeler etüvde kurutularak reçete yüzdelere göre tartımları yapılmıştır. Referans reçeteden zirkon azaltılarak artan oranlarda kalsine kaolin eklenmesiyle türetilen A1, A2, A3, A4, A5 kodlu reçeteler ve referans reçete tesis laboratuvarında aynı hammadde kaynakları ile eşit tartım, dozajlama koşullarında 2kg’lık alümina bilyeli porselen değirmende öğütülmüş ve olabildiğince eşit tane boyut dağılımında sır karışımları elde edilmeye çalışılmıştır. 1790 gr/lt ağırlığındaki sır karışımları öğütme işlemi sonucunda elek üstü bakiyesi titreşimli sulu eleme makinelerinde ölçülerek tane irilikleri +45µm %0,5 ±0,1 olacak şekilde ayarlanmıştır.

Hazırlanan sırlar etüvde kurutularak %1 nemin altına indirilmek suretiyle manuel kuru kalıplama ile sır akma rampası tabletleri ve silindirik presleme yöntemiyle de bünyeden bağımsız kalın sır numuneleri hazırlanmıştır.

Eşit koşullarda öğütülen reçetelerin 1790 gr/lt ağırlığındaki ham sır ve su karışımları %0,35 organik bağlayıcı katkısı ile Gallenkamp ile ölçülen viskozite değeri $V_0: 200^\circ \pm 10^\circ$ olacak şekilde ayarlandıktan sonra işletme ham saniter bünye üzerine eşit gramajlarda kaplanmak sureti bünye üstü numuneler elde edilmiştir.

2.2.4 Karakterizasyon Testleri

2.2.4.1 Tane Boyut Dağılımı Ölçümü

Hammaddelerin ve hazırlanan sır karışımlarının tane boyut dağılımları lazer difraksiyon yöntemi ile sedimentasyon tekniği kullanılarak ölçülmüştür. Sedimentasyon yöntemi genellikle kil gibi ince ve tabakalı yapıya sahip malzemelerin boyut ölçümünde kullanılırken lazer difraksiyon yöntemi daha kaba malzemelerin tane boyut ölçümlerinde kullanılmaktadır. Lazer difraksiyon yönteminde kil gibi plakalı ve yüksek aspekt oranına sahip malzemelerin küresel olduğu varsayılır. Tabakalı yapıların tane boyut dağılımı ölçümlerinde sedimentasyon yöntemi ile ölçüm yapan Sedi Graph 5100 cihazı kullanılmıştır. Referans reçeteden zirkon ile kalsine kaolin kombinasyonlarıyla türetilen A1, A2, A3, A4, A5 kodlu reçeteler ve referans işletme reçetesi tesis laboratuvarında aynı hammadde kaynakları ile eşit tartım, dozajlama koşullarında 2kg'lık alümina bilyeli porselen değirmende öğütülerek olabildiğince eşit tane boyut dağılımında sır karışımları elde edilmeye çalışılmıştır. Öğütme işlemiyle elde edilen sır karışımları manuel elek üstü bakiyesi $+45\mu\text{m } \%0,5 \pm 0,1$ olacak şekilde 1790 gr/lt ağırlığında hazırlanarak lazer granulometrik analiz yapılmıştır. Analizler Malvern MS3000 lazer granulometri cihazı ile yapılmıştır.

2.2.4.2 Termal Karakterizasyon Testleri

Hazırlanan reçetelerin erime davranışları; geleneksel 45° erime akma boyu ve optik ısı mikroskop testleri olmak üzere iki yöntemle belirlenmeye çalışılmıştır.

Sırların sinterleme evreleri Misura 3.32 marka ve model optik ısı mikroskop cihazı kullanılarak incelenmiştir. Optik ısı mikroskop test numuneleri 15x5x5 mm boyutlarında

laboratuvarında preslenerek hazırlanmıştır. Akma rampalarında kullanılmış ham sır numenlerinin optik ısı mikroskop analizi ile sinterleme, yumuşama, küreleşme, yarı küre ve erime sıcaklık noktaları tespit edilmiştir. Ölçümler 10 °C/dk ısıtma hızında, 20-1400 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş, sinterleme evreleri görsel ve sayısal olarak tespit edilmiştir.

Laboratuvar ortamında hazırlanan sırlardan eşit ağırlıklarda hazırlanan kuru tabletler vitrikiye seramik bünyeden oluklu formda hazırlanmış 45° eğimli akma boyu ölçüm rampalarına yerleştirilerek endüstriyel şartlarda tünel fırında 12,5 saat/şarj pişirim eğrisinde 1214 °C'de pişirilmiştir. Pişirim sonucunda referans ve A1, A2, A3, A4, A5 kodlu reçetelerin 45° eğimli oluklu rampalar üzerinde ergimiş sır akma boyu ölçüm tabloları Şekil 7'de görülmektedir.



Şekil 7: 45° eğimli oluklu rampalar üzerinde ergimiş sır akma boylarının görünümü.

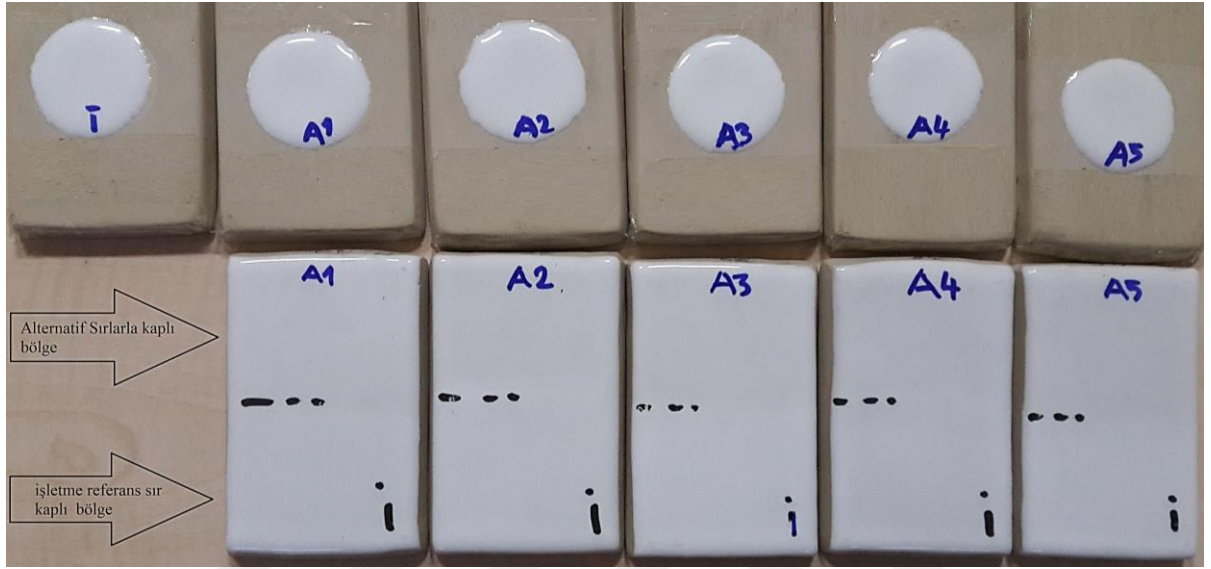
2.2.4.3 Renk ve Örtücülük Analizleri

Seramik endüstrisinde sır yüzeyindeki iki ölçüm arasındaki ΔE^* fark metriği CIE76'a göre; L_1^* a_1^* b_1^* birincil ölçüm, L_2^* a_2^* b_2^* ikincil ölçüm olmak üzere $\Delta E^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$ formülü ile hesaplanır (Pekkan, 2009).

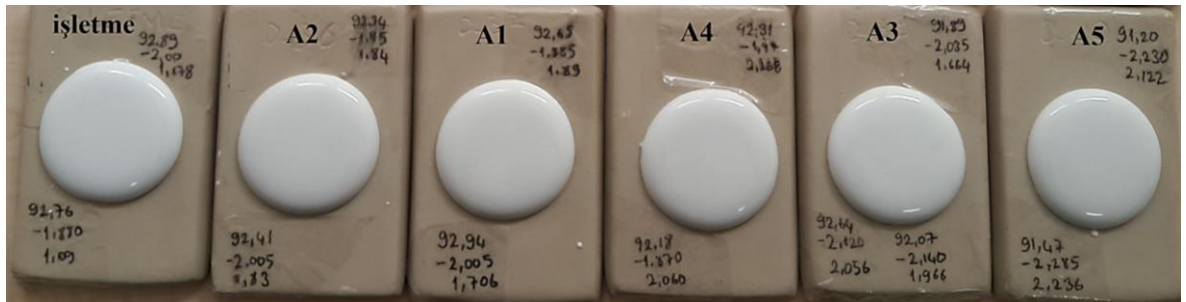
L^* , a^* , b^* renk değerleri Minolta CR-300 model renk ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Referans sır reçetesi ile A1, A2, A3, A4, A5 kodlu reçetelerin renk değerleri ince ve kalın numuneler üzerinden ölçümlenmiştir.

A1, A2, A3, A4, A5 kodlu reçetelerin; eşit ham gramajlarda 700-1000 μm pişmiş kaplama kalınlığında olacak şekilde bünye üzerine ince sır uygulamaları yapılmıştır. Yine eşit

gramajlarda pişmiş kalınlığı >8 mm olacak şekilde bünyeden bağımsız olarak salt sır renk değerlerini ölçmek amacı ile kalın sır uygulamaları yapılmıştır. . Şekil 8 ve Şekil 9’da renk ölçümü yapılan bünye üstü ve bünyeden bağımsız sır numuneleri gösterilmektedir. Referans sır yüzeyinden L_1^* a_1^* b_1^* birincil ölçüm, alternatif sır yüzeylerinden L_2^* a_2^* b_2^* ikincil ölçüm alınarak ΔE^* renk fark metrik değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 8: Referans sır reçetesi ve A1, A2, A3, A4, A5 kodlu reçetelerin bünye üstü ince pişmiş sır numunelerinin görünümü.



Şekil 9: Referans sır reçetesi ve A1, A2, A3, A4, A5 kodlu reçetelerin bünyeden bağımsız kalın pişmiş sır numunelerinin görünümü.

2.2.4.4 Mineralojik Faz Analizi

Referans ve alternatif sır numunelerinde oluşan kristal fazlar X'Pert Pro MPD serisi XRD (X-Işını Kırınım) cihazında ile Cu $K\alpha$ radyasyonu ile 40 kV gerilim ve 30 mA akım uygulanarak belirlenmiştir.

Elmas kesme diski ile 15 x 15 mm boyutunda kesilen pişmiş sır test numunelerinin yüzeyleri 20, 3°–70° arasında açısı ve 2°/dakika tarama hızı ile taranarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.

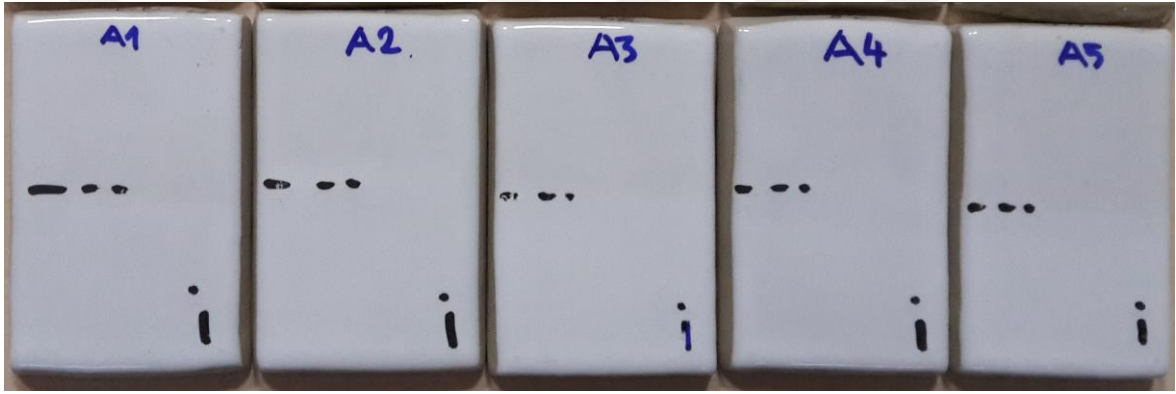
2.2.4.5 Mikroyapı ve Elementel Analiz

Referans sır ve zirkon miktarı kalsine kaolin katkısı ile %21 oranında azaltılmış A4 kodlu sır kullanılarak kalın sırlama yapılmış numunelerin pişirim sonrası kristal morfolojisi ve kristal miktarları Zeiss EVO 50 EP marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak 20 kV'da incelenmiştir. Sırların mikro yapısal incelemeleri parlatma işlemi uygulanmış ve uygulanmamış pişmiş sır kesitlerine yapılmıştır. Parlatma işlemi belirli bir programa göre Struers marka otomatik numune parlatma cihazında gerçekleştirilmiştir. İletken olmayan seramik sırların yüzey iletkenliğini sağlayarak elektronların yüzeye şarjını engellemek amacıyla tüm numuneler altın ve paladyum karışımı ince bir tabakayla kaplanmıştır. Mikro yapı incelemelerinde atom ağırlığına bağlı olarak faz ayrışımını sağlayan geri yansıyan elektronlarla (BEI) görüntüler alınmıştır. Sırlarda oluşan kristallerin kimyasal yapılarını belirlemek için enerji saçınımlı x ışını (EDX) analizi uygulanmıştır.

2.2.4.5 Sırların Termal Şok ve Çatlamaya Dayanım Testleri

Referans sır ve alternatif A1, A2, A3, A4, A5 kodlu sırlara ait numunelerin Harkort ısı şok direnci ve otoklav çatlamaya dayanım testleri tesis laboratuvarın da gerçekleştirilmiştir. Bu testler öncesinde sırlı plakalar çıplak gözle 30 cm uzaklıktan, yaklaşık 300 lümen ışık altında görünür kusurları bakımından incelenmiştir. Numuneler otoklava, aralarında boşluk kalacak şekilde yerleştirilerek 160 °C'de otoklav basıncı bir saat içinde 3 bar ulaşıncaya kadar yükseltilerek 3 saat bu basınçta tutulmuştur. Sonra buhar tahliye edilerek basınç mümkün olduğu kadar çabuk atmosfer basıncı seviyesine indirilmiş ve numuneler 30 dakika otoklavda soğumaya bırakılmıştır. Numuneler otoklavdan çıkartılıp bir 30 dakika daha soğumaya bırakılmıştır. Pişmiş sırlı yüzeyler üzerine metilen mavisinin % 1 sulu çözeltisi sünger yardımı ile sürülmüş ve üç dakika beklendikten sonra nemli bir bezle yüzey silinerek temizlenmiştir. Sır reçetelerinin deney numuneleri kılcal sır ve bünye çatlakları bakımından incelenmiştir.

Harkort termal şok testi tesis standartlarına göre tüm reçetelerin sırlı pişmiş plaka numunelerine uygulanmıştır. Numuneler 180°C sıcaklığa ulaşınca kadar 10°C/dak ısıtma hız ile etüvde ısıtılarak bu sıcaklıkta 15 dakika bekletilmiştir. Bekleme süresi sonrası tüm numuneler 15±3°C'de 5 dakika boyunca soğuk su banyosuna maruz bırakıldıktan sonra, 30 dakika süre ile soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan numunelerin sırlı yüzeyleri üzerine metilen mavisinin % 1 sulu çözeltisi sünger yardımı ile sürülmüş ve üç dakika beklendikten sonra nemli bir bezle yüzey silinerek temizlenmiştir. Sır reçetelerinin deney numuneleri kılcal sır ve bünye çatlakları yönünden incelenmiştir. Şekil 10'da Referans ve A1, A2, A3, A4, A5 kodlu sırlarla işletme standartlarında kaplanmış bünyelerin termal şok ve otoklav numuneleri görülmektedir.



Şekil 10: Referans ve A1, A2, A3, A4, A5 kodlu sırlarla işletme standartlarında kaplanmış bünyelerin termal şok ve otoklav numuneleri.

2.2.4.6 Seyreltik Alkali ve Asitlere Dayanım Testi

Tüm sırlı plaka numuneleri hacmen % 3 (v/v) olacak şekilde konsantre hidroklorik asitle (1,19 g/ml) hazırlanan seyreltik hidroklorik asit çözeltisi ve 30 g/l seyreltik olarak hazırlanan potasyum hidroksit çözeltisinde 4 gün süreyle bekletilmiş ve sırlı yüzeyler uygun bir çözücüyle temizlenmiştir. Sır yüzeyinde kısmen veya tamamen bozulma şeklinde belirgin değişiklik olup olmadığı kontrol edilmiştir.

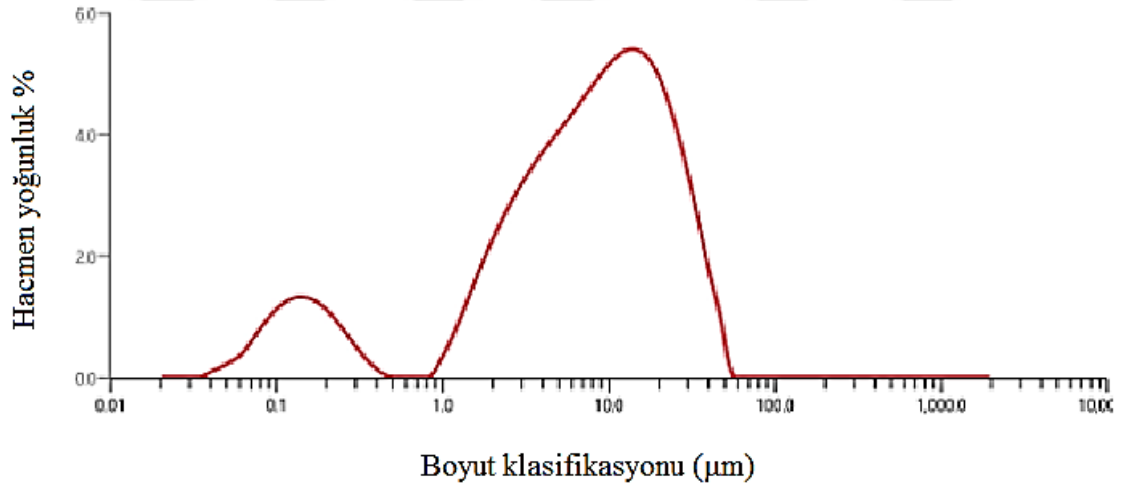
BÖLÜM 3

BULGULAR VE TARTIŞMA

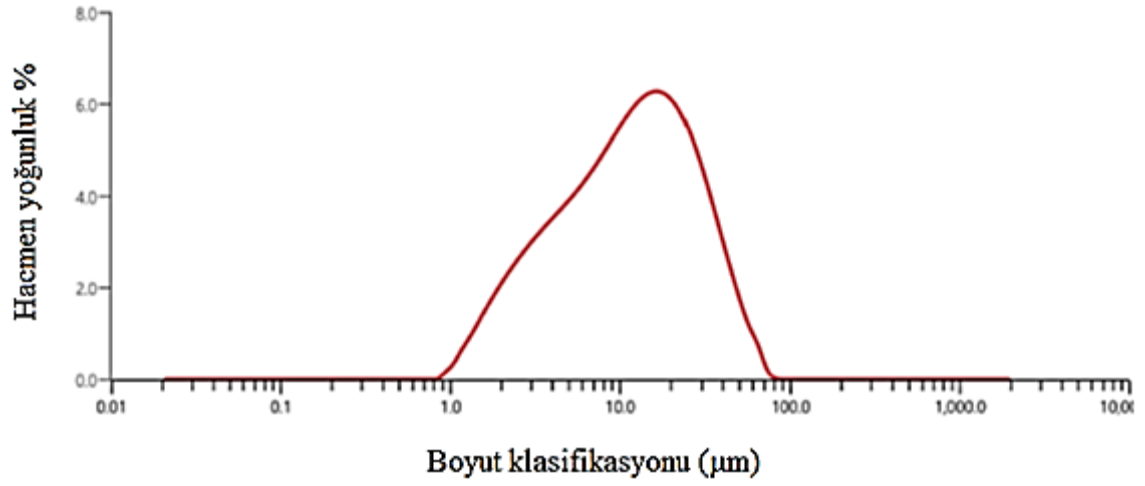
3.1 Sırların Karakterizasyonu ve Teknik Değerlendirmeleri

3.1.1 Tane Boyut Analizi

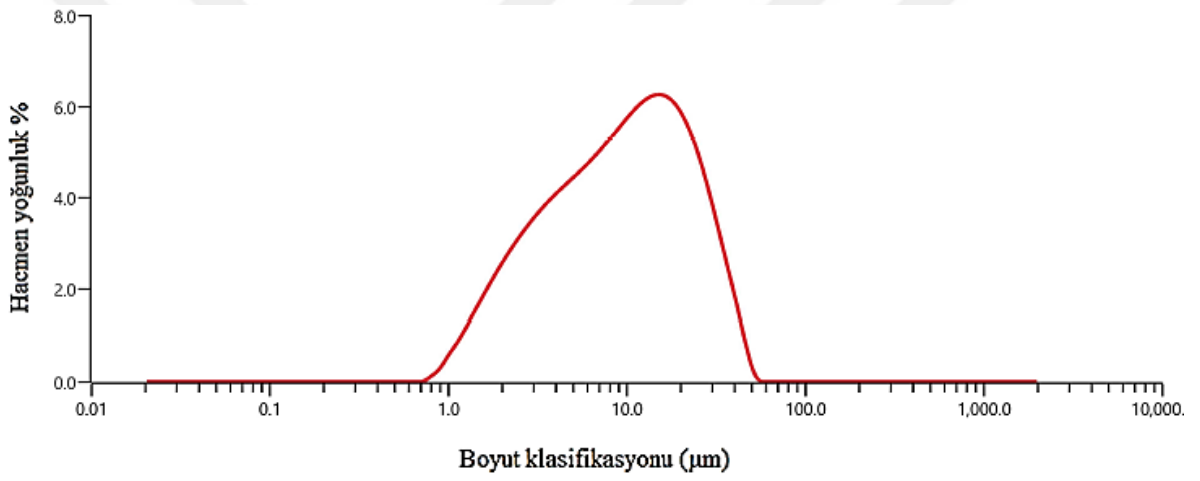
Referans sır reçetesi ve A1, A2, A3, A4, A5 kodlu reçetelere ait ham sır numunelerinin lazer difraksiyon yöntemi ile belirlenen tane boyut dağılımları Şekil 11, 12, 13, 14, 15 ve 16'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Referans işletme sırnın tane boyut dağılım analizi diğer alternatif sırlarla kıyaslandığında özellikle mikron altı fraksiyonda farklılık göstermektedir. Referans sır diğer alternatif sır numunelerine nazaran daha fazla zirkon muhteviyatı nedeni ile ince tane fraksiyonu yönünden ($<1\mu\text{m}$) daha zengindir.



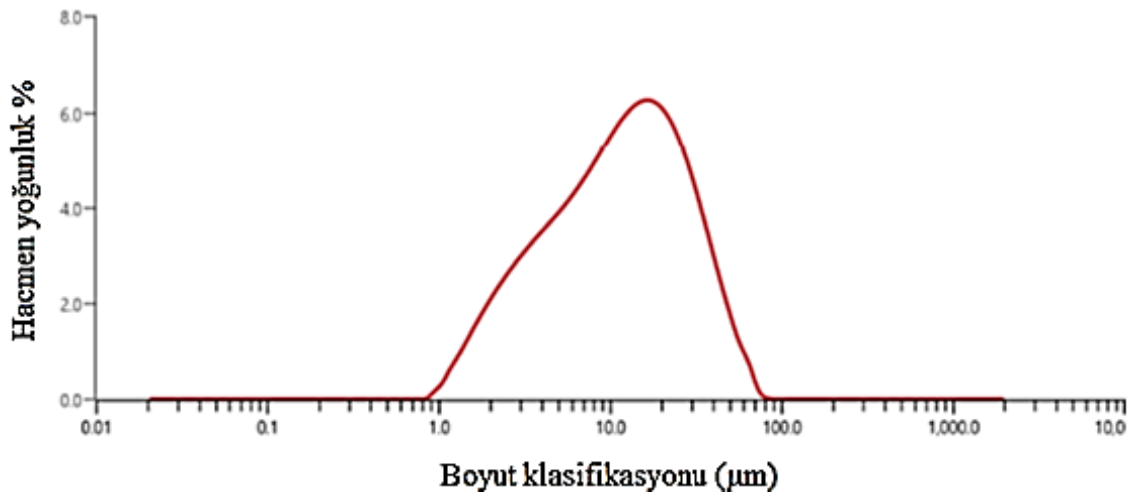
Şekil 11: Referans (işletme) sırnın tane boyut dağılım analizi



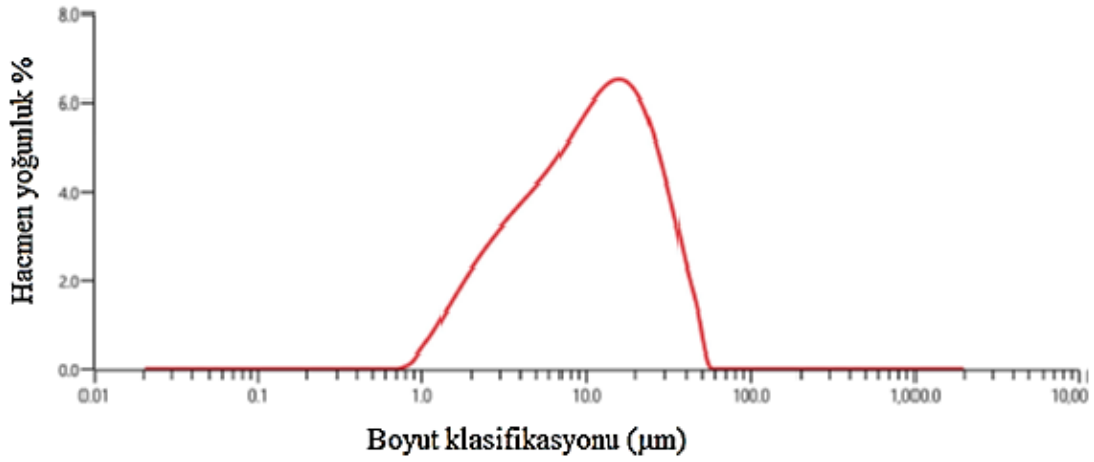
Şekil 12: A2 kodlu sırnın lazer tane boyut dağılım analizi



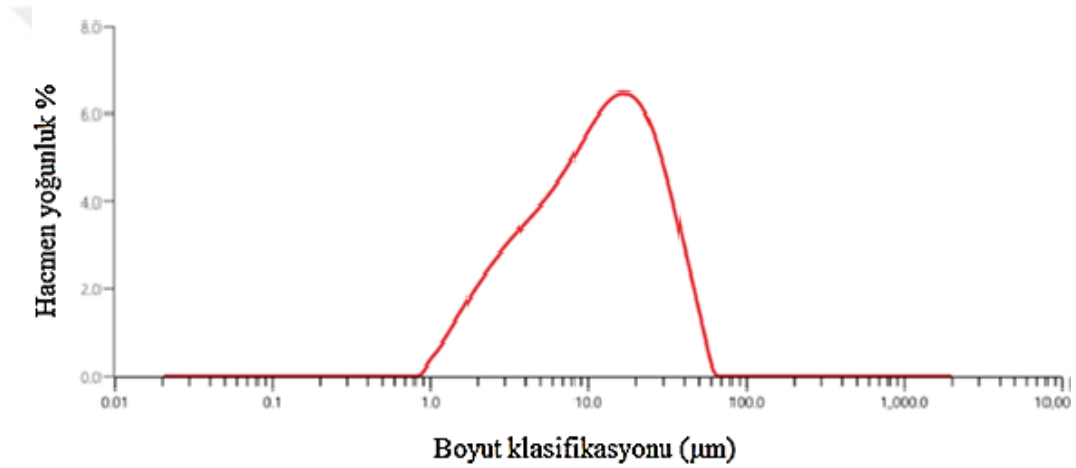
Şekil 13: A1 kodlu sırnın lazer tane boyut dağılım analizi



Şekil 14: A4 kodlu sırnın lazer tane boyut dağılım analizi



Şekil 15: A3 kodlu sırnın lazer tane boyut dağılım analizi



Şekil 16: A5 kodlu sırnın lazer tane boyut dağılım analizi

Reçetelerdeki zirkon ve kalsine kaolin oranlarındaki değişime göre reçetelerin tane boyut dağılımlarındaki değişimler Tablo 10'da verilmiştir. Tüm reçetelerin tane boyutu dağılımları göz önüne alındığında hacimce %98 oranında 38,6 - 51,9 µm tane boyut aralığının altında partiküller olduğu görülmektedir. Buna göre ortalama olarak tüm sırlar için tane boyutu 45 µm altı olarak tanımlanabilir.

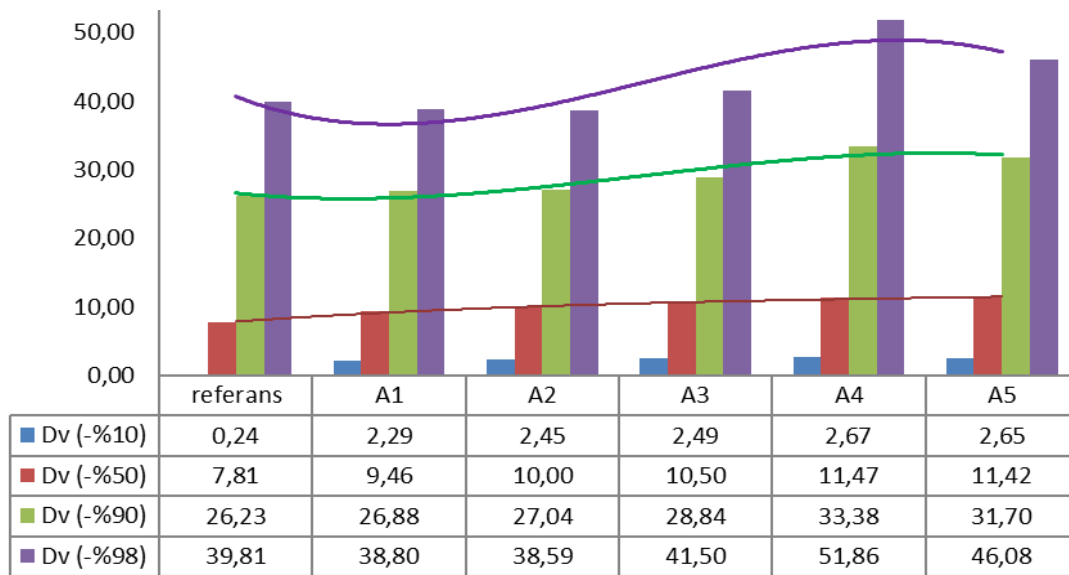
Referans reçeteden zirkon ve kalsine kaolin kombinasyonlarıyla türetilen A1, A2, A3, A4, A5 kodlu reçetelerde zirkon ve kalsine kaolin miktarlarındaki değişime bağlı olarak tane iriliğindeki farklılaşma, özellikle alt tane boyut fraksiyonlarında (Dv10, Dv50) daha bariz olmak üzere kalsine kaolin katkısı arttıkça reçetelerde alt tane boyut aralığında genel olarak irileşme şeklinde gözlenmiştir. Zirkon miktarının en yüksek olduğu referans reçete

tane boyut dağılımına bakıldığında mikron altı fraksiyonunun hacmen yoğunluğu grafiksel olarak farklılık göstermektedir. Reçetelerdeki zirkon ve kalsine kaolin oranlarındaki değişime göre reçetelerin tane boyut dağılımlarındaki değişimler Tablo 10’da verilmiştir.

Tablo 10: Reçetelerdeki zirkon ve kalsine kaolin oranlarındaki değişime göre tane boyut dağılımlarındaki değişimler.

Reçete oranları %	Referans	A1	A2	A3	A4	A5
Zirkon	9,6	9,1	8,6	8,1	7,6	7,1
Kalsine Kaolin	0	2,5	3	3,5	3,5	4
Reçetede zirkon azalma %’si	0	-5%	-10%	-16%	-21%	-26%
% Bakiye altı oran	μm	μm	μm	μm	μm	μm
Dv (-%10)	0,24	2,29	2,45	2,49	2,67	2,65
Dv (-%50)	7,81	9,46	10,00	10,50	11,47	11,42
Dv (-%90)	26,23	26,88	27,04	28,84	33,38	31,70
Dv (-%98)	39,81	38,80	38,59	41,50	51,86	46,08

Bilindiği üzere zirkon oranı azaltılıp, yerine artan oranlarda kalsine kaolin eklenen reçetelerde görülen genel tane boyut dağılımındaki irileşme ince tane boyutuna sahip zirkon (%100 < 5 μm) kaynaklıdır. Tablo 10’da görülen lazer difraksiyon analiz sonuçlarına göre özellikle referans reçetenin hacimce %10’u 0,24 μm ’nin altında iken (Dv10) alternatif reçetelerde 2,29-2,67 μm mertebelerine yani ortalamada 10 kat yüksektir. Şekil 16’da görüldüğü üzere Dv10, Dv50, Dv90 değerlerinin, reçetelerde artan kalsine kaolin oranlarına paralel 1,2 - 1,5 kat yükseldiği görülmektedir.



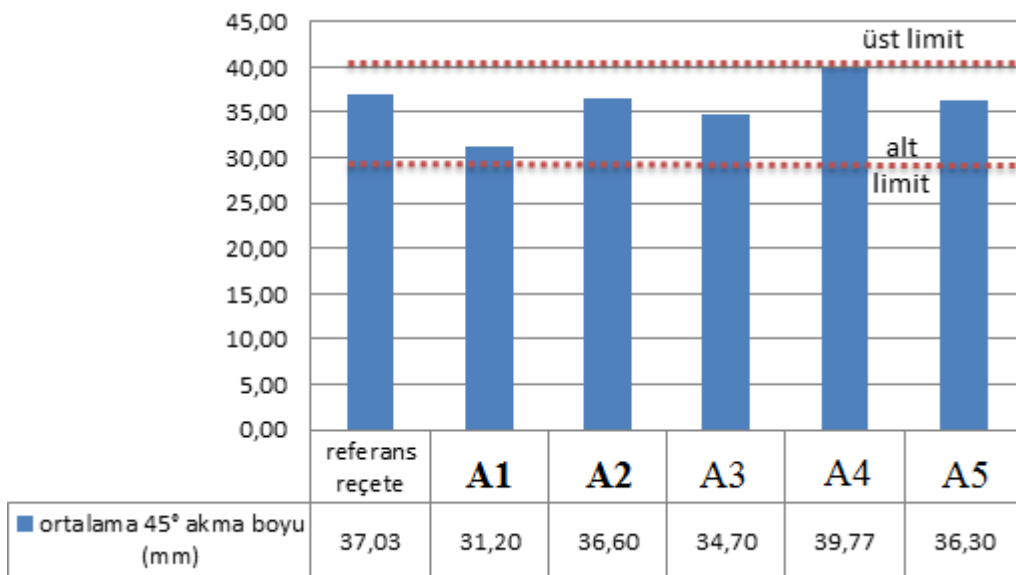
Şekil 17: Sır numunelerinin lazer granulometrik analiz sonuçlarının grafiksel gösterimi.

3.1.2 Termal Karakterizasyon

Endüstride vitrifiye sırnın erime davranışı başta yüzey kalitesi, kolay temizlenebilirlik, parlaklık gibi pek çok teknik, fonksiyonel ve estetik özelliği etkileyen temel parametrelerdendir. Sırın erime davranışının değerlendirilebilmesi için akma, yayılma boyu ve çapı ölçümleme gibi geleneksel yöntemlerinin yanı sıra daha detaylı bilgi verebilen optik ısı mikroskop ile analiz metodu kullanılmaktadır. Akma rampalarında (Şekil 7) kullanılmış aynı ham sır numuneleri optik ısı mikroskobu ile analiz edilmiştir. Sinterleme, yumuşama, küreleşme, yarı küre ve erime sıcaklık noktaları belirlenerek sinterleme %'si ölçülmüştür. 45° açılı sır erime rampalarında 1214 °C'de pişirilmiş alternatif sır numunelerinin sır akma boyları değerlendirildiğinde; A1, A2, A3, A4, A5 kodlu alternatif sırların, referans sırnın teknik kabul değer aralığı (30-40 mm) içerisinde kaldığı görülmektedir (Tablo 11 ve Şekil 18).

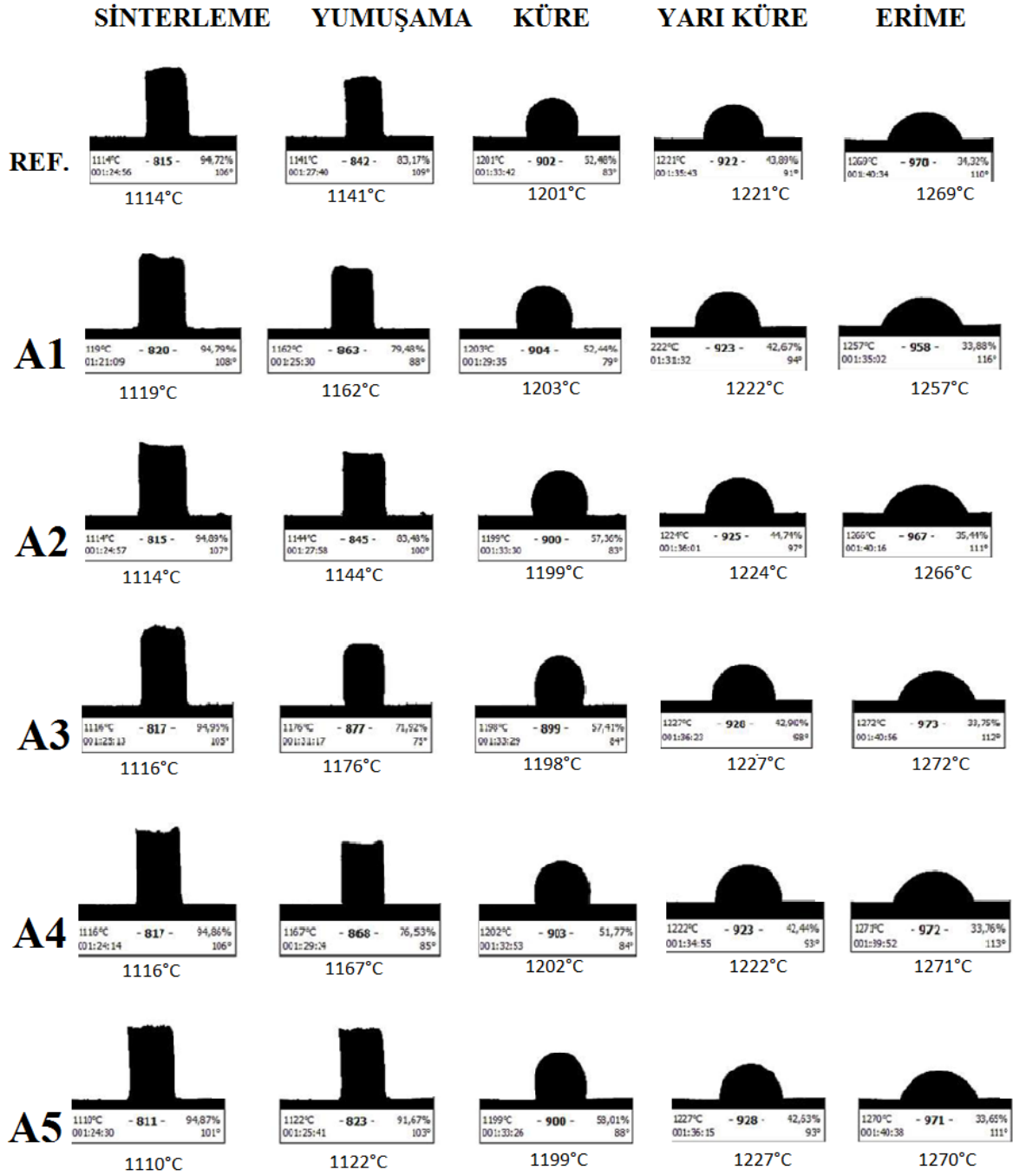
Tablo 11: Sır numunelerinin 45° erime rampalarındaki akma boyu (mm) değerleri.

AKMA BOYU RAMPA SONUÇLARI (tünel fırın 1214 °C, 45° eğimli rampa)						
	Referans	A1	A2	A3	A4	A5
akma boyu(rampa no1)	30,80	28,80	39,30	37,50	41,00	37,80
akma boyu(rampa no2)	39,90	30,50	38,80	37,60	42,80	39,10
akma boyu(rampa no3)	40,40	34,30	31,70	29,00	35,50	32,00
ortalama 45° akma boyu (mm)	37,03	31,20	36,60	34,70	39,77	36,30



Şekil 18: Sır numunelerinin 45° akma boyu ortalama değerleri.

Referans işletme sırnının optik ısıl mikroskop analizi ile sinterleme, yumuşama, küreleşme, yarı küre ve erime sıcaklık noktaları sırasıyla 1114°C, 1141°C, 1201°C, 1221°C ve 1269°C şeklinde ölçülmüştür. Şekil 19’da görülen eşit ölçümlene şartlarında optik ısıl analiz yapılan alternatif A1, A2, A3, A4, A5 kodlu ham sır reçetelerinde, işletme referans sırn değerlerine yakın mertebelerde erime intervali sergilemiş olmaları endüstriyel teknik kullanılabilirlikleri açısından önemlidir.



Şekil 19: Referans ve alternatif sırların optik ısıl mikroskop görüntülemeleri.

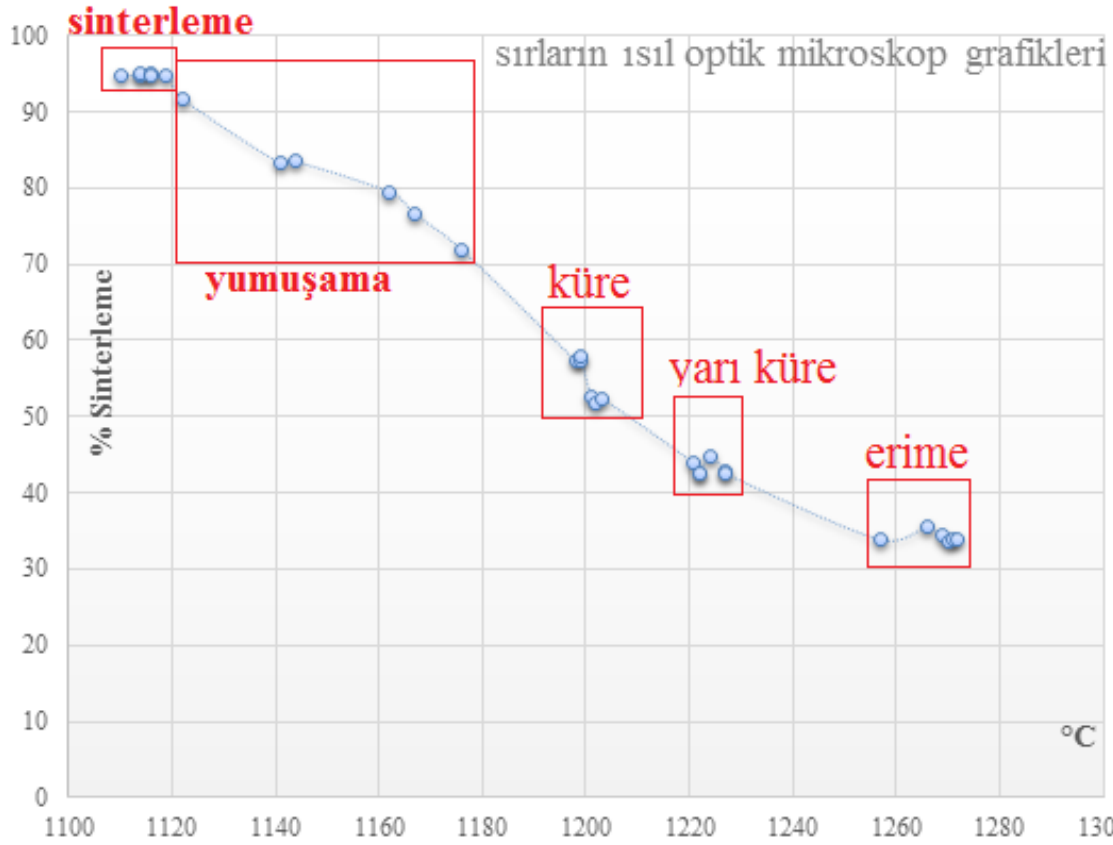
Referans ve alternatif sırların optik ısı mikroskop analiz sonuçları Tablo 12’de sinterleme %’si ve erime evrelerinin sıcaklıkları yönünden kıyaslamalı olarak gösterilmektedir.

Tablo 12: Referans ve alternatif sırların sinterleme %’si ve evrelerinin optik ısı mikroskop sonuçları.

	SİNERLEME		YUMUŞAMA		KÜRE		YARI KÜRE		ERİME	
	% sinterleme	Sıcaklık °C	% sinterleme	Sıcaklık °C	% sinterleme	Sıcaklık °C	% sinterleme	Sıcaklık °C	% sinterleme	Sıcaklık °C
REF.	94,72	1114	83,17	1141	52,48	1201	43,89	1221	34,32	1269
A1	94,79	1119	79,48	1162	52,44	1203	42,67	1222	33,88	1257
A2	94,89	1114	83,43	1144	57,36	1199	44,74	1224	35,44	1266
A3	94,95	1116	71,92	1176	57,41	1198	42,9	1227	33,75	1272
A4	94,86	1116	76,53	1167	51,77	1202	42,44	1222	33,76	1271
A5	94,87	1110	91,67	1122	58,01	1199	42,53	1227	33,65	1270

Alternatif sır reçeteleri referans sıra göre değerlendirildiğinde; sinterleme başlangıç sıcaklığında azami fark 6 °C, küreleşme de 3 °C, yarı küre de 6 °C ve erime de 12 °C’lerde iken, yumuşama sıcaklıkları arasındaki fark 35 °C’yi bulmaktadır. Kalsine kaolin katkılı sırlarda sinterleme %’leri yönünden sapma en fazla yumuşama evresinde görülmektedir. Bu farklar grafiksel olarak Şekil 18’de yumuşama evresi için sıcaklıklarda farklılaşma şeklinde görülebilmektedir.

Genel olarak tüm alternatif sırlarda erime intervali sinterleme başlangıç evresi ile erime noktası sonlanma evresi olmak üzere, 1110 – 1272 °C aralığında olup, referans sırn erime sıcaklık aralığına oldukça yakın olduğu görülmüştür. Özellikle vitrifiye sır ve bünyelerin endüstriyel pişirim sıcaklığına tekabül eden yarı küre evresi yönünden alternatif sırlarda işletme referans sırn ile sıcaklık farkının düşük olması endüstriyel üretim standardının yakalanması açısından önemlidir. Yarı küre oluşum sıcaklıkları alternatif A1, A2, A3, A4, A5 kodlu sırlar için 1222 – 1227 °C gibi dar bir aralıkla olduğu görülmüştür.



Şekil 20: Referans işletme ve alternatif sırların sinterleme evrelerinin grafik üzerinde grup düzeninde gösterimi.

3.1.3 Renk ve Örtücülük

Yapılan deneysel çalışmalarda sırların opaklık derecelendirmesi CIELAB sisteminde L* örtücülük değeri ölçülerek beyazlık (+) ve siyahlık (-) şeklinde belirlenmiştir. Zirkon miktarı azaltılmış alternatif sırların referans sıra uyumları, hissedilebilir renk fark eşiği ΔE^*_{ab} metriğine göre değerlendirilmiştir.

Renk ölçümleri vitrous china saniter bünye (koyu krem renkli) üzerinde ince sır ve bünyeden bağımsız kalın sır uygulanmış numuneler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bünyeden bağımsız pişmiş kalın sır numunelerinin CIELAB sisteminde renk ölçüm değerleri Tablo 13’de gösterilmektedir.

Tablo 13: Bünyeden bağımsız referans, A1, A2, A3, A4 ve A5 kodlu kalın sır numunelerinin renk ölçüm değerleri.

reçete oranları %	Referans	A1	A2	A3	A4	A5
ZİRKON	9,6	9,1	8,6	8,1	7,6	7,1
KALSİNE KAOLİN	0	2,5	3	3,5	3,5	4
Reçetede ZİRKON azalma %'si	0	-5%	-10%	-16%	-21%	-26%

KALIN SIR RENK ORTALAMASI	Referans	A1	A2	A3	A4	A5
(+)açıklık L* koyuluk(-)	92,825	92,795	92,375	92,265	92,245	91,335
(+)kırmızı a* yeşil(-)	-1,940	-1,945	-1,978	-2,078	-1,920	-2,258
(+)sarı b* mavi(-)	1,435	1,798	1,835	1,860	2,164	2,179
Referansa göre ΔE sapma indeksi		0,36	0,60	0,72	0,93	1,70

Kalın sır numunelerinde örtücülüğün kıyas parametresi olan L* değeri referansa en yakın ve minimum zirkon oranının elde edildiği reçete olan A4 alternatif sır reçetesidir. Buna göre kabul edilebilir örtücülük sağlanarak reçetede zirkon miktarı kalsine kaolin katkısı ile %21 oranında azaltılabilmektedir. Hissedilebilir renk fark eşiği ΔE metrik değerlerine göre tüm numuneler JND teorik limit değeri olan 2,66'nın altındadır. Endüstride yaygın olarak ΔE renk fark eşik limiti değeri $\Delta E < 1$ şeklinde kabul görmektedir. Yani endüstriyel bakış açısıyla; kabul edilebilir en düşük zirkon oranı renk eşleşmesi $\Delta E = 0,93$ ile A4 alternatif sır reçetesine aittir.

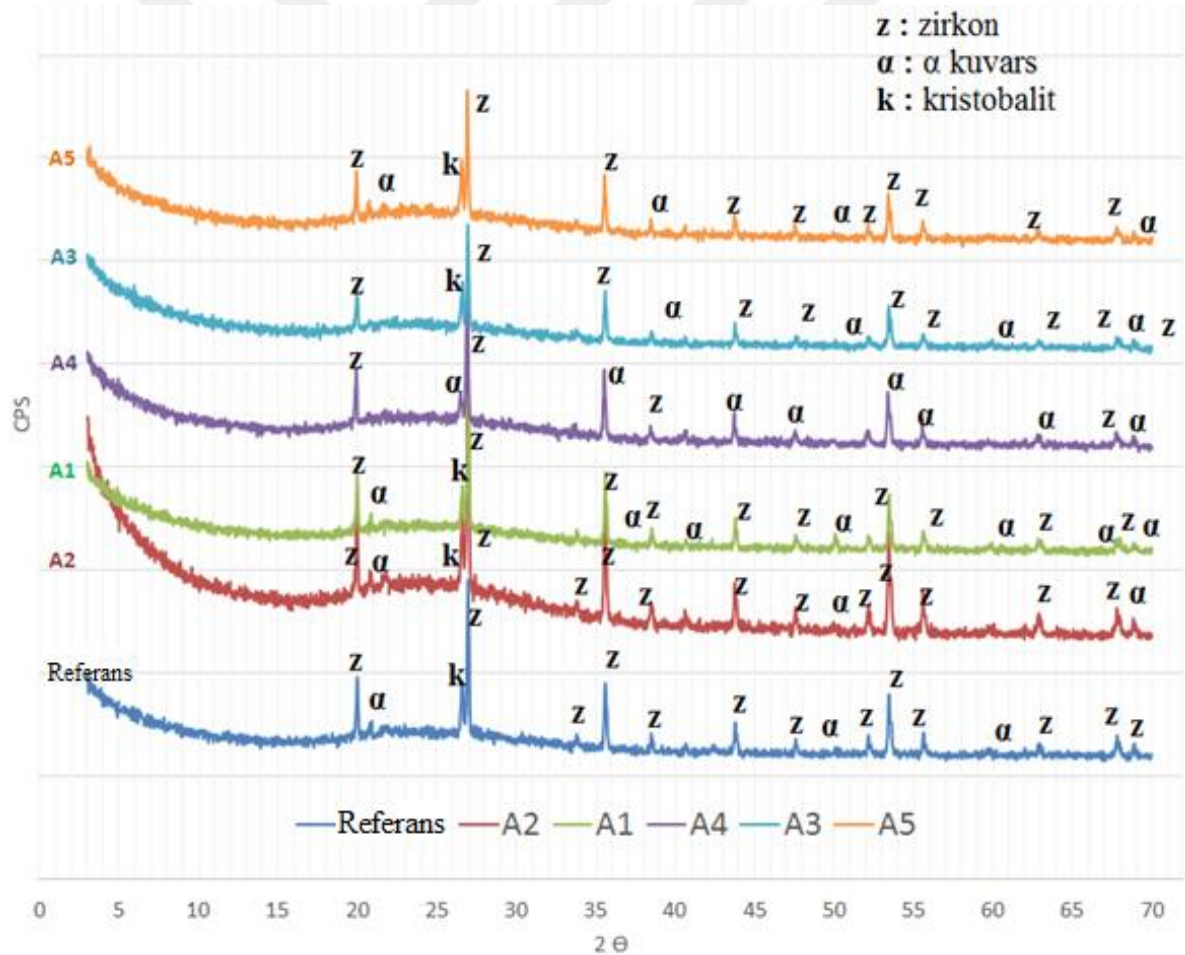
İnce sır numunelerinin bünye örtücülük değerleri, referans sır ile alternatif sırların ΔE renk sapma metriğindeki farklılıklarına göre değerlendirilmiştir. Tablo 14'de görüldüğü üzere; A1 ve A4 kodlu reçetelerin ΔE renk fark indeksi referans sıra çok yakın değerlerdedir. A2, A3, A5 kodlu reçetelerin renk farkı 'JND' eşik değerinin altındadır. Yani referans sıra ile aralarındaki renk farkının çıplak gözle algılanabilirliği düşüktür. Referans sırdan görece daha uzak renk aralığında oldukları görülmektedir. Örtücülük kriteri olarak baz alınan L* ($\pm$, açıklık/koyuluk) değerinin referans sırdan farkının (ΔL^*) yine A1, A4 kodlu reçetelerde diğer sırlara göre çok daha yakın seviyelerde olduğu görülmektedir.

Tablo 14: Bünye üzerinde referans, A1, A2, A3, A4 ve A5 kodlu ince sır numunelerinin renk ölçüm değerleri.

İNCE SIR RENK ORTALAMASI	Referans	A1	A2	A3	A4	A5
(+)açıklık L* koyuluk(-)	90,71	90,65	89,44	89,41	90,18	89,15
(+)kırmızı a* yeşil(-)	-2,71	-2,03	-2,11	-1,95	-2,18	-2,54
(+)sarı b* mavi(-)	1,66	1,93	2,06	2,46	2,15	2,88
referansa göre ΔE indeksi	-	0,74	1,46	1,71	0,90	1,99

3.1.4 Mineralojik İnceleme

Referans sır ve A1, A2, A3, A4, A5 kodlu alternatif ham sır reçetelerinin preslenmiş tabletlerinin 1214 °C’de pişirilmesi ile elde edilmiş kalın sır numunelerinin XRD analizlerinden elde edilen faz analiz sonuçları Şekil 21’de görülmektedir.

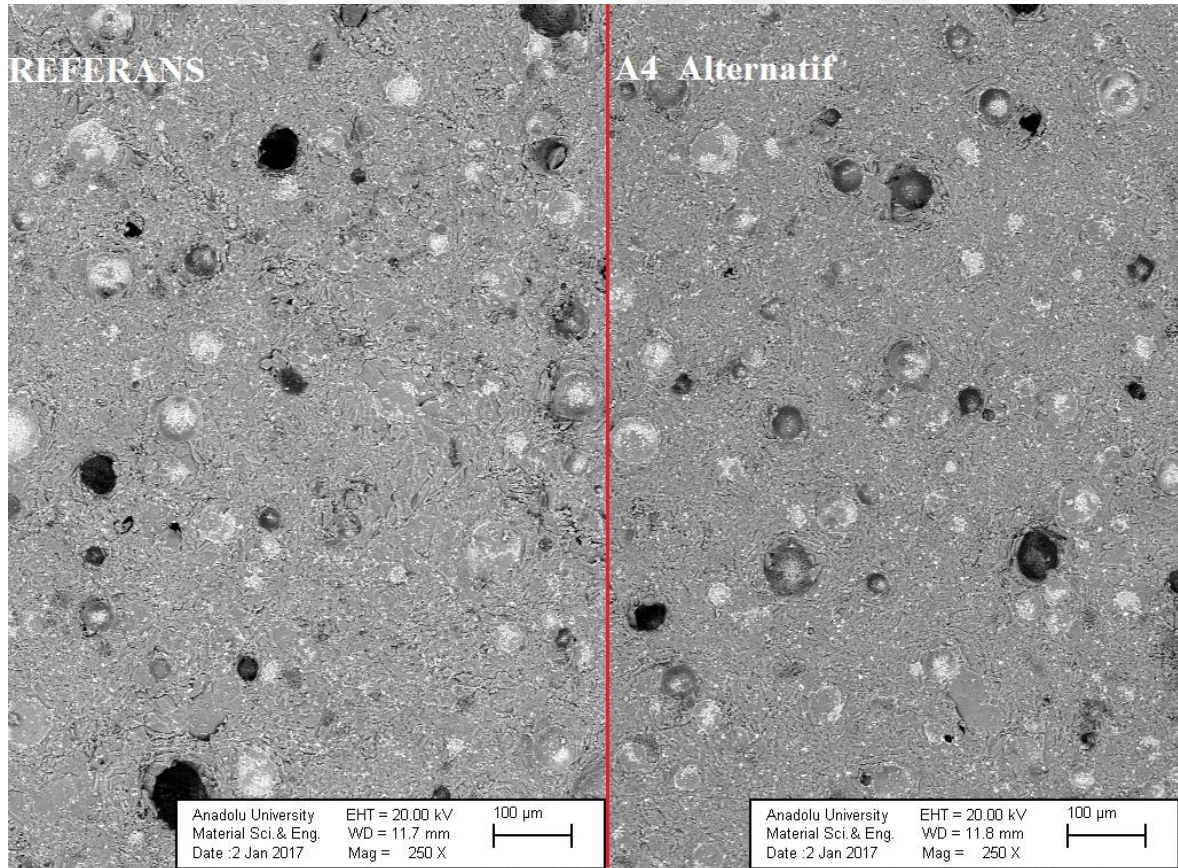


Şekil 21: Referans ve A1, A2, A3, A4, A5 kodlu alternatif sırlara ait XRD desenleri.

Yapılan x-ışını kırınım analizi sonucunda tüm numunelerde birincil faz olarak zirkon ve ikincil faz olarak ise α kuvars (low quartz) kristalleri görülmektedir. Az miktarda kristobalit fazı da görülmektedir. Tüm sır numuneleri mineralojik açıdan incelendiğinde xrd desenlerinin paralellik gösterdiği saptanmıştır. Alternatif A1, A2, A3, A4, A5 kodlu reçetelerde zirkon miktarındaki azalma ve kalsine kaolin oranındaki artışla orantılı olarak zirkon pik şiddetlerinde azalma olduğu ve bazı piklerin kaybolduğu, α kuvars fazına ait pik şiddetlerinde ise artış olduğu ve sayılarının arttığı gözlenmiştir.

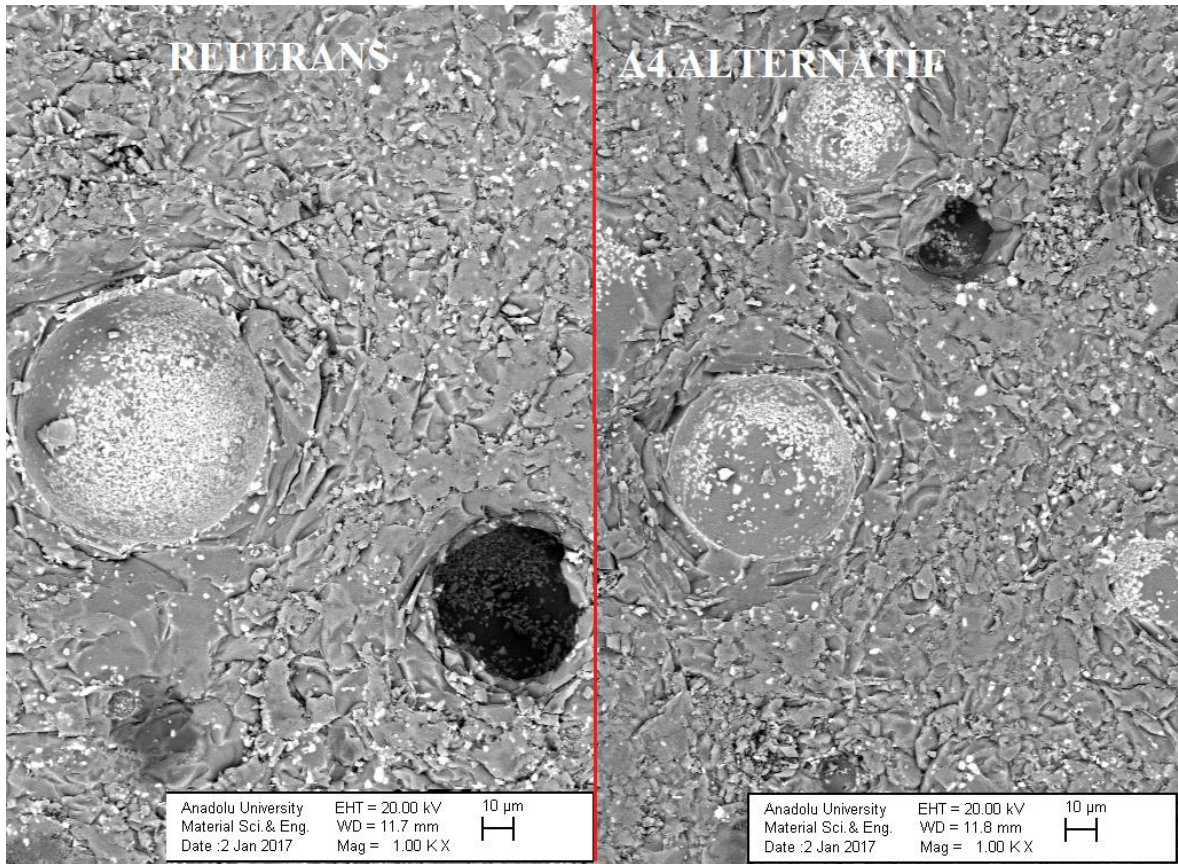
3.1.5 Mikroyapı İncelemesi

Referans sır ve A4 kodlu (zirkon oranı kalsine kaolin katkısı ile %21 azaltılmış) alternatif sır ile kalın sırlama yapılmış numunelerinin sinterlenmesiyle sır içerisinde oluşan kristallerin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile kimyasal analizleri ise elektron mikroskobuna bağlı enerji saçınımlı X-ışını (EDX) detektörü kullanılarak incelenmiştir.



Şekil 22: Referans ve A4 alternatif sırların 250x büyütülmüş SEM görüntüleri.

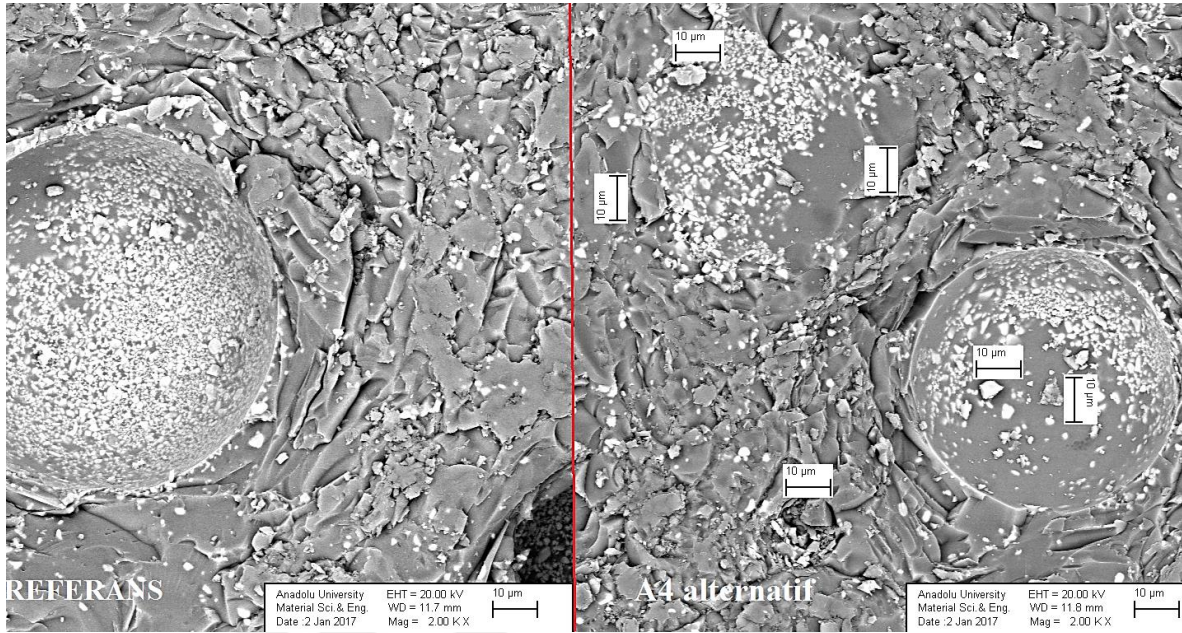
Şekil 22’de verilen 250x büyütme ile elde edilmiş SEM görüntüleri incelendiğinde küresel formdaki transparan camsı faz içerisinde beyaz kümelenmiş zirkon kristallerinin referans sırda daha belirgin olduğu fark edilmektedir. Zirkon miktarı kalsine kaolin yardımıyla azaltılan A4 kodlu sıra ait SEM görüntüsünde referans sırada 30-60 µm olan camsı faz habbelerinin çaplarının, 10-40 µm civarına indiği ve ihtiva ettikleri zirkon kristal kümelerinin seyreltiği görülmektedir.



Şekil 23: Referans ve A4 alternatif sırnın 1000x büyütülmüş SEM görüntüleri.

Bunun yanı sıra habbe görünümlü transparan camsı faz bölgelerinin dışında kalan alternatif sır matrisinde opak açık renkte görünen partiküllerin yoğunluğu düşerken, bu parçacıkların boyutunun 3-5 µm mertebesine kadar bir miktar irileşerek daha da belirginleştiği görülmektedir. Referansa yakın en iyi teknik yeterliliğe sahip kalsine kaolin katkılı alternatif sır olan A4 kodlu sırnın mikro yapısındaki siyah görünümlü porozite çapının da <50µm’nin altına doğru bir miktar küçüldüğü görülmektedir. Ayrıca kalsine kaolin katkısı ile zirkonu azaltılarak opaklık derecesi korunan alternatif sır görüntülerinde camsı faz

habbecikler ve koyu poröz yapılar haricinde kalan sır matrisinin topoğrafik yapısının daha uniform bir görüntüye sahip olduğu görülmüştür.

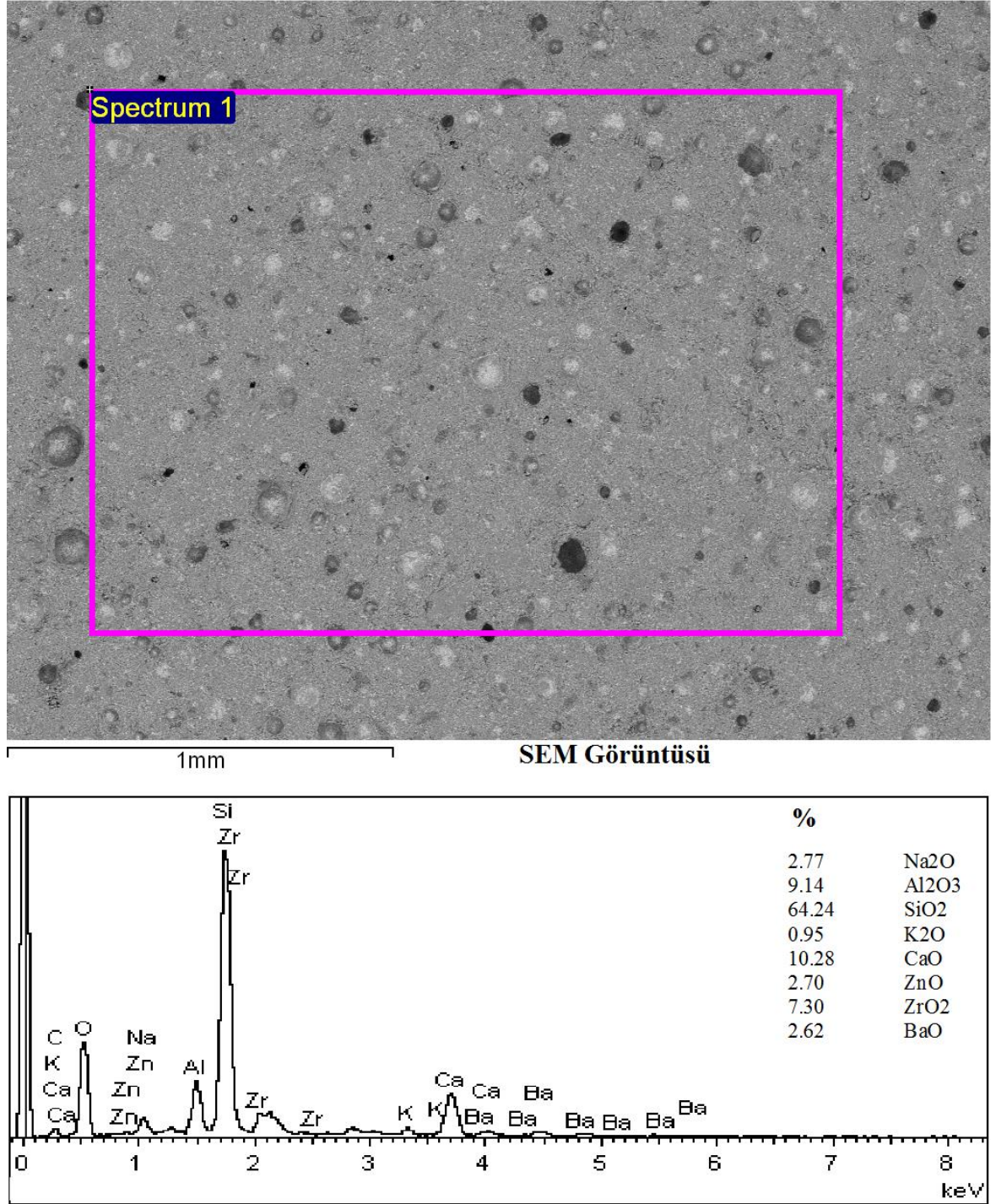


Şekil 24: Referans ve A4 alternatif sırların 2000x büyütülmüş SEM görüntüleri.

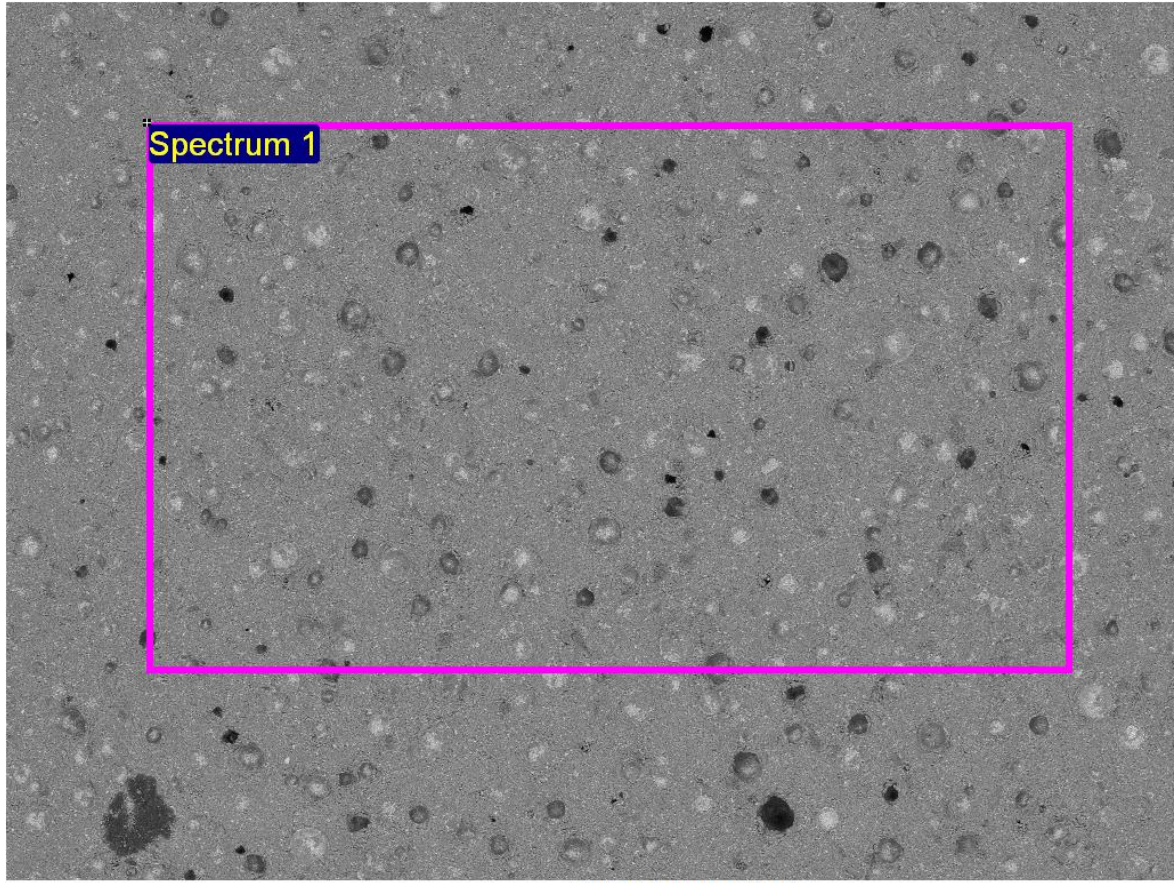
Reçetede kullanılan zirkonyum silikat ve kalsine kaolin tane boyutlarının ince olması (zirkon D_{90} 3,85 μm , kalsine kaolin D_{90} 7,47 μm) ve sinterleme esnasında sır matrisinde yüksek sıcaklıkta kararlı, başkalaşmaya dirençli yapıları sayesinde orijinal durumlarını koruma eğilimindedirler. Şekil 23 ve 24'deki SEM görüntülerinde genel sır matrisine göre daha açık renkte, örtücülük özelliği gösteren kristalin yapıdaki kalsine kaolin tane iriliği 5 μm 'den ince olan zirkondan boyutsal olarak ayırt edilebilmektedir. Kalsine kaolin katkılı alternatif sırların mikro yapısında camsı faz habbeleri ve porozitelerin çapındaki küçülmenin yanı sıra kalsine kaolinin yapısında bulunan kararlı bir oksit olan SiO_2 sayesinde sırda cam yapıyı geliştirdiği görülmüştür. Sır yapısında cam yapının gelişimi örtücülük sağlayan fazlardan yansıyan ışığın iletimine pozitif etkiyerek örtücülüğe katkı sağlamaktadır.

Referans sır ve A4 kodlu alternatif sır ait enerji saçınımlı x-ışını (EDX) analizi sonuçları Şekil 25 ve 26'da görülmektedir. Tarama yapılan alandan toplanan elementel analiz verilerine göre alternatif sırların referans sır göre mikro yapısında ZrO_2 miktarının %7,3'den %4,08'e düştüğü görülmüştür. Bu düşüğe tekabül eden farkın yapıda yerini kalsine kaolin kaynaklı Al_2O_3 ve SiO_2 aldığı tespit edilmiştir.

Sırların yüzey özellikleri ve örtücülükleri incelendiğinde ZrO_2 miktarındaki %3,2'lik farka rağmen teknik olarak birbirine göre eksiklikleri veya üstünlükleri tespit edilememiştir.

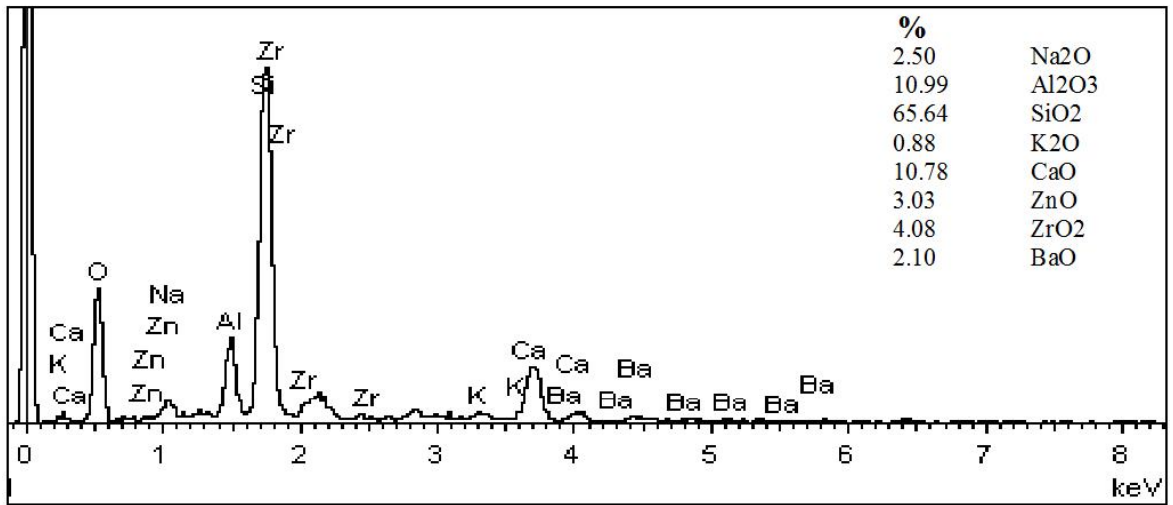


Şekil 25: Referans işletme sırnının EDX analizi.



1mm

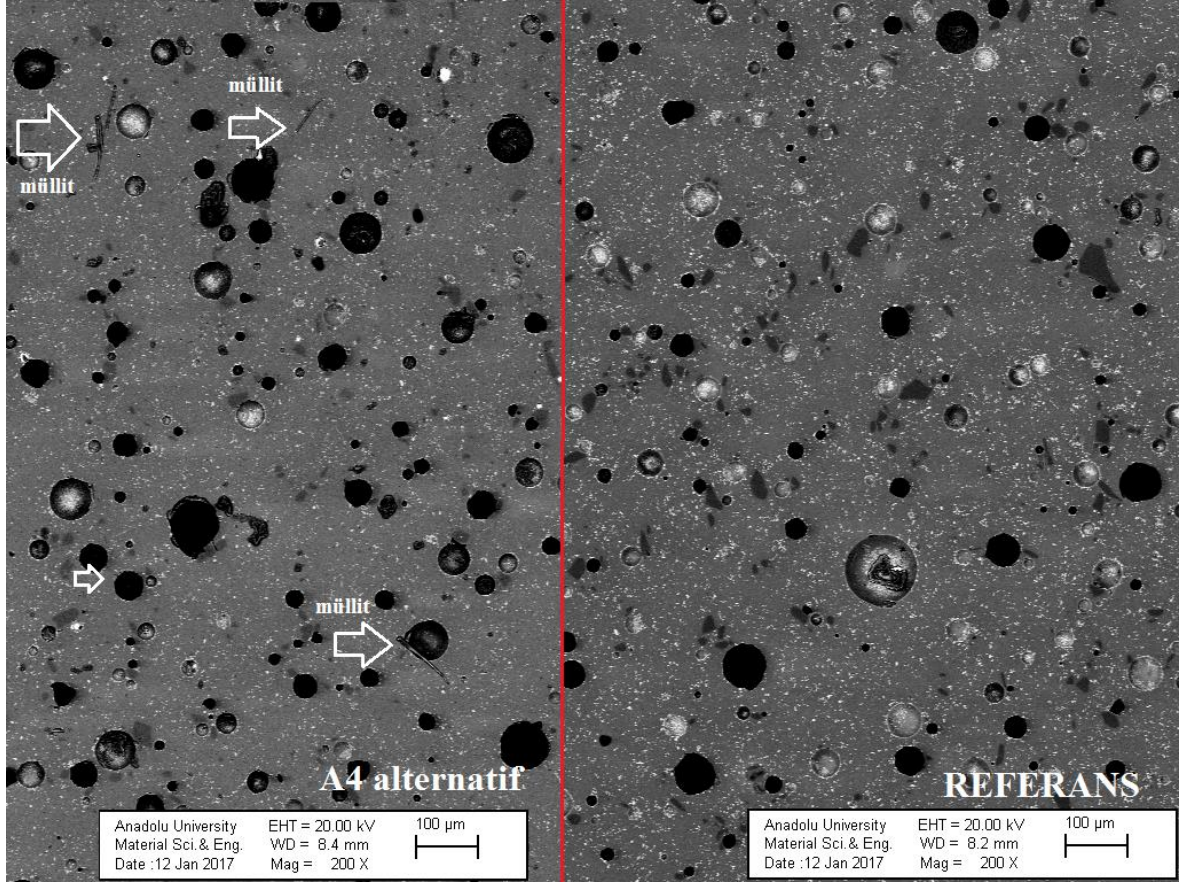
SEM görüntüsü



Şekil 26: Kalsine kaolin katkılı A4 sırnın EDX analizi.

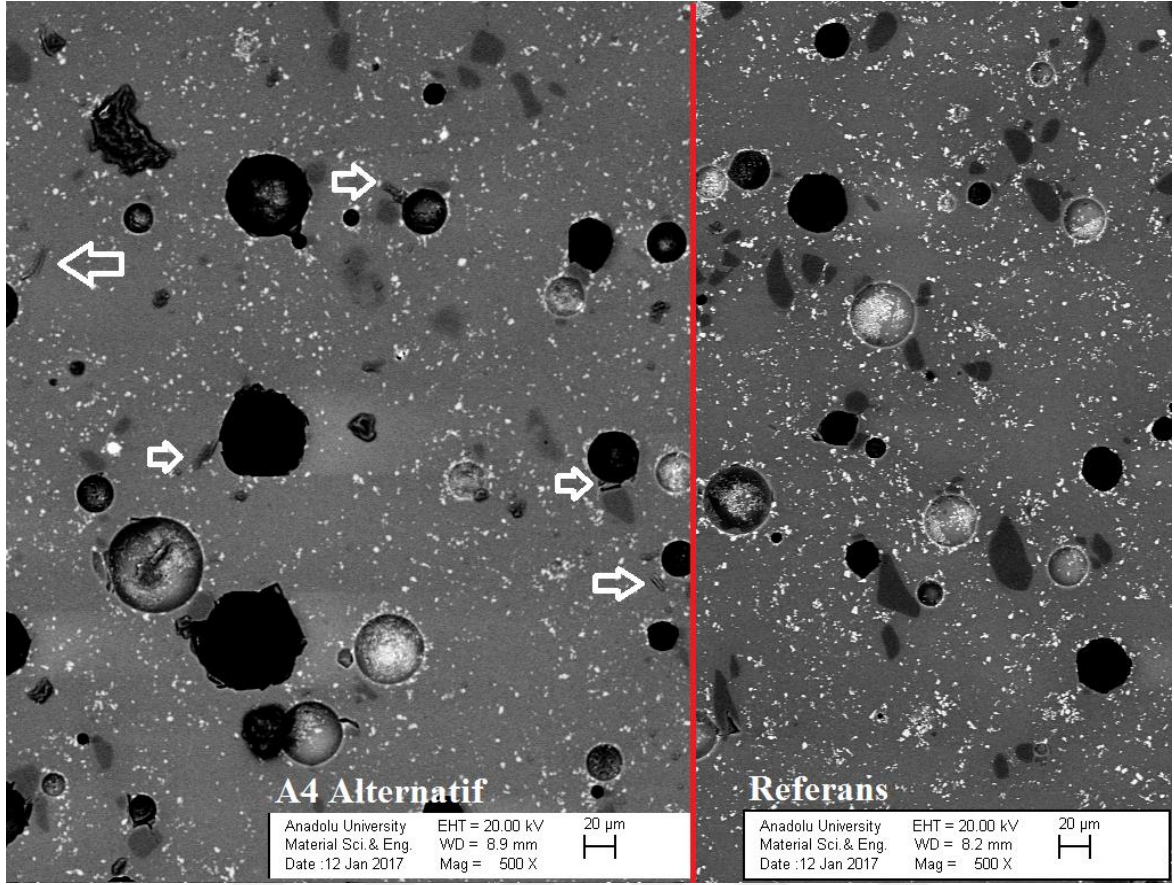
Referans ve kalsine kaolin katkılı sırnın her ikisinin de SEM görüntülerinde mikro çatlaklar, kümelenmiş poroziteler gibi bariz yapı kusurlarına rastlanmamıştır.

Parlatılmış numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde kalsine kaolin katkılı alternatif sır görüntülerinde Şekil 27 ve 28’de görüldüğü gibi referans sır yapısında görülmeyen iğnemsî yapıda ön müllit kristallerinin oluştuğu görülmüştür.



Şekil 27: Referans ve A4 alternatif parlatılmış sır numunelerinin 200x büyütülmüş SEM görüntüleri.

Kalsine kaolinden gelen alümina ve silika karışımından iğnemsî yapıda ön müllit (premüllit) kristal faz oluşumu, sır yapısında kristal faz miktarını artırarak opaklığa olumlu etki etmektedir. Bu sayede alternatif sırlarda referans sıra eşdeğer örtücülük elde edilebilmektedir.



Şekil 28: Referans ve A4 alternatif parlatılmış sır numunelerinin 500x büyütülmüş SEM görüntüleri.

3.1.6 Standart Kimyasal ve Termal Direnç Testleri

Referans dahil tüm reçetelerin pişmiş sırlı bünye plakaları Türk Standartları Enstitüsü seramik sağlık gereçleri (TS EN 997 klozet, TS EN 14688 lavabo, TS 799 helataşı, TS EN 13310 Evye, TS EN 13407 pisuar, TS EN 14527 duş teknesi) sırlı yüzeylerle ilgili tanımlamalara uygun olarak işletme standartlara uygunluk testlerinden (seyreltik asit, alkali ve termal direnç) geçer sonuç almıştır.

Seyreltik alkali ve asit ile muamele, Harkord ve otoklav termal direnç ve çatlamaya karşı dayanım testleri sonucu 300 lümen ışıktaki kontrol edilen sırlı plakaların yüzeylerinde kısmen veya tamamen bozulma şeklinde değişiklik, kılcal sır veya bünye çatlağına rastlanmamıştır.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

İşletme reçetesi referans alınarak türetilen A1, A2, A3, A4, A5 kodlu alternatif ham sır reçetelerinde temel amaç zirkon oranını azaltarak yerine kalsine kaolin ilavesi ile endüstriyel olarak kabul edilebilir teknik özelliklere sahip saniter sır elde etmektir. Temelde alternatif sır reçetelerinde elde edilmek istenen teknik özellikler önem sırasına göre özetlenirse:

- İşletmede kullanılan Referans sır reçetesine alternatif çalışılan zirkon oranı düşük reçetelerin renk eşleşme metriği (CIE76'a göre ΔE^*), örtücülük ve görsel yüzey kalitesi yönünden kabul edilebilir seviyelerde olması
- Referans sıra eşdeğer termal davranışların (45° sır akma ve termal optik analiz) alternatif sırlarda elde edilmesi
- Alternatif çalışılan zirkon oranı düşük sırların Referans sıra eşdeğer termal şok direncine (Harkort ve otoklav termal direnç testleri) sahip olması
- Ham sırların benzer tane boyut dağılım aralığında eşleşmesi
- Kalsine kaolin katkısının pişmiş sırların mineralojik analizlerinde negatif etki yapabilecek fazların oluşmadığının tespiti
- Mineralojik yapıların karakterizasyonu ile referans sıra göre alternatif sırlarda kayda değer yapı kusurlarının bulunmaması
- Türk Standartları Enstitüsü seramik sağlık gereçleri sırlı yüzeylerde standartlara uygunluk testlerinde (seyretilik asit, alkali ve termal direnç), alternatif sırların geçer sonuç alması şeklinde sıralanabilir.

Bu bağlamda yapılan tüm analiz, test ve deneylerden elde edilen teknik sonuçları derleyerek genel değerlendirme yapıldığında:

- Seger ve rasyonel analiz çıktıları bakımından zirkon oranı düşürülüp alternatif opaklık kaynağı olarak kalsine kaolin eklenmiş A1, A2, A3, A4, A5 kodlu alternatif reçeteler değerlendirilmiştir. Seger formülünde yapılan ayarlamalar sonucunda amfoterler (R_2O_3) ve asitler (RO_2) toplamının sadece virgülden sonra yüzölçüm basamağı mertebesinde yani çok az miktarda farklılık gösterdiği

ve dolayısıyla sır genleşme katsayısı, yüzey gerilimi, erime sıcaklığı gibi rasyonel çıktıların paralellik gösterdiği tespit edilmiştir. Kalsine kaolin eklenen alternatif reçetelerin Seger analizleri ve rasyonel çıktılarının referans reçeteye olabildiğince yakın olması endüstriyel olarak kullanılabilirliğinin birincil göstergesidir.

- Tane boyut dağılımı yönünden çalışılan A1, A2, A3, A4, A5 kodlu alternatif reçeteler aynı öğütme koşullarında elde edilmiş olmasına karşın, zirkon miktarındaki düşüş ve artan kalsine kaolin oranları ile paralel düzlemde tane iriliğinin görece artış eğiliminde olduğu görülmektedir. Buna karşın bu artışın sır yüzey ve termal özellikleri ile direk ilişkisi veya olumlu, olumsuz herhangi bir etkisi gözlemlenememiştir.
- Termal optik mikroskop analizlerine göre tüm alternatif çalışılan sırların erime intervali 1110-1272 °C ile aynı sıcaklık değer aralığında bulunmaktadır. Sır akma rampası sonuçlarında ise 30-40 mm ile referans sıra göre alt ve üst limitler içerisinde yer almaktadırlar.
- Vitrifiye koyu bej renk bünye üzerine, işletme sır kaplama kalınlık değerlerine yakın değerlerde (700-1000 µm) ince sır uygulamaları neticesinde pişmiş sırlı yüzeylerin renk analizleri ve görsel yüzey kontrolü ile örtücülük değerlendirmesi yapılmıştır. İnce sır numunelerinin bünye örtücülükleri referans sır ile alternatif reçetelerin ΔE^* renk sapma metriğindeki farklılıklarına göre değerlendirildiğinde; A1 ve A4 kodlu sırların referans sıra en yakın renk fark değerlerinde olduğu, A2, A3, A5 kodlu sırların ise ‘JND’ eşik değerinin ($\Delta E^*_{ab} < 2,3$) altında olduğu görülmüştür. Sır renk farkının çıplak gözle algılanabilirliğinin düşük olmasına rağmen referans sıra görece daha uzak renk koordinat aralığında oldukları görülmektedir. Örtücülük kriteri olarak temel alınan L^* (+/- , açıklık/koyuluk) değerinin referans sırdan farkının (ΔL^*) yine A1, A4 nolu reçetelerde minimum seviyelerde olduğu görülmüştür.
- Bünyeden bağımsız kalın sır numunelerinin kolorimetre ile ölçülen L^* , a^* , b^* değerlerinin ortalamalarından elde edilen ΔE^* renk fark indeksi hesaplandığında sonuçlar; tüm alternatif sır numunelerinin ΔE^* değerlerinin ‘JND’ eşik değerinin altında olduğunu, yani sır renk farkının çıplak gözle algılanabilirliğinin çok düşük olduğunu göstermektedir. Özellikle örtücülük kriteri olarak baz alınan L^* değerinin referans sırdan farkı (ΔL^*); A1 sırasında

0,03, A2 sırında 0,45, A3 sırında 0,56, A4 sırında 0,58 ile referansa yakın seviyelerde olup, A5 sırında ise 1,49 fark ile görece bir miktar beyazlık değeri düşük bulunmuştur.

- Yapılan mikroyapı incelemelerinde; küresel formdaki saydam camsı faz içerisinde beyaz kümelenmiş zirkon kristalleri referans sırda daha belirgindir. Kalsine kaolin katkısıyla zirkon miktarı azaltılan sırn SEM görüntüsünde referans sırn SEM görüntüsüne nazaran camsı faz habbelerinin çaplarının 10-40 μm 'lere kadar küçüldüğü, por çaplarının ise $<50 \mu\text{m}$ 'lere gerilediği ve camsı faz içerisindeki zirkon kristal kümelerinin seyredildiği görülmektedir. Ayrıca kalsine kaolin katkısıyla üretilen sırn yapısında cam ve kafes yapıcı oksitlerin (SiO_2 , Al_2O_3) artması ile sırn mikroyapısı topoğrafik olarak daha homojenleşerek yapı kusurlarının azaldığı gözlenmiştir. Referans ve kalsine kaolin katkılı sırların her ikisinin de yapılarında mikro çatlaklara rastlanmamıştır. Enerji saçınımlı x-ışını (EDX) analizi verilerine göre alternatif sırn, referans sıra göre mikro yapısında ZrO_2 miktarının düştüğü görülmüştür. Bu düşüğe karşılık gelen farkın kalsine kaolin katkılı sırda yerini Al_2O_3 ve SiO_2 'in aldığı tespit edilmiştir. Kalsine kaolinden gelen alümina ve silika karışımından iğnemsî yapıda ön müllit (pre-müllit) kristal faz oluşumu ile sır yapısında kristal faz miktarının artırarak opaklığa olumlu etki etmektedir. Bu sayede alternatif sırlarda referans sıra eşdeğer örtücülük elde edilebilmektedir.
- Termal direnç (Harkort), çatlamaya dayanım (otoklav) ve işletme yüzey kimyasal direnç testleri açısından tüm numunelerin test sonuçlarında herhangi bir olumsuzluğa rastlanmamıştır.

Tüm bu çalışma sonuçları ışığında endüstriyel anlamda kalsine kaolin ilavesiyle teknik olarak herhangi bir risk almaksızın zirkon miktarını %21 oranında azaltmak mümkündür. Vitrifiye opak sır reçetelerinin ortalamada %60 maliyetini oluşturan ithal Zirkona göre ticari değeri %70-80 daha ekonomik olan kalsine kaolin yardımı ile reçete toplam maliyetinin %5-10 oranında azaltılabilmesi mümkün görünmektedir. Zirkon hammaddesinin temini için %100 yurtdışına bağımlı olan ülkemizin kaolin yatakları olarak nispeten verimli kaynaklara sahip olduğu düşünülürse; basit bir kalsinasyon tesisi ile kalsine kaolin ve şamot üretimi gerçekleştirebilmesi mümkündür. Bu sayede vitrifiye seramik sektörünün zirkon bağımlılığı kısmen azaltılabilir.

KAYNAKLAR

- Blonski, R. P. (1993). The effect of zircon dissolution and reprecipitation on the color development of glazes *Ceramic Engineering Science Proceedings*, 14 (1-2) 176-89
- Carter, C.B., Norton, M.G., (2007). *Ceramic Materials Science and Engineering*, Springer NY.
- Castilone, R. J., Dattaguru, S., Carty, W. ve Snyder, R. L. (1999) Crystallization of zircon in stoneware glazes *Journal of American Ceramic Society*, 82 (10) 2819-24.
- Fortuna, D., (2006). *Defect in the Glazes of Ceramic Sanitaryware*, Faenza Editrice, Italy.
- Fortuna Domenico, (2000). *Sanitaryware*, Faenza Editrice, Italy
- Eppler, R. A. ve Eppler, D. R. (1995). Controlling the gloss of leadless glazes, *Ceramic Engineering Science Proceedings*, 16, 40-45.
- Eppler R. A. (2000). Glazes for high-fire bodies, *Ceramic Engineering Science Proceedings*, 21, 2, 1-13.
- Henkes, E. V. , Onodo, Y. G. ve Carty, M. W. (1996). *Science of whitewares*, The American Ceramic Society, 358-359.
- Karasu, B. , Dölekçeğiç, E. , Taşpınar, B. Cömert ve M., Özdemir, H. (1999). *Zirkonla opaklaştırılmış yer karolarında zirkon kullanımını azaltıcı önlemler*, TÜBİTAK Seramik Araştırma Merkezi, SAM Proje Son Raporu, P/1999-07.
- Kartal, A. (1998). *Sır ve Sırlama Tekniği*, Banaz, 1-32.
- Kaya V.S. (2010). *Saniter Seramik Sektöründe Refrakter Malzemelerin Geliştirilmesi*, Dokuz Eylül Üniversitesi Malzeme ve Metalürji Mühendisliği Ana Bilim Dalı, 3-8.
- Keriman, P. (2009). *Zirkonsuz Opak Firit Üretimi ve Hızlı Pişirim Duvar Karosu Sırlarının Geliştirilmesi*, Anadolu Üniv. Doktora Tezi, Seramik Mühendisliği A.B.D., Eskişehir 6-27.
- Kura H. (1989). *Endüstriyel Seramik Tasarımında Biçim ve Üretim yöntemleri*, Mimar Sinan Üniversitesi Seramik-Cam Programı Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Mejia, J.F. (2004). *Understanding the role of fluxes in single-fire porcelain glaze development*, Thesis, Alfred University, Ceramic Engineering.
- SACMI, Özkan İlker (çeviren), (2002). *Uygulamalı Seramik Teknolojisi*, Imola, Italy, 95-139
- Pek E. (2006). *Seramik eğitimi veren yükseköğretim kurumlarında tasarım sürecinde eleştiri yöntemleri*, Gazi Üniversitesi Seramik Bilim Dalı Y. Lisans Tezi, Ankara.

- Pekkan K. , Karasu, B. ve Önal, H. Ş. (2007). *Zirkonsuz Opak Firit ve Firit Bazlı Hızlı Tek Pişirim Duvar Karosu Sırı Üretimi ve Karakterizasyonu*, IV. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri SERES 2007 Bildiriler Kitabı, 808-814.
- Roy S. Berns (2007). *Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology* book, Rochester Institute of Technology, New York.
- Sharma, Gaurav, (2002). *Digital Color Imaging Handbook*. CRC Press, Inc, LLC. Boca Raton, FL, USA.
- Sorli, S. , Tena M. A. , Mestre A. , Llusar M. ve Monros G. (2004). *Effect of devitryfying phase on ceramic glaze microstructure and mechanical properties*, The Proceedings of the Congress Qualicer, 99-110.
- Synders, Etienne (2007). *The Developments of Zircon as a Superior Opacifier*, Tshwane University of Technology, Department of Chemical and Metallurgical Engineering,
- T.C. Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, (2015). *Sanayi Genel Müdürlüğü, Seramik Sektörü raporu* (2015/1) raporlar ve analizler serisi.
- T.C. Kalkınma Bakanlığı, (2015). 10. kalkınma grubu *Seramik Çalışma Grubu Raporu* 2014/2018, Ankara.
- Taylor, J. R. , Bull, A. C. (1986). *Ceramics Glaze Technology*, Oxford, Pergamon Press, GB.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Ahmet Emrah Kaplan
Doğum Yeri ve Tarihi : Çorum 26/08/1979

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Afyon Kocatepe Üniversitesi/ Seramik Mühendisliği
Yüksek Lisans Öğrenimi : Bartın Üniversitesi Malzeme ve Metalürji Müh. A.B.D.
(halen)
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce
Bilimsel Faaliyet/Yayınlar : Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü Dergisi
Aldığı Ödüller : Kurumsal ödüller

İş Deneyimi

Stajlar : Çanakkale Seramik A.Ş., Ece Seramik A.Ş.
Projeler ve Kurs Belgeleri : ISO 9000-14000, Lean, 5s, 6 sigma, ERP/MRP
Çalıştığı Kurumlar : Ece Holding, Bocchi, Bartın Seramik, Saudi Ceramics,
Çanakkale Seramik (halen)

İletişim

E-Posta Adresi : ahmetemrahkaplan@gmail.com.tr

Tarih : 17/02/2017 (Tez sınav tarihi)