

T.C.
KÜTAHYA DUMLUPINAR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
Malzeme Bilimi Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

**RO₂ İÇEREN KRİSTALLERİN HIZLI PİŞİRİMDE
ÇEKİRDEKLENME ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Danışman:
Prof. Dr. Veli UZ

Hazırlayan:
Fatma GÖL

Kütahya- 2021

Kabul ve Onay

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma, jürimiz tarafından Malzeme Bilim Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi	İmza	
	Kabul	Red
Prof. Dr. Veli UZ (Danışman)		
Prof. Dr. Ali İSSİ		
Prof. Dr. Hakan GAŞAN		

Onay

Prof. Dr. Şahmurat ARIK

Enstitü Müdürü

Bilimsel Etik Bildirimi

Yüksek Lisans tezi olarak hazırladığım “RO₂ İÇEREN KRİSTALLERİN HIZLI PİŞİRİMDE ÇEKİRDEKLENME ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI” adlı çalışmanın öneri aşamasından sonuçlandığı aşamaya kadar geçen süreçte bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle uyduğumu, tez içindeki tüm bilgileri bilimsel ahlak ve gelenek çerçevesinde elde ettiğimi, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığımı, bu çalışmamda doğrudan veya dolaylı olarak yaptığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu beyan ederim.

/12/2021

Fatma GÖL

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı ve Adı : GÖL Fatma

Eğitim Durumu

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	: DPÜ, Malzeme Bilimi ve Müh.	2021
Lisans	: DPÜ, Seramik Müh.	2003
Yabancı Dil	: İngilizce	

Yayınlar:

Green synthesis and characterization of Camellia sinensis mediated silver nanoparticles for antibacterial ceramic applications.

Fatma Göl^a, Aysenur Aygün^b, Abdullah Seyrankaya^c, Tugba Gür^d, Cengiz Yenikaya^e, Fatih Şen^{b*}

Investigation of the antibacterial properties of silver nanoparticles synthesized using Abelmoschus esculentus extract and their ceramic applications.

F. Elmusa¹ · A. Aygun¹ · F. Gulbagca¹ · A. Seyrankaya² · F. Göl³ · C. Yenikaya⁴ · F. Sen¹

Reuse of Glass Waste in the Manufacture of Ceramic Tableware Glazes

Fatma Gol, Ali Yilmaz, Emre Kacar, Selin Simsek, Zeynep Gizem Saritas, Cigdem Ture, Melek Arslan, Muhammed Bekmezci, Hakan Burhan, Fatih Sen.

Ceramics International.

Coloring effect of iron oxide content on ceramic glazes and their comparison with the similar waste containing materials.

F Gol, ZG Saritas, S Cibuk, C Ture, E Kacar, A Yilmaz... - Ceramics International, 2021.

ÖZET

RO₂ İÇEREN KRİSTALLERİN HIZLI PIŞIRIMDE ÇEKİRDEKLENME ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

GÖL FATMA

Yüksek Lisans Tezi, Malzeme Bilimi Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Veli UZ

Kasım, 2021, 101 Sayfa

Bu çalışma kapsamında, RO₂ içeren kristallerin hızlı pişirim şartlarında çekirdeklenme etkisinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla mat ve transparan sır içerisine ağırlıkça %0,5 – 1 – 3- 5 -7 -10 oranlarında çekirdeklendirici olarak TiO₂ ve ZrO₂ kristalleri ilave edilmiştir.

ZrO₂ ve TiO₂ katkısı sır yapıda feldispat gelişiminde etkili olduğu belirlenmiştir. Aynı sırda ZrO₂ ve TiO₂ birbirine ters özellikler göstermiştir. Çekirdeklendirici olarak ZrO₂ ve TiO₂'nin sırda istenilen özelliklere göre katkı oranının belirlenmesi gerektiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: TiO₂ , ZrO₂, Sır, Hızlı pişirim , çekirdeklenme

ABSTRACT**INVESTIGATION OF THE NUCLING EFFECT OF RO₂ CONTAINING
CRYSTALS IN FAST FIRING****GÖL, Fatma****Materials Science Engineering, Master Thesis, 2021****Thesis Advisor: Prof. Dr. Veli UZ****November, 2021, 101 Sayfa**

In this study, it was aimed to investigate the nucleation effect of RO₂ containing crystals under fast firing conditions. For this purpose, TiO₂ and ZrO₂ crystals were added as nucleators at the ratios of %0.5 – 1 – 3 – 5 – 7 -10 by weight into the matte and transparent glaze.

It was determined that ZrO₂ and TiO₂ contribution were effective in the development of feldspar in glaze structure. At the same time, ZrO₂ and TiO₂ showed opposite properties. It has been determined that the contribution ratio of ZrO₂ and TiO₂ as nucleator should be determined according to the desired properties in the glaze.

Keywords: TiO₂ , ZrO₂, Glaze, Fast firing, nucleation

Önsöz

Bu çalışmada bana bilgi birikimi ve tecrübesiyle yol gösteren ve çalışmamın başarıyla sonuçlanmasını sağlayan çok değerli Danışman Hocam, Sayın Prof. Dr. Veli UZ'a teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarımda, analizlerimde desteğini esirgemeyen Sayın Dr. Fuat ÇELİK, Dr. Pelin Çağın TOKAT BİRGİN ve Dr. Nihal DERİN COŞKUN'a ,

Desteklerinden dolayı Keramika Genel Müdürümüz Sayın Emin YÜCE Bey'e,

Her konuda desteklerini esirgemeyen Keramika İşletme Müdürümüz Sn. Melek ARSLAN'a, Keramika Ar- Ge ekibine ve çalışma arkadaşlarıma, Keramika ailesine teşekkür ederim.

Çok değerli Ailem, Annem Hatice CEYLAN, babam Halil CEYLAN ve kardeşlerim Rıdvan CEYLAN, Sıdıka YILDIZ ve İrfan CEYLAN'a

Hayatımda her konuda destek olan Sevgili Eşim Erhan GÖL'e, Sevgili Kızlarım Gamze GÖL ve Gizem GÖL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmama imkân sağlayan ve Eğitimimde desteğini esirgemeyen Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü değerli hocalarımın hepsine ve değerli jüri üyelerine ayrı ayrı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	V
ABSTRACT	VI
TABLolar LİSTESİ.....	XI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	XII
KISALTMALAR	XIV

BİRİNCİ BÖLÜM

SERAMİĞİN TANIMI, SERAMİK SIRININ TANIMI VE SINIFLANDIRILMASI, SIR HAMMADDELERİ

1.1. SERAMİĞİN TANIMI	2
1.2. SERAMİK ÜRÜNLERİN SINIFLANDIRILMASI	2
1.3. SERAMİKLERİN KULLANIM ALANLARI	3
1.4. SERAMİK SIRININ TANIMI VE SINIFLANDIRILMASI	4
1.5. ENDÜSTRİYEL SERAMİK SIRLARI	5
1.5.1. Transparan Sırlar	5
1.5.2. Mat Sırlar	6
1.5.3. Opak Sırlar	6
1.5.4. Renkli Sırlar	6
1.6. ARTİSTİK SERAMİK SIRLARI	6
1.6.1. Krakle (Çatlaklı) Sırlar	7
1.6.2. Akıcı Sırlar	7
1.6.3. Krom Kırmızısı Sırlar	7
1.6.4. Toplanmalı Sırlar	7
1.6.5. Deri Kraklesi Sırlar.....	8
1.6.6. Kül Sırları.....	8
1.6.7. Tenmoku Sırları.....	8
1.6.8. Aventurin Sırlar	9
1.6.9. Kristal Sırlar	9
1.6.10. Raku Sırları	9
1.6.11. Çin Kırmızısı Sırlar.....	10
1.6.12. Lüsterli Sırlar.....	10
1.6.13. Seladon Sırları	10
1.7. SIR HAMMADDELERİ.....	11
1.7.1. Kuvars (SiO ₂)	11
1.7.2. Yıkanmış Uşak Kaolen	11
1.7.3. Feldispat	11
1.7.4. Baryum Karbonat (BaCO ₃).....	12

1.7.5. Lityum Karbonat (Li_2CO_3)	12
1.7.6. Çinko Oksit (ZnO).....	12
1.7.7. Alüminyum Oksit (Al_2O_3).....	13
1.7.8. Titan Dioksit (TiO_2).....	13
1.7.9. Demir Oksit (Fe_2O_3).....	13
1.7.10. Bakır Oksit (CuO)	13
1.7.11. Bakır Karbonat (CuCO_3).....	14
1.7.12. Krom Oksit (Cr_2O_3).....	14
1.7.13. Kobalt Oksit (CoO)	14
1.7.14. Mangan Oksit (MnO)	15

İKİNCİ BÖLÜM

KRİSTALLEŞME, CAM SERAMİKLER, TİTANYUM VE ZİRKONYUM

2.1. KRİSTALLEŞME NEDİR?	17
2.2. KRİSTALLEŞME MEKANİZMASI.....	17
2.3. ÇEKİRDEKLENME	19
2.3.1. Homojen Çekirdeklenme	19
2.3.2. Heterojen Çekirdeklenme	20
2.4. CAMLARDA FAZ AYRIŞMASI	21
2.5. CAM SERAMİK ÜRETİMİNİ İÇİN KULLANILAN ÇEKİRDEKLENDİRİCİLER VE BU ÇEKİRDEKLENDİRİCİLERİN ÖZELLİKLERİ	22
2.6. KATI HAL DÖNÜŞÜMLERİNDEKİ KRİSTAL BÜYÜMESİ.....	25
2.7. CAM-SERAMİKLER	27
2.7.1. Kontrollü Kristalizasyon.....	28
2.8. TİTANYUM VE ZİRKONYUMUN KULLANIM ALANLARI VE ÖZELLİKLERİ	30
2.8.1. Titanyum	30
2.8.1.1. Titanyum Tanımı ve Özellikleri.....	30
2.8.1.2. Ekonomik Değeri Olan Önemli Titanyum Mineralleri	32
2.8.2. Dünya Titanyum Yatakları	33
2.8.3. Rezervler	34
2.8.3.1. Dünya Titanyum Rezervleri	34
2.8.3.2. Türkiye Titanyum Rezervleri	35
2.8.4. Kullanım Alanları	35
2.8.5. Titanyumun Sırlarda Kullanımı.....	36
2.8.5.1. Kristal Sırlar	36

2.9. ZİRKONYUMUN ÖZELLİKLERİ	37
2.9.1. Tarihçesi	37
2.9.2 Kimyasal Özellikleri	38
2.9.3. Zirkonyumun Kullanım Alanları	38
2.9.4. Zirkon ve Zirkonya Nedir?	39
2.9.5. Baddeleyitin Özellikleri	39
2.9.6. Bulunduğu Yerler	39

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL VE METOD

3.1. RO₂ İLAVELİ SIRLARIN HAZIRLANMASI.....	45
3.2. PİŞİRME.....	45
3.3. SIRLI NUMUNELERİN KARAKTERİZASYONU	46
3.3.1. Renk Ölçümü (CIE L* a*b değerleri)	46
3.3.2. X – Işınları Kırınım (XRD) Cihazı.....	47
3.3.3. Mikrosertlik Ölçümü	47
3.3.4. Parlaklık Ölçüm Cihazı (Glossmetre).....	48
3.3.5. Nihai Porozite (Su emme) Testi	48
3.3.6. Harkort Testi.....	49
3.3.7. Sır Akış Testi	49
3.3.8. Viskozite Ölçümü	49
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	50
5. GENEL SONUÇLAR	91
KAYNAKÇA.....	99
DİZİN	102

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1: İlmenit, Rutil ve Anatas Mineralinin Özellikleri.....	32
Tablo 2.2: Dünyadaki Bazı Yatakların Jeolojik Durumu ve Oluşum Formları	34
Tablo 2.3: Dünya Titanyum Rezervleri	34
Tablo 2.4: Türkiye Titanyum Rezervleri	35
Tablo 3.1: Kullanılan Hammaddelerin Kimyasal Değerleri.....	43
Tablo 4.1: Mat Sır ve Transparan Sırın Tane Boyut Dağılımı	53
Tablo 4.2: %0,5 TiO ₂ İlaveli Mat Sır EDX Analizi	81
Tablo 4.3: % 5 TiO ₂ ilaveli Mat Sırın Edx Analizi	83
Tablo 4.4: %10 TiO ₂ İlaveli Mat sırın EDX Analizi	85
Tablo 4.5: %0,5 ZrO ₂ İlave Mat Sır EDX analizi	87
Tablo 4.6: %5 ZrO ₂ İlave Edilen Mat Sırın EDX Analizi	89
Tablo 4.7: %10 ZrO ₂ İlaveli Mat Sır EDX Analizi	91

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1: Seramiklerin Sınıflandırılması	3
Şekil 1.2 Yapıları Açısından Seramiklerin Sınıflandırılması	3
Şekil 2.1: Kristalleşme.....	18
Şekil 2.2: Kristal.....	18
Şekil 2.3: Katı Alt Tabaka Üzerinde Çekirdek Oluşumu.....	20
Şekil 2.4: Çekirdeklenme ile Kristal Büyüme Hızlarının Sıcaklık Karşısındaki Değişimleri	21
Şekil 2.5: Çekirdeklenme.....	23
Şekil 2.6: Hacimdeki Artışına Bağlı Olarak Enerjinin “Açığa Çıkması”	24
Şekil 2.7: İki Katı Faz Arasındaki Arayüzeyler	26
Şekil 2.8: Cam-Seramiklerin Isıl İşlemi	29
Şekil 2.9: Titanyumun Özellikleri	31
Şekil 2.10: Saf Titanyum Metali	31
Şekil 2.11: İlmenit, Rutil, Anatas ve Brokit Mineralleri.....	32
Şekil 2.12: Dünyadaki Titanyum Yataklarının Dağılımı	33
Şekil 3.1: Kullanılan Hammaddelerin Görüntüsü	43
Şekil 3.2: Standart Sırlar ve RO ₂ İçeren Seramik Sırların Proses Şeması.....	44
Şekil 3.3: Pişirim Yapılan Roller Fırın Görüntüsü	45
Şekil 3.4: Spektrofotometre Cihazının Görünümü.....	46
Şekil 3.5: L*a*b Dağılımını Gösteren Renk Tablası.....	46
Şekil 3.6: Mikrosertlik Ölçüm Cihazı Görüntüsü	47
Şekil 3.7: Glossmetre Parlaklık Ölçüm Cihazı	48
Şekil 4.1: Mat Sır Tane Boyut Dağılımı	51
Şekil 4.2: Mat Sır Elek Altı ve Elek Üstü Tane Boyut Dağılımı.....	52
Şekil 4.3: Reaktif Transparan Sır Tane Boyut Dağılımı	52
Şekil 4.4: Reaktif Transparan Sır Elek Altı ve Elek Üstü Tane Boyut Dağılımı	53
Şekil 4.5: Artan ZrO ₂ ve TiO ₂ İlave Oranlarına Göre Mat Sırın Viskozite Değerleri....	54
Şekil 4.6: Artan ZrO ₂ ve TiO ₂ Oranlarına Göre Mat sırın L (Beyazlık) Değerleri	55
Şekil 4.7: Artan ZrO ₂ ve TiO ₂ Oranlarına Göre Mat Sırın a * (+/-, Kırmızı- Yeşil) Değerleri.....	56
Şekil 4.8: Artan ZrO ₂ ve TiO ₂ Oranlarına Göre Mat Sırın b* Değerleri.....	57
Şekil 4.9: Artan ZrO ₂ ve TiO ₂ Oranlarına Göre Mat Sırın Parlaklık Değerleri	58

Şekil 4.10: Artan Oranda ZrO ₂ ve TiO ₂ İlavesine Göre Sertlik Değerleri	59
Şekil 4.11: Artan ZrO ₂ ve TiO ₂ Oranlarına Göre Mat Sır Sertlik Değerleri	60
Şekil 4.12: Artan ZrO ₂ ve TiO ₂ Oranlarına Göre Mat Sırın d1 Değeri	61
Şekil 4.13: Artan ZrO ₂ ve TiO ₂ Oranlarına Göre Mat Sırın d2 Değeri	62
Şekil 4.14: Artan ZrO ₂ ve TiO ₂ Oranlarına Göre Mat Sırın d- ort Değeri.....	63
Şekil 4.15: Artan ZrO ₂ ve TiO ₂ Oranına Göre Mat Sırın Su Emme Değerleri.....	64
Şekil 4.16: Artan Oranda ZrO ₂ ve TiO ₂ 'ye Göre Mat Sırın Akış Miktarı Değerleri.....	65
Şekil 4.17: Artan ZrO ₂ ve TiO ₂ İlave Oranlarına Göre Transparan Sırın Viskozite Değerleri.....	65
Şekil 4.18: Artan ZrO ₂ ve TiO ₂ Oranına Göre Transparan Sırın L* Değerleri.....	66
Şekil 4.19: Artan ZrO ₂ ve TiO ₂ Oranına Göre Transparan Sırın a* Değerleri	67
Şekil 4.20: Artan ZrO ₂ ve TiO ₂ Oranlarına Göre Transparan Sırın b* Değerleri	68
Şekil 4.21: Artan ZrO ₂ ve TiO ₂ Oranlarına Göre Transparan Sırın Parlaklık Değerleri	69
Şekil 4.22: Artan Oranlarda ZrO ₂ ve TiO ₂ Katkılı Örneklerin Transparan Sırda HV Sertlik Değerleri	70
Şekil 4.23: Transparan Sır İçine Artan Oranlara Göre RO ₂ İlavesinin Sertlik Değerleri.....	71
Şekil 4.24: Artan ZrO ₂ ve TiO ₂ Oranlarına Göre Transparan Sırın d1 Değeri	71
Şekil 4.25: Artan ZrO ₂ ve TiO ₂ Oranlarına Göre Transparan Sırın d2 Değeri	72
Şekil 4.26: Artan ZrO ₂ ve TiO ₂ Oranlarına Göre Transparan Sırın d3 Değeri.....	73
Şekil 4.27: Artan ZrO ₂ ve TiO ₂ Oranına Göre Transparan Sırın Su Emme Değerleri ...	73
Şekil 4.28: Artan Oranda ZrO ₂ ve TiO ₂ Katkısının Transparan Sır Akış Miktarı Değerleri.....	74
Şekil 4.29: Artan Oranda TiO ₂ Katkısının Mat sır XRD Analizi.....	75
Şekil 4.30: Artan Oranda ZrO ₂ Katkısının Mat sır XRD Analizi	76
Şekil 4.31: Artan Oranda TiO ₂ Katkısının Transparan sır XRD Analizi	77
Şekil 4.32: Artan Oranda ZrO ₂ Katkısının Transparan sır XRD Analizi	78
Şekil 4.33: %0,5 TiO ₂ İlaveli Mat Sır Örneklerinin SEM Görüntüsü	80
Şekil 4.34: %5 TiO ₂ İlaveli Mat Sırın SEM Görüntüsü	82
Şekil 4.35: %10 TiO ₂ İlaveli Mat Sırın SEM Görüntüsü.....	84
Şekil 4.36: %0,5 ZrO ₂ İlaveli Mat Sırın SEM Görüntüsü.....	86
Şekil 4.37: %5 ZrO ₂ İlaveli Mat Sırın SEM Görüntüsü.....	88
Şekil 4.38: %10 ZrO ₂ İlaveli Mat Sırın SEM Görüntüsü.....	90

KISALTMALAR

XRD	X-Işınları Difraksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
CIE	Uluslararası Aydınlatma Komisyonu
CMC	Karboksi Metil Selüloz (Carboxy methyl cellulose)
GU	Gloss Unit



BİRİNCİ BÖLÜM

SERAMİĞİN TANIMI, SERAMİK SIRININ TANIMI VE SINIFLANDIRILMASI, SIR HAMMADDELERİ

1.1. SERAMİĞİN TANIMI

Seramik bir ya da daha fazla metal ile metal olmayan elementlerin birleşmesi sonucu ve sinterlenmesi ile birlikte meydana gelen inorganik bileşiktir. Seramikler, dış etkenler altında kayaçların parçalanması sonucu oluşan kaolen, kil ve diğer hammaddelerin şekillendirildikten sonra, yüksek sıcaklıkta fırınlanması ve pişirilmesi ile meydana gelirler. (Arcasoy,2020) (Arcasoy, 1988).

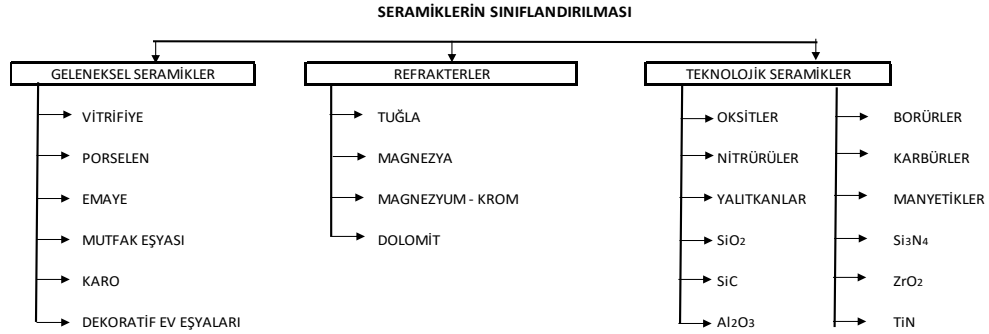
Seramiği başka bir şekilde tanımlayacak olur isek “*organik olmayan malzemelerin oluşturduğu bileşimlerin çeşitli yöntemler ile şekillendirildikten sonra pişirilen daha sonra sırlanıp pişirilip sertlik kazanılmasını sağlayan bilim ve teknolojiye seramik teknolojisi denilmektedir*” (Arcasoy, 1988).

Seramik ürünler, insanlık tarihinden beri kullanılan en eski araç gereçler arasındadır. İnsanlık tarihi süresince, bilhassa tabak, çanak, çömlek yapımında seramiğin olumlu, faydalı özelliklerinden yarar sağlanmıştır. Hammaddelerin basit bir şekilde temin edilmesi, kolay işlenebilme özelliğinin olması, kolay üretim, maliyetinin düşük olması, kullanma rahatlığı, estetik özellikler, sıcaklığa dayanıklılık, sertliğinin kırılma dayanıklılığı yanındaki avantajlı sonuçları kullanım durumunu önemli oranda etkilemektedir. Günümüzdeki seramik endüstrisi, geleneksel seramiğin özelliklerinin yanı sıra, inovatif mekanik özellikleri olan ileri teknik seramikleri de içermektedir. Seramiğin, Yapısal seramikler, ısıl işlem sanayi seramikleri veya ince seramik gibi farklı alanları bulunmaktadır. Tüm bu ürünlerde; ana hammadde mineral kökenli olarak, toz ya da yarı yaş şekilde hazırlanır, ürüne nihai şeklini vermek için şekillendirme ve fırınlama işlemleri uygulanır (Arcasoy, 1988).

1.2. SERAMİK ÜRÜNLERİN SINIFLANDIRILMASI

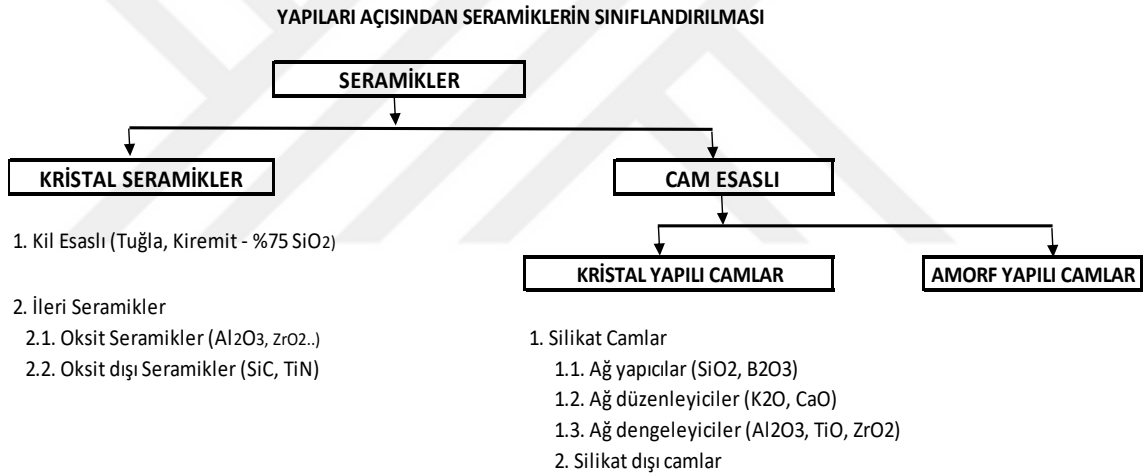
Seramiklerin kullanım alanlarına bağlı olarak sınıflandırılması Şekil 1.1’de verilmiştir. Geleneksel seramikler daha çok yapılarda ve ayrıca insanların kullanımına yönelik üretilmektedir. Refrakterler ise ısıya dayanıklılık yönüyle tercih edilen alanlarda kullanılmaktadır. Teknolojik seramikler gelecek yıllarda giderek artan kullanım alanlarıyla önemli bir seramik ürünlerdir.

Şekil 1.1: Seramiklerin Sınıflandırılması



Seramik ürünlerin yapısal olarak kristal yapı ve amorf yapılarına göre sınıflandırılması Şekil 1.2’de verilmiştir.

Şekil 1.2: Yapıları Açısından Seramiklerin Sınıflandırılması



Kaynak: http://Web.Hitit.Edu.Tr/Dersnotlari/Ibrahimilici_01.01.2018_7q4c.Pdf;
Bilici, 2018

1.3. SERAMİKLERİN KULLANIM ALANLARI

Gavgalı ve arkadaşları seramikleri kullanım alanlarına göre aşağıdaki şekilde gruplandırmıştır.

- Yapı Seramikleri (tuğla, kiremit, sağlık gereçleri, duvar ve yer kaplamaları, kanalizasyon ve su boruları,)
- Ev Eşyası Seramikleri (çanak, çömlek, süs eşyaları, sofr seramiği)

- Refrakter Seramikler (ateş, silika, bazık, karbon tuğla, grafit, ateş çimentosu)
- Elektrik (şalter ve sigorta parçaları, alçak-yüksek gerilim izolatörleri)
- Elektronik Seramikler (manyetik, dielektrik, piezo elektrik seramikler)
- Aşındırıcı Seramikler (zımpara taşları ve tozları, sentetik elmas)
- Bio Seramikler (seramik kemikler, protezler, dişler)
- Nükleer Seramikler (nükleer yakıt sistem seramikleri, radyasyona karşı ağır betonlar)
- Mekanik Seramikler (piston, motor gövdesi)
- Ser-met' lir (seramik metal karışımı parçaları)
- Uzak Araçları Seramikleri (uçuş pist platformları, ısı ve sürtünmeye dayanıklı kılıflar)
- Süper İletken Seramikler (enerji iletimi sistemleri), (Gavgalı vd.,)

1.4. SERAMİK SIRININ TANIMI VE SINIFLANDIRILMASI

Seramik hammaddelerinin öğütülmesi ile elde edilen, seramik ürünlerin yüzeyini kaplayan ve ısı ile birlikte ergiyerek camsı yapıya dönüşen tabakalara sır denilmektedir.

Sırlar ürüne hijyenik özellik kazandır, dış etkilere karşı ürünü korur, ürünün dayanımını artırır.

Sırlar parlak ve kaygan bir yüzey oluştururlar.

Seramik yüzeyine renk ve doku getirerek estetik özellik kazanmasını sağlarlar.

Sırlar özelliklerine göre farklı gruplandırılabilir.

Yüzey özelliklerine göre gruplandırılır ise;

- Mat sırlar
- Yarı mat Sırlar
- Düzgün parlak Sırlar
- Yarı parlak Sırlar
- Opak Sırlar
- Kristal Sırlar olarak gruplandırılabilir.

Şeffaf görünüme sahip olan sırlara Transparan Sırlar, örtücü özelliğe sahip sırlara Opak Sır denilmektedir.

Bileşimine göre gruplandırılan sırlar;

- Ham sırlar (fritsiz sırlar)
- Fritli sırlar
- Porselen sırlar
- Kurşunlu sırlar
- Kurşunsuz sırlar olarak sınıflandırılmaktadır.

Sofra gereçleri üretiminde kesinlikle kurşunsuz sırlar kullanılmalıdır.

Oluşum sıcaklıklarına göre gruplandırma;

- Majolica sırlar (900-1050C)
- Toprak eşya Sırları (1000-1150C)
- Sıhhi tesisat Sırları (1200-1250C)
- Porselen Sır (<1300C) (Gavgalı vd.,).

Üretime göre sırlar Endüstriyel ve Artistik Seramik Sırları olarak iki gruba ayrılmaktadır.

1.5. ENDÜSTRİYEL SERAMİK SIRLARI

Seri üretimde, ürünler üzerinde (şeffaf, mat, opak) hata olmayan, renksiz veya renkli olarak çalışılan sırlardır. Sır hazırlama ve sırlama aşamalarında hassasiyet gerektiren hususlar bulunmaktadır. Bu hususlar; sırların temiz olacak şekilde hazırlanması, elenmesi, her seferinde kullanımda sırı homojen olarak karıştırmak, ürünün tozunu uzaklaştırmak, sırn aplikasyonunun kalın olmaması, sırlanmış olan ürünün kurummasının beklenmesi, ürünlerin ideal sıcaklıkta, sürede fırınlanması ve soğutulması ile ilgili parametrelerdir. Bunlara dikkat edilerek kaliteli sonuçların elde edilmesi sağlanacaktır (Genç, 2013).

1.5.1. Transparan Sırlar

Şeffaf, parlak, ışığı yansıtan, seramik ürünlerde sır altındaki renk ve yüzeyini belirgin şekilde gösteren sırlardır. Verimli sır sonuçları elde edebilmek için sırn, masse ile uygun ısılarda pişirilmeli ve sır kalınlıkları gramajları uygun şekilde ayarlanmalıdır. Sır ve massenin değerlerinin uygun olmaması sonucu sırda çatlama oluşmaktadır. Sırlanacak seramik ürünün düzgün rötuş yapılması, tozun olmaması ve uygulanacak sırn da hassas şekilde hazırlanması ve kullanılması önemlidir. Uygulamalara dikkat edildiğinde problemsiz sır yüzeyi elde edilecektir.

1.5.2. Mat Sırlar

Örtücü özelliği olan, ışığı yansıtmayan ve seramik çamurunun renginin görülmesinin istenmediği durumlarda, yüzeyde mat bir doku oluşturmak için kullanılan sırlardır. Mat sırların önemli özelliklerinden biride akıcı olmamalarıdır. Fırınlanması gereken derecelerin üstünde bir derecede pişirilirse mat sırlar, parlak sıra dönüşmektedir. Mat sır oluşturmada kullanılan genel oksitler; baryum oksit, çinko oksit, kalsiyum oksit, mermer, kuvars ve titanyum dioksit gibi hammaddelerdir (Genç, 2013). Şeffaf sırlara bu oksitler ve matlaştırıcı hammaddeler eklenerek mat sırların elde edilmesi sağlanmaktadır. Görünümü saten olan mat sır elde etmekte, şeffaf, parlak sır reçetesine yaklaşık olarak %10 titanyum dioksit ve %10-15 çinko oksit ilave edilebilir.

1.5.3. Opak Sırlar

Opak sırlar, transparan sırların aksine ışığı çok az miktarda yansıtan yada hiç yansıtmayan örtücü özelliğe sahip olan sırlardır. Bu sırların opak olmasının ana sebebi sır kompozisyonunda kullanılan opaklaştırıcılardır. Sırın pişirimi esnasında zirkon oksit, zirkonyum silikat, kalay oksit, titan oksit vb. hammaddelerin erimeden yapı içerisinde kalması ile opaklık elde edilir. (Taçyıldız, 2018)

1.5.4. Renkli Sırlar

Seramik pigmentleri ve oksitleri ilave edilerek renklendirilen sırlardır. Renklendirme için kullanılan oksitler; mangan, demir, kobalt, krom ve bakır oksitlerdir. Renkli sırlar şeffaf, opak, parlak, mat aynı zamanda karışım kompozisyonlarda uygulanabilmektedir. Renkli seramik sır hazırlamada kullanılan pigmentlerin ve oksitlerin reçete oranları stokiometrik düzenlenmelidir. Sırlama aplikasyonunda kalın ya da ince sır uygulamaları renk tonunda etkendir. Fırınlama sıcaklığının kontrol altında tutulması da olumlu sonuçlar verir.

1.6. ARTİSTİK SERAMİK SIRLARI

Seramik ürünlerin yüzeyinde doku, görsel çeşitlilik ve renklendirilme imkânı sağlayan çok fazla hammadde ve fırınlama işlemleri ile elde edilen sırlardır. Endüstriyel seramik sırlarının tersine istenerek oluşturulan hatalı seramik ürünlerle çeşitli görsel efektler sağlamaktadır. Artistik seramik sırları şeffaf, mat, çatlaklı, renkli, akıcı, deri

kraklesi, krom kırmızısı, toplanmalı, kül sırları, tenmoku, aventurin, raku, kristal sırları, lüsterli, seladon ve Çin kırmızısı sırlar vb. olarak sınıflandırılmaktadır.

1.6.1. Krakle (Çatlaklı) Sırlar

Masse ile sır arasındaki yüzey geriliminin yüksek olması durumunda krakle sırlar elde edilir. Üstüne uygulandığı masseden sırn pişirim sıcaklığı daha fazla olur ise sırda çatlaklar, krakle gelişir. Sır reçetesine potasyum oksit, sodyum oksidin yüksek oranlarda ilave edilmesi ile krakle sır reçetelerinin oluşumu sağlanır. (Genç, 2013: 104). Fırından yüksek sıcaklıkta çıkartılan ürünler soğuk suya atılarak termal şok etkisi ile çatlakların oluşması sağlanabilir. Sır gramajlarının yüksek olarak kullanılması da krakle sır oluşturmak için kullanılan yöntemlerdendir.

1.6.2. Akıcı Sırlar

Akıcı olarak adlandırılan sırlar, düşük ergime sıcaklığına sahiptirler. Akıcı sır elde etmede kullanılan genel oksitler bor ve kurşun oksitlerdir. Düşük ısıda ergime göstermesi sebebi ile ürünler sırlanırken sır uygulaması fazla kalın olmamalı, dik ürünler taban kısmına kadar sırlanmamalı ve yapışmaması için altlık kullanılarak pişirilmelidir. Aynı zamanda farklı sırlar ile birlikte akıcı sırların birden fazla uygulamayla üst üste sırlanmasıyla da artistik görüntüler elde edilebilir.

1.6.3. Krom Kırmızısı Sırlar

Pişirim sıcaklığının değişimi ile, farklı renk tonları elde edilen krom oksit, kurşunlu sırlarda kullanıldığında yaklaşık 900°C gibi düşük sıcaklıklarda krom kırmızısı renginin eldesini sağlar. Aynı zamanda düşük ısılarda kristal efekt veren tek oksittir. Pişirim sıcaklığı arttıkça renk tonu yeşilden siyah tona doğru değişim göstermektedir.

1.6.4. Toplanmalı Sırlar

Yüzey geriliminin çok olması sağlanarak, masse rengini sırn yüzeyde toplanması ile belli eden sır çeşididir. Toplanmalı sırn sonucunun iyi olması amacı ile sırn kalın uygulanması gerekmektedir. Bu amaçla, Toplanmalı sırların elde edilmesinde çinko oksit, titanyum di oksit ve magnezyum oksit kullanılabilir. Renk veren oksitler ve pigmentlerle toplanmalı sırların renklendirilmesi sağlanır.

1.6.5. Deri Kraklesi Sırlar

Deri kraklesi sırlar ile toplanmalı sırlar birbirine benzerlik göstermektedirler. Deri kraklesi sırlar; parlak ve farklı renkli sırların masse üzerine uygulandıktan sonra toplanmalı sırın uygulanması ile elde edilmektedirler. Toplanmalı olarak tanımlanan sırlarda, sırın altındaki massenin renk tonu görünürken, deri kraklesi sırlarda alt kısımdan farklı bir sırın renk tonu görünmektedir.

1.6.6. Kül Sırları

Artistik sır eldesinde önemli görsel etkilere sahip sırlardır. Ağaç kabuğu, gövdesi, yaprak, dallar, meyve kabukları ve meyve çekirdekleri olmak üzere kül sırları çalışmalarında farklı bitki külleri ile çalışılmaktadır. Ağaç, meyve ve bitkinin türü, bulunduğu zaman ve yer gibi parametreler oluşacak sırda değişik etkilere sahiptir. *“Küller, sır olarak yalnız başına kullanılabilmesine rağmen, feldspatlar ve killer ilave edilerek de sır eldesi sağlanabilmektedir. Fakat külün yüzdesi ne kadar yüksek oranda olursa, hazırlanan sırın kalitesi de bu oranda yüksek olmaktadır (Genç, 2013: 127)”*. Külün yıkanması, kurutulması ve elenmesi gerekmektedir. Belirtilen proses, içerisindeki suda çözünen maddelerin uzaklaştırılması önemlidir. Sonuç olarak elde edilen malzeme ile yüksek sıcaklığa sahip, farklı görünüşte ve güzel görsele sahip artistik sırlar oluşturulabilmektedir.

1.6.7. Tenmoku Sırları

Çeşitli ve görsel olarak güzel etkilere sahip olan sırlardandır. Sır reçetesi, fırınlama sıcaklığı, süresi ve uygulanan yöntem oldukça önemlidir. Genel anlamda demir oksidin ilave edildiği ve yüksek ısı etkisi ile güzel sonuçların elde edildiği bir sır çeşidi olan Tenmoku, farklı tanımlamalarla ifade edilmektedir. Tenmoku sırlar, genel ifade olarak tenmoku, tavşan kürkü, kaki sırları olarak adlandırılıp tanımlanır. Fakat, yüzey özelliklerine ve yapıldığı yere bağlı olarak leopar benekli, cennetin gözü, Temmoku-zen, Chien-yao, Yohen Tenmogu, demir bakımından zengin sırlar olarak tanımlamalarda kullanılmaktadır (Taçyıldız, 2010: 1). Seramik ürün üzerindeki yağ damlacıklarına benzer benek şeklinde efekte sahip olabilir. Sır içerisinde çözünen demir oksidin benekler halinde yüzeyde oluşmasıdır. Kalın sır uygulaması olarak uygulanmalı. Kalın sırlanan ürünün fırın plakalarına yapışmasını engellemek için tedbirler alınmalıdır.

1.6.8. Aventurin Sırlar

Sırın içerisinde gömülü şekilde fazla sayıda kristallerden oluşan ve ışıltılı bir görünüme sahip derinlik duygusu oluşturan sırlardır. Bakır, demir ve krom aventurin sır çeşitleri bulunmaktadır. Kurşunlu sırlar ile güzel etkiye sahip aventurin sırlar elde edilmektedir. Kurşun içeren bir sırın içine, %7 demir oksit eklendiği zaman ve normal rejim ile pişirim yapıldığında demir oksit sır içinde çözünecektir. Kullanım oranı arttırıldığı ve yavaş bir şekilde soğutma sağlanırsa çözelti kristalleşmiş olacaktır. Demir oksidin kullanım yüzdesi ve soğuma hızı çok önemlidir. Fazla oranda katılan demir oksit ile pürüzlü olan mat bir sır yüzeyi oluşturulmaktadır. En uygun oran yaklaşık %11 olup, alüminyum oksit ilavesi düşük olmalıdır. Yeterli ısıda fırınlanması, yavaş soğutma yapılması aventurin sırlar için en önemli faktörlerdendir (Fraser, 1998: 66).

1.6.9. Kristal Sırlar

Farklı ve önemli görsel etkiler oluşturmak amacı ile kullanılan sırlar kristal sır olarak adlandırılır. Kristal sırların oluşturulmasında, uzun sürede fırınlama, fırın atmosferi, soğutma aşamaları önemlidir. Zahmetli uygulama vede fırınlama sonucunda son derece güzel kristal sırlar elde edilmektedir (Kristal Sırlar ve Tarihçesi, 7).

1.6.10. Raku Sırları

İlk üretimleri Japonya'da yapılmıştır. Günümüzde fazla miktarda çalışılmaktadır. Sırlanmış olan ürünler, gazlı fırınlara yüklenir, fırının programlanan ısıya ulaşması için geçen süre beklenir, (850- 1000°C) istenen sıcaklığa ulaştığında fırında bulunan seramik ürünler maşa kullanılarak alınarak içerisinde saman, talaş, vb. malzemelerin bulunduğu kapağı olan metal bir kabın içerisine bırakılır ve kapak kapatılır, yaklaşık yarım saat kadar bekletilir. Bekletilmiş olan ürün çıkarılarak su ile yıkanır termal şok etkisiyle çatlakların oluşması sağlanır ve bu çatlakların arasına indirgenmiş ortamdan dumanların girmesiyle çeşitli efektlere sahip ürünler elde edilebilir. İndirgenmiş atmosferde ürünün uzun süre bekletilmesi, sır renginin koyulaşmasına sebep olacağı için uzun süre tutulmamalı ve şoklara karşı dirençli, açık tonda renklere çamurların seçilmesi önemlidir (Constant ve Ogden, 1996: 78).

1.6.11. Çin Kırmızısı Sırlar

İndirgenmiş fırın atmosferinde bakır oksidin pişirilmesi sonucunda elde edilen sır çeşidine verilen isimdir. Sırlarda Bakır oksit, genel olarak kırmızı, mavi, yeşil, pembe renklerin oluşumuna katkı sağlar. Sır renkleri fırın atmosferine, pişirim sıcaklığı ve süresi gibi durumlara bağlı olarak değişiklik göstermektedir. (Bailey, 2004: 94). Normal sırların içerisine katılan bakır oksit, oksidatif (yükseltgen) ortamda yeşil rengin oluşumunda etkilidir. Redüktif (indirgen) ortamda ise bakır kırmızısı (Çin kırmızısı) renginin oluşumunu sağlar. %0,5 ile %4 oranları arasında bakır oksidin ilavesiyle elde edilen bu sırın pişirim sıcaklığı, 1080°C-1280°C 'dir. Pişirim sıcaklığının yüksek olması ve sırın fritlenerek kullanılması güzel sonuç elde etmek için önemlidir (Ayta, 2017: 66).

1.6.12. Lüsterli Sırlar

Parlak ve aynı zamanda metalik görünüme sahip olan lüsterli sırlar iki gruba ayrılır. Yükseltgen ortam lüsterleri ve indirgen ortam lüsterleri olarak tanımlanmaktadır. Alkali sırların pişiriminden sonra, bakır ve farklı metal bileşiklerinin sürülüp tekrar yaklaşık olarak 750 °C sıcaklıktaki redüksiyon uygulanması ile indirgen ortam lüsterleri elde edilmektedir. Kobalt, bakır, demir, mangan, gümüş, krom ve bizmut tuzları ya da karbonatlarından oluşan ham maddelerin bisküvi ürün üzerine sürüp, pişiriminden sonra fırın soğumaya başladığında yaklaşık 850 °C sıcaklıkta fırın içinde redüksiyon yapılarak, indirgen ortam lüsterleri elde edilmektedir. Metallerin sır yüzeyinde erimesi ile parlak ve yanar dönerli sarı, gümüş beyazı, kırmızı, kahverengi tonlarında renkler elde edilir (Chappell, 1991: 158).

1.6.13. Seladon Sırları

İndirgenmiş ortamda, %1 ila %3 kırmızı demir oksit kullanımının oluşturduğu gri tondan, yeşil tona değişen renkleri içeren sırlara seladon sırlar denilmektedir. Demir oksit, nötr ortamlarda kahverengi ve kırmızı renk tonlarını vermektedir. Redüktif ortam ve yüksek ısı ile mat veya yarı saydam seladon yeşili tonunda rengin elde edilmesi ile ilgili çalışmalar ilk olarak Çin'de ortaya koyulmuştur.

Kullanılan hammaddelerdeki safsızlıklar, kirlilikler, özellikle rutil (%85 TiO_2 +%15 Fe_2O_3) içerikliler sırın renginin belirlenmesinde önem etkiye sahiptir. Rutil (Titan) kullanım oranı ne kadar yüksek olur ise sırın rengi o kadar daha yeşil tonunda olur. Titanın kirliliği sebebiyle sarı-yeşil renkler elde edilirken, titan olmadığında ise

açık mavi renk tonları elde edilebilir. Sır aplikasyonu yüksek gramajda uygulanmalı ve pürüzsüz bir yüzey elde etmek için pişirim süresi oldukça yavaş olmalıdır (Eppler ve Obstler, 2005: 48-49).

1.7. SIR HAMMADDELERİ

1.7.1. Kuvars (SiO_2)

Oksijenden sonra, yer kabuğunda en fazla miktarda bulunan mineral kuvarsdır. Kuvars seramik için en önemli hammaddelerden biridir. Kimyasal formülü SiO_2 , erime sıcaklığı 1730 derece olan kuvars, dayanıklılığı yüksek olan bir malzemedir. Sır oluşumunda camlaştırmayı sağlamaktadır. Sırlara ilave edilen silisyum dioksit, sırların sıcaklığa karşı direncini arttırmaktadır, Kuvars sırn akışkanlığını azalmasını sağlar, viskoziteyi yükseltir, dış etkilere karşı dayanıklılık sağlamaktadır. Genleşme katsayısının düşmesini sağlayarak sır çatlamalarına engel olur (Fraser, 1998: 35).

1.7.2. Yıkanmış Uşak Kaolen

Uşak bölgesinden çıkartılan kil, yıkanarak süzülerek temizlenmesi ile elde edildiği için Yıkanmış Uşak Kaoleni olarak tanımlanmaktadır. Kil özelliğinde olup suda kolaylıkla açılır ve yapısında kuvars, kil minerali ile feldispat bulunmaktadır. Ülkemizdeki özlü kaolenlerin başında yer alır (Arcasoy,1988: 29). Demir oksit oranının düşük olması sebebi ile sırlarda kullanımı rahatlıkla tercih edilmektedir. Yıkanmış Uşak kaolen kullanımı, sırn çökmesini engeller ve sırn genleşme katsayısının düşmesine fayda sağladığı için sıra direnç kazandırarak sır çatlamalarını önler (Genç, 2013: 42).

1.7.3. Feldispat

Potasyum (K) ve Sodyum (Na) feldspatlar masse ve sırların temel bileşenlerindendir. Sır kompozisyonunda ergitici olarak kullanılmaktadırlar. Sır yüzeyini daha dayanıklı hale getiren potasyum feldspatın, ergime derecesi daha fazladır. Sodyum feldspat, masse ve sırların erime derecesinin düşürmesine fayda sağlayarak, renklerin değişimine etki etmektedir. Feldspatlar, sodyum, kalsiyum, potasyum, lityum veya baryum oksit (alkaliler) ile birleşmiş olan alümina silikatlarıdır. Feldispatların içerisindeki oksit oranı yüksek olana göre sınıflandırılır. Potasyum oksit oranının fazla olduğu feldispat, potasyum feldspat veya ortoklas olarak tanımlanır (Chappell, 1991: 398; Fraser, 1998: 30). “Potasyum feldspatın yapısındaki potasyum oksit %10-%11

oranında, sodyum oksit ise %2-%3 oranında mevcuttur. Sodyum feldspatta ise, sodyum oksit oranı %6,5-%7, potasyum oksit oranı ise %4-%4,5 olarak mevcuttur” (Eppler ve Obstler, 2005: 599).

1.7.4. Baryum Karbonat ($BaCO_3$)

Baryum karbonat, matlaştırıcı özelliğinden dolayı seramik sırlarına ilave edilmektedir. Baryum karbonat, yüksek ısılara dayanıklı olmasına rağmen (1200-1300°C), sırnın ergime derecesini bor oksit ile birleştğinde düşürücü etkiye sahiptir. Kristal oluşumuna faydası vardır. Pigmentler üzerinde renk değiştirmeye etkisi vardır. Normal koşullarda mavi veya yeşil renkler veren nikel oksit, baryum ilavesi ile sarı ve kırmızı renkler elde edilmesini sağlar. Sırlarda baryum karbonat kullanımı, kristallerin büyümesine etki etmektedir (Shimbo, 2013b: 38-39).

1.7.5. Lityum Karbonat (Li_2CO_3)

Seramik ve cam endüstrisi için, en önemli lityumun kaynaklarından biri olarak tercih edilmektedir. Lityum karbonat, yüksek derecelerde çalışılan alkali sırlar için önemli bir ergiticidir. Mermer ve kuvars ilave edilerek diğer alkali sırlardan daha dayanıklı olan sırlar üretilir ve suda çözünmeleri daha azdır. Kristal oluşumu üzerine olumlu katkısı bulunmaktadır. Lepidolit de (lityumlu 27 mineral cevheri), lityum yerine kullanılabilir. Lepidolit kullanımı ile sırnın erime derecesi düşer ve sırnın viskozitesi artarak ürünün dayanıklılığı artar (Chappel, 1991: 400).

1.7.6. Çinko Oksit (ZnO)

Zehirli etkisi olan metal bir oksittir. Tek başına ergime sıcaklığı 1975°C olmasına rağmen farklı oksitlerle birleştiği zaman aktif ergitici özellik kazanır. Çinko oksidin, sırlarda örtücü/opaklaştırıcı etkisi vardır. Kobalt ve bakır oksitle birlikte kullanılarak daha canlı renkler oluşurken, krom oksit ile birlikte kullanıldığında mat renkler elde edilebilir. Sırların viskozitesini düşürürken, dayanıklılık ve esneklik kazandırır. Genleşme katsayısı düşük olduğu için sır çatlaklarının azalmasını sağlar. Sırda kristal etki oluşturmak için silisyum dioksit ile birlikte çinko oksidin yüksek oranda ilavesi, alüminyum oksitine düşük oranlarda ilavesi kullanılabilir (Britt, 2007; 20; Chappell, 1991: 403).

1.7.7. Alüminyum Oksit (Al_2O_3)

Seramik sırların Seger formülünde Al_2O_3 hesaplanırken kil, kaolen yada feldispat gibi doğal olan hammaddelerden yararlanılmaktadır. Al_2O_3 kil veya kaolenden geldiği zaman seramik sırn bünyeye çok iyi bir şekilde tutunmasını sağlar. Artistik kristal sırlarda kristal oluşumu için Al_2O_3 oranı en aza indirilir. Düşük genleşme katsayısı etkisi ile Al_2O_3 sır çatlağını gidermek için önemli etkisi vardır. Seramik sırlarında , Al_2O_3 kimyasal dayanıklılığı artırıcı etkisi vardır. (Arcasoy, A. 2020)

1.7.8. Titan Dioksit (TiO_2)

Sırların içerisindeki ufak kristallerin oluşumuna etki ederek opaklaştırmayı sağlar. Bu özelliklerinden dolayı titan di oksit, makro kristal sırlarında oldukça faydalı bir oksit. Kristal oluşumu yavaş bir şekilde soğutma ile meydana gelmektedir. Pişme renk tonu krem olup, yapısında bulunan kristallerin etkisi ile sır yüzeyi yarı mat veya mat görünümündedir. Zehirli değildir. Suda çözünmez ve 1830 °C erime sıcaklığıdır. Titan dioksitin renk üzerindeki etkileri, reçetede katkı oranlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. %1 kullanım oranında yoğun renk, %2-5 kullanım oranlarında benekli (alacalı), %6-20 oranlarında kullanımında ise mat renkleri oluşur. Mavimsi beyaz çizgili renkler bakır oksit ile birlikte kullanıldığında elde edilir.

1.7.9. Demir Oksit (Fe_2O_3)

Demir oksit kullanımı geniş renk tonu yelpazesini sağlar. Oksidatif (yükseltgen) atmosferde kahverengi, kırmızı-kahve, kahve-sarı ve siyah renk tonları oluşurken, redüktif (indirgen) atmosferde siyah, yeşil, gri, gri-mavi renkler oluşmaktadır. Seladon yeşilli sırlar, kırmızı demir oksidin indirgenmesi sonucu oluşmaktadır. Kurşun içeren sırlarda, daha canlı renklerin eldesi sağlanırken, alkali sırlarda ise kurşun içeren sırlara nazaran daha açık-hafif renk tonları elde edilmektedir. Sağlık açısından kurşunlu sırların kullanılması uygun değildir. Özellikle gıda ile temas eden sofr gereçleri üretiminde kurşunlu sır kullanılmamalıdır (Fraser, 1998: 57).

1.7.10. Bakır Oksit (CuO)

Turkuaz ve yeşil renklerin elde edilmesinde, yüzyıllar boyunca bakır oksit kullanımı tercih edilmiştir. Mısırlılar tarafından, M.Ö. 3000 yıl kadar önce mısır mavisi olarak bilinen sır üretilmiştir. Farklı fırınlama şartlarında, bakır oksidin katkısı ile elde

edilen sır renk çeşitliliği fazladır. Kurşunlu sırlarda bakır oksit kullanıldığında gri ve yeşil renkler, turkuaz mavisi ise %0,5-3 oranlarında indirgen (redüktif) atmosferde ise “bakır kırmızısı” sır oluşur. Kullanım oranı %5’den fazla olduğunda metalik etki elde edilebilir. Fazla oranda kullanılması sonucu buharlaşarak, fırın içerisindeki farklı ürünlerde etki bırakır (Chappell, 1991: 386; Constant ve Ogden, 1996: 16).

1.7.11. Bakır Karbonat (CuCO_3)

Redüktif (İndirgen) pişirimde %0,5 oranında kullanımı sonucu pembe ile kırmızı renkler elde edilebilir. Kurşun ihtiva eden sırlarda %4 oranında kullanımı yeşil, alkali özellikteki sırlarda ise %2 bakır karbonat kullanımı ile parlak turkuaz sırlar elde edilir. “*Bakır karbonat kurşunlu sırlarda, pişirim esnasında kurşunun açığa çıkarmasını sağlayarak, kurşun çözünürlüğüne sebep olmaktadır, kurşunlu sırlarda bakır ilaveli olanlar gıda ile temas eden ürünlerde kullanılmamalıdır* (Cooper, 2011: 20). Bakır karbonatın, bakır oksite göre daha fazla tercih edilmesinin sebebi daha ince tanecikli yapıya sahip olmasıdır (Chappell, 1991: 398; Cooper, 2011: 20).

1.7.12. Krom Oksit (Cr_2O_3)

Genel olarak kullanımı %1-3 oranını geçmemelidir, daha yüksek oranlarda kullanılması sırda kabarcık oluşmasını etkiler ve diğer oksitlerin renklerini etkiler. Krom bileşikleri kullanılarak renklendirilen sırların pişirimi esnasında krom oksitin buharlaşması sonucu diğer sırlarıda kirli yeşil lekeler oluşabilmektedir. Kalay ve titan dioksit katkılı sırlar, krom oksitten en fazla etkilenen sırlardır. Bu sırların yüzeyinde “pink oluşumu olarak” adlandırılan pembe renkli benekler oluşabilir. Krom oksidin, çinko içeren sırlarda kristallerin büyüklüğünde ve şekli üzerinde fazla etkisi vardır. Düşük sıcaklıktaki kristal etkisi oluşumuna fayda sağlayan krom oksitle halka şeklindeki kristaller elde edilebilir. Aynı zamanda krom oksidin kurşun içeren sırlara katılması ile “krom kırmızısı” elde edilebilir (Arcasoy, 1988: 192; Shimbo, 2013b: 88).

1.7.13. Kobalt Oksit (CoO)

Etkili bir renklendirici özelliğindedir. %0.25 oranlarında kullanılması mavi renk tonunu verir. Kullanım oranı yükseldikçe lacivertlikten siyah renge doğru koyulaşır. Ergime sıcaklığı 1805 °C’dir. Kobalt oksit, redüktif (indirgen), oksidatif (yükseltgen) pişirimlerde renkte değişiklik göstermez. Sır içinde homojen olarak

dağılmadığı durumda sırn beneklenmesine ve pişirim esnasında bileşimindeki oksijenin çıkması sonucunda iğne deliği hatalarına sebep olabilir. Aynı zamanda da iyi bir kristal yapıcı etkisi vardır (Britt, 2007: 23; Genç, 2013: 78).

1.7.14. Mangan Oksit (MnO)

Oksidatif (Yükseltgen) atmosferdeki pişiriminde ve kurşun içeren sırlarda kahverengi tonları elde edilirken, alkali sırlarında ise mor renk elde edilir. Kobalt oksit ile birlikte kullanıldığında patlıcan moru rengi oluşumunda etkilidir. Mangan oksitin düşük oranlarda kullanılmasıyla sıcaklığın değişimine bağlı olarak halka şeklindeki kristallerin oluşumu sağlanabilir (Constant ve Ogden, 1996: 34; Shimbo, 2013a: 168).





İKİNCİ BÖLÜM
KRİSTALLEŞME, CAM SERAMİKLER, TİTANYUM VE ZİRKONYUM

2.1. KRİSTALLEŞME NEDİR?

Kristalleşme, sıvı faz durumundan, katı faz durumuna geçiş olup, çekirdeklenme ile birlikte aynı zamanda çekirdeklerin büyümesi aşamalarından oluşmaktadır. Atomlar, sıvı fazda düzen ve belirli bir sistem halinde bulunmazlar, fakat bazen atomlar belirli zamanlarda katı fazda uzay kafesine karşılık gelen konumlarda bulunabilmektedirler. Çekirdek ise kristallenmeyi başlatan en küçük oluşuma verilen isimdir. Atomlar malzeme içerisinde, potansiyel ve kinetik enerjiye sahiptirler. Atomların hareket hızı ile kinetik enerji ilişkili olup, tamamıyla sıcaklığın etkisine bağlıdır. Sıcaklığın artışı ile birlikte atomlar aktif hale, diğer bir ifade ile atomlar hareketli hale geçerler ve bu durumda kinetik enerjileri artmaktadır. Potansiyel enerji ise atomlar aralarındaki mesafeye bağlıdır. Atomlar arasındaki mesafe artıkça potansiyel enerjisi artar. Bir metalin, sıvı fazdan, katı faza geçiş yapabilmesi, eriyik fazdan kristalin faza geçiş yapabilmesi için çekirdek oluşumunun kesinlikle olması gerekmektedir.

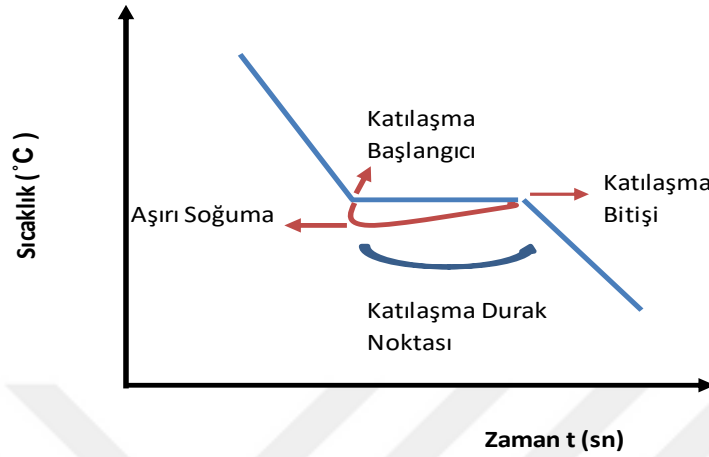
Eriyik halde bulunan metalin atomları, çekirdeğin etrafında toplanmaya, aynı zamanda ise çekirdeğin büyümesini başlatırlar. Bu durumda katılaşma bölgelerinin, ilk hali çekirdek tarafından yapılmış olur ve büyüyerek sıvı metalin tamamının katı hale geçişini sağlamış olacaktır. Tane veya kristal ismi verilen aynı yön ve düzen içerisinde bulunan katı metal adacıkları, eriğin farklı noktalarından yani çekirdeklerinden büyüyüp metalin tamamen kristalleşmesini sağlarlar.

2.2. KRİSTALLEŞME MEKANİZMASI

Katılaşma noktasındaki, katı ile sıvı fazların her ikisi aynı sıcaklıkta bir arada bulunur. Katılaşma noktasında sıvı ve katı halde bulunan atomların kinetik enerjileri aynı olmasına rağmen farklı potansiyel enerjiye sahiptirler. Katı faz içerisinde bulunan atomlar, sıvı faz içindeki atomlara göre birbirlerine daha yakındır. Bu durumda katılaşma esnasında açığa enerji çıkmaktadır. Katı faz ve sıvı faz arasında bulunan bu enerji farkına ergime ısısı veya gizli ısı denilmektedir. Fakat katı ve sıvı arasında bir yüzeyin oluşabilmesi için enerji gereklidir. Katılaşma noktasındaki saf metallerde ergime ısısı ile daha kararlı bir sınır oluşumuna yetecek miktarda bir enerji açığa çıkamaz. Bu sebeple kararlı bir çekirdek oluşumu için kesinlikle bir miktar aşırı soğuma gereklidir. Aşırı soğumadan sonra dışarıya verilen gizli ısı sıcaklığı tekrardan katılaşma

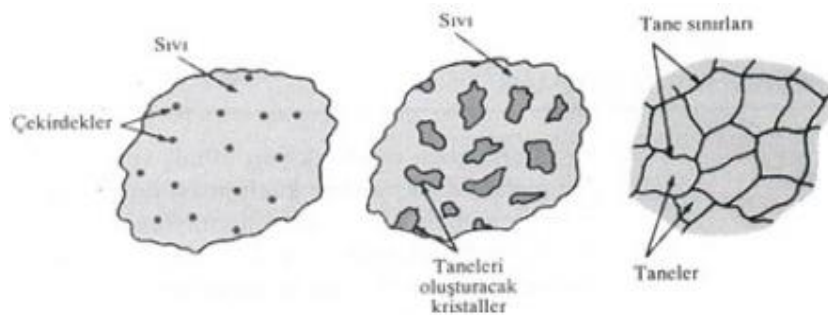
noktasına çıkarmaktadır. Kristalleşmenin sıcaklık ve zamana bağlı gelişimi Şekil 2.1’de verilmiştir.

Şekil 2.1: Kristalleşmenin sıcaklık ve zamana bağlı gelişimi



Sıvı halde bulunan metalin sıcaklığı, katılaşma noktasının altına düştüğünde, sıvı içerisinde farklı nokta ve konumlarda kararlı çekirdekler oluşur. Katılaşmış durumda olan çekirdekler kristalleşmeye merkezlik yapar, bu çekirdekler aynı zamanda kristallerin merkez noktalarını oluşturur. Soğumanın devam ettiği sürece daha fazla sayıda atom mevcut olan çekirdeklere bağlanır ya da kendileri yeni çekirdekler oluştururlar. Her çekirdek sıvı faz bulunan atomlardan çekerek kendi uzay kafesi içerisinde büyür. Kristal büyümesi üç boyutlu şekilde uzayda büyümeye devam eder ve atomlar belirli doğrultularda, genel olarak büyüme ekseninde birbirleri ile bağlanırlar. Tane sınırı ise kristallerin katılaştığında birbiriyle veya sıvı fazla temas ettiği bölgeye verilen tanımlamadır. Kristallerin sıvı faz içerisinde gelişimini gösteren büyüme davranışı Şekil 2.2’de verilmiştir.

Şekil 2.2: Kristal gelişimi



Kaynak: Gavgalı, M., 2019

2.3. ÇEKİRDEKLENME

Yayımla meydana gelen faz dönüşümleri, başka bir fazın içerisinde diğer bir fazın tomurcuklanıp büyümesi sonucu meydana gelir. Yeni oluşumu başlatan bu fazın özelliklerini kapsayan tomurcuk malzeme biliminde çekirdek olarak tanımlanmaktadır (İngilizce: nucleus), Çekirdeklenme ise çekirdeğin oluşma sürecine (İngilizce: nucleation) verilen isimdir.

Çekirdeklenme prosesinin işleyişinin, katı hal faz dönüşümleri ile değil de, bu prosesin daha iyi anlaşılabilmesi için katılaşma örneği üzerinden açıklanacaktır. Katılaşma olayında, atomların yayılımı ile diğer faz dönüşümleri gibi gerçekleşmektedir.

Kristallerin gelişmesi ise çekirdeklenme olarak tanımlanan bir prosesle meydana gelmektedir.

Bu sebeple sıvı fazın, katı faza dönüşümü de aynı kat hal dönüşümlerinde gerçekleştiği gibi, öncelikle katı fazın çekirdeklenmesi, daha sonra ise bu çekirdeklerin büyümesi sonucunda meydana gelir.

Katılaşma ile katı hal dönüşümünü birbirinden ayıran ana farklardan biri, faz dönüşümünden önce malzemenin kristal yapıda olmayıp, amorf yapıda olmasıdır.

2.3.1. Homojen Çekirdeklenme

Kristal gelişim sağlayacak olan çözünen moleküller, çözelti içerisinde bulunduğu zaman genellikle çözücü moleküller tarafından çevrelenmektedir. Saf halde olan ve katı halde bulunan bileşikler için durum, çözünen moleküller arasındaki çekim kuvvetini oluşturmaktadır. Çözünmüş olan moleküller genellikle birbirleri ile karşılaştıkları zaman, bir süre bir arada bulunacak, fakat bir süre sonra ise diğer kuvvetlerin etkisi ile tekrar birbirlerinden ayrılacaklardır.

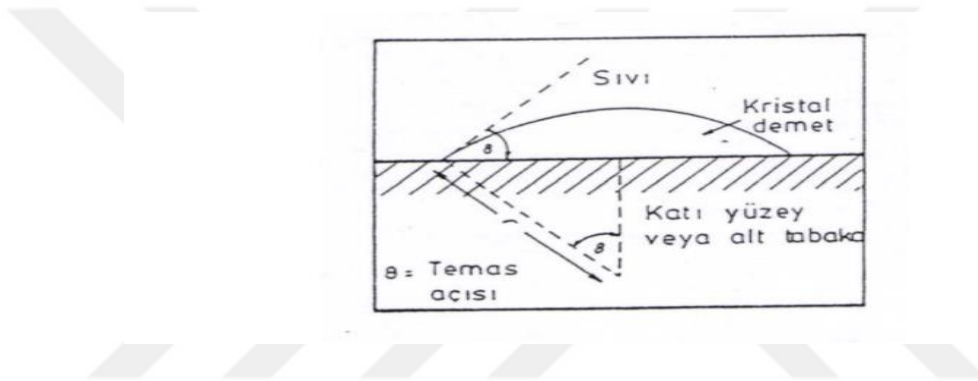
Homojen çekirdeklenme oluşabilmesi için, çekirdeklerin belirli bir kritik ebata ulaşmış olmaları gerekmektedir. Kritik ebat olarak tanımlanan hal ise, belirli sayıdaki çözünmüş moleküllerin bir arada bulunduğu durumdur. Bu durumda ise, prokristal diğer ifade ile ön kristal formu, çekirdeklenme merkezi durumuna gelmektedir. Gelişen bu protokristal, çözeltinin üzerinde yüzerken, diğer çözücü moleküller ile karşılaşır ve

mevcut olan çekim gücünün etkisi ile moleküllerin yapıya katılmasını sağlar. Böylelikle kristal büyümeye başlar.

Embriyo ise, çözünen moleküllerin meydana getirdikleri çekirdeklerin kritik boyutu aşmadığı durumlarda, oluşturdukları yapıya verilen isimdir. Oluşan embriyolar kararsız bir yapıya sahiptirler ve oluştuktan bir süre sonra tekrar çözünürler. Kritik boyuta ulaştıktan sonra embriyolar çekirdek haline geldiği zaman, serbest enerji artışı da maksimum değerine ulaşmış olur.

Bunu durumdan sonra çekirdeğin büyümesi aşaması süresince, serbest enerji artış miktarı düşmeye başlar. Katı yüzeyde kristal gelişimi Şekil 2.3’de gösterilmiştir.

Şekil 2.3: Katı alt tabaka üzerinde çekirdek oluşumu



2.3.2. Heterojen Çekirdeklenme

Heterojen çekirdeklenme prosesi, konsantrasyonun doyuma eriştiği ulaştığı bir çözeltide, kristallerin çok hızlı şekilde büyümelerinin sebebinin açıklamaktadır. Belirli bir hacimdeki çözünen molekül miktarlarının artması ile birlikte moleküllerin birbirleri ile karşılaşma ihtimalinin artmasını sağlar. Bu ihtimalin artması sonucunda büyüme hızlanır; çözeltinin ısıtılması ile birlikte molekül gruplarının birbirinden ayrılmalarında etken olacağı için büyümeyi yavaşlatır, bu olay istenmeyen bir durumdur (Britt, 2007).

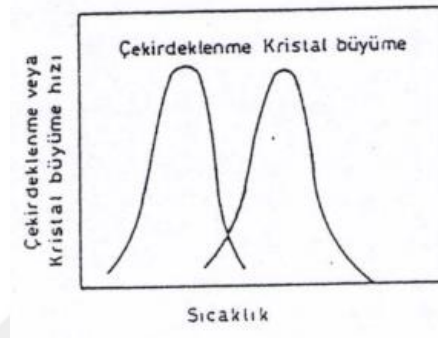
Çekirdeklenme ölçümleri tek ya da iki aşamalı ısıtma işlemleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir.

Yapılan ölçümler sonucu çizilen eğrilerde büyüme ve çekirdeklenme eğrileri, çakışma gösteriyorsa, tek bir ısıtma sıcaklığı partiküllerin çekirdeklenmesi ve büyümesi için kullanılabilir.

Çizilen eğrilerdeki çakışmalar az ise çekirdeklenme bir sıcaklıkta gerçekleştirilir ya da daha yüksek sıcaklığa çıkılarak çekirdeklerin istenilen boyuta ulaşması sağlanır.

Çekirdeklenme ile kristal büyüme hızlarının sıcaklık karşısındaki değişimlerini gösteren grafiği. Şekil 2.4’de verilmiştir (Britt, 2007).

Şekil 2.4: Çekirdeklenme ile Kristal Büyüme Hızının Sıcaklığa göre değişimleri



Kaynak; McMillan, P.W., 1979. Glass-Ceramics, Second Edition, Academic Press, London, New York, San Francisco.

2.4. CAMLARDA FAZ AYRIŞMASI

Cam yapıcı olan bazı sistemlerin ısı işlemleri sonucu, amorf yapıda olan iki faza ayrışma oluşabilir. Likidüs sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta oluşan faz ayrışması kararlı olarak tanımlanırken, yarı kararlı ya da sıvı – sıvı faz ayrışması tanımlaması ise likidüs sıcaklığının altında gerçekleşen faz ayrışması için kullanılmaktadır.

Camlarda oluşan amorf faz ayrışmasının, kristal çekirdeklenmesi ve büyümesi işlemleri ile ilişkili olduğu ispatlanmıştır. Bazı kompleks bileşimlerde meydana gelen faz ayrışması ile birlikte; hacimsel çekirdeklenme yüksek oranda olur ve dolayısıyla, ince taneli cam seramik oluşmaktadır.

Camlar meydana gelen faz ayrışmasını serbest enerji ve denge diyagramı diyagramları kullanarak açıklamak mümkün olabilmektedir.

2.5. CAM SERAMİK ÜRETİMİNİ İÇİN KULLANILAN ÇEKİRDEKLENDİRİCİLER VE BU ÇEKİRDEKLENDİRİCİLERİN ÖZELLİKLERİ

Cam seramiklerin üretimi için kullanılan çekirdeklendirici ya da kristalizasyon katalistlerinin, cam içerisinde partiküler halde, kolloidal boyutlarda homojen bir şekilde dağılım sağlaması istenmektedir. Bünyenin içerisinde dağılım gösteren homojen partiküller camların kontrollü kristalizasyon ısı işlemi esnasında çekirdeklenme merkezlerini meydana getirmektedir.

Çekirdeklendirici olarak metaller veya oksitler kullanılmaktadır. Metallerin (Cu, Au, Ag ve Pt grubu) renklendirici olarak kullanıldığı uygulamalar da mevcuttur.

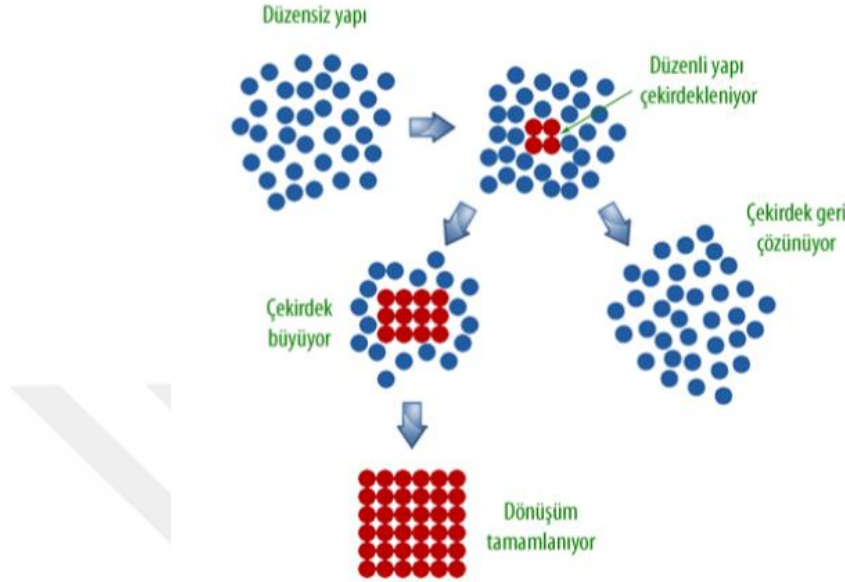
Çekirdeklendirici özelliğinde olan, P_2O_5 , TiO_2 ve ZrO_2 genel olarak kullanılan oksitlerdir. Çekirdeklendirici olan bu oksitlerin etkileri katı halde faz ayrışmasına etkili olmalarıdır. Cam yapısı içerisindeki bu oksitler çözünmüş durumda bulunurlar ve faz ayrışması sırasında oksit bileşiği oluşturarak çekirdeklenme merkezlerinin meydana gelmelerini sağlarlar.

$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (MAS) sisteminde, kordierit esaslı cam-seramiklerde çekirdeklenme katalisti görevinde TiO_2 veya ZrO_2 kullanılabilir. Cam seramik üretiminde kullanılan çekirdeklendiriciler de bulunması gereken önemli özellikler aşağıda belirtilmiştir;

- Çekirdeklendirici ve çekirdek arasındaki çekim kuvvetinin ara yüzey boyunca güçlü olması,
- İyon veya Atomların düşük sıcaklıklarda difüze olabilmesi,
- Cam oluşum sıcaklığında rahatlıkla eriyebilmeleri,
- Çekirdeklenmenin oluşması için gerekli olan enerjinin, homojen çekirdeklenme durumundan daha da düşük olmasıdır.

Ergiyik çözelti içerisinde kristal gelişiminin aşamalarını gösteren çekirdeklenme mekanizması Şekil 2.5’de verilmiştir.

Şekil 2.5: Ergiyik içinden çekirdeklenme mekanizması



Çekirdeklenme, düzensiz haldeki atomların katı haldeki konumlarına benzer şekilde bir araya gelmesiyle başlamaktadır. Atomların sıvı haldeki konum değişimleri yayılımla ve aynı zamanda atomların taşınımıyla (İng: convection) sağlanmaktadır.

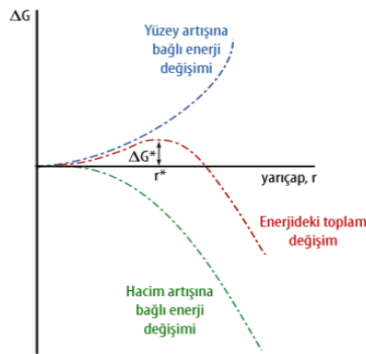
Meydana gelen bu ilk çekirdek, katılaşma sonunda oluşacak olan kristal yapının küçük bir modeli özelliğini taşımaktadır. Amorf yapıya göre dönüşüm sıcaklığı altında daha kararlı halde olan kristal yapı, aynı zamanda da daha “düşük enerjiye sahip” olduğu için, atomlar bu yeni konumlarında kalmak istemektedirler. Ancak atomların bu konumlarında kalabilmeleri için, yapının oluşmasıyla açığa çıkan fazladan enerjinin katı ve sıvı arasında oluşan yüzeyin enerjisini karşılayabilmesi gerekmektedir. Eğer faz dönüşümünden sonra açığa çıkan enerji, yüzey oluşumuna gereken enerjiyi karşılayabilirse, çekirdek kararlı bir halde büyümeye devam edebilir. Fakat açığa çıkan enerji, yüzey enerjisini karşılamak için yetersiz kalırsa, meydana gelen çekirdek tekrar sıvı içinde çözünür.

Oluşan çekirdeğin büyüklüğü, katı çekirdek oluştuğunda açığa çıkan enerjinin yüzey enerjisini için yeterli olup olmayacağı ile ilgilidir. Genel bir değerlendirme yapmak için çekirdeğin sahip olduğu şeklin küresel olduğunu düşünelim,

Bu çekirdek ne kadar küçük ise, yüzey alanının hacmine oranı o kadar yüksek olacağı için, oluşan yüzeyin ihtiyacını karşılayabilmek için açığa çıkan enerji yetersiz kalacaktır. Az miktarda atomun tesadüf sonunda bir araya gelmesiyle oluşan çekirdeklerin, bu sebepten dolayı ömürleri oldukça kısa oluyor. Eğer daha fazla miktarda atomun tesadüfen bir araya gelmesiyle birlikte çekirdek oluşturmuşsa, hacimdeki artışla orantılı olarak açığa çıkan enerji miktarı artacağı ve bu durumda yüzey alanı da hacmine oranla daha küçük olacağı için, açığa çıkan enerjinin oluşan yüzeyin ihtiyacını karşılayabilmesiyle çekirdeğin büyüme imkânı olabilmektedir.

Çekirdekleme esnasında her yeni atomun çekirdeğe eklenmesiyle çekirdeğin hem hacmi hem de yüzey alanı artış gösterecektir. Başka bir ifadeyle eklenen her yeni atom, çekirdeklenmeye bağlı olarak açığa çıkan veya ihtiyaç olan enerjide bir değişim meydana getirmektedir. Yeni atomların eklenmesiyle, yani çekirdeğin büyümesi sonucunda, bu enerjilerin nasıl değiştiği Şekil 2.5 'de gösterilmektedir. İlave olan her yeni atom, hem yüzey artışı sebebi ile kaynaklanan enerjiyi ihtiyacını, aynı zamanda katı kristalin oluşumuna bağlı olarak yani hacim artışı ile birlikte açığa çıkan enerjiyi arttırmaktadır. Hacimdeki artışına bağlı olarak enerjinin “açığa çıkması”, başka bir ifade ile salınması sebebiyle, Şekil 2.6'da enerjinin açığa çıkışını gösteren grafikte eksi değerlerle gösterilmektedir.

Şekil 2.6: Hacimdeki Artışına Bağlı Olarak Enerjinin “Açığa Çıkması”



Toplam enerji değişiminin eksi değerlere inmesi, çekirdeklenme meydana gelirken, yüzeyin ihtiyacı olan enerjinin, hacim artışına bağlı olarak açığa çıkan enerjinin sağlandığı gibi, bir miktarının yüzeyin ihtiyacı olan enerjiyi karşılamakta yetersiz kaldığını göstermektedir.

Şekil 2.6'da görüldüğü gibi toplam enerji değişimi (kırmızı çizgi) önce artış göstermekteyken, daha sonrasında ise en yüksek değere ulaşmış düşmeye başlamaktadır. Toplam enerji değişiminin bu tepe noktasından sonra düşmeye başlaması, bu noktadan sonra çekirdeğe eklenen her yeni atomun toplam enerjide bir miktar azalmaya sebep olacağını göstermektedir. Bu durumdan dolayı, tesadüfen oluşan ve aynı zamanda yarıçapı (r^*) ile gösterilen kritik yarıçap değerinin üstünde olan çekirdekler sıvı içinde büyümeye devam ederken, bu kritik yarıçap (r^*) değerinden daha küçük yarıçapa sahip olan çekirdekler ise sıvı içinde tekrar çözünmektedir.

Homojen çekirdeklenme (İng: Homogeneous nucleation) tanımlaması ise, çekirdeklenme sürecinde, oluşan fazın herhangi bir yüzeye ihtiyaç duymadan, ana fazın içinden doğması için kullanılmaktadır.

2.6. KATI HAL DÖNÜŞÜMLERİNDEKİ KRİSTAL BÜYÜMESİ

Çekirdeklenen yeni faz tomurcuğu, anafaz içerisinde belli bir boyutu geçtiği zaman, yani yarıçapı (r^*), kritik yarıçap değerini aştıktan sonra, tekrar çözünme ihtimali ortadan kalktığı için büyüme süreci başlamaktadır. Büyüme, en basit ifadeyle, ana fazı oluşturan atomların, anafazdan ayrılarak oluşan bu yeni faza eklenmeleri ile gerçekleşmektedir.

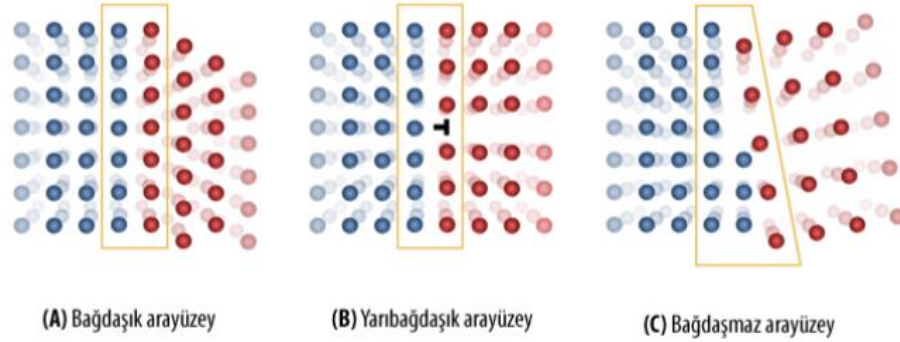
Çekirdeklenen yeni faz ile anafaz arasındaki ara yüzeyin yapısı, bir fazın ne kadar hızlı olarak büyüyeceğini önemli oranda etkilemektedir. İki katı faz arasındaki ara yüzey üç farklı şekilde olmaktadır. Bağdaşık ara yüzey (İngilizce: coherent interface) olarak tanımlanan ilk türde, sınır boyunca iki ayrı fazın atomları kesinlikle bir uyum içinde bir araya gelmektedirler.

Sınırın kusursuz olması sebebi ile atomların yayılımı dolaşabilecekleri boş konumları bulmaları oldukça güç olduğu için, hareket kabiliyetleri de bu tür ara yüzeylerde (İngilizce: mobility) oldukça kısıtlı olmaktadır.

Yarı bağdaşık ara yüzeyler; (İngilizce: semicoherent interface) içerdikleri kusurların faydası ile sınırdaki atomların, yani ara yüzeyin hareket kabiliyetinin daha yüksek olmasında etkilidirler. 3. Tür ara yüzey olan, bağdaşmaz ara yüzeyler (İngilizce: incoherent interface) de ise iki fazın yapısı arasında büyük bir uyumsuzluk bulunmaktadır ve atomların sınır boyunca kolaylıkla dolaşabilmeleri sebebi ile bu ara

yüzeylerin hareket kabiliyetleri oldukça yüksek olmaktadır. İki faz arası arayüzey gelişimleri Şekil 2.7’de verilmiştir.

Şekil 2.7: İki Katı Faz Arasındaki Arayüzeyler



Bir ara yüzeydeki atom diziliminin ne kadar uyumlu olduğu, yalnızca bu iki kristal yapı arasındaki fark tarafından değil, aynı zamanda da ara yüzeyin eğrilik derecesi (İngilizce: curvature) tarafından belirlenmektedir. Örneğin, düzlemsel bir ara yüzey bağdaşık bir yapıya sahip olmasına rağmen, bir miktar eğim ara yüzeyde ortaya çıktığı zaman, sınırın iki tarafındaki uyumun belli bir miktar bozulduğunu ve ara yüzeyin bağdaşmaz özellik kazandığını gözlemlenebilir. Bu durumda, bir ara yüzeyin eğimli ya da düzlemsel yapı sergilemesi sebebi ile farklı hareket kabiliyetine sahip olabileceği, dolayısıyla da büyüme hızlarında farklılık olacağı anlamına gelmektedir.

Bu duruma bir örnek olarak, kenar yüzeylerinde eğime sahip, disk şeklindeki bir çökeltiyi (İngilizce: precipitate) incelendiğinde, bu çökeltinin alt ve üst düzlemsel yüzeylerinin, çökeltinin içinde büyüdüğü ana fazla bağdaşık olduğunu düşünerek çökeltinin eğimli kenar yüzeylerinin olması ve buna bağlı olarak bağdaşmaz bir ara yüzey yapısına sahip olması sebebiyle, bu iki yüzeyin hareket kabiliyetleri farklı olmaktadır. Dolayısıyla, büyüme esnasında zaman ilerledikçe, kenar ara yüzeyinin hareket kabiliyetinin yüksek olması sebebi ile düzlemsel ara yüzeylere nazaran hareketini çok daha hızlı olduğu gözlenmektedir. Bu sebeple çökelti büyümesini tamamladığı zaman, kenar doğrultusunda genişlemiş, ince şekilde bir disk görüntüsünü almaktadır.

2.7. CAM-SERAMİKLER

Cam-seramik malzemeler, özel bileşime sahip camların, çekirdeklenme ve kristallerin büyümesi` sürecinin kontrollü şekilde yönetilmesi ile üretilen, içinde kalıntı cam ve kristal fazı bulunduran malzemelerdir.

İç yapılarında boşluklar, mikro çatlaklar ve porozite barındırmayan cam seramik malzemelere uygulanan ısıtıl işleminden sonra, ısıtıl işlem süresi-sıcaklığı ve cam kompozisyonuna bağlı olarak kalıntı cam faz bulunmaktadır.

Genel olarak kullanılan çekirdeklendiriciler TiO_2 ve ZrO_2 'dir. Fakat P_2O_5 , Pt grubu ve floridler de kullanılmaktadır. TiO_2 'nin ağırlıkça %4-12 oranlarında kullanımı tercih edilir. ZrO_2 ise çoğu silikat eriyiklerinde ağırlıkça %4-5 olan çözünürlük limitlerine yakın konsantrasyonlardadır. Bazı durumlarda da istenen özellikleri sağlamak için TiO_2 ve ZrO_2 bir arada kullanılabilir. Bu proses esnasında genellikle camın tamamı kristalleşir, bazen bir miktarda cam fazı da kalabilir. Camsı yapıdaki saydamlığın kaybolarak malzemenin opak hal alması, cam-seramiklerde kristal yapıya geçişin bir göstergesidir (Stnard 1986, Öcal 1992; Garcia-Ten vd., 2000; Kingery vd., 1975).

Kristalleşmenin homojen yapıdaki cam fazından kaynaklanıyor olması sebebi ile, cam-seramikler, geleneksel seramiklerden ayrılmaktadır. Seramiklerde her ne kadar katı hal reaksiyonları sonucuyla yeni kristal çeşitleri meydana gelse de ya da bir kristalin faz yeni bir kristalin faza dönüşse de kristalin malzemenin çoğunluğu, daha üretim prosesinin en başında bünyenin içine girmiş olur (Öcal, 1992).

Kalıntı cam faz içinde meydana gelen kristal boyutlarının yeteri kadar küçük olması (1 μm ya da daha küçük kristaller) malzemelerin sertlik, tokluk, eğme mukavemeti, aşınma gibi mekanik özelliklerini geliştirmektedir. Aynı zamanda cam seramik yapısında %100 kristal yapıya sahip olmaması, kalıntı faz camın oluşması ve tane boyutunun küçüklüğü malzemenin yarı saydam olması gibi optik özelliklerini geliştirmiştir. Hem görünüş hem de mekaniksel özellikler açısından cam seramik yapısını geliştirmemize olanak sağlamıştır.

Cam seramiklerde istenilen tane boyutunda, düzenli bir kristal yapı elde edebilmek için, 1 cm^3 hacim içerisinde yaklaşık olarak 10^{12} - 10^{15} çekirdeğin olmasına ihtiyaç vardır. Kristallerin çekirdek üzerinde büyüme morfolojisi, dendritik, levha gibi değişik şekillerde olabilir (Chappell, 1991).

Kritik bir çekirdek yani kristalizasyon merkezi oluşturmak için yapılan işin formülü aşağıdaki formülde gösterildiği gibidir (Guloyan, 2006).

$$\Delta G_c = R \cdot B \cdot \sigma^3 (4.2) (\Delta T)^2$$

Bu formülde, σ ara yüz gerilimi, ΔT aşırı soğutma, R gaz sabiti ve B malzemenin fiziksel özelliklerine dayanan sabittir. Kritik çekirdeğin oluşmasındaki önemli etken denklemden de görüldüğü gibi kristal-cam sınırındaki ara yüz gerilimidir. Bu sebeple sürecin verimliliği ve cam-seramik malzemeden istenen özelliklerin sağlanabilmesi için kristalizasyon katalizörü ile ara yüz gerilimi kontrol edilebilir. Benzer durum camın opaklaştırılması içinde geçerlidir (Guloyan, 2006).

Gibbs serbest enerjisi, Çekirdeklenme teorisinin temelini oluşturmaktadır.

Termodinamik bir parametre olan Gibbs serbest enerjisi, entalpi (sistemin iç enerjisi) ve entropinin yani bulunan atom ya da moleküllerin düzensizlik derecesinin bir fonksiyonudur. Gibbs serbest enerjisi formülü aşağıda belirtildiği şekildedir.

Gibbs serbest enerjisi: G ,

Sistemin entalpisi: H

Sıcaklık: T (Kelvin)

Sistemin entropisi: S olarak ifade edilir.

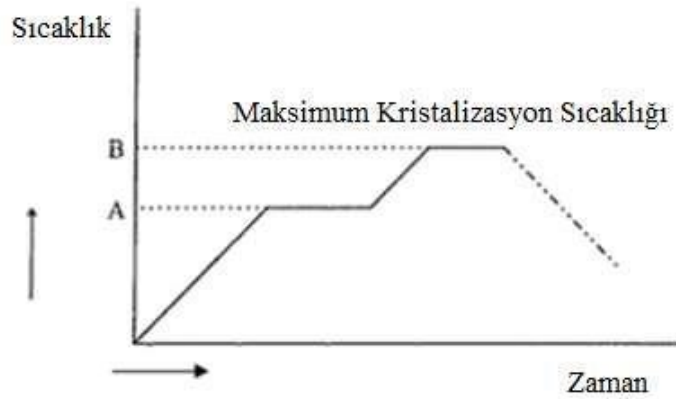
$$\text{Gibbs Serbest Enerjisi; } G = H - TS$$

Gibbs serbest enerjisi üzerinde, çekirdeklenme olayı ile meydana gelecek olan yeni faz çekirdeğinin yüzey enerjisinin ve hem hacim enerjisinin etkisi vardır.

2.7.1. Kontrollü Kristalizasyon

Cam-seramik üretim sürecinde, ısıtma işlem uygulamasının amacı, cam seramik izasyonunu gerçekleştirilerek, daha fazla kristal yapısına sahip hem cam özelliği taşıyan hem de seramik özelliğine sahip cam-seramik kompoziti elde edilmesidir. Eğme mukavemeti, sertlik, tokluk, aşınma geliştirilmek istenen en önemli özelliklerdir. Mukavemeti arttırmak ise, ince taneli ve farklı kristal boyutlarla elde edilen mikro yapı ile sağlanmaktadır. Bu amaç ile uygulanan ısıtma işlemin genel karakteri Şekil 2.8'de gösterilmiştir.

Şekil 2.8: Cam-Seramiklerin Isıl İşlemi



Çekirdeklenme aşamasında hedef, daha çok ve ince kristaller üretmektir ve bu da kontrollü kristalizasyon ile sağlanmaktadır. Isıl işlem süreci boyunca, camın yapısı, cam içerisinde çökelen kristal oranına bağlıdır. Kontrollü kristalizasyon, kalıntı cam fazının refrakterlik özelliğini geliştirmesinde önemli rol oynamaktadır. Isıl işlem sürecinde, en önemli parametreler, bekletilen sıcaklık ve süredir. Bu yüzden çok dikkatli bir şekilde süreç yönetilmelidir. Cam seramik yapı içerisindeki kristal ve cam faz yoğunluğu farkından dolayı, mikro çatlak ve kırılmalar meydana gelebilir. Bu yüzden ani bir şekilde ısıtma yapmaktan kaçınılmalıdır. Yavaş ısıtma ile, cam fazın akışkanlığından dolayı bu gerilmeler meydana gelmez .

Cam seramiklerin kristalizasyonu süreci, çekirdeklenme ve kristalizasyon olarak iki aşamadan meydana gelmektedir. Cam bileşimi ve istenilen özelliklere göre bekletilme süreleri değişkenlik göstermekte ve detaylı şekilde kontrol edilerek gerçekleştirilmelidir.

Kontrollü kristalizasyon aşamasında, ilk önce cam seramik numunesi çekirdeklenme sıcaklığına çıkarılır. Genelde 2-10 °C/dk ısıtma hızı uygulanır. İnce ve hassas cam numuneleri için, çatlak oluşmasını engellemek için 10 °C/dak. ısıtma hızı ile ısıtılır. Cam seramik malzemenin viskozitesinin 10^{11} - 10^{12} Poise olduğu aralıklar en verimli çekirdeklenme ısıl işleminin uygulandığı süreçtir. Optimum çekirdeklenme T_g değeri ise 50 °C üzeridir. Çekirdeklenme ısıl işlem sürecinde bekletilen süre 0,5-2 saat arasında değişkenlik göstermektedir, özel durumlarda 4-5 saatte uygulanabilir.

Çekirdeklenme ısı işlem sürecinden sonra, cam kontrollü bir şekilde yüksek sıcaklığa çıkarılıp, bekletilir. Bekletilme süresinde, kristal büyüme meydana gelir. Kristal büyüme ısı işlem sıcaklığı, cam seramik numunesinde çatlak ve distorsiyon oluşturmayacak, yüksek kristalizasyon verimi aldığımız sıcaklık seçilmelidir. Seçilen sıcaklık, kristal fazların çözündüğü sıcaklıktan 25-50 °C düşük olmalıdır (Britt, 2007),

2.8. TİTANYUM VE ZİRKONYUMUN KULLANIM ALANLARI VE ÖZELLİKLERİ

2.8.1. Titanyum

2.8.1.1. Titanyum Tanımı ve Özellikleri

- Titanyum, periyodik cetvelde 4-B grubunda yer almaktadır.
- Atom numarası 22,
- Atom ağırlığı 47,87 u
- Özgül ağırlığı 4,50 g/cm³
- Ergime noktası 1668°C,
- Kaynama noktası 3287°C, olan bir geçiş elementidir (Şekil 2.9).
- Çok sert, gümüş-beyaz renkli
- Elektriksel ve ısı iletkenliği demire oranla daha azdır.
- Kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı yüksektir.(www.mta.gov.tr, 2018).
- Litofil yani Oksijene karşı yüksek ilgisi olan bir elementtir.
- Doğadaki hali saf değildir. Çelik kadar sağlam olmasına rağmen çelikten %45 daha hafiftir (Woodruff, vd., 2017).
- Alüminyumdan iki katı dayanıklılığa sahip olup %60 daha ağır olan bir elementtir.

Şekil 2.9: Titanyumun Özellikleri

Atom Numarası	22	Atom ağırlığı	47,87
Kaynama noktası, °C	3287	Yükseltgenme basamakları	+4,+3,+2
Ergime Noktası, °C	1668	Sembolü	Ti
Yoğunluğu (g/cm ³)	4,50	Elektron dizilimi	[Ar]3d ² 4s ²
		Elementin adı	Titanyum

Kaynak : ITA 2011

Titanyum; çok sağlam, hafif ve aynı zamanda korozyona karşı yüksek dayanıklılık özellikleri ile ön plana çıkmaktadır. Alaşımları ise yüksek hızlı hava araçları için kullanılmaktadır. 1791 yılında İngiliz Minerolog ve Kimyacı William Gregor ve 1795 yılın da Alman kimyacı olan Martin Heinrich Klaproth tarafından bulunmuştur (Encyclopedia Britannica, 2018).

Kimyacı Martin Heinrich Klaproth tarafından Yunan mitolojisindeki Titan tanrı ırkına atfen isimlendirilmiştir.

Yerkabuğunda yaygın ve bol olarak bulunan 9. Sıradaki elementtir.

Kimyacı Matthew Hunter tarafından 1910 yılında Saf Titanyum elde edilmiştir. Saf Titanyum metalinin görünümü Şekil 2.10'da verilmiştir.

Şekil 2.10: Saf Titanyum Metalinin görünümü



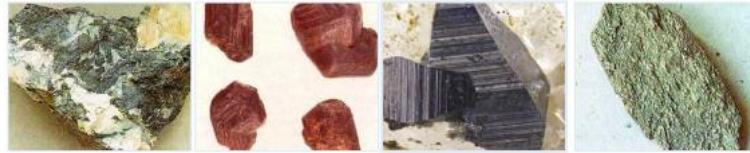
Kaynak: www.mta.gov.tr

2.8.1.2. Ekonomik Değeri Olan Önemli Titanyum Mineralleri

- İlmenit adını Rusya’da ilk keşfedildiği Ilmensky Dağları’ndan almıştır.
- Rutil adını Latince rutilusdan gelmekte olup, kırmızı anlamındadır.
- Anatas, Yunancada uzantı anlamındadır.
- Brokit ‘e ise Mineralog Henry James Brooke’un ismi verilmiştir.
- Aynı kimyasal kompozisyona sahip olmalarına rağmen Brokit, Anatas, Rutil, farklı kristal yapılara sahiptirler (USGS, 2017; Geoscience Australia, 2018; mindat.org, 2018).

Titanyum minerallerinin görünüm Şekil 2.11’de verilmiştir.

Şekil 2.11: İlmenit, Rutil, Anatas ve Brokit Mineralleri



Kaynak: www.mta.gov.tr

Titanyum minerallerinin kimyasal formülü ve fiziksel özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1: İlmenit, Rutil ve Anatas Mineralinin Özellikleri

ÖZELLİKLERİ	İLMENİT	RUTİL	ANATAS
Kimyasal Sembolü	FeTiO ₃	TiO ₂	TiO ₂
Rengi	Siyah /Gri	Kahverengimsi kırmızı	Sarı- kahve ve mavimsi
Sertliği (Mohs)	5//6	6//6,5	5,5//6
Yoğunluğu (g/cm ³)	4,7//4,8	4,23	3,84//4

Kaynak: Geoscience Australia, 2008

- Çok fazla titanyum minerali bulunmasıyla birlikte; ekonomik değeri olmayan ve daha az yaygın olarak kullanılan titanyum mineralleri aşağıda belirtildiği şekildedir;
- Psödobrokit (Fe₂TiO₅),

Tablo 2.2: Dünyadaki Bazı Yatakların Jeolojik Durumu ve Oluşum Formları

Yatak sınıfı	Yatak Tipi	Minerolojisi	Ekonomik Önem Derecesi	Yeri
Magmatik				
I-1	Masif anortozit	Hemo-ilmenit	1	Lac Tio, Quebec; Tellnes, Norveç
I-2	Anortozit-gabro	İlmenit,titanomanyetit	2	Sanford Lake district, Newyork
I-3	Katmanlı mufik geçişli	İlmenit,titanomanyetit	2	Magpie, Quebec; Panzhuia, Çin
I-4	Troktolit/ultramafik	İlmenit,titanomanyetit	3	Longnose, Minnesota
I-5	Albitik/metasomatize	Rutil	3	Kragero, Norveç; Roseland, Virginia
I-6	Alkali/metasomatize	Perovskite,brookit, rutil	3	Iron Hill, Colorado; Magnet Cove, Arkansas
I-7	Ayrışmış alkali kayalar	Anatas	2	Catalão, Salitre, and Tapira, Brezilya
I-8	Ayrışmış anortozitik kayalar	İlmenit, rutil	4	Roseland, Virginia
Metamorfik				
M-1	Eklojit içeren	Rutil	2	Engelbøllet, Norveç; Pampalado, İtalya
M-2	Anfibolit içeren	Rutil	3	Daixian, Çin
M-3	Yeşil şist içeren	Rutil	5	Dinning, Maryland
M-4	Anortozit ile kontak metasomatize	İlmenit, rutil	4	Roseland, Virginia
M-5	Metasomatize alüminyum-zengin şist	Rutil	5	Evergreen, Colorado
Hidrotermal				
I/M	Hidrotermal porfiri cevher yatakları	Rutil	3	Bingham, Utah; El Teniente, Şili
Sedimenter				
S-1	Fluvial	Rutil, ilmenit	1	Mogbwemo and Sherbo River, Sierra Leone
S-2	Plaj ve kıyı kumu	İlmenit, altere ilmenit, rutil, leucosene	1	Kuzey Stradbroke Adası, Doğu Avustralya; Richards Bay, Güney Afrika; Trail Ridge, Florida
S-3	Taşlaşmış paleo plajlar (fluvial/plaj)	İlmenit, altere ilmenit, rutil, leucosene	2	Bothaville, Güney Afrika
S-4	Ayrışmış sedimenter yataklar	Altere ilmenit, leucosene	1	Trail Ridge, Florida

*(1, halihazırda çok önemli; 2, yakın gelecekte muhtemelen çok önemli; 3, önem derecesi mümkün; 4, önem derecesi ilmi; 5, önem derecesi küçük.)

Kaynak: USG , 2017

- Tablo 2.2 verilerine göre Kanada, Norveç, Sierra Leone, Avustralya, Güney Afrika ve ABD’de bulunan yataklar hali hazırda “çok önemli ekonomik” yataklar olarak sınıflandırılmıştır.

2.8.3. Rezervler

2.8.3.1. Dünya Titanyum Rezervleri

Dünya üzerinde oluşan titanyum yataklarının rezervleri Tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2.3: Dünya Titanyum Rezervleri

Dünya Titanyum Rezervleri(x1.000 ton)					
İlmenit	Ülkeler	Rezervler	Rutil	Ülkeler	Rezervler
	ABD	2.000		Avustralya	29.000
	Avustralya	250.000		Hindistan	7.400
	Brezilya	43.000		Kenya	13.000
	Kanada	31.000		Mozambik	880
	Çin	220.000		Senegal	
	Hindistan	85.000		Sierra Leone	490
	Kenya	54.000		Güney Afrika	8.300
	Madagaskar	40.000		Ukrayna	2.500
	Mozambik	14.000		Diğer Ülkeler	400
	Norveç	37.000		Toplam(II)	62.000
	Senegal				
	Güney Afrika	63.000			
	Ukrayna	5.900			
	Vietnam	1.600			
	Diğer Ülkeler	26.000			
	Toplam(I)	870.000			
Dünya Titanyum Rezervleri Toplamı(I+II)=			932.000		

Kaynak: USG, 2018

- Dünyadaki Titanyum rezervleri, 870 milyon ton ilmenit, 62 milyon ton rutil olmak üzere toplam rezervi 932 milyon ton'dur (Tablo 2.3).
- Dünyadaki anatas, ilmenit, rutil kaynakları toplamı 2 milyar tondan fazladır. Dünya titanyum mineralleri tüketiminde, İlmenit %89'luk bir paya sahiptir.

2.8.3.2. Türkiye Titanyum Rezervleri

MTA Derleme raporları arşivlerinde, Türkiye'nin Titanyum rezervleri belirtilmiştir. Türkiye'de bulunan titanyum yataklarının rezervleri Tablo 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.4: Türkiye Titanyum Rezervleri

Yeri	Rezerv(Görünür)	Tenör ve Yatak Tipi
Sakarya-Karasu	161.348.413	%0,87-0,98 TiO ₂ , Plaser Yatak
Manisa-Alaşehir	5.131.969	%4,95 TiO ₂ , Primer Yatak

2.8.4. Kullanım Alanları

İlmenit ve rutil esaslı cevherlerin hemen hemen tamamı toksik olmayacak şekilde proses edilir. Kâğıt, tekstil, boya, mürekkep, plastik, deri, kozmetik, kauçuk ve seramik sektörlerinde kullanılır.

TiO₂ pigmenti yüksek beyazlık özelliğine sahip olmasından dolayı karbonat pigmentlerin yerini almıştır.

İlmenit yüksek fırın şarjlarında, rutil ise fiberglaslarda, kimyasallarda ve kaynak elektrot kaplamada kullanılır. Rutil aynı zamanda hava araçlarında kullanılan hafif, sağlam ve korozyona dayanıklı olan titanyum metali eldesinde de kullanılmaktadır. İnsan vücuduyla biyolojik uyumu nedeni ile diz ve kalça implantlarında kullanılmaktadır (Geoscience Australia, 2018). Türkiye'nin titanyum aramalarının değerlendirildiği bir çalışmada; titanyumun nikel ile yaptığı nitinol alaşımına atıf yapılarak havacılık, sağlık ve farklı endüstriyel alanlarda kullanımına, ayrıca kimyasal dayanıklılığın önemli olduğu asidik ortamlar, gıda endüstrisi, denizaltı üretimi gibi alanlarda yoğun kullanımına vurgu yapılmıştır.

Boya hammaddesinde TiO_2 pigmentinin etkinliği ve ikame alternatiflerinin ise çinko ve kurşun oksitler olduğu belirtilmiştir (Yaşar, 1993).

Titanyum dioksit yansıtıcı ve beyaz pigment özelliğinden dolayı renklerin zenginleştirilmesinde ve parlaklık sağlanmasında kullanılır. Ayrıca ultraviyole koruması sağlar. TiO_2 genel olarak, kozmetik ürünlerinde, boyalarda, mürekkeplerde, cilalarda, tekstil ürünlerinde, kâğıt, plastiklerde, kauçuk, güneş koruyucularında, deri ürünlerinde, yiyecekleri renklendirmede ve seramik sektöründe kullanılmaktadır. (Geoscience Australia, 2018).

Seramik sektöründe frit üretiminde titanyum yaygın olarak kullanılmaktadır, Titanyumlu frit ile seramik engop ve sırlarında kullanılan zirkon miktarının azaltılmasını sağlar, titanyum üretimi ülkemizde gerçekleşmediği için kullanılan tüm miktarın ithalatı yapılır. Genel olarak titanyum dioksinin büyük bir miktarı boya sektöründe kullanılmaktadır.

2.8.5. Titanyumun Sırlarda Kullanımı

2.8.5.1. Kristal Sırlar

Bu sırların çok güzel bir görünümleri vardır. Ancak, elde edilmeleri son derece g ve nazik bir işlem gerektirdiğinden, belki kaplama karolarının imalinde kullanılan rutilli sırlar dışında, endüstriyel alanda kullanılmaları oldukça güçtür. Bugüne değin yayınlanmış eserlerde kristal sırlardan sık sık söz edilir. Ama, çoğunlukla bu tip sırların pişirim ve soğuma evreleri üzerine pek az açıklık ve kesinlik getirilebilmiş, yeniden elde edilmeleri için yapılan çalışmalar çoğu kez başarısız kalmıştır. Kristal sırların, genelde çok yavaş soğutulması istenir. Seramik sektöründe kullanılan modern seramik fırınları kullanılarak yavaş soğutma yapılması çok kolay değildir. Kristal sırların elde edilmesi, genellikle, sırların yüksek ısılı bir maddeyle doyurularak pişirildikten sonra soğuma aşamasında kristalleşmeye bırakılması veya soğuma başlangıcında kalsiyum ya da çinko silikat kristallerin oluşumu için gerekli fırın atmosferinin oluşturulmasına bağlıdır. Birinci grupta, demir oksit (Aventrin sırları), bakır kromat, kurşun kromat, mangan oksit ve uranyum oksit (U_2O_8) ile doyurulmuş sırlar bulunmaktadır. Fakat, belirtilen sırlar gerçek kristal sırlar değildirler. Kristal sır ifadesi genel olarak, ergime esnasında kimyasal tepkime sonucu oluşturulan kristalleşmeyle meydana gelen sırlar için kullanılan bir tanımlamadır.

- Rutilli sırlar; Bir sırn içine rutil katıldığında, çözülen rutilin bir bölümü soğuma sırasında kristalleşirken, aynı zamanda kristallerin çevresinde rutil özgül renkli titanat dalgaları belirir. Kristal sırlarında en iyi görünüm, zengin kurşunlu sırlarla elde edilir. Çünkü, bu gibi sırlar kullanıldığında, esmer kahverengi kurşun titanat (PbO.TiO_2) dalgaları oluşur. Sır bileşiminde çinko oksit olduğundan da sarı renkli çinko titanat dalgaları elde edilir.

- Kristal sırların karakteristik görünimleri çok yüksek ısılarda yapılan pişirime karşı dayanıksızdır. Buna karşılık, kaplama karolarının yapım şekline çok iyi uyurlanırlar. Çünkü, bu çeşit seramik eşya üstünde kullanılan sırlar 1050°C dereceleri civarında pişirilir. Rutil çok ince olarak öğütüldüğünde, elde edilen kristallerin boyutları da küçük olur. Bir kristal sırnın yapımında, ilave edilen rutil miktarı genelde %8-9 arasındadır.

- Çok daha koyu tonlu renkte sırlar elde edilmek istendiğinde daha fazla miktarlarda (%12'ye kadar) bir rutil ilavesi yapılması gerekmektedir. Fakat, mayolika için kullanılan sırlara %5 kadar rutil ilave edilmesi yeterli olmaktadır. Bu miktarın daha aşağısındaki ilavelerle çok açık renkli bir sır elde edilir.

- Rutil, daha çok bir sırdaki öteki renklendiriciler ile birlikte kullanılır. Bu da kaplama karolarının, özellikle de iç mekanlardaki şöminelerin dekoratif görünümünün çeşitliliğini sağlar.

2.9. ZİRKONYUMUN ÖZELLİKLERİ

2.9.1. Tarihçesi

Zirkonyum; Farsça kökenli “altın gibi” anlamındaki “zargun” kelimesinden türetilen bir sözcük. 1789 yılında Alman kimyager Martin Heinrich Klapoth tarafından keşfedildi. İsveçli kimyager Jöns Jakob Berzelius ise 1824 yılında potasyum, zirkonyum ve florür karışımını ısıtarak izole etti. 1892 yılında Joseph Baddeley, Sri Lanka’da önemli zirkonyum minerali olan ve soyadından esinlenerek “baddeleyit” adı verilen minerali keşfetti. 1914 yılında saf zirkonyum olarak elde edildi. 1925 yılında Hollandalı kimyagerler Anton Eduard van Arkel ve Jan Hendrik de Boer tarafından uygulanan termal işlemlerle beyaz, yumuşak, dövülebilir zirkonyum tetraiyodid metali elde edildi.

2.9.2 Kimyasal Özellikleri

Zirkonyum, kimyasal simgesi “Zr” olan, element tablosunda 4-B grubunda yer alan, **geçiş metalidir**. Atom ağırlığı 91,224, Atom numarası 40,’tır. Erime noktası 1855 derece, kaynama derecesi ise 4409’dur. Grimsi beyaz bir metaldir. Isıya ve korozyona karşı son derece dayanıklıdır. Bakırdan sert fakat çelikten hafiftir. Yüzde 99 saf hali gevrektilir.

Hegzagonal bir kristal yapısı vardır. Havadaki azot ve oksijen ile etkileşememesi amacıyla döküm işlemleri için özel fırınlar kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda süper iletken özelliğine sahiptir. Bu nedenle zirkonyum-niobyum alaşımları mıknatıs yapımlarında kullanılmaktadır. Normal sıcaklıklarda zirkonyum reaktif değildir; yüksek sıcaklıklarda ise reaktif duruma gelir. Hava ve sıvıda oksitlenerek korozyona karşı direnç kazanır.

Saf zirkonyum doğada nadiren bulunmaktadır. Neredeyse bütün zirkonyum cevherleri hafniyum içermektedir. Zirkonyum bileşikleri dağınık halde oldukça fazladır. Bakır, kalay, kurşun, nikel ve çinko gibi metallerin toplamından çok daha fazla miktarda zirkonyum cevherinin bulunduğu tahmin edilmek düşünülmektedir.

2.9.3. Zirkonyumun Kullanım Alanları

Teknolojik gelişmelere bağlı olarak son dönemlerde zirkonyum ve bileşiklerinin kullanım alanı giderek artmaktadır. Zirkonyum tüketiminde yaklaşık olarak %95’i zirkon, zirkonyum oksit ve zirkonyum bileşikleridir. %5’lik kısım ise zirkonyum metali olarak kullanılmaktadır.

Zirkonyum, pompalar için korozyona dayanıklı metal olarak kullanılır. Nükleer reaktörler içinde önemli bir elementtir. Zirkonyum üretiminin %90’ı her yıl nükleer enerji endüstrisinde tüketilmektedir. Nükleer enerji için kullanılacak zirkonyumun hafniyumdan tamamen ayrıştırılması gerekmektedir. Hafniyum termal nötronları absorbe etmektedir. Bazı gazların uzaklaştırılması ya da birleştirilmesi için zirkonyumdan faydalanılmaktadır.

Seramik refrakter bileşiği, alaşım maddesi, olabilen zirkonyumun kullanıldığı bazı ürün ve alanlar, patlayıcılar, cerrahi uygulamalar, yapay ipek, flaş, mıknatıs, deodorantlar, losyonlar, ter önleyiciler, ateşe dayanıklı askeri malzemeler, lamba, takı ve mücevherler olarak belirtilebilir.

2.9.4. Zirkon ve Zirkonya Nedir?

Zirkon ve zirkonya kimyasal yapıları farklı mineral ve bileşiklerdir.

Zirkon, farklı formları olan zirkonyum bileşiği bir mineraldir. Farklı bir ifadeyle elementer haldeki zirkon metaline “**zirkonyum**” adı verilir. Tetragonal kristal sisteme sahiptir. Renksiz, gri, yeşil, kırmızı, sarı ve kahverengi tonlarında olabilir. Şeffaf, camsı ve parıltılıdır. Kum halde, öğütülmüş ya da mikronize boyutta toz olarak kullanılabilir.

2.9.5. Baddeleyitin Özellikleri

Zirkonyumun, doğadaki ekonomik değeri fazladır ve “baddeleyit” olarak tanımlanan mineralden sağlanmaktadır. Zirkonya, aynı zamanda zirkonyum oksit veya zirkonyum dioksit olarak da adlandırılmaktadır. Baddeleyit minerali, çok önemli zirkonyum bileşiğidir ve ateşe dayanıklıdır. 2700 derecede ergeyebilir, katı ve beyaz renklidir. Bu mineral Hafniyumda içerebilmektedir. %1 hafmiyum içeren zirkonyum bazı durumlarda saf olarak kabul edilmektedir.

2.9.6. Bulunduğu Yerler

Dünyada yıllık ortalama 1,5 milyon ton zirkonyum üretimi yapılmaktadır. Dünya zirkonyum ihtiyacının yaklaşık olarak yüzde 50’si Avustralya tarafından karşılanmaktadır. Güney Afrika %25, Çin ise %10 civarında dünya üretiminde pay sahibi. Yüzde 15’lik dilimi de ABD, Hindistan, Endonezya, Mozambik, Sri Lanka, Rusya, Brezilya gibi ülkelerde üretilmektedir.

Türkiye’deki sahil kumlarında konsantre halde zirkona rastlanmaktadır. Fakat henüz zirkon madenciliğinin ekonomik önemi yoktur. Bu sebeple Türkiye’de üretim yapılmıyor ve zirkon veya zirkonyum ihtiyacı ithalat aracılığı ile karşılanıyor. Türkiye’nin yıllık zirkonyum tüketim miktarı 2-3 bin ton civarındadır.

Endüstride hazırlanan sırt reçetelerinde örtücülük sağlaması sebebi ile yaygın kullanım bulan $ZrSiO_4$ yani öğütülmüş zirkonyum silikat, ZrO_2 , SnO , TiO_2 gibi daha yüksek maliyetli opaklaştırıcılara nazaran maliyeti daha düşük ve istenen teknik özelliklere sahiptir.

Genel opaklık sağlayıcıların arasında endüstriyel maliyeti en düşük seviyede bulunmasına rağmen sır reçetesi oluşumunda kullanılan hammaddeler içerisinde en yüksek maliyeti olandır. Bu özellikleriyle zirkon genelde %9-11 seviyelerinde vitrifiye sır reçeteleri için kullanılabilir. $R_2O-RO-(ZrO_2)-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ kristal sırlarda yer alan sıhhi tesisat gereçlerindeki sırların opaklığının sağlanması için kullanılan ve ilk etapta maliyeti arttıran ana hammadde; geleneksel vitrifiye opak sır reçetelerinde yaklaşık olarak $\%10 \pm 1$ oranlarında kullanımı ile $ZrSiO_4$ 'dür . Zirkonyum silikat kırınım indisinin ($n=1,92-1-96$) fazla olması sebebi ile opaklık şiddetini yükselterek sırnın daha beyaz görünmesinde etkilidir.[4]. Yüksek kırınım indisi etkisi ile sağlanan örtücülük, biraz koyu renk tonu olan ve literatürde yarı porselen olarak tanımlanan vitrifiye seramik bünyeyi örtebilmek için gerekmektedir. Zirkon diğer opaklık sağlayan ilavelere göre bir miktar düşük maliyeti olması ve sır yapısını oluşturan bütün hammaddelerin toplamında $\%10 \pm 1$ reçete oranında kullanımı olmasına rağmen endüstriyel vitrifiye sır maliyetinin yüksek oranını oluşturur.

Seramik karo üretimindeki kullanılan sırlarda düzgün yüzey yapısı, yüksek parlaklık ve beyazlık için temel olarak zirkon içerikli fritler kullanılmaktadır. Ancak zirkon içerikli fritlerin yüksek maliyetli olması sebebiyle maliyeti düşürmek için bu sırlar cam-seramik sırlarla karıştırılarak kullanılmaktadır (Karaveli vd., 2008). Yüksek maliyet ve rezervlerin hızla bir şekilde tükenmesi sebebi ile günümüzde kullanım miktarları azaltılmakta, aynı zamanda alternatif sır sistemleri sayesinde yapıdan tamamen uzaklaştırılma imkanları aranmaktadır (Pekkan, Karasu, 2009).

Kullanılan alternatif malzemeler zirkon fiyatlarındaki büyük artışlar çeşitli sektörlerdeki kullanıcıları alternatif ucuz malzeme arayışına itmiştir. Kullanıldığı yere ve miktara göre üreticiler farklı malzemeler geliştirerek maliyetlerini düşürmeye çalışmaktadırlar.

Döküm sanayinde, zirkon fiyatlarının çok artmasıyla birlikte boksit, alümina, kaolin, perlit, kromit kumu, olivin, profillit, silika kumu ve vermikülit zirkon yerine kullanılabilir. Titan dioksit ve kalay oksit emayeelerde aynı zamanda seramik sırlarında da opaklaştırıcı olarak zirkonyum oksit yerine kullanılabilir. Korozyon direnci gerektiren pek çok endüstriyel uygulamalarda paslanmaz çelik, tantalum ve titanyum zirkonyum yerine kullanılabilir.

Seramik sektöründe de zirkonun kullanıldığı birçok alan mevcut olup bu alanlarda maliyet azaltma çalışmaları kapsamında zirkon yerine çeşitli malzemeler denenmektedir.





ÜÇÜNCÜ BÖLÜM
MATERYAL VE METOD

Çalışmalarda kullanılan sırlar için gerekli hammaddeler Keramika firmasından temin edilmiştir.

Kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları Tablo 3.1’ de verilmiştir. Hazırlanan sır reçetelerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları ticari olması nedeni ile belirli oran aralıklarında verilmiştir.

Tablo 3.1: Kullanılan Hammaddelerin Kimyasal Değerleri

	% RO	% RO ₂	% R ₂ O ₃
Trs frit	7-8	55-65	14-16
Opak frit	6-7	65-80	8-10
Mat frit	33-43	45-55	18-20
Sırlık kaolen		40-50	30-40
Zirkon di oksit		80-100	
Titan di oksit		98-100	

Çalışmalarda kullanılan hammaddelerin Şekil 3.1’de Frit (a), TiO₂ (b), kaolen (c), Zirkon di oksit(d) hammaddelerinin ham olarak görüntüleri verilmiştir.

Şekil 3.1: Kullanılan Hammaddelerin Görüntüsü



(a) Frit



(b) TiO₂



(c) Kaolen



(d) Zirkon di oksit

RO₂ içeren kristallerin hızlı pişirimde çekirdeklenme etkisinin incelenmesi amacı ile mat ve transparan (reaktif) olan sırlar ile çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmada etkin oksit olarak mevcut sırların içerisine ağırlıkça %0,5, 1, 3, 5, 7, 10 oranlarında TiO₂ ve ZrO₂ ilave edilerek çekirdeklenme etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın etkisinin de tespit edilebilmesi için 1050-1100 °C ve 1200-1250°C olmak üzere iki farklı pişirim sıcaklığı seçilmiştir. Mat sır çalışmaları 1050-1100 °C, reaktif transparan sır çalışmaları ise 1200-1250 °C derecede fırınlanmıştır. Çalışmalarda uygulanan aşamalar sırasıyla Şekil 3.2’de verilmiştir.

Şekil 3.2: Standart Sırlar ve RO₂ İçeren Seramik Sırların Proses Şeması



Kaynak: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.001>;
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.108>

Öğütülen sulu sır karışımı, elek ve mıknatıstan geçirme işlemine tabi tutulmuştur. Mat ve Reaktif transparan sır kompozisyonları için standart sır numuneleri hazırlanmıştır.

Jet değirmenlerde hazırlanan sırların yoğunluklarını ölçmek için 100 cc Piknometre ve Precisa marka hassas terazi kullanılmıştır. Hazırlanan sırların istenen aplikasyon değerlerinde olması önemlidir. Bunun için sırların akışlarını tespit etmek amacı ile Ford kap viskozimetre kullanılarak akış değerleri kontrol edilmiştir. Yoğunluk

ve akış değerleri kontrol edildikten sonra test sırları, bisküvi ürün üzerine daldırma yöntemi ile sırlanmıştır.

3.1. RO₂ İLAVELİ SIRLARIN HAZIRLANMASI

Mat ve reaktif transparan sır formülasyonlarına ağırlıkça %0.5- 1- 3 -5 -7 ve 10 oranlarında TiO₂ ilavesi yapılarak sırlar hazırlanmıştır. Aynı işlemler %0.5- 1 – 3 – 5- 7 ve 10 oranlarında ZrO₂ ilaveli sırlar içinde yapılmıştır. Sırlar jet değirmenlerde öğütülerek homojen hale getirilmiştir. Hazırlanan deneme sırlar için daldırma yöntemi kullanılarak seramik bisküvi üzerine sırlama uygulaması uygulanmıştır.

3.2. PİŞİRME

Sırlaması yapılan ürünler, hızlı pişirim Riedhammer marka Roller fırınlarında, mat sır reçeteleri 1050-1100 °C’ de, reaktif transparan sırlar ise 1200-1250 °C’de, oksidatif fırın atmosferinde 120-130 dakika süre ile pişirilmiştir. Pişirim yapılan fırının iç görüntüsü Şekil 3.3’de verilmiştir.

Şekil 3.3: Pişirim Yapılan Roller Fırın Görüntüsü



Reaktif transparan sır ile ilgili yapılan çalışmalar, mat sıra göre daha yüksek derece olan 1150- 1200 °C de 2 saat süre ile Roller fırınlarda hızlı pişirim olarak gerçekleşmiştir.

Test sırlarından ve referans sırlardan akış potası için numuneler hazırlanmıştır. 45 derecelik bisküvi potaya sırlar Carboxy methyl cellulose (CMC) ile hazırlanmış sır

ile yapıştırılmıştır. Sırın sıcaklığa bağlı gelişimini incelemek için akış potaları roller fırında pişirilmiştir. Sırların ergime davranışları incelenmiştir.

3.3. SIRLI NUMUNELERİN KARAKTERİZASYONU

3.3.1. Renk Ölçümü (CIE L^*a^*b değerleri)

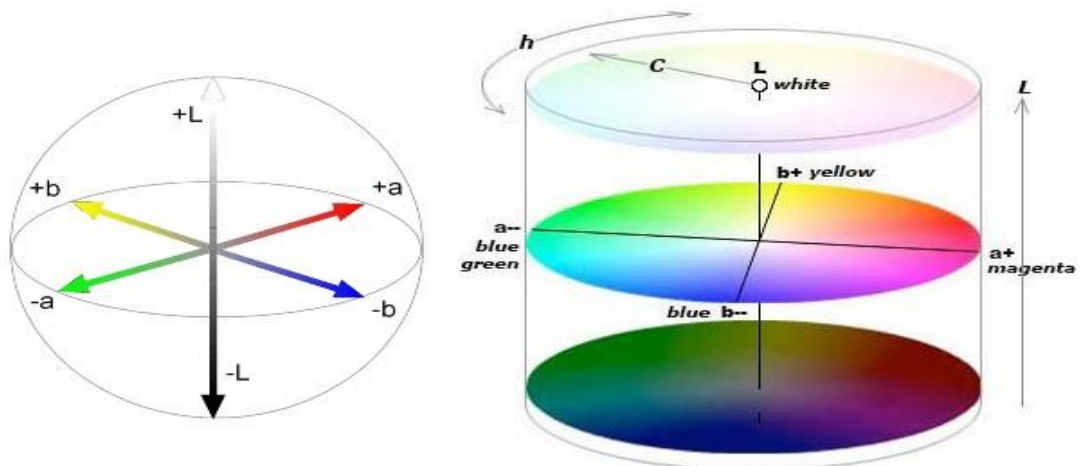
Sır renginin sayısal değerlerinin belirlenebilmesi için L^*a^*b değerleri, **X-rite** marka spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür. Renk ölçümü yapılan spektrofotometrenin görünümü Şekil 3.4’de verilmiştir. Standart numune ile ZrO_2 ve TiO_2 ilaveli numuneler arasındaki renk değerlerinin karşılaştırması yapılmıştır.

Şekil 3.4: Spektrofotometre Cihazının Görünümü



L^*a^*b ölçümlerinde, L^* değeri arttıkça beyazlık, azaldıkça ise siyahlık artmaktadır; a^* değeri arttıkça kırmızılık, azaldıkça yeşillik artar; b^* değeri ise sarılık ve mavilik oranını verir, b^* değeri arttığında sarı, azaldığında ise mavi renk artmaktadır. L^*a^*b değerlerinin renk tablasında dağılımı Şekil 3.5’de verilmiştir.

Şekil 3.5: L^*a^*b Dağılımını Gösteren Renk Tablası



Referans örneğin ve artan oranlardaki Zirkon di oksit, TiO_2 katkılı sırların fiziksel özelliklerinin belirlenmesi ve karşılaştırma yapılması için nihai su emme, harkort testleri yapılmıştır.

RO_2 katkılı sır numunelerinin mikro yapılarının incelenmesi amacıyla **SEM** analizi yapılmıştır. SEM analizleri Dumlupınar Üniversitesi İleri Teknoloji Merkezindeki Edax Team Marka Taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

3.3.2. X – Işınları Kırınım (XRD) Cihazı

X-Işınları Kırınımı, maddenin iç yapısının X-Işınları ile incelenmesinde, kristal yapının tespit edilmesinde, kristalitlerin tane boyu belirlenmesinde, polikristallerin kantitatif ve kalitatif analizlerinde, yaygın olarak kullanılan bir metottur.

Tez çalışması kapsamında hazırlanan sırların, DPÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği laboratuvarında bulunan Rigaku Miniflex marka XRD ile analizleri yapılmıştır.

3.3.3. Mikrosertlik Ölçümü

Test sırları üzerinde hassas mikrosertlik değerlerinin ölçümleri yapılmıştır. Vickers test yöntemine uygun 10 – 1000 g arasında değişiklik gösteren test yükleri uygulanmıştır. DPÜ İLTEM laboratuvarlarında bulunan Mikrosertlik ölçüm cihazı Duroline –M Marka cihaz kullanılmıştır. CCD kamera ile fotoğraf aynı zamanda video görüntüsü alabilmek için standart kamera çıkışı bulunmaktadır. Mikrosertlik ölçüm cihazı görüntüsü Şekil 3.6’da verilmiştir.

Şekil 3.6: Mikrosertlik Ölçüm Cihazı Görüntüsü



3.3.4. Parlaklık Ölçüm Cihazı (Glossmetre)

Gloss (parlaklık), tamamen geçirgen olmayan bir yüzeyin, ışığı aynamsı doğrultuda yansıtmasının optik değeri olarak tanımlanmaktadır. Glossmetre farklı malzemeler üzerinde parlaklık seviyesini ölçmek için kullanılır. Glossmetre, parlaklık ölçüm işlemi sırasındaki yayılan ışık yansımalarını kaydeder. Farklı açılarda ölçüm yapılabilir. Numunelerin 20- 60- 85 derece olarak parlaklıkları ölçülmüştür.

Ürünlerin parlaklıklarını ölçmek için 3nh marka Glossmetre cihazı kullanılmıştır. Ölçü birimi Gloss Unit (GU) olarak tanımlanmaktadır. Parlaklık ölçümünde kullanılan cihazın görüntüsü Şekil 3.7’de verilmiştir.

Şekil 3.7: Glossmetre Parlaklık Ölçüm Cihazı



3.3.5. Nihai Porozite (Su emme) Testi

Su emme testinin yapılma amacı, sırlı ürünlerin pişme sıcaklığındaki gözenekli yapısını, teknik özelliklerini karşılaştırmaya ve tespit etmeye yardımcı olmasıdır. Nihai su emme testi, sırlı ürünlerdeki toplam gözenek miktarının belirlenmesi için uygulanmıştır.

Nihai su emme testi için sırlı ürün test numuneleri hazırlanmıştır. Sırlı ürünlerin ilk tartımları Precisa marka terazide yapılmıştır. İlk tartımları yapılan ürünler su emme kazanına yerleştirilmiştir. Test numunelerin üzerini tamamen kaplayacak şekilde su doldurularak ısıtmaya başlanmıştır. Su kaynamaya başladıktan sonra 1 saat daha kaynatma işlemine devam edilmiştir. Kaynama işlemi tamamlandıktan sonra, işlem sonlandırılmış ve su emme kazanı oda sıcaklığında soğutulması için bekletilmiştir. Daha sonra çalışılan numuneler suyun içerisinden çıkartılmıştır. Sırlı numuneler üzerindeki su, bez yardımı ile alınmış, ürünlerin son tartımları yapılmıştır. Nihai su emme yüzdesi aşağıda belirtilen formül ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ su emme} = \frac{(\text{son ağırlık} - \text{ilk ağırlık})}{\text{ilk ağırlık}} \times 100$$

3.3.6. Harkort Testi

Harkort testi; numunelerin ısıl dayanımlarını belirlemek ve seramik bünye ile yüzeye uygulanan sır arasındaki uyumu tespit etmek amacıyla uygulanmaktadır.

Test numuneleri, laboratuvarında NUVE FN-500 marka etüvde 150°C sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. 150 °C 'de 1 saat bekleyen ürünler yaklaşık 20°C'de ki suyun içine atılmıştır. Test numunelerinde çatlak oluşup oluşmadığı göz ile kontrol edilmiştir. Çatlak gözlenmeyen ürünler bir sonraki dereceye geçirilmiş ve test tekrarlanmıştır. Bu işlemler 160 ° C, 180 ° C, 200 ° C sıcaklıklarda bir saat sabit süre ile kademeli artırılarak tekrarlanmıştır.

3.3.7. Sır Akış Testi

Referans sırların ve numune sırların viskozitelerinin tespit edilebilmesi amacı ile standart sırlar ve deneme sırlar aynı miktarlarda (1.6 gr) olacak şekilde 45°'lik bir açısı olan sır akış potasına yapıştırılmıştır. 1050- 1100 ° C sıcaklıkta sinterleşme sonucu, akış potasındaki sır akışları ve pişme renkleri kontrol edilmiştir. Sırların Roller fırında 120 dakika sürede sıcaklığın etkisi ile sır akış uzunlukları kumpas ile ölçülerek veriler kaydedilmiştir.

3.3.8. Viskozite Ölçümü

Jet değirmenlerde öğütülen sırların elek ve mıknatıstan geçirilmesi işleminden sonra Ford kap viskozimetre ile 1530 g/lt yoğunluktaki akışları kontrol edilmiştir.



DÖRDÜNCÜ BÖLÜM
SONUÇ VE TARTIŞMA

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

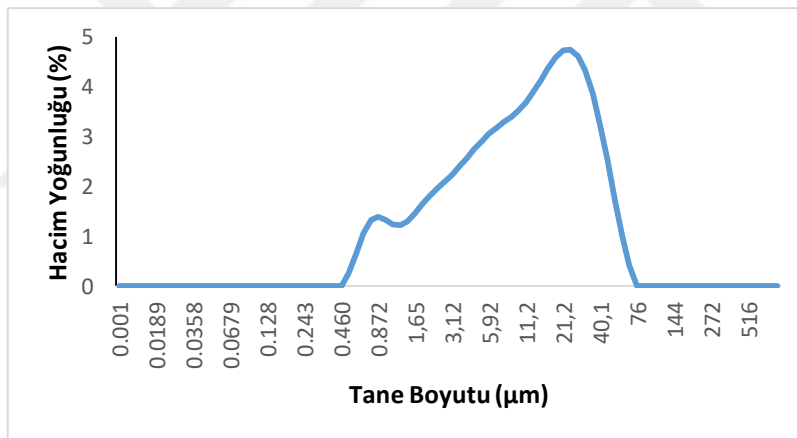
Mat sır ve reaktif transparan sır jet değirmenlerde öğütüldükten sonra tane boyut dağılımları belirlenmiştir. Mat sırın ağırlıkça tane boyut dağılımı oranı Şekil 4.1’de, elek altı ve elek üstü tane boyut dağılımını Şekil 4.2’de verilmiştir.

Mat sırın tane boyut dağılımında 0.4- 1.5 mikron aralığında ve 1.5- 60 mikron arasında yoğun tanelerin olduğu gözlenmiş, en büyük tane boyutunun 60 mikron olduğu belirlenmiştir.

Tane boyut dağılımında tanelerin %10’u 1.68 μm , %50 ’si 12 μm , %90 ’ı 38.8 μm boyutlarında dağılım gösterdiği tespit edilmiştir.

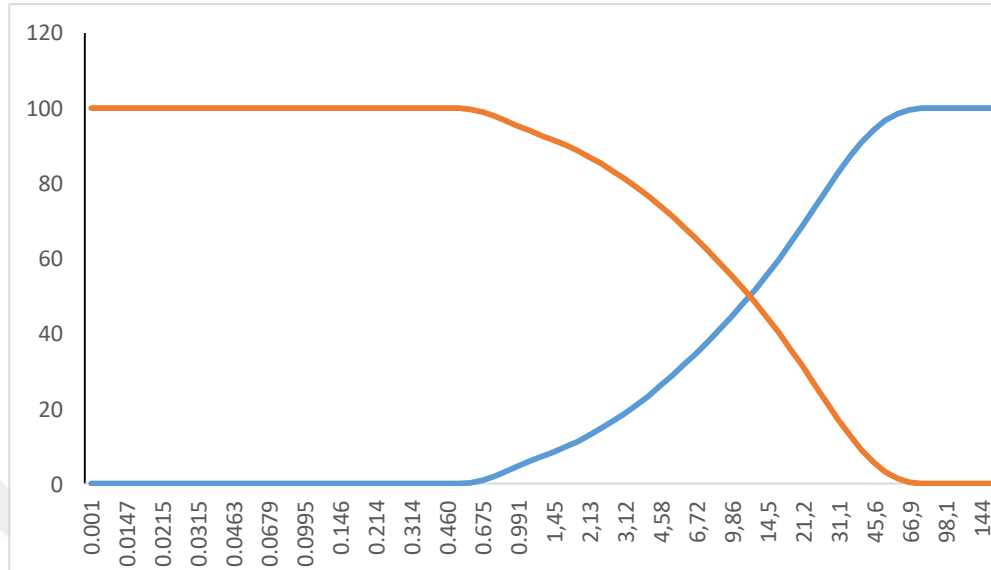
Hazırlanan mat sırın spesifik yüzey alanı 1282 m^2/kg olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.1: Mat Sır Tane Boyut Dağılımı



Mat sırın elek altı ve elek üstü tane boyut dağılımlarına bakıldığında tanelerin büyük çoğunluğu yaklaşık 60 mikron altı ve 0.6 mikron üzerinde olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.2). Mat sırın tane boyut dağılımının 0.6-60 mikron aralığında olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.2: Mat Sır Elek Altı ve Elek Üstü Tane Boyut Dağılımı

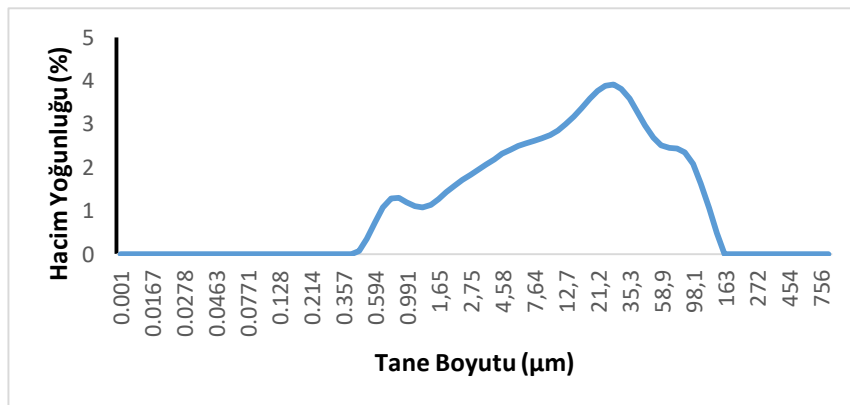


Reaktif Transparan sırın tane boyut dağılımı Şekil 4.3 ve elek altı ile elek üstü dağılımı Şekil 4.4 de verilmiştir.

Hazırlanan reaktif transparan sırın spesifik yüzey alanı: 1179 m²/kg bulunmuştur.

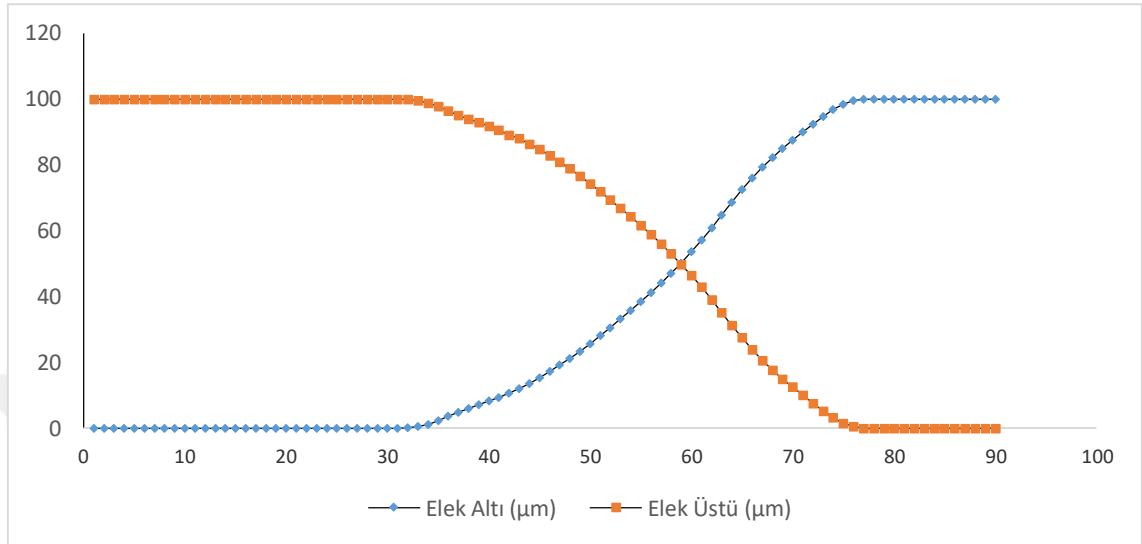
Reaktif transparan sırın %10'u 1.77 µm, %50'si 16.3 µm, %90'ı 76.2 µm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.3).

Şekil 4.3: Reaktif Transparan Sır Tane Boyut Dağılımı



Transparan sırda tanelerin tamamının 100 μm altında olduğu, en küçük tanelerin ise 100 μm ile 0.7 μm aralığında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.4).

Şekil 4.4: Reaktif Transparan Sır Elek Altı ve Elek Üstü Tane Boyut Dağılımı



Mat sır ve reaktif transparan sıran tane boyut dağılımlarının karşılaştırılması amacı ile tanelerin %10, 50 ve 90 oranının boyutları Tablo 9.1’de verilmiştir. Mat sıran daha ince taneli, Reaktif sırda ise iri tanelerin daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

Tanelerin %90’ı mat sırda 38,8 mikrometre olurken, transparan sırda yaklaşık 2 katı değer olan 76,2 mikrometredir. Tanelerin %10’unun boyutu birbirine yakındır. %50 oranında tanelerin mat sırda 12 μm olurken, reaktif sırda %36 daha fazla tane boyutuna sahiptir.

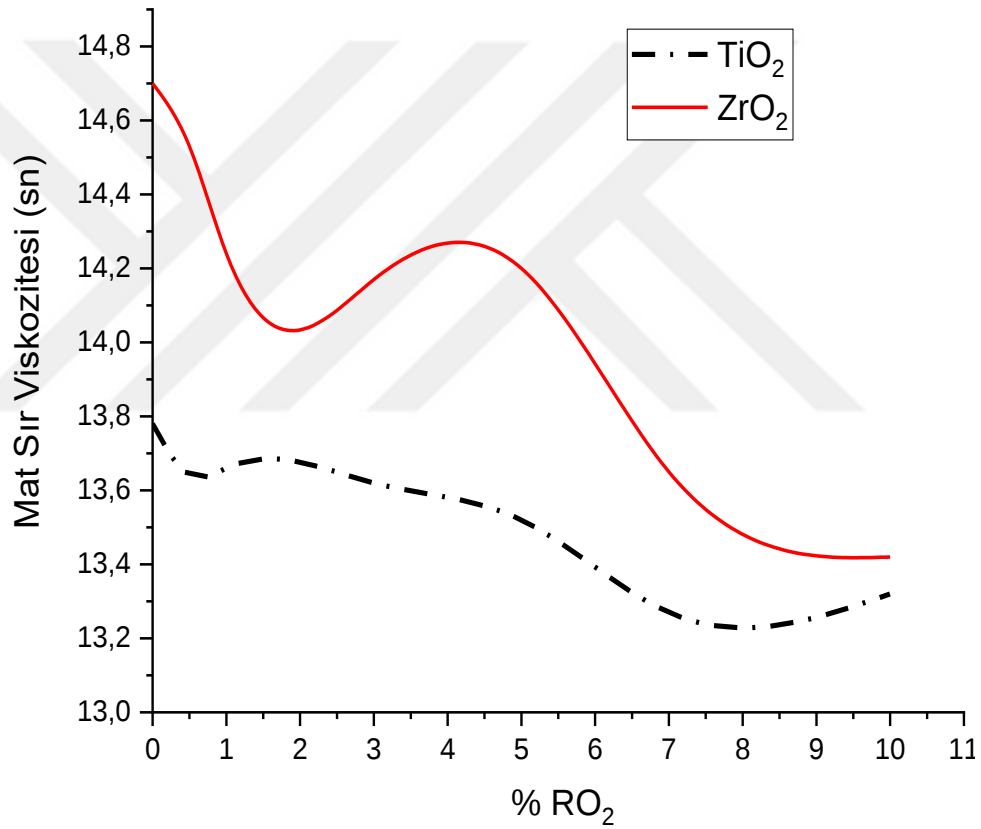
Mat sıran yüzey alanı 1282 m^2 / kg olur iken transparan sıran yüzey alanı 1179 m^2 / kg ’dır. Mat sıran yüzey alanı transparan sıra göre %8 oranında daha fazladır.

Tablo 4.1: Mat Sır ve Transparan Sıran Tane Boyut Dağılımı

	Mat Sır	Reaktif Transparan Sır
Spesifik Yüzey Alanı (m^2/kg)	1282	1179
D [10] μm	1,68	1,77
D [50] μm	12	16,3
D [90] μm	38,8	76,2

Mat sıra artan oranlarda ZrO_2 ve TiO_2 ilaveleriyle viskozite değişimleri Şekil 4.5'te verilmiştir. TiO_2 ve ZrO_2 'nin mat sır içerisinde katkılarıyla sıranın viskozitesi azalmıştır. En düşük viskozite değerlerine %7 TiO_2 ve %10 ZrO_2 katkılı örneklerde elde edilmiştir. %5 ZrO_2 ilavesinde ise %1 ve 3'e göre daha yüksek viskozite gözlenmiştir ancak bu orandan sonra viskozite düşmeye devam etmiştir. Referans sıranın viskozitesine en yakın %5 ZrO_2 içeren örnekler olmuştur. TiO_2 ve ZrO_2 'nin mat sırda viskozite üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir. ZrO_2 ve TiO_2 katkılı tüm reçetelerde, referans sıra göre viskozite daha düşüktür.

Şekil 4.5: Artan ZrO_2 ve TiO_2 İlave Oranlarına Göre Mat Sırın Viskozite Değerleri

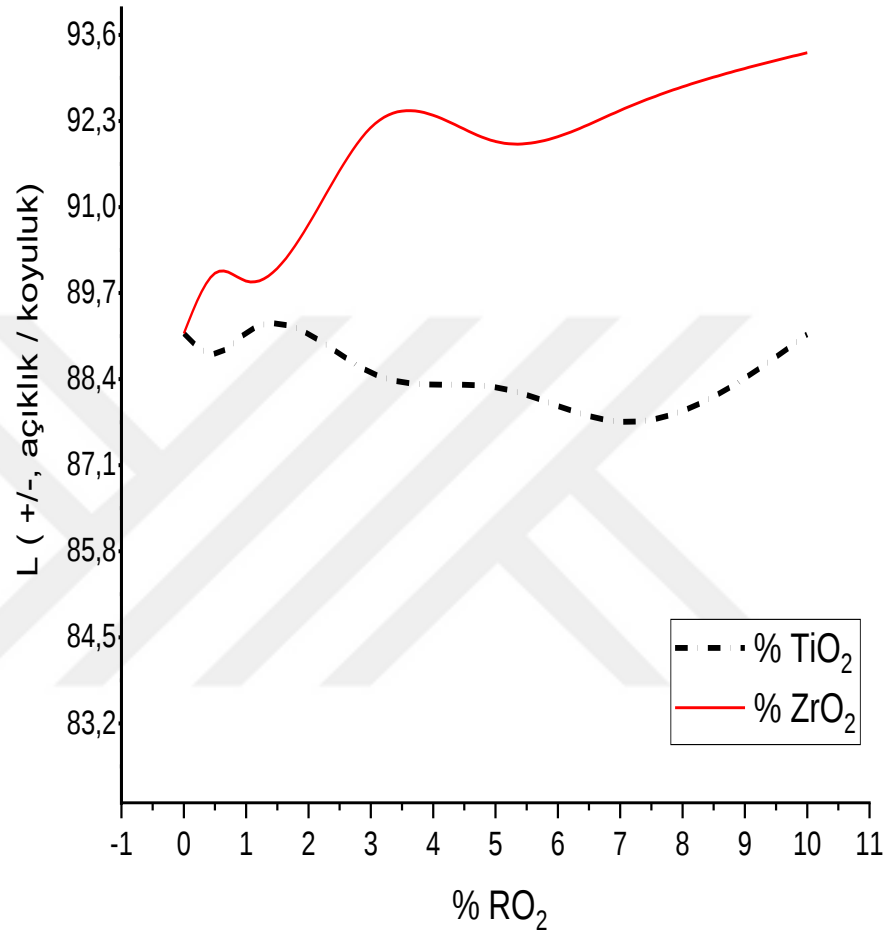


Mat sıra artan oranlarda ilave edilen TiO_2 ve ZrO_2 'un L^* (beyazlık) üzerine etkisi incelenmiştir. Mat sıranın TiO_2 ve ZrO_2 ilavesiyle beyazlık ve koyuluk değerlerini belirten L^* değerleri Şekil 4.6'da verilmiştir.

Titanyum ilavesi ile birlikte L^* değerlerinde azalma, Zirkonyum ilavesi ile birlikte L^* değerinde artış gözlenmiştir. En yüksek beyazlık değeri %10 ZrO_2 ilavesinde elde edilmiştir. En düşük beyazlık değeri ise %7 TiO_2 ilavesinde belirlenmiştir. %1-3-5 ve 7 olarak TiO_2 oranı arttıkça beyazlık değerinde azalma meydana gelmiştir.

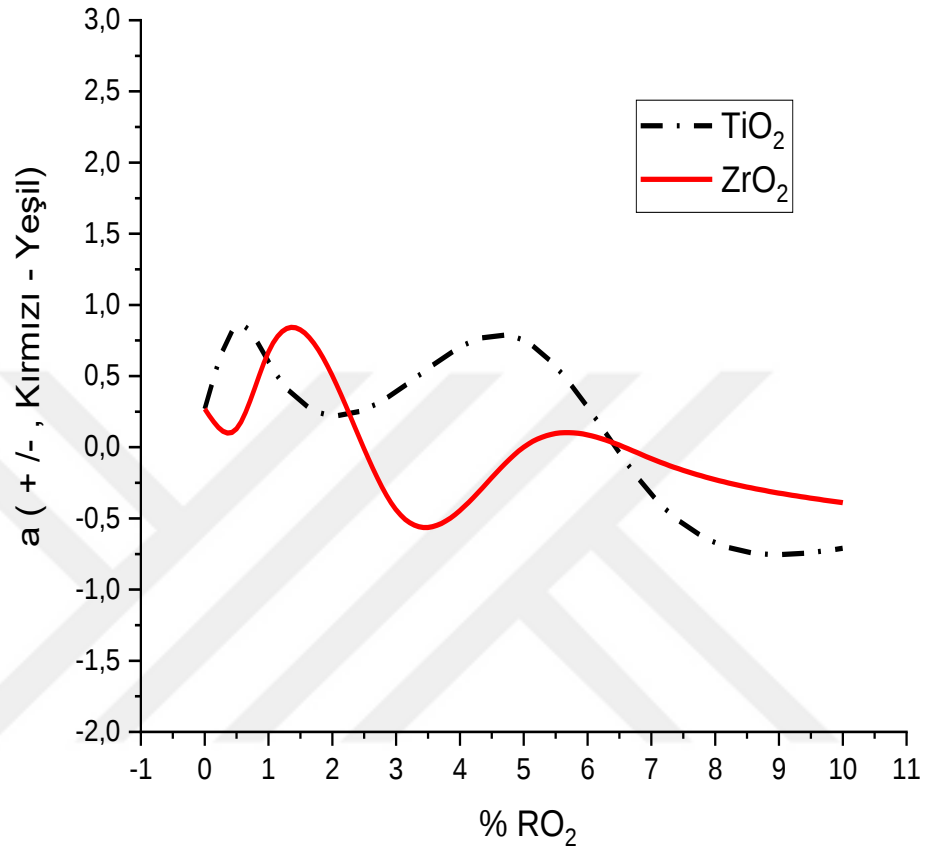
ZrO₂ ilaveli reçetelerde TiO₂ ilavelilere göre daha belirgin bir şekilde beyazlık değerinin arttığı belirlenmiştir. ZrO₂ ilavesinin tüm reçetelerinde, referans sıra göre beyazlık değeri artmıştır. TiO₂ ilavesi ile referans sıranın beyazlık değerini azaltmıştır.

Şekil 4.6: Artan ZrO₂ ve TiO₂ Oranlarına Göre Mat sıranın L* (Beyazlık) Değerleri



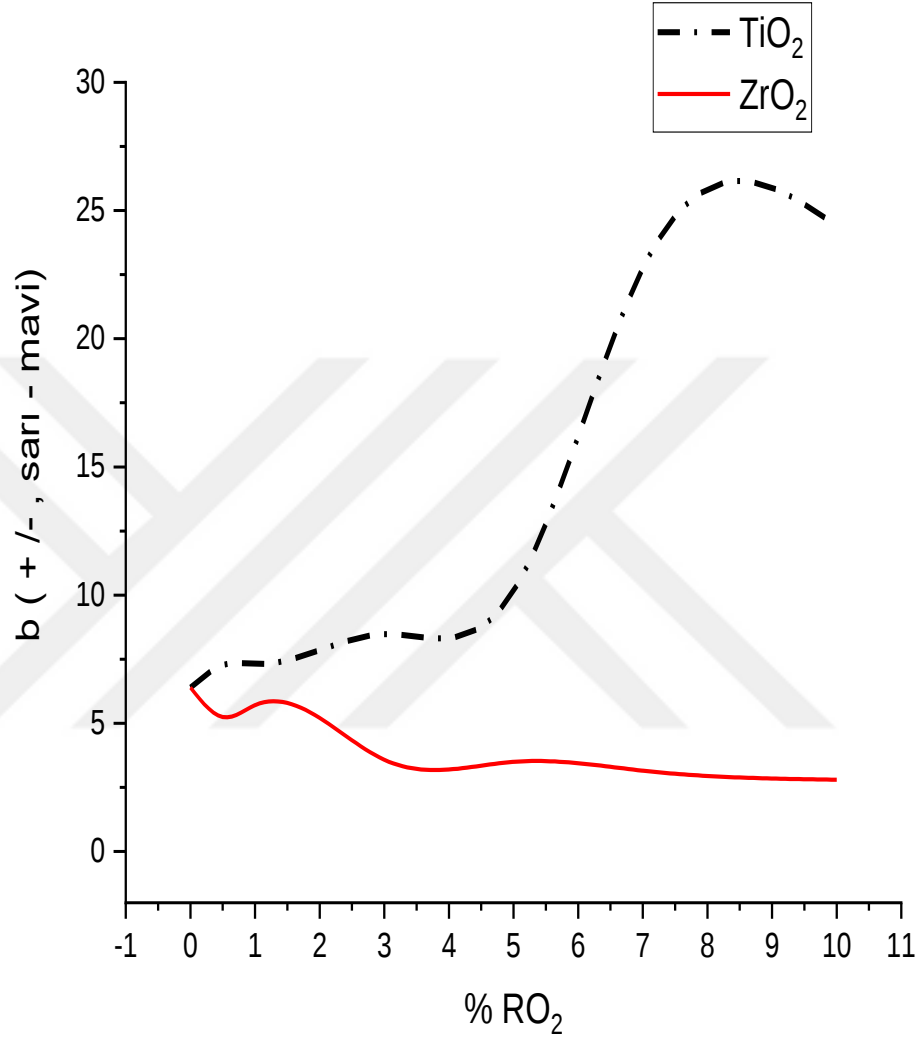
Mat sıra artan oranlarda ilave edilen ZrO₂ ve TiO₂ 'ye bağlı olarak a* değerlerinin değişimi Şekil 4.7'de verilmiştir. TiO₂ ve ZrO₂ ilavelerinin Mat sır a* değerlerinde birbirine göre ters şekilde etki ettiği gözlenmiştir. Aynı oranlarda kullanılan TiO₂ ve ZrO₂ etkileri incelendiğinde a* değerlerinden birinde artış gözlenirken diğer a* değerinde azalma gözlenmiştir. En yüksek a* değeri %1 ZrO₂ ilavesinde, en düşük a* değeri ise %3 ZrO₂, %10 ZrO₂ ve %10 TiO₂ ilavelerinde belirlenmiştir. %1 ve %5 TiO₂ ilavesinde en yüksek a* değeri tespit edilmiştir. Ayrıca referans örneğe göre %1 ve %5 TiO₂ ilavesinde kırmızılık artarken, %7 ve 10 ilave oranlarında yeşillik artmaktadır. ZrO₂ ilaveli örneklerde ise %1 ve %5 oranlarında kırmızılık artarken, yeşillik azalmıştır. %1 TiO₂ ilaveli örneklerde kırmızılık, ZrO₂ ilaveli örneklerde yeşillik artmaktadır. En düşük a* değeri %10 TiO₂ ve %10 ZrO₂ katkılı örneklerde tespit edilmiştir.

Şekil 4.7: Artan ZrO_2 ve TiO_2 Oranlarına Göre Mat Sırın a^* (+/-, Kırmızı- Yeşil) Değerleri



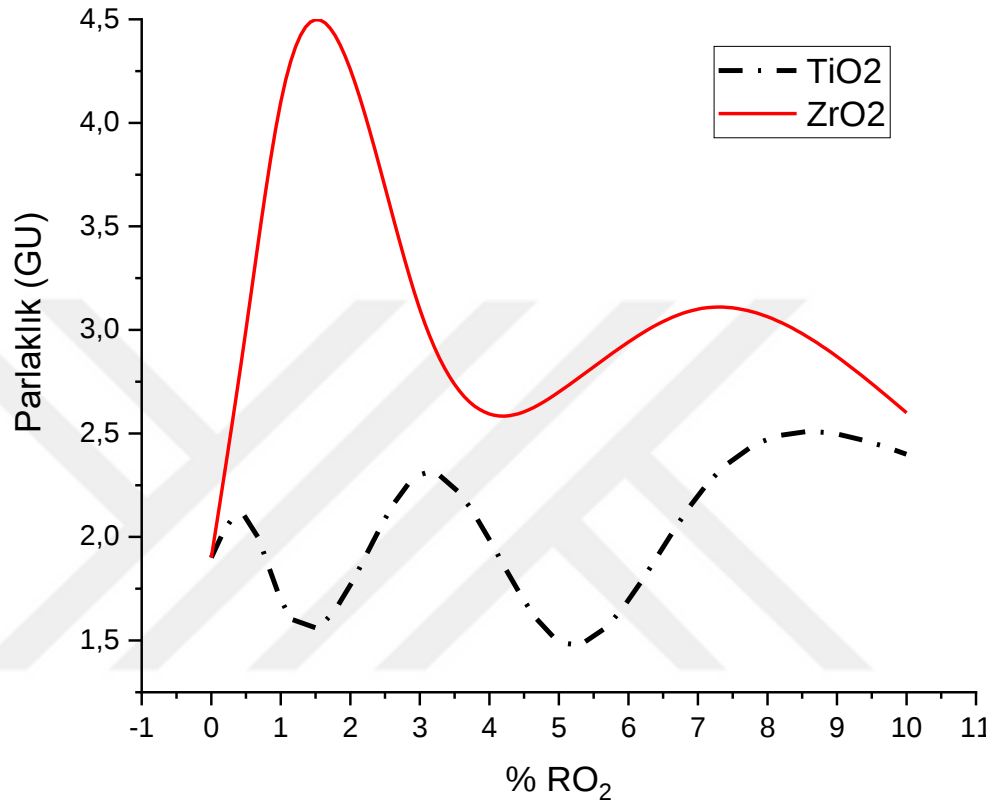
Artan TiO_2 ve ZrO_2 ilavelerinin mat sırın b^* değerleri üzerindeki etkilerinin tam tersi şekilde olduğu gözlenmiştir. TiO_2 ilavesi artışı ile birlikte referans sıra göre b^* değerlerinde artış gözlenirken, sırın rengi sarı renk tonlarına doğru kaymıştır. ZrO_2 ilavesiyle birlikte b^* değerinde TiO_2 'nin tam tersi olarak azalma gözlenmiştir (Şekil 4.8). TiO_2 ilaveli reçetelerde b^* değeri referans örneğin üzerinde, ZrO_2 içeren reçetelerde ise referansın altında b^* değerleri elde edilmiştir.

Şekil 4.8: Artan ZrO_2 ve TiO_2 Oranlarına Göre Mat Sırın b^* Değerleri



ZrO_2 ve TiO_2 ilave edilen mat sırın parlaklık değerleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde çekirdeklenmeyi hızlandırıcı ajanların etkisi ile birlikte sır yüzeylerindeki parlaklıklarda meydana gelen değişiklikler 20, 60, 85 derece olarak 3 nh Glossmetre ile ölçülmüştür. Elde edilen parlaklık verilerine göre ZrO_2 ilavesinde TiO_2 ilaveli örneklerle daha parlak sır yüzeyleri elde edilmiştir. Referans numuneye göre Zirkon katkılı sırların parlaklığı daha fazladır. TiO_2 ilaveli örneklerde, %1 ve %5 TiO_2 ilavesi parlaklığı azaltmıştır. %0.5- 3- 7- 10 TiO_2 ilavesi mat sırın parlaklığını artırmıştır.

Şekil 4.9: Artan ZrO₂ ve TiO₂ Oranlarına Göre Mat Sırın Parlaklık Değerleri



Mat sıra ilave edilen %0.5 TiO₂ sıran sertliğini 50'den 42'ye düşürürken, aynı sıra aynı oranda ilave edilen ZrO₂ ise sertliği 58.67'ye yükseltmiştir (Şekil 4.10). %0.5 TiO₂ katkısı mat sırda %16 oranında sertlik değerinde azalma sağlarken aynı sıra ilave edilen ZrO₂ ise mat sırın sertliğini %17.34 oranında artırmıştır. %1 TiO₂ ilavesi sertliği 51.67'ye, %1 ZrO₂ ilavesinde sertlik ise 51.33'e yükselmiştir.

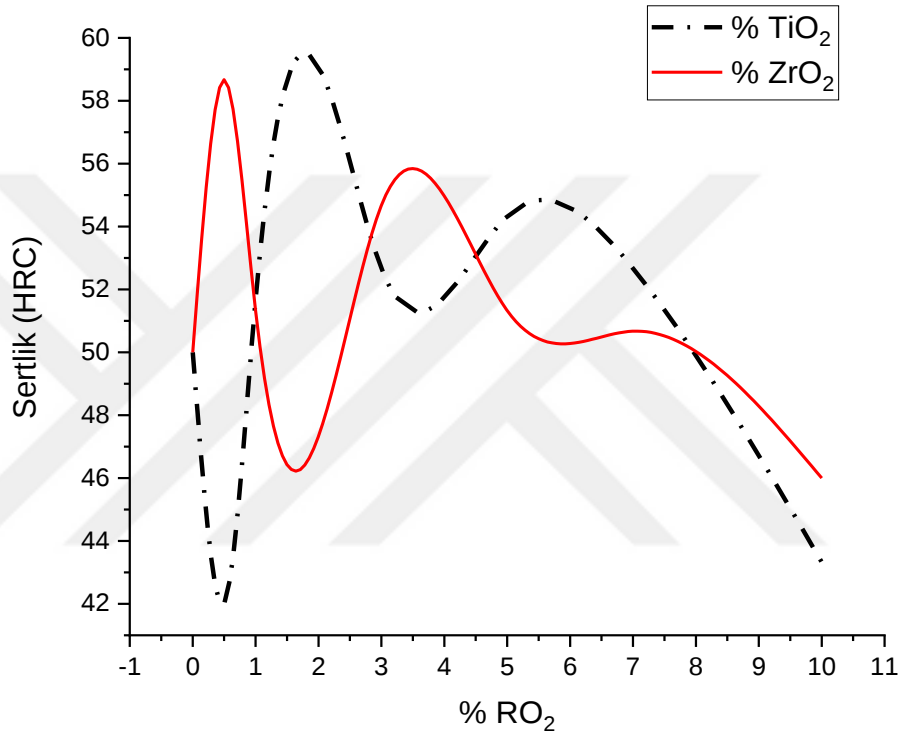
Aynı sır içerisindeki %3 ilave oranlarını karşılaştırdığımızda ise %3 TiO₂ 'de sertlik 50'den 52.67 'ye yükselir iken zirkon ilavesinde bu değer 54.67 'e çıkmıştır. Bu duruma göre %3 Zirkon kullanımı, %3 Titanyuma göre mat sırın sertliği %4 daha fazla artırmıştır.

%5 TiO₂ katkılı örnekte sertlik 54.33'e yükselirken %5 zirkon katkısı ile 51.3'e yükselmiştir. %7 TiO₂'de sertlik 52.67 'ye artış gözlenirken, ZrO₂'de 50.67 değerinde

kalmıştır. %10 kullanım oranında ise sertlik TiO_2 'de 46.33'e ve ZrO_2 'de 46'ya düşmüştür. %10 ilave oranında iki katkıda da %8 oranında sertlikte azalma gözlenmiştir.

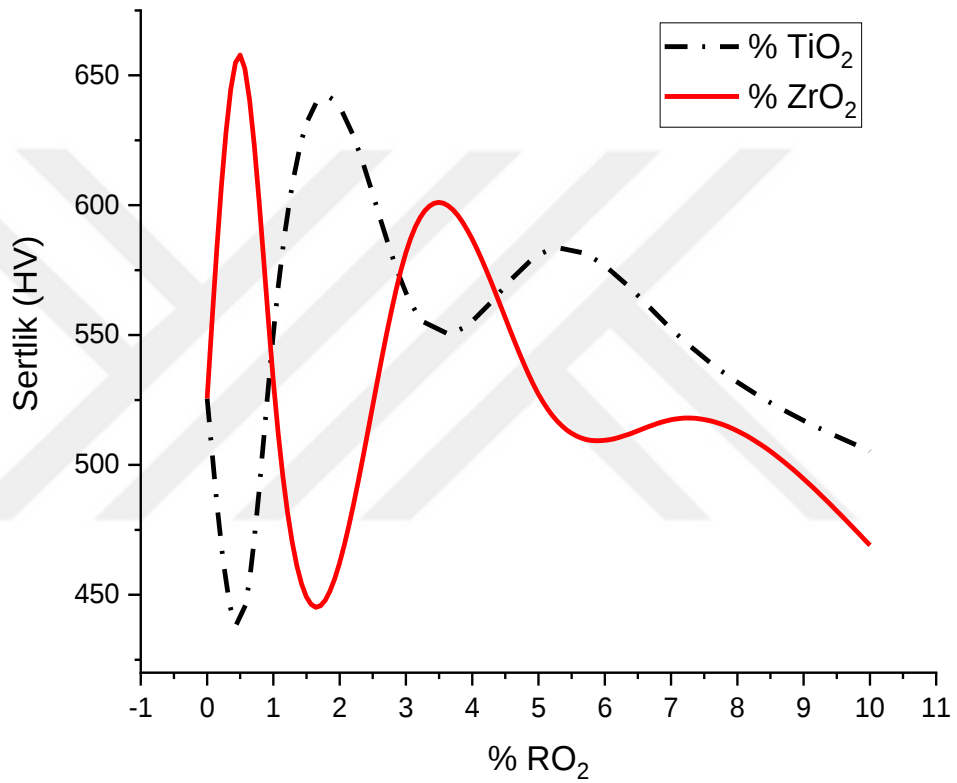
Sonuç olarak sertlik değerlerinde aynı sır içerisinde farklı katkılar kullanılmasıyla sertlik değerlerinde tam tersi sonuçlar elde edilmesine neden olmuştur.

Şekil 4.10: Artan Oranda ZrO_2 ve TiO_2 İlavesine Göre Sertlik Değerleri



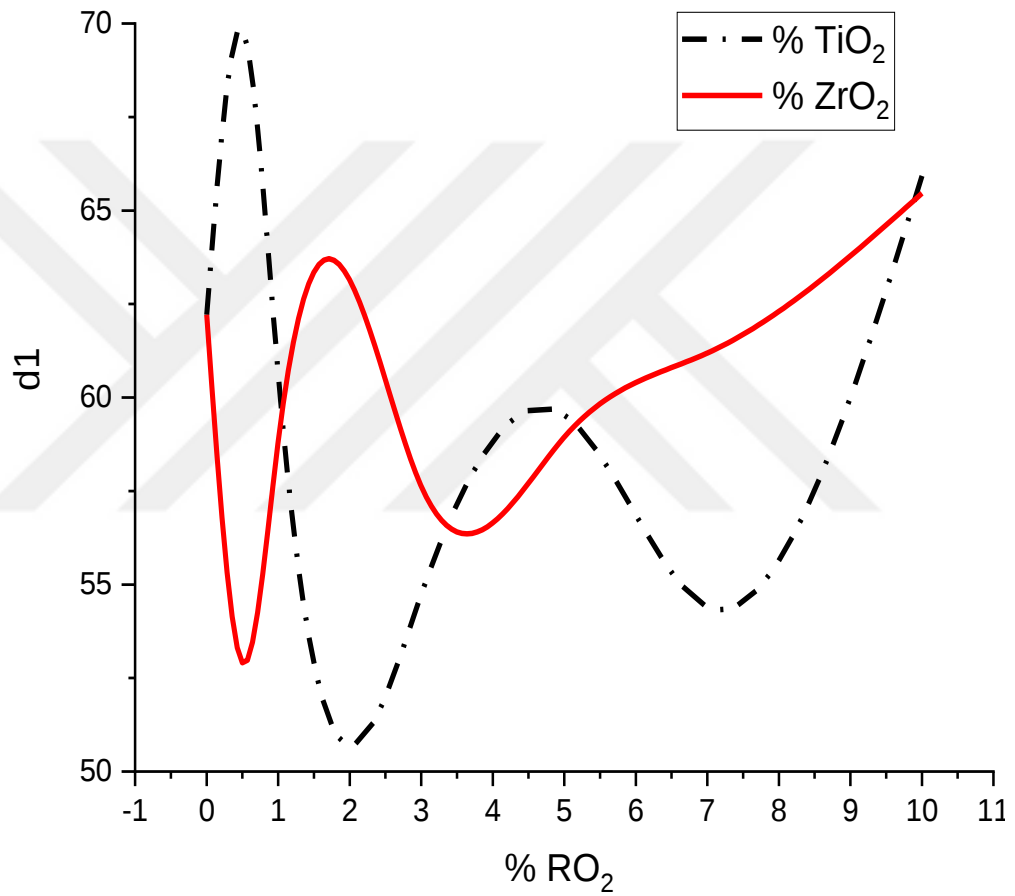
Sertlik ölçümlerinde HRC olarak ölçümün yanında ayrıca HV sertlik değerleri de Şekil 4.11'de verilmiştir. Mat sırn sertlik ölçümü HV değerlerinde, HRC Değerleri ile paralellik göstermiştir. En yüksek sertlik değeri % 0.5 ZrO_2 ilavesinde gözlenirken, %0.5 TiO_2 ilavesinde en düşük sertlik değeri elde edilmiştir. Aynı oranda kullanılan TiO_2 ve ZrO_2 katkısında tam tersi durum gözlenmiştir, birinde sertlik değeri artarken diğerinde aynı oranda kullanılan katkı ile sertliğin düştüğü gözlenmiştir. %0,5 ve %10 TiO_2 katkılı reçetelerin sertliği referans numunede daha düşüktür. %3- 5- 7 TiO_2 ilavesi mat sırn sertliğini artırmıştır. % 0.5 ve 3 ZrO_2 ilavesinde referans örneğe göre sertlik artarken, %5, 7 ve 10 oranlarında ZrO_2 katkısında ise sırn sertlik değeri referans örneğe göre düşmüştür.

Şekil 4.11: Artan ZrO_2 ve TiO_2 Oranlarına Göre Mat Sır Sertlik Değerleri



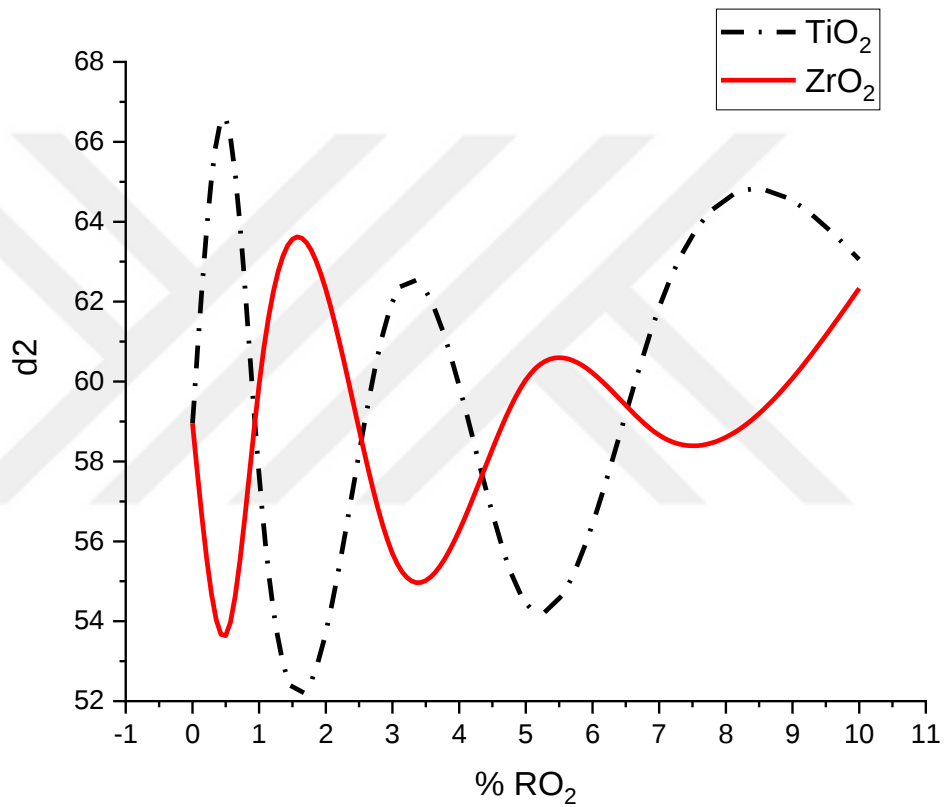
Sertlik ölçümünde, yüzeye uygulanan darbe ile açılan çentiğin X ve Y yönündeki genişlikleri ölçülerek, yüzeyde sır içinde yönlenme ve gerilim yönlerinin belirlenmesi için d1 ve d2 değerlerinin ZrO_2 ve TiO_2 katkılı örneklerde katkı oranına göre değişimleri incelenmiştir. Mat sıra artan oranlarda ZrO_2 ve TiO_2 ilavesiyle d1 yönündeki çentiğin boyutları Şekil 4.12'de verilmiştir. Mat sır için, %0.5 ve % 10 TiO_2 ilavesinde d1 değeri artarken , ZrO_2 'un aynı ilave oranlarında azalmıştır. En yüksek d1 değeri %0,5 TiO_2 katkılı reçetede ve %10 ZrO_2 'de gözlenirken , en düşük d1 değeri 0.5 ZrO_2 ve %1 TiO_2 katkılı reçetelerde elde edilmiştir.

Şekil 4.12: Artan ZrO_2 ve TiO_2 Oranlarına Göre Mat Sırın d1 Değeri



Mat sıra artan oranlarda ilave edilen ZrO_2 ve TiO_2 ilavesiyle d1 yönünde 90° açı yöndeki çentiğin genişliğini gösteren d2 değerleri Şekil 4.13'te verilmiştir. Mat sır için, % 0.5- 3- 7 ve 10 oranlarındaki TiO_2 katkısıyla referans örneğe göre d2 değeri artarken, %0.5- 3- 7 oranlarındaki ZrO_2 ilavesi ile d2 değerleri azalmıştır. Aynı oranlarda TiO_2 ve ZrO_2 karşılaştırıldığında birbirine ters yönde durum gözlenmiştir. Birinde d2 değeri artarken diğerinde azalmıştır. TiO_2 için en yüksek d2 değerleri %0.5 ve %10 ilaveli örneklerde gözlenmiştir. En düşük d2 değeri ZrO_2 ilaveli reçetelerde ise %0.5 oranında elde edilmiştir.

Şekil 4.13: Artan ZrO_2 ve TiO_2 Oranlarına Göre Mat Sırın d2 Değeri

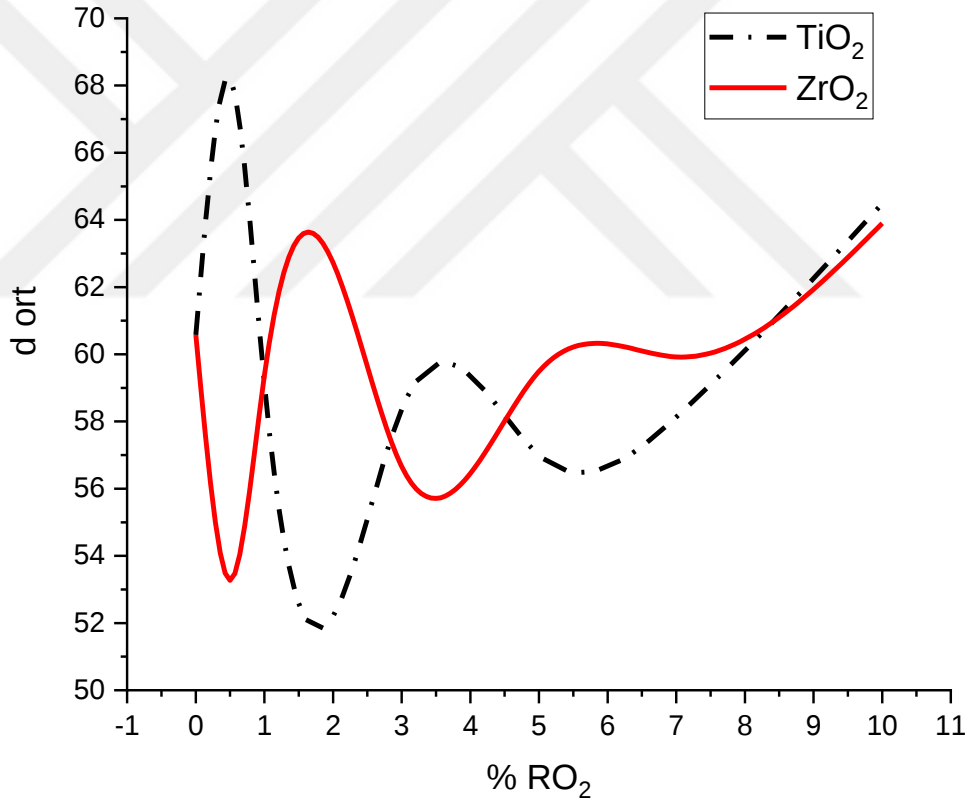


Malzeme yüzeyinde açılan çentiğin X ve Y yönündeki ortalama değeri olan ölçüm sonuçları Şekil 4.14'te verilmiştir. Mat sır için, %0.5 TiO_2 ilavesinde d-ort değeri artarken , %0.5 ZrO_2 ilave oranında d-ort değerleri azalmıştır. %0,5 TiO_2 'de en yüksek d ort değeri gözlenirken, %0.5 ZrO_2 'de en düşük değer gözlenmiştir.

Aynı oranlarda TiO_2 ve ZrO_2 ilaveli örneklerde karşılaştırıldığında birbirine göre tersi davranış oluşmuştur. ZrO_2 ilavede d ort artarken, TiO_2 ilaveli örnekte azalmıştır.

TiO₂ katkılı reçetelerde sadece %0.5 ve %10 referans örneğe göre yüksektir. Diğer ilave oranlarında referansdan daha düşük d-ort değeri elde edilmiştir. En düşük değer ise % 1 TiO₂ ilaveli mat sır reçetesinde gözlenmiştir.

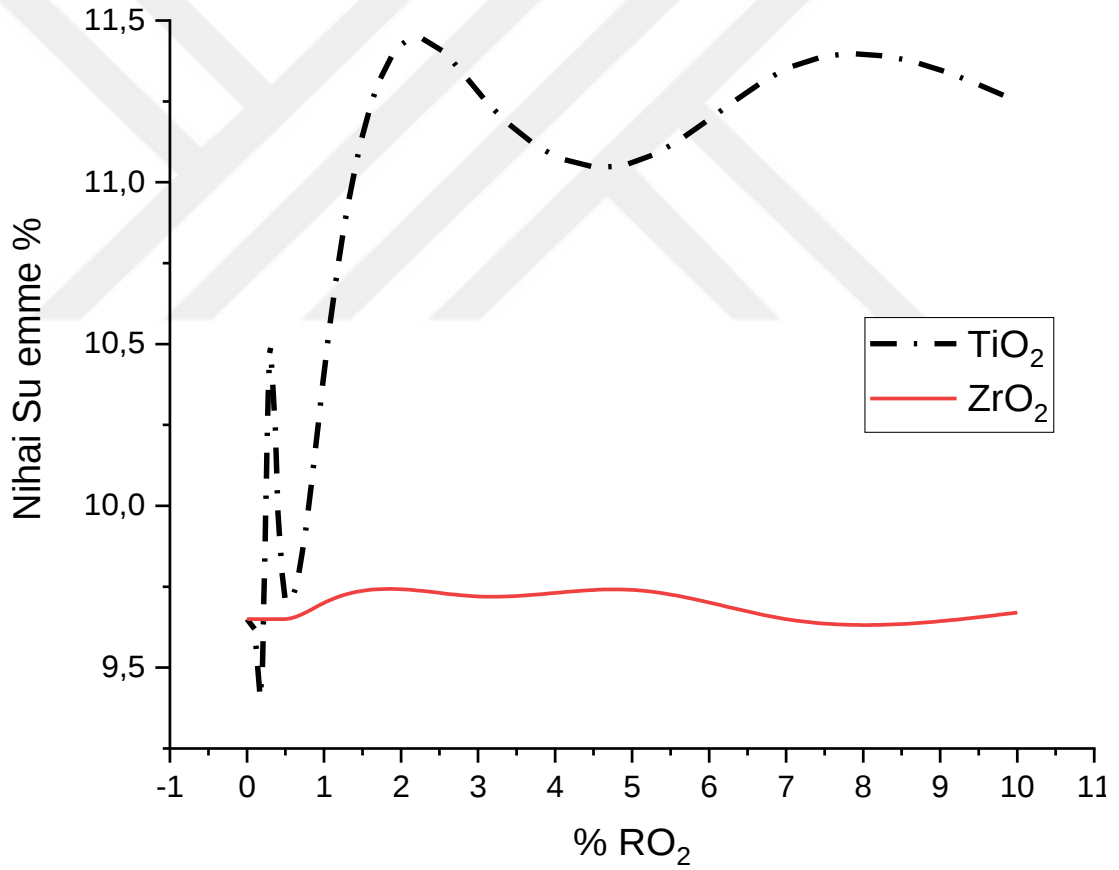
Şekil 4.14: Artan ZrO₂ vı TiO₂ Oranlarına Göre Mat Sırın d- ort Değeri



Mat sıra artan oranlarda ilave edilen ZrO₂ ve TiO₂ örneklerinin, su emme değerleri Şekil 4.15'te verilmiştir. 1050- 1100 °C 'de fırınlanan mat sıra ilave edilen ZrO₂ nihai su emme değerlerinde çok fazla değişikliğe sebep olmamıştır. Fakat TiO₂ ilavesinde nihai su emme değerlerinde artış ve azalmalar gözlenmiştir. Mat sırın nihai su emme oranını düşürmek için % 0.5 TiO₂ katkısının etkili olacağı gözlenmiştir. % 0.5 TiO₂ ilavesi porozitenin azaltılmasına yani nihai su emmenin azalmasına neden

olmuştur. En yüksek su emme değeri ise %3 TiO_2 ilavesinde olmuş, %3 TiO_2 katkısı yapının daha fazla gözenekli olmasına neden olmuştur. Daha fazla gözenekli malzeme elde edilmesi istendiğinde %3 TiO_2 ilavesinin kullanımının tercih edilebileceği belirlenmiştir. TiO_2 ilaveli reçetelerde %0.5 oranı hariç diğer reçetelerin nihai su emme değerleri referans örneğe göre yüksektir. TiO_2 kullanımı ZrO_2 'ye göre %15-18 arasında su emme değerini artırmıştır.

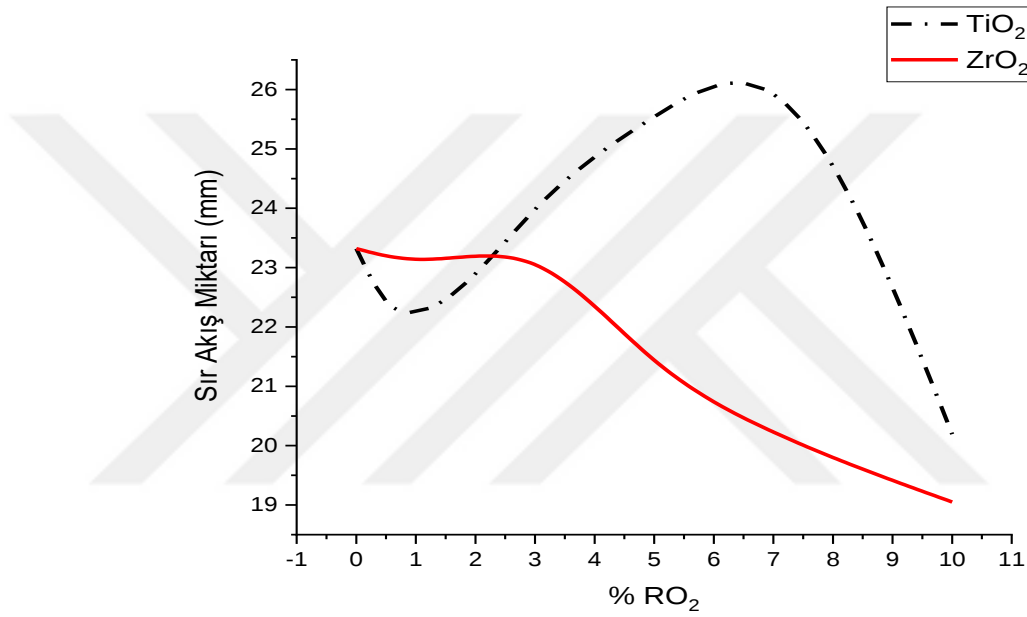
Şekil 4.15: Artan ZrO_2 ve TiO_2 Oranına Göre Mat Sırın Su Emme Değerleri



Mat sıra ilave edilen ZrO_2 ve TiO_2 katkılarının ergime sırasında sırın akışına etkisi Şekil 4.16' da verilmiştir. %0.5 TiO_2 ilavesi sırın akışını azaltırken, en fazla sır akış değerine %7 ilave oranında ulaşılmıştır. %3-5 ve 7 TiO_2 katkılı mat sırların akışı referans numuneye göre daha fazladır. Bu durum sırın daha yumuşak olduğunu, ergimesinin daha fazla olduğunu, bu durumun viskoziteyi azaltarak akışkanlığı

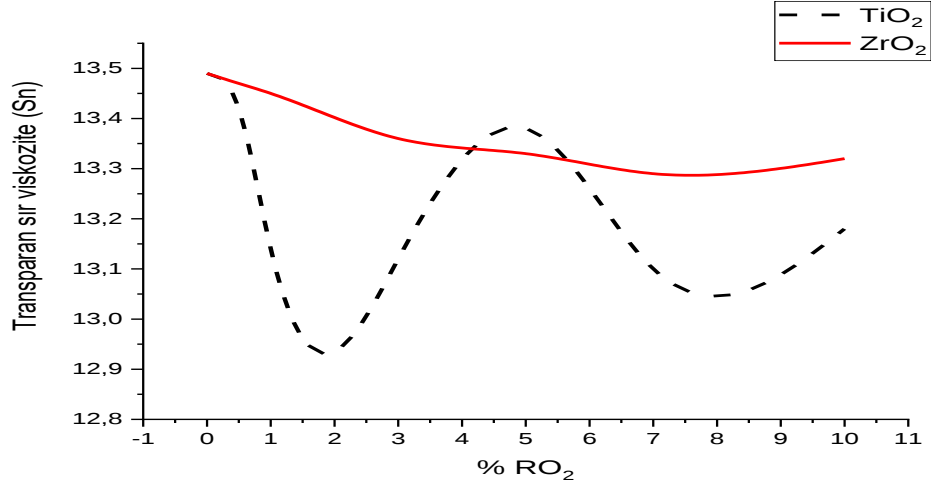
artırdığını göstermiştir Sır akışı en az olan ergime sonrası viskozitesi yüksek yani en sert olan örnekler %10 TiO_2 ve %10 ZrO_2 ilavesinde gözlenmiştir. %10 ZrO_2 katkısında mat sırn akışı referansa göre %19 daha az iken aynı oranda TiO_2 ilavesinde %15 daha az olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.16: Artan Oranda ZrO_2 ve TiO_2 'ye Göre Mat Sırın Akış Miktarı Değerleri



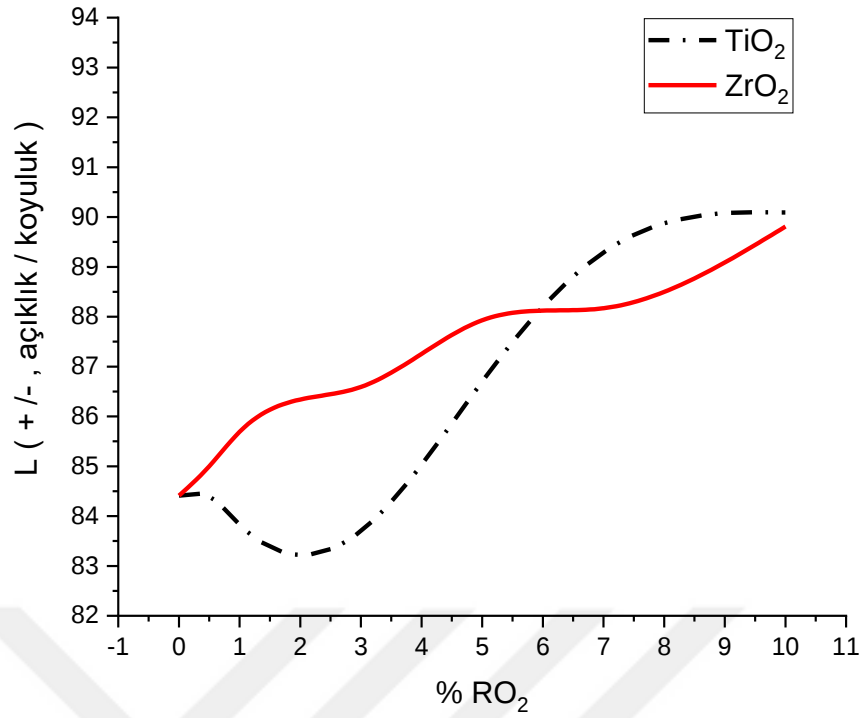
Transparan sıra artan oranlarda ZrO_2 ve TiO_2 ilaveleriyle viskozite değişimleri Şekil 4.17’de verilmiştir. Transparan sır içerisine artan oranda TiO_2 ve ZrO_2 katkılarıyla sırn viskozitesini referans örneğe göre azalmıştır. En düşük viskozite değerleri %1 TiO_2 ve % 7 TiO_2 katkılı örneklerde elde edilmiştir. %5 TiO_2 ilavesinde, TiO_2 katkılı sırlar içinde ise referansa en yakın viskozite gözlenmiştir. ZrO_2 katkı oranındaki artışla doğru orantılı olarak viskozitede azalma belirlenmiştir. TiO_2 ve ZrO_2 ’nin mat sırda viskozite üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir. ZrO_2 ve TiO_2 katkılı tüm reçetelerde, referans sıra göre viskozite daha düşüktür.

Şekil 4.17: Artan ZrO_2 ve TiO_2 İlave Oranlarına Göre Transparan Sırın Viskozite Değerleri



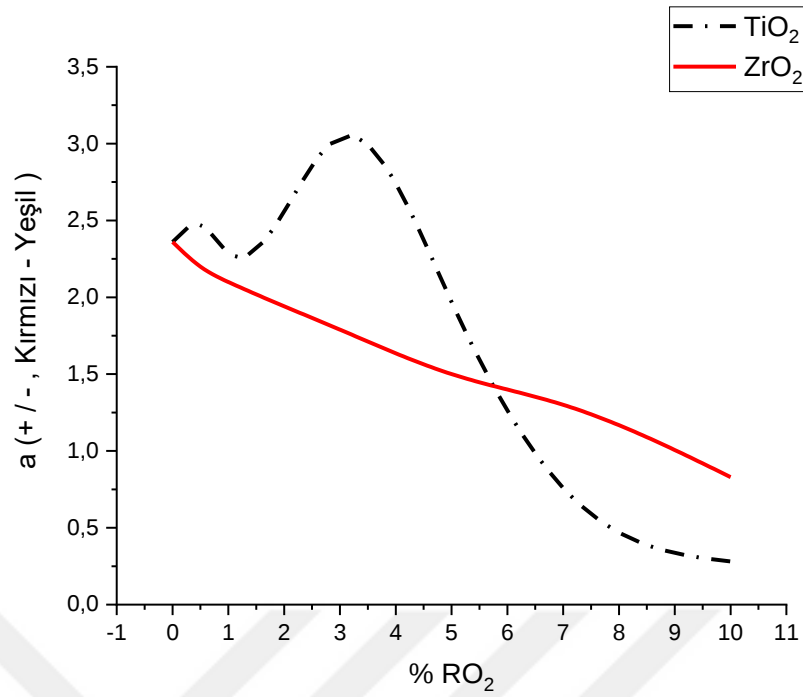
Reaktif Transparen sır içerisinde artan oranlarda TiO₂ ve ZrO₂ ilavesiyle L* değerleri Şekil 4.18’de verilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre %0,5 – 1 ve 3 TiO₂’de beyazlık değerinin azaldığı gözlenmiştir ve bu sırların beyazlık değeri referans örneğe göre daha düşük olmuştur. En düşük beyazlık değeri %3 ilaveli sırda 83,7’ dir. %5 , 7 ve 10 değerlerinde artışa bağlı olarak beyazlık değerinde artış tespit edilmiştir. TiO₂ ilavesi %5 ‘den sonra sırın beyazlığını artırmıştır. ZrO₂ ilavesinde ise ilave oranı arttıkça L* değerinin arttığı, en yüksek L* değerinin 89,81 olarak %10 ZrO₂ içeren sırda olduğu gözlenmiştir. Referans sıra göre L* değeri %4 oranında daha yüksektir. Sırın beyazlık değerini artırmak için Zirkon ilavesinin etkili olduğu belirlenmiştir. TiO₂ ilaveli reçetelerde ise %5 ilave oranından sonra beyazlık değerinde artış olmaktadır.

Şekil 4.18: Artan ZrO₂ ve TiO₂ Oranına Göre Transparen Sırın L* Değerleri



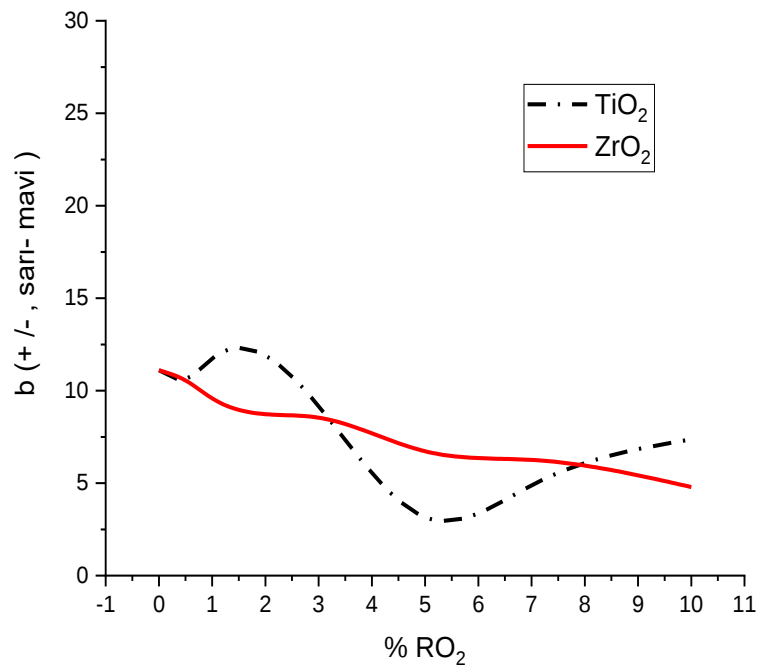
Reaktif Transparan sır içine artan oranlarda TiO₂ ve ZrO₂ ilavesinin a* değerleri Şekil 4.19'da verilmiştir. TiO₂ ilavesi ve ZrO₂ ilavelerinin transparan sır üzerindeki etkilerinin farklı olduğu gözlenmiştir. En yüksek a* değeri ise %3 TiO₂ ilavesinde gözlenmiş ve %5 - 7 - 10 katkı oranlarında a* değerinin azaldığı yani kırmızılık oranının azalıp yeşilliğin arttığı belirlenmiştir. %0.5 ve 3 TiO₂ ilaveli sırlarda referans örneğe göre a* değeri yüksek iken ZrO₂ ilavesi ile tüm oranlarda a* değerinde azalma gözlemlendiği, referans sıra göre renk tonunun kırmızılığının azaldığı tespit edilmiştir.

Şekil 4.19: Artan ZrO₂ ve TiO₂ Oranına Göre Transparan Sırın a* Değerleri



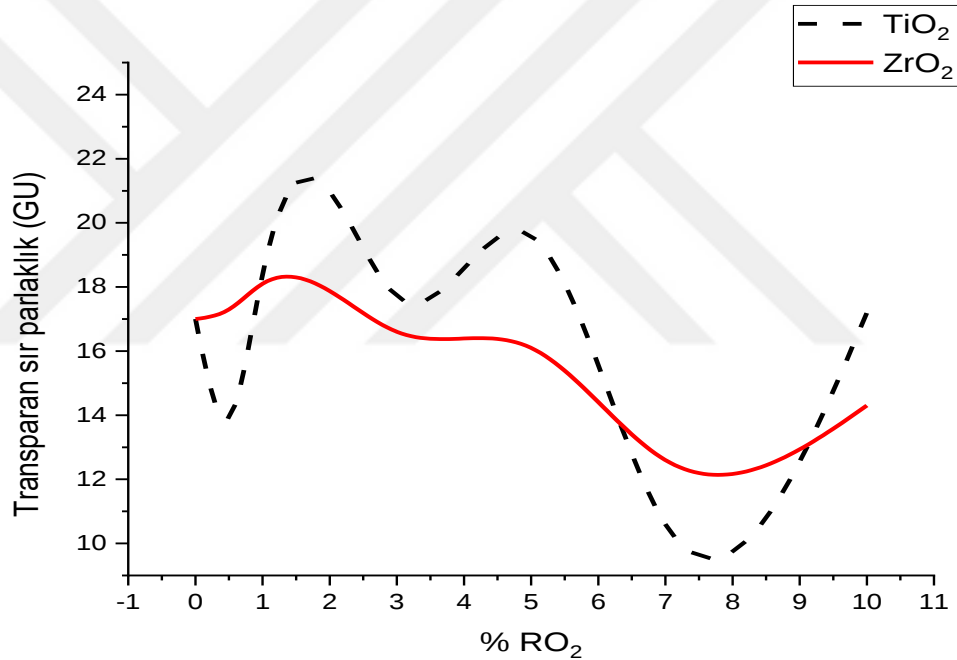
TiO₂ ve ZrO₂ ilavelerinin transparan sıranın b* değerleri üzerindeki etkilerinin farklı olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.20). En yüksek b* değeri %1 TiO₂ ilavesinde gözlenmiştir. En düşük b* değeri ise %5 TiO₂'de gözlenirken, ZrO₂ ilavesindeki artışla birlikte a* değerinde olduğu gibi b* değerinin de azaldığı tespit edilmiştir.

Şekil 4.20: Artan ZrO₂ ve TiO₂ Oranlarına Göre Transparan Sıranın b* Değerleri



ZrO₂ ve TiO₂ ilave edilen transparan sıran parlaklık değerleri Şekil 4.21’ de verilmiştir. Grafik incelendiğinde çekirdeklenmeyi hızlandırıcı ajanların etkisi ile birlikte sır yüzeylerindeki parlaklıklarda meydana gelen değişiklikler 20, 60, 85 derece olarak 3 nh Glossmetre ile ölçülmüştür. Referans numuneye göre %0.5 ve %1 Zirkon katkılı sırların parlaklığı daha fazladır ve oran arttıkça parlaklık azalmaya başlamıştır. %7’de en düşük parlaklık elde edilmiştir. %10 katkısında tekrar parlaklık artışa geçmiştir. Fakat referans sıra göre parlaklığı daha azdır. TiO₂ ilaveli örneklerde ise %1 ve %5 TiO₂ ilavesiyle parlaklık artmıştır. En düşük parlaklık değeri ZrO₂’li örneklerde olduğu gibi TiO₂ katkılı reçetelerde de %7 oranında belirlenmiştir.

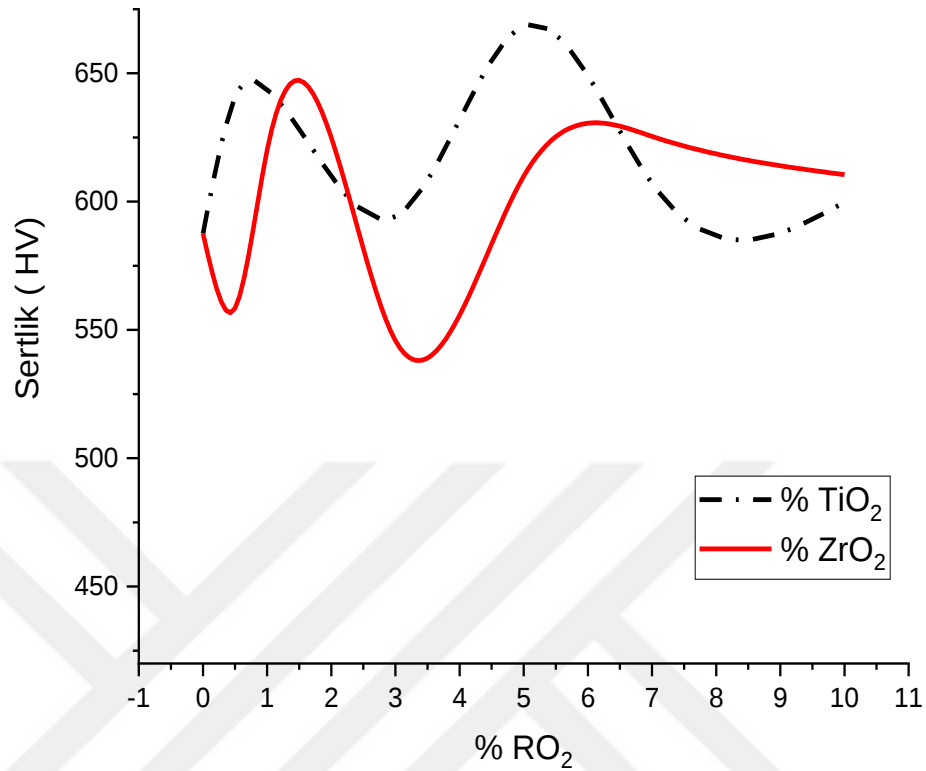
Şekil 4.21: Artan ZrO₂ ve TiO₂ Oranlarına Göre Transparan Sırın Parlaklık Değerleri



Transparen sıra ilave edilen %0.5- 1- 5 TiO₂ oranlarında referans sıra göre katkılar sırın sertliğini artırırken, %3 ve 7 ‘de referans sırın sertliğine yakın değerlerdedir. Her iki katkılı sırlarda %5 ‘de en yüksek sertlik değeri gözlenirken referans sıra göre sertliği yüksek olan %1 TiO₂ içeren sırlarda belirlenmiştir.

ZrO₂ ilavesinde %0.5 ve 3 oranları transparan sertliğini düşürmüştür. En yumuşak sır %3 ZrO₂ ilavesi ile gözlenmiştir. ZrO₂’nin %5 – 7 ve 10 oranlarında referansa göre sertliği daha yüksektir. (Şekil 4.22).

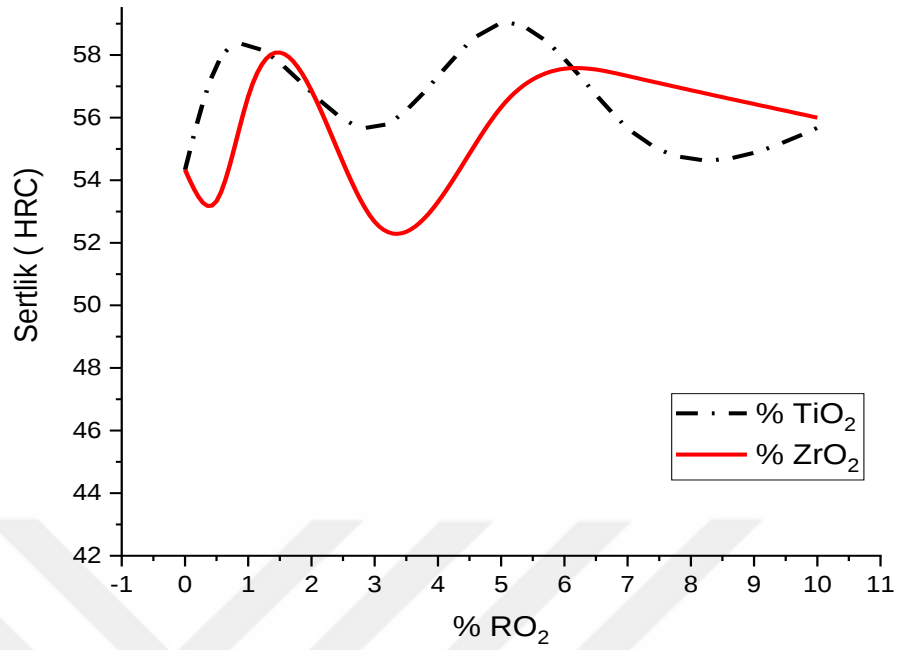
Şekil 4.22: Artan Oranlarda ZrO_2 ve TiO_2 Katkılı Örneklerin Transparan Sırda HV Sertlik Değerleri



Transparan sırda artan oranlarda RO₂ ilavelerinin HRC Sertlik değerine etkisi Şekil 4.23'te verilmiştir. Katkılı sırlarda HV değeri ile HRC değerlerinin birbirine paralellik gösterdiği belirlenmiştir. %0.5- 1- 5 TiO₂ ilavesinde sertlik değeri referansa göre artış gösterirken %7 ilaveli örnekte en düşük sertlik değeri elde edilmiştir. En sert sır yaklaşık %8 artış ile %5 TiO₂ katkıli reçetede ve %10 ilaveli örnek, referansa en yakın değerde olmuştur (Şekil 4.23).

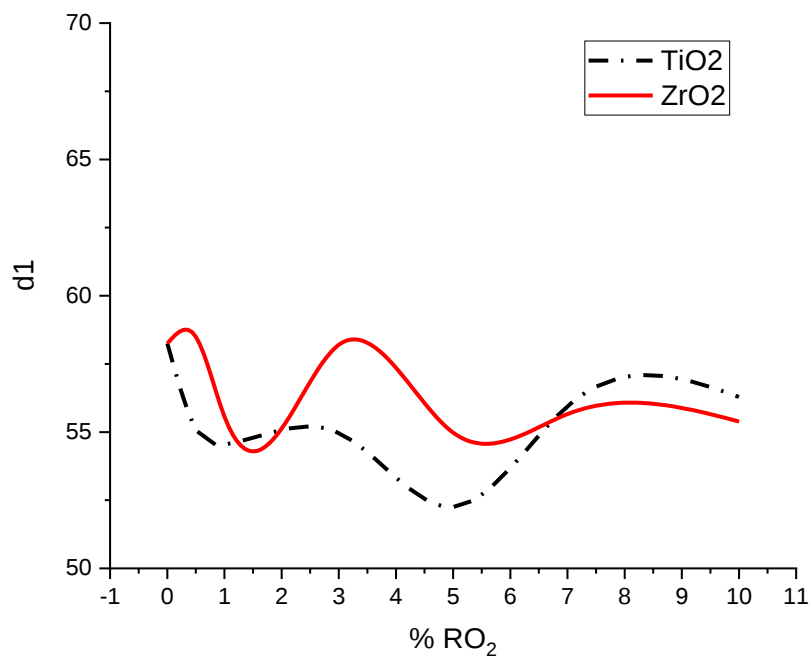
%0,5 ZrO₂ ve %3 ZrO₂ katkısı sırn sertliğini düşürmüştür. En yumuşak sır, referans sıra göre %4 daha yumuşak olan %3 ZrO₂ katkıli sır reçetesidir. %1- 5 ve 7 ZrO₂ ilavesi ile sırn sertliği artmıştır. %10 ZrO₂ ilaveli sırn referans sıra en yakın sertlik değerinde olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.23: Transparan Sır İçine Artan Oranlara Göre RO₂ İlavesinin Sertlik Değerleri



Transparan sıra ilave edilen TiO₂ sırn d1 değerinde azalmaya neden olmuştur. Bunun sebebi sırn sertliğinin artmasıdır. En düşük d1 değeri sırn sertliği en fazla olan %5 TiO₂ ilaveli reçetede görülmüştür. En yüksek d1 değeri %0.5 ZrO₂ ilavesinde gözlenmiş ve bu sırn sertliği en düşük değerde olmuştur (Şekil 4.24). Sırn yumuşak olması d1 değerinin yüksek olmasında etkindir.

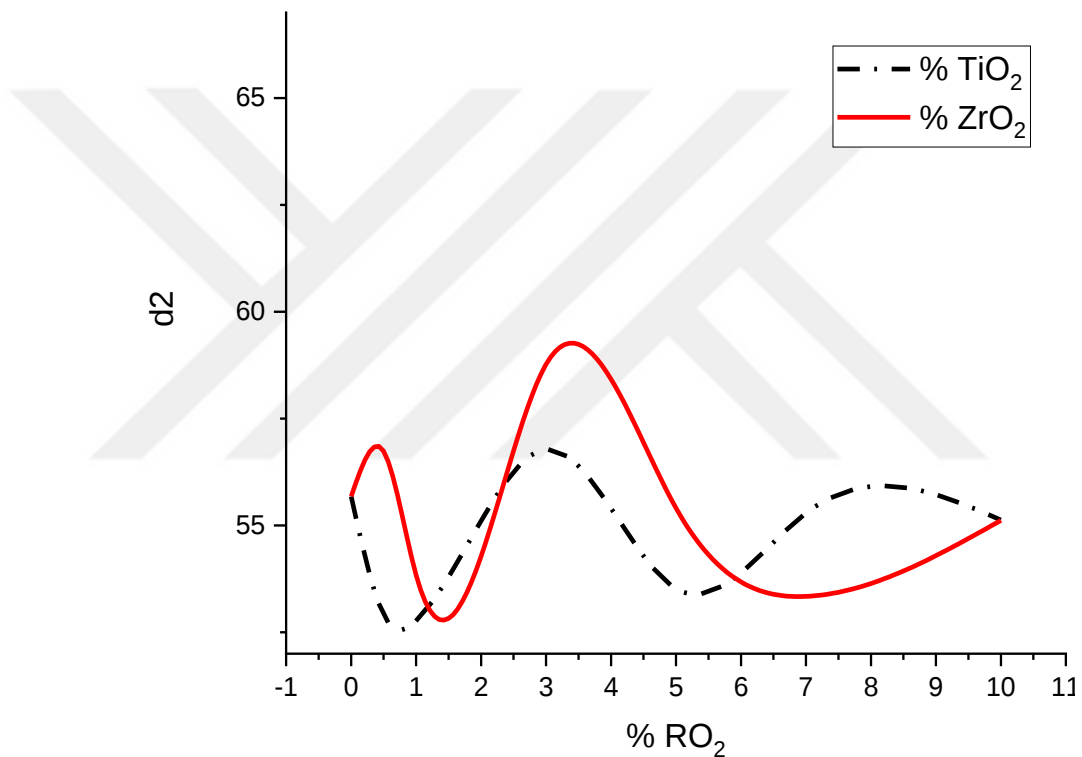
Şekil 4.24: Artan ZrO₂ ve TiO₂ Oranlarına Göre Transparan Sırn d1 Değeri



Transparan sıra TiO_2 ve ZrO_2 ilavesinin sertlik üzerindeki etkilerini gösteren d2 değerleri Şekil 4.25'te verilmiştir. Grafik incelendiğinde 0.5 ve 3 ZrO_2 ilavesinde d2 değerlerinde artış gözlenirken, şahide göre d2 değerlerinde %1 ve %3 ilaveli örneklerde azalma gözlenmiştir. TiO_2 ilaveli örneklerde 0.5 ve 5 'de azalma gözlenirken %3 ilavesinde artış gözlenmiştir.

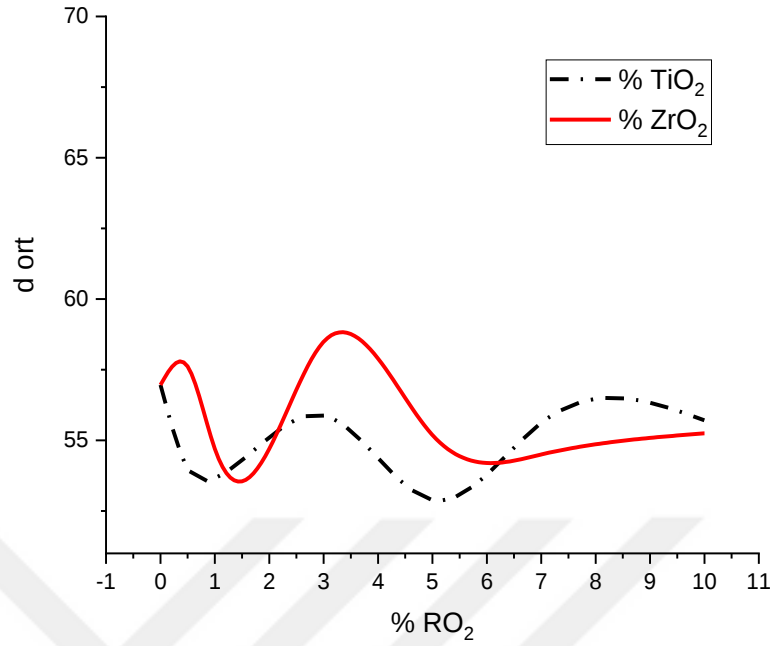
%10 TiO_2 ve %10 ZrO_2 ilaveli transparan sır reçetelerinde d2 değeri referansa göre daha az ve birbirlerine yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.25: Artan ZrO_2 ve TiO_2 Oranlarına Göre Transparan Sırın d2 Değeri



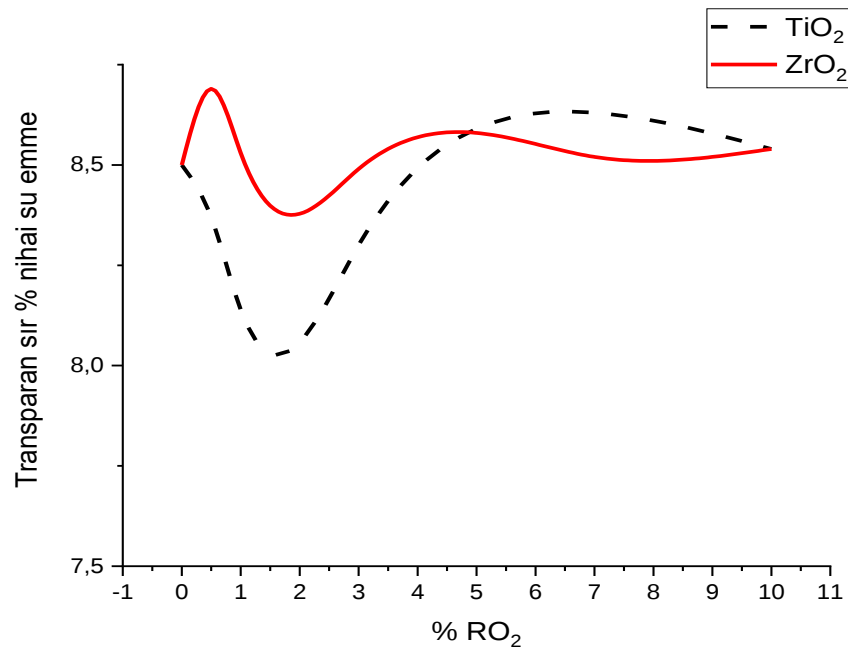
Transparan sırda; d ortalama değerleri %0,5 ve %3 ZrO_2 ilavesi ile artış gösterirken, %1 – 5 – 7 ve 10 ZrO_2 ilavelerinde ise azalış göstermektedir (Şekil 4.26). Sırın daha yumuşak olması d ort değerinde artışı sağlarken sırın daha sert olması ise d ort değerinde azalma yönünde etkilidir. TiO_2 ilave oranlarının tamamında d ort değeri referans sıra göre azalmıştır. En fazla azalma %5 TiO_2 içeren transparan sırda olmuştur. Sırın sertliğindeki artışa paralel olarak d ort değerinde azalma gözlenmiştir.

Şekil 4.26: Artan ZrO_2 ve TiO_2 Oranlarına Göre Transparan Sırın dort Değeri



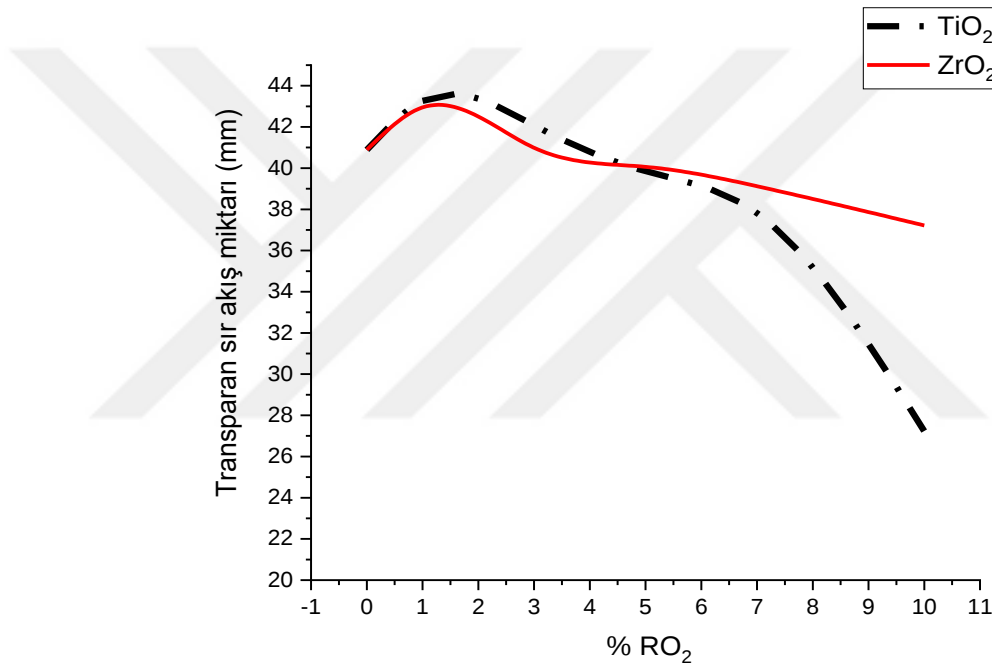
Transparan sıra artan oranlarda ilave edilen ZrO_2 ve TiO_2 katkısının su emme üzerine etkisi Şekil 4.27’de verilmiştir. %0.5 ve %1 ZrO_2 katkısı nihai su emme değerini yükseltirken, aynı oranlardaki TiO_2 katkısı su emme değerlerini düşürmüştür. %10 oranında su emme değerleri referansla aynıdır.

Şekil 4.27: Artan ZrO_2 ve TiO_2 Oranına Göre Transparan Sırın Su Emme Değerleri



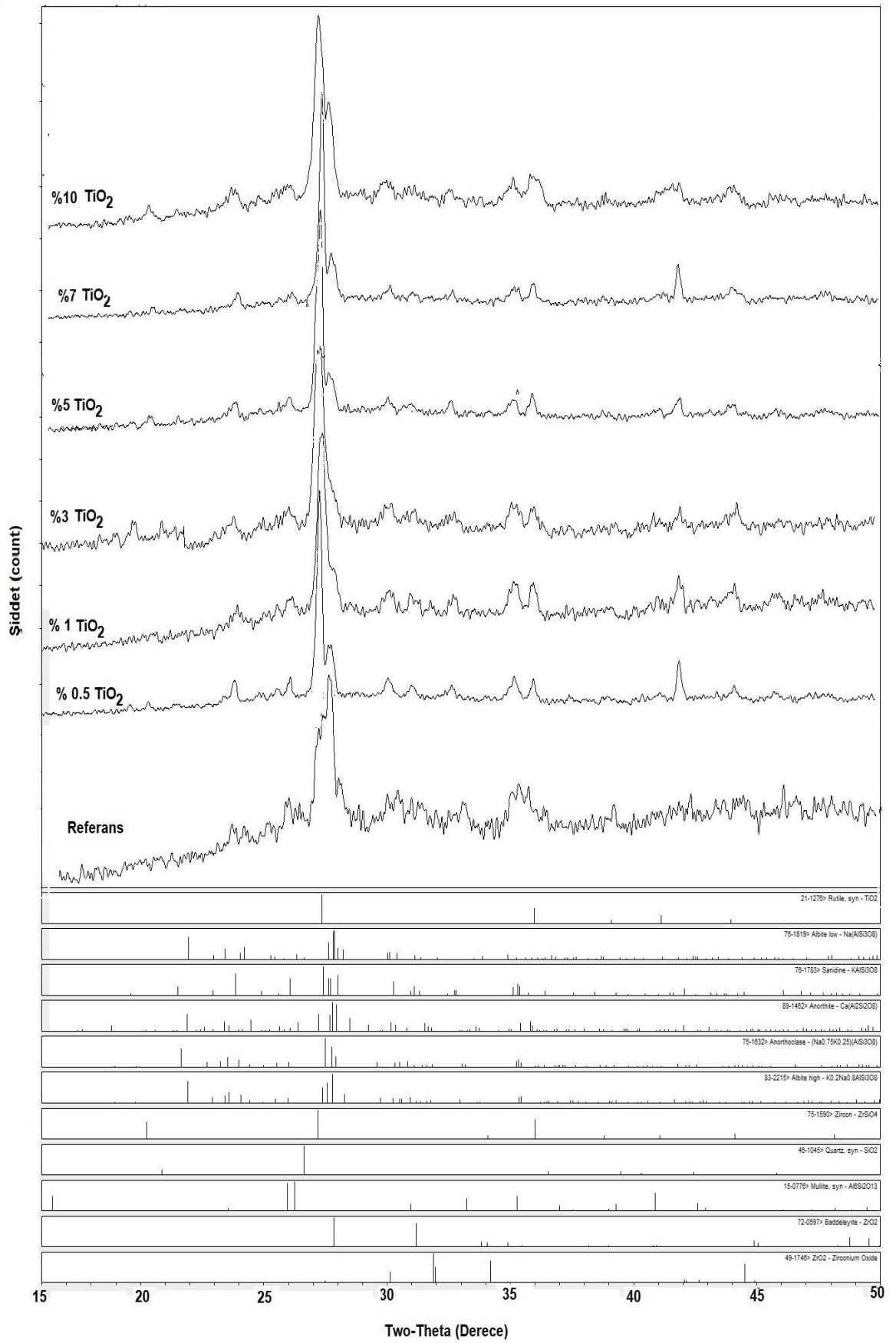
Transparan sıra artan oranlarda ZrO_2 ve TiO_2 ilavesiyle ergime davranışını gösteren sır akış miktarı değerleri Şekil 4.28’de verilmiştir. Grafik incelendiğinde %0.5 ve %1 TiO_2 ve ZrO_2 katkısı sıran akışını artırırken yani sıran daha fazla ergimesini sağlarken %3 katkılı reçetelerin akışı referans sıra yakın değerlerdedir. %5 - 7 ve 10 ilavede sır akış miktarı azalmıştır. Yani sır referans sıra göre daha fazla sertleşmiştir. Akışkanlığı en az olan en sert sır ise %10 katkı oranında gözlenmiştir. Transparan sırda akışkanlık davranışları TiO_2 ve ZrO_2 katkılı örneklerde benzer özellikler göstermiştir.

Şekil 4.28: Artan Oranda ZrO_2 ve TiO_2 Katkısının Transparan Sır Akış Miktarı Değerleri



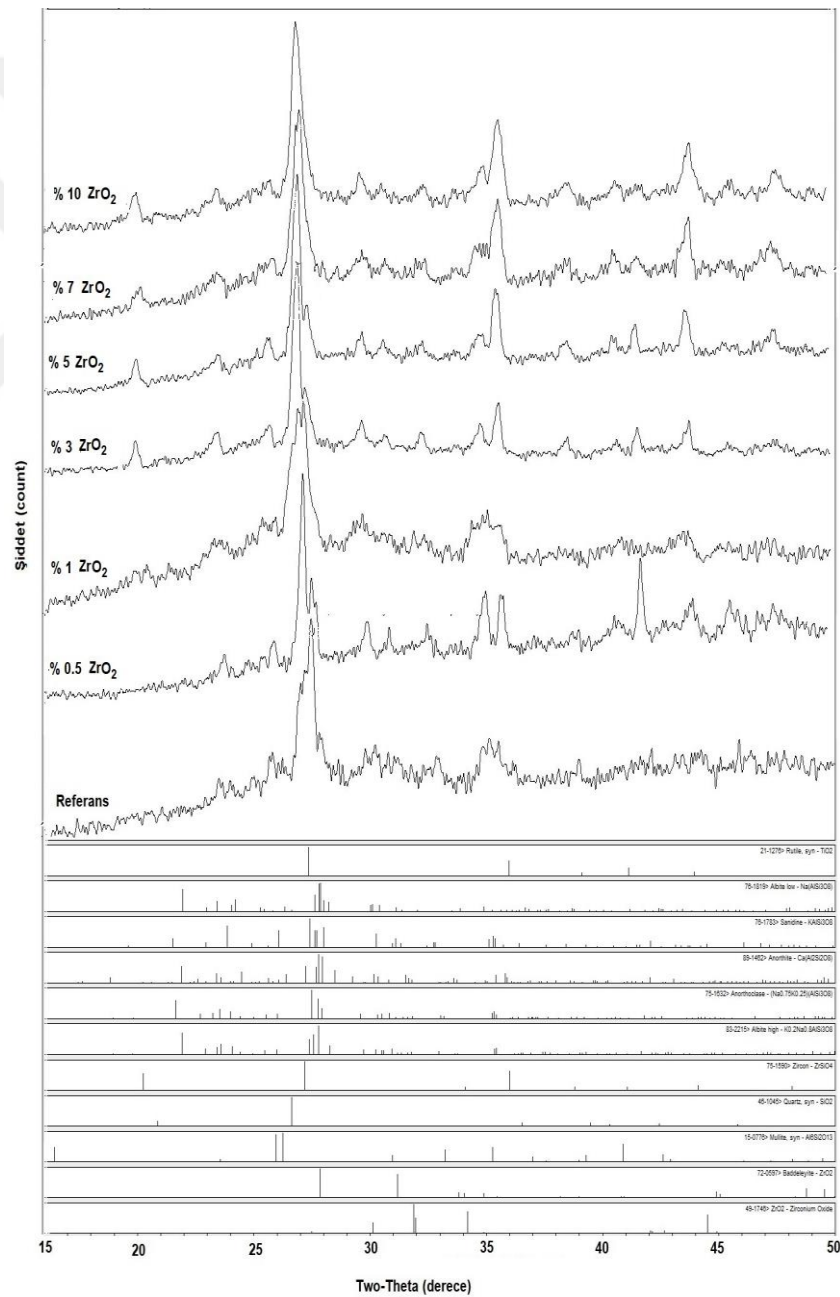
Mat sır içerisine artan oranlarda TiO_2 ilavesiyle gelişen fazları gösteren X-Ray kırınım paternleri Şekil 4.29’da verilmiştir. Mat sır içerisinde kuvars (SiO_2), Anortaklaz (Albit+ Ortoklaz) , Plajiolklas (Albit+ Anortit), Zirkon silikat, Rutil (TiO_2) fazları olduğu belirlenmiştir. Referans sır örneğinde 19° ile 45° arası iki-teta aralığında amorf (camsı) yapı daha belirgin olurken artan TiO_2 ilavesiyle amorf yapının azaldığı belirlenmiştir. Artan TiO_2 ilavesiyle amorf fazın azalması sıran daha fazla kristal yapıya doğru gelişimini göstermektedir. Artan TiO_2 ilavesi kristal gelişimini artırmıştır. Özellikle en az oranda ilave edilen %0.5 TiO_2 ilavesinde belirgin olarak amorf faz azalmış hemen hemen amorf faz görülmemeye başlamıştır. Artan TiO_2 ilaveleriyle rutil (TiO_2) fazı belirgin artmaktadır. Benzer şekilde artan TiO_2 oranı ile feldispat piklerinin şiddetinin arttığı belirlenmiştir.

Şekil 4.29: Artan Oranda TiO_2 Katkısının Mat sırt XRD Analizi



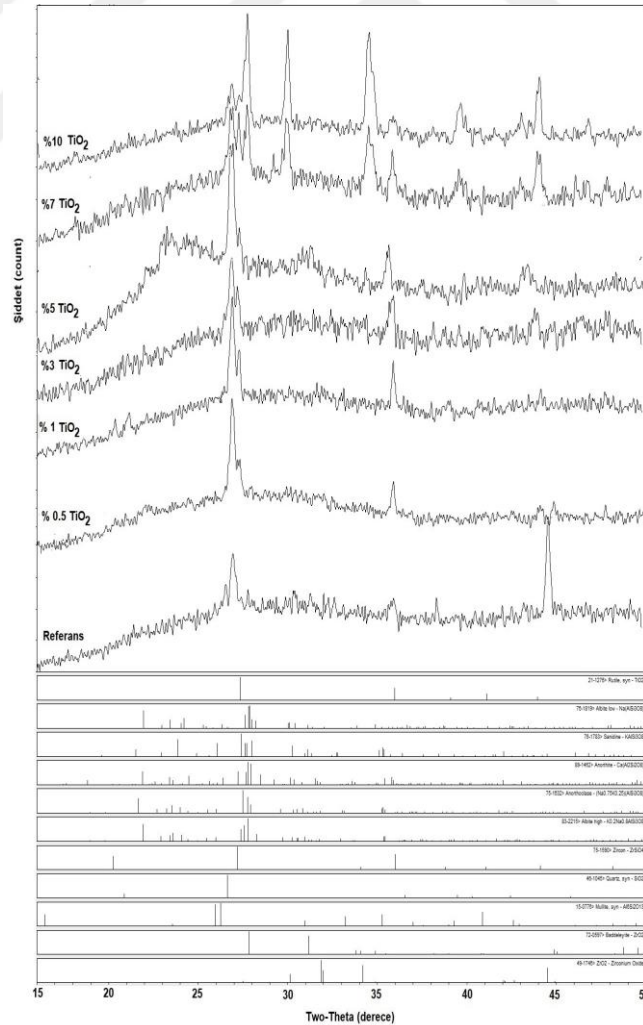
Mat sırada ZrO_2 ilavesiyle sırada faz gelişimini gösteren X-ray kırınım paternleri Şekil 4.30'da verilmiştir. ZrO_2 ilaveli mat sırada gelişen fazlar kuvars (SiO_2), Anortaklaz (Albit+ Ortoklaz), Plajiolklas (Albit+ Anortit), Zirkon silikat, Rutil (TiO_2) olarak belirlenmiştir. TiO_2 ilaveli mat sırada %0.5 TiO_2 oranı belirgin amorf fazı azaltıp kristalleşme yönünde gelişim gösterirken ZrO_2 ilaveli örneklerde %3 ZrO_2 ilave sonrası amorf faz azalmıştır. Mat sırada TiO_2 ilavesinin kristalizasyonda ZrO_2 'ye göre çok daha etkili olduğu belirlenmiştir. Artan ZrO_2 ilavesiyle mat sırada $ZrSiO_4$ ve ZrO_2 pikleri artış göstermiştir. Ayrıca artan ZrO_2 ilavesiyle feldspat fazların geliştiği belirlenmiştir.

Şekil 4.30: Artan Oranda ZrO_2 Katkısının Mat sırada XRD Analizi



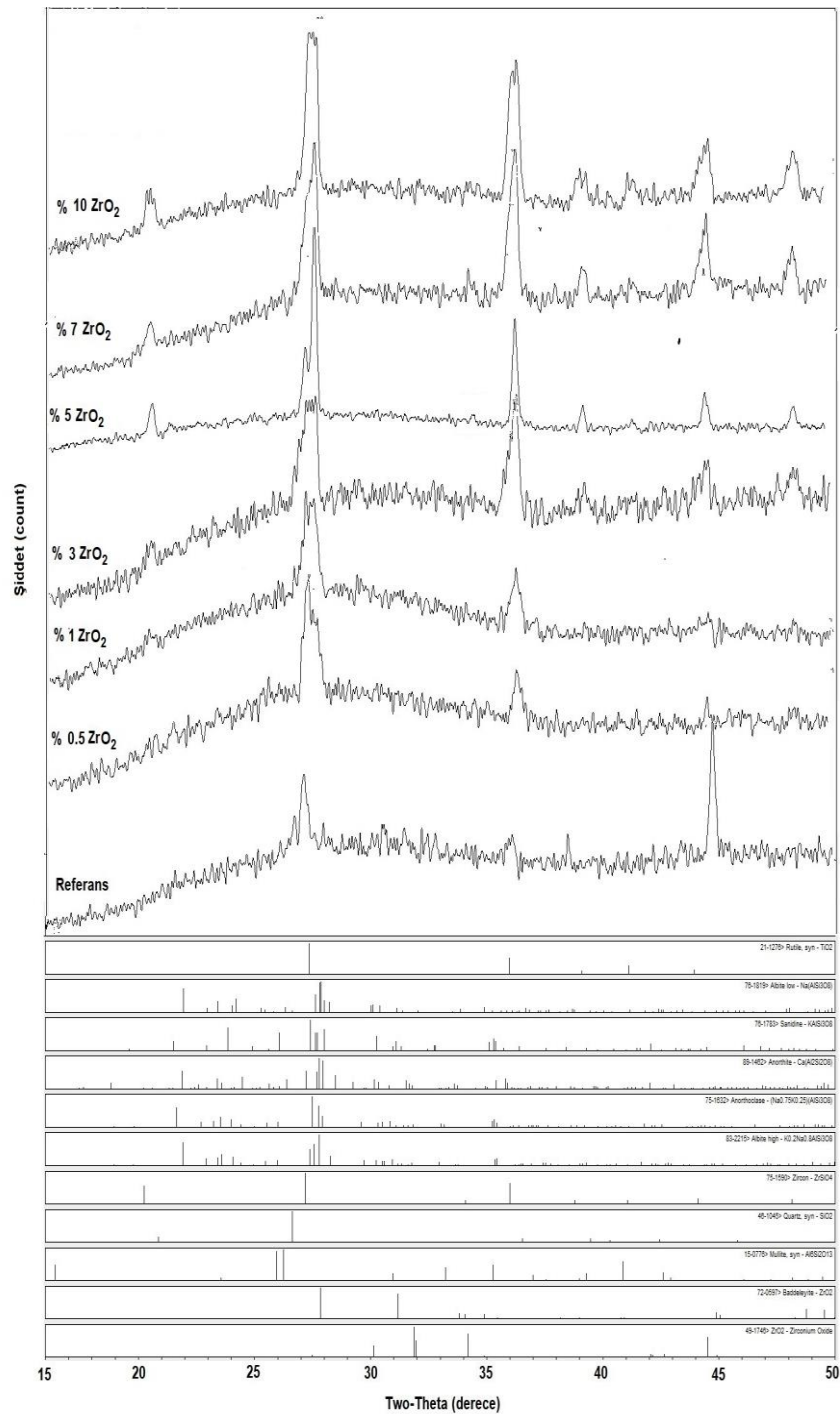
Transparan sıra TiO_2 ilavesiyle gelişen fazları gösteren X- ray kırınım paternleri Şekil 4.31’de verilmiştir. TiO_2 ilaveli transparan sırda gelişen fazlar kuvars (SiO_2), Anortaklaz (Albit+ Ortoklaz) , Plajioklas (Albit+ Anortit), Zirkon silikat, Rutil (TiO_2) olarak belirlenmiştir. TiO_2 ilavesi transparan sırda amorf fazın mat sırda olduğu gibi azalması yönünde etkisi olmamıştır. Tüm TiO_2 ilaveli transparan sır örneklerinde $19-45^\circ$ arası amorf fazı gösteren kamburluk belirgin olarak görülmektedir. Ancak $26-28^\circ$ iki teta değerleri arasındaki piklerde $\%0.5 \text{ TiO}_2$ ilave sonrası kristal gelişimi olduğu görülmektedir. Özellikle $\%3 \text{ TiO}_2$ ilave sonrası daha fazla faz oluşumu olduğu belirlenmiştir. TiO_2 ilavesi transparan sırda kristal (faz) gelişimini artırmakta ancak mat sırda olduğu gibi tamamen amorf fazın oluşumunu engelleyememektedir. $\%5 \text{ TiO}_2$ ve artan TiO_2 oranlarında transparan sırda belirgin feldspat fazlarının arttığı belirlenmiştir. TiO_2 katkısının mat ve transparan sırda feldspat olarak anortaklaz (albit+ ortaklaz) ve plajioklas (albit+anortit) fazlarının gelişiminde etkili olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.31: Artan Oranda TiO_2 Katkısının Transparan sır XRD Analizi



Transparan sıra ZrO_2 ilavesiyle gelişen fazları gösteren X-ray kırınım paternleri Şekil 4.32’de verilmiştir. Transparan sırda %5 ZrO_2 ilave sonrasında amorf fazın azaldığı belirlenmiştir. Amorf fazın en belirgin azaldığı ZrO_2 oranı %5 olarak belirlenmiştir. Artan ZrO_2 oranıyla feldspat oluşumunun belirgin arttığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda zirkon silikat fazı da artmıştır. Zirkon silikat fazı %3 ZrO_2 ilave sonrasında belirgin artmaya başlamış ve artan ZrO_2 oranıyla artmıştır.

Şekil 4.32: Artan Oranda ZrO_2 Katkısının Transparan sır XRD Analizi



ZrO₂ ve TiO₂ katkılı mat sırn yüzeyinin mikroyapısının incelenmesi amacıyla %0.5 - 5 ve 10 oranlarında ilaveli örneklerin SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. %0.5 TiO₂ katkılı mat sırn SEM görüntüleri Şekil 4.33'de verilmiştir. SEM görüntülerinde belirlenen noktalara yapılan nokta ve alan taraması ile elde edilen EDX analiz sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir.

Yapıda ince uzun çubuksu kristaller oluştuğu görülmüştür. Nokta 1'de EDX analizinde ZrO₂- SiO₂ olması ZrSiO₄ kristallerinin geliştiğini göstermiştir. TiO₂ katkısı EDX analiz sonucunda da tespit edilmiştir, TiO₂ oranı %4.38 – %13.62 arasında değişiklik göstermektedir.

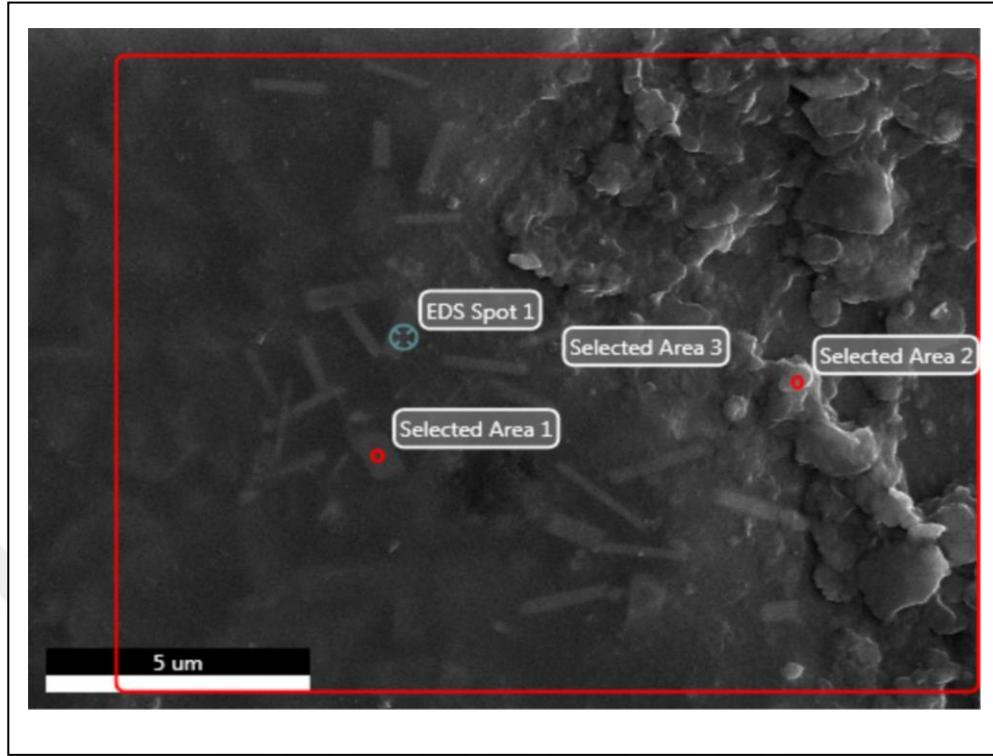
Nokta 2'de Na₂O –K₂O- Al₂O₃- SiO₂ mevcuttur, %61,86 SiO₂ varlığı tabakalı bir yapıda kristal anortoklaz oluşumu olarak belirlenmiştir.

Nokta 3'de Na₂O- K₂O- Al₂O₃- SiO₂ mevcuttur. %59.40 SiO₂ bulunmaktadır.

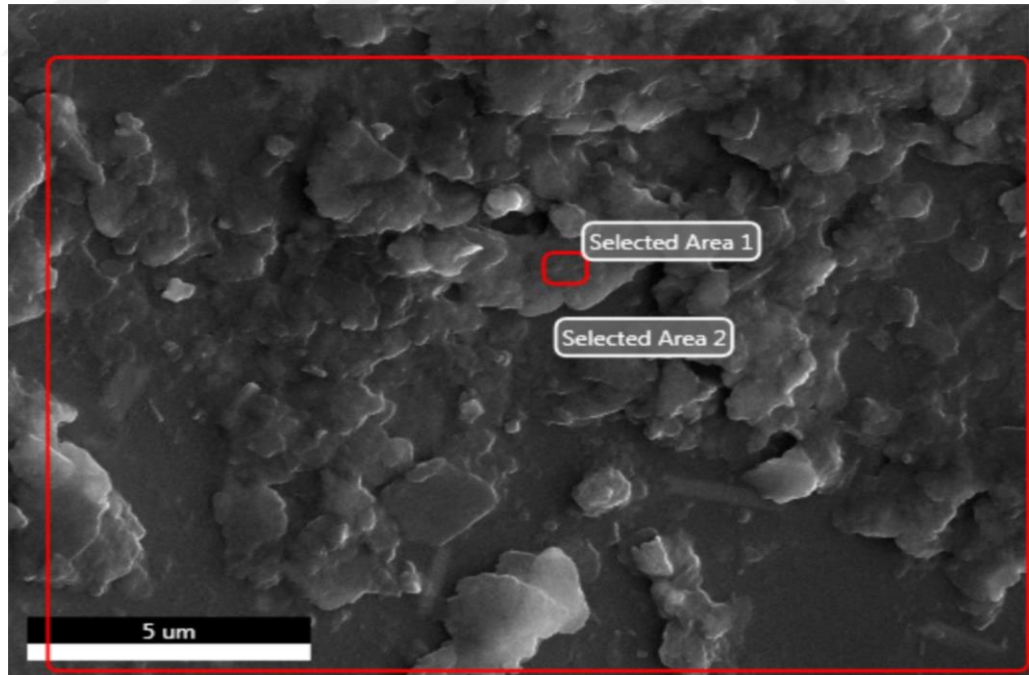
Nokta 4'de ZrO₂- SiO₂ mevcuttur, ZrO₂ oranı en yüksek değer olan %51.33 oranındadır. ZrO₂ oranındaki artışın etkisi ile yapının daha kısa ve genişlediği gözlenmiştir. Çubuksu kristallerin ZrSiO₄ kristali olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.33'de SEM görüntüleri ve EDX analizi incelendiğinde feldispatik yapı gelişimi görülmektedir. Na₂O- K₂O- Al₂O₃- SiO₂ bulunmaktadır. Bu ovalimsi ve küçük tabaka şeklinde kristaller anortoklaz ve daha geniş tabakaların ise kalsiyum oksit miktarının yüksek olması nedeniyle anortoklaz yanında plajyoklas gelişimi göstermektedir. 3-5 µm ince çubuksu yapılar mevcuttur.

Şekil 4.33: %0,5 TiO₂ İlaveli Mat Sır Örneklerinin SEM Görüntüsü



(1)



(2)

*1 resimdeki EDS SPOT 1: Nokta 1 - Area 2: Nokta 2 - Area 3: Nokta 3 - Area 1: Nokta 4

*2. resimdeki Area 1: Nokta 2.1 Area 2: Nokta 2.2 Tablo 4.2'deki değeridir.

Tablo 4.2: %0,5 TiO₂ İlaveli Mat Sır EDX Analizi

%0,5 TiO ₂ MAT	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	K ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO
Nokta 1	2,4	5,22	51,16	35,23	0,38	5,62		
Nokta 2	3,94	20,58	51,86	1,67	1,28	10,67		
Nokta 3	3,1	16,79	59,4	6,16	1,22	13,33		
Nokta 4	2	3,84	37,72	51,33	0,73	4,38		
Nokta 2.1	2,72	25,89	54,38		6,9	6,16	3,09	1,87
Nokta 2.2	4,79	15,06	52,48		4,34	13,62	8,06	1,66

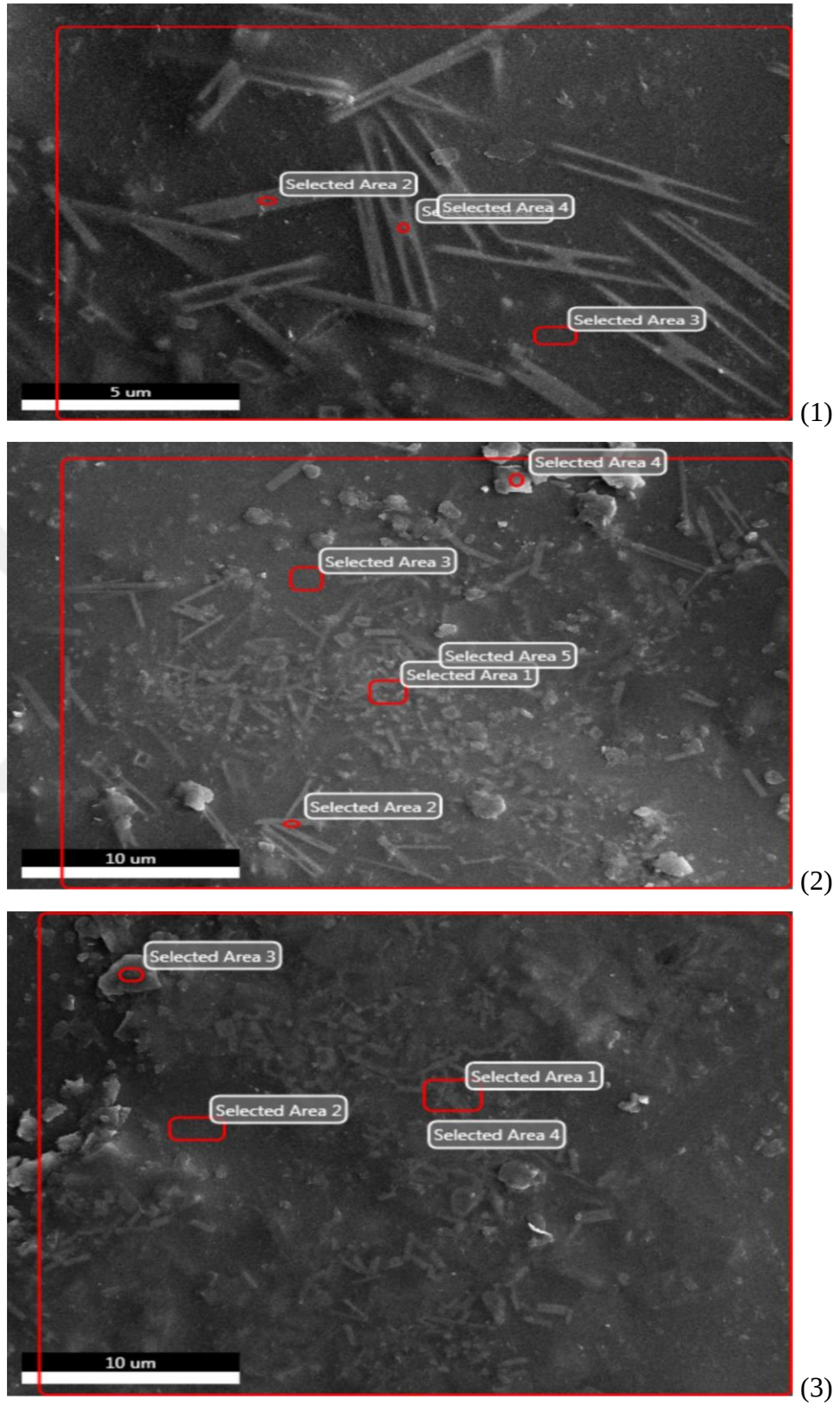
Mat sıra %5 TiO₂ ilave edilen örneklerin SEM görüntüsü Şekil 4.34'da ve Tablo 4.3'de nokta ve alan taraması yapılan EDX Analizleri verilmiştir. Artan TiO₂ ilavesiyle mat sıranın mikroyapısında daha uzun çubuksu kristallerin geliştiği belirlenmiştir. ZrSiO₄ kristallerinin çok küçük boyutlarda olduğu ancak Na₂O –K₂O- CaO- Al₂O₃- SiO₂ içeren çok daha büyük ve uzun çubuksu kristallerin anortoklas ve plajiolklas olarak belirgin bir şekilde geliştiği tespit edilmiştir. Yapılan EDX analizlerinde uzun ikizlenmeye benzer şekilde iki çubuksu kristalin birlikte büyüdüğü (H şeklinde olan) kristallerde ağırlıklı olarak Na₂O- CaO- Al₂O₃- SiO₂ içermesi ve K₂O içeriğinin çok az olması bu kristallerin plajiolklas olduğunu göstermektedir.

İğnemsî şekilde Zirkon silikat yapı, Alan 2'de daha kalın ve çubuksu yapıdır. Bu bölgede Na₂O- CaO- Al₂O₃- SiO₂ feldispatik yapı mevcuttur. Alan 4 'de ZrO₂ oranında artış vardır. Tüm analizlerde TiO₂ mevcudiyeti belirlenmiştir.

Küçük beyaz yapılar mevcut. Alan 2 'de ince çubuksu yapılar vardır. Na₂O- CaO - Al₂O₃, SiO₂ ve ZrO₂- SiO₂ içermektedir. Feldispatik ve zirkon silikat yapı gözlenmektedir.

%5 TiO₂ ilaveli mat sır SEM görüntüsünde zirkon – silikat mevcuttur. Alan 2, 3 ve 4 'de Na₂O – CaO- Al₂O₃- SiO₂ içermektedir. Beyaz plakalar şeklinde feldispatik yapı oluşmuştur.

Şekil 4.34: %5 TiO₂ İlaveli Mat Sırın SEM Görüntüsü



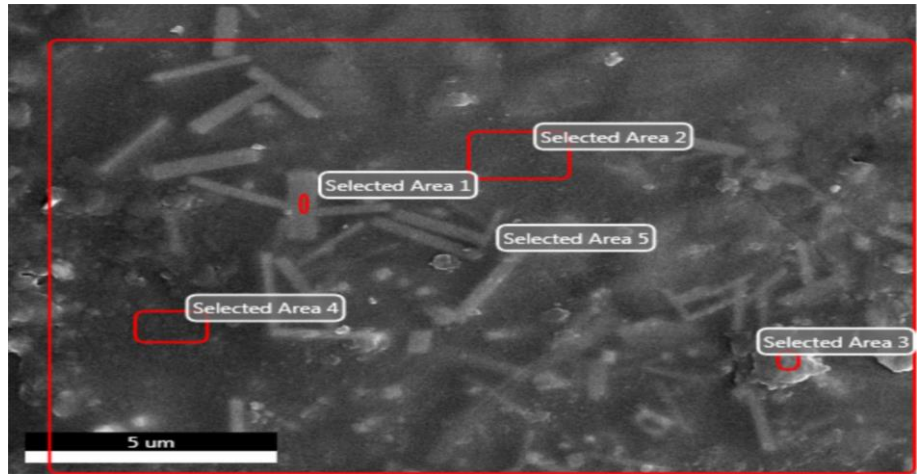
1. Resim Area 1,2,3,4 Tablo 4.3'de Nokta %5- 1, 2, 3, 4 olarak tanımlanmıştır.
2. Resim Area 1,2,3,4,5 Tablo 4.3'deki karşılığı Nokta %5 -2 – 1,2,3,4,5 olarak tanımlanmıştır.
3. Resim Area 1,2,3,4 ise Tablo4.3'de Nokta %5- 3- 1,2,3,4 olarak tanımlanmıştır.

Tablo 4.3: % 5 TiO₂ ilaveli Mat Sırın Edx Analizi

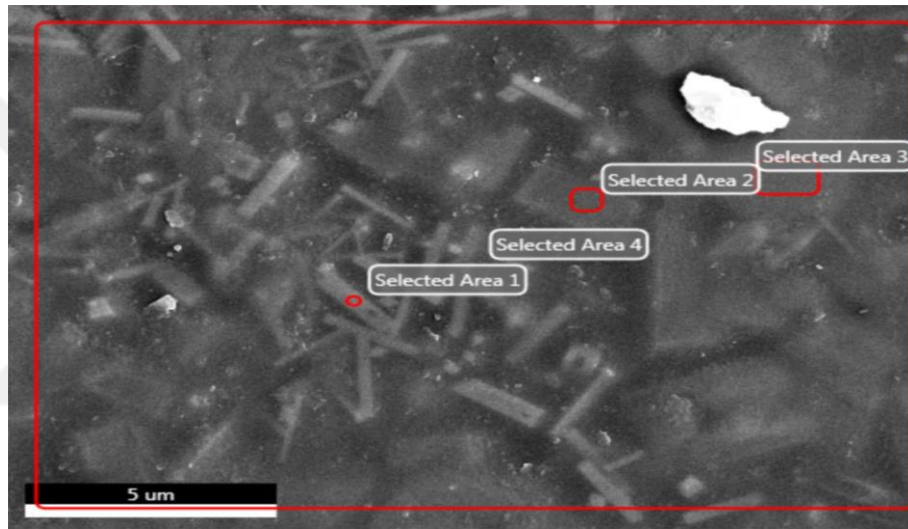
%5 TiO ₂ Mat	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	K ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO
Nokta %5-1	3,45	7,32	47,6	28,94	0,39	9,05	2,42	0,83
Nokta %5-2	6,83	13,2	60,42	1,61	0,14	12,78	4,24	0,78
Nokta %5-3	6,76	11,9	57,14	3,25	0,7	13,55	5,52	1,18
Nokta %5-4	4,96	9,85	50,86	12,61	1,45	12,83	5,45	1,99
Nokta %5-2-1	5,12	9,67	51,02	18,45	0,54	10,09	4,19	10,09
Nokta %5-2-2	6,85	12,95	54,54	2,68	1,05	14,72	5,74	14,72
Nokta %5-2-3	6,77	11,73	53,97	6,77	0,7	13,6	5,38	13,6
Nokta %5-2-4	5,19	10,23	52,2	16,07	0,57	10,76	4,29	10,76
Nokta %5-2-5	6,02	11,28	51,8	12,02	1,08	11,87	4,73	11,87
Nokta %5-3-1	4,72	8,22	45,09	21,97	1,51	12,27	4,15	2,08
Nokta %5-3-2	7,76	13,88	56,92	1,77	0,45	12,09	5,68	1,46
Nokta %5-3-3	7,13	15,18	53,93	2,12	1,4	12,81	5,65	1,78
Nokta %5-3-4	5,76	14,22	52,53	6,09	0,91	14,97	3,94	1,59

Şekil 4.35’de %10 TiO₂ ilave edilen mat sır da ZrO₂-SiO₂ fazı görülmektedir, Tablo 4.4 EDX analiz sonucuna göre ZrO₂ oranı %49.99, yüksek ZrO₂ bulunması kalın, beyaz, çubuksu yapıda zirkon silikat kristallerinin belirgin gelişimini göstermektedir. En yüksek TiO₂ ilavesiyle yapıda ZrSiO₄ kristallerinin daha uzun geliştiği belirlenmiştir. Ayrıca feldspat kristallerinin de daha fazla geliştiği görülmüştür. EDX Analizi incelendiğinde Na₂O- CaO- Al₂O₃- SiO₂ mevcuttur. Feldispatik yapı oluşmuştur. TiO₂ miktarı %3- %23 arasında değişiklik göstermektedir.

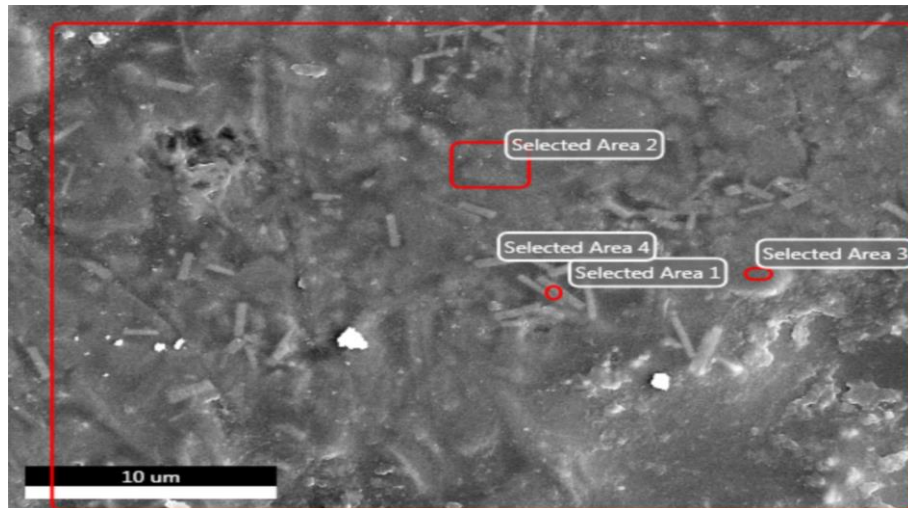
Şekil 4.35: %10 TiO₂ İlaveli Mat Sırın SEM Görüntüsü



(1)



(2)



(3)

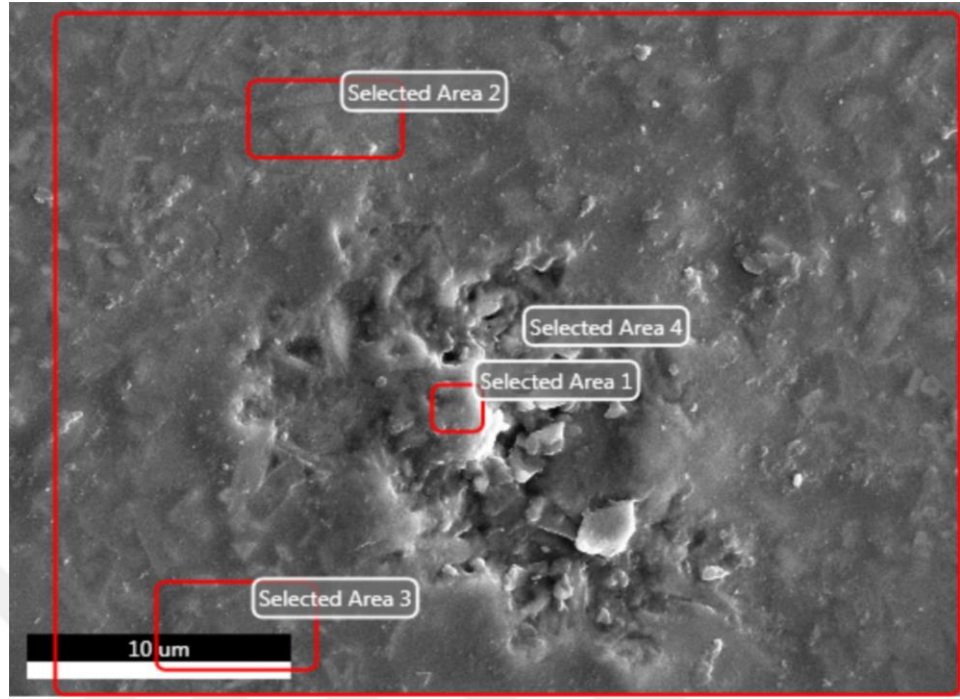
1. Resim Area 1,2,3,4,5 Tablo 4.4'de Nokta %10- 1 , 2 , 3 , 4,5 olarak tanımlanmıştır.
2. Resim Area 1,2,3,4 Tabloda 4.4'deNokta %10 -2 – 1,2,3,4 olarak tanımlanmıştır.
3. Resim Area 1,2,3,4 ise Tablo 4.4'de Nokta %10- 3- 1,2,3,4 olarak tanımlanmıştır.

Tablo 4.4: %10 TiO₂ İlaveli Mat sırnın EDX Analizi

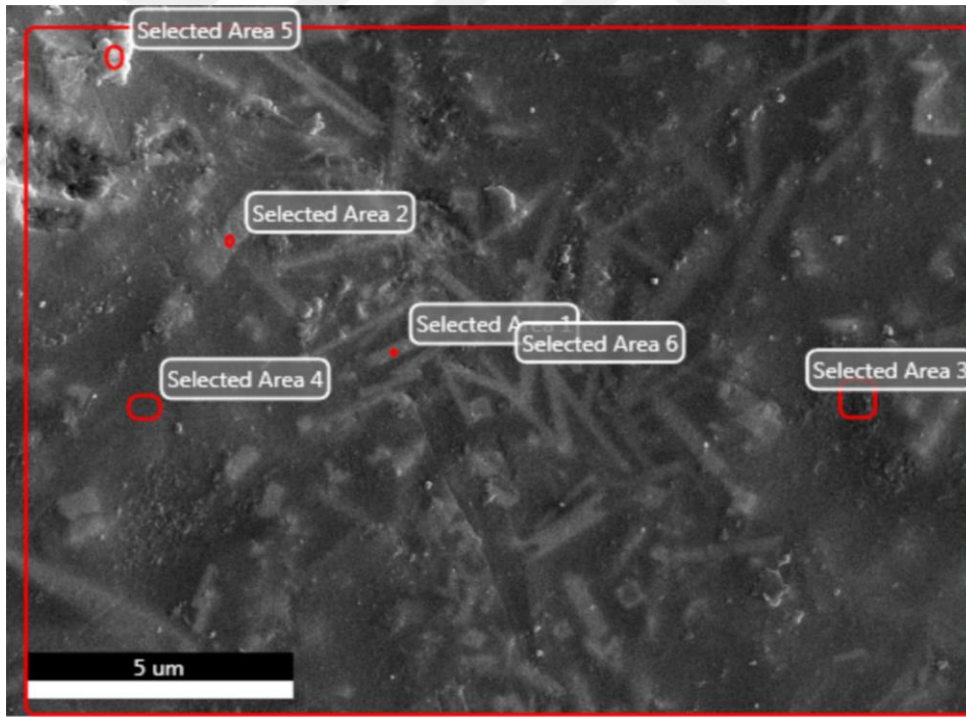
%10 TiO ₂ Mat	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	K ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO
Nokta %10-1	1,81	3,51	35,29	49,99	1	6,31	0,83	1,25
Nokta %10-2	4,93	9,53	57,6	1,58	0,23	20,38	5,28	0,48
Nokta %10-3	6,12	10,5	47,89	10,42	1,29	18,34	4,45	0,98
Nokta %10-4	7,06	13,28	52,59	2,71	0,77	15,81	6,04	1,74
Nokta %10-5	4,29	12,43	50,28	8,54	0,6	17,75	4,89	1,22
Nokta %10-2-1	1,18	3,03	41,78	49,65	0,17	3,16	0,9	0,12
Nokta %10-2-2	3,12	22,54	48,84	1,71	1,3	21,21	1,15	0,13
Nokta %10-2-3	3,93	18,44	43,78	3,22	3,46	22,36	3,48	1,32
Nokta %10-2-4	4,55	13,23	50,43	6,84	0,8	18,86	4,46	0,82
Nokta %10-3-1	2,19	4,51	36,65	44,08	2,32	6,47	2,3	1,5
Nokta %10-3-2	4,59	17,16	46,58		3,5	21,72	5,2	1,25
Nokta %10-3-3	4,43	21,63	48,81		4,12	18,16	2,23	0,62
Nokta %10-3-4	4,29	14,93	52,08		0,57	23,17	4,54	0,43

Mat sır içerisinde %0.5 ZrO₂ ilave edilen reçetenin Şekil 4.36'de SEM görüntüleri ve Tablo 4.5 'de EDX analizleri incelendiğinde Na₂O-CaO-K₂O- Al₂O₃-SiO₂ içeren kristallerin oluştuğu gözlenmiştir. Feldispatik yapıda gözlenmektedir. SiO₂ oranı %32- %58 arasındadır. TiO₂ oranı ise %14- %20 arasındadır. Şekil 4.36-2'de %0,5 ZrO₂ ilave edilen mat sır reçetesinde zirkon silikat ve feldispatik yapılar oluşmuştur. Çubuksu ve iğnemsî yapılar mevcuttur. Çubuksu kristallerin ZrSiO₄ olduğu belirlenmiştir. Uzun çubuksu kristaller ZrSiO₄ ve çubuksu daha kısa kristallerin K₂O içeriği daha az ve Na₂O-CaO- Al₂O₃- SiO₂ içermesi nedeniyle plajyoklas olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4.36: %0,5 ZrO₂ İlaveli Mat Sırın SEM Görüntüsü



(1)



(2)

*1. Resim Area 1,2,3,4 Tablo 4.5’de Nokta 1 , 2 , 3 , 4 olarak tanımlanmıştır.

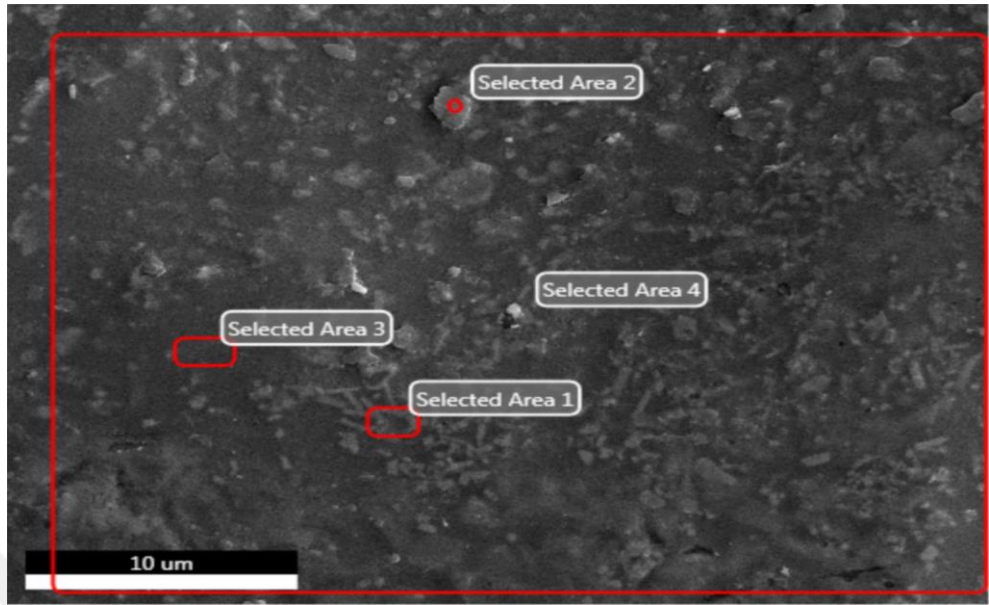
*2. Resim Area 1,2,3,4,5,6 Tablo 4.5’de Nokta 2.1, 2,3,4,5,6 olarak tanımlanmıştır.

Tablo 4.5: %0.5 ZrO₂ İlave Mat Sır EDX analizi

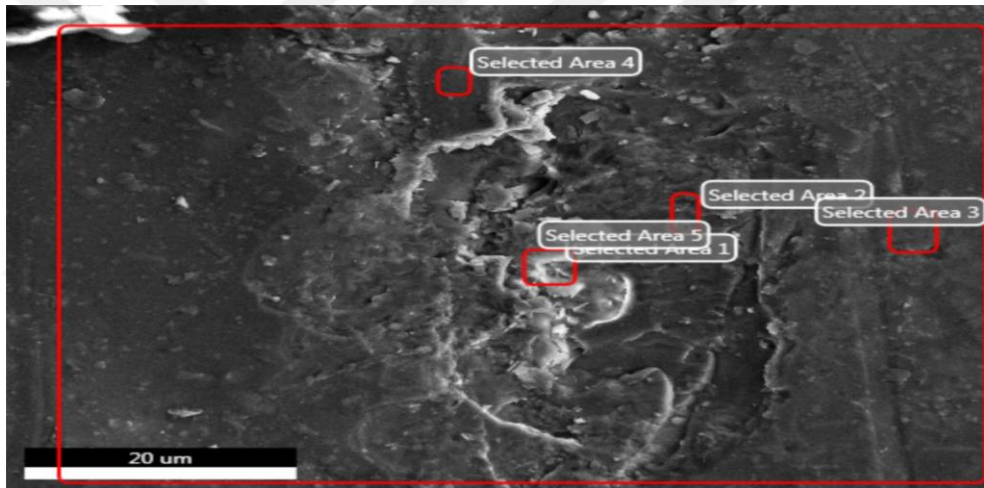
%0,5 ZrO ₂ MAT	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	K ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO
Nokta 1	3,23	25,38	32,4	3,65	4,38	20,07	9,36	1,53
Nokta 2	1,57	19,01	58,51	1,4	0,4	17,69	1,43	0
Nokta 3	3,17	14,41	56,38	7,83	0,71	14,37	2,89	0,25
Nokta 4	3,74	18,29	51,1	2,71	1,36	15,85	6,12	0,83
Nokta 2.1	1,7	6,96	57,5	26,69	0,04	3,95	3,06	0,1
Nokta 2.2	2,27	5,02	42,04	45,85	0,93	1,67	1	1,23
Nokta 2.3	5,33	10,11	52,22	10,34	1,7	12,38	6,42	1,51
Nokta 2.4	2,84	14,83	63,5	2	0,16	12,57	4,09	0,02
Nokta 2.5	3,35	10,17	68,34	8,11	0,07	5,32	4,63	0
Nokta 2.6	3,02	9,42	52,94	17,27	0,63	11,16	5,16	0,39

%5 ZrO₂ ilave edilen mat sır SEM görüntüleri Şekil 4.37' de ve Tablo 4.6 EDX analizleri incelendiğinde zirkon silikat ve feldispatik yapı olduğu gözlenmektedir. Küçük küçük yapıların olduğu ve çok daha fazla sayıda dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Artan ZrO₂ oranıyla sır yapısında daha fazla sayıda ve homojen dağılımda kristallerin geliştiği tespit edilmiştir. ZrO₂ oranı artmasına rağmen kristallerde yapılan EDX analizlerinde ZrO₂ oranı en yüksek %23.5 olarak belirlenmiştir. Yapıda zirkon silikat kristaller yanında daha çok feldspatik kristallerin geliştiği belirlenmiştir.

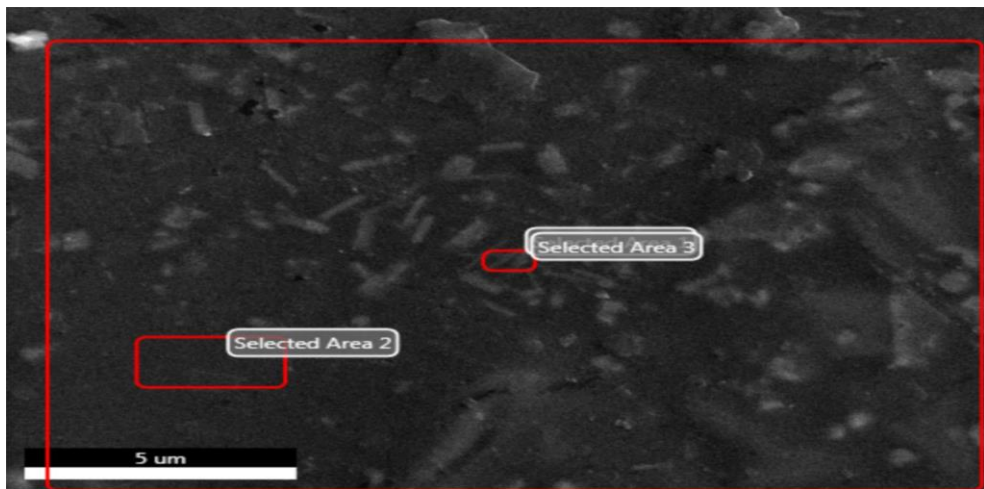
Şekil 4.37: %5 ZrO₂ İlave Edilen Mat Sırın SEM Görüntüsü



(1)



(2)



(3)

*1. Resim Area 1,2,3,4,5,6 Tablo 4.6'da Nokta %5- 1 , 2 , 3 , 4,5,6 olarak tanımlanmıştır.

*2. Resim Area 1,2,3,4,5 Tabloda 4.6'da Nokta %5 -2 – 1,2,3,4,5 olarak tanımlanmıştır.

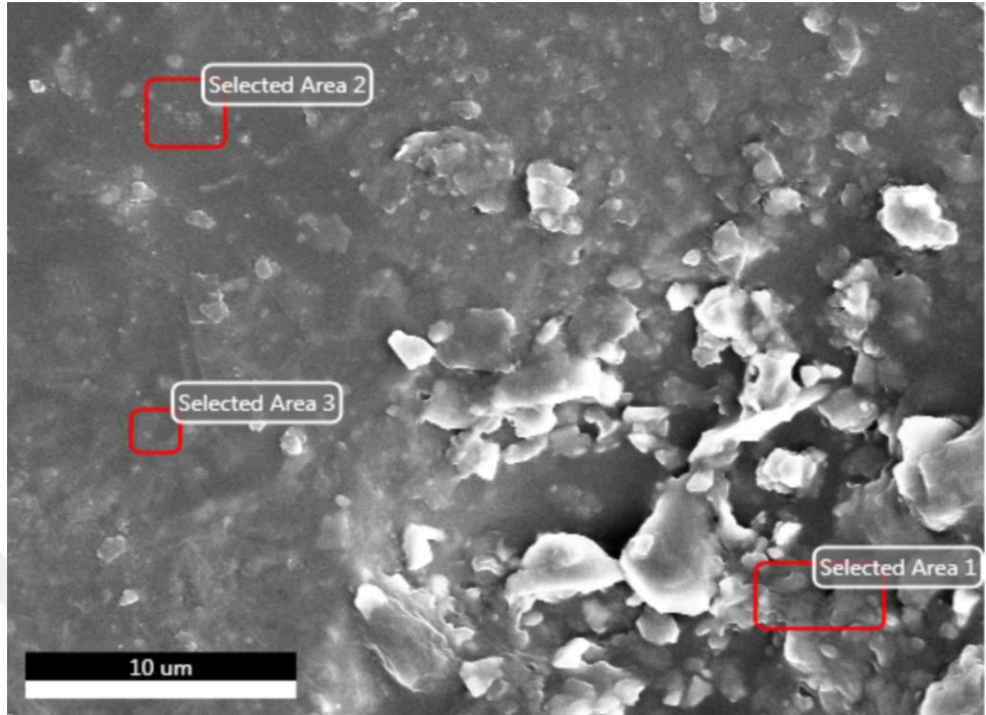
*3. Resim Area 1,2,3 ise Tablo 4.6 'da Nokta %5- 3- 1,2,3 olarak tanımlanmıştır.

Tablo 4.6: %5 ZrO₂ İlave Edilen Mat Sırın EDX Analizi

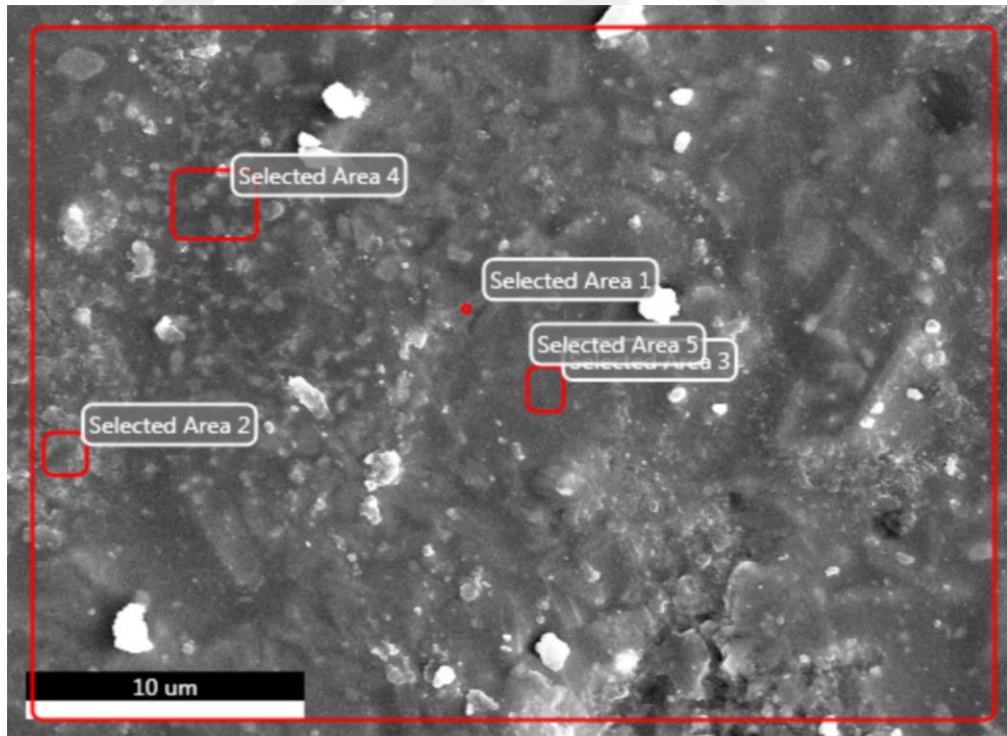
%5 ZrO ₂ Mat	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	K ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO
Nokta %5-1	4,87	8,03	48,21	23,45	1,54	8,18	4,4	1,32
Nokta %5-2	3,02	17,46	50,29	17,85	4,17	3,44	1,95	1,83
Nokta %5-3	6,91	11,16	57,03	3,18	1,83	10,42	7,67	1,79
Nokta %5-4	5,85	11,94	51,42	10,71	2,27	11,14	4,95	1,7
Nokta %5-5	3,35	10,17	68,34	8,11	0,07	5,32	4,93	0
Nokta %5-6	3,02	9,42	52,94	17,27	0,63	11,16	5,16	0,39
Nokta %5-2-1	3,73	9,43	47,86	22,34	1,49	9,84	3,76	1,55
Nokta %5-2-2	5,69	14,07	49,8	7,95	2,22	12,89	5,34	2,04
Nokta %5-2-3	4,32	27,33	42,68	4,68	2,27	12,61	4,71	1,41
Nokta %5-2-4	7,54	13,01	56,19	3,64	1,52	9,96	6,82	1,32
Nokta %5-2-5	6,15	14,35	57,12	5,7	0,47	10,2	4,74	1,27
Nokta %5-3-1	5,7	10,49	52,24	14,36	1,34	9,36	5,32	1,19
Nokta %5-3-2	7,37	14,25	56,79	2,53	1,11	10,65	5,72	1,58
Nokta %5-3-3	6,1	12,03	54,32	6,82	1,56	11,21	6,32	1,62

%10 ZrO₂ ilaveli mat sır Şekil 4.38 SEM analizi ve Tablo 4.7 EDX incelendiğinde zirkon silikat ve feldispatik yapı olduğu gözlenmiştir. Ancak en yüksek oranda ilave edilen ZrO₂ ile yapıda ağırlıkta ZrO₂ içeren kristaller olarak daha fazla ZrSiO₄ gelişmesi beklenirken çubuksu kristallerin oluşumu sınırlı olmuştur. Daha çok yapıda tabakalı plaka şekilli kristallerin olduğu tespit edilmiştir. Artan ZrO₂ oranı ile daha fazla feldspat fazı oluşumu olduğu ZrO₂ ilavesini feldspat fazının gelişiminde etkili olduğu belirlenmiştir.

Şekil 4.38: %10 ZrO₂ İlaveli Mat Sırın SEM Görüntüsü



(1)



(2)

*1. Resim Area 1,2,3 Tablo 4.7'de Nokta %10- 1 , 2 , 3 olarak tanımlanmıştır.

*2. Resim Area 1,2,3,4,5 Tablo 4.7'de Nokta %10 -2 – 1,2,3,4,5 olarak tanımlanmıştır.

Tablo 4.7: %10 ZrO₂ İlaveli Mat Sır EDX Analizi

%10 ZrO ₂ Mat	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	K ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO
Nokta %10-1	3,11	15,71	66,06	3,91	3,27	1,89	4,75	1,3
Nokta %10-2	6,58	12,61	52,17	6,13	2,44	11,8	6,88	1,39
Nokta %10-3	4,7	15,94	60,29	2,48	0,32	12,24	3,8	0,2
Nokta %10-2-1	4,56	14,69	47,09	12,95	1,83	13,29	4,32	1,29
Nokta %10-2-2	6,61	8,95	47,53	21,75	1,6	7,56	4,11	1,88
Nokta %10-2-3	5,46	14,34	52,48	2,63	1,26	16,33	6,24	1,26
Nokta %10-2-4	5,49	8,82	48,89	19,97	1,49	7,72	5,87	1,74
Nokta %10-2-5	5,57	13,52	53,79	6,02	0,84	13,29	5,6	1,37

Çekirdeklendirici olarak ilave edilen TiO₂ ve ZrO₂'nin sır yapısında feldspat yapılarının gelişiminde etkili olduğu tespit edilmiştir. Artan oranlarda ilavelerle kristallerin daha fazla arttığı ve daha büyük boyutlarda geliştiği belirlenmiştir.

5. GENEL SONUÇLAR

Mat sırın elek altı ve elek üstü tane boyut dağılımlarına bakıldığında tanelerin büyük çoğunluğu yaklaşık 60 mikron altı ve 0.6 mikron üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Transparan sırda tanelerin tamamının 100 µm altında olduğu, en küçük tanelerin ise 100 µm ile 0.7 µm aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Mat sır ve reaktif transparan sırın tane boyut dağılımları karşılaştırıldığında, Mat sırın daha ince taneli olduğu, Reaktif sırda ise iri tanelerin daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Tanelerin %90'ı mat sırda 38.8 mikrometre olurken, transparan sırda yaklaşık 2 katı 76.2 mikrometredir. Tanelerin %10' unun boyutu birbirine yakındır. %50 oranında tanelerin mat sırda 12 µm olurken, reaktif sırda %36 daha fazla tane boyutuna sahiptir.

Mat sırın yüzey alanı 1282 m² / kg olur iken transparan sırın yüzey alanı 1179 m² /kg'dır. Mat sırın yüzey alanı transparan sıra göre %8 oranında daha fazladır.

TiO₂ ve ZrO₂'nin mat sır içerisine katkılarıyla sırın viskozitesi azalmıştır. En düşük viskozite değerlerine %7 TiO₂ ve %10 ZrO₂ katkılı örneklerde elde edilmiştir. %5 ZrO₂ ilavesinde ise %1 ve 3'e göre daha yüksek viskozite gözlenmiş ancak bu orandan sonra viskozite düşmeye devam etmiştir. Referans sırın viskozitesine en yakın %5 ZrO₂ içeren örnekler olmuştur. TiO₂ ve ZrO₂'nin mat sırda viskozite üzerinde etkili

olduğu gözlenmiştir. ZrO_2 ve TiO_2 katkılı tüm reçetelerde, referans sıra göre viskozite daha düşüktür.

Mat sırda, titanyum ilavesi ile birlikte L^* değerlerinde azalma, zirkonyum ilavesi ile birlikte L^* değerinde artış gözlenmiştir. En yüksek beyazlık değeri %10 ZrO_2 ilavesinde elde edilmiştir. En düşük beyazlık değeri ise %7 TiO_2 ilavesinde belirlenmiştir. ZrO_2 ilaveli reçetelerde TiO_2 ilavelilere göre daha belirgin bir şekilde beyazlık değerinin arttığı belirlenmiştir. ZrO_2 ilavesinin tüm reçetelerinde, referans sıra göre beyazlık değeri artmıştır. TiO_2 ilavesi ile referans sıranın beyazlık değerini azaltmıştır.

TiO_2 ve ZrO_2 ilavelerinin mat sır a^* değerlerinde birbirine göre ters şekilde etki ettiği gözlenmiştir. Aynı oranlarda kullanılan TiO_2 ve ZrO_2 etkileri incelendiğinde a^* değerlerinden birinde artış gözlenirken diğer a^* değerinde azalma gözlenmiştir. En yüksek a^* değeri %1 ZrO_2 ilavesinde, en düşük a^* değeri ise %3 ZrO_2 , %10 ZrO_2 ve %10 TiO_2 ilavelerinde belirlenmiştir. %1 ve %5 TiO_2 ilavesinde en yüksek a^* değeri tespit edilmiştir. Ayrıca referans örneğe göre %1 ve %5 TiO_2 ilavesinde kırmızılık artarken, %7 ve 10 ilave oranlarında yeşillik artmaktadır. ZrO_2 ilaveli örneklerde ise %1 ve %5 oranlarında kırmızılık artarken, yeşillik azalmıştır. %1 TiO_2 ilaveli örneklerde kırmızılık, ZrO_2 ilaveli örneklerde yeşillik artmaktadır. En düşük a^* değeri %10 TiO_2 ve %10 ZrO_2 katkılı örneklerde tespit edilmiştir.

Artan TiO_2 ve ZrO_2 ilavelerinin mat sıranın b^* değerleri üzerindeki etkilerinin tam tersi şekilde olduğu gözlenmiştir. TiO_2 ilavesi artışı ile birlikte referans sıra göre b^* değerlerinde artış gözlenirken, sıranın rengi sarı renk tonlarına doğru kaymıştır. ZrO_2 ilavesiyle birlikte b^* değerinde TiO_2 'nin tam tersi olarak azalma gözlenmiştir. TiO_2 ilaveli reçetelerde b^* değeri referans örneğin üzerinde, ZrO_2 içeren reçetelerde ise referansın altında b^* değerleri elde edilmiştir.

Mat sıra ZrO_2 ilavesinde TiO_2 ilaveli örneklere göre daha parlak sır yüzeyleri elde edilmiştir. Referans numuneye göre zirkon katkılı sırların parlaklığı daha fazladır. TiO_2 ilaveli örneklerde, %1 ve %5 TiO_2 ilavesi parlaklığı azaltmıştır. %0.5- 3- 7- 10 TiO_2 ilavesi mat sıranın parlaklığını artırmıştır.

Mat sıra ilave edilen %0.5 TiO_2 sıranın sertliğini 50'den 42'ye düşürürken, aynı sıra aynı oranda ilave edilen ZrO_2 ise sertliği 58.67'ye yükseltmiştir. %0.5 TiO_2 katkısı mat sırda %16 oranında sertlik değerinde azalma sağlarken aynı sıra ilave edilen ZrO_2

ise mat sırn sertliğini %17.34 oranında artırmıştır. %1 TiO_2 ilavesi sertliği 51.67'ye, %1 ZrO_2 ilavesinde sertlik ise 51.33'e yükselmiştir.

Aynı sır içerisindeki %3 ilave oranlarını karşılaştırdığımızda ise %3 TiO_2 'de sertlik 50'den 52.67 'ye yükselir iken zirkon ilavesinde bu değer 54,67 'e çıkmıştır. Bu duruma göre %3 zirkon kullanımı, %3 titanyuma göre mat sırn sertliği %4 daha fazla artırmıştır. %5 TiO_2 katkılı örnekte sertlik 54.33'e yükselirken %5 zirkon katkısı ile 51.3'e yükselmiştir. %7 TiO_2 'de sertlik 52.67 'ye artış gözlenirken, ZrO_2 'de 50.67 değerinde kalmıştır. %10 kullanım oranında ise sertlik TiO_2 'de 46.33'e ve ZrO_2 'de 46 'ya düşmüştür. %10 ilave oranında iki katkıda da %8 oranında sertlikte azalma gözlenmiştir. Sonuç olarak sertlik değerlerinde aynı sır içerisinde farklı katkılar kullanılmasıyla sertlik değerlerinde tam tersi sonuçlar elde edilmesine neden olmuştur.

Malzeme yüzeyinde açılan çentiğin X ve Y yönündeki ortalama değerlerine göre mat sır için, %0.5 TiO_2 ilavesinde d-ort değeri artarken , %0.5 ZrO_2 ilave oranında d-ort değerleri azalmıştır. %0.5 TiO_2 'de en yüksek d ort değeri gözlenirken, %0.5 ZrO_2 'de en düşük değer gözlenmiştir. Aynı oranlarda TiO_2 ve ZrO_2 ilaveli örneklerde d ort değerleri karşılaştırıldığında birbirine göre tersi davranış göstermiştir. ZrO_2 ilavede d ort artarken, TiO_2 ilaveli örnekte azalmıştır.

Mat sıra ilave edilen ZrO_2 nihai su emme değerinde çok fazla değişikliğe sebep olmamıştır. Fakat TiO_2 ilavesinde nihai su emme değerinde artış ve azalmalar gözlenmiştir. Mat sırn nihai su emme oranını düşürmek için %0.5 TiO_2 katkısının etkili olacağı gözlenmiştir. % 0.5 TiO_2 ilavesi porozitenin azaltılmasına yani nihai su emmenin azalmasına neden olmuştur. En yüksek su emme değeri ise %3 TiO_2 ilavesinde olmuş, %3 TiO_2 katkısı yapının daha fazla gözenekli olmasına neden olmuştur. Daha fazla gözenekli malzeme elde edilmesi istendiğinde %3 TiO_2 ilavesinin kullanımının tercih edilebileceği belirlenmiştir.

Mat sıra ilave edilen ZrO_2 ve TiO_2 katkılarının ergime sırasında sırn akışına etkisi incelendiğinde %0.5 TiO_2 ilavesi sırn akışını azaltırken, en fazla sır akış değerine %7 ilave oranında ulaşılmıştır. Bu durum sırn daha yumuşak olduğunu, ergimesinin daha fazla olduğunu, bu durumun viskoziteyi azaltarak akışkanlığı artırdığını göstermiştir Sır akışı en az olan ergime sonrası viskozitesi yüksek yani en sert olan örnekler %10 TiO_2 ve %10 ZrO_2 ilavesinde gözlenmiştir. %10 ZrO_2 katkısında mat sırn

akışı referansa göre %19 daha az iken aynı oranda TiO_2 ilavesinde %15 daha az olduğu belirlenmiştir.

Transparan sır içerisine artan oranda TiO_2 ve ZrO_2 katkılarıyla sırn viskozitesini referans örneğe göre azalmıştır. En düşük viskozite değerlerine %1 TiO_2 ve % 7 TiO_2 katkı örneklerde elde edilmiştir. %5 TiO_2 ilavesinde, TiO_2 katkılı sırlar içinde ise referansa en yakın viskozite gözlenmiştir. ZrO_2 katkı oranındaki artışla doğru orantılı olarak viskozitede azalma belirlenmiştir. TiO_2 ve ZrO_2 'nin mat sırda viskozite üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir. ZrO_2 ve TiO_2 katkısı referans sıra göre viskozite değerini azaltmıştır.

Transparan sır içerisine artan oranlarda TiO_2 ve ZrO_2 ilavesiyle L^* değerleri sonuçlarına göre %0.5 - 1 ve 3 TiO_2 katkısında beyazlık değerinin azaldığı gözlenmiş ve bu sırların beyazlık değeri referans örneğe göre daha düşük olmuştur. En düşük beyazlık değeri %3 ilaveli sırda 83.7' dir. TiO_2 ilavesi %5' den sonra sırn beyazlığını artırmıştır. ZrO_2 ilavesinde ise oran arttıkça L^* değerinin arttığı, en yüksek L^* değerinin 89.81 olarak %10 ZrO_2 içeren sırda olduğu gözlenmiştir. Referans sıra göre %4 oranında daha yüksektir. Sırn beyazlık değerini artırmak için zirkon ilavesinin etkili olduğu belirlenmiştir. TiO_2 ilaveli reçetelerde ise %5 ilave oranından sonra beyazlık değerinde artış olmaktadır.

Reaktif Transparan sır içine artan oranlarda TiO_2 ve ZrO_2 ilavesinin a^* değerleri üzerindeki etkilerinin farklı olduğu gözlenmiştir. En yüksek a^* değeri %3 TiO_2 ilavesinde gözlenmiş ve %5- 7- 10 katkı oranlarındaki artışa ters orantılı olarak a^* değerinin azaldığı yani kırmızılık oranının azalıp yeşilliğin arttığı belirlenmiştir. %0,5 ve 3 TiO_2 ilaveli sırlarda referans örneğe göre a^* değeri yüksek iken ZrO_2 ilavesi ile tüm oranlarda a^* değerinde azalma gözlemlendiği, referans sıra göre renk tonunun kırmızılığının azaldığı tespit edilmiştir.

TiO_2 ve ZrO_2 ilavelerinin transparan sırn b^* değerleri üzerindeki etkilerinin farklı olduğu gözlenmiştir. En yüksek b^* değeri %1 TiO_2 ilavesinde, en düşük b^* değeri ise %5 TiO_2 'de gözlenirken, ZrO_2 ilavesindeki artışla birlikte a^* değerinde gözlemlendiği gibi b^* değerinin de referans örneğe göre azaldığı tespit edilmiştir.

ZrO_2 ve TiO_2 ilave edilen transparan sırn parlaklık değerleri, referans numuneye göre %0.5 ve %1 Zirkon katkılı sırların parlaklığı daha fazladır. Oran arttıkça parlaklık azalmıştır. TiO_2 ilaveli örneklerde ise %1 ve %5 TiO_2 ilavesiyle parlaklık değeri

artmıştır. En düşük parlaklık değeri ZrO_2 'li örneklerde olduğu gibi TiO_2 katkılı reçetelerde de %7 oranında belirlenmiştir.

Transparan sıra ilave edilen %0.5-1-5 TiO_2 oranlarında referans sıra göre katkılar sırtın sertliğini artırırken, %3 ve 10 TiO_2 katkılarında referans sırtın sertliğine yakın değerlerdedir. TiO_2 katkılı sırlarda %5 'de en yüksek sertlik değeri gözlenirken referans sıra göre sertliği yüksek olan %1 ZrO_2 içeren sırlarda belirlenmiştir.

ZrO_2 ilavesinde %0.5 ve 3 oranları transparan sertliğini düşürmüştür. En yumuşak sır %3 ZrO_2 ilavesi ile gözlenmiştir. ZrO_2 'nin %1 – 7 ve 10 oranlarında referansa göre sertliği daha yüksektir.

Katkılı sırlarda HV değeri ile HRC değerlerinin birbirine paralellik gösterdiği belirlenmiştir. %0.5- 1- 5 TiO_2 ilavesinde sertlik değeri referansa göre artış gösterirken, %10 ilaveli örnekte referansa en yakın sertlik değeri elde edilmiştir. En sert sır yaklaşık %8 artış ile %5 TiO_2 katkılı reçetede ve %10 ilaveli sırda olmuştur.

%0,5 ZrO_2 ve %3 ZrO_2 katkısı sırtın sertliğini düşürmüştür. En yumuşak sır, referans sıra göre %4 daha yumuşak olan %3 ZrO_2 katkılı sır reçetesidir. %1 ve 7 ZrO_2 ilavesi ile sırtın sertliği artmıştır. %5 ve 10 ZrO_2 ilaveli sırtın referans sıra en yakın sertlik değerinde olduğu belirlenmiştir.

Transparan sırda; d ortalama değerleri %0.5 ve %3 ZrO_2 ilavesi ile artış gösterirken, %1 – 5 – 7 ve 10 ZrO_2 ilavelerinde ise azalış göstermektedir. Sırtın daha yumuşak olması d-ort değerlerinde artışı sağlarken sırtın daha sert olması ise d ort değerinde azalma yönünde etkilidir. TiO_2 ilave oranlarının tamamında d ort değeri referans sıra göre azalmıştır. En fazla azalma %5 TiO_2 içeren transparan sırda olmuştur. Sırtın sertliğindeki artışa paralel olarak d ort değerinde azalma gözlenmiştir.

Transparan sıra artan oranlarda ilave edilen ZrO_2 ve TiO_2 katkısıyla %0.5 ve %1 ZrO_2 katkısı nihai su emme değerini yükseltirken, aynı oranlardaki TiO_2 katkısı su emme değerlerini düşürmüştür. %10 oranında su emme değerleri referansla aynıdır.

Transparan sıra artan oranlarda ZrO_2 ve TiO_2 ilavesiyle ergime davranışını gösteren sır akış miktarı değerleri incelendiğinde %0.5 ve %1 TiO_2 ve ZrO_2 katkısı sırtın akışını artırırken yani sırtın daha fazla ergimesini sağlarken %3 katkılı reçetelerin akışı referans sıra yakın değerlerdedir. Akışkanlığı en az olan en sert sır ise %10 katkı oranında gözlenmiştir. Transparan sırda akışkanlık davranışları TiO_2 ve ZrO_2 katkılı örneklerde benzer özellikler göstermiştir.

Mat sır içerisinde artan oranlarda TiO_2 ilavesiyle, mat sır içerisinde kuvars (SiO_2), Anortaklaz (Albit+ Ortoklaz) , Plajiolklas (Albit+ Anortit), Zirkon silikat, Rutil (TiO_2) fazları oluştuğu belirlenmiştir. Referans sır örneğinde 19° ile 45° arası iki-teta aralığında amorf (camsı) yapı daha belirgin olurken artan TiO_2 ilavesiyle amorf yapının azaldığı belirlenmiştir. Artan TiO_2 ilavesiyle amorf fazın azalması sırnın daha fazla kristal yapıya doğru gelişimini göstermektedir. Artan TiO_2 ilavesi kristal gelişimini artırmıştır. Artan TiO_2 oranı ile feldispat piklerinin şiddetinin arttığı belirlenmiştir.

ZrO_2 ilaveli mat sırda gelişen fazlar kuvars (SiO_2), Anortaklaz (Albit+ Ortoklaz), Plajiolklas (Albit+ Anortit), Zirkon silikat, Rutil (TiO_2) fazlarıdır. TiO_2 ilaveli mat sırda %0.5 TiO_2 oranı belirgin amorf fazı azaltıp kristalleşme yönünde gelişim gösterirken ZrO_2 ilaveli örneklerde %3 ZrO_2 ilave sonrası amorf faz azalmıştır. Mat sırda TiO_2 ilavesinin kristalizasyonda ZrO_2 'ye göre çok daha etkili olduğu belirlenmiştir. Artan ZrO_2 ilavesiyle mat sırda $ZrSiO_4$ ve ZrO_2 pikleri artış göstermiştir. Ayrıca artan ZrO_2 ilavesiyle feldspat fazların geliştiğı belirlenmiştir.

TiO_2 ilaveli transparan sırda gelişen fazlar kuvars (SiO_2), Anortaklaz (Albit+ Ortoklaz) , Plajiolklas (Albit+ Anortit), Zirkon silikat, Rutil (TiO_2) olarak belirlenmiştir. TiO_2 ilavesi transparan sırda amorf fazın mat sırda olduğu gibi azalması yönünde etkisi olmamıştır. Özellikle %3 TiO_2 ilave sonrası daha fazla faz oluşumu olduğu belirlenmiştir. TiO_2 ilavesi transparan sırda kristal (faz) gelişimini artırmakta ancak mat sırda olduğu gibi tamamen amorf fazın oluşumunu engelleyememektedir. %5 TiO_2 ve artan TiO_2 oranlarında transparan sırda belirgin feldspat fazlarının arttığı belirlenmiştir. TiO_2 katkısının mat ve transparan sırda feldspat olarak anortaklaz (albit+ ortaklaz) ve plajiolklas (albit+anortit) fazlarının gelişiminde etkili olduğu tespit edilmiştir.

Transparan sırda %5 ZrO_2 ilave sonrasında amorf fazın azaldığı belirlenmiştir. Amorf fazın en belirgin azaldığı ZrO_2 oranı %5 olarak belirlenmiştir. Artan ZrO_2 oranıyla feldspat oluşumunun belirgin arttığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda zirkon silikat fazı da artmıştır. Zirkon silikat fazı %3 ZrO_2 ilave sonrasında belirgin artmaya başlamış ve artan ZrO_2 oranıyla artmıştır.

ZrO_2 ve TiO_2 katkılı mat sırnın yüzeyinin mikroyapısal olarak ince uzun çubuksu kristaller oluştuğu görülmüştür. ZrO_2 - SiO_2 olması $ZrSiO_4$ kristallerinin geliştiğini göstermiştir. ZrO_2 oranındaki artışın etkisi ile yapının daha kısa ve genişlediğı

gözlenmiştir. Çubuksu kristallerin ZrSiO_4 kristali olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ovalimsi ve küçük tabaka şeklinde kristaller anortoklaz ve daha geniş tabakaların ise kalsiyum oksit miktarının yüksek olması nedeniyle anortoklaz yanında plajiolklas fazı gelişmiştir.

Mat sıra %5 TiO_2 ilave edilen örneklerin artan TiO_2 ilavesiyle mat sırn mikroyapısında daha uzun çubuksu kristallerin geliştiği belirlenmiştir. ZrSiO_4 kristallerinin çok küçük boyutlarda olduğu ancak $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ içeren çok daha büyük ve uzun çubuksu kristallerin anortoklas ve plajiolklas olarak belirgin bir şekilde geliştiği tespit edilmiştir. İğnemsî şekilde Zirkon silikat yapısı daha kalın ve çubuksu yapıdır.

Artan TiO_2 ilavesiyle mat sırn mikroyapısında daha uzun çubuksu kristallerin geliştiği belirlenmiştir. ZrSiO_4 kristallerinin çok küçük boyutlarda olduğu ancak $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ içeren çok daha büyük ve uzun çubuksu kristallerin anortoklas ve plajiolklas olarak belirgin bir şekilde geliştiği tespit edilmiştir.

%10 TiO_2 ilave edilen mat sır da ZrO_2 - SiO_2 fazı görülmektedir, kristallerin ZrO_2 oranı %49.99, yüksek ZrO_2 bulunması kalın, beyaz, çubuksu yapıda zirkon silikat kristallerinin belirgin gelişimini göstermektedir. En yüksek TiO_2 ilavesiyle yapıda ZrSiO_4 kristallerinin daha uzun geliştiği belirlenmiştir. Ayrıca feldspat kristallerinin de daha fazla geliştiği görülmüştür.

Mat sır içerisine %0,5 ZrO_2 ilave edilen reçetede $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ içeren kristallerin oluştuğu gözlenmiştir. %0,5 ZrO_2 ilave edilen mat sır reçetesinde zirkon silikat ve feldspatik yapılar oluşmuştur. Çubuksu ve iğnemsî yapılar mevcuttur. Çubuksu kristallerin ZrSiO_4 olduğu belirlenmiştir. Uzun çubuksu kristaller ZrSiO_4 ve çubuksu daha kısa kristallerin K_2O içeriği daha az ve $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ içermesi nedeniyle plajiolklas olduğu tespit edilmiştir.

%5 ZrO_2 ilave edilen mat sırda zirkon silikat ve feldspatik yapı oluştuğu gözlenmektedir. Küçük küçük yapıların oluştuğu ve çok daha fazla sayıda dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Artan ZrO_2 oranıyla sır yapısında daha fazla sayıda ve homojen dağılımda kristallerin geliştiği tespit edilmiştir. ZrO_2 oranı artmasına rağmen kristallerde yapılan EDX analizlerinde ZrO_2 oranı en yüksek %23.5 olarak belirlenmiştir. Yapıda zirkon silikat kristaller yanında daha çok feldspatik kristallerin geliştiği belirlenmiştir.

%10 ZrO_2 ilaveli mat sırda zirkon silikat ve feldspatik yapı olduğu gözlenmiştir. Ancak en yüksek oranda ilave edilen ZrO_2 ile yapıda ağırlıkta ZrO_2 içeren kristaller olarak daha fazla $ZrSiO_4$ gelişmesi beklenirken çubuksu kristallerin oluşumu sınırlı olmuştur. Daha çok yapıda tabakalı plaka şekilli kristallerin olduğu tespit edilmiştir. Artan ZrO_2 oranı ile daha fazla feldspat fazı oluşumu olduğu ZrO_2 ilavesini feldspat fazının gelişiminde etkili olduğu belirlenmiştir.

Çekirdeklendirici olarak ilave edilen TiO_2 ve ZrO_2 'nin sır yapısında feldspat yapılarının gelişiminde etkili olduğu tespit edilmiştir. Artan oranlarda ilavelerle kristallerin daha fazla arttığı ve daha büyük boyutlarda geliştiği belirlenmiştir.

Mat ve transparan sır içerisine farklı oranlarda ilave edilen TiO_2 ve ZrO_2 çekirdeklendiricilerinin fırın şartlarına göre kristal gelişiminin farklı olduğu bu nedenle fırın şartlarına göre sırlara ilave edilmesi gereken katkı oranlarının belirlenmesi gerektiği tespit edilmiştir. Ayrıca transparan ve mat sır içerisinde her iki katkıında feldspat yapılarının gelişiminde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Gelişen kristal fazların etkileri ile sırnın fiziksel özelliklerinin etkilendiği tespit edilmiştir. Transparan ve mat sır içerisine çekirdeklendirici olarak katılan TiO_2 ve ZrO_2 'nin her iki sır içerisinde feldspat kristallerinin gelişiminde önemli bir çekirdeklendirici etkisi olduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKÇA

- Arcasoy, A. (1988). *Seramik teknolojisi*. İstanbul: Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Anasanat Dalı Yayınları.
- Arcasoy, A. Başkıran, H. (2020). *Seramik teknolojisi*. İstanbul: Literatür Yayıncılık
- Ayta, T. (2017). *Toprak sanatlarında dekoratif uygulama yöntemleri*. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Yayınları.
- Bailey, M. (2004). *Oriental glazes*. London: A & C Black Publishers
- Bilici, İ. (31.12.2015). Seramikler. Seramiklerin Kullanım Alanları. *Hitit Üniversitesi ders notları*.
Erişim adresi http://web.hitit.edu.tr/dersnotlari/ibrahimbilici_01.01.2018_7Q4C.pdf
- Britt, J. (2007). *The complete guide to high-fire glazes: glazing & firing at cone 10*. New York: Lark Books.
- Chappell, J. (1991). *The potter's complete book of clay and glazes*. New York: Watson-Guptill Publications.
- Constant C., Ogden S. (1996). *The potter's palette*. Iola, Wisconsin: Krause Publication, Inc.
- Cooper, E. (2010). *Seramik sır reçeteleri el kitabı*. (Z. Mete, Çev.) İzmir: Karakalem Kitabevi Yayınları.
- Eppler, A. R. ve Obstler, M. (2005). *Understanding glazes*. Westerville, Ohio: American Ceramic Society.
- Eskier, U. (9 Haziran 2017). Zirkonyum Nedir? (Özellikleri, Bileşimi, Kullanım). Erişim adresi <https://www.makaleler.com/Zirkonyum-Nedir-Ozellikleri-Bilesikleri-Kullanimi>
- Fraser, H. (1998). *Glazes for the craft potter*. London: A & C Black.
Erişim adresi <https://docplayer.biz.tr/1841297-Malzeme-bilimi-ders-slaytlari.html>
- Genç, S. (1993). *Kristal sırların araştırılması ve sır içinde kristal nüvelerin geliştirilmesi (1200°C)*. (Yayımlanmış Sanatta Yeterlilik Tezi). Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Eskişehir.
- Genç, S. (2013). *Artistik seramik sırları sır sanatı*. İstanbul: Boyut Matbaacılık A.Ş.
- Gol, F., vd. (2021). Reuse of glass waste in the manufacture of ceramic tableware glazes. *Ceramic international*. 47(15), 21061-21068

- Gol, F., vd. (2021). Coloring effect of iron oxide content on ceramic glazes and their comparison with the similar waste containing materials. *Ceramic international*. 48(2), 2241-2249
- Isley, P. (1999). *Macro-crystalline glazes*. Ramsbury, Marlborough: The Crowood Press Ltd.
- Kaplan, A. E. *Vitrifiye seramik beyaz opak sırlarında zirkonyum silikat miktarının kalsine kaolin kullanılarak azaltılması*. (Yüksek Lisans Tezi). Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Bartın.
- Kaplan, A. E. (2017). Vitrifiye Seramik Beyaz Opak Sırlarda Zirkonyum Silikat Miktarının Azaltılması. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 4(1)
- McMillan, P. W. (1979). *Glass-ceramics*, Second Edition, Academic Press, London, New York, San Francisco.
- Orbay, B. (2007). *Potasyum mikası ve kordierit içeren işlenebilir cam seramiklere/ çekirdeklenme katalisti (TiO₂) ilavesinin kristalizasyon davranışı ve elektriksel özellikler üzerindeki etkisinin incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Orhan, O. (2017). *Polikristal şekil hafızalı nial alaşımlarının modellenmesi ve yapısal özelliklerinin incelenmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı Katı hal Fiziği Bilim Dalı, Elazığ.
- Pekkan, K. (2009). *Zirkonsuz opak firit üretimi ve hızlı pişirim duvar karosu sırlarının geliştirilmesi*. (Doktora Tezi). Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Ramazanoğlu, Ş. (Temmuz 2002). Zirkonyum ve Zirkon. *SAU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 6. Cilt 2. Sayı
- Razi, E. Ö. (2019). *Mat makro kristal sırların araştırılması ve geliştirilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Güzel Sanatlar Enstitüsü, Seramik Anasanat Dalı, Eskişehir.
- Singer, F., Lgerman, W. (1971). *Seramik sırları - Ceramic glaze*. (T. Ayta, Çev.) İstanbul: Borax Consolidated Limited, London Sw1.

- Taçyıldız, E. (2010). *Temmoku sırlarının araştırılması*.(Sanatta Yeterlilik Tezi). Anadolu Üniversitesi, Güzel Sanatlar Enstitüsü, Eskişehir.
- Taçyıldız, E. (2018). *Seramik sırrının sırrı*, İstanbul: Hayalperest yayınevi Sanat Teknikleri
- Yücel, M. B. (2018). *Dünya ve Türkiye’de titanyum*. Maden Teknik ve Arama Genel Müdürlüğü. Erişim adresi <http://www.mta.gov.tr>



DİZİN

-A-

Akıcı Sırlar 7

Aventurin Sırlar 9

-B-

Bakır Karbonat 14

Bakır Oksit 13

Baryum Karbonat..... 12

-Ç-Çekirdeklenme.... xii, 19, 20, 21, 23, 28,
29, 30

Çin Kırmızısı Sırlar..... 10

Çinko Oksit..... 12

-D-

Demir Oksit 13

Deri Kraklesi Sırlar 8

-F-

Feldispat 11

-H-

Harkort testi..... 49

-K-

Kobalt Oksit 14

Kraçle (Çatlaklı) Sırlar..... 7

Kristal....xii, 4, 9, 12, 13, 17, 18, 19, 21,
30, 36, 37, 38

Kristal Sırlar4, 9, 36

Krom Kırmızısı Sırlar 7

Krom Oksit 14

Kuvars (SiO₂) 11

Kül Sırları 8

-L-

Lityum Karbonat 12

Lüsterli Sırlar 10

-M-

Mangan Oksit 15

Mat sır ... xi, xii, 4, 6, 44, 51, 53, 54, 55,
58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 80, 84, 86,
96, 97**-R-**

Raku Sırları..... 9

Renk ölçümü..... 46

Renkli sır 6

-S-

Seladon Sırları 10

Seramikxii, 2, 4, 6, 8, 12, 36, 38, 40, 41,
45**-T-**

Tenmoku Sırları 8

TiO₂ .. xi, xii, xiii, 10, 13, 22, 27, 32, 35,
36, 37, 39, 43, 44, 45, 46, 47, 54, 55,
56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65,
66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 78,
79, 80, 81, 82, 83, 84, 86, 88, 90, 96,
97

Titan Dioksit 13

Titanyum . xi, xii, 30, 31, 32, 33, 34, 35,
36, 43, 54

Toplanmalı Sırlar 7

Transparan sır ..4, 52, 53, 65, 66, 68, 69,
70, 71, 72, 73

-V-

Viskozitexii, xiii, 50, 54, 65

-Y-

Yıkanmış Uşak Kaolen 11

-Z-

Zirkon 36, 39, 40, 47, 57, 58, 66, 68, 80,
86, 96, 97

Zirkonya 39

ZrO₂.. xi, xii, xiii, 22, 27, 39, 40, 43, 44,
45, 46, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61,
62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71,
72, 73, 75, 76, 77, 78, 80, 82, 84, 85,
86, 87, 88, 89, 90, 96, 97

