

**ZİRKONSUZ OPAK FİRİT ÜRETİMİ
VE HIZLI PİŞİRİM DUVAR KAROSU
SIRLARININ GELİŞTİRİLMESİ**

Keriman PEKKAN

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2009

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Keriman Pekkan'ın “**Zirkonsuz Opak Firit Üretimi ve Hızlı Pişirim Duvar Karosu Sırlarının Geliştirilmesi**” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalı'ndaki, Doktora Tezi 29.12.2008 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. BEKİR KARASU
Üye	: Prof. Dr. NURAN AY
Üye	: Prof. Dr. ABDULLAH ÖZTÜRK
Üye	: Yard. Doç. Dr. MÜNEVVER ÇAKI
Üye	: Yard. Doç. Dr. TANER KAVAS

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

ZİRKONSUZ OPAK FIRİT ÜRETİMİ VE HIZLI PIŞIRIM DUVAR KAROSU SIRLARININ GELİŞTİRİLMESİ

Keriman PEKKAN

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bekir KARASU

2008, 193 sayfa

Düzgün yüzey görünümlü, parlak opak duvar karosu sırları genellikle zirkonya içeren fritlerden üretilir. Ancak, bu fritler oldukça pahalıdır ve dolayısıyla, günümüzde üretim maliyetini azaltmaya yönelik bir eğilim vardır. Çeşitli cam-seramik sistemleri bu açıdan değerlendirilebilir. Karo üretiminde kullanılacak bir cam-seramik sırları tasarlanırken, seçilen frit bileşiminin teknik ve ticari olarak sırlı seramik karolara uygulanan üretim koşullarıyla uyum içinde olması gerekir. Bu çalışmada, CaO/MgO ve Al₂O₃/alkali oranları düzenlenerek zirkonu azaltılmış ve tamamen giderilmiş frit esaslı, parlak opak, hızlı tek pişirim duvar karosu cam-seramik sırları üretilmiştir. Duvar karosu parlak opak sırlarında kullanılan yüksek zirkonlu fritlere alternatif olabilecek, zirkonu azaltılmış ve/veya tamamen giderilmiş yeni cam-seramik esaslı fritler üretilmiş, karakterizasyonları yapılmış ve endüstriyel koşullara uyarlanmıştır. Elde edilen yeni sırlar TS EN ISO 10545'teki ilgili standart testlerden başarıyla geçmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hızlı pişirim, Cam-seramik, Zirkonsuz opak duvar karosu sırları.

ABSTRACT

PhD Dissertation

PRODUCTION OF ZIRCON-FREE OPAQUE FRITS AND DEVELOPMENT OF FAST FIRED WALL TILE GLAZES

Keriman PEKKAN

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program**

Supervisor: Prof. Dr. Bekir KARASU

2008, 193 pages

Wall tile glazes with a smooth surface texture, high glossiness, and whiteness are usually based on zirconium containing frits. However, these frits are quite expensive and therefore, there have recently been certain attempts to lower the production cost such as taking suitable glass-ceramic glaze systems into an account. The design of a glass-ceramic glaze for this type of tiles should ensure that the selected frit precursor is technically and commercially compatible with the manufacturing conditions generally used in the production of glazed ceramic wall tiles. In this study, low zircon containing and zircon-free, frit-based, glossy opaque glass-ceramic glazes for single fast fired wall tiles were produced by optimizing the CaO/MgO and adjusting the Al₂O₃/alkali ratios in the starting frit compositions. In this study, new glass-ceramic based frits of low zircon containing and/or zircon-free frits of single fast-fired wall tile glossy opaque glazes were produced, characterised and adapted to the industrial working conditions. The newly developed glazes were passed the relevant TS EN ISO 10545 standard tests successfully.

Keywords: Fast-firing, Glass-ceramic, Zircon-free opaque wall tile glaze.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım boyunca her zaman desteğini hissettiğim, anlayışıyla, iyi niyetiyle, hoşgörüsüyle, sabrıyla, bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, aklımdan geçenleri benden daha güzel cümlelere döken ve böylece kendimi daha iyi ifade etmemi sağlayan, üzerimde yıllar boyu büyük emeği olan, danışman hocam Prof. Dr. Bekir KARASU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübeleriyle bana katkıda bulunan tez izleme jürimdeki değerli hocalarım Yard. Doç. Dr. Münevver ÇAKI ve Yard. Doç. Dr. Taner KAVAS'a, doktora başladığım ilk sene ODTÜ'de devam eden eğitimimi bitirmemde bana çok yardımcı olan ve anlayış gösteren yüksek lisans tezimdeki danışman hocam Prof. Dr. Abdullah ÖZTÜRK'e, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ndeki tüm hocalarıma, asistan arkadaşlarıma ve Dr. Güray Kaya'ya, Endüstriyel Doktora Programı'nda Kaleseramik A.Ş. adına beni destekleyen Mustafa UÇAR ve Vedii YILMAZ'a, endüstriyel danışmanım Ali KÜÇÜK'e, Kaleseramik A.Ş.'deki çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Kahraman ALPTEKİN, Emine BALCI, Şener ÖNAL, Mustafa Çelik, Gülşen Beceren ve Metin Özcan'a, manevi desteğiyle Şenay KAYA'ya ve tüm Kaleseramik A.Ş. çalışanlarına, Endüstriyel Doktora Programı süresince aynı odayı paylaştığım, birlikte çalıştığım, bilgi ve dostluklarıyla her zaman yanımda olan, hayatımın hem zor hem de en güzel yıllarını geçirdiğim EDP'deki arkadaşlarıma, Seramik Araştırma Merkezi çalışanlarından Pervin DAĞ, Mustafa ÇOBANCI, Orhan ÇETİN ve Erkan SARIN'a da çok teşekkür ederim.

Son olarak, hayatım boyunca bana maddi ve manevi destek olan, yardımlarını esirgemeyen, beni yetiştirip bugünlere getiren annem Halise Karaveli ve babam Timur Karaveli'ye fedakârlıkları ve anlayışları için içtenlikle teşekkür ederim. Ayrıca, doktora başlamamda büyük payı olan, tanıştığımız günden bu yana desteğini hiç esirgemeyen, hayatımda başıma gelen en güzel şeye, şu an askerde olan sevgili eşim Yard. Doç. Dr. Gürel PEKKAN'a sonsuz teşekkürler.

Keriman PEKKAN

Ocak 2009

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. FIRIT VE FIRIT ÜRETİMİ	4
2.1. Firitin Kullanıldığı Alanlar	5
2.2. Firit Hazırlanma Kuralları	5
2.3. Firit Üretimi ve Üretimi Etkileyen Parametreler	6
2.4. Firit Hammaddelerinin Özellikleri.....	8
3. SERAMİK KARO SIRLARI	10
3.1. Tek Pişirim Duvar Karosu Sırları	10
3.2. Opak Sırlar.....	11
3.3. Renk	16
3.4. Parlaklık.....	18
4. CAM-SERAMİKLER	20
4.1. Faz Dönüşümü	21
4.2. Faz Dönüşümü Kinetiğinin Teorisi.....	21
4.3. Karışmazlık/ Faz Ayrışımı.....	22
4.4. Çekirdeklenme	23
4.5. Cam-Seramik Firitlerin Sinterleme Davranışı	27
4.6. Cam-Seramiklerin Özelliklerini Belirleyen Faktörler.....	30
4.7. Cam-Seramik Üretiminde İzlenen Adımlar.....	31

	<u>Sayfa No</u>
4.8. Cam-Seramiklerin Karo Sırđ Olarak Kullanımı	32
4.9. Cam-Seramikler ile İlgili Son Yıllardaki Çalışmalar	38
5. AMAÇ ve ÖNEM	43
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
6.1. Başlangıç Firit Reçetesinin Belirlenmesi	45
6.2. Firit ve Sırđ Üretimi	47
6.3. Diferansiyel Isıl Analiz (DTA)	49
6.4. Erime Davranışı Analizi ve Viskozite Hesabı	49
6.5. Isıl Genleşme Katsayısı Analizi	50
6.6. Renk ve Parlaklık Ölçümü	50
6.7. Optik Analiz	50
6.8. Faz Analizi	50
6.10. Mikroyapı Analizi ve Elementel Analiz	51
6.11. Standart Testler	52
7. ZİRKONU AZALTI MIŞ CAM-SERAMİK SİSTEMLERİYLE İLGİLİ SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	58
7.1. A Serisi	58
7.1.1. SiO ₂ -CaO-MgO-ZrO ₂ -(Al ₂ O ₃) Sistemi	59
7.2. B Serisi	61
7.2.1. SiO ₂ -CaO-MgO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O Sistemi	61
7.2.2. SiO ₂ -CaO-MgO-BaO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O Sistemi	62
7.2.3. SiO ₂ -CaO-MgO-BaO-ZnO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O Sistemi	71
7.2.4. SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O Sistemi	72
7.3. C Serisi	80
7.3.1. SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O-Na ₂ O Sistemi	80

8. ZİRKONSUZ CAM-SERAMİK SİSTEMLERİYLE İLGİLİ	
SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	112
8.1. D Serisi	112
8.1.1. SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-BaO-Al ₂ O ₃ - B ₂ O ₃ -K ₂ O Sistemi	112
8.1.2. SiO ₂ -CaO-MgO-BaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O Sistemi.....	114
8.1.3. SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O Sistemi.....	115
8.2. E Serisi.....	139
8.2.1. SiO ₂ -CaO-MgO-(Al ₂ O ₃)-B ₂ O ₃ -K ₂ O Sistemi.....	139
9. GENEL SONUÇLAR	177
10. ÖNERİLER	180
KAYNAKLAR	181

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Firit üretimi akış şeması	8
3.1. Opak sırların karo yüzeyine yayıldıkları sıcaklık aralıkları	14
3.2. CIELAB modeli	17
3.3. Dağınık ve doğrudan yansımayı gösteren şematik çizim. Gelen ışık demeti aynı zamanda kırılmaya uğramakta, yüzeye nüfuz ettiğinde içsel yansımalar ve dağılmalar meydana gelmektedir	18
4.1. Sıvı fazın ayrışması ve kristalleşmesinde faz dönüşümlerinin sınıflandırılması	26
4.2. Sıralanmış cam kürelerinin boyun oluşturması için kısa bir süre sinterlenmesi ile elde edilen mikroyapı	29
4.3. Cam-seramik elde edilen tipik bir camın DTA eğrisi	30
6.1. Laboratuvar ortamında firit yığınlarına uygulanan ergitme rejimi	48
6.2. Sırlı karoların kimyasal dayanırlıklarına göre sınıflandırılması	55
6.3. Lekelenmeye dayanıklılık deney sonuçlarına göre sınıflandırma	57
7.1. B 4, B 8 ve B 10 sırlarının XRD desenleri	63
7.2. B 8 sırlarının mikroyapısı	64
7.3. B 11, B 14 ve B 15 sırlarının XRD desenleri	67
7.4. B 11 sırlarının mikroyapısı	68
7.5. B 14 sırlarının mikroyapısı	68
7.6. B 15 sırlarının mikroyapısı	69
7.7. B 11 sırlarındaki işaretli noktadan alınan EDX analizi	69
7.8. B 14 sırlarındaki işaretli noktadan alınan EDX analizi	70
7.9. B 15 sırlarındaki işaretli noktadan alınan EDX analizi	70
7.10. B 42 sırlarının stereo mikroskop görüntüsü.....	75
7.11. B 46 sırlarının stereo mikroskop görüntüsü.....	76
7.12. B 60 sırlarının stereo mikroskop görüntüsü.....	76
7.13. B 62 sırlarının stereo mikroskop görüntüsü.....	77
7.14. B 63 sırlarının stereo mikroskop görüntüsü.....	78
7.15. B 67 sırlarının stereo mikroskop görüntüsü.....	79

7.16. SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O-K ₂ O sistemi firitlerinin DTA eğrileri.....	83
7.17. Referans ve C 3, C 4, C 5 sırlarından elde edilen XRD desenleri (k: Kalsiyum alüminyum silikat, z: Zirkon)	84
7.18. C 4 sırnın genel mikroyapısı.....	84
7.19. C 4 sırnın genel mikroyapısı (yüksek büyütme).....	85
7.20. C 5 sırnın genel mikroyapısı.....	85
7.21. C 5 sırnın genel mikroyapısı (yüksek büyütme)	86
7.22. C 4 sırnında çubuksu kristalden alınan EDX analizi	86
7.23. C 5 sırnında çubuksu kristalden alınan EDX analizi	87
7.24. C 5 sırnında düzensiz şekilli kristalden alınan EDX analizi	87
7.25. CZ sırnın yüzey görüntüsü	90
7.26. CZ-A sırnın yüzey görüntüsü	90
7.27. CZ-B sırnın yüzey görüntüsü.....	92
7.28. CZ-C sırnın yüzey görüntüsü.....	92
7.29. Referans (a) ve CZ-D (b) sırlarının yüzey görünümüleri.....	93
7.30. Endüstriyel koşullarda üretilen referans (a) ve CZ-D (b) firitlerinin DTA eğrileri.....	94
7.31. Referans ve CZ-D firininin çekme (a) ve viskozite (b) eğrileri	96
7.32. Referans ve CZ-D sırlarının endüstriyel hızlı tek pişirim sonrası XRD desenleri (z: zirkon ve c: kalsiyum alüminyum silikat)	97
7.33. ZrO ₂ ve ZnO miktarlarının azaltılması için geliştirilen bazı sırların endüstriyel pişirim sonrasındaki XRD desenleri (c: kalsiyum alüminyum silikat, w: vollastonit ve z: zirkon)	98
7.34. CZ-D sırnın, astarın ve bünyenin farklı büyütmelelerdeki kesit görüntüleri	100
7.35. Referans sırn, astarın ve bünyenin farklı büyütmelelerdeki kesit görüntüleri	101

7.36. CZ-D sır yüzeyindeki zirkon kristallenmesine (a) ve morfolojisine (b) ait mikroyapı görüntüleri.....	102
7.37. Referans sır yüzeyindeki kristallere (a) ve morfolojilerine (b) ait mikroyapı görüntüleri.....	103
7.38. CZ-D sıradaki çubuksu (a) ve düzensiz (b) şekilli kristallere yapılan EDX analizleri	104
7.39. CZ-D sınırın kesitinden alınan EDX sonuçları sınırın genel analizi (a), astarın genel analizi (b), astardaki koyu gri renkli düzensiz şekilden alınan noktasal analiz (c).....	105
7.40. CZ-D sınırın astarındaki işaretli noktadan (a) alınan EDX analizi.....	107
7.41. Referans sırda işaretli kristalden (a) ve camsı fazdan (b) alınan EDX nokta analizi	108
7.42. Duvar karosu bünyesi (1), CZ-D (2) ve referans (3) sırlarının ısısal genleşme katsayıları	109
8.1. D 23 ve D 25 sırlarının XRD desenleri.....	119
8.2. D 23 sınırın mikroyapısı.....	120
8.3. D 23 sıradaki diopsit oluşumunu gösteren EDX analizi	120
8.4. D 25 sınırın mikroyapısı.....	121
8.5. D 25 sıradaki diopsit oluşumunu gösteren EDX analizi	121
8.6. Duvar karosu bünyesi, D 23 ve D 25 sırlarının ısısal genleşme eğrileri (1:D 23, 2:Duvar karosu bünyesi, 3: D 25)	122
8.7. Duvar karosu bünyesi, DW-C ve DW-D sırlarının ısısal genleşme eğrileri (1: DW-C, 2: DW-D, 3: Duvar karosu bünyesi).....	126
8.8. R, DW-A, DW-C ve DW-D fritlerinin DTA eğrileri.....	128
8.9. DW-A ve DW-C fritlerinin çekme (a) ve viskozite (b) eğrileri	129
8.10. R, DW-A, DW-C ve DW-D sırlarının XRD desenleri.....	131
8.11. DW-D sınırın yüzeyindeki kristaller ve genel dağılımları	132
8.12. DW-D sıradaki düzensiz (a) ve çubuksu (b) şekilli kristallerin EDX analizleri	133
8.13. DW-C sınırın yüzeyindeki kristaller ve genel dağılımları	134

8.14. DW-C sıradaki düzensiz (a) ve iğnemsiz (b) şekilli kristallerin EDX analizleri	135
8.15. DW-A sıranın yüzeyindeki kristaller ve genel dağılımları	136
8.16. DW-A sıradaki düzensiz (a) ve iğnemsiz (b) şekilli kristallerin EDX analizleri	137
8.17. DW-A sıradaki açık gri renkli camsı fazdan alınan EDX analizi.....	138
8.18. DW-A sıradaki koyu renkli camsı fazdan alınan EDX analizi.....	138
8.19. E serisi firitlerinin DTA analizi sonuçları	141
8.20. E 1 ve E 2 firitlerinin çekme (a) ve viskozite (b) eğrileri.....	143
8.21. E 3 ve E 4 firitlerinin çekme (a) ve viskozite (b) eğrileri.....	144
8.22. SiO ₂ -CaO-MgO-(Al ₂ O ₃)-B ₂ O ₃ -K ₂ O sistemi cam-seramik sırlarının XRD desenleri.....	145
8.23. EZN kodlu firitlerin DTA eğrileri.....	148
8.24. EZR kodlu firitlerin DTA eğrileri.....	149
8.25. EZN kodlu firitlerinin çekme (a) ve viskozite (b) eğrileri	151
8.26. EZN10, EZR04 ve EZR08 firitlerinin çekme (a) ve viskozite (b) eğrileri	152
8.27. EZN ve EZR firitlerinin XRD desenleri.....	154
8.28. EZN kodlu sırların XRD desenleri (d: Diopsit).....	155
8.29. EZN10, EZR04 ve EZR08 sırların XRD desenleri (d: Diopsit, z: Zirkon).	156
8.30. EZN06 (a), EZN10 (b), EZN14 (c), EZN18 (d) ve EZN24 (e) sırlarının mikroyapıları.....	157
8.31. EZN24 sıranın camsı fazında kristallerin gelişimi	158
8.32. EZN06 sıradaki kristalden (a), genel yüzeyden (b) alınan EDX ve kimyasal analiz (c).....	159
8.33. EZN10 sırandan alınan EDX (a) ve kimyasal analiz (b)	160
8.34. EZN14 sırandan alınan EDX (a) ve kimyasal analiz (b)	160
8.35. EZN18 sıradaki kristalden (a), camsı fazdan (b) alınan EDX ve kimyasal analiz (c).....	161

Sayfa

8.36. EZN24 sıradaki kristalden (a), genel yüzeyden (b) alınan EDX ve kimyasal analiz (c).....	162
8.37. EZN10 (a), EZR04 (b) ve EZR08 (c) sırlarının mikroyapıları	163
8.38. EZR04 sıradaki kristalden (a) alınan EDX ve kimyasal analiz (b)	164
8.39. EZR08 sıradaki beyaz kristalden (a), gri kristalden (b) alınan EDX ve kimyasal analiz (c).....	165
8.40. Duvar karosu bünyesi, EZN06, EZN10, EZN18 ve EZN24 sırlarının ısıl genişleme eğrileri (1: EZN06, 2: EZN10, 3: EZN 18, 4: EZN24, 5: Duvar karosu bünyesi)	166
8.41. Duvar karosu bünyesi, EZN10, EZR04 ve EZR08 sırlarının ısıl genişleme eğrileri (1: Duvar karosu bünyesi, 2: EZR04, 3: EZR08, 4: EZN10).....	167
8.42. Duvar karosu bünyesi, F 1, F 2, F 4, F 5, F 6 sırlarının ısıl genişleme eğrileri (1:Duvar karosu bünyesi, 2: F 1, 3: F 5, 4: F 6, 5: F 2, 6: F 4)	170
8.43. Diopsit ve zirkon esaslı firitlerin karışımlarıyla hazırlanan F 1-6 sırlarının XRD desenleri (z: Zirkon, d: Diopsit).....	171
8.44. F 4 numaralı sırlın mikroyapısı.....	172
8.45. 4 numaralı sırdaki beyaz kristalden (a), gri kristalden (b) alınan EDX ve kimyasal analiz (c).....	173

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
3.1. Sırda kullanılan opaklaştırıcılar ve kırınım indisleri.....	15
4.1. Hızlı pişirim rejiminde kullanılan cam-seramik sistemleri	34
4.2. Cam-seramik sistemlerinde oluşan çeşitli kristal fazların kırınım indisleri	35
6.1. Standart başlangıç firitin Seger formülasyon aralığı	46
6.2. Çalışmalar sırasında geliştirilen cam-seramik sistemleri	46
6.3. Değirmene yüklenen sır bileşeni oranları.....	48
6.4. Pişmiş sırlı numunelerin kesitlerinin parlatılmasında kullanılan program	51
7.1. Başlangıç A firitinin bileşimi.....	58
7.2. SiO ₂ -CaO-MgO-ZrO ₂ -(Al ₂ O ₃) sistemi firitlerinin bileşimsel detayları (molce)	59
7.3. SiO ₂ -CaO-MgO-ZrO ₂ -(Al ₂ O ₃) sistemi firitlerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60° deki parlaklık değerleri ve referans sırla kıyaslanması	60
7.4. Başlangıç B 1 firitinin bileşimi	60
7.5. SiO ₂ -CaO-MgO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O sistemi firitlerinin bileşimsel detayları (molce).....	62
7.6. SiO ₂ -CaO-MgO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O sistemi firitlerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60° deki parlaklık değerleri ve referans sırla kıyaslanması	62
7.7. SiO ₂ -CaO-MgO-BaO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O sistemi firitlerinin bileşimsel detayları (molce)	65
7.8. SiO ₂ -CaO-MgO-BaO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O sistemi firitlerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60° deki parlaklık değerleri	67
7.9. SiO ₂ -CaO-MgO-BaO-ZnO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O sistemi firitlerinin bileşimsel detayları (molce)	72

7.10. SiO ₂ -CaO-MgO-BaO-ZnO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O sistemi firitlerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri.....	72
7.11. SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O sistemi firitlelerinin bileşimsel detayları (molce).....	73
7.12. SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O sistemi firitlelerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri.....	74
7.13. Başlangıç C firitleinin bileşimi.....	80
7.14. SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O-K ₂ O sistemi firitlelerinin bileşimsel detayları (molce).....	81
7.15. SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O-K ₂ O sistemi firitlelerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri	81
7.16. Başlangıç CZ firitleinin bileşimi	88
7.17. ZrO ₂ ve ZnO miktarının azaltıldığı firitlelerin bileşimsel detayları (molce)	89
7.18. ZrO ₂ ve ZnO miktarının azaltıldığı firitlelerden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri ve referans sırla kıyaslanması.....	89
7.19. Referans ve CZ-D firitlelerinin ısı mikroskobu analizi sonuçları	95
7.20. Referans ve CZ-D sırlarının ısıl genişleme katsayıları	109
7.21. CZ-D sırlarının TS EN ISO 10545'e göre belirlenen bazı özellikleri.....	111
8.1. Başlangıç D 1 firitleinin bileşimi.....	112
8.2. SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-BaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O sistemi firitlelerinin bileşimsel detayları (molce).....	112
8.3. SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-BaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O sistemi firitlelerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri ve referans sırla karşılaştırılması	113
8.4. SiO ₂ -CaO-MgO-BaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O sistemi firitlelerinin bileşimsel detayları (molce).....	114

8.5. SiO ₂ -CaO-MgO-BaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O sistemi firitlerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri ve referans sırla (R) kıyaslanması	117
8.6. SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O sistemi firitlerinin bileşimsel detayları (molce).....	116
8.7. SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O sistemi firitlerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri ve referans sırla (R) kıyaslanması	117
8.8. D 23 ve D 25 sırlarının 400 °C'deki ısıl genişleme katsayıları	122
8.9. DW kodlu firitlerin bileşimsel detayları (molce).....	123
8.10. DW kodlu firitlerden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri ve referans sırla (R) kıyaslanması	124
8.11. DW-C ve DW-D sırlarının 400 °C'deki ısıl genişleme katsayıları	126
8.12. DW-C ve DW-A firitlerinin ısı mikroskobu verileri.....	128
8.13. Başlangıç E 1 firitinin bileşimi	139
8.14. SiO ₂ -CaO-MgO-(Al ₂ O ₃)-B ₂ O ₃ -K ₂ O sistemi firitlerinin bileşimsel detayları (molce).....	140
8.15. SiO ₂ -CaO-MgO-(Al ₂ O ₃)-B ₂ O ₃ -K ₂ O sistemi firitlerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri ve referans sırla (R) kıyaslanması.....	141
8.16. E 1 ve E 2 firitlerinin ısı mikroskobu verileri.....	142
8.17. E 3 ve E 4 firitlerinin ısı mikroskobu verileri.....	142
8.18. SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O sistemi firitlerinin bileşimsel detayları (molce).....	146
8.19. SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O sistemi firitlerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri ve referans sırla (R) kıyaslanması	147
8.20. EZN kodlu firitlerin ısı mikroskobu verileri.....	150
8.21. EZR kodlu firitlerinin ısı mikroskobu verileri.....	150

8.22. EZN06, EZN10, EZN18 ve EZN24 sirlarının 400 °C'deki ısısal genleşme katsayıları	166
8.23. EZN10, EZR04 ve EZR08 sirlarının 400 °C'deki ısısal genleşme katsayıları.....	167
8.24. EZN10, CZ-D ve referans (R) firitten hazırlanan F 1-6 sır bileşimleri	168
8.25. F 1-6 numaralı hızlı tek pişirim duvar karosu sirlarının L*, a*, b* renk ve 60°'deki parlaklık değerleri ve referans sirla (R) karşılaştırılması	169
8.26. F 1, F 2, F 4, F 5, F 6 sirlarının 400 °C'deki ısısal genleşme katsayıları.....	169
8.27. F 3 sirlarının TS EN ISO 10545'e göre belirlenen bazı özellikleri	174
8.28. F 4 sirlarının TS EN ISO 10545'e göre belirlenen bazı özellikleri	175
8.29. Geliştirilen fritlerin referans fritine göre maliyetleri	176

1. GİRİŞ

Seramik karolar çift tabakalı ürünlerdir. Uygun toz karışımının sinterlenmesine dayanan bünye altlık, görünür dış kısım ise sır olarak adlandırılır. Sır ince bir camsı tabakadır ve dolayısıyla camlar için tanımlanan özellikler sırlar için de geçerlilik arz eder. Bir seramik ürün aşağıdaki nedenler yüzünden sırlanabilir (Parmelee ve Harman 1973; Lawrence ve West 1982):

1. Düzgün, dekoratif ve estetik bir kaplama sağlamak,
2. Sır altı dekorlarını ya da ortam koşullarının vereceği zararlara karşı ürünü sıvılara ve gazlara karşı geçirmez kılmak,
3. Temizlenebilir bir yüzey elde etmek,
4. Ürünün mukavemetini arttırmak,
5. Çizilme gibi mekaniksel hasarlara ve çoğu asitlerin kimyasal etkileşimine karşı koruma sağlamak,
6. Ürüne elektriksel, optik ve kimyasal özellikler kazandırmak.

Camlar uzayda periyodik bir düzenlenme olmadan rasgele üç-boyutlu atomik ağ yapısındadırlar ve ısıtıldıklarında belirgin bir ergime noktasına sahip olmak yerine bir sıcaklık aralığında yumuşarlar. Bu, üç-boyutlu ağda yapısal olarak eşit olmayan atomik bağların kırılması için farklı miktarlarda enerjiye ihtiyaç duyulmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, camlar ve şeffaf sırlarda bir cam geçiş bölgesi vardır (Ryan ve Radford 1987; Shelby 1997).

Şeffaf sırların belirgin bir kristal yapısı olmadığından, sistematik olarak sınıflandırılmaları bazı etkenlere bağlıdır. Parmelee ve Harman (1973) sırları kimyasal bileşimlerine göre temelde ham veya fritli sırlar şeklinde sınıflandırmıştır. Sağlık gereci gibi 1280 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda pişirilen seramik ürünlerde sır ham, hızlı tek-pişirim karo üretiminde ise firit esastır (Haber ve Cornetto 2004).

Karo sırında kullanılacak hammaddeler bir ön işleme yüksek sıcaklıkta ergitilerek cam formuna sokulmalıdır. Bu sürece firitleştirme adı verilir. Firit, öğütülüp toz haline getirilmiş uygun hammaddelerin belli bir reçeteye göre tartılıp, homojen bir biçimde karıştırıldıktan sonra ergitilmesi ve eriyiğin hızlı bir

şekilde soğuk suyla soğutulmasından sonra ortaya çıkan camsı ara üründür (Eppler ve Eppler 1998). Günümüz duvar karolarına yaygın olarak, opak (beyaz) fritlerden elde edilen sırlar uygulanmaktadır. Opaklık, difüzyonun, yansımanın ve sırdaki taneciklerden ya da kabarcıklardan ışığın yansımasının bir sonucudur. Partiküllerin kırınım indislerinin, etraflarını saran camsı fazınkinden farklılık göstermesi ışık saçılımına yol açar. Opaklık, opaklaştırıcı fazın miktarına, tane boyutuna, camsı ve opaklaştırıcı faz arasındaki kırınım indisi farkına ve uygulanan tabakanın kalınlığına bağlıdır. Kırınım indisi farkı arttıkça opaklık derecesi de artar (Taylor ve Bull 1986).

Firit, duvar karosu sırlarında yüksek oranlarda kullanıldığından, ürünün maliyetini belirleyen en önemli sır hammaddesidir. Duvar karosu sırlarında kullanılan opak fritlerde maliyeti arttıran ana hammadde, opaklığı sağlayan zirkondur ($ZrSiO_4$). Zirkon, kırınım indisinin (1,92-1,96) yüksek olması nedeniyle opaklık şiddetini artırarak sırnın daha beyaz görünmesine yol açar (Karasu ve ark. 1999; Karasu ve Kaya 2003).

Son yıllarda dünya çapında artan zirkon maliyeti ve zirkon kaynaklarının hızla tükenmesi, düşük zirkon içerikli fritlerin ve sır reçetelerinin geliştirilmesi yönünde araştırmaların başlamasına sebep olmuştur. Opaklık zirkon ile sağlanabildiği gibi, zirkon miktarı azaltılarak ve alternatif cam seramik sistemlerinden faydalanılarak da elde edilebilmektedir. Cam-seramik sistemleri pratikte hızlı pişirim teknolojisine uygun olmadıkları için önceleri sır sistemleri şeklinde tercih edilmemişlerdir. Hızlı pişirim teknolojisinde, kısa zamanda artan sıcaklık sonucu kontrollü çekirdeklenme, kristalizasyon ve sonuçta kompakt mikro kristallerin oluşturduğu yapının ortaya çıkışındaki oldukça karmaşık parametrelerin kontrolü çok güçtür. Fakat, cam-seramik ürünlerin, geleneksel sırlarla karşılaştırıldıklarında yüksek yumuşama noktası, uygulanan altlığı iyi kaplama kabiliyeti, düşük ısıl genleşme katsayısı, kimyasallara ve aşınmaya karşı yüksek dayanım gibi özellikleri bunları yeni ve özel alternatif sır sistemleri haline getirmektedir (Karasu ve ark. 1999). Cam-seramik malzemeler karolar için sır uygulamalarında büyük bir potansiyel sergilemektedirler. Ancak, hızlı pişirim uygulanan duvar karolarında yüksek kristalleşme oranına sahip fritlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu tip sistemlerde amaç, dikkatli seçilmiş cam

bileşimi ve ısıı işlem faktörleri göz önünde bulundurularak camdaki yüzey kristallenmesini teknolojik olarak sinterlenmiş seramik bünyelerde uygulayabilmek ve istenen opaklığı, mekanik mukavemeti, çizilme dayanımı, sertliği, kırılma tokluğunu seramik ürüne kazandırabilmektir (Karasu ve ark. 1999). Bu açıdan bakıldığında firit üretiminin, opaklığın ve cam-seramik sistemlerin nasıl oluştuğunu bilmek endüstriyel, bilimsel, teknolojik ve ekonomik açıdan zirkonsuz opak firitlerin üretilmesinde ve cam-seramik sırlarının geliştirilmesinde faydalı olacaktır.

2. FIRİT VE FIRİT ÜRETİMİ

Firit esaslı sırlar, suda çözünebilen hammaddelerin firitleştirilerek kullanım avantajı ve geniş bir sıcaklık aralığında olgunlaşma özellikleriyle farklı bir bölümü oluştururlar. (Eppler ve Eppler 1998). Firitleştirilmenin amaçları;

Alkali karbonatlar, nitratlar, boratlar vb. suda çözünebilen maddeler, firiti oluşturan diğer hammaddelerle bir araya getirilip ergitilerek çözünmeyen bir cam oluştururlar. Genelde sulu sistemler olan sır çamurlarındaki çözünen tuzlar sakıncalıdır çünkü bu çözünümle önce sistemde kalması gereken bazı bileşenlerin kaybı söz konusudur. Ayrıca, gözenekli bisküvi bu tuzları absorplama eğilimindedir ve sonuçta da daldırma havuzundaki sır bileşimini değiştirirler. Gözenekli bisküvi tarafından alınan çözünebilir tuzlar, kurutma esnasında köşelerde kristallenmeye yol açarlar. Bu kısımlar daha yoğun bir şekilde yanar ve sırda sorunlara yol açarlar. Ayrıca, çözünebilen tuzlar renklerin bozunumlarına neden olurlar.

1. Baryum bileşikleri gibi düşük sıcaklıkta reaksiyona girmesi yavaş maddeler firit bileşeni olduklarında akıcılığı kuvvetlendirirler. Daha güçlü akışkanlaştırıcılar firitleştirme performansını artırır ve albeniyi de iyileştirirler.

2. Sır hazırlama aşamasında birbir temaslarının sakıncalı olduğu hammaddelerin firitleştirilmesi söz konusu zararları da ortadan kaldırır.

3. Firit, sır yığınının özünü oluşturur. Karşılık geldiği hammadde miktarından daha az yer kaplar. Ayrıca, kimyasal açıdan daha az aktiftir çünkü ayrışmanın ve reaksiyonların olduğu ısıl süreçler tamamlanmıştır. Dolayısıyla, firit kullanıldığında bünyedeki ve sır altı renklerdeki sorunlar minimuma indirilir. Firitleştirilmiş sır daha ince bir tabaka şeklinde uygulanır ve bu sayede de ürün hatlarına daha iyi uyum sağlar.

4. Hammaddeler yoğunluk, boyut, şekil veya sertlik gibi özellikleri açısından farklılık gösterebileceğinden yığılda ayrışmaya (segregasyona) neden olur. Firitleştirme bu eğilimi önlediğinden hem yığılda hem de son üründe homojenlik sağlar. Ayrıca, sırda renkler daha parlak ve hoştur (Parmelee ve Harman 1973; Taylor ve Bull 1986; Eppler ve Eppler 1998).

Sır harmanında eğer kurşun bileşikleri mevcutsa sır çamurunun uygulanmadan önce ve uygulama esnasında çok iyi karıştırılması gerekir, aksi takdirde ağır bileşikler çökelirler.

Ön ergime sayesinde sır içindeki gazlardan kaynaklanan büyük gözeneklerin giderilme sıkıntısı ortadan kalkar. Diğer yandan, firit esaslı sır yığnında bir miktar ham kilin bulunması ince kabarcıklar gibi problemleri engelleyebilir (Taylor ve Bull 1986; Parmelee 1951)

Firitin Kullanıldığı Alanlar

Firit sır hammaddesi, aşındırıcılarda özel bir bağlayıcı, dekorasyon gibi seramik süreçlerinde ergitici, elektronik bileşenlerde kaplayıcı, seramik-metal ve cam-metal altlıklarda yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır (Taylor ve Bull 1986).

Duvar ve yer karosu sektöründe daha çok yer alan firit, homojen sır eldesi, yüksek sır olgunlaşma sıcaklıklarının düşürülmesi ve kimyasal reaksiyonların çabuklaştırılması avantajlarını beraberinde getirir. Duvar karosu imalatında kullanılan sıranın % 90-95'i firit esaslıdır. Bunda en büyük etmen pişirim sıcaklığının düşük olmasıdır. Yeterli kaolen ve boya ilavesiyle sır değirmenlerinde çevrilerek öğütülür. Daha sonra, değirmenlerde hazırlanan bu sır bisküvi üzerine tatbik edilir. Firitli sır 35-40 dakika gibi kısa bir süre içinde pişirilerek homojen ürün elde edilir (Parmelee 1951; Taylor ve Bull 1986; Katoh 1973).

Firit Hazırlama Kuralları

Daha önce de belirtildiği üzere firit kullanımının en önemli iki ana nedeni suda çözünebilen hammaddelerin sır yığnına girişini engellemek ve zehirli hammaddelerin olası zararlarından kaçınmaktır (Parmelee 1951).

Çözünürlük: Suda önemli miktarda çözünürlüğe sahip bütün hammaddeler firitleştirilmelidir. Bunlar, soda ve potasyumun nitrat ve klorür gibi alkali tuzları ve lityum oksit, borik asit ve alkali borat gibi alışılmış bileşiklerdir. Hepsisi güçlü

akışkanlaştırıcılarıdır ve sırn fiziksel özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. Kalsiyum karbonat suda fark edilir bir çözünürlüğe sahiptir ve bu oran magnezyum oksit ve magnezyum karbonatta çok daha fazladır.

Alkali Silikatların Çözünürlüğü: Alkalilerin ve silikanın oluşturduğu bileşikler çözünebilir olduğundan, firit harmanına alkalilere ek olarak kalsiyum, magnezyum, stronsiyum ve baryum gibi toprak alkali katkıları yapılır. Kurşun oksit ve çinko tek başına veya toprak alkalilerle aynı sebepten dolayı bir arada bulunurlar.

Alüminyum Oksit: Refrakterliği ve viskoziteyi yüksek oranda artırma özelliğine sahip olduğu için alkalilerle birlikte 0,1 veya 0,2 molü geçmeyecek miktarda kullanılır.

Alkalilerin Diğer RO Elementlerine Oranı: Son ürünün suda çözünürlüğünü düşük seviyede tutmak için firitteki toplam moleküler alkali miktarı toplam RO miktarının % 50'sini geçmemelidir. Aksi takdirde feldispat gibi diğer bazı çözünmez alkalilerin (RO elementlerine) katılması gerekebilir.

Firitteki Asidik Bileşenler: Günümüzde pratik olarak silika, firitteki vazgeçilmez bir asidik üyedir. Genelde borik oksit de bulunur. Ayrıca, olası bir şekilde kullanılabilen diğer bazı oksitler de vardır. Silika çözünmezlik sağlar fakat düşük ergime sıcaklığında uygun akışkanlığa sahip bir eriyik hazırlamak için silikanın moleküler eşdeğerleri 1:1,5 oranının altına düşmemeli ve 1:3 oranını geçmemelidir. Borik asidin bulunması ergimeyi ve akışkanlığı önemli miktarda artırır. Çözünürlüğü düşük tutmak için, borik asidin silikaya oranı 1:2'den fazla olmamalıdır (Parmelee 1951).

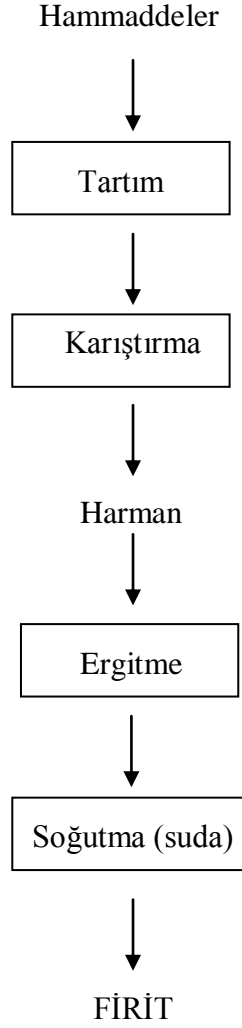
Firit Üretimi ve Üretimi Etkileyen Parametreler

Seramik işletmeleri büyük miktarlarda tükettikleri firiti kendileri üretirler, küçük miktarlarda tükettikleri özel firitleri ise firit üreticilerinden satın alırlar. Üretimde kullanılan hammaddeler işlenmiş olarak direkt reçetede

kullanılacak şekilde piyasadan temin edilir. Şekil 2.1’de firit üretiminin akış şeması verilmektedir. Firit üretimi ilk bakışta harmanın fırına verilerek eritilmesi ve fırından alınması gibi basit bir işlem görüntüsü verse de, bu üretimi etkileyen pek çok parametre vardır. Fırın tasarımı, refrakter, ısı transferi ve erime kimyası gibi konuların iyi anlaşılabilmesi halinde fırın verimliliğinde düşüş gözlemlenebilir (Taylor ve Bull 1986; Eppler ve Eppler 1998). Tartım, firit üretim sürecindeki en temel ve önemli işlemlerden biridir. Depolanan hammaddeler bir konveyör sistemle tartım silosuna beslenir ve bu işlem her bir hammaddeden istenilen miktarda alınana kadar devam eder. Bazı durumlarda ise ilave edilen hammaddeler direkt olarak torbalarından tartılarak alınırlar. Firitleştirme işleminden önceki süreçleri ve tartımı, bütünüyle bilgisayarlaşmış sistemlerle yapmak daha uygundur çünkü hata yapma riski daha azdır. Ancak, bunun için bütün hammaddelerin bu sisteme uygun silolarda depolanması gerekir. Yığın tartıldıktan sonra iyice karıştırılarak firit fırınına şarj edilmeye hazır hale getirilir (Parmelee 1951; Parmelee ve Harman 1973; Taylor ve Bull 1986).

Firit üretimindeki karıştırma işlemi iki kademeli bir süreçtir. İlki ve temel olanı yığını kuru karıştırmak ve ikinci de fırında karıştırmaktır. Firitleştirme öncesi kuru karıştırma görünürde basittir fakat yığının farklı karakterdeki bileşenlerini katı-katı karıştırma işlemi pek de kolay değildir. Firitleştirme bölümlerinde kullanılan hammaddeler tane boyut dağılımı, yoğunluk, tane şekli ve yüzey özellikleri açısından farklılıklar gösterirler ve dolayısıyla homojenliğin eldesi zordur.

Tamamlanmış bir karışım bütün bileşenleri doğru oranda içermelidir. Yetersiz karıştırma zamanı ve karıştırıcıya kapasitesinden fazla yükleme yapmak karışım yığınının kalitesini bozar. Yetersiz karıştırılmış veya ayrılmaya uğramış yığın da yine aynı şekilde ergimiş firitin kalitesini kötü yönde etkiler (Parmelee ve Harman 1973; Taylor ve Bull 1986).



Şekil 2.1. Firit üretimi akış şeması.

Firit Hammaddelerinin Özellikleri

Bilindiği gibi firitte kullanılan hammaddelerin tane boyut dağılımı, yoğunluk, tane şekli ve yüzey özelliklerinde meydana gelebilecek değişiklikler homojen bir karışım yapmayı zorlaştırır. Bu nedenle, söz konusu özelliklerin iyi anlaşılması ve kontrol edilmesi gerekmektedir.

Tane Boyut Dağılımı: Karıştırmada en önemli faktördür. Partiküller boyutsal açıdan yaklaşık olarak belirli bir geometrik şekilde tanımlansalar da öğütme ve taşılama nedeniyle, geniş bir şekil ve boyut aralığına sahiptirler. Eğer, iki madde tane boyutu açısından birbirinden epeyce farklıysa, karıştırma esnasında ayrışmaya uğramaları kaçınılmazdır.

Kitlesel Yoğunluk: Toz malzemenin birim hacime düşen ağırlığıdır. Sabit değildir fakat havalandırmanın ve titreşimle mekanik paketlemenin bir derecesi olarak modüle edilebilir.

Gerçek Yoğunluk veya Spesifik Ağırlık: Burada önemli olan, tanelerin ağırlığındaki ve dolayısıyla da bir tanenin ulaşabileceği kinetik enerji seviyesindeki farklılıktır. Karıştırma esnasında, yüksek spesifik ağırlığa sahip küçük boyutlu bir partikül, düşük spesifik ağırlıktaki büyük bir partikülden daha kolay hareket eder ve bu da karışımın homojenliğini etkiler.

Partikül Şekli: Düzensiz bir biçimde kırılmış taneler, topaklanmış ya da kristalin halde bulunan firit malzemeleri ve her bir ayrı şekil, karıştırıcıda kendi karakteristik özelliklerini sergiler.

Yüzey Karakteristikleri: Yüzey alanıyla ilgilidir. İnce taneler topaklanmaya (aglomerasyona) müsaittir. Diğer bileşenler ise elektrostatik yük tutabilir ve bazı partiküller pürüzlü bir yüzeye sahip olabilir. Bu karakteristik özellikler, düzgün ve homojen bir karışım eldesini engeller (Taylor ve Bull 1986).

3. SERAMİK KARO SIRLARI

Isıtıldığında tamamen ya da kısmen camlaşan, yaklaşık 0,15-1,00 mm kalınlığında, uygulandığı altlığı kaplayan malzemelere sır denilir. Sırlar, kaplandıkları yüzeyleri kimyasal olarak temizlenebilir, sıvı ve gaz geçirmez, düzgün, aşınmaya ve çizilmeye karşı dayanıklı, mekanik olarak güçlü, dekoratif ve estetik kılar. Seramik karo endüstrisinde uygulanacak sırların bazı beklentileri karşılamaları gerekmektedir. Bunlar, hazırlanmaya ve endüstriyel kullanıma atkılık ile ürünün diğerk teknik ve estetik özellikleridir (Leonelli ve ark. 2002).

Seramik endüstrisinde pişmemiş firit esaslı sırlı karonun, tek bir ısıl işlem sürecine tabi tutulmasına ve nihai ürünün bu yöntemle elde edilmesine tek pişirim adı verilir. Bu süreçte sıcaklık yükseldiğinde, sırlın viskozitesi azalır ve başlangıçta sert olan firit partikülleri yumuşar. Yüzeyi kaplayan sır, viskoz akış mekanizması ile sinterlenerek uygulandığı tabakanın yüzey pürüzlülüğünü azaltır.

Ham seramik bünyenin kullanıldığı tek pişirim sürecinde, 750–900 °C’de bünyedeki kilin ve kalsiyum karbonatın ayrıştığı, organik maddelerin yandığı bir dizi katı-gaz reaksiyonları meydana gelir. Bu reaksiyonlar, eriyen firit partikülleri bünyenin yüzeyini kaplamadan önce tamamlanmalıdır. Aksi takdirde, serbest kalan gaz ergimiş tabakadan geçerken iğne deliği (pinhole) hatasına yol açarak sırlın yüzey kalitesini bozar (Mingarro 1994).

Seramik endüstrisinde tek pişirim tekniğinin kullanılmasının pek çok sebebi vardır. Tek katlı rulolu fırınların kullanıldığı bu yöntemde ısı, hızlı ve homojen bir şekilde ürüne iletilir. Bünye ve sır bir arada pişerek, zamandan ve enerjiden tasarruf edilmesini, verimin artırılmasını sağlar. Camsı veya cam-seramik karakterli olan seramik sırları, uygun bünye yüzeylerinin kaplanmasında kullanılırlar (Henkes ve ark. 1996).

3.1. Tek Pişirim Duvar Karosu Sırları

Duvar karosu sırlarının temel bileşeni firittir. Tek pişirim duvar karosu üretimi sürecinde, bünyedeki karbonat ayrışarak CO₂ gazı açığa çıkarır. Uygulanan firit tabakası ve bünye aynı zamanda piştiğinden firitin ergimesi, gaz

çıkışına izin vermek için, bozunma ve ayrışma reaksiyonlarının tamamlandığı daha yüksek bir sıcaklıkta gerçekleşmelidir. Bu tip bir süreçte fritin ergimesi ve olgunlaşması daha kısa sürer. Bu nedenle, yüksek oranlarda toprak alkali oksitleri ve ZnO temel ergitici olarak kullanılır çünkü bu tip oksitlerin firit bileşiminde bulunmaları, yüzeye yayılma oranını artırmalarının yanı sıra, pişirim sıcaklığında olgunlaşmanın çabuk gerçekleşmesi için viskoziteyi de düşürür (Shaw 1971; Enrique ve ark 1995). Böylesi firitlerin şeffaf sır eldesindeki en büyük dezavantajlarından biri, son üründe sorunlara yol açacak olan sıvı-faz ayrışım eğilimleridir (Aparisi ve ark. 1993a; Aparisi ve ark. 1993b; Rincon 1982).

Farklı bileşimlerdeki sırların kromatik koordinatları üzerinde yapılan çalışmalar, renk değişimlerinin birbirine karışmayan fazların büyümesi ile ilgili olduğunu göstermiştir. Ayrıca, nihai sır renginin kullanılan ısıl işlem döngüsüne bağlı olduğu da belirtilmiştir (Amoros 1992).

Firit bileşiminin faz dönüşümün hızını ve sır rengindeki değişimi nasıl etkilediğini belirlemek için yapılan çalışmalarda, bileşimdeki ufak değişimlerin önemli etkileri olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, hızlı pişirime uygun sırlar elde etmek için, diğer pişirim süreçlerinden daha gelişmiş kontrol sistemlerinin kullanımı gerekmektedir. Bu sistemler yalnızca fritin hazırlanması ile değil, sırnın uygulanması ve pişirimi ile de ilgili olmalıdır (Amoros ve Bruni 1991; Henkes ve ark. 1996).

3.2. Opak Sırlar

İstenmeyen bünye renginin örtülmesinde ve estetik görünümün önemli olduğu durumlarda kullanılırlar. Temel camsı fazın içine, bir ya da birden fazla kristalin veya camsı fazın dağıtılması sonucu sırda opaklık meydana gelir. Opaklaşmanın derecesi ana faz içindeki bu safsızlıklardan ışığın yansımalarıyla ilgili olduğundan, safsızlıkların miktarı, boyutu ve dağıtıldıkları faz ile aralarındaki kırınım indisi farkı sırnın opaklığını belirler (Taylor ve Bull 1986).

Opaklık, ışımın sır içindeki partiküllerden veya kabarcıklardan dolayı meydana gelen difüzyonu, yansımaları ve kırılmasının bir sonucudur. Sırın opaklaştıran maddeler tiplerine göre gruplandırılabilirler (Taylor ve Bull 1986):

1. Ergimiş sırda hiç çözünmeyen ya da kolayca çözünmeyen, değirmene ilave edilip diğer bileşenlerle öğütülen kristaller (TiO_2 , SnO_2 veya ZrSiO_4),
2. Sırın kontrollü ısıl işlemiyle oluşan kristaller (vollastonit CaSiO_3),
3. Sırdaki gaz inklüzyonları (F veya hava),
4. Cam matrisindeki sıvı/sıvı faz ayrışımı.

Firit ağırlıklı bir sır hazırlandığında, ısıtma ya da soğutma çevrimi boyunca eğer yeniden kristallenme ile kristalin partiküller oluşursa veya sıvı faz ayrışması sonucu farklı bileşime sahip başka fazlar açığa çıkarsa opaklık meydana gelir. Her iki koşulda da temel camsı fazdan farklı kırınım indisine sahip kristalin veya camsı fazlar oluşarak opaklığı sağlarlar. Opaklık mekanizmaları iki şekilde açıklanabilir. İlk mekanizma, pişirimin ısıtma ya da soğutma kademesinde kristalin fazların meydana gelmesidir. Bu durum daha çok zirkonlu firitlerde görülür. Bir diğer mekanizma ise opaklığın sıvı faz ayrışımı ile sağlanmasıdır. Bazı cam sistemlerinde ayrışma, farklı bileşime ve dolayısıyla, farklı kırınım indisine sahip iki sıvı faz elde edilmesine yol açar. Fazlar ayrıştığında oluşan bir faz ufak damlalar halinde diğer fazın içinde dağılır. Faz ayrışması ve yeniden kristallenmenin gerçekleşebilmesi için belirli sıcaklık aralıklarına ihtiyaç vardır (Grum-Grzhimalio ve ark. 1977; Henkes ve ark. 1996).

Sıvı faz ayrışması ile elde edilen opaklığın şiddeti yeniden kristallenme ile üretilen kristal fazlara göre düşüktür çünkü kırınım indisi farkı azdır. İlk durumdaki nihai opaklık oluşan damlacıkların boyutuna ve dolayısıyla da kullanılan ısıl işlem döngüsüne bağlıdır. Sıvı ayrışmasına dayanan en önemli camsı sistemler $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ ve $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MO}$ ($\text{M}=\text{Ca, Zn, Mg}$) sistemleridir (Vogel 1971; Roskava ve Tsekhomskaya 1981; Mazurin ve Porai-Koshits 1984).

Opak sırlar 1960'lı yıllardan beri zirkonlu firitlerden üretilmektedir. Bu firitlerin bileşim aralığı şeffaf firitlerinkine benzerdir ve ZrO_2 ilavesi ağırlıkça % 8-14 arasındadır. Opaklık, daha önceden ergitme ile firitte çözünen zirkonyum silikat kristallerinin sır pişirimi esnasında ortaya çıkışıyla meydana gelir. SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , ZnO , ZrO_2 ve $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ opak firit bileşenleridir (Limpens ve Baay 1981; Henkes ve ark. 1996).

Opak fritlerin yayılarak yüzeyi kapladıkları sıcaklık aralığındaki değişimler Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Geleneksel çift pişirim opak frit bileşimlerinden hızlı çift pişirim bileşimlerine ve son olarak da tek pişirim bileşimlerine geçişte, güçlü ergiticiler olan alkali oksit miktarlarında bir azalma olmuştur. Opak fritlerdeki bu gelişme $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-ZrO}_2\text{-CaO}$ (geleneksel çift pişirim opak friti) sisteminden $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2\text{-K}_2\text{O}$ (hızlı çift pişirim opak friti) sistemine ve buradan da $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO-ZrO}_2$ (tek pişirim opak friti) sistemine geçiş şeklinde açıklanabilir (Henkes ve ark. 1996).

Seramik duvar karosu sırlarındaki gelişim aşağıdaki kademeleri içermektedir (Henkes ve ark. 1996):

- Firitteki alkali ergiticilerde azalma,
- Firitteki bor oksit miktarında azalma,
- Zirkonyum silikatın endüstriyel koşullarda yeniden kristallenebilen daha basit sistemlerle yer değiştirmesi,
- Opak sırların opaklığının artırılması için sıvı faz ayrışımının kullanılması.

Pişmiş sırn opaklığının belirlenmesinde camsı ve opaklaştırıcı faz arasındaki kırınım indisi farkı önemlidir. Işık, şeffaf bir malzemenin içinden geçerken hızı azalır ve yön değiştirir. Bir malzemenin kırınım indisi (n), ışığın vakumdaki hızının (c), ortamdaki hızına (v) oranı olarak tanımlanır (Callister 2000).

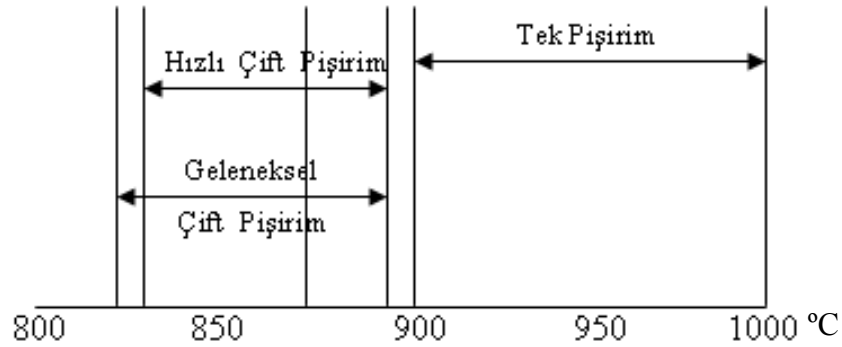
$$n = \frac{c}{v} \quad (3.1)$$

Matris ile kırınım indisi farkı arttıkça opaklık derecesi de artar. Kırınım indisi 1,96 olan zirkon geleneksel sırlarda opaklığı sağlayan ve beyaz rengi veren temel elemandır (Taylor ve Bull 1986; Karasu ve Kaya 2003). Her sisteme özgü belli bir konsantrasyon miktarına kadar opaklaştırıcı ilavesi ile sistemin opaklığı

artar. Opaklık bu değerin üzerindeki katkılardan hemen hemen hiç etkilenmez. Dolayısıyla, her sistem için uygun bir konsantrasyon değeri belirlenmelidir.

Işığın yolu dağıtılmış partiküller tarafından ne kadar çok kesilirse o kadar opak bir sır elde edilir. Kristalin partikül boyutu ne kadar küçük ise, yüzey alanı o kadar artacak ve dolayısı ile o kadar yüksek yansıma olacaktır. Optimum opaklaşma için partikül boyutu yaklaşık 0,4 µm olmalıdır (Henkes ve ark. 1996).

Bünyelerinde farklı kırınım özelliğine sahip fazlar içeren sır tabakaları iyi bir örtücülük özelliği gösterirler. Bu fazlar kristalin, farklı bileşimde cam ve gaz (kabarcık) olabilirler. Mikro çatlaklar, kirlilikler ve hatalar da benzer etkiye sahiptirler. Sırda kullanılan opaklaştırıcı maddeler ve kırınım indisleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Fazların kırınım katsayıları ile içinde yer aldıkları cam matrisin kırınım katsayısı farkı ne kadar fazla ise, ışığın geri yansıtılması ve buna bağlı olarak da örtücülük o kadar iyidir (Taylor ve Bull 1986).



Şekil 3.1. Opak sırların karo yüzeyine yayıldıkları sıcaklık aralıkları (Henkes ve ark. 1996).

Çoğu silikat sırlarının kırınım indisi yaklaşık 1,5’tur. Opaklaştırıcıların yüksek olan kırınım indisleri iki bileşen arasında görsel bir fark yaratır. Titanyum dioksit, en yüksek kırınım indisine sahip olduğundan (Çizelge 3.1) opaklaştırma için en iyi optik özellikleri sunmaktadır. Bu oksit eriyik sırda çözünür ve soğutma esnasında oluşan küçük kristaller ile opaklık sağlar. Ayrıca, ticari bileşim aralıklarında ve ısıl işlem uygulamalarında beyazdan kreme ve sarıya doğru renk değişimine uğradığından kullanımı tercih edilmez (Maynard 1980).

Kalay oksit bilinen en eski opaklaştırıcılardandır ve sırda kullanımı yüksek maliyeti nedeniyle özel uygulamalarla sınırlıdır. Firite ilavesi içerisindeki stanik

asitlerin çözünmesine ve opaklığın azalmasına yol açar. Bu nedenle, sıra değirmen ilavesi olarak katılır. Ağırlıkça % 2-5 seviyelerindeki kalay oksit silikat camlarındaki düşük çözünürlüğü sayesinde iyi bir opaklık sunar.

Kalay oksit yüksek maliyeti nedeniyle ilk olarak zirkonyum dioksit (zirkonya) ve sonrasında da zirkonyum silikat (zirkon) ile yer değiştirmiştir. Zirkonya sıra katıldığında, opaklaştırıcı faz olarak zirkon oluşur fakat zirkon kristallerinin sır yüzeyinde sıralanması ve çubuksu yapıları opaklığı azaltır. Ayrıca, zirkonya zirkona kıyasla oldukça pahalıdır ve pek tercih edilmez (Blonski 1994; Castilone ve ark. 1999).

Çizelge 3.1. Sırda kullanılan opaklaştırıcılar ve kırınım indisleri (Taylor ve Bull 1986)

Opaklaştırıcılar	Kırınım İndisleri
Zirkonyum silikat, Zirkon ($ZrSiO_4$)	1,96
Zirkonyum oksit, Zirkonya (ZrO_2)	2,35
Kalay (stanik) oksit (SnO)	2,04
Titanyum dioksit-Anataz (TiO_2)	2,52
Titanyum dioksit-Rutil (TiO_2)	2,76
Seryum oksit (CeO_2)	2,30
Antimuan oksit (Sb_2O_3)	2,25
Kalsiyum fosfat [$Ca_3(PO_4)_2$]	1,63
Kalsiyum florür (CaF_2)	1,43
Hava	1,29

Yeterli opaklığın sağlanabilmesi için zirkonun belli bir eşik değeri vardır ve sıra fazla miktarda katılması gerekmektedir. Sır formülasyonunda kalay oksit yerine direkt zirkon ilave edilemez çünkü zirkonun sırdaki çözünürlüğü kalay oksitten çok daha fazladır. Dolayısıyla, kalay oksitle aynı oranda opaklık eldesi için çok daha fazla miktarda zirkon gerekmektedir.

Castilone ve ark. (1999) tarafından yapılan çalışmada ağırlıkça < % 3 zirkonun camsı fazda çözündüğü, miktar > % 12 olduğunda ise sırda tamamen

zirkon olarak kristallendiği belirlenmiştir. Blonski (1993), praseodimyum katkılı zirkon pigmentinin firtleştirilmiş sırda çözünmelerini ve çökelmesini çalışarak zirkonun sırdaki davranışının sır bileşimine, pişirim ve soğutma koşullarına bağlı olduğunu belirlemiştir.

Zirkon firtite veya değirmen ilavesi olarak sıra katılabilir. Firt bileşeni olarak kullanılan zirkonun tane boyutu değirmen ilavesi zirkondan daha iri olabilir. İyi bir opaklık eldesi için firtite tane boyutu 50 μm 'den küçük olan zirkon uygunken sırda kullanılacak değirmen ilavesi zirkonun ağırlıkça % 95'inin çapı 7 μm 'den düşük olmalıdır (Taylor ve Bull 1986).

Zirkonlu sırlarda yüksek miktarlarda SiO_2 ve Al_2O_3 opaklığı artırmaya yardımcı olur ancak her iki oksit de sırnın viskozitesini artırır. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 10/1 olan ve SiO_2 seviyesinin 2,5-3,5 mol olduğu bir sistem zirkon-opak sırlarının temelini oluşturur. Çinko oksit de beyazlığı ve opaklığı artırdığından zirkon-opak sırlarında yaygın olarak kullanılır. Böylesi sırlar 0,1-0,2 mol çinko oksit içerir (Taylor ve Bull 1986).

Yüksek pişirim sıcaklıklarında, opaklaştırıcının tane boyutu arttığında, beyazlık derecesi düştüğu gibi aynı sıcaklıkta pişmiş numunelerde tane boyu daha büyük olanın beyazlık derecesinin düşük olduğu görölmektedir. Eğer opaklaştırıcı olarak zirkon kullanılıyorsa ve tane boyu 1 μm 'nin altında ise sırnın beyazlık derecesi yüksek olacağı gibi pişirim sıcaklığındaki değişmeler beyazlık derecesini fazla etkilemeyecektir. Tane boyu büyüdükçe opaklaştırıcının fiyatı belki düşecektir ancak beyazlık derecesi de düşük olacaktır (Karasu ve ark. 1999; Henkes ve ark. 1996).

3.3. Renk

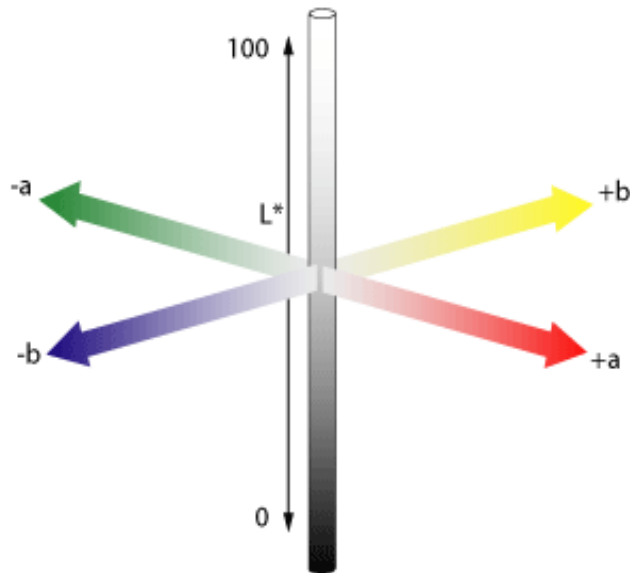
Renk, sır yüzeyinin görünümlerini etkileyen bir parametredir. Endüstriyel uygulamalarda rengin referans noktaya göre yerinin belirlenmesi, sürekliliği ve farklı renklerle karıştırılması sonucu oluşturulacak yeni renklerin tahmini için renk ölçümüne ihtiyaç duyulmuştur.

Renkler üç boyutlu koordinat sistemi ile ifade edilmekte ve bu sistem renk uzayı olarak adlandırılmaktadır. Çok renkli renk sistemi mevcut ise de özellikle

seramik kaplamalar için Munsell ve (Commission Internationale d'Eclairage) CIE sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Munsell sistemi renk ağacından oluşup çevresi renk tonunu, çapı ise renk doygunluğunu ifade eder. Bu sistemin rengi tam olarak ifade etmesinde eksiklikler görülmektedir. CIE gibi uluslararası standardizasyon organizasyonları, rengi üç boyutlu vektör olarak ifade etmektedir.

CIE sisteminde ilk olarak 1946 yılında renk parametrelerinin yanı sıra gözleyici ve ışık da standart hale getirilmiştir. İlk geliştirilen sistemde renkler X ve Y koordinatlarında at nalı şeklindeki düzlemedir. Bu sistemde siyah ve beyazın kesin bir yeri yoktur ve daha sonraki yıllarda geliştirilmesi gerekmiştir. En son 1976 yılında CIE tarafından geliştirilen CIELAB (CIE $L^*a^*b^*$) ve CIEL*C*H* sistemi, uluslararası renk ölçüm sistemi olarak kabul edilmiştir (Berns 2000).

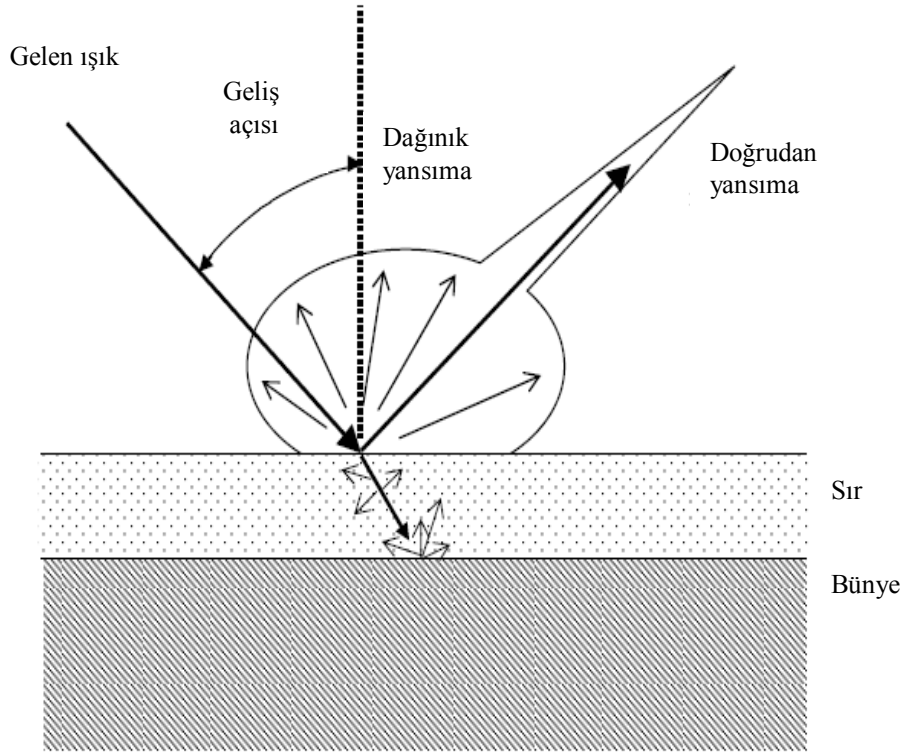
CIELAB renk sisteminde bütün renkler üç boyutlu uzay ortamında yer almaktadır. En önemli ışık kaynağı D65 ışımasıdır ve bu doğal gün ışığına en yakın olanıdır. Gözleyici X, Y, Z algılayıcı spektral filtrelerinden geçer, algılayıcıda veriler toplanır ve bilgisayar ortamında renk eksenindeki yeri belirlenir. L^* açıklık eksenini olarak adlandırılır ve $L^*=0$ siyah, $L^*=100$ beyazdır. Yatay ekseninde a^* yeşil-kırmızı, düşey ekseninde b^* sarı-mavi değerlerini verir (Henkes ve ark. 1996; Eppler 2000).



Şekil 3.2. CIELAB modeli (Berns 2000).

3.4. Parlaklık

Sırlı seramik ürünlerin parlaklıkları genellikle farklı numunelerin görsel olarak bir referansla karşılaştırılması yoluyla kıyaslanması ile değerlendirilir. Numuneler keskin ve belirgin bir yansıma vermelerine göre derecelendirilir ve dolayısıyla yarı-nicel sonuçlar elde edilir. Parlaklık, yansıyan görüntünün keskinliği, kusursuzluğu ve yansımanın şiddeti ile yakından ilgilidir (Şekil 3.3) (Eppler ve Eppler 1996).



Şekil 3.3. Dağınık ve doğrudan yansımayı gösteren şematik çizim. Gelen ışık demeti aynı zamanda kırılmaya uğramakta, yüzeye nüfuz ettiğinde içsel yansımalar ve dağılımlar meydana gelmektedir (Eppler ve Eppler 1995).

Sırdaki kristallerden, kabarcıklardan ya da faz ayrışımından kaynaklanan iç yüzeylerin miktarı, sırnın kırınım indisi ve yüzey düzgünlüğü doğrudan yansımanın şiddetini etkileyen faktörlerdir (Eppler ve Eppler 1996). Parlaklık kantitatif olarak, bir ışık kaynağının sır yüzeyinden doğrudan yansımasının

parlaklık ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmesi ile belirlenir. Bu tür cihazlar genellikle ölçümleri 20°, 60° ve 85°'lik geliş açıları ile yaparlar. Literatürdeki araştırma sonuçlarına göre, opak ya da parlak sırlar ölçülürken en düşük standart sapma geliş açısı 60° olduğunda elde edilmektedir. Bu durum ASTM C 584-81 yönergesinde de kabul edilmiştir. Parlaklığın böyle belirlenebilmesi için numune yüzeyinin düz ve hatasız olması gerekmektedir. Toplanma, kavrama gibi hatalara sahip sırların yüzeylerinin ya da biçim olarak eğri ve hasarlı numunelerin parlaklıklarının bu tür cihazlarla ölçümü mümkün değildir (Mejia 2004).

4. CAM-SERAMİKLER

Cam-seramik, uygun kimyasal bileşimdeki bir camın kontrollü kristalizasyonu ile elde edilen çoklu (poli) kristalin katıdır. Yaklaşık olarak % 95-98 civarında, boyutları 1 µm'den küçük ince kristaller ile az miktarda kalıntı cam fazın gözeneksiz bir dokusuna sahiptir. Kristalleşme, cama kontrollü ısıtma işlem programı uygulanmasıyla, camda çekirdeklerin oluşturulması ve bu çekirdeklerin etrafında ana kristallerin büyütülmesi şeklinde gerçekleştirilir. Camların kristallenmesi dış yüzeylerden başlar ve kristaller amorf faza doğru büyüyerek geniş tane boyutlu düzenli olmayan bir bünye oluştururlar.

Cam-seramik bünyelerde, kristallerin 1µmm'den küçük ve benzer olmaları istenir. Bu tip ince kristalleri elde edebilmek için 10^{12} - 10^{15} cm³ hacminde çekirdekli ve düzenli bir yoğunluk gerekmektedir. İstenilen yoğunluk ve çok miktarda çekirdeklenme, seçilen çekirdeklendiricilerin ergime sırasında yığına ilave edilmesiyle ve kontrollü ısıtma işlemle sağlanır. Yaygın biçimde kullanılan çekirdeklendiriciler TiO₂ ve ZrO₂'dir ama P₂O₅, Pt grubu ve floridler de kullanılmaktadır. TiO₂ genelde ağırlıkça % 4-12 civarında tercih edilir. ZrO₂ ise çoğu silikat eriyiklerinde ağırlıkça % 4-5 olan çözünürlük limitlerine yakın konsantrasyonlardadır. Bazı durumlarda da istenen özellikleri sağlamak için TiO₂ ve ZrO₂ bir aradadır. Bu işlemler sırasında genellikle camın tamamı kristalleştiği halde bazen az miktarda cam fazı da kalabilir. Cam-seramiklerde, camsı yapıdaki saydamlığın kaybolarak malzemenin opak hal alması kristal yapıya geçişin bir göstergesidir (Stnard 1986, Öcal 1992; Garcia-Ten ve ark. 2000; Kingery ve ark. 1975).

Cam-seramikler kristalleşmenin tamamen homojen cam fazından kaynaklanıyor olmasından dolayı, geleneksel seramiklerden ayrılırlar. Seramiklerde her ne kadar katı hal reaksiyonları nedeniyle yeni kristal tipleri ortaya çıksa da, ya da bir kristalin faz başka bir kristalin faza dönüşse de kristalin malzemenin pek çoğu, daha üretim sürecinin en başında bünyenin içine sokulmuş olur (Öcal 1992).

4.1. Faz Dönüşümü

Faz-denge diyagramları grafiksel olarak farklı fazların kararlı olduğu sıcaklık, basınç ve bileşim aralıklarını temsil eder. Basınç, sıcaklık veya bileşim değiştiğinde, yeni denge durumları sabitlenir ama yeni düşük enerjili durumlara ulaşılabilmesi için uzun zaman gerekebilir. Genelde dengeye ulaşma hızı, denge halinin bilinmesi kadar önemlidir (Kingery ve ark. 1975). Bir fazın başka bir faza dönüştüğü sürecin iki genel tipi vardır:

- a) Değişiklikler başlangıçta, derece olarak az ama uzamsal (uzaysal) eksen olarak fazladır ve dönüşümün ilk kademeleri bileşimsel dalgaların büyümesine benzer.
- b) Değişikler başlangıçta seviye olarak fazla, uzamsal (uzaysal) eksen olarak azdır. İlk tipteki faz dönüşümüne “spinodal bozunma”, ikincisine de “çekirdeklenme ve büyüme” denir.

Her iki tipteki sürecin de kinetiği termodinamik itici güce, atom hareketliliğine ve safsızlıklara bağlı biçimde hızlı veya yavaş olabilir. Çekirdeklenme ve büyüme süreci tarafından gerçekleşen dönüşümler boyunca çekirdeklenme ya da büyüme adımı genel sürecin hızını belirler ve denge haline kolay erişilmez (Kingery ve ark. 1975).

4.2. Faz Dönüşümü Kinetiğinin Teorisi

Eğer birim alan başına düşen ara yüzün büyüme hızının izotropik olduğu varsayılırsa, dönüşüme uğrayan bölgeler küresel şekildedir. Verilen bir zamanda oluşan yeni fazların hacim kesri çekirdeklenme ve büyüme süreçlerini tanımlayan bireysel kinetik sabitlere (I_v =Çekirdeklenme hızı, birim zamanda birim hacimde oluşan yeni tanecik sayısı, u = Birim alan başına düşen ara yüzün büyüme hızı) bağlıdır. Bunlar ısı dönüşümü, dengeden ayrılış ve atomik hareketlilik gibi termodinamik ve kinetik faktörlerle ilgilidir. Spinodal bozunma, faz dönüşümünün sürekli olan tipidir. Değişim, miktar olarak az ve uzaysal uzunluk olarak fazla olan bileşimsel dalgalarla başlar. Spinodal kimyasal kararlılığı temsil

eder. Spinodalın dışında kalan bileşimler için verilen sistemin kimyasal bileşimi, sistemin yoğunluğu ile birlikte artar ve homojen çözelti verilen sistemin karışabilirlik aralığının içinde veya dışında olmasına bağlı olarak kararlı veya yarı kararlı olur. Aralığın içinde ama spinodalın dışında homojen çözelti, bileşimdeki ufak iniş çıkışlara karşı karardır ama çekirdeklenme ve büyüme süreci ile iki-fazlı denge sistemine ayrılabilir. Tam tersi bir şekilde spinodalın içinde olan kompozisyonlar için homojen çözelti, yoğunluktaki ve bileşimdeki ufak değişikliklere karşı kararsızdır ve yeni bir fazın oluşması için termodinamik bir bariyer yoktur (Kingery ve ark. 1975). Özetle; verilen sıcaklıkta spinodalın dışında ama karışabilirlik aralığının içindeki bileşimlerde faz ayrışımı sadece çekirdeklenme ve büyüme süreci ile meydana gelir çünkü tüm dalga boylarındaki çok ufak bileşimsel iniş çıkışların oluşumu, sistemin serbest enerjisindeki artışı da beraberinde getirir. Böyle sistemlere “yarı kararlı sistemler” denir. Spinodalın içinde sistem, yeterli derecede geniş bir ölçekte bileşimsel iniş çıkışlara karşı kararsızdır çünkü bu tip iniş çıkışlar sistemin serbest enerjisini düşürebilir ama oluşum bölgelerinde bileşimsel farklılık gösteren yüzey enerjisi nedeniyle daha ufak ölçeklerdeki iniş çıkışlar için sistem yarı karardır (Kingery ve ark. 1975).

4.3. Karışmazlık/ Faz Ayrışımı

Cam yığını ergidiğinde oluşan sıvı, bazı durumlarda kendiliğinden yüksek viskoziteli iki sıvıya ya da faza ayrışabilir. Başlangıçta bu sıvılar karışmış olduğundan, tam anlamıyla iki tabakaya ayrılmaları çok yavaş bir süreç olabilir. Eriyik cam geçiş sıcaklığının altında bir sıcaklığa soğutulduğunda, matris faz içinde saçılmış/dağılmış damlacıklar içeren bir katı elde edilir ve bu cama sıvı-sıvı karışmazlığından dolayı faz ayrışımı gerçekleşmiş cam denir.

Pek çok cam yapıcı eriyikler sıvı-sıvı karışmazlığı gösterirler. Sıvı çok akışkan olduğunda ayrışma tam anlamıyla gerçekleşir ve soğutmadan sonra iki ayrı bileşime sahip cam tabakaları elde edilebilir. Yüksek viskoziteli eriyiklerde ise ayrışma derecesi çok azdır. Bu nedenle homojen gibi görünen bir camdaki damlacıklar ancak elektron mikroskobu gibi yüksek ayırma gücüne sahip cihazlarla tayin edilebilir. Çok sayıda sodyum borosilikat camı bu tip bir faz

ayrışımı gösterir (Shelby 1997). Bazı sıvılar iki farklı faza ayrışırken bazılarının homojen olarak kalmasının nedeni sistemin serbest enerjisidir. İki bileşenin karışımı düşük bir serbest enerjiye sahipse, karışım homojen kalır. Eğer, karışımın iki bileşenine ayrışması düşük bir serbest enerjiye sahipse ve kinetik açıdan izin verilirse o zaman ayrışma gerçekleşir. Faz ayrışımının termodinamik açıdan temel modeli karışımın serbest enerjisi, ΔG_m , tarafından aşağıda verilen eşitlikle açıklanabilir:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (4.1)$$

Burada, ΔH_m karışımın entalpisi, ΔS_m ise karışımın entropisidir (Shelby 1997).

4.4. Çekirdeklenme

Yeni bir faz çekirdeklenme ve büyüme süreciyle oluştuğunda, bu faz çok küçük bir alan olarak başlamalı ve daha sonra boyut olarak artmalıdır. Başlangıçta bu fazın yüzey/hacim oranı yüksektir ve bu da yüksek yüzey enerjisi nedeniyle fazı kararsız yapma eğilimindedir. Homojen bir fazdan hareketle gerçekleşen çekirdeklenmeye homojen çekirdeklenme denir. Yüzeyler, tane sınırları ve ikinci faz tanecikleri yapıda çekirdeklenme için uygun yerlerdir ve böylece çekirdeklenmeye de hetorejen çekirdeklenme adı verilir (Kingery ve ark. 1975).

Yapıda nüve oluşması, iki faz arasında ara yüz oluşumunu gerektirir. Dolayısıyla, çok ufak taneciklerin meydana gelmesi için genellikle sistemin serbest enerjisinde bir artış olmalıdır. Partikül yeterince genişlediğinde, hacimsel enerji düşüşü ile kıyaslandığında, ara yüz enerjisi daha azdır ve yeni faz oluşurken serbest enerjide meydana gelen toplam değişim negatiftir. Yeni bir fazın ufak bölgelerinin oluşmasına olanak sağlayan serbest enerjideki yerel artış, homojen bir sistemdeki iniş çıkışlardan (dalgalanmalardan) kaynaklanmaktadır. Nüve oluşumunun kinetiği, hem yüzey enerjisinin dâhil olduğu bu ufak alanın serbest enerjisini, hem de ara yüz sınırındaki atom taşınımının hızını içerir. Çoğu faz dönüşümleri hetorejen olarak safsızlıklarda, yapısal hatalarda gerçekleşir. Bu tipteki çekirdeklendiriciler genelde, yüzey enerjisi nedeniyle çekirdeklenmeye karşı olan bariyeri azaltırlar. Cam oluşturan sıvılarla yapılan çalışmalar, kristal

çekirdeklenmesinin deđişmez bir şekilde dıř yūzeylerde ve bazen de kabarcıđın i yūzeyinde gerçekleřtiđini belirtmiřtir. ekirdeklendiricinin eklenmediđi oksit camlarında i çekirdeklenme nadiren gōrūlūr ve bu tip kristallenmeler genelde gūl řeklindedir ve eriyik benzer olmayan konsantrasyonlardaki safsızlıklar ile ilgilidir (Kingery ve ark. 1975).

Cam oluřturan malzemeler camsı hale sođutulduđunda ve tekrar cam geçiř sıcaklıđı ile ergime sıcaklıđı arasında bir T sıcaklıđına ısıtıldıđında çok miktarda kristallenme gōrūlūr. Tam tersi bir řekilde, aynı malzeme direkt ergime noktasının yūzerindeki bir sıcaklıktan T sıcaklıđına sođutulduđunda, malzemede geniřletilmiř bir sūre için, gōrūnen kristaller bulunmaz. Bu davranıřtaki farklılıđın nedeni ilk tipteki ısıl iřlemde sođutma ve yeniden ısıtma esnasında oluřan nūvelerdir. Bu tip bir çekirdeklenmenin homojen veya heterojen olduđu hiç bir durumda belirtilmemiřtir. Seçilen çekirdeklendirici elemanların eriyiđe katılması ile cam oluřturan sıvıların yūksek yođunluklarda içsel nūveler oluřturabilmesinin cam-seramik malzemelerde, sır ve emaye yūretiminde istenilen miktarlarda kristaller yapabilmesi için önemli uygulamaları vardır (Kingery ve ark. 1975).

Her hangi bir cam yapıcı sıvı, ergime noktasının altındaki bir sıcaklıkta yeteri kadar uzun bir sūre bekletilirse kristalleşir. Bu nedenle, bir sıvının cam yapıcı olup olmadığını tartışmaktansa, saptanabilir derecede bir kristallenmenin engellenmesi için bir sıvının ne kadar hızlı soğutulması gerektiğini dūřunmek daha faydalıdır. Gerekli olan soğutma hızı iki soruyu da beraberinde getirir:

1. Camsı matrise gōmūlū olan kristal hacim kesrinin tespit edilebilmesi için en az hangi miktarda olması gerekir?
2. Çekirdeklenme ve būyūme sūrecinin kinetiđini tanımlayan sabitler kristallerin hacim kesirleri ile ne derecede ilgilidir?

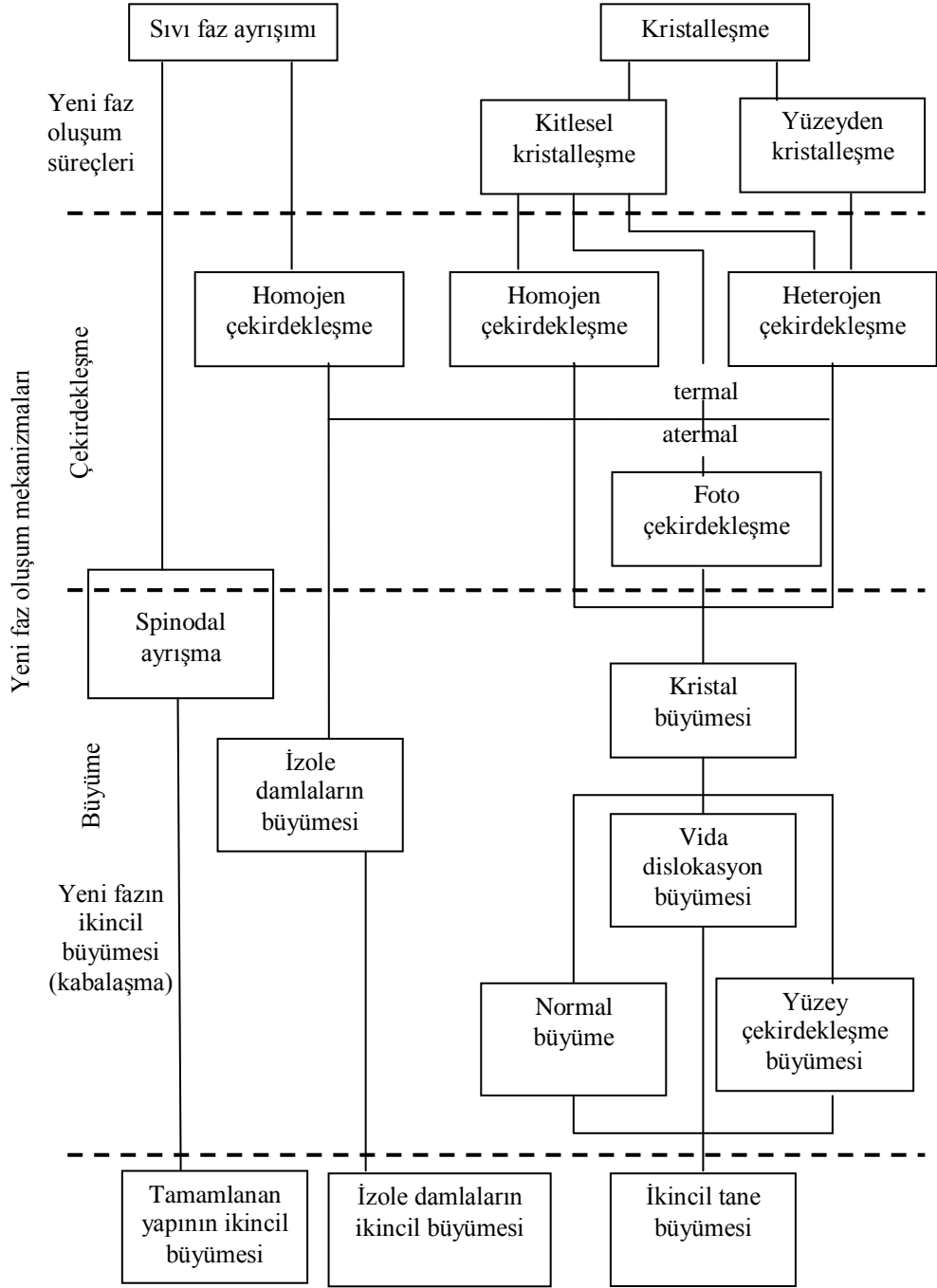
Sıvı içerisine rasgele dağılmış olan kristaller için 10^{-6} 'lık bir hacim kesri tespit edilebilir bir miktardır. Sıvıda dağılmış bu kristaller gerekli soğutma hızından ziyade yeterli soğutma hızının belirlenmesini sağlarlar. Cam-seramik malzemelerin hazırlanmasında, hızlı soğutulmuş eriyikten yeni fazın oluşumu esnasında faz dōnūřim mekanizması çok önemlidir yeni fazın oluşum

mekanizmasındaki farklılıklar Şekil 4.1’de verilmiştir (Stnard 1986; Kingery ve ark. 1975).

Camlar termodinamik dengelerinden dolayı yüksek enerjiye sahiptirler. Bu nedenle uygun koşullarda kristallendirilebilirler. Süreç kristalleşme (devitrifikasyon) olarak bilinmektedir. İlk olarak çekirdeklenme ya da baskın mekanizmalarla kristallerin büyümesi görülür (Quinterio ve ark. 2002).

Cam üretiminde yüzey olgusunun önemli bir yeri vardır. Yüzey olgusu çoklu faz sistemlerindeki faz sınırlarında etkindir. Fizikokimyasal özellikler açısından ara yüzey ve o fazın içi yüzeyi faz sınırlarındaki partikül etkileşiminden dolayı farklılık gösterir. Camlarda, bileşim ve yapı özellikleri ile eriyiğin yüksek viskozitesi dengede olmayan bir yüzey gerilimi meydana getirir. Camın bazı fizikokimyasal özellikleri anomali bölgesinde yani katı hal ile eriyik hal arasındaki geçici aralıkta önemli ölçüde değişim sergiler. Eriyiklerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi katı bünyelere göre daha kolaydır (Guloyan 2006).

Yüzey geriliminin etkisi altındaki eriyiğin hareketi faz sınırındaki viskozite ve kütle transfer hızı gibi kinetik parametreler ile ilgilidir. Yüksek viskoziteli eriyiklerde dengeye ulaşmamış yüzey ve ara yüzey gerilmeleri dikkate alınmalıdır. Laboratuar ve endüstriyel çalışmalarda yoğunluk, yükseltgenme indirgenme durumları ya da B_2O_3 , Na_2O vb. bileşenlerin buharlaşmasından dolayı meydana gelen yüzey tabakasının değişimlerinden kaynaklanan varyasyonların faz sınırındaki kütle transfer sürecine etkileri değerlendirilmiştir (Guloyan 2006). Ergitme sırasında bileşimde ve yüzey tabakasının yoğunluğunda bileşenlerin buharlaşması yüzünden ortaya çıkabilecek değişimler yüzey gerilimini artırır ve hatalara yol açar. Cam-seramik malzemelerin üretimi sırasında, cam içerisinde yeni bir faz kristallenmesi oluştuğunda yüzey olgusu etkin bir rol oynar. Bu durum kristalizasyonu kolaylaştıran katalizör ve cam-seramik malzeme için önemlidir. Cam-seramik üretiminde kristalizasyona yardımcı olan katalizör bazı gereksinimleri yerine getirmelidir:



Şekil 4.1. Sıvı fazın ayrışması ve kristalleşmesinde faz dönüşümlerinin sınıflandırılması (Stnard 1986).

1. Çekirdeklerin oluşmasına yardım etmek ve çekirdeklerin matris eriyik tarafından iyi ıslatılmasını sağlamak,
2. Çekirdeklerin ve kristallenen temel fazların kristal kafes parametrelerinin düzenlenmesini sağlamak.

Kritik bir çekirdek yani kristalizasyon merkezi oluşturmak için yapılan işin formülü aşağıda verilmiştir (Guloyan 2006):

$$A_{cr} = \frac{R \cdot B \cdot \sigma^3}{(\Delta T)^2} \quad (4.2)$$

Bu formülde, σ ara yüz gerilimi, ΔT aşırı soğutma, R gaz sabiti ve B malzemenin fiziksel özelliklerine dayanan sabittir. Denklemden de görüldüğü gibi kritik çekirdeğin oluşmasındaki belirleyici faktör kristal-cam sınırındaki ara yüz gerilimidir. Bu nedenle, sürecin verimliliği ve cam-seramik malzemedeki istenen özelliklerin sağlanabilmesi için ara yüz gerilimi kristalizasyon katalizörü kullanılarak kontrol edilebilir. Yüzey olgusunun oynadığı benzer rol camın opaklaştırılmasında da geçerlidir (Guloyan 2006).

4.5. Cam-Seramik Firitlerin Sinterleme Davranışı

Camın sinterlenmesi ve kristallenmesindeki fiziksel parametreler viskozite, yüzey gerilimi, tane boyut dağılımı, kristal büyüme hızı, çekirdeklenme bölgelerinin sayısı, mikroskobik partikül paketlenme dataları, yoğunlaşma, por boyut dağılımı, düzensiz partikül şekli, kristallenmeden kaynaklanan bileşimsel kaymalar, sıcaklık farklılıkları ve sinterlemedeki gaz giderme işlemleridir (Kim ve So 2000; Rahaman ve Jonghe 1990).

Cam bünyelerin yoğunlaşma kinetiklerini kontrol eden ve yüzey alanını azaltan fiziksel süreçlerdir. Camlı sistemlerde partikülün “yüzey enerjisi” itici güçtür ve “viskoz akış” yüzey alanının azaltılmasındaki kinetik yoldur (Kim ve So 2000). Bazı durumlarda, cam partiküllerinde yüzey kristallenmesi oluşur ve bu partiküller hareket etmeyerek sinterlenme kinetiklerini yavaşlatırlar. Kristallenme kinetiği ile sinterlenmenin birbirinden etkilenmesi farklı poroziteli ve kristal

hacimli mikro yapıların oluşmasına yol açar. Kristallenme ancak kontrollü olarak ve belli bir amaç dahilinde yapılırsa istenir, aksi takdirde problemlere neden olur (Kim ve So 2000; Mohanram ve ark. 2005).

Camın sinterlenmesinde yoğunlaşma, cam geçiş sıcaklığı (T_g)'nin hemen üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelir ve bu esnada cam tozu üzerine yük uygulanması ısıtma boyunca daha yüksek bir yoğunlaşma sağlar. Sinterlenmiş cam ve cam-seramik sistemlerinde; eğer cam ince öğütülmüş ve sinterlenmiş ise nihai ürün gözeneksiz olacaktır. Sinterlenmiş malzemelerde kristallenmeye ve sinterlemeye bağlı olarak % 1-5 porozite görülebilir. Bu nedenle sinterlenmenin kontrol edilmesi kristallenmenin takip edilmesi gözeneksiz bir mikroyapı için önemlidir (Kim ve So 2000; Rahaman ve Jonghe 1990; Mohanram ve ark. 2005; Marques ve ark. 2005; Tulyaganov ve ark. 2002). Cam partiküllerin sinterlenmesi viskoz akış mekanizmasına dayanır. Sinterlemenin kademeleri cam partiküllerinin içteki ve yüzeydeki fiziksel hareketini içerir. Bu kademeler;

1. Boyun oluşumu,
2. Gözenekleri birleştiren kanalların kapanması,
3. Yoğunlaşmadır.

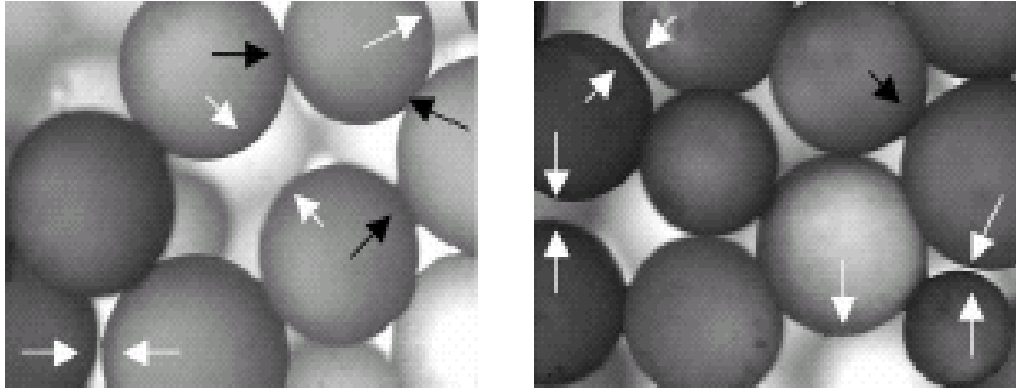
Bu nedenle camın yoğunlaşma hızındaki en önemli parametreler yüzey gerilimi (γ), viskozite (η), partikül çapı (r), paketlenme yapısı, tanelerin şekli ve yaş yoğunluktur. Yüksek sıcaklıkta, camın viskozitesi gözeneksiz ve iyi sinterlenmiş bir yapı sağlamak için yeterince düşük olmalıdır. Viskozite ısıtma hızı ile azalan, kristallenme ile artan bir parametredir (Kim ve So 2000).

Cam-seramik malzemeler, yüksek spesifik yüzey alanına sahip cam tozlarının (frit) tek bir ısıl işlemle sinterlenmesi sonucu üretilebilmektedirler. Sinterleme şu şekilde gerçekleşmektedir; ilk olarak cam geçiş sıcaklığının biraz üzerinde viskoz akış sayesinde yoğunlaşma gerçekleşir. Cam tozları ısıtılmaya devam ettirildiğinde, viskozite düşer ve bütün tozlar küresel şekil alır. Bu sırada partiküller arasındaki sıvı faz taneleri ıslatır ve sıcaklığın belirli bir viskozite değerine kadar yükselmesi ile taneler boyun oluşturmaya başlayarak sinterlenir.

Şekil 4.2’de cam kürelerin oluşturduğu boyunlar gösterilmektedir. Beyaz oklar boyun oluşturamamış partikülleri, siyahlar ise boyun oluşturmuş olanları göstermektedir. Bazı boyunların oluşmaması şu sebeplerden kaynaklanır:

1. İki komşu partikül arasında boşluk vardır,
2. Paketlenme yapısında boşluk vardır yani komşusu eksiktir.

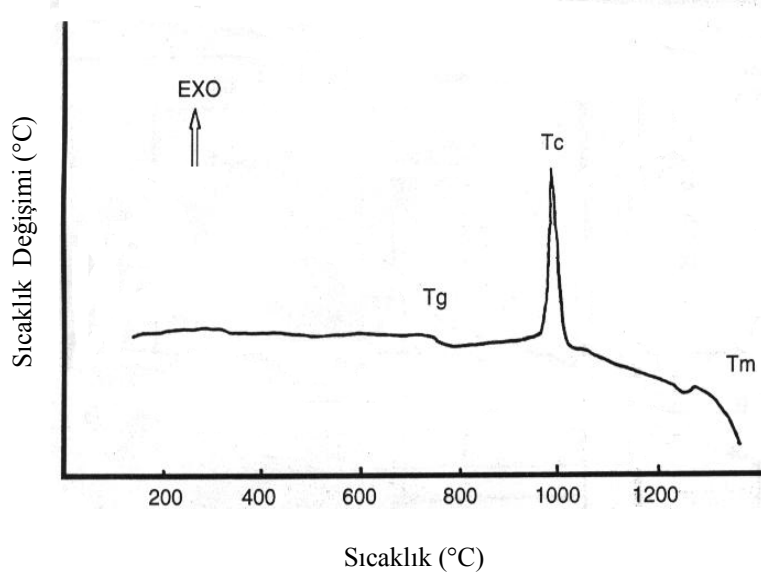
Her iki tip boşluk da yoğunlaşmayı engeller. İki küresel başlangıç partikülünün sinterlenmesindeki ilk kademe partiküllerin temas noktaları tarafından birbirine bağlandığı bir morfolojidir. Son kademedeki morfoloji ise izole porlardan oluşur.



Şekil 4.2. Sıralanmış cam kürelerinin boyun oluşturması için kısa bir süre sinterlenmesi ile elde edilen mikroyapı (Kim ve So 2000).

Cam tozlarının sinterlenmesinde istenen, yoğunlaşmanın kristalizasyondan önce tamamlanmasıdır. Bu şekilde sinterlenen tozlar ile düşük poroziteli, yoğunluğu yüksek cam-seramikler üretilebilmektedir. Ancak tersi durumda, başka bir deyişle kristalleşmenin yoğunlaşmadan önce gerçekleştiği koşullarda elde edilen ürünler poroziteli ve heterojen yapıda olmaktadır.

Tipik bir cam-seramiğin elde edildiği, camın ısıtılmasıyla meydana gelen sıcaklık değişimlerini gösteren diferansiyel termal analiz (DTA) eğrisi Şekil 4.3’de sunulmaktadır. Burada cam geçiş (T_g), kristalizasyon (T_c) ve ergime (T_m) sıcaklıkları kolayca görülmektedir (Siligardi 2001).



Şekil 4.3. Cam-seramik elde edilen tipik bir camın DTA eğrisi (Siligardi 2001).

4.6. Cam-Seramiklerin Özelliklerini Belirleyen Faktörler

Cam-seramiklerin özelliklerini belirleyen faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Kristalin fazın özellikleri,
2. Tane boyutu,
3. Kristal faz yüzdesi ve camsı faz dağılımı,
4. Taneler arası bağlanma,
5. Kristal oryantasyonu.

Bu faktörlerin geniş ölçüde, oluşan kristal faz veya fazların özelliklerine bağlı olduğu bilinmektedir. Yüksek genişleme katsayısına sahip kristal fazdan hareketle, düşük genişmeli bir cam elde edilmeye çalışılmamalıdır (Karasu 1992).

Tane boyutunun optik ve mekanik özellikler açısından önemi büyüktür. Azalan tane boyutu ile birlikte, mukavemet de artar. Tane boyutunun iyi bir şekilde kontrolü sayesinde, bazı bileşimlerle geçirgen ya da opak seramik malzemelerin üretimi mümkündür. Kristal ve camsı faz yüzdesinin yanı sıra bu camsı fazın konumu da dikkate alınmalıdır. Zira, bunların kristal tanelerini

çevrelemiş durumda olmaları ile tanelerin kesiştikleri bölgelerde rasgele dağılmış izole parçacıklar halinde bulunmaları farklı etkilere yol açmaktadır. Taneler arası bağlanmanın bilhassa mekanik davranışlar üzerindeki etkisi büyüktür. Cam-seramiklerin pek çoğunda kristallerin rasgele dağılmış olmalarından dolayı kristal oryantasyonunun bir önemi yoktur (Karasu 1992).

4.7. Cam-Seramik Üretiminde İzlenen Adımlar

Camdan cam-seramik malzemeye dönüşümü sağlayan kristalizasyon, cam içerisinde kristal fazların çekirdeklenme ve büyümelerini sağlayan uygun ve dikkatli bir ısı işlem programı ile elde edilir (Yılmaz ve Volkan 1999).

İstenilen yapı ve özelliklerin geliştirilmesi açısından sıcaklık kademelerinin artırılması da mümkündür (Karasu 1992).

Cam-seramik malzemelerin üretiminde takip edilen aşamalar (Karasu 1994; Öcal 1992):

1. Çekirdekleşmeyi artırıcı bir eleman içeren cam yığını oluşturulup homojen bir ergitme ile ergitilir.
2. Cam, soğutulduktan sonra istenilen şekle sokulur. Bu aşamada malzeme büyük ölçüde homojendir ya da az miktarda faz ayrışımına uğramış bölgeler veya bazı çok küçük çekirdekleştirici faz kristalleri içerebilir.
3. Cam, içinde dağılmış küçük kristalin çekirdeklerin geliştiği bir sıcaklığa tekrar ısıtılarak burada bir süre bekletilir.
4. Çekirdeklerden hareketle kristallerin büyüebilmesi için daha yüksek bir sıcaklığa yavaş bir şekilde ısıtılır ve yine burada bir süre bekletilir.
5. Kristalleşme sonrası ürün, ısıl genleşme katsayısı göz önünde bulundurularak oda sıcaklığına soğutulur.

Cam-seramiklerin üretiminde kullanılan başlangıç malzemesi yani ana camlar, geleneksel cam üretim teknikleri ile elde edilir. Çok yüksek sıcaklıkta ergitilen camlar şekillendirilir. Ergitme ve şekillendirme süreçleri sırasında, malzeme içerisinde oluşan her türlü gerilme, tavlama yapılarak giderilir ve cam, kristalleştirme için bileşimine bağlı olarak 700-950 °C sıcaklık aralığında iki veya

daha çok kademeli bir ısıl işlemde geçirilir. Tam olarak pekişmiş ve fiziksel özellikleri tüm içyapı boyunca düzenli küçük kristallerden oluşan cam-seramik malzeme eldesi için gereken çekirdeklenme ve kristal büyümesi ve bu süreçlerin kontrolleri kimyasal bileşime ve üretim sırasında uygulanan ısıl işleme bağlıdır.

Heterojen olarak tüm mikro yapıya dağılan çekirdeklendiricilerin etkisi ile kristalleşme işi, radyasyon etkisinin görüldüğü bölgelerde ve çekirdekleştirici miktar ve cinsine bağlı olarak süre gelir (Öveçoğlu 1993). Sistemde oluşan küçük kristallere, ısıl işlem koşullarına ve camın bileşimine bağlı biçimde, nihai ürünün mikro yapısı bir veya birden fazla kristal faz ve camsı faz içerebilmektedir (Yılmaz ve Volkan 1999). Isıl işlem programı ile elde edilen malzemedeki kristal boyutu genelde 1 µm civarındadır. Bazı durumlarda bu değer 1 µm'nin altına düşebilir. Ana cam içinde çökelen malzemelerin boyutlarının küçük olması bu tür malzemelerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkidir (Karasu 1994; Yılmaz ve Volkan 1999).

4.8. Cam-Seramiklerin Karo Sırı Olarak Kullanımı

Cam-seramikler genelde düşük ısıl genişleme katsayısına, yüksek kimyasal, ısıl şok dayanımına ve opaklığa sahip olduklarından çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptir (Baldi ve ark. 1995). Yapılan son çalışmalarda, bazı cam seramik formülasyonlarının seramik karo sırası ve astarı olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (Karasu ve Kaya 2004; Kaya ve Karasu 2004; Karasu 2006; Karasu ve ark. 2006a; Karasu ve ark. 2006b; Kaya ve ark. 2006). Bu çalışmalarda kullanılan temel hammadde kristalleştirilebilir firit bileşimleridir.

Yer veya duvar karosu sırası için tasarlanan cam-seramikler, temel başlangıç malzemesi firit olmak üzere hem teknik hem de ticari olarak üretilmektedir. Bu cam-seramik sırlar yüksek aşınma dayanımına ve yüzey sertliğine sahiptir. Ayrıca, hızlı pişirim rejiminde kristalleştirilebilir firit bileşimlerinin ilave edildikleri yapının, hem mekaniksel özelliklerini hem de opaklığı arttırdıkları dolayısıyla da, beyazlık değerini yükselttikleri yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. Bu cam-seramik sistemlerinden bazıları Çizelge 4.1'de görülmektedir (Garcia-Ten

ve ark. 2000; Baldi ve ark. 1995; Quinterio ve ark. 2002; Çavaç ve Kara 2001; Biassini ve ark. 2002a; Biassini ve ark. 2002b).

Camsı ve opaklaştırıcı faz arasındaki kırınım indisi farkı cam-seramik sırlarında opaklığı belirleyen önemli bir parametredir. Opaklık sağlamada zirkona alternatif olan kristal fazlar Çizelge 4.2’de verilmiştir (Sorli ve ark. 2004).

Cam-seramik üretimi esnasında camsı kaplama tabakasında eşit oranda dağılmış ince kristallerin oluşması, bu tabakada şeffaftan opağa, parlaktan satene veya mata gibi pek çok farklı estetik efektlerin eldesini sağlar. Karo endüstrisinde opak ve mat gibi sınıflandırmalara ayrılmış sırlar kullanılır. Ancak, opak veya mat görünüm veren sır formülasyonları oldukça sınırlı sayıdadır ve endüstride kullanımları oluşum sebepleri ve mekanizmaları anlaşılmasızın sadece uygulamalı (pratik) deneyime dayanır. Dolayısıyla, karo üzerine cam-seramiğin doğru bir şekilde uygulanması için camın kristallenmesi, sinterleme esnasındaki faz gelişimi, karo pişirim sıcaklığına uygunluk gibi konularda bilimsel alt yapı ve bilgi birikimi gerekmektedir (Eppler ve Eppler 1998).

Cam-seramik sır üretimindeki en önemli bilimsel ve teknik sorun hızlı pişirim koşullarına uyumdur. Cam-seramik sır sistemleri karo üretimi için uygulanan ısıtma ve soğutma döngüleri esnasında kristallenmelidir. Yeniden kristallenme (devitrifikasyon) eğilimi olan fritler, ısıtma esnasında kristallenir ve oluşan kristaller genellikle olgunlaşma sıcaklığında ergime eğilimindedir. Böyle durumlarda, soğutma sırasında yeniden kristallenme potansiyeline sahip sistemler çekirdeklenme hızı ve cam büyüme eğrileri üst üste çakışan sistemlerdir. Ayrıca, camların yapısındaki ve hacimsel miktarındaki değişimler kullanım yerine göre sırnın teknik özelliklerini etkiler (Taylor ve Bull 1986).

Çizelge 4.1. Hızlı pişirim rejiminde kullanılan cam-seramik sistemleri (Quinterio ve ark. 2002)

	Kullanılan Oksitler	Genel Kompozisyon	Adı
MAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO	α - Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₈	İndialit
		(Mg,Al)SiO ₃ MgAl ₂ Si ₃ O ₁₀	Al-Mg silikat
ZnLAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, TiO ₂ , ZnO, LiO ₂	LiAlSi ₃ O ₈	Li-Al silikat
		Zn ₂ SiO ₄	Villemit
		TiO ₂	Rutil
		MgSiO ₃	Enstatit
		Mg ₂ TiO ₄	Kuadilit (Quadilite)
ZrLS	SiO ₂ , LiO ₂ , ZrO ₂	Zr ₂ SiO ₄	Zirkon
		Li ₂ SiO ₃ Li ₂ Si ₂ O ₅	Li-silikat
		ZrO ₂	Badeleyit
		SiO ₂	Moganit
		SiO ₂	Stişovit
ZrKCS	SiO ₂ , ZrO ₂ , K ₂ O, CaO	Ca ₃ Zr(Si ₂ O ₉)O ₂	Bagdedit
		K ₃ ZrSi ₃ O ₉	Vadeyit
		Zr ₂ SiO ₄	Zirkon
		CaSiO ₃	Vollastonit
ZnAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZnO, B ₂ O ₃ ,	ZnAl ₃ O ₄	Gahnit
		Zn ₂ SiO ₄	Villemit
CBAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , CaO, BaO	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	Selsian
		α - BaAl ₂ Si ₂ O ₈	Al-Ba silikat
		Ba ₂ Zr ₂ Si ₃ O ₁₂	Ba-Zr silikat
		BaCa ₂ Si ₃ O ₉	Volstromit
ZrCMS	SiO ₂ , MgO, ZrO ₂ , CaO	CaMg(SiO ₃) ₂	Diopsit
		Mg ₂ SiO ₄	Fosterit
		ZrO ₂	Badeleyit
		Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	Akermanit
CMAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, CaO	Ca(Mg,Al)(Si,Al) ₂ O ₆	Diopsit (alüminyumlu)
		CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Anortit

Çizelge 4.2. Cam-seramik sistemlerinde oluşan çeşitli kristal fazların kırınım indisleri (Sorli ve ark. 2004)

Bileşen	Kırınım İndisi (n)
Villemit (Zn_2SiO_4)	1,70
Rutil (TiO_2)	2,80
Anataz (TiO_2)	2,50
Sfen ($CaSiTiO_5$)	1,91
Zirkon ($ZrSiO_4$)	1,96
Badeleyit (ZrO_2)	2,20
Kasiterit (SnO_2)	2,00
Sfen ($CaSiSnO_4$)	1,80
Korund (Al_2O_3)	1,77
Gahnit ($ZnAl_2O_4$)	1,90
Anortit ($CaAl_2Si_2O_8$)	1,58
Gehlenit ($Ca_2Al_2SiO_7$)	1,70
Spodümen ($LiAlSi_2O_6$)	1,67
Selsian ($BaAl_2Si_2O_5$)	1,59
Vollastonit ($CaSiO_3$)	1,63
Diopsit ($CaMgSi_2O_6$)	1,70

Hızlı pişirim döngüsünde, pişirim programı sadece yapıyı belirlemekle kalmaz, yeniden oluşan kristallerin miktarını da belirler. Pişirim rejimi, kristal fazın ergime sıcaklığının altında olan maksimum pişirim sıcaklığına ulaştığında, soğutma hızı kristallenme hacmini düzenlemez. Ancak, maksimum pişirim sıcaklığının ergime sıcaklığı ile aynı veya daha yüksek olduğu sistemlerde, soğutma hızı yeniden kristallenen cam miktarını oldukça etkiler. Bu nedenle, cam-seramik sır uygulanan karoların pişirim rejimini konu alan çalışmalarda hızlı pişirim döngüsü, devitrifikasyon kinetiklerini optimize eden bir araç olarak kullanılmalıdır ve pişirim programındaki olası değişimler her zaman dikkate

alınmalıdır. Böylece, endüstriyel fırınlardaki renk tonu ve iz gibi önemli problemler engellenebilir (Taylor ve Bull 1986).

Renk kontrolü, seramik sırası üretiminde oldukça önemli bir yere sahiptir. Ürünler arasında ton farklılıklarının bulunmaması kaplama malzemeleri sektöründeki müşterinin en önemli beklentilerinden biridir. Diğer yandan tonlamada benzerliğin sağlanmasındaki eksiklik büyük oranda ürün reddine neden olarak üretime zarar verir, üretimin verimliliğini azaltır ve her bir ürünün referansından fazla sayıda tonlama sınıflandırması oluşması nedeniyle stoklarda artışa yol açar. Hızlı pişirim teknolojisi sıralarda renk değişimine neden olur çünkü çoğu fabrikada, üretim hattındaki ürün değişimleri nedeniyle aynı ürün farklı tip fırınlarda ve pişirim rejimlerinde pişirilmektedir. Bu nedenle, seramik endüstrisinde, geniş aralıktaki üretim koşullarında sabit renk eldesine olanak sağlayan sıra formülasyonlarının geliştirilmesine yönelik bir eğilim vardır (Santos ve ark. 2004).

Seramik üretimindeki hızlı tek pişirim sürecinde sıra bileşimlerinin temel hammaddesi, çoklu oksitli silikat camlarından oluşan firitlerdir. Oksit pigmentleri seramik karo endüstrisindeki en kolay ulaşılabilen renklendiricilerdir. Opak seramik sıralarında, düzenli ve kararlı renk eldesinde opaklaştırıcı kullanılır. Bu opaklaştırıcılar sıra üretiminde katkı maddelerindedir ve pişirim sırasındaki kontrolleri oldukça önem taşır çünkü böylesi bir kontrol ton farklılıklarında azalma sağlar (Santos ve ark. 2004).

Camların ve sıraların opaklığı ile kaplama karakteristikleri üst yüzeyden yansıyan ışığın alt yüzeye gelmeden önceki yayılma miktarına bağlıdır. Şeffaf camlarda ışığın çoğu geçirilir ve sadece bir kısmı yansır. Dolayısıyla, opaklığın gücü ikili sistemdeki partiküllerden ve çekirdeklerden yansıyan ışığa bağlıdır ve ikinci fazın boyut, şekil, miktar ve kırınım indisine ile ilgilidir. Işığın maksimum seviyede yansması için, ikincil faz partiküllerinin ana fazdan (matriksten) yeterince farklı kırınım indisine sahip olmaları ve gelen ışığın dalga boyuna benzer tane boyutunda olmaları gerekir. İkincil faz konsantrasyonu, fazla sayıda yansıma noktası sağlanabilmesi için oldukça yüksek miktarda olmalıdır.

Çoğu silikat ve boro silikat sistemlerine ait seramik sırlarının kırınım indisi 1,48 ile 1,65 arasındadır. Bu nedenle, opaklaştırıcılar çok daha yüksek kırınım indislerine sahip olmalıdır. Opaklaştırıcının kırınım indisi arttıkça, sırn beyazlığı da artar. Kimyasal olarak, bu opaklaştırıcıların cam matristeyken düşük sıcaklıklarda çözünmez olmaları, camın ergime sıcaklığında çözünmeleri ve camın soğuma aralığında çökelmeleri gerekmektedir. Bu mekanizma sır olarak kullanılan beyaz zirkonyum fritlerini de içeren çoğu opak camları ve sırları oluşturmaktadır.

Opaklaştırıcılarda olması gereken bir diğer önemli özellik, görünür dalga kuşağında (spektrumda) bulunan emilme katsayılarını göstermemeleri gerektiğidir. Başka bir deyişle, görünür ışığa karşılık gelen dalga boylarına karşı şeffaf olmalıdırlar. Spesifik bir opaklaştırıcının seçimi opaklaştırılacak sisteme, kullanılacak üretim sürecine ve altlığın tipine bağlıdır. Sırlama için ince tabakalar kullanıldığından sır çeşidi yüksek kaplama etkisine sahip olmalıdır. Böylesi durumlarda TiO_2 ile opaklaştırılan sırlar tercih edilebilir.

Seramik sırlarında camsı tabakaların daha kalın olması, daha az kaplayıcılık özelliğine sahip sırların veya fritlerin kullanımına imkân tanır. Bu nedenle, zirkon ($ZrSiO_4$) sistemine dayanan sırların ve fritlerin kullanımı önerilebilir. ZrO_2 özellikle düşük silika içerikli sırlar için geniş sıcaklık aralığı ile oldukça iyi bir opaklaştırıcıdır ancak sırn viskozitesini artırır. Kırınım indisi 1,96 olan zirkon, ağırlıkça % 63 ile 66 arasında ZrO_2 içerir (Santos ve ark. 2004). 940 ve 1300 °C arasında pişirilen sırlar için en yaygın kullanılan opaklaştırıcıdır. Saf SnO_2 ve ZrO_2 'ye göre daha ucuzdur. Zirkondan gelen ZrO_2 , sırn genişleme katsayısını düşürerek altlıkla daha iyi bir ara yüzey oluşumu sağlar. Camın viskozitesini artırır ve renk kararlılığına yardım eder. SnO_2 'de cam bünye opaklığı küçük SnO_2 tanelerinin çözünmezliğinden kaynaklanmaktadır. ZrO_2 'deki opaklık etkisi ise ergime sırasında oluşan ve birbirine karışmayan iki cam fazın ortaya çıkmasından

veya ZrO_2 kristallerinin çökmesinden kaynaklanmaktadır. ZrO_2 'nin sağladığı opaklık Al_2O_3 , ZnO , CaO , MgO ve BaO 'nun katkısıyla artırılabilir. Bileşimde yüksek oranda ZrO_2 'nin bulunması sırn pişirim sıcaklığını artırır (Santos ve ark. 2004).

Opak sırların eldesinde yaygın biçimde kullanılan zirkon, saf SnO₂ ve ZrO₂'ye göre daha ucuz olmasına rağmen son yıllarda kaynaklarının hızla tükenmesi ve dünya çapındaki maliyetinin oldukça artması sebebiyle sır maliyetlerini de önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle karo sırlarında opak görünüm elde etmek için zirkona alternatif olarak cam-seramik sistemlerinden faydalanılabilir. Ancak, endüstriyel uygulamalar için karo sırası olarak kullanılmak üzere cam-seramik sır bileşimleri tasarlanırken bazı durumlar göz önüne alınmalıdır. Endüstriyel ortamda uygulanmak üzere geliştirilen fritlerde eriyik viskozitesi yeterince düşük olmalıdır.

Hızlı pişirim teknolojisi tek kademeli ısıl işlem gerektirdiğinden oldukça sınırlı bir sıcaklık aralığında, hatta sadece soğuma esnasında ve bünye pişirim sıcaklığına uygun biçimde oluşan çekirdeklenme ve kristal büyüme süreci bu teknoloji ile uyumlu olabilir. Geliştirilen cam-seramik sırları fırının ısıl işlem döngüsüne uyum göstermeli ve seri üretim yapan endüstriyel fırın rejimlerinde düzenlemeye gerek duyulmamalıdır. Nihai kristal fazlar kararlı olmalı ve soğuma sırasında faz dönüşümü olmamalıdır. Ayrıca, oluşan kristal fazlar diğer sır bileşenleriyle (fritlerle) ikincil bir etkileşime girmemelidir. Etkin bir opaklık için kalıntı camsı faz içerisinde ince kristaller homojen bir şekilde dağılmalıdır. Üretilen cam-seramik bileşimleri endüstriyel ortamdaki hızlı pişirim fırınlarına uyumlu olmalı, kısa zamanda artan sıcaklık sonucu çekirdeklenme, kristalizasyon ve nihai mikro kristalin yapının eldesindeki parametreler kontrol altında tutulmalıdır (Leonelli ve ark. 2002).

4.9. Cam-Seramikler ile İlgili Son Yıllardaki Çalışmalar

Sinterlenmiş cam-seramikler üzerine yapılan ilk çalışma Stookey'in cam-seramiklerin kontrollü çekirdeklenme ve kristallenmesini keşfinden bir kaç yıl sonra Sack tarafından 1957 yılında yayınlanmıştır. Ancak, McMillan'ın da belirttiği gibi, sinter-kristallenme 19. yy'ın sonlarında kullanılmaya başlanmıştır (Karamanov ve ark. 2004).

Kontrollü kitlesel kristallenme cam-seramik üretiminde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Stookey'in cam-seramikleri geliştirmesinden bu yana,

bazı camların kontrollü kitlesel kristallenme ile cam-seramiklere dönüştürülemediği açıkça gösterilmiştir. Kontrolsüz kristallenmeden kaçınmak için bu tip camlara Sack tarafından kontrollü yüzey kristallenmesi uygulanmıştır. Bu camlar $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ve $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sistemlerinden oluşturulmuş camlardır. Çökelen temel kristal fazlar anortit, kordierit, spinel ve forsterittir (Khater 2001).

Sinter-kristallenme süreci esnasında yüzeyde çekirdeklenme olur. İlave çekirdeklendirici veya ısıtma işlem kademeleri gerektirmez ve sinterlenmiş cam-seramik oluşturan ısıtma işlem süresi daha kısadır. Karamanov ve ark. (2004), diopsit (CaO.MgO.2SiO_2)-albit ($\text{Na}_2\text{O.Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$) sistemine ait ve farklı oranlarda kristal faz oluşturan sinterlenmiş cam-seramikleri çalışmışlardır. Farklı kristallenme davranışı kristal yapılar ile açıklanabilir.

Albit oldukça karışık bir kafes yapısına sahipken diopsit, monoklinik piroksen basit zincir yapısına sahiptir. Kristal ve amorf yapıdaki büyük yoğunluk farkına bağlı olarak çekirdeklendirici olmadan diopsit eldesi sadece yüzey kristallenmesi ile mümkündür. Ayrıca, uygun çekirdeklendiriciler kullanıldığında, kararlı ve kitlesel kristallenmiş diopsit elde edilebilir (Karamanov ve ark. 2004).

Karamanov ve Pelino (2006a) tarafından gerçekleştirilen diopsit sistemindeki bir diğer çalışmada diopsit kristallenmesi yeni içsel porozitelerin oluşmasına yol açmıştır. $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar sadece açık por olduğu, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de açık porların kapalı porlara dönüştüğü, $850\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında pratik olarak yalnızca kapalı porların bulunduğu tespit edilmiştir. Sonuçta, faz oluşumlarından kaynaklanan hacim değişikliklerinin bir kısmının numunenin çekmesinden, bir kısmının da farklı oranlarda içsel kristallenme porozitelerinin oluşmasından kaynaklandığı saptanmıştır. Camın kristallenme eğilimi ne kadar düşük ise çekmesi o kadar yüksek ve içsel porozite oluşumu da o derece düşüktür. Yapılan çalışmada, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde kristal faz miktarının sabit olduğu belirlenmiştir. Yapıda açık porozite kalması tamamlanmamış sinterlemeden, kapalı por kalması da diopsit kristallenmesinden kaynaklanır.

Literatürde Scherer, Zarzycki ve Uhlmann ve arkadaşlarının çalışmaları değerlendirildiğinde; sinterleme ve kristallenme arasındaki yarışta belirleyici olan sinterlenmenin ve kristallenmenin itici güçleridir. Sinterlemenin itici gücü olan

katı-buhar enerjisi, genellikle sıcaklıktan bağımsızdır. Kristallenmenin itici gücü ise sıcaklığa bağlıdır. Muller ve ark. (1989) ve Muller (1994) tarafından yapılan çalışmalarda, kristallenme olmadan sadece çok küçük partiküllü numunelerin tam yoğunluğa ulaştığı görülmüştür. Partikül boyutu ve ısıtma hızı parametreleri sinter-kristallenmedeki eş zamanlılık açısından değerlendirilmiş ve ısıtma hızı 12 K/dak olduğunda sadece 1 µm'den küçük partiküller tam yoğunlukta sinterlenebilmiştir.

Gutzow ve ark. (1998) çalışmalarında, elastik gerilmeler, yüzey kirliliği ve ortalama tane boyutunun kristalizasyon kinetiğine etkisi araştırılmıştır. Ba-Mg-Al-Si-O cam tozları ortalama 10 µm tane boyut dağılımında, 15 °C/dak ile 1050 °C'ye ısıtıldığında tam olarak sinterlenebilmektedir. Ancak, aynı sistem 1 K/dak ısıtma hızı ile ısıtıldığında kristallenmekte ve sadece % 89 yoğunluğa ulaşabilmektedir. Dolayısıyla, yüksek ısıtma hızı kristallenme açısından sinterlenme için zararlı olabilmektedir. Literatürdeki bu çalışmalar cam-seramik sistemleri geliştirirken çok önem arz eden sinterlenme ve kristallenme kinetiğini anlamak açısından faydalıdır (Kim ve So 2000; Gandhi ve Jayaram 2003; Karamanov ve Pelino 2006a).

Bou ve ark. (2007) çalışmalarında ZrO₂ içermeyen opak firidler geliştirebilmek için SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-CaO-K₂O-TiO₂ sisteminden faydalanmışlardır. Böylesi bir sistemde nihai opaklık ve beyazlık firitteki titanat (sfen) CaO.TiO₂.SiO₂ kristallerinin karo pişirimi esnasında yeniden kristallenmesi ile sağlanmaktadır. Literatürde daha önce yapılan çalışmalar bu sisteme dayanan bileşimlerin opak beyaz sırlar geliştirmeye yatkın olduklarını göstermiştir. Ancak, bu tip sırların ZrO₂ içeren firidlerden üretilen sırlara kıyasla parlaklıkları daha düşüktür. Bu sırlarda parlaklığın firitte K₂O yerine Na₂O kullanılmasıyla artırılması denenmiş ancak sırların ergiyebilirliği daha düşük sıcaklıklara çekilmiş ve Na₂O kullanımının tek pişirim duvar karosu üretiminde uygunsuz olmasına yol açmıştır.

Tek pişirim duvar karosu üretiminde istenen, önce bünyedeki reaksiyonların tamamlanabilmesi için sırların yüzeye geç yayılması ve nispeten daha yüksek sıcaklıklarda olgunlaşmasıdır. Bu durumda alternatif olarak sırların parlaklığı firitte Na₂O yerine çok az miktarlarda P₂O₅ ilave edilmesi ile artırılmıştır. Bou ve

ark. (2007) çalışmasında ağırlıkça % 0,5, 1, 2 ve 3 oranında P₂O₅ ilavesi durumunda, P₂O₅ miktarı arttıkça yüzey pürüzlülüğünün azalmasına bağlı olarak parlaklık artmış fakat beyazlık azalmıştır. En iyi sonucun ağırlıkça % 1 oranında P₂O₅ ilavesi ile sağlandığı ve bu şekilde yüksek parlaklık ile uygun opaklık ve beyazlıkta duvar karolarının üretildiği belirtilmiştir. Ancak, bu çalışmada firite P₂O₅ ilave edilmesinin endüstriyel açıdan üretim maliyetini nasıl etkilediğine dair herhangi bir araştırma yapılmamıştır. Geliştirilen SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-CaO-K₂O-TiO₂-P₂O₅ cam-seramik sisteminin maliyet açısından ZrO₂ içeren bir sisteme alternatif olabileceğine dair veriler sunulmamıştır.

Günümüzde daha düzgün yüzeyler, daha iyi mekanik ve kimyasal özellikler sağlayabilmek için sıran kalitesini artırmaya yönelik araştırmalar yapılmaktadır. Bu yeni sırlar cam-seramik üretim süreçleri takip edilerek üretilebilir. Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ (LAS), CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) ve ZnO-Al₂O₃-SiO₂ (ZAS) sistemleri hızlı pişirim sırlarının tasarlanmasında kullanılmıştır. Belirtilen bu sistemler arasında CMAS sistemi ucuz hammaddeleri içermekte ve içeriği açısından da geleneksel firitlere benzemektedir. CMAS cam-seramik sisteminde oluşan kristalin fazlar anortit (CaO.Al₂O₃.2SiO₂), kordierit (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂), müllit (3Al₂O₃.2SiO₂) ve diopsit (CaO.MgO.2SiO₂)'dir. Böylesi fazların bulunması sır yüzeyinin mikro sertliğini artırır. Bu nedenle, mikron hatta mikron altı partiküller uygun çekirdeklendiriciler ve soğutma süreci ile cam matris içinde homojen olarak dağıtılabiliyorsa daha sert ve parlak sır yüzeylerinin elde edilebilir ve geleneksel ham sır bileşimi cam-seramik sır bileşimi ile yer değiştirebilir (Yekta ve ark. 2006).

Yekta ve ark. (2006) tarafından, sır yüzey özelliklerini iyileştirmek için cam-seramik sır geliştirmek üzere yapılan çalışmalarda silika, zirkon, kaolen, feldispat, dolomit, magnezyum karbonat, borik asit ve potasyum nitrattan hazırlanan yığınlar ergitilip suda şoklanarak firit elde edilmiştir. % 93 firit, % 7 kaolen ve % 57 su ile hazırlanan yer karosu sırları 1180 °C'de 10 dakika hızlı pişirime tabi tutulmuştur. CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-ZrO₂-K₂O-Na₂O-B₂O₃ cam sisteminde CaO ve MgO miktarının artması kristallenme sıcaklığını düşürmüştür. Bu sistemde zirkon, sıran kristallenme ve olgunlaşma sıcaklıkları arasında oldukça geniş bir aralıkta ortaya çıkmaktadır.

Diopsitin kitlesel kristallenebilmesi için Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 gibi çekirdeklendiriciler gerektiğinden, bu çalışmadaki baskın kristallenme mekanizması yüzey kristallenmesidir. Böylesi bir sisteme % 2,5 ZnO ilave edilmesi sırn parlaklığını artırmıştır. Sonuçta CaO ve MgO ilavesinin diopsit kristallenmesini artırdığı ancak sırn olgunlaşmasını ve pışmesini engellediği görülmüştür. Az miktarda ZnO ilavesi CaO ve MgO kristallenmesini azaltmış ve sır yüzeyini iyileştirmiştir (Yekta ve ark. 2006).

Torres ve Alarcón (2005) çalışmalarında yer karosu sırn için MgO/CaO oranının kordiyerit bazlı cam-seramik sırlarının mikro yapısına etkisini araştırmıştır. Bu amaçla kordiyerit faz alanındaki CaO-MgO- Al_2O_3 - SiO_2 (CMAS) sisteminden oluşan bileşimler ve farklı MgO/CaO oranları ergitme yolu ile hazırlanmış ve endüstriyel üretim koşullarına tabi tutulmuştur. 1160 -1190 °C pışirim aralığında oluşan faz α -kordiyerittir.

Son zamanlarda CMAS dörtlü sistemine B_2O_3 ve TiO_2 ilavesi ile ilgili çalışmalar yapılmış ve B_2O_3 ilavesinin μ -kordiyerit oluşumunu bastırdığı ve böylece kristallenmeden önce viskoz akışla yoğunlaşmanın kolaylaştırıldığı bulunmuştur. CMAS sisteminde anortit oluşumu CaO miktarının artırılmasıyla desteklenmiş ve böylece α -kordiyeritin oluşan tek kristalin faz olarak kalması engellenmiştir. Bu çalışmada XRD paternlerinden elde edilen bilgilere göre % 10,16 MgO ve % 6,46 CaO ile 1100 °C'de anortit fazı, % 13,61 MgO ve % 2,91 CaO ile 1100 °C'de enstatit ve forsterit fazlarının oluştuğu belirlenmiştir. Kordiyerit fazı bu sistemlerde 1190 °C'de ortaya çıkmaktadır.

CMAS sistemi literatürde pek çok araştırmacı tarafından denenmesine rağmen henüz duvar karosu üzerine bir uygulaması yapılmamıştır. Karasu ve Kaya (1993) çalışmalarında CMAS sistemine ek olarak ZrO_2 -CaO-MgO- SiO_2 (ZrCMS) sistemi cam-seramikleri de çalışmışlardır. Bu çalışma sonucunda elde edilen olumlu sonuçların laboratuvar ölçeğinden endüstriyel boyuta taşınmış olması oldukça önemlidir.

5. AMAÇ VE ÖNEM

Bu doktora çalışmasının temel amacı duvar karosu parlak opak sırlarında kullanılan yüksek zirkon içeren firitlere alternatif olabilecek zirkonu azaltılmış veya tamamen giderilmiş firitlerin üretimi ve endüstriyel koşullara uyarlanmasıdır. Dolayısıyla, maliyeti nispeten çok yüksek olan zirkonlu firitlerin yerini alabilecek yeni cam-seramik sistemi firit ve sırlarının geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Literatürde diopsit, vollastonit, anortit, müllit, zirkon, kordierit vb. cam-seramik sistemleri ile ilgili çok sayıda araştırma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda kullanılan numuneler, suda şoklanarak elde edilmiş cam ya da cam-seramik tozlarının farklı sürelerde ve sıcaklıklarda kontrollü bir ısıl işleme tabi tutulması sonucu hazırlanmıştır (Torres ve Alarcon 2005, Bou ve ark. 2007, Alizadeh ve Marghussian 2000a, Karamanov ve ark. 2004, Khater 2001, Torres ve ark. 2006). Bazı çalışmalarda Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CaF_2 , WO_3 , V_2O_5 , MoO_3 veya TiO_2 gibi çekirdeklendiriciler kullanılmıştır (Torres ve Alarcon 2005, Bou ve ark. 2007, Alizadeh ve Marghussian 2000b, Karamanov ve ark. 2004).

Günümüzde hızlı pişirime uygun cam-seramik sırları, geleneksel karo sırlarına alternatif hale gelmişlerdir (Torres ve Alarcon 2005, Alizadeh ve Marghussian 2000a, Barbieri ve ark. 2005, Karasu ve Kaya 2004, Kaya ve Karasu 2004, Karasu ve ark. 2006a, Karasu ve ark. 2006b, Karasu ve ark. 2006c, Karasu ve ark. 2006d, Kaya ve ark. 2006, Kaya ve ark. 2007). Cam-seramik sırlarının endüstriyel kullanıma uygunluk gösterebilmesi için, mevcut firit esaslı duvar karosu sırlarına uygulanan hızlı tek pişirim sürecindeki kristalleşmenin (devitrifikasyonun) benzer şekilde bu tip sırlarda da gerçekleşmesi gerekmektedir. Ancak, kabul edilebilir bir sır opaklığı için yeterli miktarda kristalin gelişmesi endüstriyel hızlı pişirim koşullarında pek de kolay değildir. Dolayısıyla, hızlı pişirim sürecindeki kinetik kristalizasyonun kendiliğinden gerçekleşerek yeterli derecede kristal içeren bir sırnı eldesi için, tasarlanacak firit sistemlerinin iyi seçilmesi ve kimyasal bileşimin kontrol altında tutulması gerekmektedir. Kristallenmenin yanı sıra, sır aynı zamanda porozitesiz bir şekilde sinterlenmelidir (Quinterio ve ark. 2002).

Duvar karosu sırası olarak değerlendirilecek bir cam-seramik bileşimi tasarlanırken bazı konular dikkate alınmalıdır. Her cam-seramik sistemi sırayımına elverişli değildir. Yalnızca ZrCMS ve CMAS gibi bazı sistemler kayda değer öneme sahiptir. Yapılan araştırmalar bahsi geçen bu iki sistemden elde edilen sırların porselen karo üretiminde başarıyla değerlendirebileceğini göstermektedir (Karasu ve Kaya 2004; Kaya ve Karasu 2004; Karasu ve ark. 2006a; Karasu ve ark. 2006b). Hızlı tek pişirim duvar karosu parlak opak sır eldesinde kullanılacak cam-seramik sistemleri üzerine yapılan araştırmalar kısıtlı olduğundan bu sistemlerin endüstriyel koşullara uyarlanmasıyla ilgili mevcut çalışmanın hem ulusal ve uluslararası literatüre hem de seramik sektörüne önemli ölçüde katkı sağlanması beklenmektedir..

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalara başlamadan önce zirkon içeren ve endüstriyel olarak kullanılan bir referans hızlı pişirim duvar karosu sırna alternatif olabilecek, zirkonu azaltılmış ve hatta tamamen giderilmiş, yeni, cam-seramik esaslı firitlerin ve bunlardan hareketle de uygun sırların geliştirilebilmesi için literatür taraması yapılarak başlangıç firit reçetesi belirlenmiştir.

6.1. Başlangıç Firit Reçetesinin Belirlenmesi

Cam-seramik esaslı opak firit reçetelerinin geliştirilmesi için ilk önce ilgili literatürdeki çalışmalar değerlendirilmiştir (Rahaman ve Jonghe 1990; Baldi ve ark. 1995; Karasu ve ark. 1999; Siligardi ve ark. 2000; Garcia ve ark. 2000; Kim ve So 2000; Karasu ve ark. 2001; Siligardi ve ark. 2001; Quinterio ve ark. 2002; Tulyaganov ve ark. 2002; Biasini ve ark. 2002a; Biasini ve ark. 2002b; Karasu ve Kaya 2003; Gandhi ve Jayaram 2003; Torres ve ark. 2005; Mohanram ve ark. 2005). Referans olarak Kaleseramik A.Ş.'de kullanılan % 6-10 ZrO₂'li firit esas alınmıştır. Bu firitin Seger formülasyon aralığı Çizelge 6.1'de verilmiştir. Literatürden edinilen verilerin doğrultusunda, ilk etapta zirkonu azaltılmış hızlı tek pişirim duvar karosu opak firit üretimi için başlangıç reçetesinde kullanılmak üzere SiO₂-CaO-MgO-ZrO₂ (ZrCMS) sistemi seçilmiştir.

Firit bileşimindeki mevcut ZrO₂ miktarının azaltılması çalışmalarında üretilen firit esaslı sırların opaklık, renk ve parlaklık değerlerinin referans sırla kıyaslanması en belirleyici unsur olmuştur. Cam-seramik sistemi oksitlerinin miktarlarına bağlı olarak yeni bileşim serileri geliştirilmiştir. ZrO₂ miktarı her seri ve seri içerisinde çalışılan cam-seramik sistemlerinde farklıdır. Zirkonyanın kademeli olarak azaltılması ve tamamen giderilmesi ise, her bir cam-seramik sisteminde geliştirilen sırların pişme sonrası renk ve parlaklık değerleri dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Çizelge 6.2 çalışılan serileri ve sistemleri göstermektedir.

Çizelge 6.1. Standart başlangıç firitin Seger formülasyon aralığı

Oksit	Seger Aralığı
Na ₂ O	0,01-0,03
K ₂ O	0,03-0,07
MgO	0,20-0,60
CaO	0,08-0,30
ZnO	0,12-0,49
SiO ₂	1,98-2,46
ZrO ₂	0,09-0,18
Al ₂ O ₃	0,08-0,32
B ₂ O ₃	0,02-0,07

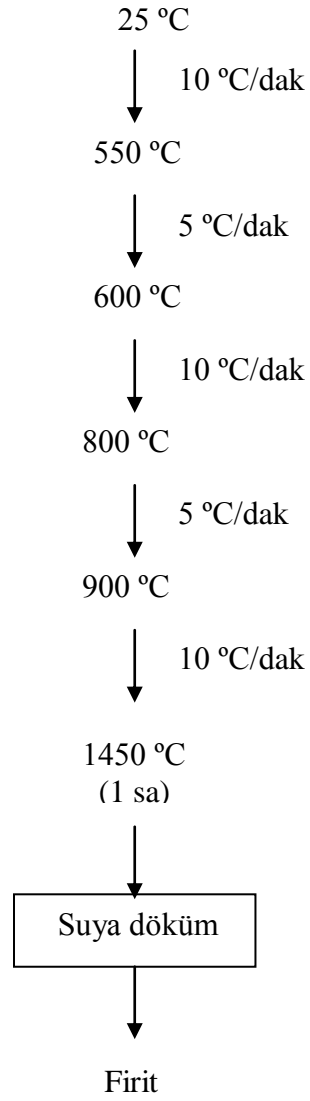
Çizelge 6.2. Çalışmalar sırasında geliştirilen cam-seramik sistemleri

Seri	Sistem
A	SiO ₂ -CaO-MgO-ZrO ₂ -(Al ₂ O ₃)
B	SiO ₂ -CaO-MgO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O SiO ₂ -CaO-MgO-BaO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O SiO ₂ -CaO-MgO-BaO-ZnO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O
C	SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O-K ₂ O SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O
CZ	SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O-K ₂ O
D	SiO ₂ -CaO-MgO-BaO-ZnO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O SiO ₂ -CaO-MgO-BaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O
DW	SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O
E	SiO ₂ -CaO-MgO-(Al ₂ O ₃)-B ₂ O ₃ -K ₂ O
EZN	SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O
EZR	SiO ₂ -CaO-MgO-ZnO-ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ -K ₂ O

6.2. Firit ve Sır Üretimi

Firit ve sır üretiminde kullanılan kaolen, kuvars, dolomit, kalsit, manyezit, borik asit, zirkon, Na-feldispat, K-feldispat, çinko oksit, potasyum nitrat ve baryum karbonat hammaddeleri Kaleseramik A.Ş.'den temin edilmiştir. Laboratuvar çalışmalarının başlangıcında Kaleseramik A.Ş.'de kullanılan ve referans olarak kabul edilen firitten elde edilen parlak opak sır (R) Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında üretilmiştir. İlgili firit reçetesi 200 g'lık yığın halinde tartılmış ve homojen bir şekilde elle karıştırılarak seramik krozelere yerleştirilip ergitme işlemi için hazır hale getirilmiştir. Daha sonra cam ergitme fırınında (Protherm PLF 160/7) Şekil 6.1'de belirtilen rejime göre 1450 °C'de ergitilmiştir. Elde edilen eriyik soğuk suda şoklanarak firit haline getirilmiş ve Çizelge 6.3'de sunulan oranlarda, alümina bilye içeren hızlı porselen sır değirmenlerine yüklenmiş ve karışımlar 50 dak yaş öğütmeye tabi tutulmuştur. Sırların litre ağırlığı 1680-1690 g/lt'dir. Hazırlanan sırlar laboratuvarında Kaleseramik A.Ş.'nin astarlı ham duvar karosu bünyeleri üzerine ragle yardımıyla uygulanmıştır.

Sırlı numuneler etüvde 2 sa kurutulduktan sonra laboratuvar tipi rulolu hızlı pişirim fırınında (Nannetti Faenza ER 30) karşılaştırma yapılacak referans numunenin pişirim rejimine uygun olarak pişirilmişlerdir. Zirkon miktarının firit reçetesinde kademeli olarak azaltılmasını ve tamamıyla giderilmesini kapsayan reçete çalışmaları boyunca Kaleseramik A.Ş.'den getirilen hammadde, astar ve duvar karoları kullanılmıştır. Laboratuvar ortamında geliştirilen uygun reçetelerin endüstriyel denemeleri için sır hazırlama işlemi Kaleseramik A.Ş. Sır Ar&Ge Departmanı laboratuvarında ve Kalefirit A.Ş. laboratuvarında, sırlı bünyelerin pişirimi ise Kaleseramik Duvar Karosu Fabrikası'ndaki SITI marka hızlı tek pişirim fırınında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, geliştirilen en iyi firit endüstriyel ölçekte Kalefirit A.Ş.'deki kutu tipi ergitme fırınında da üretilmiştir.



Şekil 6.1. Laboratuvar ortamında firit yığınlarına uygulanan ergitme rejimi.

Çizelge 6.3. Değirmene yüklenen sır bileşeni oranları

Malzeme	Ağırlıkça %
Firit	95
Kaolen	5
Su	50
Karboksimetilselüloz (CMC)	0,15
Sodyumtripoli fosfat (STPP)	0,25

6.3. Diferansiyel Isıl Analiz (DTA)

Firitlerin kristalleşme kapasiteleri, cam geçiş (T_g), kristalizasyon ve ergime sıcaklıkları DTA analizi ile tespit edilmiştir. 63 μm altına öğütülen firitlerin ısıl analizi için Netzsch STA 409 PC marka DTA cihazı kullanılmıştır. Numuneler 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızı ile 1200 $^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkarılarak analiz edilmiştir.

6.4. Erime Davranışı Analizi ve Viskozite Hesabı

Üretilen firitlerin ergime davranışları Misura ODHT HSM 1600-80 marka ısı mikroskobuyla belirlenmiş ve viskoziteleri bu cihaz tarafından hesaplanmıştır. Numune hazırlama aparatıyla yaklaşık 2x3 mm (çap x yükseklik) ebatlarında preslenen silindirik numuneler alümina altlık üzerinde cihaza yerleştirilmiş ve analizleri yapılmıştır.

6.5. Isıl Genleşme Katsayısı Analizi

Sırların ısıl genleşme katsayıları Netzsch marka DIL 402 PC model dilatometre cihazı ile tayin edilmiştir. Numuneler hazırlanıp şekillendirildikten sonra ilgili fırın rejimine göre pişirilmiştir. Numunelerin boyutları elmas diske sahip kesme cihazında 5x5x50 mm'ye (genişlik x kalınlık x uzunluk) getirilmiş, kenar paralellikleri sağlanmış ve cihaza yerleştirilerek 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızıyla 600 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılarak analizleri gerçekleştirilmiştir.

6.6. Renk ve Parlaklık Ölçümü

Yeni geliştirilen firitlerden hazırlanan sırlar duvar karosu bünyesine uygulanıp hızlı pişirildikten sonra renk ve parlaklık gibi estetik özellikleri işletme koşullarında üretilen zirkonlu parlak opak referans sırnkiyle karşılaştırılmıştır. L^* , a^* , b^* renk değerleri Minolta CR-300 model renk ölçüm cihazı ile, 60 $^{\circ}$ 'deki parlaklık değerleri Minolta Multi-Gloss 268 model parlaklık ölçüm cihazı ile

belirlenmiştir. Opak ya da parlak sırların ölçümü yapılırken en düşük standart sapma 60° açıda elde edildiğinden parlaklık tayininde bu değer kullanılmıştır.

6.7. Optik Analiz

Piştirim sonrası hatalı sır yüzeyleri Meiji marka stereo mikroskop ile görüntülenmiştir.

6.8. Faz Analizi

Piştirim sonrası cam-seramik sırlarında oluşan kristal fazlar Rigaku marka Rint 2000 serisi XRD (X-Işını Kırınım) cihazı ile Cu tüpüne 40 kV gerilim ve 30 mA akım uygulanarak belirlenmiştir. Elmas kesme diski ile 1,5 x 1,5 cm boyutunda kesilen test numunelerinin yüzeyleri $10-70^\circ$ arasında $2^\circ/\text{dak}$ tarama hızı ile 2θ açısıyla taranarak ölçümler tamamlanmıştır.

6.9. Mikroyapı Analizi ve Elementel Analiz

Numunelerin piştirim işleminden sonra bu süreçle ortaya çıkmış kristallerin morfolojisi ve kristal miktarlarının gözlemlenmesi enerji dispersif x-ışını (EDX) bağlantılı Zeiss EVO 50 EP ve Zeiss SUPRA 50 VP taramalı elektron mikroskoplarıyla 20 kV'da sağlanmıştır. Sırların mikro yapısal incelemeleri parlatma işlemi uygulamaksızın doğrudan sırların üst yüzeyinde, zirkonu azaltılmış firiti endüstriyel olarak üretilen sırların zirkonlu referansla karşılaştırılması ise yüzeyde ve parlatılmış kesitte yapılmıştır. Parlatma işlemi Çizelge 6.4'de belirtilen programa göre Struers marka TegraPoll-25 model otomatik numune parlatma cihazında gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı çalışmalarında atom ağırlığına bağlı olarak faz ayrışımını sağlayan geri yansıyan elektronlarla (BEI) görüntü alınmıştır. Ayrıca, oluşan kristallerin kimyasal bileşimini belirlemek için EDX analizi uygulanmıştır.

Çizelge 6.4. Pişmiş sırlı numunelerin kesitlerinin parlatılmasında kullanılan program

Disk	Sıvı	Süre (dakika)	Basınç/Devir (N/Rpm)
MD-Piano 120	Su	1,5	180/300
MD-Largo (9 µm)	Allegro Largo	5	180/150
MD-Dac (3 µm)	Dac	5	180/150
MD-Nap (1 µm)	Nap	3,5	180/150
MD-Chem	Koloidal Silika	1,5	120/150

İletken olmayan seramik malzemenin yüzey iletkenliğini sağlamak, böylece elektronların yüzeye şarjını engellemek amacıyla tüm numuneler altın-paladyum karışımı ince bir tabakayla kaplanmıştır.

6.10. Standartlara Uygunluk Testleri

Bu testler sırlı duvar karoları için Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından günümüzdeki teknik ve uygulamaya dayanılarak hazırlanmış standartlara göre yapılmıştır (TS EN ISO 10545).

EN ISO 10545-8: Lineer ısı genleşmenin belirlenmesi:

Lineer ısı genleşme katsayısı α , Eşitlik 6.1 ile Celsius derecesi başına 10^{-6} olarak ($10^{-6} / ^\circ\text{C}$) hesaplanır ve virgülden sonra birinci ondalık olarak belirtilir.

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \times \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (6.1)$$

Burada;

L_0 = Deney numunesinin ortam sıcaklığındaki uzunluğu,

ΔL =Ortam sıcaklığı ile $100\text{ }^\circ\text{C}$ arasında deney numunesinin uzunluk değişimi,

ΔT = Sıcaklık değişimidir.

EN ISO 10545-9: Isı şokuna dayanıklılığın belirlenmesi:

Karolar önce çıplak gözle 25-30 cm uzaklıktan, kusurları bakımından incelenmiştir. Su emme oranı % 10 (m/m)'den büyük olan sırlı duvar karoları, sırlı yüzeyleri aşağı gelecek şekilde 15 °C'de tutulan soğuk su banyosu üzerindeki alüminyum taneciklerle temasta olacak biçimde yerleştirilmiştir. Deney numuneleri 145 °C'deki etüve konularak, üniform sıcaklığa ulaşınca kadar (genellikle 20 dak) tutulmuştur. Daha sonra karolar tekrar düşük sıcaklık şartlarına geri getirilmiştir ve bu işlem 10 defa tekrarlanmıştır.

Bundan sonra deney numuneleri, çıplak gözle 25-30 cm uzaklıktan, yaklaşık 300 lx ışık altında, görünür kusurları bakımından incelenmiştir. Kusurları meydana çıkarmaya yardımcı olmak için, uygun bir boya (az miktarda ıslatıcı madde içeren metilen mavisinin % 1'lik sulu çözeltisi gibi), deney numunelerinin sırlı yüzeylerine fırça ile sürülmüş ve bir dakika beklendikten sonra boya nemli bezle silinmiştir.

EN ISO 10545-11: Sırım çatlama dayanımının belirlenmesi:

Karolar önce çıplak gözle 25-30 cm uzaklıktan, yaklaşık 300 lx ışık altında görünür kusurları bakımından incelenmiştir. Numuneler otoklava, aralarında hava boşluğu kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Otoklav basıncı, bir saat içinde 500 kPa, 159 °C'ye ulaşınca kadar yavaş yavaş yükseltilmiş ve 2 sa bu basınçta tutulmuştur. Sonra buhar kesilip, basınç mümkün olduğu kadar çabuk atmosfer basıncı seviyesine düşürülmüş ve numuneler 0,5 sa otoklavda soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra deney numuneleri otoklavdan çıkartılıp, düz bir yüzey üzerine tek tek yerleştirilmiş ve tekrar 0,5 sa süre ile soğumaya bırakılmıştır.

Deney numunelerinin sırlı yüzeyleri üzerine, az miktarda ıslatıcı madde içeren metilen mavisinin % 1'lik sulu çözeltisi gibi bir boya fırça ile sürülmüş ve bir dakika beklendikten sonra nemli bir bezle boya silinmiştir. Çizikler ve kütle çatlakları ile karıştırmamaya dikkat edilerek, deney numuneleri sır çatlakları bakımından incelenmiştir.

EN ISO 10545-13: Kimyasal maddelere dayanıklılığın belirlenmesi:

Bu test kapsamında numuneler deney çözeltilerinin etkisine maruz bırakılarak belirli bir süre sonunda oluşabilecek hasar gözle incelenmiştir.

Sulu Deney Çözeltileri

1. Ev Kimyasalları

Amonyum klorür çözeltisi, 100 g/l.

2. Yüzme Havuzu Tuzları

Sodyum hipoklorit çözeltisi, 20 mg/l, yaklaşık % 13 (m/m) aktif klor içeren teknik saflıkta sodyum hipokloritten hazırlanan.

3. Asit ve Alkaliler

Düşük Konsantrasyonlar (L)

- a) Hidroklorik asit çözeltisi % 3 (v/v), konsantre hidroklorik asitten ($\rho = 1,19$ g/ml) hazırlanan,
- b) Sitrik asit çözeltisi, 100 g/l,
- c) Potasyum hidroksit çözeltisi, 30 g/l.

Yüksek Konsantrasyonlar (H)

- a) Hidroklorik asit çözeltisi % 18 (v/v), konsantre hidroklorik asitten ($\rho = 1,19$ g/ml) hazırlanan,
- b) Laktik asit çözeltisi, % 5 (v/v),
- c) Potasyum hidroksit çözeltisi, 100 g/l.

Deney numunelerinin hazırlanması aşamasında uygun bir çözücü ile (metanol) yüzey iyice temizlenmiştir.

Deney Çözeltilerinin Uygulanması

Silindirin kenarına 3 mm kalınlığında sızdırmazlık malzemesi muntazam bir tabaka halinde sürülmüştür. Silindir, sırlı yüzeyin yeni hazırlanmış kısmı üzerine baş aşağı çevrilerek konmuş ve kenar çevresi sızdırmazlık malzemesi ile kapatılmıştır.

Deney çözeltisi 20 mm yüksekliğe kadar doldurulmuştur. Ev kimyasallarına, yüzme havuzu tuzlarına ve sitrik aside dayanımın belirlenmesi için, deney çözeltisi deney numunesi ile 24 sa temasta bırakılmıştır. Daha sonra silindir kaldırılmış ve sızdırmazlık maddesi tamamen uzaklaştırılıncaya kadar, uygun bir çözücü ile sırlı yüzey temizlenmiştir.

Hidroklorik asit ve potasyum hidroksite dayanım deneyi için, deney numunesi deney çözeltisi ile 4 gün temas halinde bırakılmıştır. Günde bir defa deney düzeneği hafifçe çalkalanmış ve deney çözeltisi seviyesinin değişmemesi sağlanmıştır. İki gün sonra deney çözeltisi değiştirilmiş ve iki gün daha geçtikten sonra silindir kaldırılarak sızdırmazlık maddesi tamamen uzaklaştırılıncaya kadar, uygun bir çözücü ile sırlı yüzey temizlenmiştir.

Sınıf Tayini

Denenen numuneler değerlendirilmeden önce yüzeyleri tamamen kurulanmış ve kurşun kalem incelemesi yapılmıştır. İşlemi geçen karolar gözle inceleme, kurşun kalem deneyi ve yansıma deneyine tabi tutulmuş ve Şekil 6.2'deki sınıflandırma sistemi uygulanmıştır.

Ev kimyasalları ve yüzme havuzu tuzları ile hazırlanan deney çözeltileri için,

Sınıf GA (V): Görülebilir değişiklik yok (Hafif renk değişimi kimyasal etkileşim sayılmaz).

Sınıf GB (V): Görünüşte belirgin değişiklik var.

Sınıf GC (V): Orijinal yüzeyde kısmen veya tamamen bozulma.

Düşük konsantrasyonlar (L) ile hazırlanan deney çözeltileri için,

Sınıf GLA (V): Görülebilir değişiklik yok (Hafif renk değişimi kimyasal etkileşim sayılmaz).

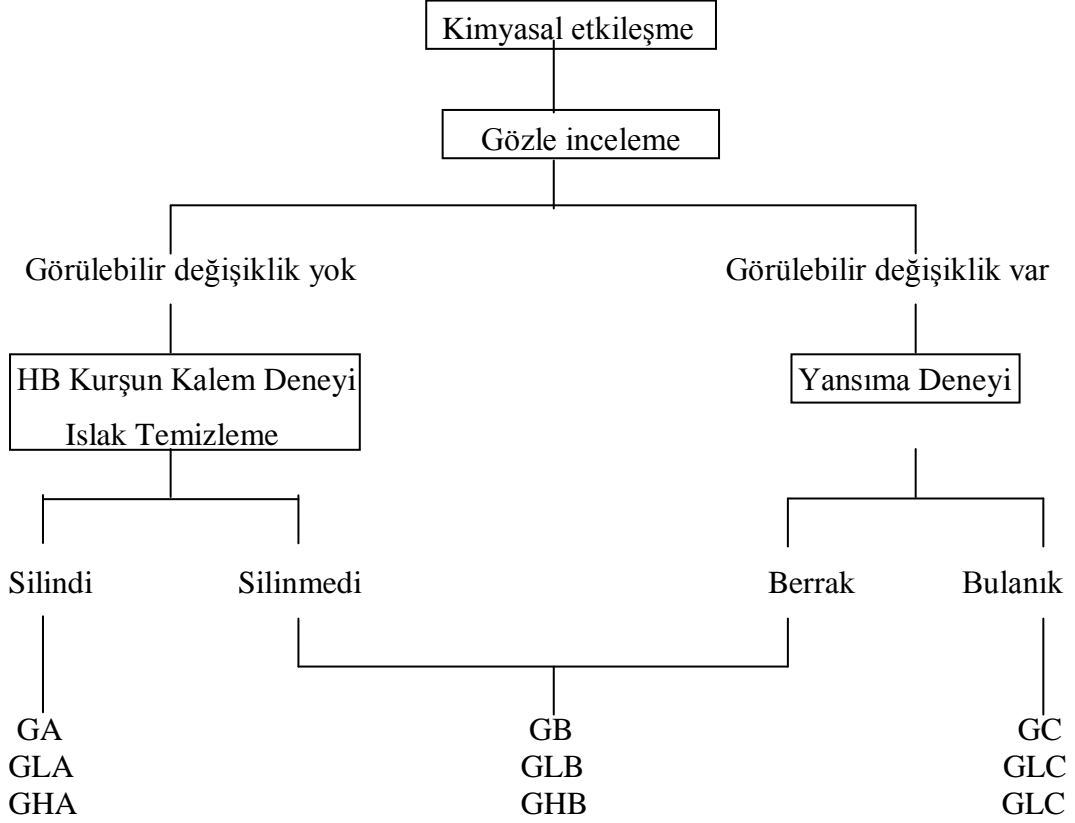
Sınıf GLB (V): Görünüşte belirgin değişiklik var.

Sınıf GLC (V): Orijinal yüzeyde kısmen veya tamamen bozulma.

Yüksek konsantrasyonlar (L) ile hazırlanan deney çözeltileri için,
Sınıf GHA (V): Görülebilir değişiklik yok (Hafif renk değişimi kimyasal etkileşim sayılmaz).

Sınıf GHB (V): Görünüşte belirgin değişiklik var.

Sınıf GHC (V): Orijinal yüzeyde kısmen veya tamamen bozulma.



Şekil 6.2. Sırlı karoların kimyasal dayanırlıklarına göre sınıflandırılması.

EN ISO 10545-14: Lekelenme dayanımının belirlenmesi:

Karoların üst yüzeyi deney çözeltileri ve maddeleri ile 24 saat etkileşim halinde bulundurulmuş, daha sonra yüzeyleri belirli temizleme yöntemlerine tabi tutulmuş ve son olarak görüntü değişiklikleri kontrol edilerek lekelenme dayanırlıkları tayin edilmiştir.

Kalıntı bırakan lekelenendirici (krem, macun vb. maddeler) olarak ince yağ içinde yeşil renklendirici madde ve ince yağ içinde kırmızı renklendirici madde (sadece yeşil renkli karolar için) kullanılmıştır. Kimyasal ve oksitleyici etkili lekelenendirici olarak alkoldeki çözeltisi 13g/l olan iyot, film oluşturan lekelenendirici olarak zeytinyağı uygulanmıştır.

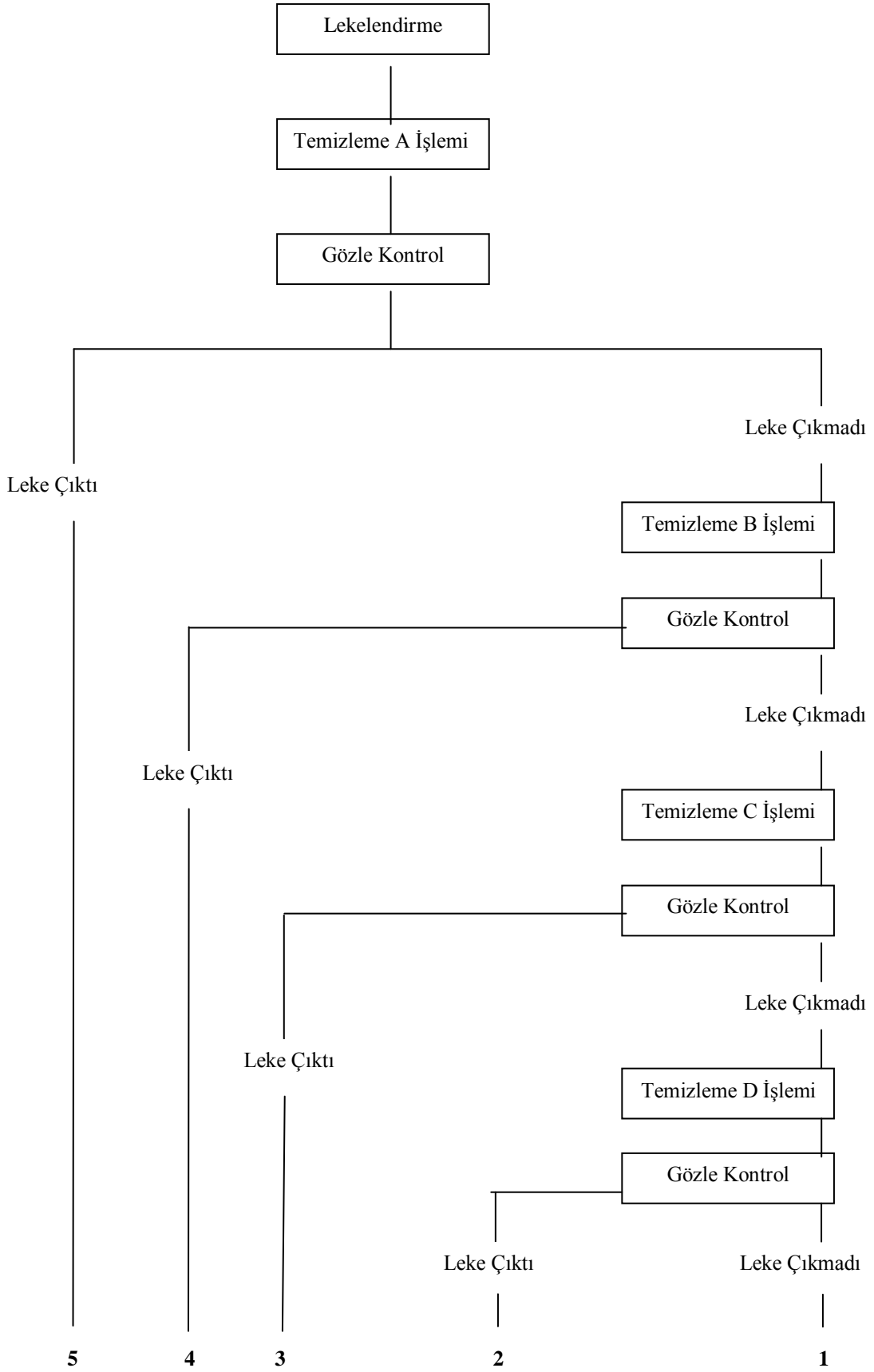
Temizleme işleminde kullanılan maddeler;

- Sıcak su (55 °C sıcaklıkta)
- Zayıf temizleme maddesi (aşındırıcı içermeyen, pH'ı 6,5-7,5 olan ticari madde)
- Güçlü temizleme maddesi (aşındırıcı içeren, pH'ı 9-10 olan ticari temizleme maddesi)

Uygun çözücüler;

- Hidroklorik asit çözeltisi (hacimce %3'lük, konsantre ($\rho = 1,19\text{g/ml}$) HCl'den hazırlanmış)
- Potasyum hidroksit çözeltisi, 200g/l'lik
- Aseton

İşlemlerin sonunda seramik yüzeyler Şekil 6.3'de verilmiş olan sınıflara ayrılmıştır.



Şekil 6.3. Lekelenmeye dayanıklılık deney sonuçlarına göre sınıflandırma.

7. ZİRKONU AZALTILMIŞ CAM-SERAMİK SİSTEMLERİYLE İLGİLİ SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Yapılan çalışmada Kaleseramik A.Ş.'den alınan beyaz renkli parlak opak duvar karosu sırası (R) referans olarak kabul edilmiştir. İlgili literatürdeki veriler doğrultusunda belirlenen $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-ZrO}_2$ cam-seramik sistemine ait başlangıç reçeteleri A serisi olarak kodlanmıştır. ZrO_2 miktarının firit reçetelerinde azaltılması işlemi için A serisindeki verilerden yola çıkılarak sırasıyla B ve C serileri geliştirilmiştir. Reçetelerdeki oksitler farklı olduğundan başlangıç ZrO_2 miktarı da her sistem için değişmektedir. Dolayısıyla, her bir sistem için oksitlerin birbirleri ile olan oranları dikkate alınmıştır. Bu bölümde bahsedilen sır renk ve parlaklık değerleri firit esaslı duvar karosu sıralarının işletme ortamında, tepe sıcaklığı $1140\text{ }^\circ\text{C}$ olan hızlı tek pişirim fırınında toplam 55 dak süreyle pişirilmesi sonucu elde edilen değerlerdir. Firit reçetelerinde uyarlamalar yapılırken pişmiş sırların renk ve parlaklık değerlerinin referans sırla kıyaslanması en belirleyici unsur olmuştur.

7.1. A Serisi

A serisi $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-ZrO}_2$ cam-seramik sistemi esaslıdır. Serideki başlangıç A firitinin bileşimi Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Başlangıç A firitinin bileşimi

Bileşen	Miktar (% Ağırlık)
RO (CaO, MgO)	29,85
RO ₂ (SiO ₂ , ZrO ₂ ,*TiO ₂)	70,15
Toplam	100,00

*: TiO₂ bazı hammaddelerden gelmektedir ve miktarı göz ardı edilebilir.

7.1.1. SiO₂-CaO-MgO-ZrO₂-(Al₂O₃) Sistemi

Bu seride çalışılan fritlerin kimyasal bileşimlerine yönelik detaylar Çizelge 7.2’de sunulmuştur. Başlangıç A sı 1140 °C olan duvar karosu pişirim sıcaklığında olgunlaşmamıştır ancak elde edilen yüzey görüntüsünden yola çıkılarak reçetede çeşitli düzenlemeler gerçekleştirilmiştir. A serisinde geliştirilen sırların L*, a*, b* renk ve 60°’deki parlaklık değerleri Çizelge 7.3’de verilmiştir. A sıra Al₂O₃ katkısı yapılarak geliştirilen A 1 sırında olgunlaşma başlangıcı görülmüş ancak, Al₂O₃ ilavesi renkte beyazdan yeşile doğru bir değişime sebep olmuş ve yüzeyde sır toplanması nedeniyle parlaklık ölçülememiştir. Reçete uyarlamaları sırasında Al₂O₃ miktarı belli bir dereceye kadar kademeli olarak azaltılsa da renkte beyazdan yeşile doğru kayma devam etmiştir. Al₂O₃’ün ısı genişleme katsayısını azaltıcı etkisi vardır. Al₂O₃ ilavesi bu sistemde sıranın ısı genişleme katsayısını çok fazla azalttığından sır hatalarına yol açmıştır. Bu serideki denemeler sonucunda SiO₂-CaO-MgO-ZrO₂ sistemine Al₂O₃ ilavesinin herhangi bir olumlu etkisi olmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 7.2. SiO₂-CaO-MgO-ZrO₂-(Al₂O₃) sistemi fritlerinin bileşimsel detayları (molce)

Reçete	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Al ₂ O ₃ /*ΣRO	Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃	CaO/MgO	ZrO ₂
A	-	-	-	0,72	0,08
A 1	0,26	0,52	1,56	0,72	0,08
A 2	0,25	0,50	1,50	0,72	0,08
A 3	0,23	0,47	1,43	0,72	0,08
A 4	0,22	0,45	1,36	0,72	0,08
A 5	0,21	0,43	1,30	0,72	0,08

*=CaO+MgO

Çizelge 7.3. SiO₂-CaO-MgO-ZrO₂-(Al₂O₃) sistemi fritlerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri ve referans sırla kıyaslanması

Reçete	L*	a*	b*	Parlaklık (60°)
R	92,67	-0,12	2,06	95,0
A 2	88,6	-3,11	1,19	-
A 3	89,2	-3,02	1,08	-
A 4	86,1	-2,87	1,12	72,1
A 5	87,4	-2,12	1,56	77,6

7.2. B Serisi

A serisinden başlanarak bileşimsel uyarlamalarda ilerleme kaydedilirken B serisi fritleri geliştirilmiştir. Başlangıç B 1 fritinin bileşimi Çizelge 7.4’de verilmiştir. Bu aşamada çalışılan ilk cam-seramik sistemi, SiO₂-CaO-MgO-ZrO₂-Al₂O₃-B₂O₃-Na₂O’dur.

Çizelge 7.4. Başlangıç B 1 fritinin bileşimi

Bileşen	Miktar (% Ağırlık)
R ₂ O (Na ₂ O)	1,76
RO (CaO, MgO)	25,75
R ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃ , *Fe ₂ O ₃)	7,71
RO ₂ (SiO ₂ , ZrO ₂ ,*TiO ₂)	64,78
Toplam	100,00

*: Fe₂O₃ ve TiO₂ bazı hammaddelerden gelmektedir ve miktarları göz ardı edilebilir.

7.2.1. SiO₂-CaO-MgO-ZrO₂-Al₂O₃-B₂O₃-Na₂O Sistemi

Bu sistemdeki firit reçetelerinin bileşimsel detayları Çizelge 7.5'den takip edilebilir. Geliştirilen firit esaslı sırların laboratuvar ve işletme fırınındaki pişirimlerinde, ilk etapta olgunlaşma gözlenmemiştir. Dolayısıyla, B₂O₃'ün sır sistemine verdiği parlaklık ve düşük sıcaklıkta olgunlaşma özelliklerinden yararlanılmaya çalışılmıştır (Pincus ve Davies 1983). Yapılan düzenlemeler sayesinde sırda istenilen olgunlaşma sağlanmış ve bileşimsel uyarlamalar sonucu zirkonya sistem içerisinde kademeli olarak azaltılmıştır. B₂O₃, belli bir dereceye kadar sırnın olgunlaşmasına yardımcı olmakta ancak, fazla miktarda kullanımı sırnın yüzey dokusunu ve rengini bozmaktadır. B 2, B 3 ve B 4 sırlarında erken olgunlaşmaya bağlı olarak gelişen kaynama hatası yüzünden renk ve parlaklık değerleri ölçülememiştir (Çizelge 7.6). Benzer durum Bou ve ark. (2007) tarafından zirkonyum oksidin yer almadığı bir sır sisteminde parlaklığın artırılması için Na₂O kullanıldığında da görülmüştür. Tek pişirim duvar karosu sırnın üretiminde, bünyedeki reaksiyonların tamamlanabilmesi için sırnın yüzeye geç yayılması ve daha yüksek sıcaklıklarda olgunlaşması gerekmektedir. Na₂O miktarındaki artış ise sırnın yüzeye yayılma sıcaklığını aşağı çekerek sırnın daha erken olgunlaşmasına yol açmakta ve bünyedeki reaksiyonlar tamamlanamadığından sır yüzeyinde hatalar ortaya çıkmaktadır.

Bileşimsel uyarlamalar gerçekleştirilerek tasarlanan ve işletme fırınında pişirilen sırlar içerisinde opaklık ve beyazlık açısından referansa en yakın sonuçları B 8 vermiştir. Bu sırda ZrO₂ miktarı referansa göre % 53,33 oranında azaltılmıştır. % 14 B₂O₃ içeren B 7 sırnın 87,90 gibi yüksek bir parlaklığa sahip olsa da b* değerindeki azalış sırnın renginin maviye kaymasına yol açmıştır. Geliştirilen sır sisteminde istenen özelliklerin eldesi için B₂O₃ miktarı ağırlıkça % 10-12 olması gerektiği bu çalışmadan anlaşılmıştır. Daha sonraki reçete uyarlamalarında bu durum dikkate alınmıştır.

Çizelge 7.5. SiO₂-CaO-MgO-ZrO₂-Al₂O₃-B₂O₃-Na₂O sistemi fritlerinin bileşimsel detayları (molce)

Reçete	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	Al ₂ O ₃ / *R ₂ O	Al ₂ O ₃ / **ΣRO	Al ₂ O ₃ / B ₂ O ₃	CaO/ MgO	ZrO ₂
B 1	0,04	1,40	0,07	-	1,18	0,022
B 2	0,04	1,40	0,07	0,23	1,18	0,020
B 3	0,04	1,40	0,07	0,18	1,18	0,019
B 4	0,04	1,40	0,07	0,20	1,18	0,019
B 5	0,03	0,66	0,07	0,60	0,72	0,018
B 6	0,04	1,12	0,07	0,23	1,16	0,018
B 7	0,04	1,12	0,07	0,16	1,16	0,017
B 8	0,03	0,66	0,07	0,18	1,20	0,017
B 9	0,03	1,20	0,06	0,18	1,20	0,016
B 10	0,03	1,12	0,06	0,37	1,35	0,016

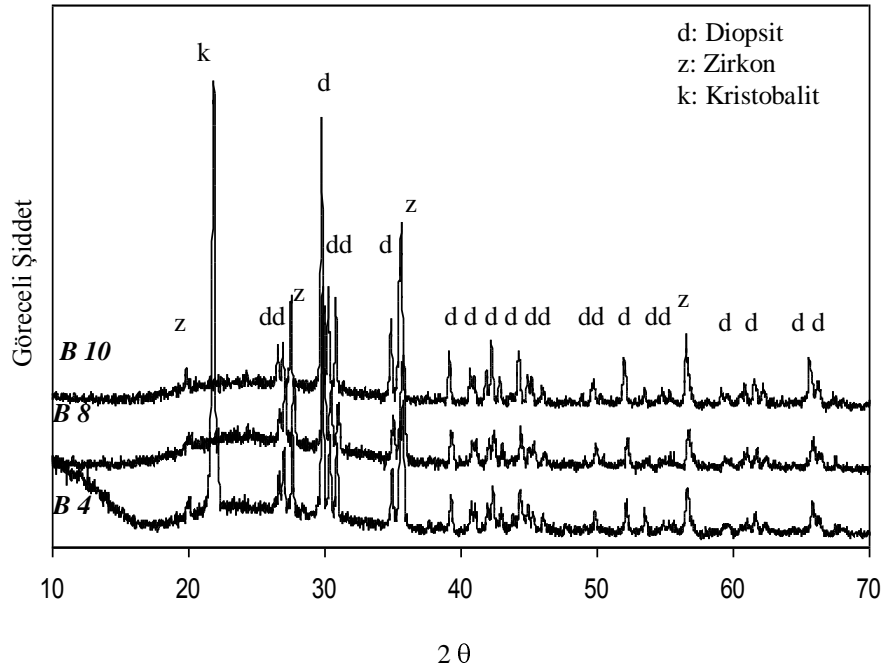
*= Na₂O

**=CaO+MgO

Çizelge 7.6. SiO₂-CaO-MgO-ZrO₂-Al₂O₃-B₂O₃-Na₂O sistemi fritlerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri ve referans sırla kıyaslanması

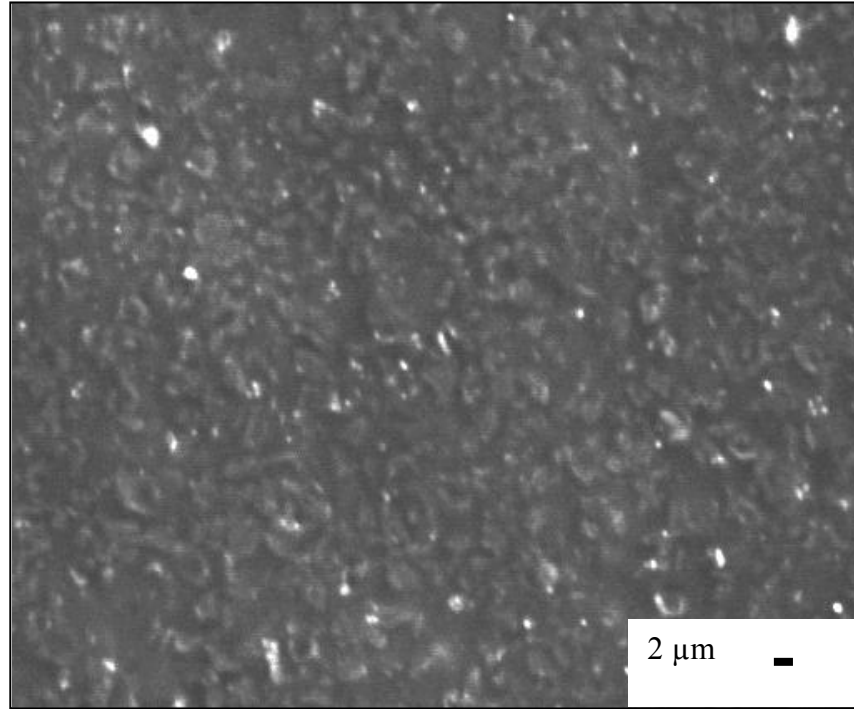
Reçete	L*	a*	b*	Parlaklık (60 °)
R	92,67	-0,12	2,06	95,00
B1	85,85	-0,23	1,25	26,71
B5	93,94	-0,99	2,96	37,00
B6	94,29	-0,80	3,62	61,11
B7	92,61	-1,20	-5,13	87,90
B8	92,78	-0,28	2,37	45,80
B9	92,10	0,05	1,99	18,20
B10	92,93	-0,38	3,27	16,30

B 4, B 8 ve B 10 sırlarının XRD desenleri Şekil 7.1’de gösterilmiştir. B 8 ve B 10 sırlarında zirkon ($ZrSiO_4$) ve diopsit ($CaMgSi_2O_6$) oluşurken, çatlama hatasının gözlemlendiği B 4 sırlarında bu fazlara ek olarak kristobalit (SiO_2) ortaya çıkmıştır. Sinterleme sırasında 200-270 °C arasında, α -kristobalit β -kristobalite dönüşür ve % 2,83 lük bir hacim artışı yaratır, bu durum sırların ısıl genleşme katsayısını oldukça arttırmakta ve sırla bünnye arasında uyumsuzluk söz konusu olmaktadır (Kara ve Alptekin 2002). B 4 sırlarındaki çatlama hatasının kristobalit oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 7.1. B 4, B 8 ve B 10 sırlarının XRD desenleri.

Bu seride en olumlu sonucu veren B 8 sırlarının mikroyapısı Şekil 7.2’de sunulmuştur. SiO_2 -CaO-MgO-ZrO₂-Al₂O₃-B₂O₃-Na₂O sistemi fritlerinden üretilen zirkonu azaltılmış sırlardan B 8 sırları laboratuvar ve işletme pişirimleri sonrasında iyi sonuç verse de parlaklığı referans opak sıra göre oldukça düşüktür. Zirkonun azaltılması ilave bir çekirdekleştirici kullanılmadan, geliştirilen cam-seramik sistemindeki oksit oranlarının düzenlenmesi ile sağlanmıştır.



Şekil 7.2. B 8 sırnın mikroyapısı.

7.2.2. $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-BaO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ Sistemi

Laboratuar ve işletme pişirimleri sonrası bir önceki sistemde elde edilen verilerin ışığı altında, parlaklık ve beyazlığın artırılması amacıyla $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-BaO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ sisteminde Na_2O yerine K_2O kullanılmış ve BaO ilavesi yapılmıştır (Çizelge 7.7). K_2O , pişirim sırasında sırnın hareketliliğini ve ısıl genleşme katsayısını azaltıp, sırnın çalışma aralığını genişlettiğinden hızlı tek pişirim sürecinde daha çok tercih edilmektedir. Levitskii (2000) tarafından yapılan bir çalışmada düşük ZrO_2 içeren bir sırnın kararlılığı K_2O ilavesiyle artırılmıştır. CaO , BaO ve SrO gibi eşdeğer metal oksitler sırnın opaklık şiddetini artırır. SrO 'in etkisi CaO ile benzerdir fakat sırda genellikle CaO tercih edilir. Bunun nedeni CaO 'in mermer ve dolomit gibi ucuz hammadde kaynaklarından temin edilebilmesidir (Levitskii ve ark. 1998).

Başlangıçta sır sisteminde bulunan 0,020 mol ZrO_2 , CaO/MgO oranının artırılması ve bileşimsel uyarlamaların yapılması ile 0,016 mole indirilmiştir.

Çizelge 7.7. SiO₂-CaO-MgO-BaO-ZrO₂-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O sistemi fritlerinin bileşimsel detayları
(molce)

Reçete	Al₂O₃/ SiO₂	Al₂O₃/* R₂O	Al₂O₃/ **ΣRO	Al₂O₃/ B₂O₃	CaO/ MgO	ZrO₂
B 11	0,04	0,96	0,90	0,24	2,67	0,020
B 12	0,04	0,68	0,06	2,24	0,72	0,018
B 13	0,04	0,96	0,07	0,24	2,01	0,018
B 14	0,04	0,96	0,04	0,24	1,64	0,018
B 15	0,04	0,96	0,08	0,30	2,66	0,018
B 16	0,04	0,96	0,07	0,30	2,03	0,018
B 17	0,04	0,96	0,07	0,30	2,03	0,018
B 18	0,06	1,78	0,14	2,08	2,03	0,018
B 19	0,06	1,78	0,16	2,08	2,60	0,018
B 20	0,04	1,78	0,07	2,24	2,60	0,016
B 21	0,04	1,78	0,07	2,24	2,60	0,016

*= K₂O

**=CaO+MgO+BaO

Laboratuar ve işletme koşullarında gerçekleştirilen hızlı tek pişirim sonrasında, bu sistemde geliştirilen frit esaslı sırların hiç birinde olgunlaşma problemi gözlenmemiştir. İşletme pişirimlerinin ardından elde edilen L*, a*, b* renk ve parlaklık değerleri referans sırla karşılaştırıldığında B 11, B 14 ve B 15 sırlarının bu sistemde geliştirilen en başarılı sırlar oldukları görülmüştür (Çizelge 7.8). Bunlar uygulandıkları bünye ile uyum göstermiş ve düzgün yüzey dokuları elde edilmiştir.

Çizelge 7.8. SiO₂-CaO-MgO-BaO-ZrO₂-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O sistemi fritlerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri

Reçete	L*	a*	b*	Parlaklık (60 °)
R	92,67	-0,12	2,06	95,0
B 11	93,30	-0,61	1,96	80,5
B 12	95,41	-0,44	3,09	2,3
B 13	91,70	-0,51	3,32	84,8
B 14	91,34	-0,42	0,85	82,2
B 15	90,72	-0,73	1,47	73,4
B 16	90,75	-0,24	4,94	83,0
B 17	91,17	-0,04	3,55	78,4
B 18	90,43	-0,25	4,26	94,8
B 19	88,97	0,06	6,18	79,7
B 20	90,77	1,12	2,31	11,6
B 21	90,46	1,02	2,21	10,1

B 12 sırası diğer sırlara kıyasla yüksek beyazlık değeri sergilemiş olsa da, düşük parlaklık yüzünden mat bir görünüme sahiptir. Bu durum yetersiz B₂O₃ miktarından kaynaklanmış olabilir. Al₂O₃/B₂O₃ oranının 2,24 olduğu B 20 ve B 21 sırlarının parlaklıkları da benzer şekilde düşüktür.

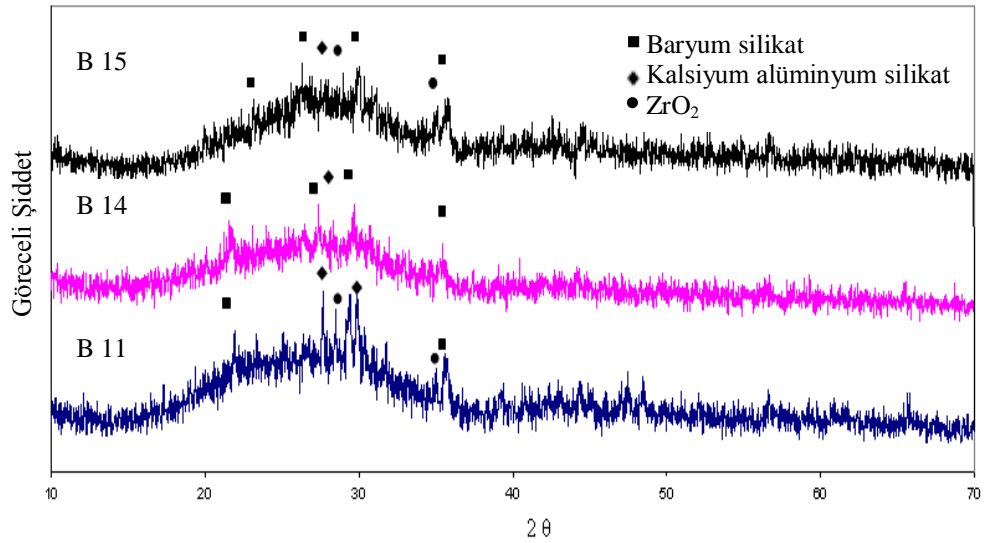
B₂O₃ sıranın eriyebilirliğini ve estetik özelliklerini etkilediğinden miktarı bu sistemde ağırlıkça % 5'in altında olmamalıdır. B 12 sıranın yüzey kalitesi de iyi değildir. B 12'nin firit reçetesinde MgO miktarının artışı CaO/MgO oranını 0,72'ye indirmiştir. Bu durumun sıranın yüzey gerilimini artırdığı ve sonuçta da yüzeyde istenmeyen hatalara yol açtığı düşünülmektedir.

Sıra yüzeyindeki hataları gidermek, ergimeyi kolaylaştırmak ve düşük pişirim sıcaklığına uygun bir opak cam-seramik sıra geliştirebilmek için firitteki MgO miktarı azaltılıp B₂O₃ artırılmıştır. B₂O₃, üç oksijen iyonunun her bir bor iyonu ile koordinasyonu sayesinde kolaylıkla cam oluşturur. Bu üç-köşeli gruplar sürekli ve özel bir kafes meydana getirirler. B₂O₃ sırlarda, yumuşama ve ergime

sıcaklıklarını düşürür, yüzey gerilimini azaltır, sırnın mekanik ve ısı özelliklerini iyileştirir (Djambazov ve Damgaliev 2000).

BaO miktarı beyazlık ve parlaklık açısından oldukça önemlidir. B 19 sırnı çok parlak olmasına rağmen istenen opaklığı verememiş ve şeffaf bir görünüm sergilemiştir. Ayrıca, sırnın b^* değerindeki artış, renkte istenmeyen bir sarılığın oluştuğunu göstermektedir. Bunun BaO miktarının fazlalığından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Bu sistemde geliştirilen firit reçetelerinde BaO % 11'i aştığında beyazlık azalmaktadır.

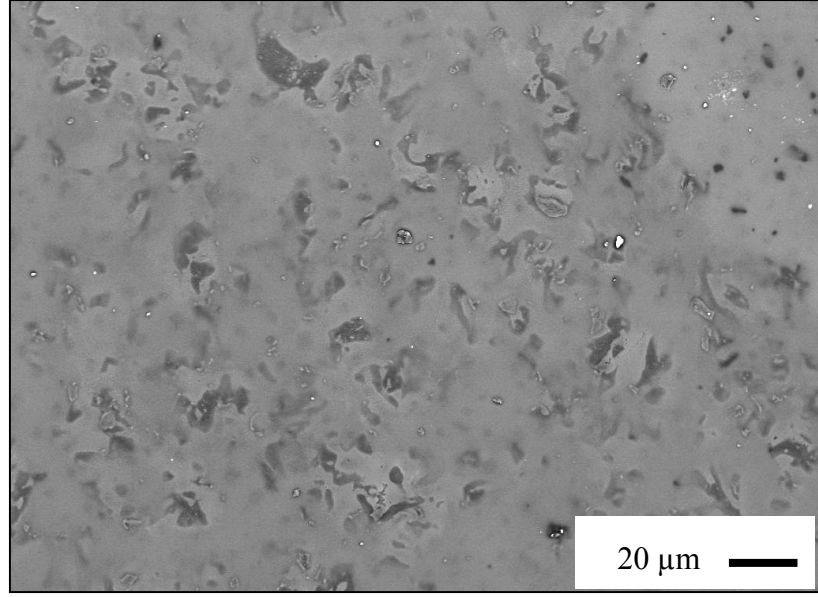
Şekil 7.3 sır yüzeylerinden alınan XRD analizi sonuçlarını göstermektedir. B 11, B 14 ve B 15 sırları benzer desenler vermiştir. B 11 ve B 15 sırlarında zirkonyum oksit, bileşimsel değişikliklere bağlı olarak sırda az miktarda çökelmiştir.



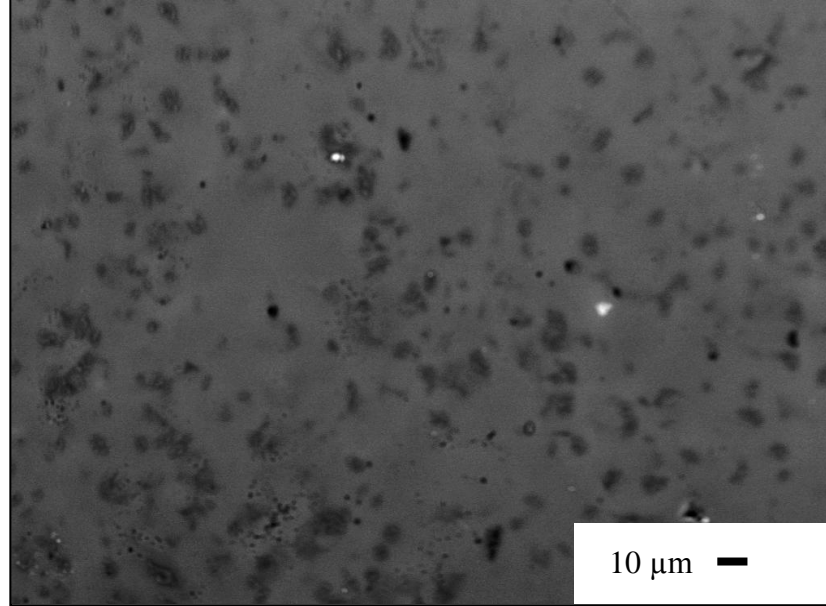
Şekil 7.3. B 11, B 14 ve B 15 sırlarının XRD desenleri.

Şekil 7.4-7.6 bu sistem cam-seramik sırlarının genel mikro yapısını vermekte, Şekil 7.7-7.9 da EDX analizlerini göstermektedir. Koyu gri renkli kristallerin baryum silikata ($BaSi_2O_5$), açık gri renkli olanların ise kalsiyum alüminyum silikata ($CaAl_2SiO_6$) ait oldukları tespit edilmiştir.

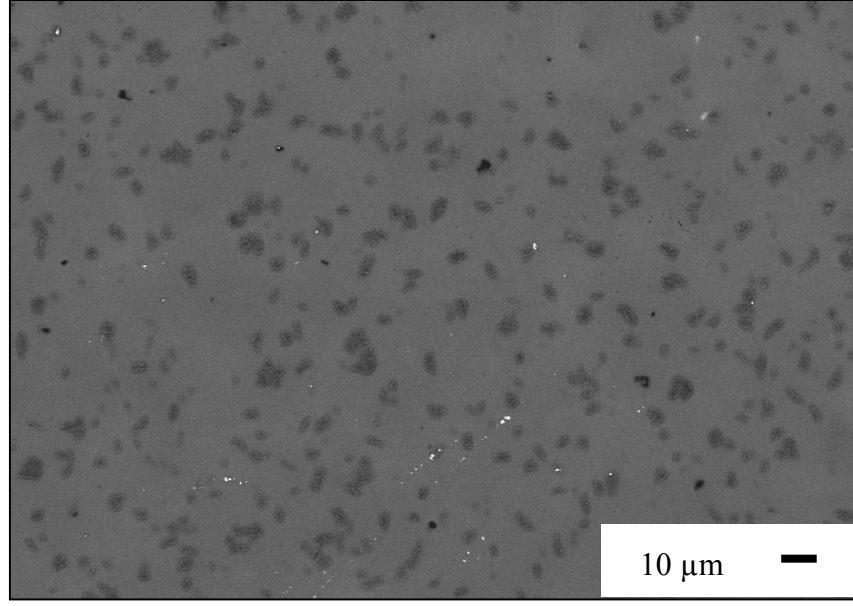
Cam-seramik sırlarında homojen ve porozitesiz bir mikro yapı eldesi için sinterlemenin kristallenmeden önce tamamlanması gerekmektedir. Aksi takdirde poroziteli ve homojen olmayan bir yapı oluşmaktadır (Kim ve So 2000).



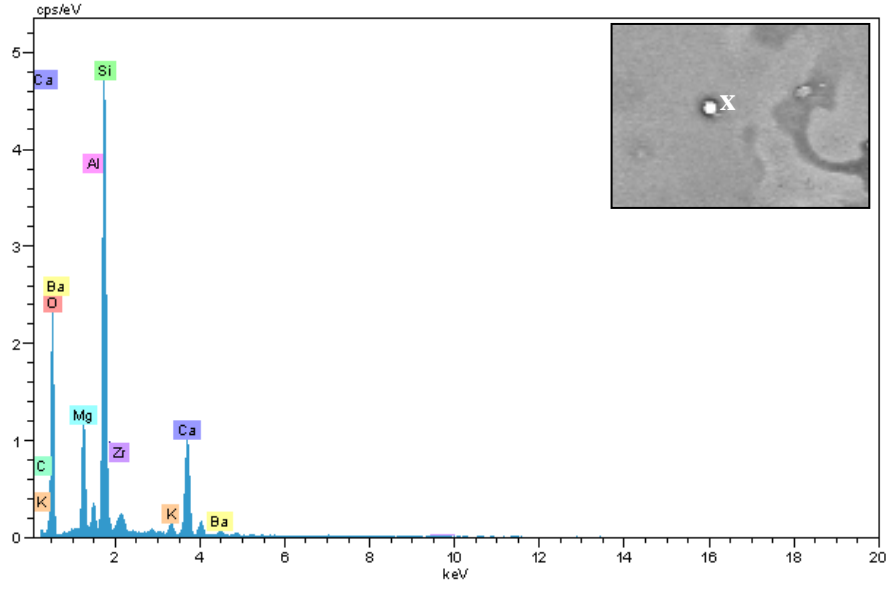
Şekil 7.4. B 11 sınırın mikroyapısı.



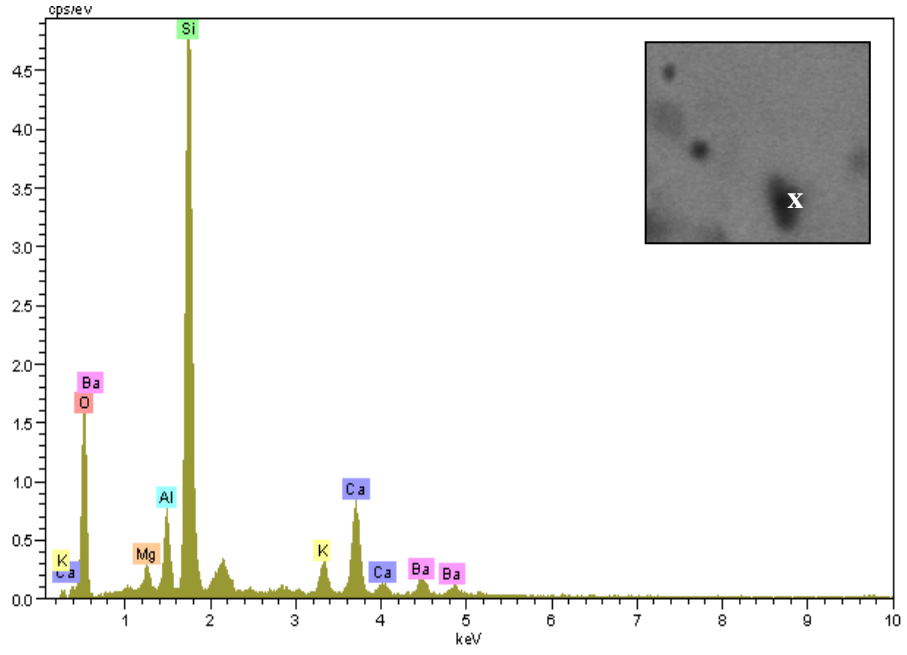
Şekil 7.5. B 14 sınırın mikroyapısı.



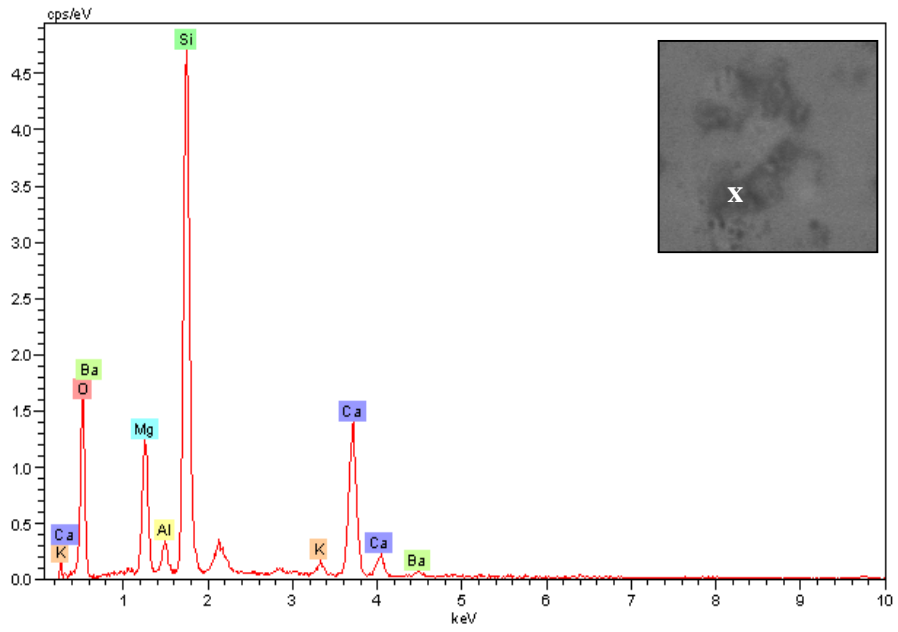
Şekil 7.6. B 15 sırımın mikroyapısı.



Şekil 7.7. B 11 sırındaki işaretli noktadan alınan EDX analizi.



Şekil 7.8. B 14 sıradaki işaretli noktadan alınan EDX analizi.



Şekil 7.9. B 15 sıradaki işaretli noktadan alınan EDX analizi.

Sonuç olarak $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-BaO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ sistemi firitlerinde zirkonyum oksit miktarı, opaklığı bozmadan CaO/MgO oranının düzenlenmesi ile azaltılmıştır. Kalsiyum oksitçe zengin firit bileşimleri, baryum oksit miktarının yüksek olduğu bileşimlere göre daha iyi kristallenmiştir.

B_2O_3 'ün varlığı, kristalleşmeyi kolaylaştırmaktadır. Alümina, viskoziteyi düzenlediğinden cam-seramik sisteminde anahtar rol oynamaktadır. Al_2O_3 ve SiO_2 kimyasal ve mekanik mukavemet açısından kararlı bir sır oluştururlar (Dumitrache ve ark. 1007). Dolayısıyla, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranı sır bileşimi için oldukça önemlidir. $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-BaO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ sistemi için en uygun $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranı 0,04'tür.

Bu sistemde başarılı bulunan sırlardaki ana kristal fazlar baryum silikat, kalsiyum alüminyum silikat ve zirkonyadır. Optimum parlaklık ve opaklık $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{R}_2\text{O}$ ve $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RO}$ oranlarının uyarlanmasıyla elde edilmiştir. Laboratuvar ve işletme pişirimleri sonucunda zirkon miktarı azaltılmış cam-seramik sırlar yüksek miktarda zirkon içeren referans sırla benzer yüzey özellikleri ve opaklık gösterse de işletme koşullarına adaptasyon açısından hızlı tek pişirim sürecinde daha opak, parlak ve beyaz bir görünüm eldesi için firit reçete uyarlamalarına devam edilmiştir.

7.2.3. $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-BaO-ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ Sistemi

Geliştirilen firit reçetelerinde, bir önceki sistem ($\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-BaO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$) çıktılarını dikkate alınarak parlaklığın artırılması için BaO ile ZnO birlikte kullanılmıştır (Çizelge 7.9). $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-BaO-ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ sistemi içerisinde geliştirilen firit reçetelerinde $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranı bir önceki sistemde olumlu sonuç veren reçetelerdeki oranda tutulmuş ve düzenlemeler diğer oksitler üzerinden yapılmıştır.

Reçetede ZrO_2 kademeli bir biçimde azaltılırken işletme pişirimi sonrasında parlaklık ve L^* değerleri bir önceki sisteme göre daha da iyileşmiştir. BaO ve ZnO 'ün bir arada kullanıldığı bu sistemde a^* ve b^* değerleri referans sırnınine göre sapma büyüktür (Çizelge 7.10).

Çizelge 7.9. SiO₂-CaO-MgO-BaO-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃-B₂O₃-Na₂O sistemi firitlerinin bileşimsel detayları (molce)

Reçete	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	Al ₂ O ₃ / *R ₂ O	Al ₂ O ₃ / **ΣRO	Al ₂ O ₃ / B ₂ O ₃	CaO/ MgO	ZrO ₂
B 61	0,04	1,47	0,09	1,28	2,17	0,066
B 36	0,04	1,42	0,07	0,37	2,11	0,047
B 37	0,04	1,00	0,07	0,37	2,20	0,031
B 40	0,04	1,00	0,07	0,36	2,12	0,015

*= K₂O

**=CaO+MgO+BaO+ZnO

Çizelge 7.10. SiO₂-CaO-MgO-BaO-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O sistemi firitlerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°'deki parlaklık değerleri

Reçete	L*	a*	b*	Parlaklık (60 °)
R	92,67	-0,12	2,06	95,0
B 61	87,88	0,95	4,32	85,6
B 36	91,06	-1,93	-0,03	89,6
B 37	92,79	-1,68	0,38	90,1
B 40	93,13	-1,78	0,35	73,3

7.2.4. SiO₂-CaO-MgO-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O Sistemi

BaO ve ZnO'in bir arada kullanımının renk değerlerinde bir bozunuma yol açtığı belirlendiği için BaO ve ZnO'in birlikte ilavesi yerine, yalnızca opaklığa ve parlaklığa olumlu etkisi olan ZnO'nun eklendiği SiO₂-CaO-MgO-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O sistemi firitleri geliştirilmiştir (Çizelge 7.11).

Çizelge 7.11. SiO₂-CaO-MgO-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O sistemi firtilerinin bileşimsel detayları
(molce)

Reçete	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	Al ₂ O ₃ / *R ₂ O	Al ₂ O ₃ / **ΣRO	Al ₂ O ₃ / B ₂ O ₃	CaO/ MgO	ZrO ₂
B 27	0,06	1,46	0,91	2,00	1,87	0,07
B 42	0,05	5,53	0,98	0,42	2,25	0,07
B 43	0,05	5,53	0,97	0,42	2,21	0,07
B 44	0,05	2,25	0,97	0,42	2,21	0,06
B 45	0,05	1,18	0,93	0,42	2,12	0,06
B 46	0,05	4,92	0,93	1,83	2,12	0,06
B 52	0,03	0,85	0,93	0,50	2,19	0,06
B 54	0,02	0,80	0,92	0,50	2,20	0,05
B 56	0,02	1,06	0,92	0,89	2,20	0,05
B 57	0,02	1,09	0,92	0,89	2,20	0,05
B 58	0,02	1,10	0,92	0,89	2,20	0,05
B 59	0,02	1,50	0,92	1,24	2,20	0,04
B 60	0,04	3,00	0,92	0,97	2,20	0,04
B 62	0,04	1,50	0,92	1,24	2,20	0,04
B 63	0,04	1,85	0,92	1,53	2,20	0,03
B 67	0,04	1,32	0,92	1,25	2,20	0,03
B 68	0,04	1,58	0,92	0,97	2,20	0,03
B 69	0,04	1,50	0,92	1,24	2,20	0,03
B 74	0,04	0,71	0,92	0,29	2,16	0,02
B 75	0,04	0,71	0,92	0,70	2,16	0,02

*= K₂O

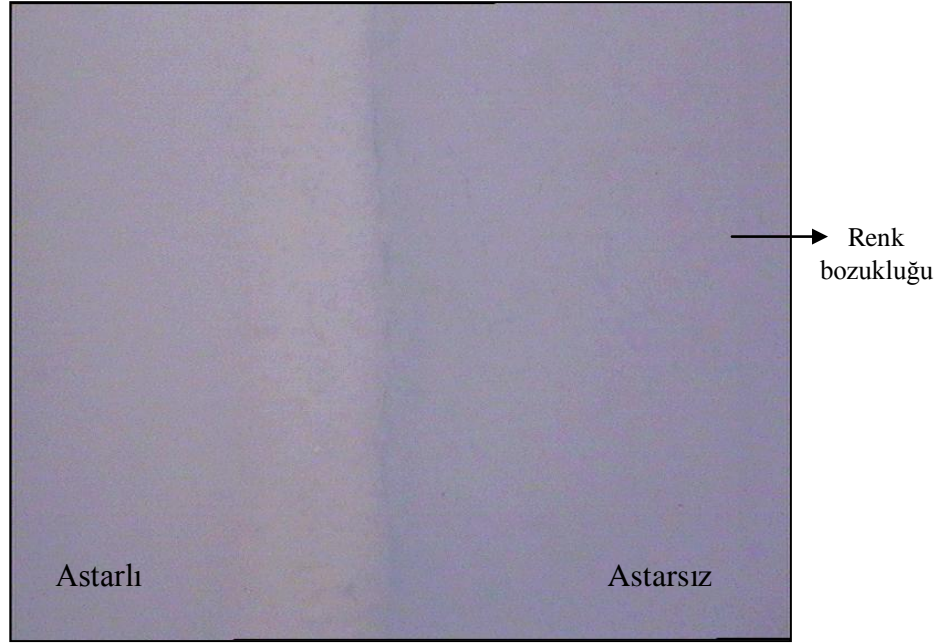
**=CaO+MgO+ZnO

Bu sistem içerisinde geliştirilen fritlerden hazırlanan sırların endüstriyel pişirimleri sonucu elde edilen L^* , a^* , b^* renk ve 60° 'deki parlaklık değerleri Çizelge 7.12'de sunulmuştur. B 45, B 46, B 60, B 62 ve B 63 sırlarının renk ve parlaklık değerleri bozuk yüzey dokusu nedeniyle ölçülememiştir. ZrO_2 sistemde azaltılırken Al_2O_3/R_2O ve $Al_2O_3/\Sigma RO$ oranlarının uyarlanması ile sır parlaklıkları artarken renk değerlerinde bir önceki sistemde olduğu gibi sapmalar gözlenmemiştir. Ancak, B 56, B 57, B 58 ve B 59 sırlarında Al_2O_3/SiO_2 oranındaki azalış sırların opaklığını ve beyazlığını düşürmüştür. Bu durum, Al_2O_3 sabit tutulurken SiO_2 miktarı artırılarak ve Al_2O_3/SiO_2 oranı 0,04'e getirilerek düzeltilmiştir.

Çizelge 7.12. SiO_2 -CaO-MgO-ZnO- ZrO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - K_2O sistemi fritlerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L^* , a^* , b^* renk ve 60° 'deki parlaklık değerleri

Reçete	L^*	a^*	b^*	Parlaklık (60°)
R	92,67	-0,12	2,06	95,0
B 27	94,06	-0,83	3,21	18,21
B 42	87,39	1,14	-0,86	81,9
B 43	88,10	1,32	3,53	74,5
B 44	88,45	1,04	3,62	93,6
B 52	90,76	0,02	2,82	78,7
B 54	90,13	0,24	2,92	88,9
B 56	88,13	0,24	2,92	88,9
B 57	87,91	0,3	2,49	83,8
B 58	87,54	0,54	2,81	71,3
B 59	87,06	0,43	3,39	84,8
B 67	89,91	-0,75	1,13	85,8
B 68	90,21	1,12	1,96	86,9
B 69	89,15	1,78	3,49	87,6
B 74	90,82	-0,19	1,26	81,7
B 75	91,34	-0,32	3,71	70,9

Beyaz ve parlak bir sır yüzeyinin eldesi için firit reçetelerinde düzenlemeler yapılmış ancak, işletme ortamındaki fırın rejimi, erken olgunlaşma, yüksek yüzey gerilimi gibi sebepler nedeniyle pişirimler esnasında sırlarda çeşitli hatalar meydana gelmiştir. En yaygın rastlanan hatalar kaynama, toplanma ve renkte beyazdan maviye doğru değişimdir. B 42 sırnın işletme pişiriminde, astarsız kısımda beyaz rengin maviye kaydığı gözlemlenmiştir (Şekil 7.10). Renk bozukluğunun yüksek B_2O_3 miktarına bağlı olarak bor tülünden kaynaklandığı, sır sisteminde CaO ve ZnO 'nun yüksek miktarının bu oluşumu artırdığı düşünülmektedir.



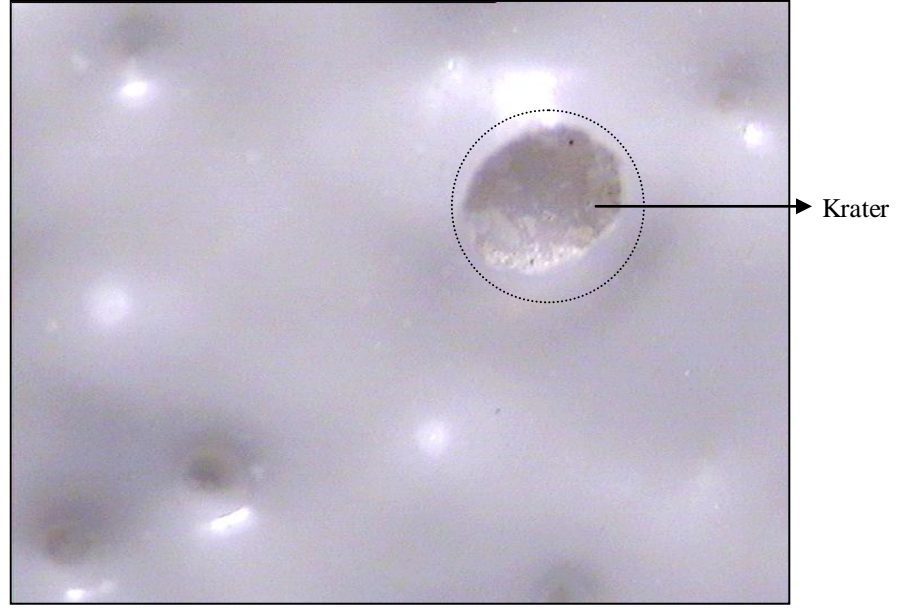
Şekil 7.10. B 42 sırnın stereo mikroskop görüntüsü.

Parlaklığın yükseltilmesi için K_2O artışına ek olarak Al_2O_3 ilavesinin gerçekleştirildiği B 46 sıırı ise işletme pişirimlerinde kaynama ve deliklenme hataları göstermiştir (Şekil 7.11). Bozuk yüzey görüntüsü Al_2O_3 miktarının azaltılması ve B_2O_3 miktarının artırılması sayesinde giderilmiştir. Astarlı ve astarsız sır yüzeylerinden alınan görüntüler mevcut beyazlığın korunduğunu göstermektedir.

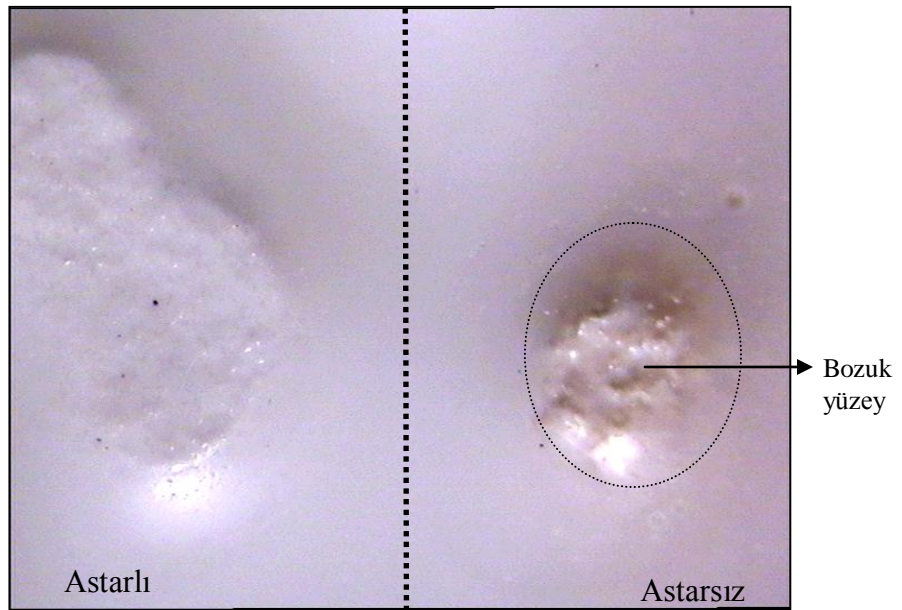
Al_2O_3/R_2O oranının artışı B 60 sıırında erken olgunlaşma ve kaynama gibi hatalara neden olmuştur (Şekil 7.12). Ayrıca, yüksek yüzey gerilimi de sır

yüzeyinin düzgünlüğünü bozmuştur. B 62, B 63 ve B 67 sırları da işletme fırınındaki pişirmeden sonra benzer hataları göstermiştir (Şekil 13-15). Sır yüzeyleri kaynamış, hatta kabarcıklar patlayarak kraterler oluşturmuştur.

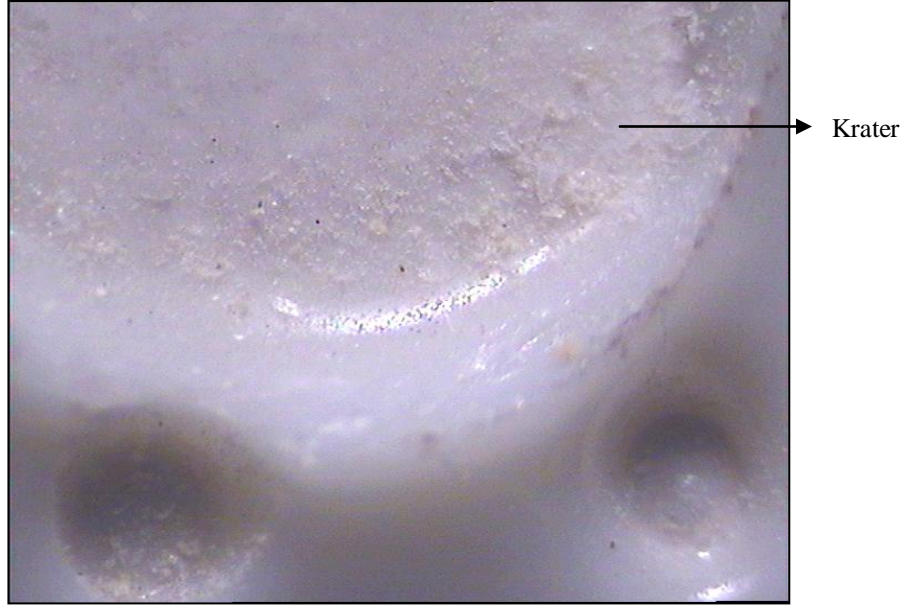
Hataların giderilmesi için pişirim sonuçlarından yola çıkılarak istenen beyazlık ve parlaklığın sağlanması için çeşitli cam-seramik sistem serileri üzerinde araştırmalara devam edilmiştir.



Şekil 7.11. B 46 sırlarının stereo mikroskop görüntüsü.



Şekil 7.12. B 60 sırlarının stereo mikroskop görüntüsü.

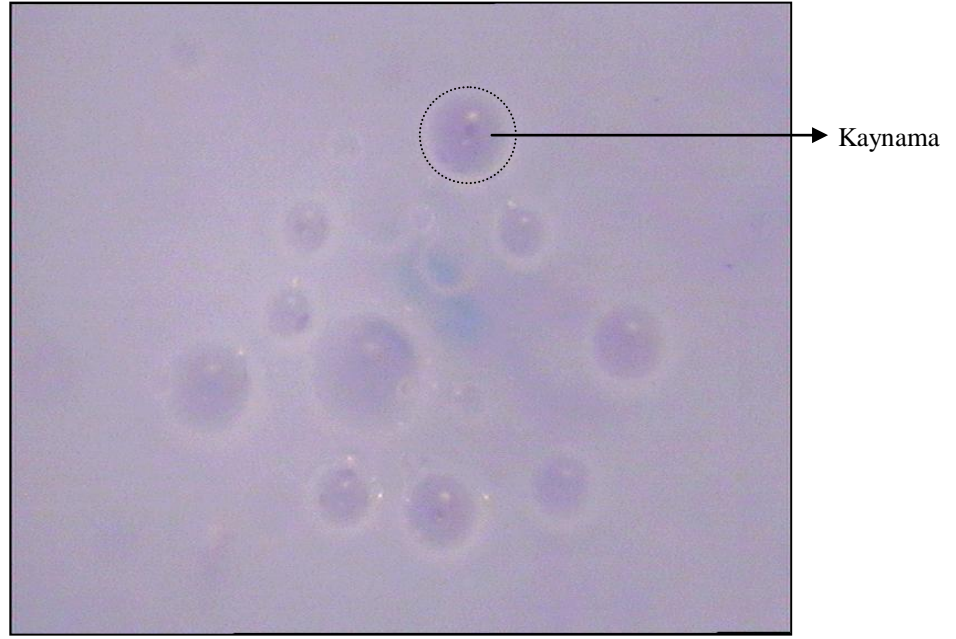


(a)

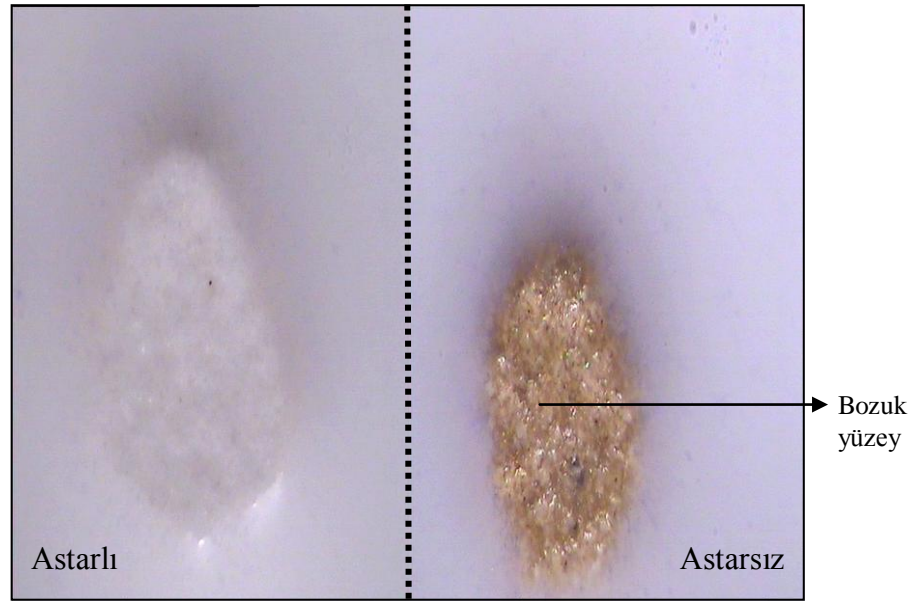


(b)

Şekil 7.13. B 62 sırnın stereo mikroskop görüntüsü.



(a)



(b)

Şekil 7.14. B 63 sırnın stereo mikroskop görüntüsü.



(a)



(b)

Şekil 7.15. B 67 sırnın stereo mikroskop görüntüsü.

7.3. C Serisi

B serisinde geliştirilen farklı cam-seramik firitlerinde zirkonyum oksit miktarının kademeli olarak azaltılması, bunlardan hazırlanan duvar karosu sırlarının endüstriyel ortamda pişirilmesi ve karşılaşılan sır hatalarının çözümüne yönelik uyarlamaların yapılması sonucu edinilen verilerin ışığı altında zirkonu azaltılmış yeni cam-seramik sistemlerinin geliştirilmesine C serisi firitleri ile devam edilmiştir. Başlangıç C firitinin bileşimi Çizelge 7.13'dedir. Bu kademedeki çalışılan sistem $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 'dir.

Çizelge 7.13. Başlangıç C firitinin bileşimi

Bileşik	İçerik (% Ağırlık)
R_2O ($\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$)	3,35
RO ($\text{CaO}, \text{MgO}, \text{ZnO}$)	24,71
R_2O_3 ($\text{B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, * \text{Fe}_2\text{O}_3$)	11,59
RO_2 ($\text{SiO}_2, \text{ZrO}_2, * \text{TiO}_2$)	60,35
Toplam	100,00

*: Fe_2O_3 ve TiO_2 bazı hammaddelerden gelmektedir ve miktarları göz ardı edilebilir.

7.3.1. $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ Sistemi

$\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ cam-seramik sistemi içerisinde geliştirilen firitlerin bileşimsel detayları Çizelge 7.14'de verilmiştir. Bu sistemin başlangıcı olan C 1 firitinde ZrO_2 0,046 moleldür. Daha sonraki reçetelerde işletme pişirimleri sonuçlarına göre $\Sigma \text{R}_2\text{O}$ ve B_2O_3 miktarları sabit tutulup ZrO_2 0,027 mole indirilmiş ve sistemdeki diğer oksitlerin uyarlamaları yapılmıştır. Firit esaslı sırların işletme pişirimi sonrasında belirlenen renk ve parlaklık değerleri Çizelge 7.15'de verilmiştir.

Çizelge 7.14. SiO₂-CaO-MgO-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃-B₂O₃-Na₂O-K₂O sistemi fritlerinin bileşimsel detayları (molce)

Reçete	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	Al ₂ O ₃ / *ΣR ₂ O	Al ₂ O ₃ / **ΣRO	Al ₂ O ₃ / B ₂ O ₃	CaO/ MgO	ZrO ₂
C 1	0,06	1,73	0,39	3,25	3,07	0,046
C 2	0,06	1,73	0,37	3,25	2,27	0,027
C 3	0,07	2,00	0,35	3,75	2,60	0,027
C 4	0,04	1,15	0,34	2,16	2,57	0,027
C 5	0,03	0,86	0,35	1,65	2,58	0,027

*= Na₂O+K₂O

**=CaO+MgO+ZnO

Çizelge 7.15. SiO₂-CaO-MgO-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃-B₂O₃-Na₂O-K₂O sistemi fritlerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri

Reçete	L*	a*	b*	Parlaklık (60°)
R	93,26	-0,43	2,28	92,7
C 1	91,44	-0,65	4,01	84,2
C 2	91,82	-0,60	3,54	84,5
C 3	91,85	-0,57	3,49	84,9
C 4	91,79	-0,56	3,52	90,3
C 5	88,75	-0,2	1,17	80,6

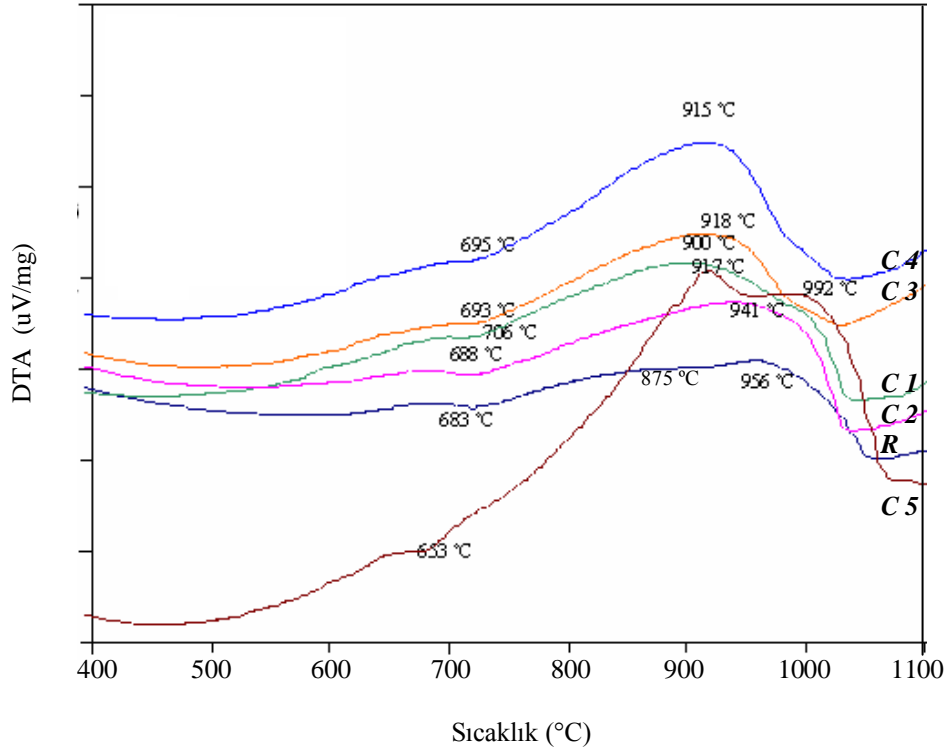
Reçetelerde ZrO₂ miktarı % 41 azaltılmıştır. C 1, C 2 ve C 3 sırları opaklık açısından benzer özellikleri sergilese de parlaklıkları referans sıra göre düşüktür. C 4 sırası ise hem opaklık hem de parlaklık açısından referans sıra daha yakındır.

C 5 friti haricindeki diğer tüm fritler DTA analizi sonuçlarına göre referans frit ile benzer özelliktedir (Şekil 7.16). Genel olarak fritler 683-706 °C aralığında endotermik, 900-956 °C aralığında da egzotermik bir pik vermektedir. C 5 fritinde ise diğer fritlerden farklı olarak, 653 °C'de endotermik, 917 °C ve

992 °C'lerde iki kademeli egzotermik pikler görülmektedir. Endotermik reaksiyon, cam yapısının dönüşümü nedeniyle kapasitede meydana gelen artıştan kaynaklanmaktadır. Kristalleşmenin etkisiyle oluşan egzotermik reaksiyona serbest enerjideki azalma ile ısının açığa çıkması eşlik eder. Maksimum kristalleşme oranı egzotermal pikin tepe noktasının yakınında elde edilir (Abdel-Hameed ve El-kheshen 2003).

Cam geçiş sıcaklığı, T_g , referans firitte 683 °C iken C 1'den C 4 firitine kadar genel olarak 688-706 °C'lere kadar yükselmiş ancak, C 5 firitinde 653 °C'ye düşmüştür. ZnO, SiO₄ şebekesini O:Si oranını artırarak değiştirir. Bu durum cam geçiş sıcaklığını düşürür ve viskoziteyi azaltır (Earl and Clark 2000a). Viskozite azaldığında, farklı iyonların ve cam şekillendiricilerin hareketleri ve difüzyon hızları kristallenme süreci esnasında artacak ve daha yüksek bir kristallenme oranına olanak sağlayacaktır (Abdel-Hameed ve El-kheshen 2003).

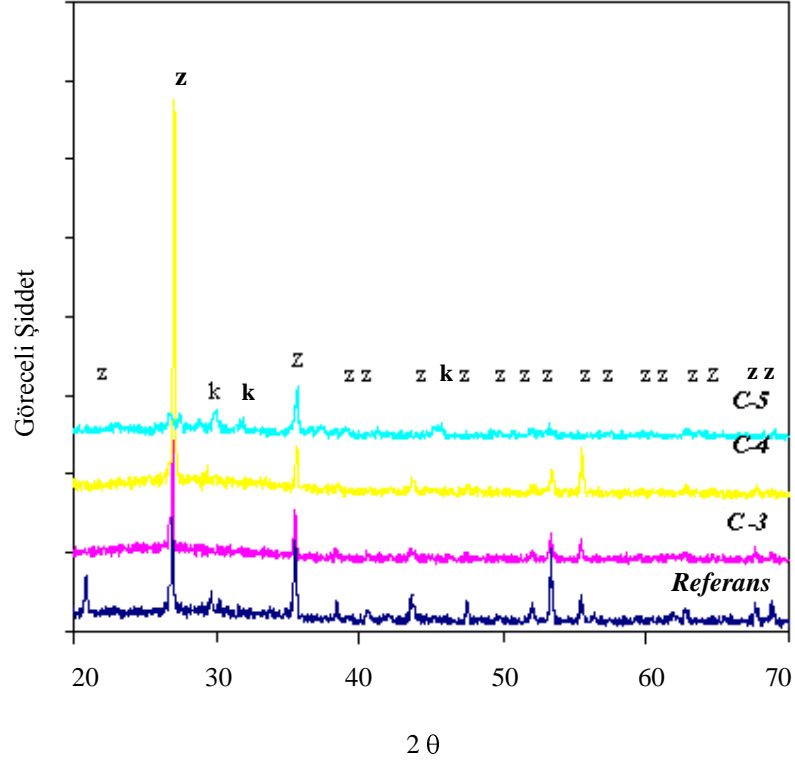
Bu seride viskozite, bileşimsel değişikliklere bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Referans firitte kıyasla C 1'den C 4'e T_g 'nin artması toprak alkali miktarındaki artışın camın viskozitesini artırmasıyla açıklanabilir (Abdel-Hameed ve El-kheshen 2003). Geniş egzotermik pikler sistemin yavaş ilerleyen, durağan bir kristallenme sergilediğini, düşük kristallenme oranı ve/veya düşük yüzey kristallenme eğilimi olduğunu gösterir. Keskin bir egzotermik pik ise yüksek kristallenme oranını, kristallenme hızını ve/veya hacimsel kristallenmeyi temsil eder. Temel olarak C serisinde, C 5 firiti hariç, 900-956 °C'lerde geniş egzotermik pikler görülmektedir.



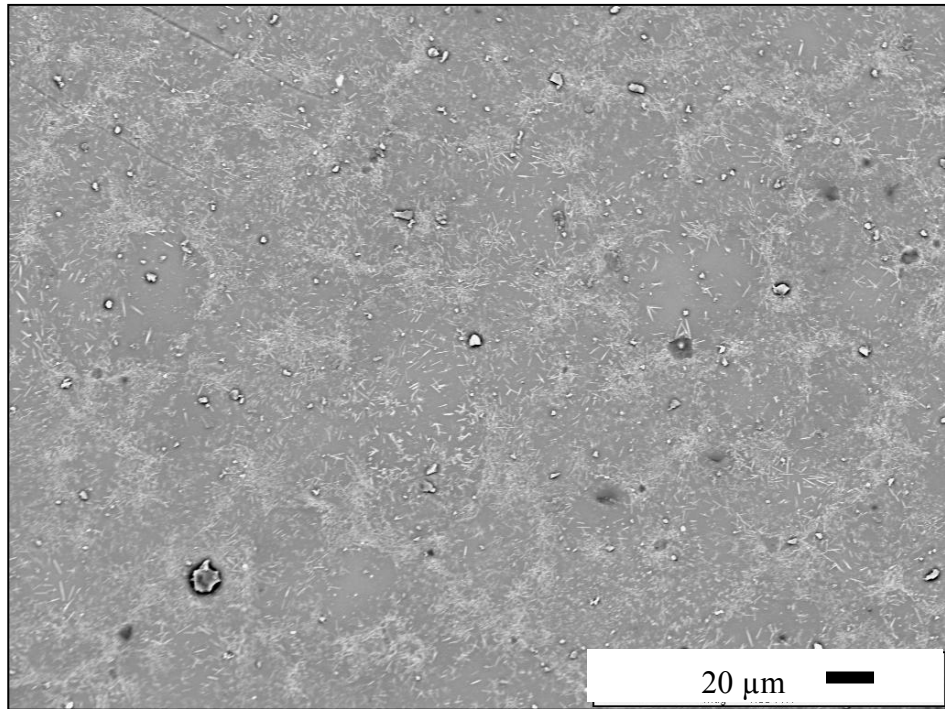
Şekil 7.16. SiO₂-CaO-MgO-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃-B₂O₃-Na₂O-K₂O sistemi fritlerinin DTA eğrileri.

Pişirim sonrası sırlarda oluşan kristal fazlar referans ve C 5 sırında kalsiyum alüminyum silikat (CaAl₂SiO₆) ve zirkon (ZrSiO₄), C 3 ve C 4 sırlarında yalnızca zirkondur (Şekil 7.17). Al₂O₃/SiO₂ oranındaki azalış C 5 sırında renk bozukluğuna yol açmıştır ve sırdaki kristal pik şiddetleri azalarak sır daha camsı bir yapıya sahip olmuştur.

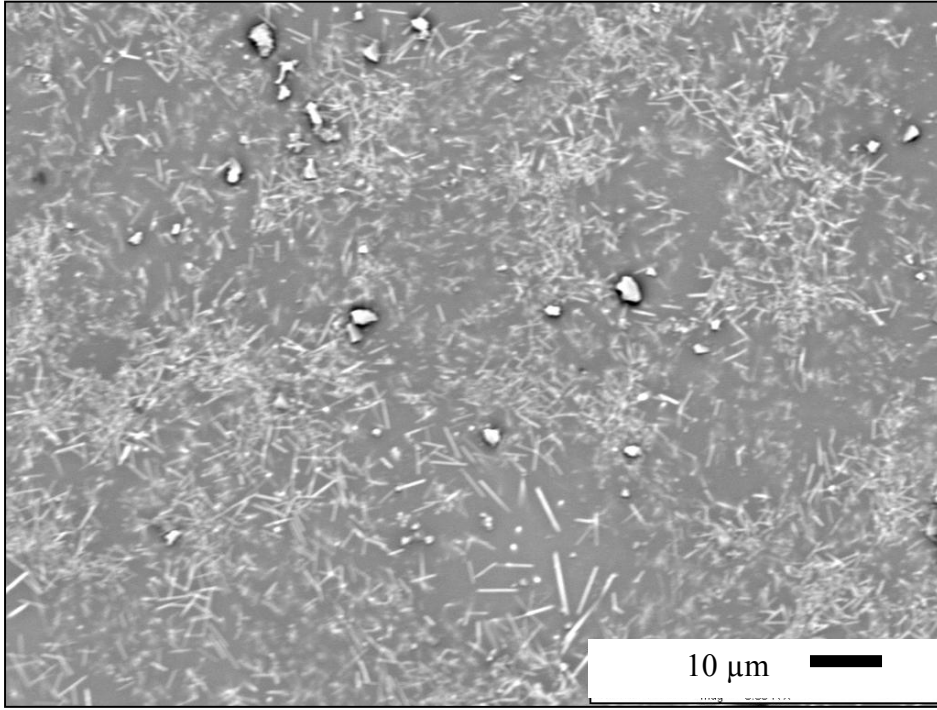
Pişmiş C 4 ve C 5 sırlarının mikro yapıları Şekil 7.18-21’de, EDX analizi sonuçları Şekil 7.22-24’de takdim edilmiştir. Genel olarak çubuk şeklindeki zirkon kristalleri camsı yapı içinde homojen bir şekilde dağılmıştır. C 5 sıri daha amorf karakterdedir ve dağınık şekilli zirkon ve kalsiyum alüminyum silikat kristallerinden oluşmaktadır (Şekil 23-24).



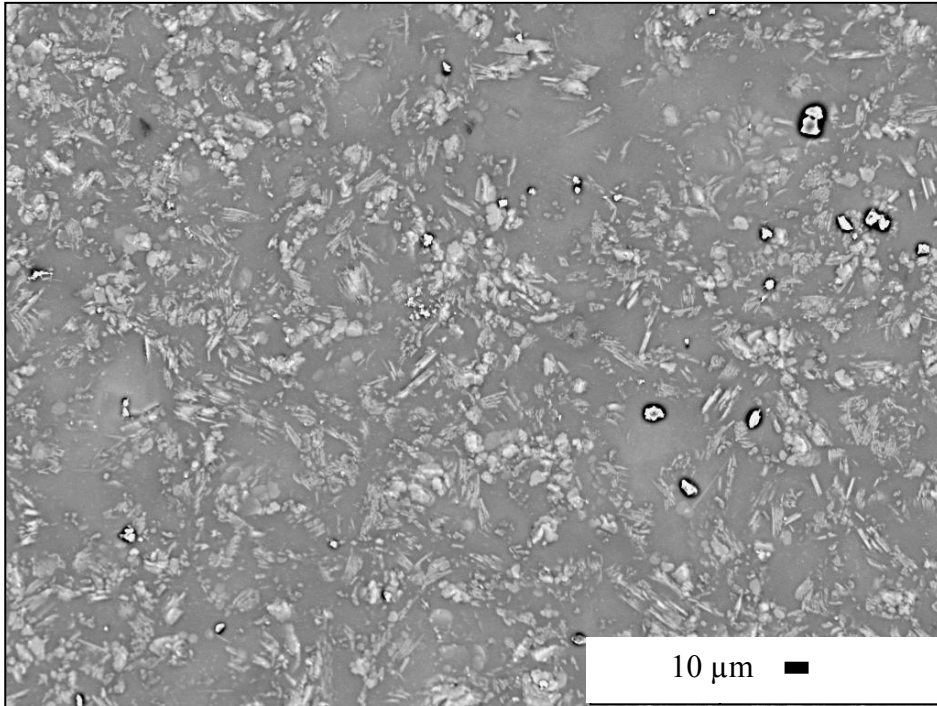
Şekil 7.17. Referans ve C 3, C 4, C 5 sırlarından elde edilen XRD desenleri (k: Kalsiyum alüminyum silikat, z: Zirkon).



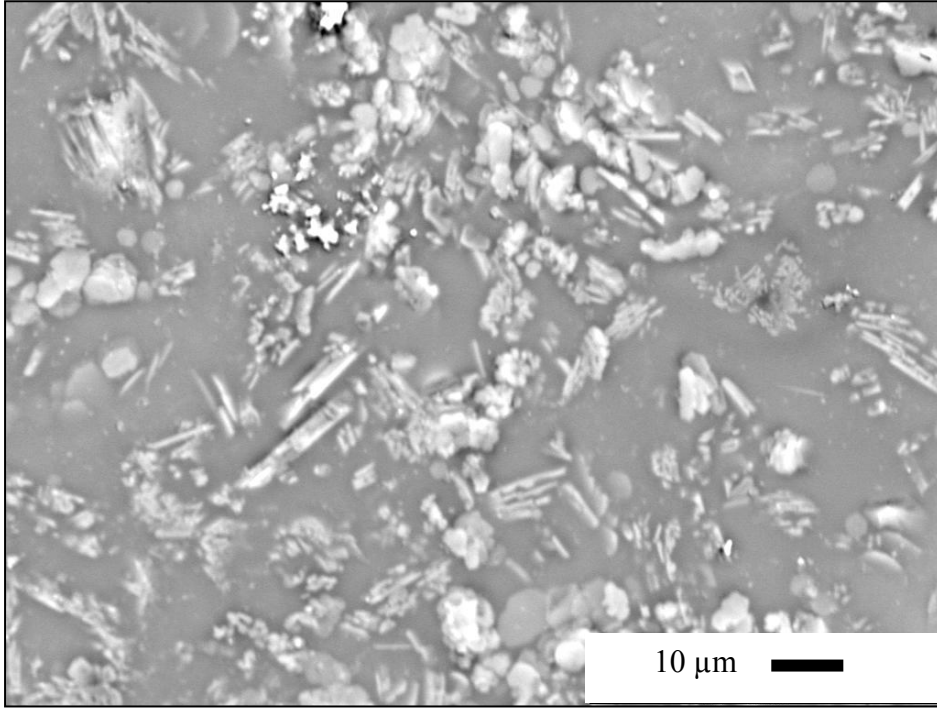
Şekil 7.18. C 4 sırnın genel mikroyapısı.



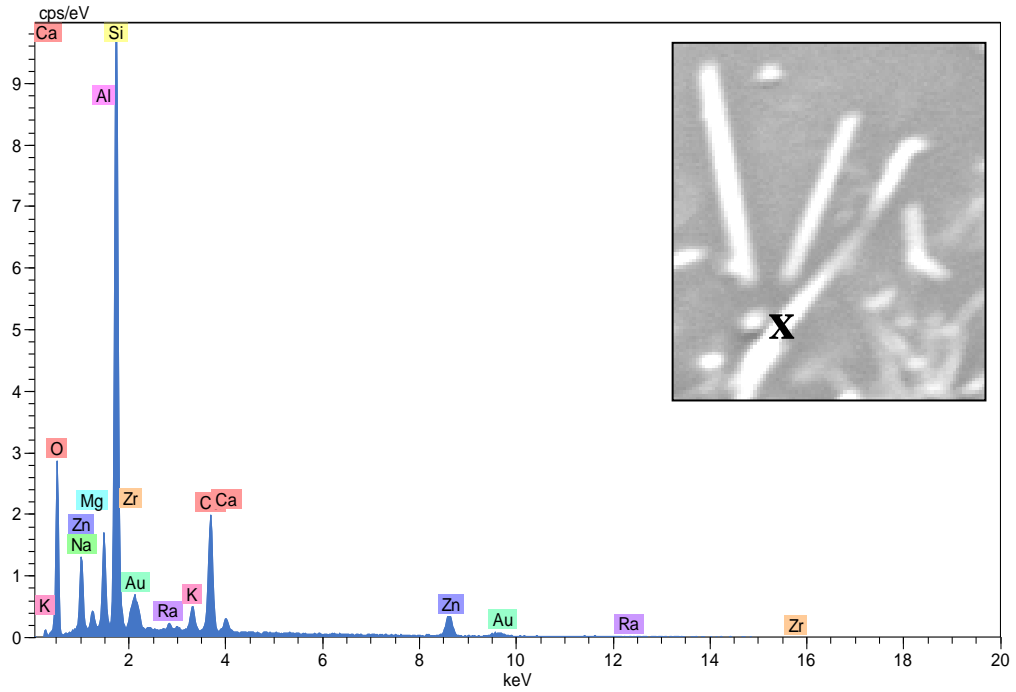
Şekil 7.19. C 4 sırnın genel mikroyapısı (yüksek büyütme).



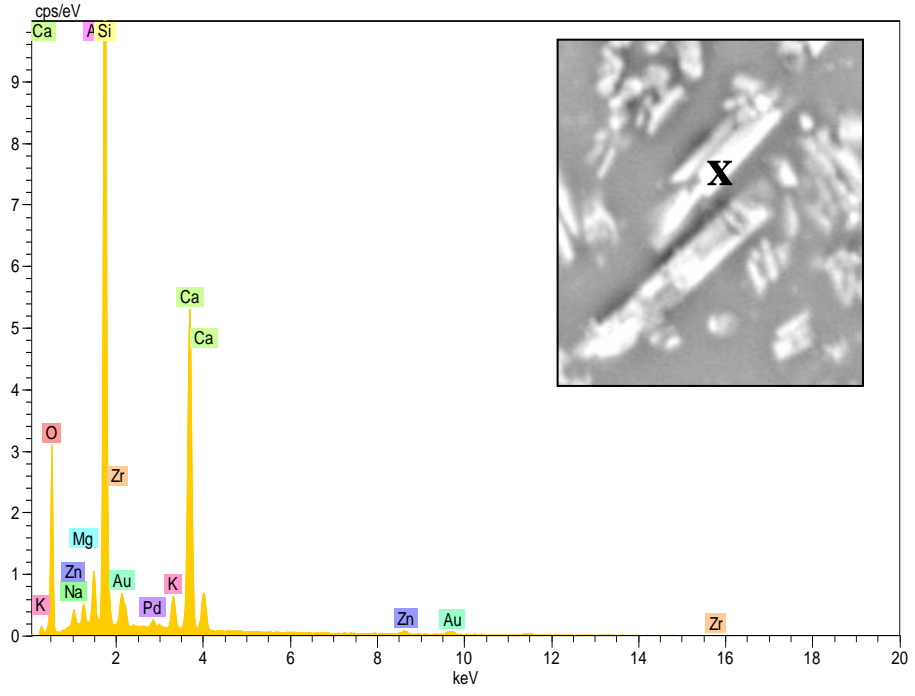
Şekil 7.20. C 5 sırnın genel mikroyapısı.



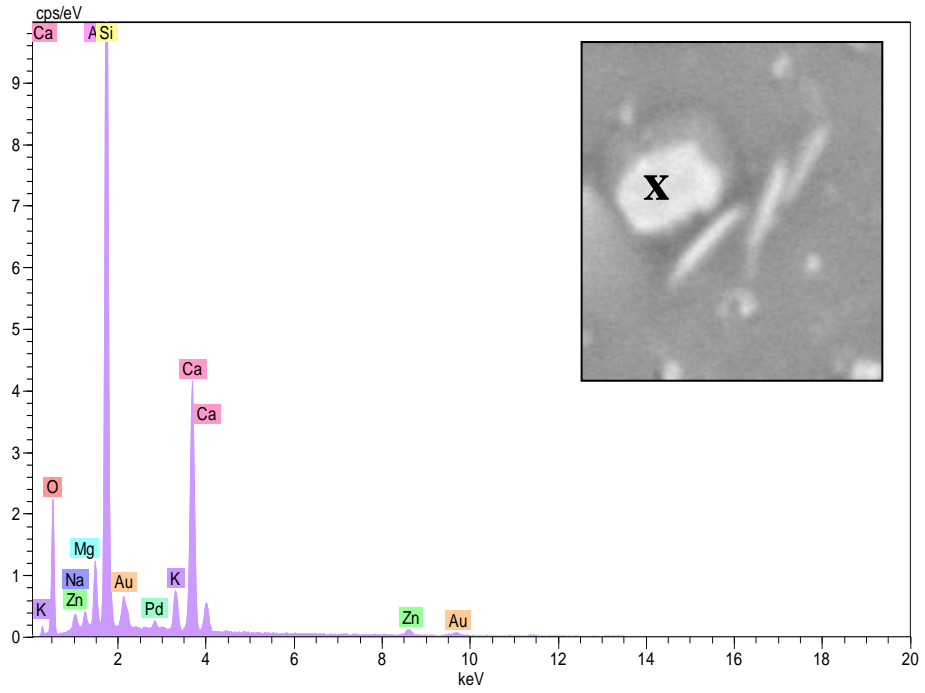
Şekil 7.21. C 5 sırnın genel mikroyapısı (yüksek büyütme).



Şekil 7.22. C 4 sırnında çubuksu kristalden alınan EDX analizi.



Şekil 7.23. C 5 sıradaki çubuksu kristalden alınan EDX analizi.



Şekil 7.24. C 5 sıradaki düzensiz şekilli kristalden alınan EDX analizi.

C serisinde geliştirilen SiO₂-CaO-MgO-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃-B₂O₃-Na₂O-K₂O cam-seramik sistemi içerisindeki en başarılı reçete C 4 olsa da renk değerleri açısından bileşimsel uyarlama gerektirmiştir. Ayrıca, bu seri firit reçetelerindeki ZnO miktarı da ZrO₂ gibi yüksektir.

Çinko oksit, zirkonya içeren opak sırlarda beyazlığı ve opaklığı artırdığından yaygın olarak tercih edilir (Taylor ve Bull 1986). ZnO, firitteki zirkon kristallenmesini kolaylaştırmakta, oldukça kararlı bir opaklık sağlamaktadır (Earl ve Clark 2000b). Duvar karosu sırları yaklaşık olarak % 95 opak firit içermekte ve firit bileşiminde çinko oksit de zirkonyum oksit gibi fazla miktarlarda kullanılmaktadır. Ancak, tıpkı zirkonya gibi ZnO da döviz üzerinden işlem gören, yüksek nakliye maliyeti olan pahalı bir oksittir ve sır üretim maliyetini artırmaktadır. Reçete çalışmalarının devamında, endüstriden gelen talep doğrultusunda, işletme koşullarına uyum sağlayabilecek, ZrO₂ ve ZnO miktarı azaltılmış firit reçeteleri geliştirilmiştir. Bu doğrultuda SiO₂-CaO-MgO-ZnO-ZrO₂-Al₂O₃-B₂O₃-Na₂O-K₂O cam-seramik sisteminde geliştirilen C 4 reçetesi esas alınıp 0,04 Al₂O₃/SiO₂ oranına sadık kalınarak CZ kodlu başlangıç firiti tasarlanmıştır. CZ firitinin bileşimi Çizelge 7.16'da gösterilmiştir. Bu firitten yola çıkılarak geliştirilen diğer firitlerin bileşimsel detayları Çizelge 7.17'de, firitlerden hazırlanan sırların işletme pişirimleri sonrasında elde edilen renk ve parlaklık değerleri Çizelge 7.18'de sunulmuştur.

Çizelge 7.16. Başlangıç CZ firitinin bileşimi

Bileşen	Miktar (% Ağırlık)
R ₂ O (Na ₂ O, K ₂ O)	5,93
RO (CaO, MgO, ZnO)	19,27
R ₂ O ₃ (B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , *Fe ₂ O ₃)	9,43
RO ₂ (SiO ₂ , ZrO ₂ , *TiO ₂)	65,37
Toplam	100,00

*: Fe₂O₃ ve TiO₂ bazı hammaddelerden gelmektedir ve miktarları göz ardı edilebilir.

Çizelge 7.17. ZrO₂ ve ZnO miktarının azaltıldığı firitlerin bileşimsel detayları (molce)

Reçete	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	Al ₂ O ₃ / *ΣR ₂ O	Al ₂ O ₃ / **ΣRO	Al ₂ O ₃ / B ₂ O ₃	CaO/ MgO	ZrO ₂	ZnO
R	0,06	1,73	0,14	3,25	2,58	x	y
CZ	0,04	0,38	0,08	0,38	2,19	x-0,032	y-0,94
CZ-A	0,04	0,28	0,08	0,28	2,19	x-0,013	y-0,94
CZ-B	0,06	0,77	0,16	0,77	2,19	x-0,013	y-0,94
CZ-C	0,06	1,22	0,13	1,22	2,24	x-0,013	y-0,24
CZ-D	0,06	1,26	0,13	1,26	2,24	x-0,010	y-0,24

*= Na₂O+ K₂O

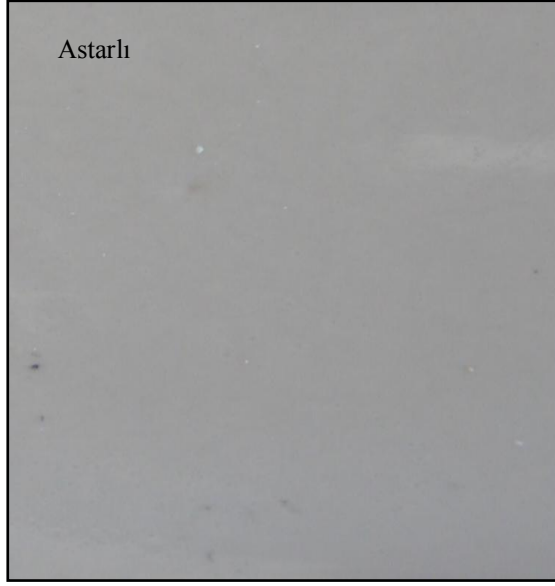
**=CaO+MgO+ZnO

Çizelge 7.18. ZrO₂ ve ZnO miktarının azaltıldığı firitlerden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri ve referans sırla kıyaslanması

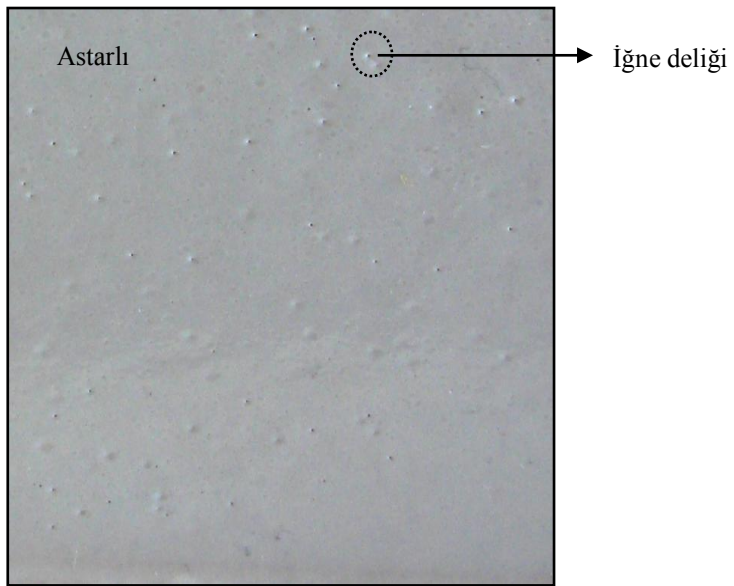
Reçete	L*	a*	b*	Parlaklık (60 °)
R	92,67	-0,12	2,06	95,0
CZ	89,46	-0,29	3,70	65,3
CZ-A	89,16	0,17	3,23	90,7
CZ-B	87,70	0,30	3,84	-
CZ-C	89,48	0,01	3,01	80,2
CZ-D	92,19	-0,34	2,05	95,0

Bileşimsel uyarlamalar sayesinde firit reçetelerindeki ZrO₂ ve ZnO miktarları sırların opaklığı, yüzey kalitesi ve parlaklığı bozulmadan düşürülmüştür. Bu oksitlerin azaltılması reçetelerin optimizasyonu ile sağlanmıştır. Firit esaslı sırların hepsi olgunlaşma sıcaklığının 1140 °C olduğu endüstriyel hızlı tek pişirim fırınında toplam 55 dak süren pişirim programına tabi tutulmuştur.

Öncelikle, referans sırdaki ZrO_2 (x mol) ve ZnO (y mol) başlangıç CZ reçetesinde x-0,032 ve y-0,094 şeklinde azaltılmıştır. CZ firinden hazırlanan sırn yüzeyi düzgün olmakla birlikte L^* ve parlaklık değeri referans sırnkine göre düşüktür (Çizelge 7.18). Bu sırn yüzey görüntüsü Şekil 7.25’de verilmiştir. ZrO_2 azaltıldığında (x-0,013 mol) ve ZnO miktarı sabit tutulduğunda, CZ-A sırnın parlaklığı artmıştır. Sırn beyazlığı değışmese de iğne deliğı hatası meydana gelmiştir (Şekil 7.26).



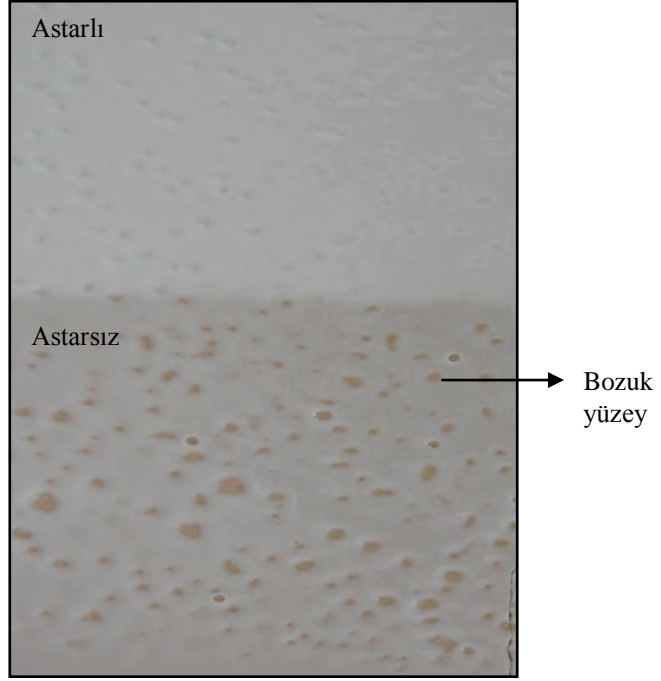
Şekil 7.25. CZ sırnın yüzey görüntüsü.



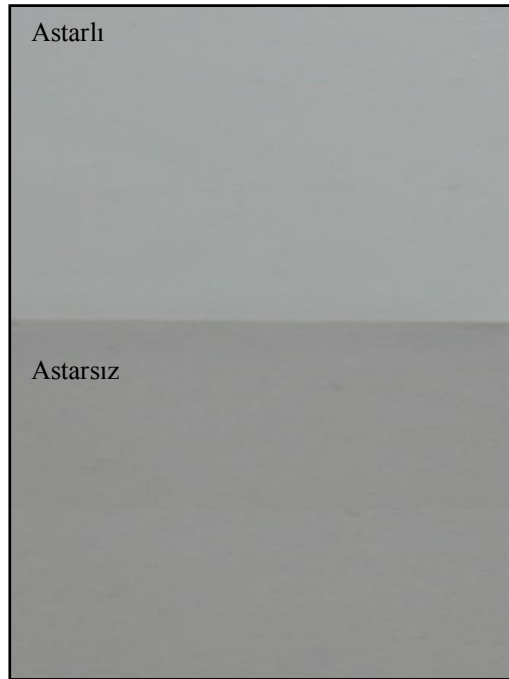
Şekil 7.26. CZ-A sırnın yüzey görüntüsü.

Söz konusu hata sırdaki küçük gaz kabarcıklarının yüzeye doğru hareketinden kaynaklanmaktadır. Küçük kraterler erimeye zaman bulamazlarsa, soğutma sonrasında iğne deliği şeklinde yüzeyde kalırlar (Levitskii ve Mazura 2005). Opak sırların parlaklığı, beyazlığı ve yüzey kalitesi açısından firit harmanındaki borik asit miktarının artırılmasının olumlu etkisi vardır. Bütün numuneler aynı koşullarda pişirildiğinden iğne deliği hatasının ortaya çıkışı sırdaki alkali oksitlerin ve B_2O_3 miktarının fazlalığına bağlı olarak sırnın erken olgunlaşmasından kaynaklanmaktadır ($Al_2O_3/*\Sigma R_2O=0,28$, $Al_2O_3/B_2O_3=0,28$). Bu hatayı gidermek için CZ-B reçetesinde Al_2O_3 miktarı artırılmıştır. Ancak, sır yüzeyi bozulmuş ve parlaklık ölçülememiştir (Şekil 7.27). Bu durum, CZ-A reçetesine kıyasla Al_2O_3 seviyesinin artırılmasına bağlı olarak sırnın yüzey geriliminin yükselmesinden kaynaklanmaktadır. Al_2O_3 cam ergirken viskoziteyi düzenler ancak yüzey gerilimini de artırarak sır yüzeyinde hatalara neden olur (Taylor ve Bull 1986; Kawamura ve ark. 2005; Sorli ve ark. 2004).

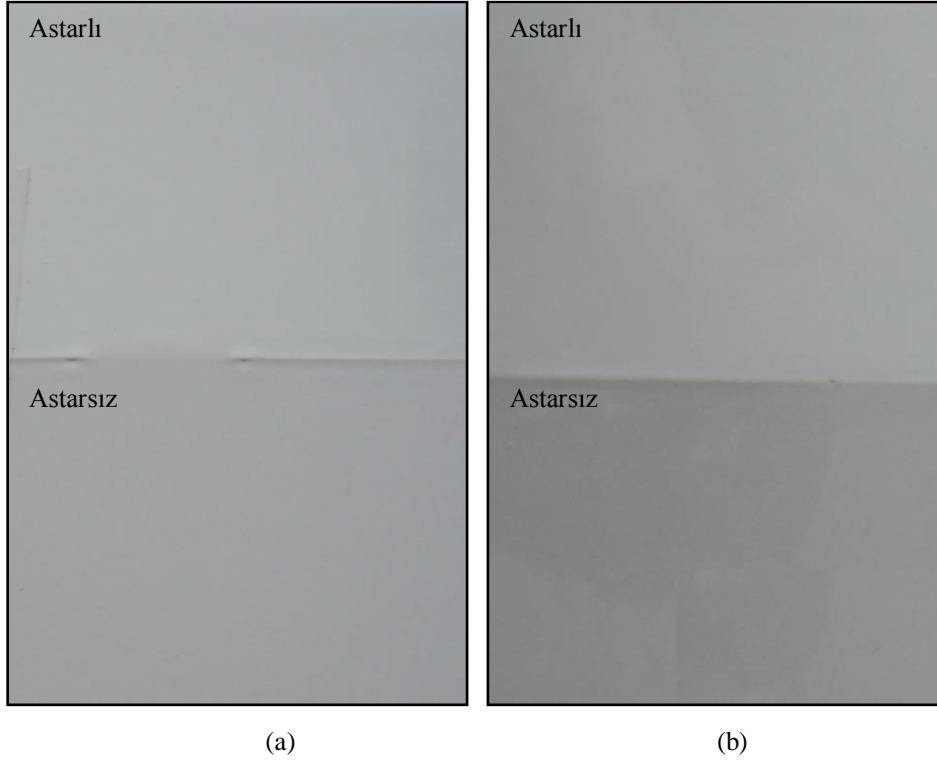
ZnO miktarı, CZ-C reçetesinde Al_2O_3/SiO_2 oranı 0,06 tutularak, y-0.24 mol azaltılmıştır. Böylesi bir değişiklik yüksek L^* ve parlaklık değerine sahip düzgün bir sır yüzeyini açığa çıkarmıştır (Şekil 7.28). Renk ve parlaklık açısından son uyarlamalar ile CZ-D sırnın elde edilmiştir. Referans ve CZ-D sırlarının yüzey görüntüleri Şekil 7.29'da sunulmuştur. ZrO_2 seviyesi, Al_2O_3/SiO_2 ve CaO/MgO oranları sabit tutularak x-0,01 mole indirilmiştir. Al_2O_3 , eriyiğin akışkanlığını kontrol eden ve sırnın yüzeye yapışma kararlılığını etkileyen bir oksittir. Al_2O_3 içeriği çok düşük olduğunda, eriyiğin yapışma kararlılığı azalır. Miktarı çok fazla ise, camsı tabakanın kimyasal dayanımı azalabilir (Kawamura ve ark. 2005). Dolayısıyla, Al_2O_3 miktarı sır bileşiminde uygun bir değerde tutulmalıdır.



Şekil 7.27. CZ-B sırımın yüzey görüntüsü.



Şekil 7.28. CZ-C sırımın yüzey görüntüsü.

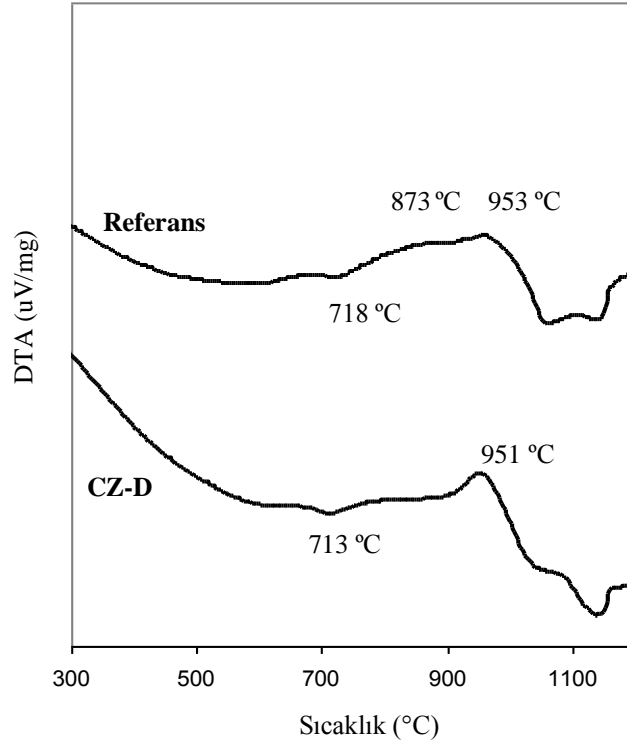


Şekil 7.29. Referans (a) ve CZ-D (b) sırlarının yüzey görünimleri.

Zirkonya içeren opak bir sırda ZnO miktarının azaltılması beyazlığı düşürür çünkü ZnO, renk gelişimine katkıda bulunur ve sır yüzeyinin kalitesini artırarak parlaklığı olumlu yönde etkiler (Earl ve Clark 2000; Taylor ve Bull 1986; Kawamura ve ark. 2005). Çinko oksidin opak sıra kazandırdığı bahsedilen iyi ve vazgeçilmez özellikler bu çalışmada B_2O_3 ve Al_2O_3 ile sağlanmıştır.

% 6-10 ZrO_2 ve % 6-10 ZnO'lu parlak opak referans duvar karosu sırasına kıyasla zirkon ve çinko oksit miktarının % 25 oranında azaltılması CZ-D firiti ile gerçekleştirilmiştir. CZ-D firiti bileşiminde % 4,5-7,5 zirkonya ve % 4,5-7,5 ZnO içermektedir. Bu firitten üretilen sır laboratuvar ve işletme pişirimleri sonucu en opak ve parlak sır olmuştur. İşletme koşullarına uyarlanan ve istenen tüm özellikleri karşılayan CZ-D firiti Kalefir A.Ş.'deki endüstriyel firit ergitme fırınında da üretilmiştir.

Referans ve CZ-D fritinin endüstriyel boyutta üretimi sonrası belirlenen cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve egzotermik pik sıcaklığı Şekil 7.30'da gösterilmiştir. CZ-D ve referans fritin T_g değerleri sırasıyla 713 ve 718 °C olarak ölçülmüştür. Referans frit 873 ve 953 °C'lerde iki geniş ve belirgin olmayan egzotermik pik sergilerken CZ-D, 951 °C'de keskin bir egzotermik pik vermiştir. Her iki frit de cam geçiş sıcaklığı açısından benzer özellik gösterebilir de, bileşimsel uyarlamalara bağlı olarak farklı kristalizasyon pik şiddetlerine sahiptirler.



Şekil 7.30. Endüstriyel koşullarda üretilen referans ve CZ-D fritlerinin DTA eğrileri.

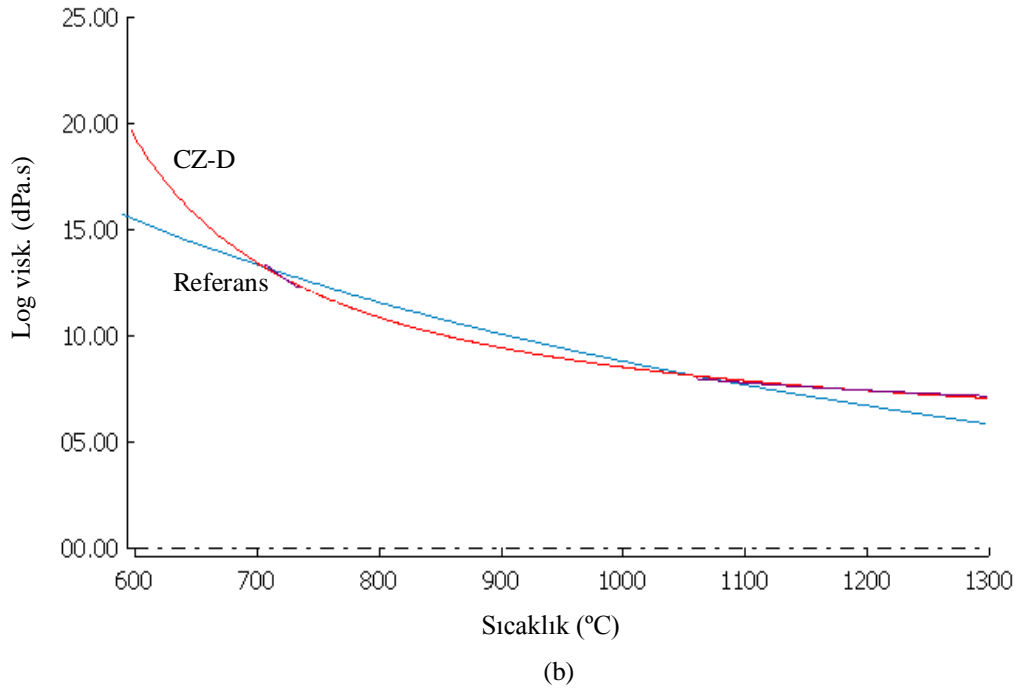
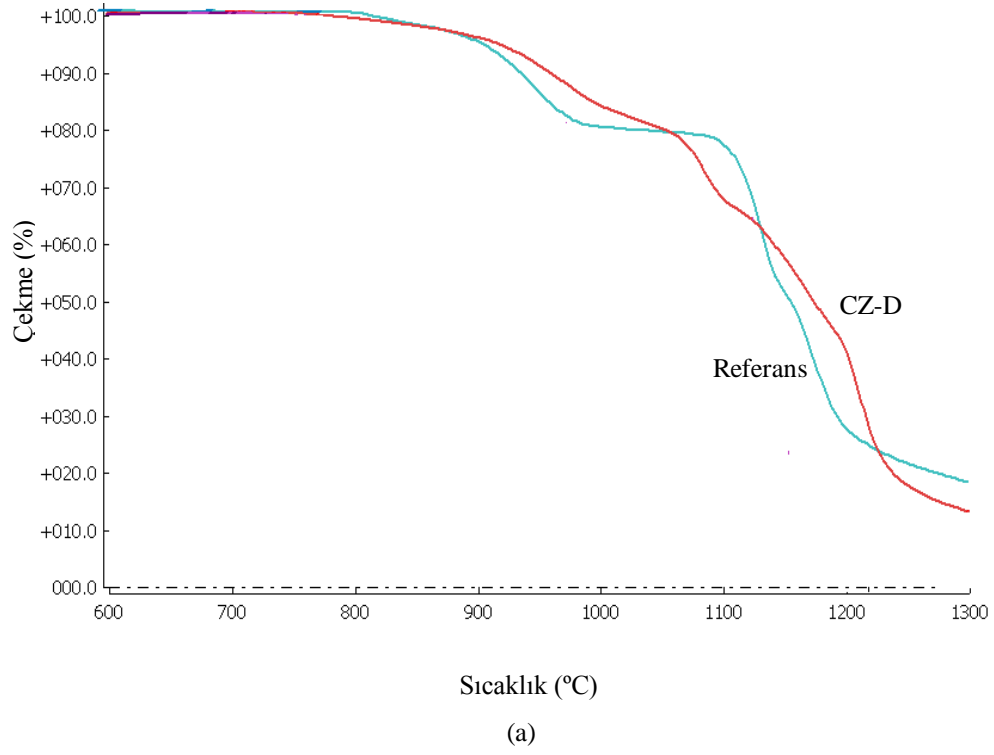
Endüstriyel olarak üretilen referans ve CZ-D fritlerinin ısı mikroskobu analiz sonuçları Çizelge 7.19'da çekme ve viskozite eğrileri ise Şekil 7.31'de gösterilmiştir. Her ikisinin de sinterleme, sıcaklığı 855 °C'dir. Genel olarak fritlerin ısıl davranışları birbirleriyle benzerdir. Azalan Al_2O_3 miktarına bağlı olarak CZ-D fritinin viskozitesi de referansa göre daha düşüktür.

Çizelge 7.19. Referans ve CZ-D firitlerinin ısı mikroskobu analizi sonuçları

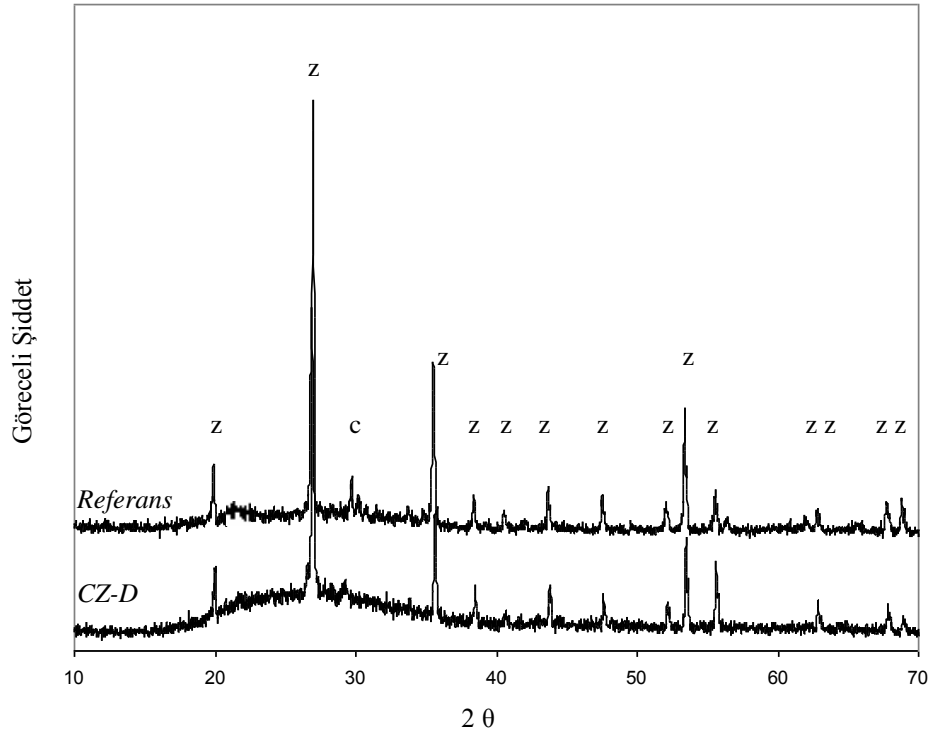
Sıcaklık (°C)	Referans	CZ-D
Sinterleme	855	855
Yumuşama	1056	1047
Küre	1140	1135
Yarı küre	1170	1190
Erime	1184	1210

Al_2O_3 belirli miktarlarda ilave edildiğinde cam eriyiğinin akışkanlığını kontrol eden, viskoziteyi artıran ve dolayısıyla, sırnın çabuk kristallenme eğilimini azaltan çok değerli bir bileşendir (Sorli ve ark. 2004; Kawamura ve ark. 2005). Alüminanın tersine, alkali oksitler (Na_2O , K_2O , vb.) ve B_2O_3 sırnın akışkanlığını artırır. CZ-D firiti ile referans firit Al_2O_3 ve SiO_2 miktarı düzenlenerek aynı Al_2O_3/SiO_2 oranına (0,06) sahip olsalar da, CZ-D'deki düşük Al_2O_3 miktarı ve Al_2O_3/B_2O_3 oranı (1,26) endüstriyel pişirim sonrasında zirkonun kristal pik şiddetinin yükselmesine yol açmıştır (Şekil 7.32).

B_2O_3 miktarına bağlı olarak ortaya çıkan BO_3 köşeli grupları sürekli bir uzaysal kafes oluşturur (Djambazov ve Damgalie 2005). Ayrıca, CZ-D sırnın $Al_2O_3/alkali$ oranı referanstan düşüktür. Bu orandaki düşüş de sır viskozitesini azaltır (Earl ve Clark 2000). CZ-D sırnın Al_2O_3 içeriğinin düşük, B_2O_3 içeriğinin yüksek olması nedeniyle hızlı tek pişirim sonrasında daha iyi bir zirkon kristallenmesine sahiptir.

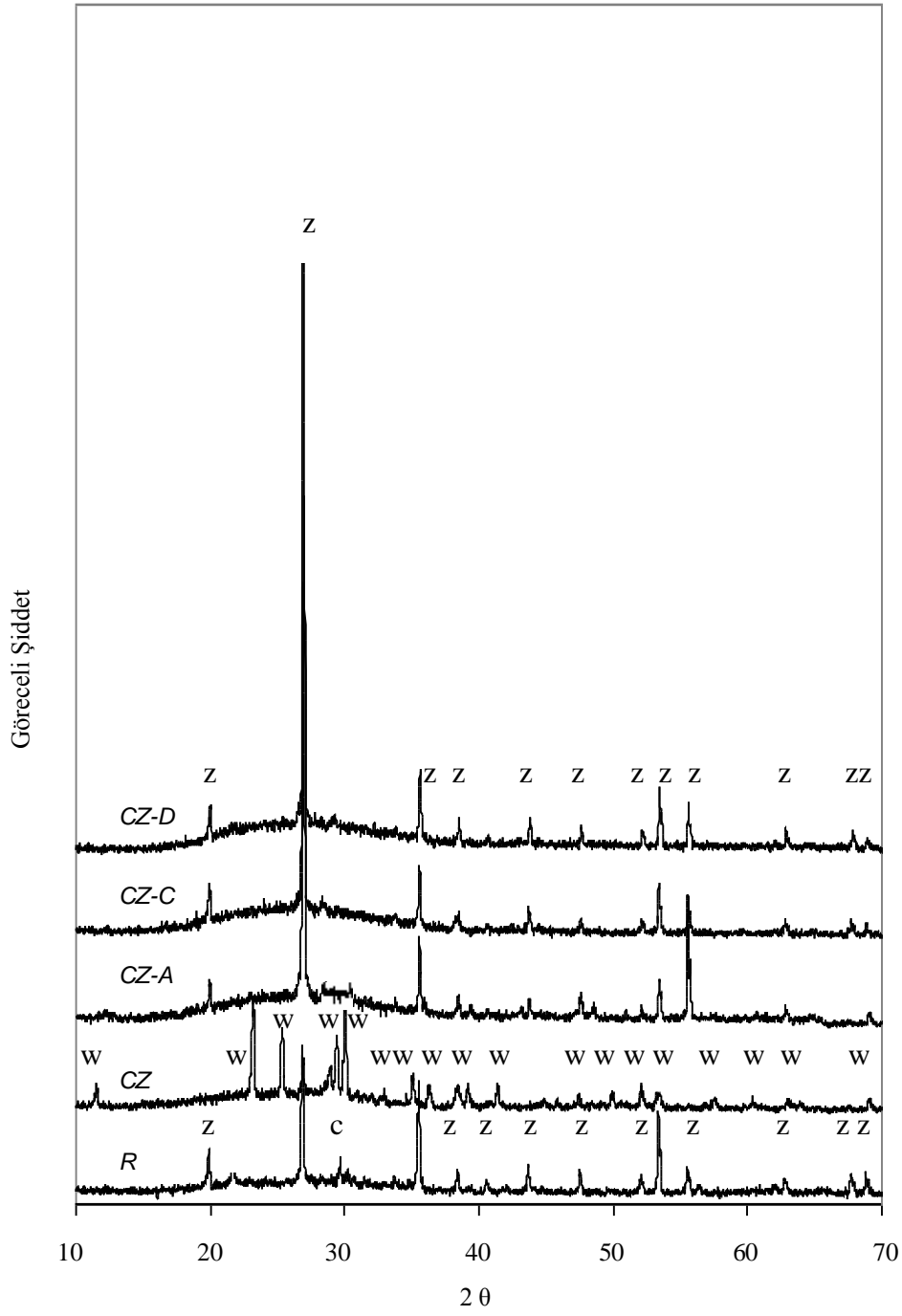


Şekil 7.31. Referans ve CZ-D firinin çekme (a) ve viskozite (b) eğrileri.



Şekil 7.32. Referans ve CZ-D sırlarının endüstriyel hızlı tek pişirim sonrası XRD desenleri (z: zirkon ve c: kalsiyum alüminyum silikat).

Referans sırn opaklığı kalsiyum alüminyum silikat ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$) ve zirkon (ZrSiO_4) kristallenmesi ile sağlanmaktadır (Şekil 7.32). Düşük ZrO_2 ve ZnO içeren CZ-D sırında firit bileşiminde yapılan uyarlamaların bir sonucu olarak yalnızca zirkon kristallenmesi meydana gelmiştir. CZ-D haricinde çalışılan diğer firitler laboratuvar koşullarında üretilmiş ve sonrasında bu firitlerden hazırlanan sırlar Kaleseramik A.Ş.'deki endüstriyel fırınlarda duvar karosu rejimine göre pişirilmiştir. Şekil 7.33 çalışılan bu sırların XRD desenlerini ve ZrO_2 ile ZnO 'nun firit reçetelerindeki azalışının etkilerini göstermektedir. XRD analizi sonuçlarına göre CZ sırında sadece vollastonit (CaSiO_3) kristallenmesi vardır. CZ-A sırn referansla benzer biçimde kalsiyum alüminyum silikat ve zirkon kristallerine sahiptir. Ancak, firitlerin ZrO_2 ve ZnO içerikleri düşmeye başladığında opaklığa katkıda bulunan tek faz yalnızca zirkon olmaktadır. CZ-A sırnındaki zirkonun pik şiddeti fazla miktardaki B_2O_3 içeriğine bağlı olarak yükselmiştir. Bor oksit seviyesindeki artış viskoziteyi düşürerek zirkon oluşumunu kolaylaştırmaktadır. ZrO_2 ve ZnO azaltılırken, B_2O_3 optimize edilmiştir.



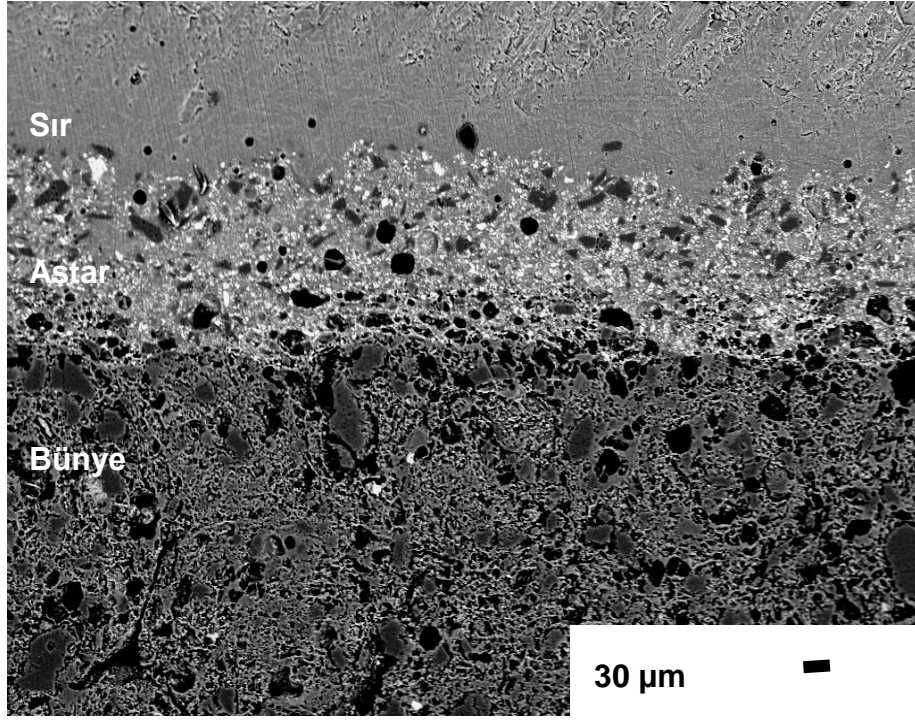
Şekil 7.33. ZrO_2 ve ZnO miktarlarının azaltılması için geliştirilen bazı sırların endüstriyel pişirim sonrasında XRD desenleri (c: kalsiyum alüminyum silikat, w: vollastonit ve z: zirkon).

Zirkon ya da zirkonyum oksidin oluşması fritteki $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ oranına bağlıdır. Yüksek miktarlardaki SiO_2 ve Al_2O_3 zirkonlu sırlarda opaklığa katkı sağlar ama aynı zamanda sırnın viskozitesini de artırır. SiO_2 seviyesinin 2,5-3,5 mol ve moleküler $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 10/1 olduğu durumlarda genellikle oldukça iyi zirkon opak sırları elde edilir (Taylor ve Bull 1986). Yüksek silika içerikli sırlarda zirkon oluşumu yaygınken, düşük silikalı sırlarda zirkonyum oksit oluşumu yönünde bir eğilim vardır (Jacobs 1954; Sehlke ve Tauber 1969).

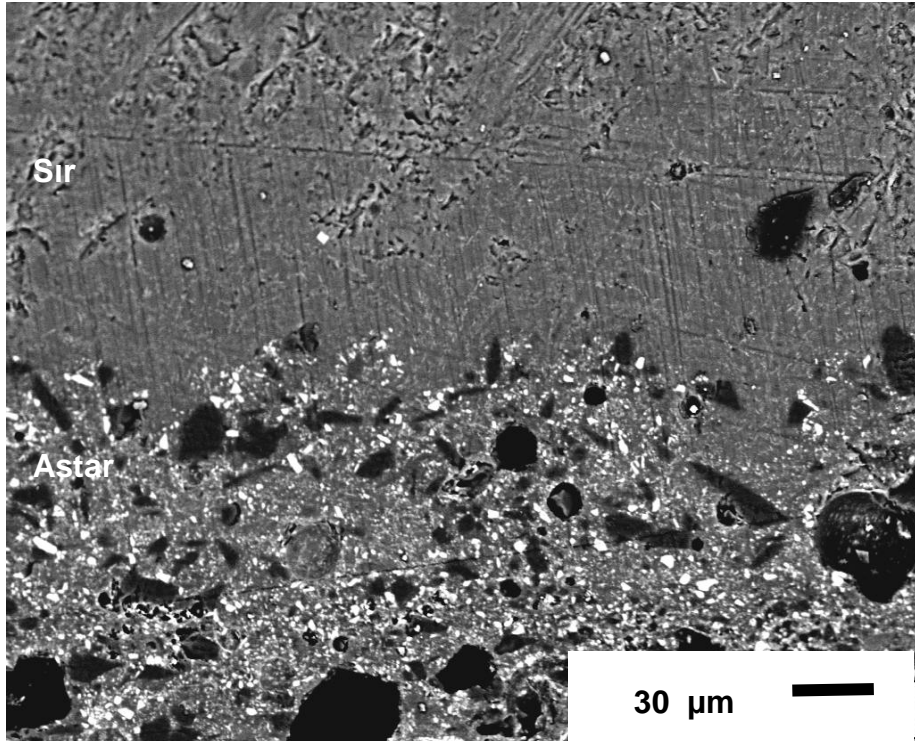
Sır özellikleri mikroyapıya bağlıdır ve bunları mikroyapı ile ilişkilendirebilmek için sırnı karakterize etmek gerekir. Kristalleşen malzemelerde düşük porozite elde etmek için sinterleme büyük oranda kristalleşme öncesi tamamlanmalıdır (Torres ve ark. 2006).

Şekil 7.34 ve 7.35 CZ-D ve referans sırnın parlatılmış kesitlerine ait SEM mikroyapılarını göstermektedir. Her iki sır da benzer mikroyapıya sahiptir. Camsı fazda oluşan iğnemsî kristaller ve detaylı karakterizasyon Şekil 7.36 ve 7.37’de verilmiştir. CZ-D sırnındaki çubuksu kristaller zirkona aittir. Bu kristaller genel olarak camsı faz içine dağılmıştır ve yaklaşık 2 μm ya da daha küçük boyuttadır. Zirkon kristalleri sır yüzeyi boyunca sıralanma eğilimindedirler ve boylarının uzaması opaklığın azalmasına neden olmaktadır (Castilone ve ark. 1999).

CZ-D sırnın yüzeyindeki çubuksu ve düzensiz şekilli kristallere yapılan EDX analizleri Şekil 7.38’de sunulmuştur. Analiz sonuçlarına göre bu kristaller zirkona aittir. CZ-D sırnın kesitinden alınan EDX sonuçları ise Şekil 7.39 ve Şekil 7.40’dadır. Referans sırda işaretli kristalden ve camsı fazdan alınan EDX nokta analizi sonuçları ise Şekil 7.41’de görülmektedir.

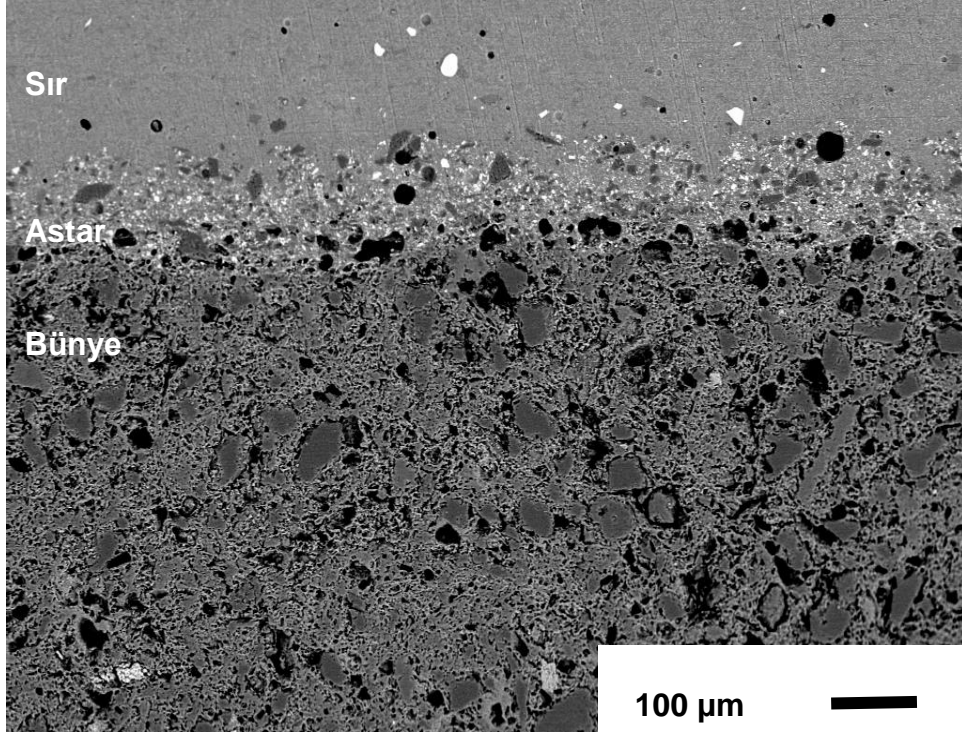


(a)

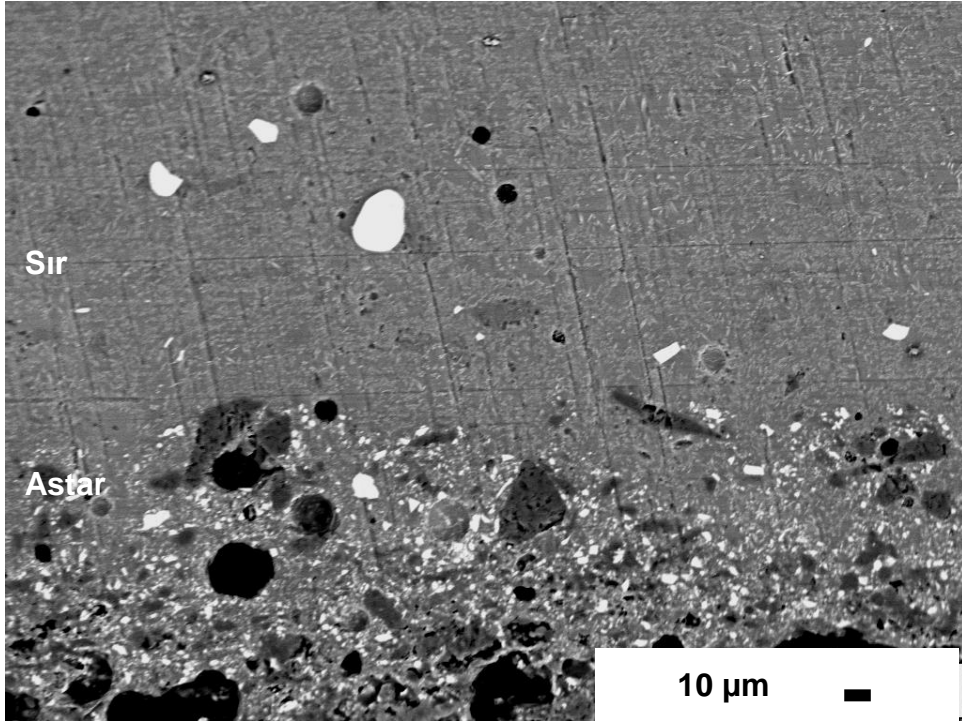


(b)

Şekil 7.34. CZ-D sırnın, astarın ve bünyenin farklı büyütmelelerdeki kesit görüntüleri.

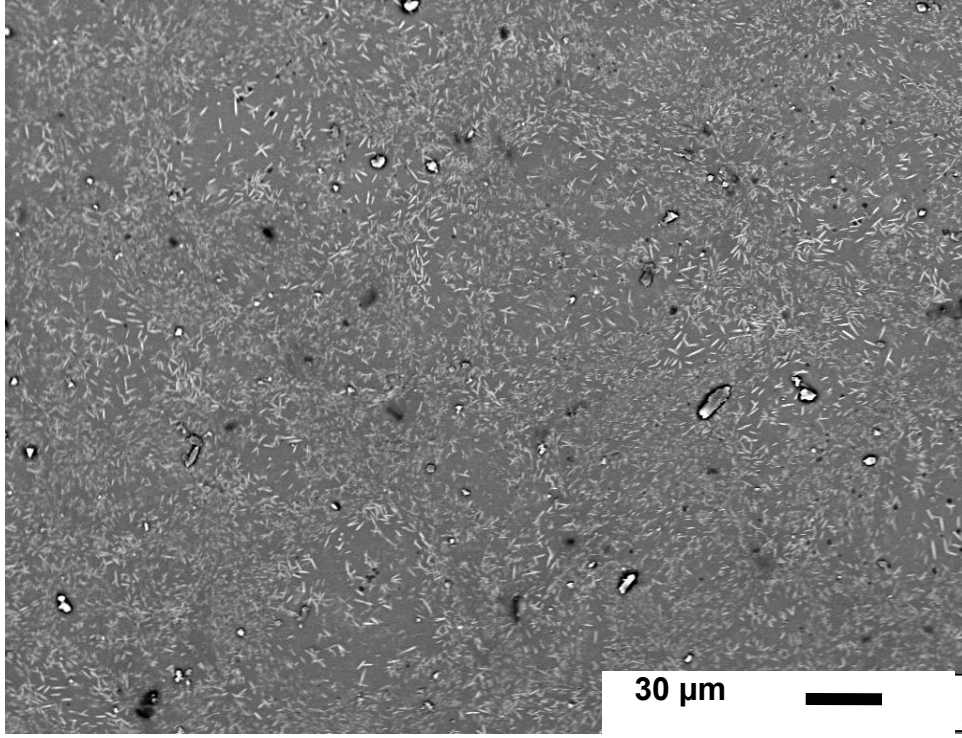


(a)

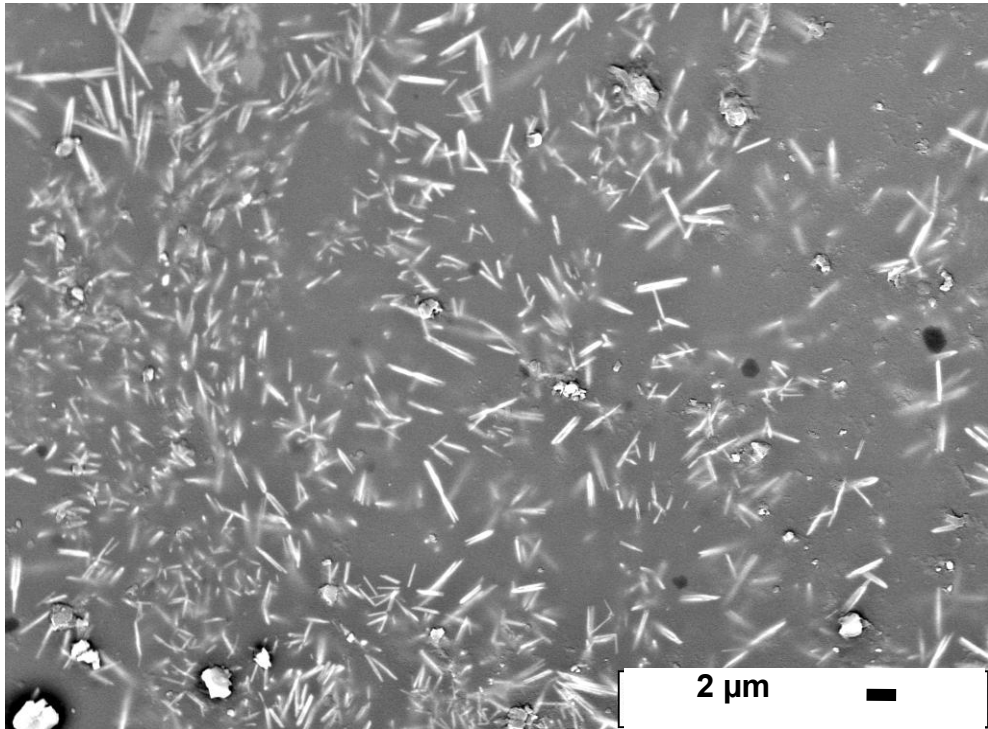


(b)

Şekil 7.35. Referans sırın, astarın ve bünyenin farklı büyütmelelerdeki kesit görüntüleri.

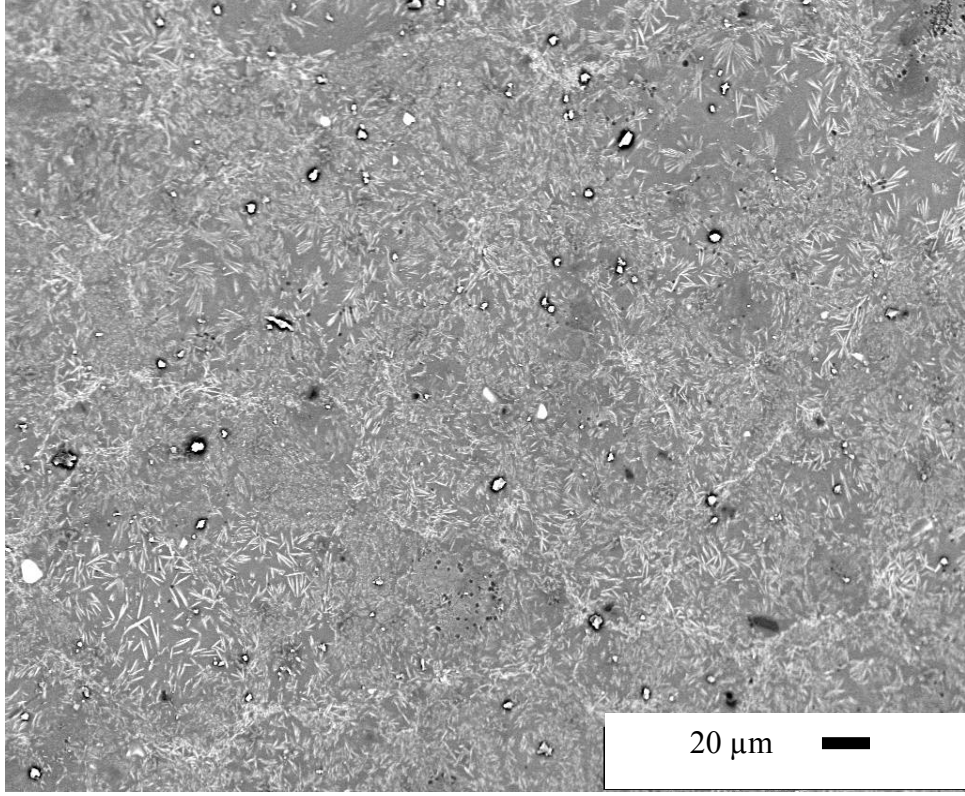


(a)

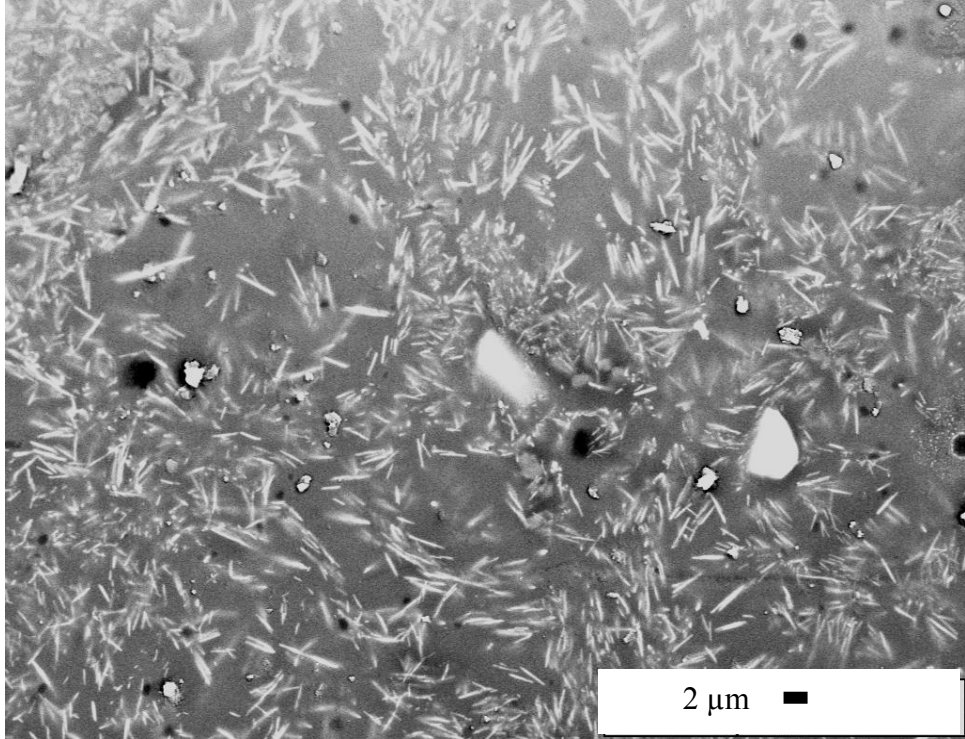


(b)

Şekil 7.36. CZ-D sır yüzeyindeki zirkon kristallenmesine (a) ve morfolojisine (b) ait mikroyapı görüntüleri.

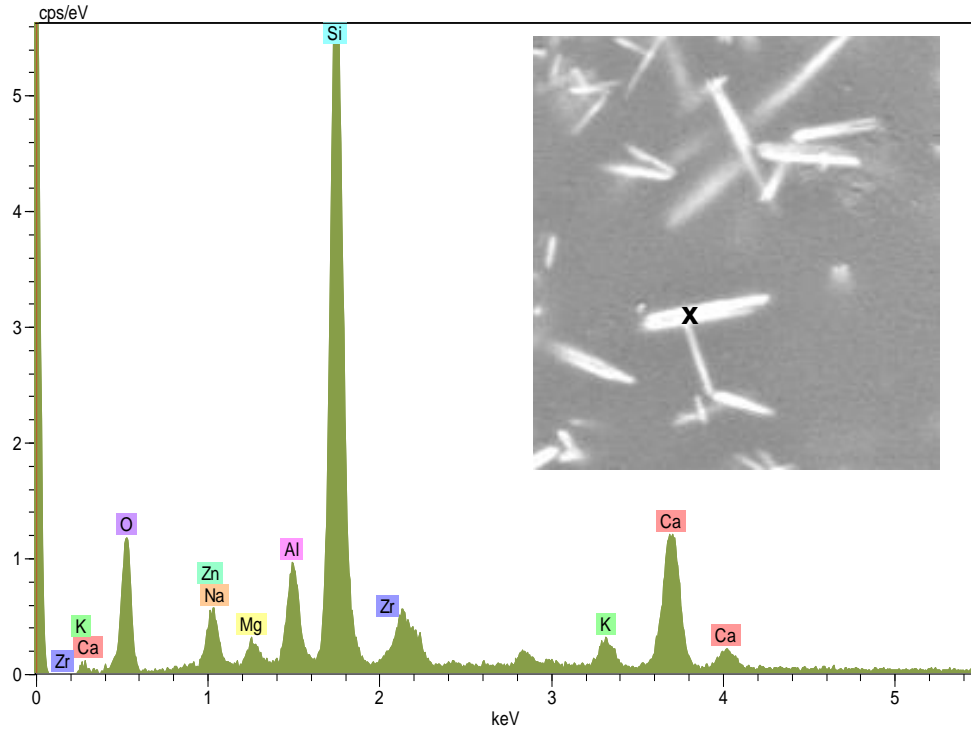


(a)

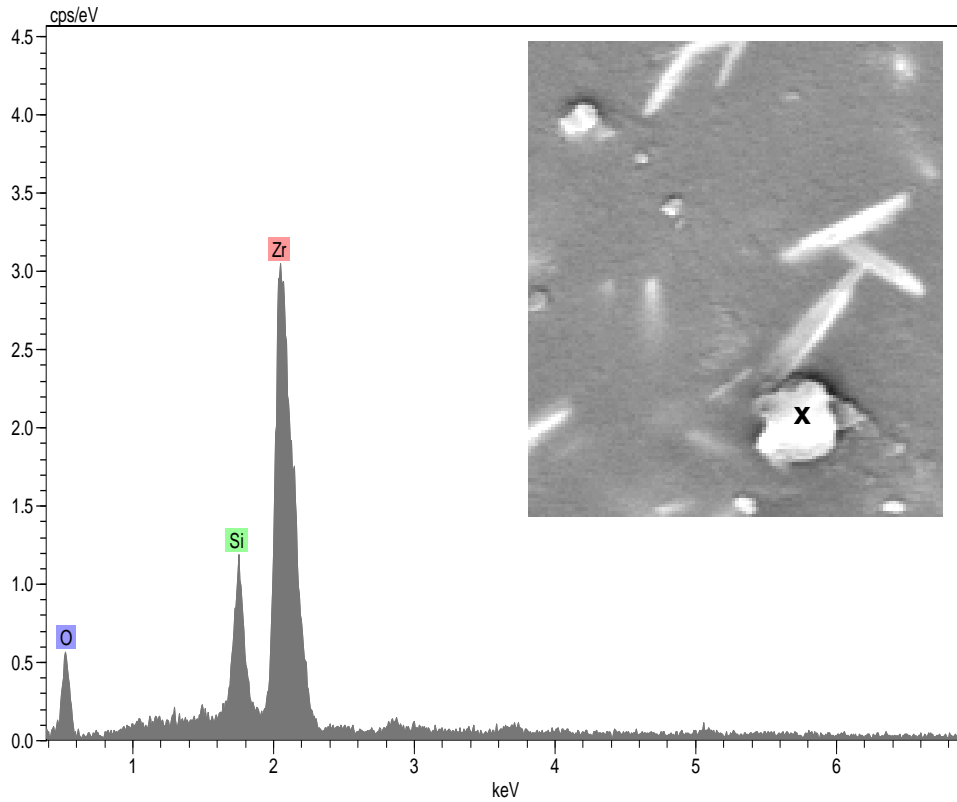


(b)

Şekil 7.37. Referans sırt yüzeyindeki kristallere (a) ve morfolojilerine (b) ait mikroyapı görüntüleri.

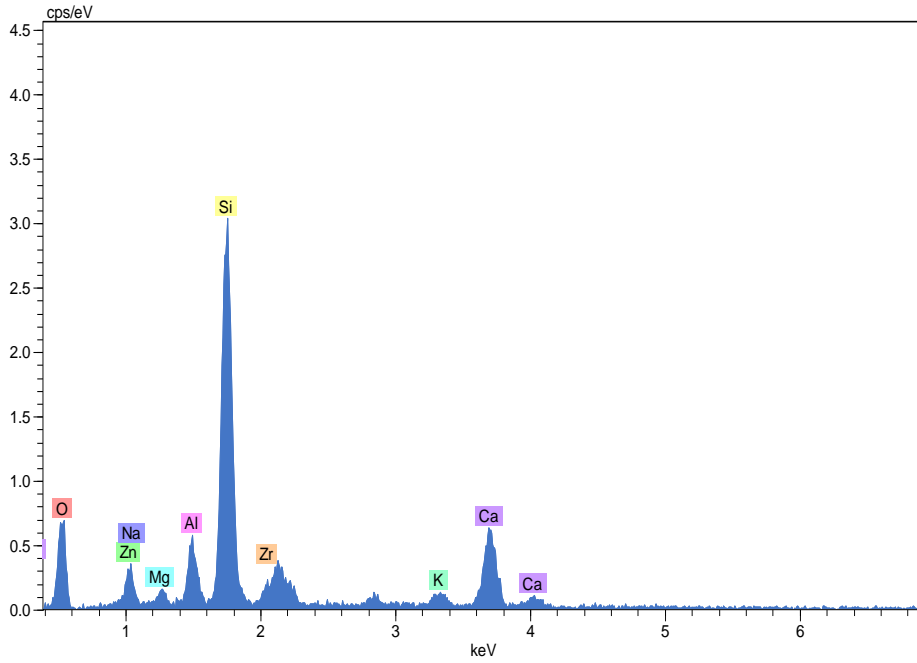
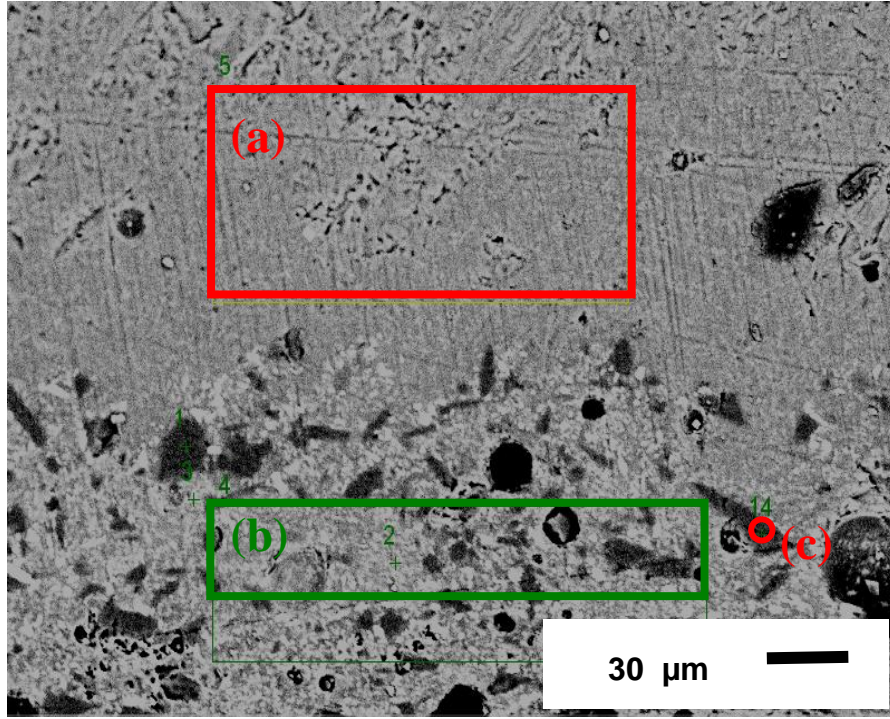


(a)



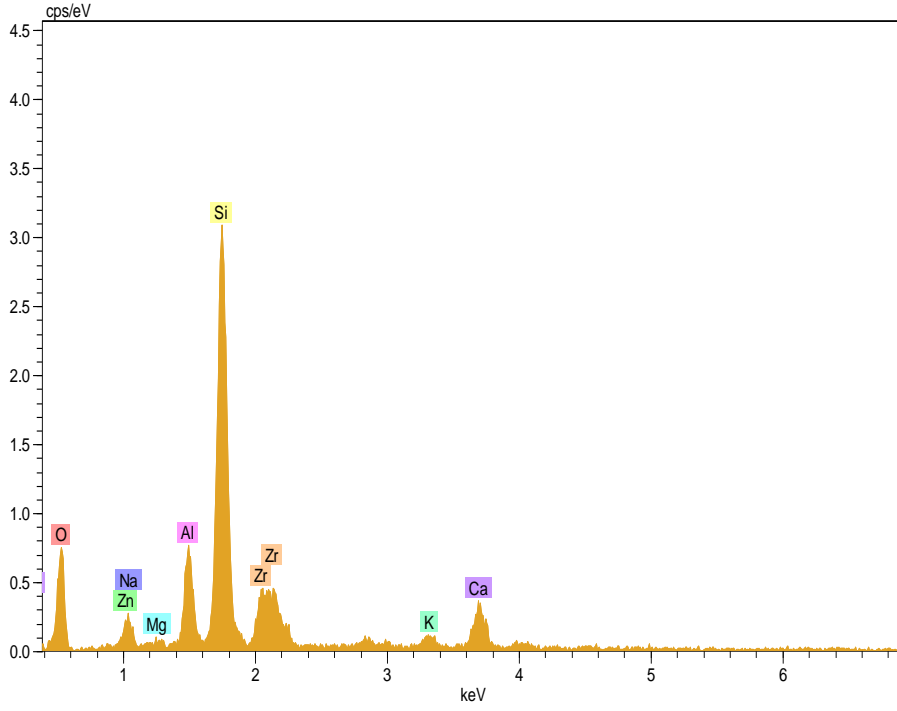
(b)

Şekil 7.38. CZ-D sırdaki çubuksu (a) ve düzensiz (b) şekilli kristallere yapılan EDX analizleri.

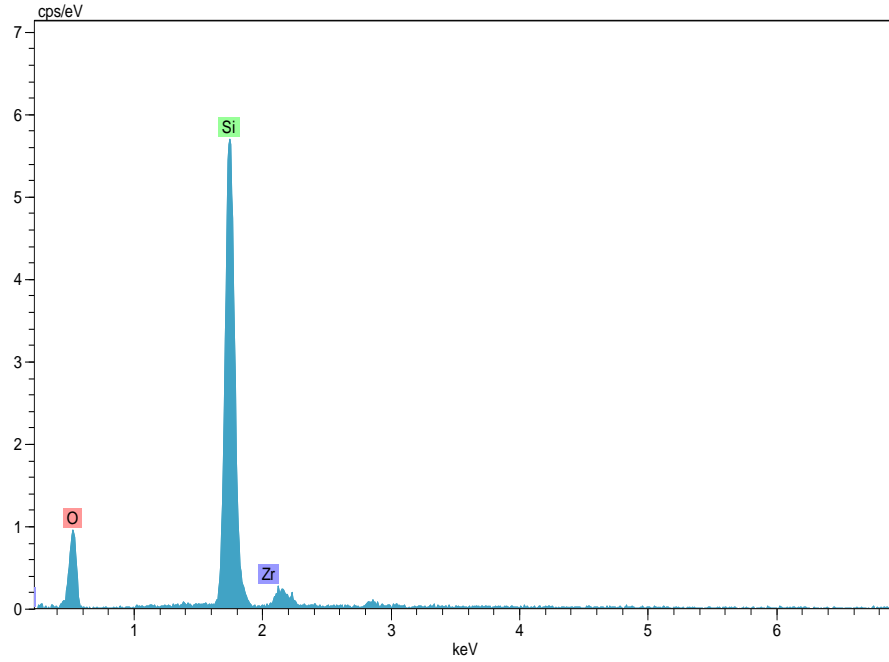


(a)

Şekil 7.39. CZ-D sınırın kesitinden alınan EDX sonuçları sınır genel analizi (a), astarın genel analizi (b), astardaki koyu gri renkli düzensiz şekilden alınan noktasal analiz (c).

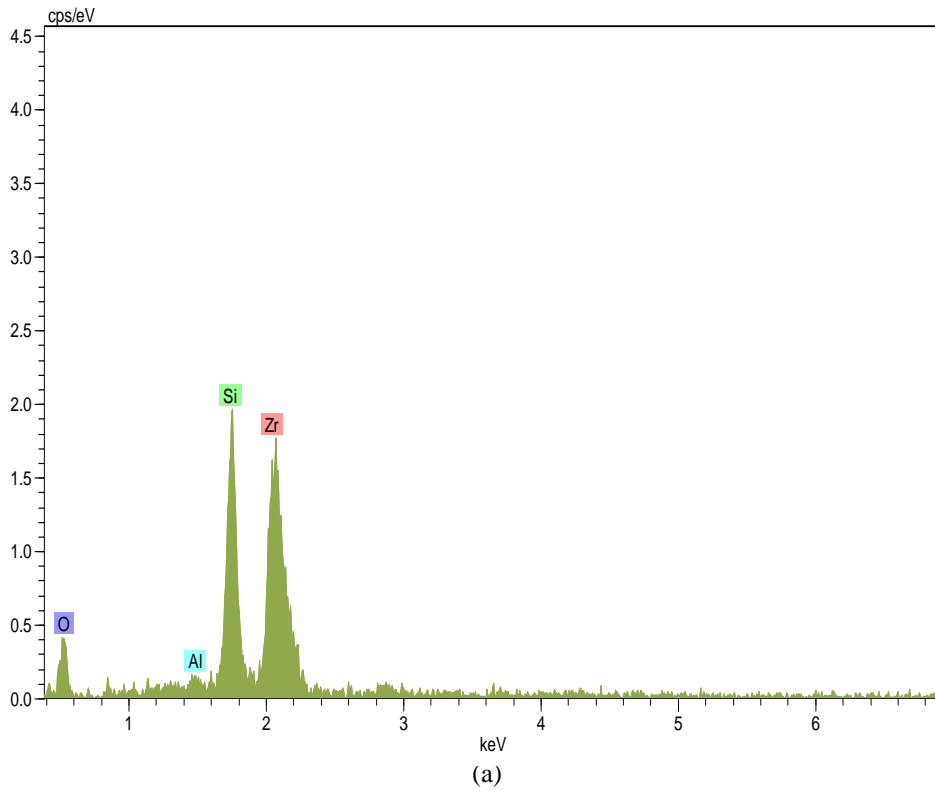
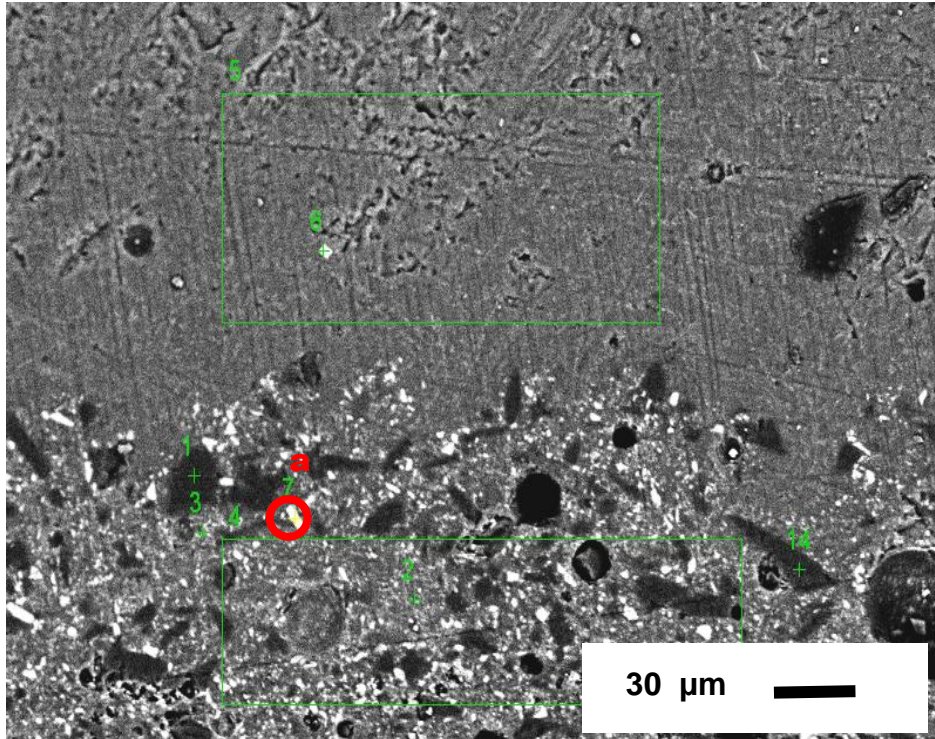


(b)

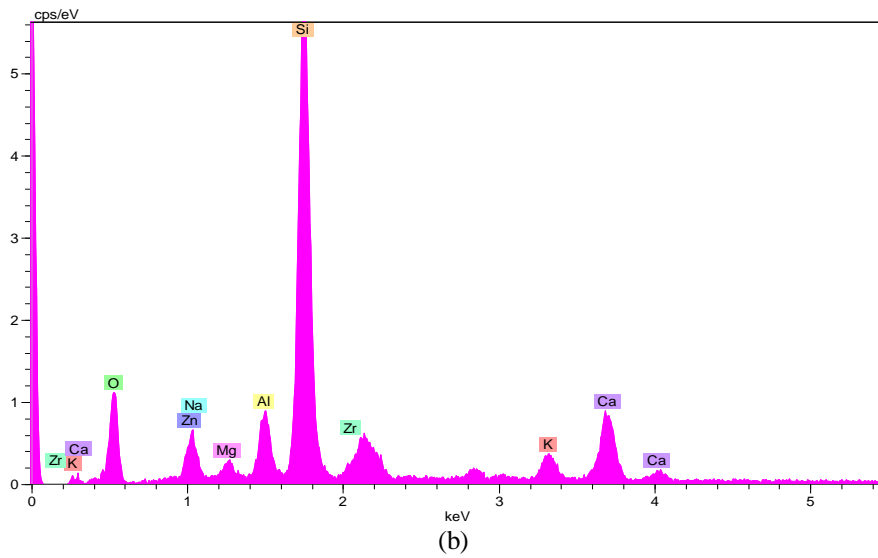
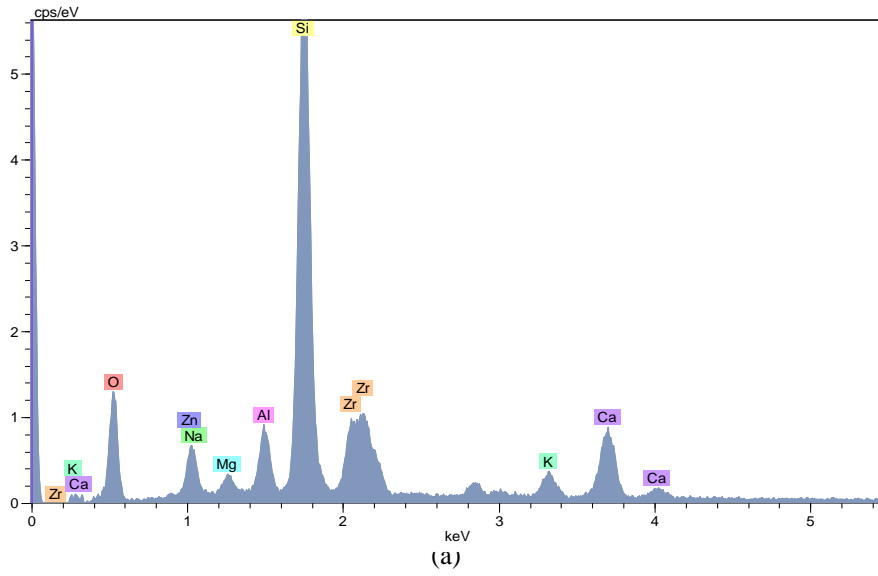
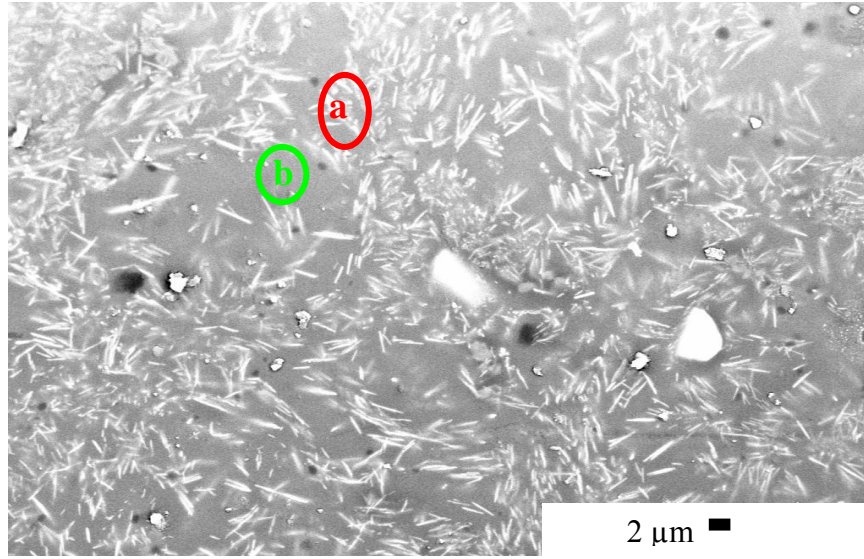


(c)

Şekil 7.39 (devam). CZ-D sınırın kesitinden alınan EDX sonuçları (a) sınırın genel analizi, (b) astarın genel analizi, (c) astardaki koyu gri renkli düzensiz şekillerden alınan noktasal analiz.



Şekil 7.40. CZ-D sınırının astarındaki işaretli noktadan (a) alınan EDX analizi.

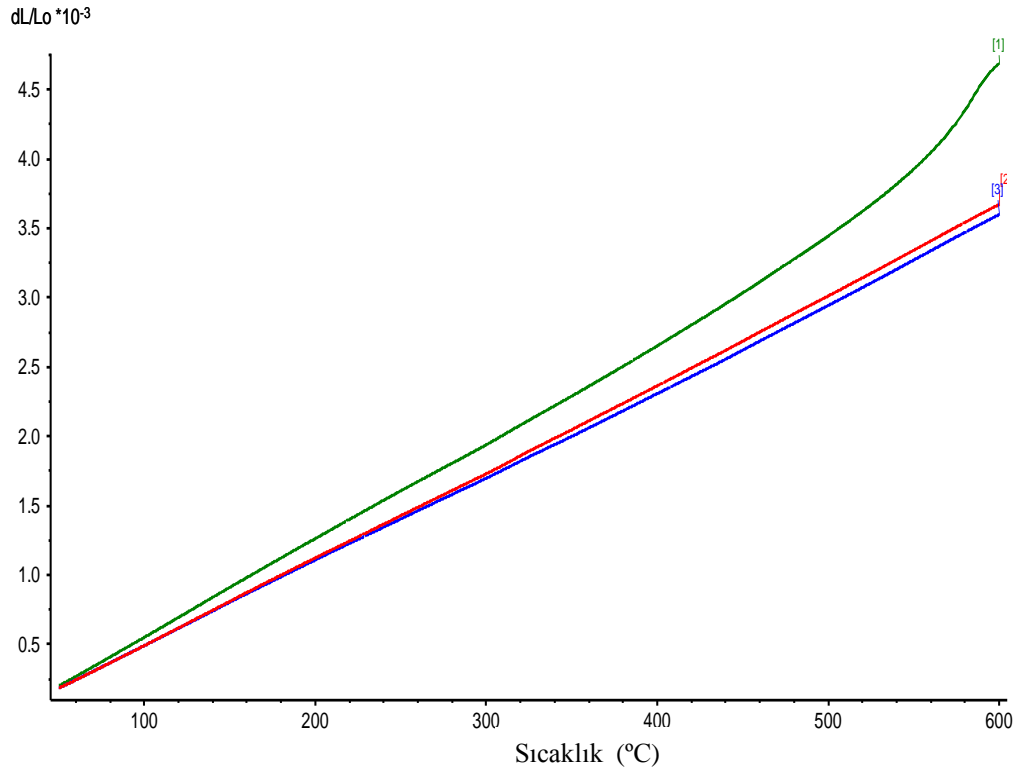


Şekil 7.41. Referans sırda işaretli kristalden (a) ve camsı fazdan (b) alınan EDX nokta analizi.

Referans ve CZ-D sırlarının 400 °C'deki ısısal genleşme katsayıları Çizelge 7.20'de, eğrileri ise Şekil 7.42'de verilmiştir. Sırların uygulandıkları duvar karosu bünyesinin ve astarının 400 °C'deki ısısal genleşme katsayıları sırasıyla $69,7 \times 10^{-7}$ ve $67,1 \times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$ 'dir.

Çizelge 7.20. Referans ve CZ-D sırlarının ısısal genleşme katsayıları

Sır	Isısal Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$)
R	60,5
CZ-D	61,9



Şekil 7.42. Duvar karosu bünyesi (1), CZ-D (2) ve referans (3) sırlarının ısısal genleşme katsayıları.

Yeni geliştirilen CZ-D sırnın bazı özellikleri standart testlerce belirlenmiştir (Türk Standartları, TS EN ISO 10545) (Çizelge 7.21). CZ-D sırnı otoklav testinde referans sırla benzer özellikler göstermiştir. Harkort testinde, beş numune kullanılmış ve 105-110 °C olan referans test sıcaklığında herhangi bir çatlama gözlenmemiştir.

Sonuçta, her biri oldukça pahalı girdiler olan zirkon ve çinko oksit firit reçetesinde referans parlak opak firitinkine kıyasla % 25 oranında azaltılmıştır ve CZ-D kodlu bu firit endüstriyel ölçekte üretilmiştir. Söz konusu bileşenlerin miktarlarındaki azalma firitin diğer oksitlerinin oranlarının uyarlanması ile sağlanmıştır ve opaklığa katkı sağlaması için hiç bir çekirdeklendirici kullanılmamıştır.

Düşük ZrO_2 ve ZnO içeren CZ-D firitinden üretilen sır endüstriyel hızlı tek pişirim koşullarına uyum göstermiştir. Son ürünün renk, parlaklık, opaklık ve yüzey dokusu özellikleri oldukça iyidir. Ayrıca, CZ-D, duvar karosu sırnı için gerekli olan tüm referans testlerden başarı ile geçmiştir. Al_2O_3/SiO_2 ve SiO_2/B_2O_3 oranları ZrO_2 ve ZnO miktarlarının düşürülmesinde oldukça etkindir. Yeni geliştirilen CZ-D firitinin üretim maliyeti % 10 oranında azaltmıştır.

Çizelge 7.21. CZ-D sınıfının TS EN ISO 10545'e göre belirlenen bazı özellikleri

TEST	CZ-D SIRI	
	SONUÇ	AÇIKLAMA
Isıl Şok Dayanımı	Hasarsız	Sır çatlaması gözlenmemiştir
Sırın Çatlama Dayanımı	Hasarsız	Sır çatlaması gözlenmemiştir
Kimyasallara Dayanım 1. Ev Kimyasalları 2. Yüzme Havuzu Tuzları	GA GA	Gözle muayenede görülebilir değişiklik yok, HB kurşun kalem deneyi ve ıslak temizleme sonucu silindi
Asit ve Alkaliler 1. Düşük Konsantrasyonlar (L) 2. Yüksek Konsantrasyonlar (H)	GLA GHA	Gözle muayenede görülebilir değişiklik yok, HB kurşun kalem deneyi ve ıslak temizleme sonucu silindi
Lekelenme Dayanımı 1. Yeşil Leke 2. Zeytinyağı 3. İyot Çözeltisi	Sınıf 5	Suyla yıkamada leke çıktı
Çizilme Sertliği	3	Mohs sertlik derecesi

8. ZİRKONSUZ CAM-SERAMİK SİSTEMLERİYLE İLGİLİ SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Zirkon ve çinko oksit frit reçetelerinde başarılı bir şekilde azaltıldıktan sonra, zirkonun tamamen giderilmesine yönelik çalışmalara geçilmiştir. Bu doğrultuda D ve E olarak adlandırılan iki farklı seri içerisinde çeşitli cam seramik sistemleri tasarlanmış ve reçete uyarlamaları yapılmıştır. Bu amaçla geliştirilen ilk seri D serisidir.

8.1. D Serisi

8.1.1. SiO₂-CaO-MgO-ZnO-BaO-Al₂O₃- B₂O₃-K₂O Sistemi

Firitedeki zirkonun giderilmesi için gerçekleştirilen reçete uyarlama çalışmalarında D serisi içinde geliştirilen ilk sistem SiO₂-CaO-MgO-ZnO-BaO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O'dur. Başlangıç D 1 fritinin bileşimi Çizelge 8.1'de, geliştirilen reçetelerin bileşimsel detayları Çizelge 8.2'de sunulmuştur. SiO₂-CaO-MgO-ZnO-BaO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O sistemi fritlerinden hazırlanan sırların işletme ortamında, tepe sıcaklığı 1140 °C olan hızlı tek pişirim fırınında duvar karosu rejimine göre toplam 55 dak pişirilmesi sonucu elde edilen L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri Çizelge 8.3'de verilmiştir.

Çizelge 8.1. Başlangıç D 1 fritinin bileşimi

Bileşen	Miktar (% Ağırlık)
R ₂ O (K ₂ O)	3,23
RO (CaO, MgO, ZnO, BaO)	31,02
R ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ , *Fe ₂ O ₃)	5,71
RO ₂ (SiO ₂ , *TiO ₂)	60,04
Toplam	100,00

*: Fe₂O₃ ve TiO₂ bazı hammaddelerden gelmektedir ve miktarları göz ardı edilebilir.

Çizelge 8.2. SiO₂-CaO-MgO-ZnO-BaO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O sistemi fritlerinin bileşimsel detayları (molce)

Reçete	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Al ₂ O ₃ /*R ₂ O	Al ₂ O ₃ **ΣRO	Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃	CaO/MgO
D 1	0,04	0,78	0,09	0,33	2,2
D 2	0,04	0,78	0,08	0,33	2,2
D 3	0,04	0,78	0,07	0,33	2,2
D 4	0,04	0,78	0,06	0,33	2,2
D 5	0,04	0,78	0,05	0,33	2,2

*= K₂O

**=CaO+MgO+ZnO+BaO

Çizelge 8.3. SiO₂-CaO-MgO-ZnO-BaO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O sistemi fritlerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri ve referans sırla karşılaştırılması

Reçete	L*	a*	b*	Parlaklık (60 °)
R	91,13	-0,10	2,01	94,2
D 4	91,59	-1,01	1,33	44,1
D 5	93,11	-0,82	1,75	28,7

Bileşimsel uyarlamalara bağlı olarak bu cam-seramik sisteminde geliştirilen D 1, D 2 ve D 3 sırlarının renk ve parlaklık değerleri bozuk yüzey dokusundan dolayı ölçülememiştir. Al₂O₃/SiO₂ ve CaO/MgO oranları sabit tutulup BaO ve ZnO'nun miktarları arttırıldığında Al₂O₃/ΣRO oranının azalması D 4 ve D 5 sırlarında düzgün bir yüzeyin yanı sıra kabul edilebilir bir beyazlık da sağlamıştır ancak, sırların parlaklık değerleri referansa göre oldukça düşüktür.

8.1.2. SiO₂-CaO-MgO-BaO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O Sistemi

Zirkonya içermeyen SiO₂-CaO-MgO-BaO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O cam-seramik sisteminde BaO ve ZnO'nun birlikte kullanımı olumlu sonuçlar sunmadığından her birinin ayrı ayrı ilavesine karar verilmiş ve bu doğrultuda önce SiO₂-CaO-MgO-BaO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O sistemi çalışılmıştır (Çizelge 8.4).

Çizelge 8.4. SiO₂-CaO-MgO-BaO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O sistemi fritlerinin bileşimsel detayları (molce)

Reçete	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Al ₂ O ₃ /*R ₂ O	Al ₂ O ₃ **ΣRO	Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃	CaO/MgO
D 6	0,04	0,97	0,08	0,25	2,00
D 7	0,04	0,80	0,07	0,26	2,15
D 8	0,04	0,56	0,07	0,32	1,92
D 9	0,04	0,70	0,07	0,28	2,19
D 10	0,04	0,63	0,07	0,40	2,19
D 11	0,04	0,40	0,07	0,40	2,20
D 12	0,03	0,56	0,07	0,31	2,15
D 13	0,04	0,56	0,07	0,41	2,15
D 14	0,05	1,03	0,09	0,41	2,19
D 15	0,04	0,80	0,07	0,28	2,19

*= K₂O

**=CaO+MgO+BaO

SiO₂-CaO-MgO-BaO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O sistemi fritlerinden hazırlanan sırların endüstriyel pişirimleri sonucu elde edilen L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri Çizelge 8.5'de listelenmiştir. Bu sistemdeki sırların renk değerleri genel olarak referansa yakındır. Bir önceki sisteme göre Al₂O₃/R₂O, Al₂O₃/ΣRO ve Al₂O₃/B₂O₃ değerlerinde yapılan düzenlemeler parlaklığı olumlu yönde etkilemiştir ancak yine de bu değerler referans sırninkinden daha düşüktür. BaO belli bir seviyeye kadar, çalışılan sır sisteminde opaklığı iyileştirmektedir fakat fazla miktarda kullanımı mikro kristal yapının ayrışmasına ve yeniden kristalleşmesine bağlı olarak sırda matlığa yol açmaktadır (Parmelee 1951). D 10,

D 11 ve D 12 sırlarında bozuk yüzey görünümüne nedeniyle renk ve parlaklık değerleri ölçülemedi. D 13 sırında BaO miktarına bağlı olarak, beyazlığı yüksek ve saten görünümlü düzgün bir yüzey dokusu elde edilmiştir.

Çizelge 8.5. SiO₂-CaO-MgO-BaO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O sistemi fritlerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri ve referans sırla (R) kıyaslanması

Reçete	L*	a*	b*	Parlaklık (60 °)
R	91,13	-0,10	2,01	94,2
D 6	93,75	-0,23	1,9	71,1
D 7	94,11	-0,34	1,3	73,7
D 8	92,15	0,20	1,15	69,8
D 9	91,77	0,20	0,83	78,4
D 13	91,59	0,54	1,78	73,0
D 14	89,71	-0,63	1,13	65,2
D 15	92,87	-1,43	0,88	57,4

8.1.3. SiO₂-CaO-MgO-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O Sistemi

SiO₂-CaO-MgO-BaO-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O sisteminde BaO ve ZnO'nun ayrı ayrı değerlendirilmesine yönelik çalışmalarda, SiO₂-CaO-MgO-BaO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O sistemindeki BaO'nun istenen parlaklığı sağlayamadığı görülmüş (Çizelge 8.5) ve SiO₂-CaO-MgO-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O sistemine geçilmiştir (Çizelge 8.6). Bu fritlerden hazırlanan sırların endüstriyel pişirimleri ile elde edilen renk ve parlaklık değerleri Çizelge 8.7'de sunulmuştur.

Renk ve parlaklık ölçümlerine göre D 23 ve D 25 sırları referans sıra en yakın değerlere sahiptir. CaO/MgO oranındaki değişimler sırların beyazlığını etkilemektedir (Karasu ve ark. 2001). ZrO₂ içermeyen bu sistemde opaklık CaO/MgO oranının uyarlanması ile sağlanmıştır.

Çizelge 8.6. SiO₂-CaO-MgO-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O sistemi firitlerinin bileşimsel detayları (molce)

Reçete	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Al ₂ O ₃ /*R ₂ O	Al ₂ O ₃ **ΣRO	Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃	CaO/MgO
D 16	0,05	5,18	0,08	0,42	2,22
D 17	0,05	1,18	0,08	0,37	2,15
D 18	0,04	0,94	0,07	0,67	2,14
D 19	0,05	1,15	0,09	0,61	2,18
D 20	0,04	0,78	0,06	0,44	2,15
D 21	0,05	0,78	0,06	0,64	2,15
D 22	0,04	0,78	0,06	0,54	2,15
D 23	0,04	0,98	0,07	0,25	2,16
D 24	0,04	0,75	0,06	0,27	2,16
D 25	0,05	1,13	0,09	0,45	2,16
D 26	0,05	1,09	0,09	0,58	2,16
D 27	0,04	0,70	0,06	0,33	2,14
D 28	0,04	0,87	0,07	0,30	2,14
D 29	0,04	0,70	0,06	0,30	2,15
D 30	0,04	1,03	0,08	0,36	2,15
D 31	0,03	1,03	0,08	0,36	2,15
D 32	0,03	0,70	0,06	0,28	3,53
D 33	0,03	0,70	0,06	0,52	3,53
D 34	0,03	0,61	0,07	0,44	2,88
D 35	0,03	0,79	0,06	0,52	3,79
D 36	0,03	0,78	0,06	0,79	2,27
D 37	0,03	0,70	0,06	0,70	2,14

*= K₂O

**=CaO+MgO+ZnO

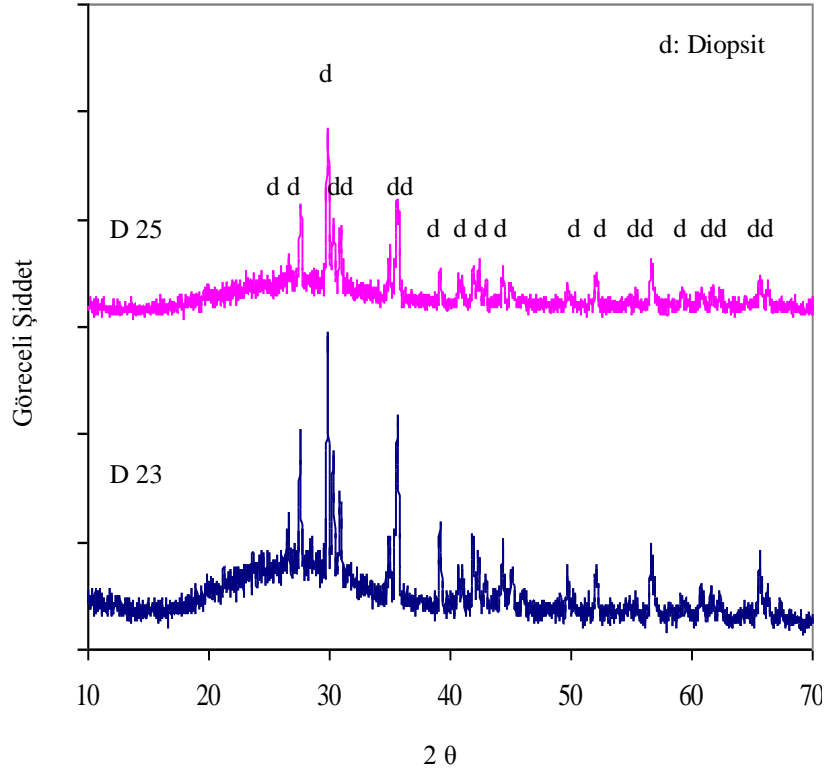
Çizelge 8.7. SiO₂-CaO-MgO-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O sistemi fritlerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri ve referans sırla (R) kıyaslanması

Reçete	L*	a*	b*	Parlaklık (60 °)
R	91,13	-0,10	2,01	94,2
D 16	86,70	1,02	4,63	77,9
D 17	89,26	0,56	1,76	86,4
D 20	90,70	0,16	0,64	76,5
D 21	90,00	0,2	3,52	90,7
D 23	93,75	-0,23	1,9	71,1
D 24	92,30	0,08	2,08	55,2
D 25	92,20	-0,38	2,29	82,5
D 27	88,63	0,89	-0,18	83,8
D 28	91,24	-0,52	0,26	69,2
D 29	92,11	-0,81	-0,14	80,2
D 30	91,38	-0,14	2,67	91,6
D 31	91,79	-0,25	2,66	86,3
D 32	91,93	-0,32	1,81	77,4
D 33	91,67	-0,03	2,47	60,7
D 34	91,32	0	3,44	87,2
D 35	91,44	0,04	2,09	84,4
D 36	91,90	-0,12	2,24	87,0
D 37	92,09	-0,13	2,22	69,9

XRD analizine göre bu sırlarda oluşan ve opaklık sağlayan kristal faz diopsittir ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$). D 25 sıradaki diopsit kristallerinin pik şiddeti, D 23 sırandan daha düşüktür (Şekil 8.1). D 25 firiti D 23'e göre daha fazla ZnO ve Al_2O_3 içermektedir.

ZnO miktarındaki artış pişirim esnasında sırdaki diopsitin kalıntı camı faz içerisinde çözünmesine neden olur (Yekta ve ark. 2006). Al_2O_3 amfoter karakter taşır ve cam sisteminde ağ yapıcı ya da ağ düzenleyici olarak yer alabilir. Bu durum, camdaki alkali miktarına göre değişmektedir. Yüksek $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RO}$ ve RO/SiO_2 mol oranına sahip camlarda, Al^{+3} iyonları dörtlü kordinasyonda bulunarak, $(\text{AlO}_4)^{5-}$ dört yüzlüsünü (tetrahedrasını) oluşturup yapıya girer ve güçlü alüminyum-silisyum-oksijen ağında yer alır. Böylesi sıkı paketlenmiş tetrahedral gruplar kristalleşme eğilimini azaltır (Barson 1997; Khater 2001; Earl ve Clark 2000). Al_2O_3 ve ZnO artışına bağlı olarak yükselen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RO}$ ve RO/SiO_2 oranı, D 25 sırında diopsit kristallerinin miktarını azaltıp kalan camı fazın akış özelliklerini iyileştirmiş ve daha parlak bir yüzey dokusu elde edilmiştir (Çizelge 8.7). Ayrıca, literatürde ZnO varlığının sırda poroziteyi azalttığı ve camı faz oranını yükseltip sırın mikro sertliğini de arttırdığı belirtilmektedir (Karamanov ve ark. 2004).

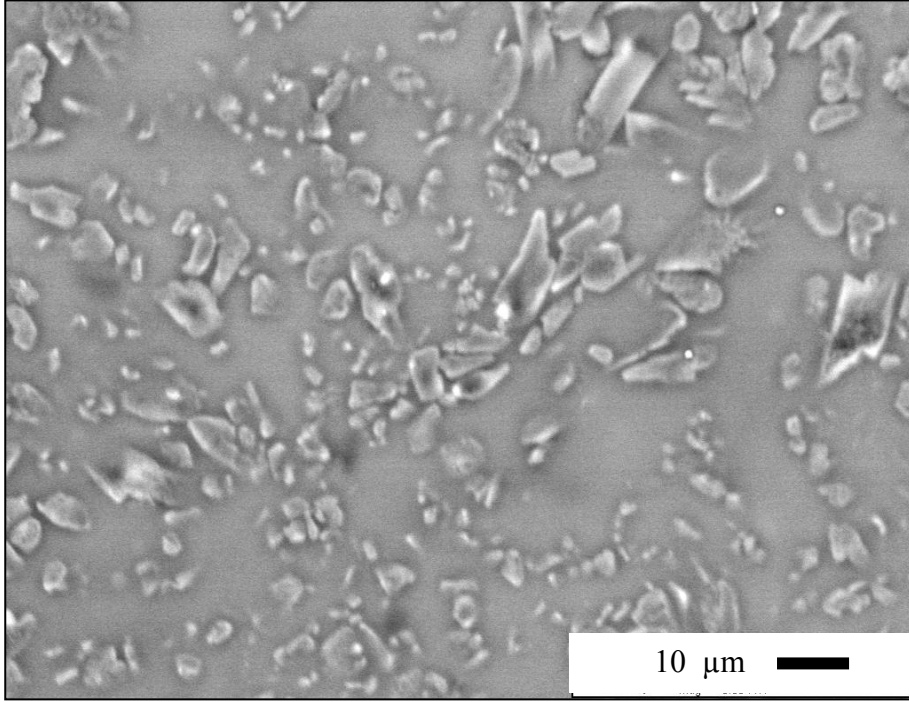
Hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının üretimindeki temel malzeme, çoklu oksitleri içeren silikat esaslı firitlerdir (Earl ve Clark 2000). Zirkon ilavesi ile bu tür firitlerde opaklık elde edilmektedir. Zirkonun yer almadığı sır sistemlerinde ise hızlı tek pişirim süresince diopsit gibi opaklık sağlayacak alternatif bir fazın geliştirilmesi oldukça güçtür. Literatürde yayınlanan faz diyagramları, çoklu oksitleri içeren ve cam-seramik sistemlerinde pek rastlanmayan denge durumları için geçerlidir (Khater 2001). Dolayısıyla, cam-seramik bileşimi ile hızlı tek pişirim sürecinde oluşan kristal faz arasındaki ilişkinin belirlenmesi oldukça önemlidir. $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ cam-seramik sisteminde arzu edilen yüzey özelliklerini gösteren diopsit esaslı cam-seramik sırlar $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranı 0,04-0,05 ve CaO/MgO oranı 2,16 olduğunda elde edilmiştir.



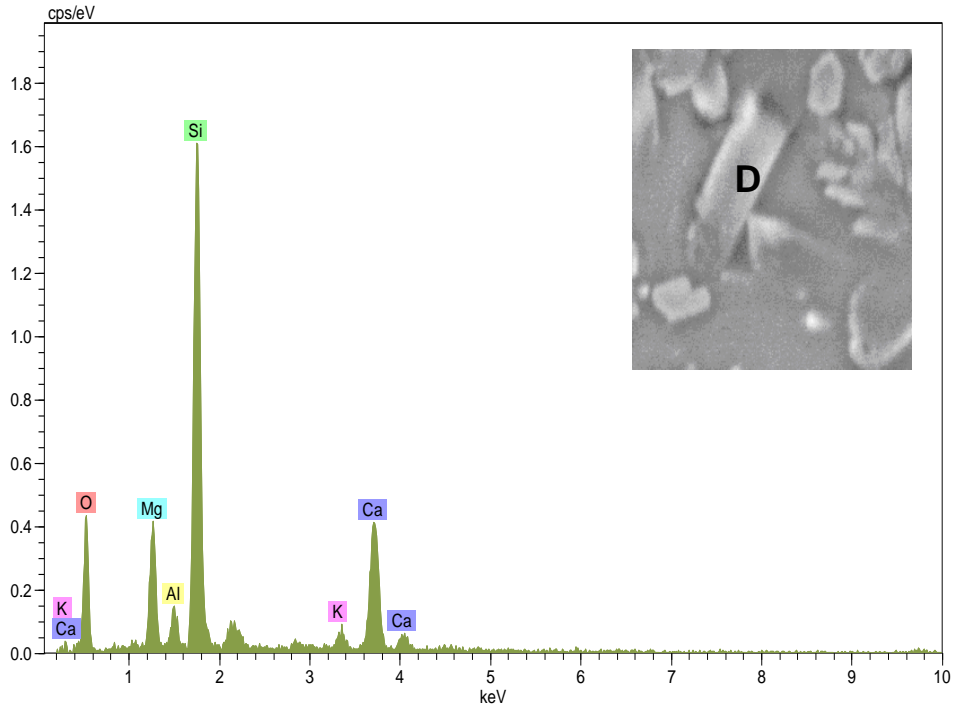
Şekil 8.1. D 23 ve D 25 sırlarının XRD desenleri.

D 23 sırnın mikro yapısı Şekil 8.2’de verilmiştir. Sır yüzeyinde yüksek oranda düzensiz boyut ve şekilde diopsit kristalleri mevcuttur (Şekil 8.3). D 25 sırnın mikroyapısı Şekil 8.4’de sunulmuştur. D 23’de olduğu gibi bu sır yüzeyi de düzensiz şekilli diopsit kristallerini içermektedir (Şekil 8.5).

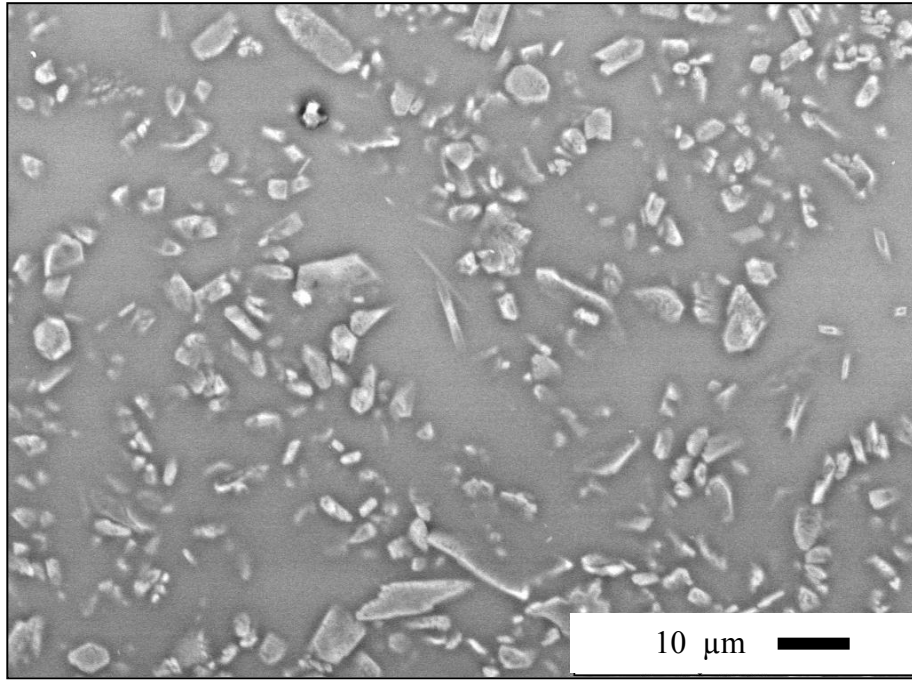
$\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ sisteminden elde edilen firit esaslı cam-seramik sırları duvar karolarına uygulanarak endüstriyel ortamda hızlı tek pişirime tabi tutulduğunda genelde opaklık ve parlaklık açısından referansa yakın yüzey özellikleri sergilemiştir. SEM, EDX ve XRD ile yapılan karakterizasyon çalışmalarına göre bu sistemdeki düzgün yüzeyli opak ve parlak cam-seramik sırlarının temel kristal fazı diopsittir. Firite az miktarda ZnO ve Al_2O_3 ilavesi, sırda diopsit kristal şiddetini azaltırken parlaklığı arttırmaktadır.



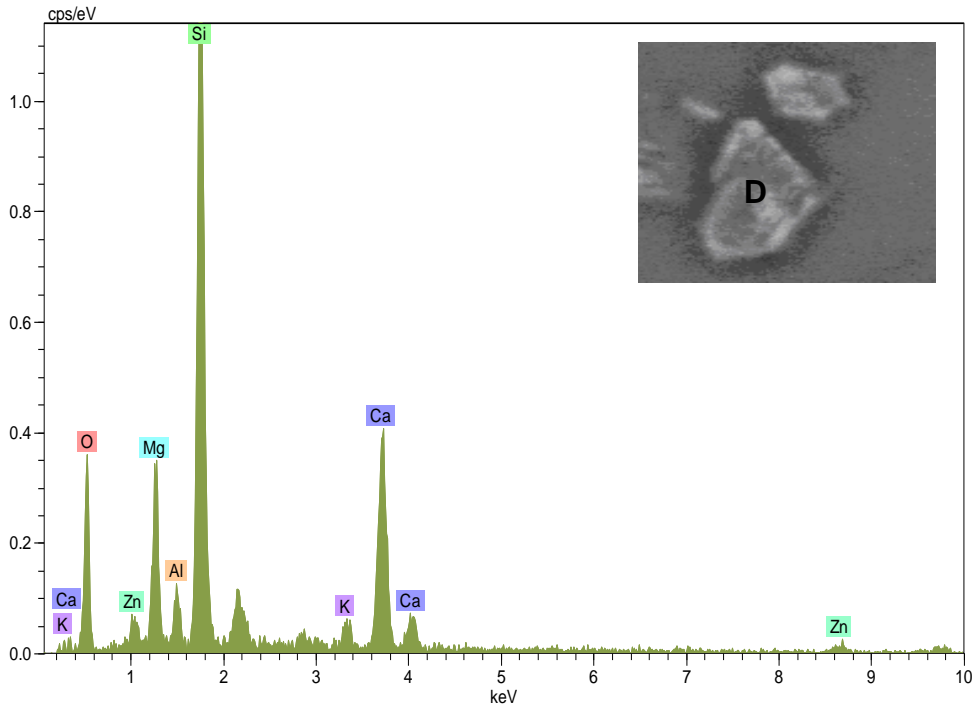
Şekil 8.2. D 23 sırnın mikroyapısı.



Şekil 8.3. D 23 sırnındaki diopsit oluşumunu gösteren EDX analizi.



Şekil 8.4. D 25 sırnın mikroyapısı.



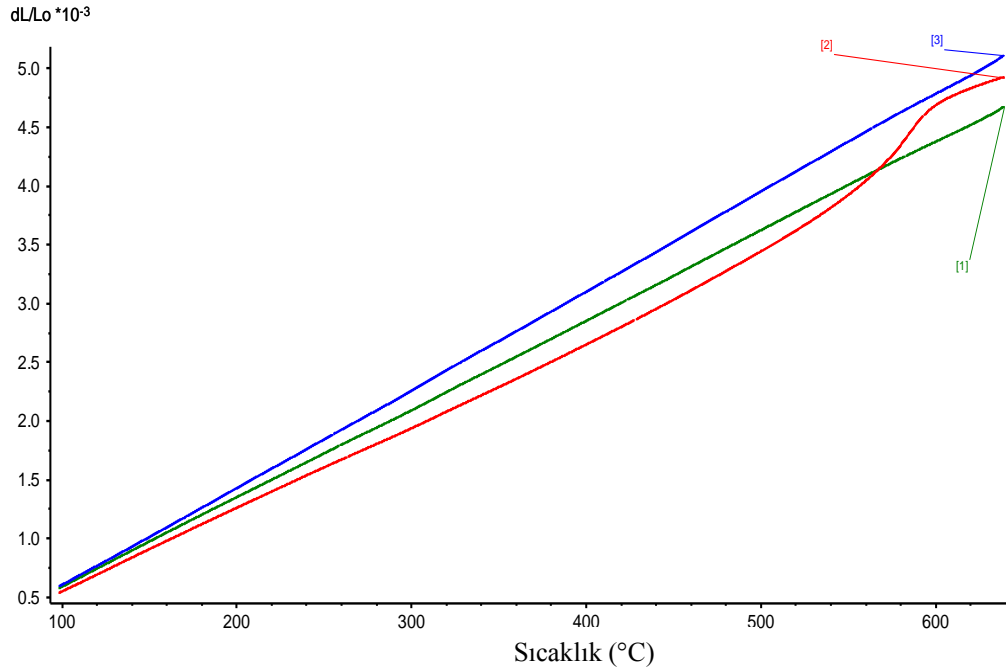
Şekil 8.5. D 25 sırnındaki diopsit oluşumunu gösteren EDX analizi.

Cam-seramik sırlarının uygulandığı duvar karosu bünyesinin ve astarının 400 °C'deki ısısal genişleme katsayıları sırasıyla $70,2 \times 10^{-7}$ ve $69 \times 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$ 'dir. Bunlardan opaklık ve parlaklık açısından olumlu sonuç veren D 23 ve D 25'in ısısal genişleme katsayıları Çizelge 8.8'de, eğrileri ise Şekil 8.6'da gösterilmiştir.

D 23 ve D 25 sırları düzgün bir yüzeye ve arzu edilen opaklığa sahip olsalar da ısısal genişleme katsayıları bünyeden oldukça yüksektir. Genelde bir sırnın kullanılabilirlik açısından uygulandığı bünyeden ve astardan daha düşük bir genişleme katsayısı sergilemesi gerekir. Aksi takdirde yüzeyde istenmeyen kavlama ve çatlama hataları meydana gelir. Dolayısıyla, bu sırlar yapılan Harkort ve otoklav testlerinden geçememiş ve sır yüzeylerinde çatlama gözlenmiştir.

Çizelge 8.8. D 23 ve D 25 sırlarının 400 °C'deki ısısal genişleme katsayıları

Sır	Isısal Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$)
D 23	86,1
D 25	78,2



Şekil 8.6. Duvar karosu bünyesi, D 23 ve D 25 sırlarının ısısal genişleme eğrileri (1:D 23, 2:Duvar karosu bünyesi, 3: D 25).

Diopsit esaslı cam-seramikler ucuz hammaddelerden üretildiklerinden endüstriyel kullanım için oldukça caziptir. Bunun yanı sıra, korozyon dayanımları yüksek, mekanik özellikleri iyidir. Ayrıca, hızlı tek pişirim sürecinde kolayca yüzey kristalleşmesi sergilerler (Leonelli ve ark. 1993; Leonelli ve ark. 1991; Barbieri ve ark. 2002). Ancak, diopsit esaslı cam-seramiklerin ısıl genleşme katsayısı oldukça yüksektir. Literatürde bu tür cam-seramik sistemlerinin 400 °C'deki genleşme değerlerinin yaklaşık 75×10^{-7} ile 90×10^{-7} $1/^\circ\text{C}$ arasında olduğu gösterilmiştir (Karamanov ve Pelino 2006a; Karamanov ve Pelino 2006b; Karamanov ve Pelino 2008; Barbieri ve ark. 2005; Richet ve ark. 1998; Kara ve Alptekin 2002).

D 23 ve D 25 sırlarının bünye ile genleşme katsayısı uyumsuzluğu $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ sistemi içerisinde yeni reçetelerin çalışmasını zorunlu kılmıştır. Bu doğrultuda geliştirilen DW kodlu yeni frit bileşimleri Çizelge 8.9'da, bu fritlerden hazırlanan sırların işletme ortamında pişirilmesi ile elde edilen renk ve parlaklık değerleri Çizelge 8.10'da sunulmuştur.

Çizelge 8.9. DW kodlu fritlerin bileşimsel detayları (molce)

Reçete	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3/^*\Sigma\text{R}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3/**\Sigma\text{RO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$	CaO/MgO
DW	0,06	1,16	0,10	0,46	2,15
DW-A	0,03	0,70	0,07	0,28	2,15
DW-B	0,05	1,26	0,13	0,36	2,15
DW-C	0,05	1,03	0,10	0,36	2,15
DW-D	0,04	0,70	0,07	0,28	2,15

*= K_2O

**= $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{ZnO}$

Çizelge 8.10. DW kodlu fritlerden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°'deki parlaklık değerleri ve referans sırla (R) kıyaslanması

Reçete	L*	a*	b*	Parlaklık (60 °)
R	92,67	-0,12	2,06	84,8
DW	88,3	-1,23	1,82	75,6
DW-A	92,22	-0,17	2,09	85,1
DW-C	91,10	-0,29	1,19	87,3
DW-D	90,41	0,23	1,07	82,9

CaO/MgO ve Al₂O₃/alkali oranlarının yeniden düzenlenmesi ile hazırlanan DW fritinde CaO/MgO oranı 2,15 olarak belirlenmiştir. DW sırlarının opaklığı iyi olmakla birlikte beyazlık ve parlaklık değerleri referansa göre düşüktür. Bu değerlerin iyileştirilmesi adına yapılan çalışmaların ilkinde Al₂O₃/ΣR₂O ve Al₂O₃/ΣRO oranlarının sırasıyla 0,70 ve 0,07 ve Al₂O₃/SiO₂ oranının 0,03 olduğu, DW-B ve DW-C'ye kıyasla yüksek SiO₂ içeren DW-A friti geliştirilmiştir. DW-B reçetesinde, Al₂O₃/SiO₂ oranı sisteme daha fazla Al₂O₃ ilave edilerek 0,05'e çıkarılmıştır. K₂O ve ZnO'nin etkileri DW-C fritinde değerlendirilmiştir ve son uyarlamalar yapılarak DW-D friti elde edilmiştir (Çizelge 8.9).

Endüstriyel pişirime göre, DW-A sırları kabul edilebilir renk ve parlaklık değerlerine sahiptir. Ancak, tekrarlanan işletme pişirimlerinde kaynamış bir yüzey dokusu ile karşılaşmıştır. Endüstriyel fırındaki sıcaklık değişimleri böylesi hatalara yol açabilmektedir. Sırların olgunlaşma sıcaklığını artırmak amacıyla, DW-B'de CaO/MgO oranı 2,15'de sabitken Al₂O₃/ΣR₂O oranı 1,26'ya yükseltildiğinde, ön laboratuvar pişirimlerinde parlaklık artsa da işletme pişirimlerinde bozuk yüzey dokusundan dolayı renk ve parlaklık değerleri ölçülemez. Bunun DW-B sırlarının yüksek yüzey gerilimine sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Al₂O₃, camın ergimesi sırasında viskoziteyi düzenlemektedir. Diğer yandan, yüzey gerilimini artırarak sırların yüzey hatalarına sebep olmaktadır (Taylor ve Bull 1986). DW-B sırlarında da artan Al₂O₃ miktarı

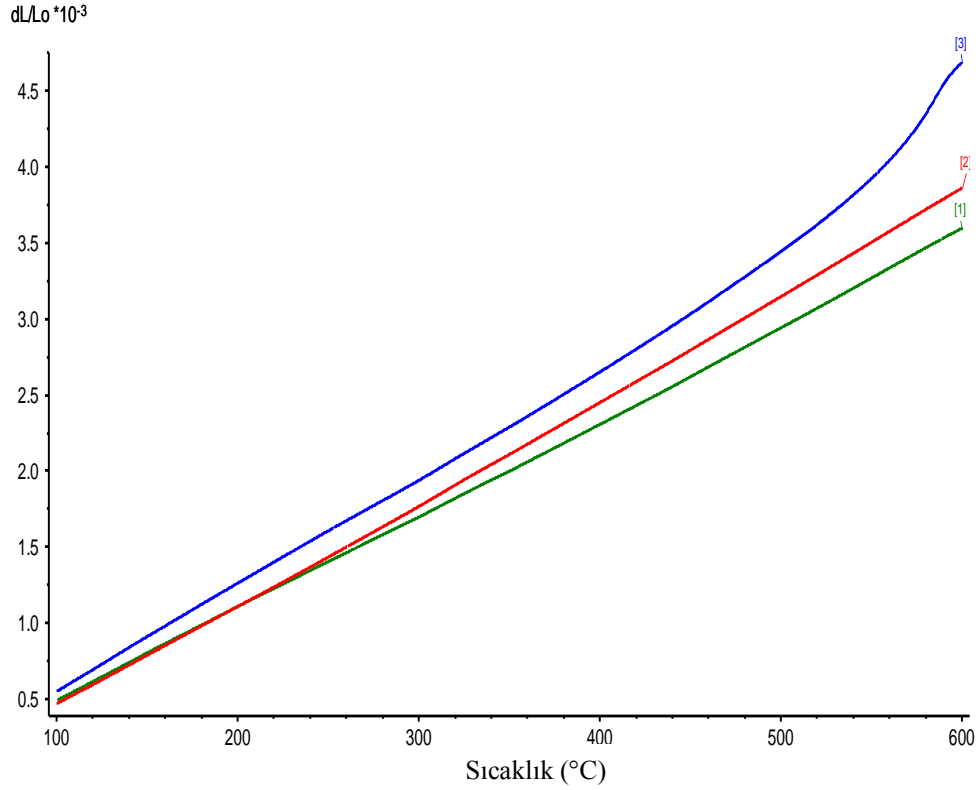
yüzey gerilimini yükselterek sırn toplanmasına yol açmış olması olasıdır. Köşelerden veya mevcut herhangi bir boşluktan çatlak başlangıcını önlemek için bir sır, pişirim sırasında uygun yüzey gerilimine sahip olmalıdır. Eriyik içinde üst üste binen kabarcıkların en temel sebebi sırn viskozitesidir ve dolayısıyla, akış özellikleri sırn kimyasal bileşimi ve kristalin tanelerle yakından ilgilidir (Ferrari ve ark. 1997; Rado 1988; Navaro ve Medal 1985; Navarro 1991).

K_2O yüzey gerilimini azaltarak sırn opaklığını artıran bir oksittir (Levitskii ve ark. 1998). Bu nedenle, DW-B firitindeki Al_2O_3 ve ΣR_2O seviyeleri yeniden düzenlenmiştir. $Al_2O_3/\Sigma R_2O$ ve $Al_2O_3/\Sigma RO$ oranları sırasıyla 1,03 ve 0,10 yapılarak endüstriyel pişirim başarıya ulaştırılmıştır. Firit bileşiminde K_2O ve ZnO seviyesinin artması sırn yüzey dokusunu, beyazlığını ve parlaklığını iyileştirmiştir. K_2O , düşük yüzey gerilimi ve düşük-sıcaklık viskozitesi ile tanınan ara oksit grubuna aittir (Levitskii ve ark. 1998). Ancak, DW-C firitinde K_2O miktarı artırılarak yüzey gerilimi problemi çözülsede, bu sır hızlı pişirim esnasında erken olgunlaşmaya bağlı olarak gelişen bir takım yüzey hataları sergilemiştir. Fazla miktardaki K_2O , sırn ergimesini düşük sıcaklıklara çektiği için K_2O 'nun duvar karosu hızlı tek pişirim çevrimi açısından sırn kimyasal bileşiminde sınırlı kalması gerekmektedir. Bu nedenle, K_2O ve ZnO seviyeleri DW-D firitinde yeniden düzenlenmiştir. ZnO kullanımı duvar karosu sırlarında çok yaygındır ve az miktarda ilavesi bile parlaklık adına kayda değer olumlu sonuçlar sağlar. Dolayısıyla, DW-D firitinde DW-A'daki $Al_2O_3/\Sigma R_2O$ ve $Al_2O_3/\Sigma RO$ oranlarına (sırasıyla 0,70 ve 0,07) inilmiş ve yüzey özellikleri belli miktardaki ZnO ile iyileştirilmiştir. Geliştirilen diğer sırlar içerisinde DW-D, daha düzgün bir yüzey dokusu ile referansa benzer renk ve parlaklık değerleri sergilemiştir. DW-A, DW-C, DW-D ve referans sırn yüzey sertliği duvar karosu sırn için kabul edilebilir bir değer olan Mohs 3'tür.

DW-C ve DW-D sırlarının 400 °C'deki ısıl genişleme katsayıları Çizelge 8.11'de, eğrileri ise Şekil 8.7'de verilmiştir. Opaklığı ve parlaklığı tatminkâr bu sırlar ısıl genişleme katsayısı açısından uygulandıkları astarlı bünye ile uyumludur.

Çizelge 8.11. DW-C ve DW-D sırlarının 400 °C'deki ısısal genleşme katsayıları

Sır	Isısal Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$)
DW-C	63,2
DW-D	65,8

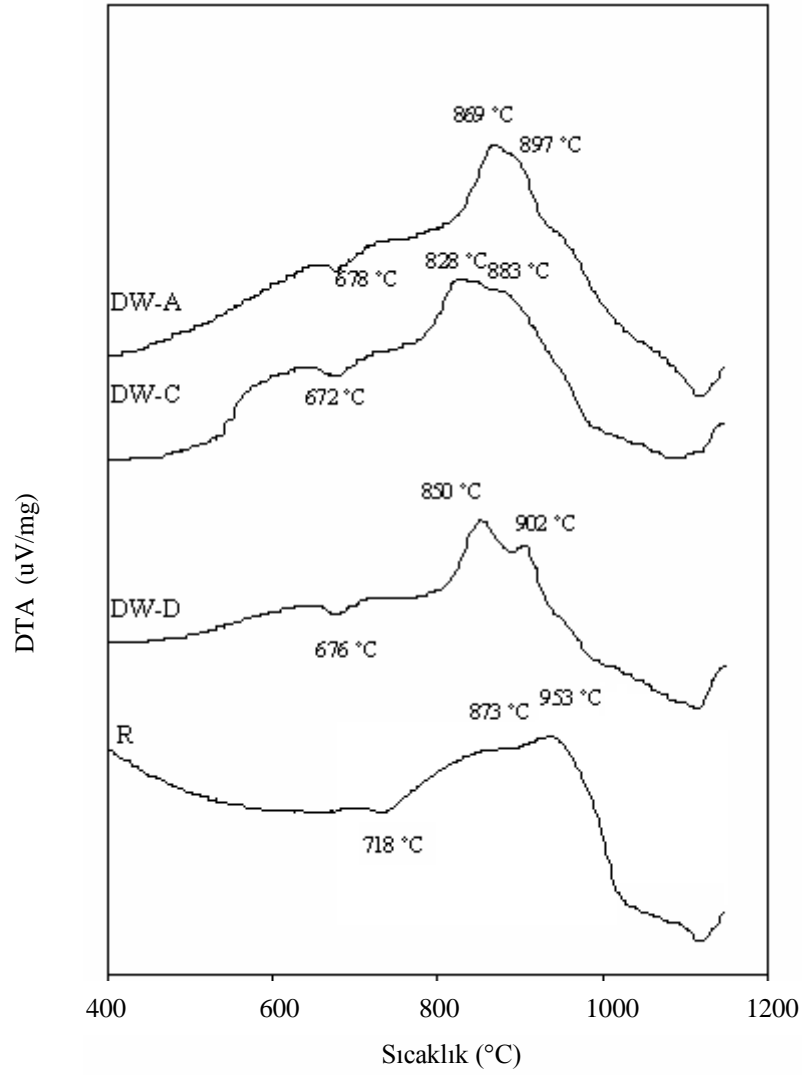


Şekil 8.7. Duvar karosu bünyesi, DW-C ve DW-D sırlarının ısısal genleşme eğrileri (1: DW-C, 2: DW-D, 3: Duvar karosu bünyesi).

Referans, DW-A, DW-C ve DW-D kodlu fritlerin DTA eğrileri Şekil 8.8'de, DW-C ve DW-A fritlerinin ısı mikroskobu analizi sonuçları (Çizelge 8.12) çekme ve viskozite eğrileri ise Şekil 8.9'da sunulmuştur. Tüm fritlerin cam geçiş sıcaklıkları (T_g) yaklaşık olarak 670 °C civarındadır. Referans fritin cam geçiş sıcaklığı ise 718 °C'dir. T_g 'deki bu azalış söz konusu fritlerden hazırlanan sırların kolay olgunlaşmasına yardımcı olmuştur.

Firitler, farklı sıcaklıklarda farklı egzotermik pikler sergilemişlerdir. Referans firit 873 ve 953 °C'lerde iki tane belirgin olmayan geniş pike sahiptir. Zirkonun literatürde belirtilen kristalleşme sıcaklığı yaklaşık 900-950 °C'dir (Quinterio ve ark. 2002; Escardino ve ark. 1996; Escardino ve ark. 2000; Amaros ve ark. 1994; Taylor 2001). Bu nedenle, referans firitteki ilk pik kalsiyum alüminyum silikat, ikinci pik ise zirkon kristallenmesi olarak yorumlanmıştır. DW-D firiti 850 ve 902 °C'lerde iki belirgin ve keskin kristalizasyon piki vermektedir. DW-A firitinin pikleri ise 869 and 897 °C'lerdedir. Yüksek miktarda ZnO içeren DW-C firitinin kristalleşme pikleri 828 ve 883 °C'lere düşmüştür.

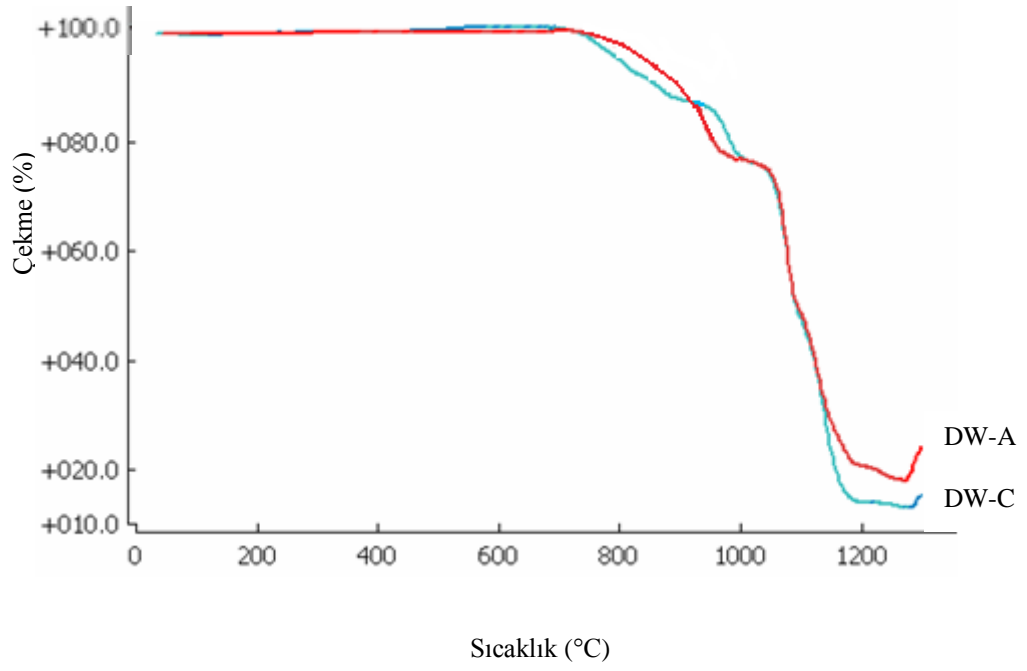
Isı mikroskobu eğrilerinin karakteristikleri sırların pişirim esnasındaki davranışlarını betimler. Bir sırn viskozitesi, ıslatma kapasitesi ve yüzey gerilimi ısı mikroskobu analizi ile belirlenebilir (Link ve Engels 2004; Misura 2004) DW-C firiti DW-A'dan önce yumuşamakta, her iki firit de benzer sıcaklıklarda erimektedir. Her iki firitin de viskozitesi artan sıcaklıkla birlikte azalmaktadır. Bu durum, sıcaklığın yükselmesiyle, yapı içerisinde köprü yapmayan oksijenlerin miktarının artmasından ve ağın bozulmasından kaynaklanmaktadır (Shelby 1997).



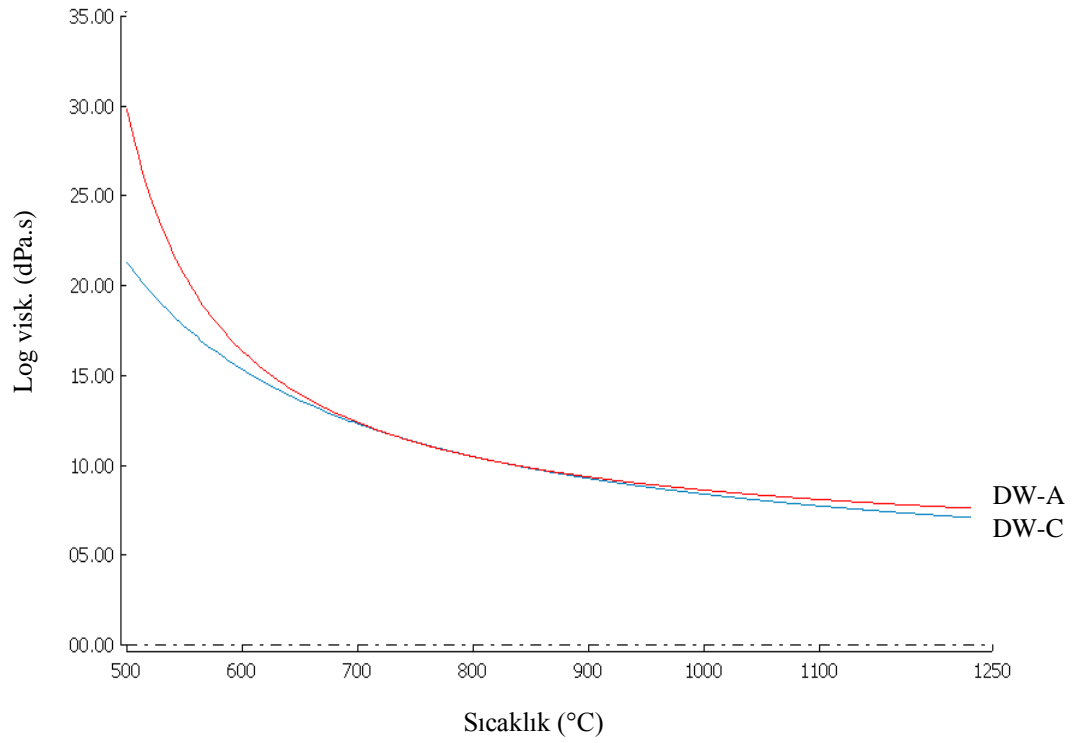
Şekil 8.8. R, DW-A, DW-C ve DW-D fritlerinin DTA eğrileri.

Çizelge 8.12. DW-C ve DW-A fritlerinin ısı mikroskobu verileri

Sıcaklık (°C)	DW-A	DW-C
Sinterleme	836	837
Yumuşama	1078	1027
Küre	1088	-
Yarı küre	1100	-
Erime	1293	1295



(a)



(b)

Şekil 8.9. DW-A ve DW-C fritlerinin çekme (a) ve viskozite (b) eğrileri.

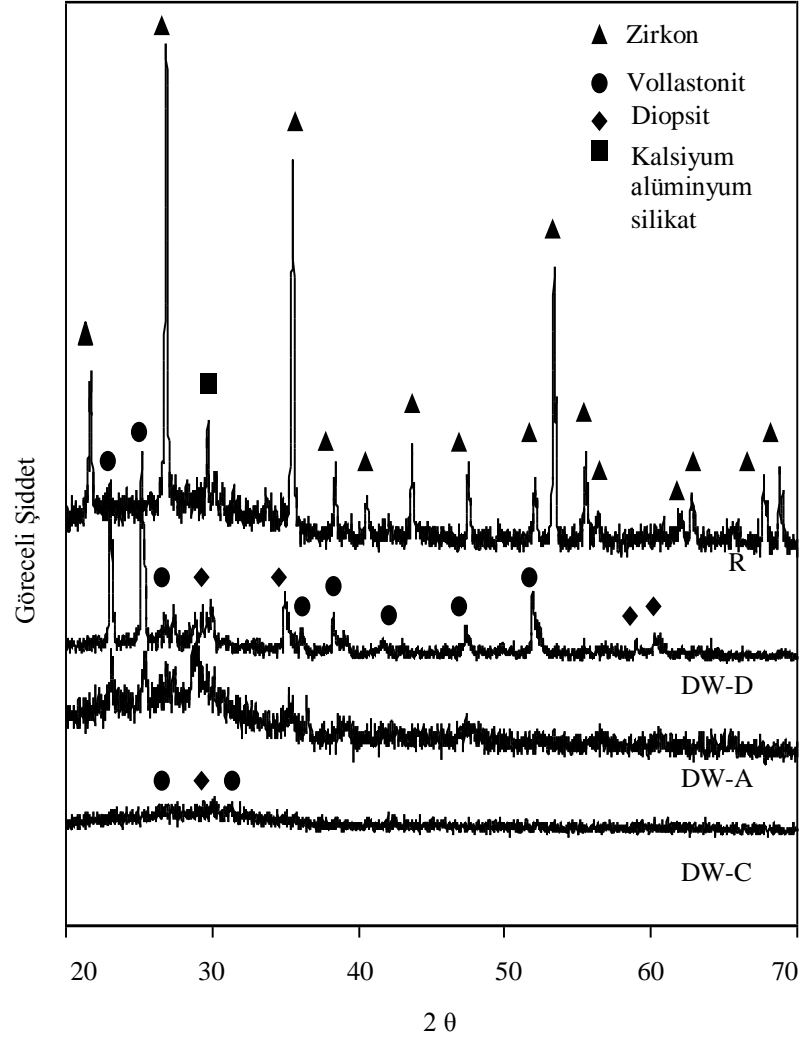
Alkali oksit içeriği fazla firitlerin kristalizasyon sıcaklıklarındaki azalış, kristaliti oluşturan bileşenlerin difüzyon hızlarına bağlı olarak kristallenme eğilimlerinin artmasından kaynaklanmaktadır (Yekta ve ark. 2006). Firit bileşiminde çinko oksit miktarı artışının kristalizasyon pik sıcaklıklarını düşürdüğü ve firit esaslı sırnın 1140 °C’de 55 dak süreyle pişirimi esnasında oluşan diopsit ile vollastonit kristallerinin XRD pik şiddetlerini azalttığı gözlenmiştir (Şekil 8.10).

Vollastonit ve diopsit oluşumu cam bileşimine bağlı olarak, sırasıyla 800 ve 850 °C’lerden sonra başlar (Karamanov ve ark. 1994; Robinson 1997; Bou ve ark. 2007; Quinterio ve ark. 2002; Karamanov ve ark. 2004; Sainamthip ve Reed 1989). DW kodlu firitlerin CaO/MgO oranlarının aynı (2,15) olmasına rağmen, DW-C firitinde kristalizasyon sıcaklığı ve şiddeti azalmıştır. XRD analizine göre, DW-C sırnın, daha camsı bir davranış sergilemektedir (Şekil 8.10).

Duvar karosu sırnın bileşiminde yüksek miktarda ZnO’nun yanı sıra, B₂O₃ ve alkali oksitlerin de bulunması, pişirim sırasında diopsit ve vollastonitin kalıntı camsı faz içinde çözünüp bileşimi zenginleştirerek daha parlak ve opak bir sır görünümü ile düzgün bir yüzey dokusu eldesini sağlar. Çinko oksidin benzer etkisi literatürde cam-seramik yer ve porselen karo sırlarında da görülmüştür (Levitskii ve ark. 1998; Sanhez-Munoz ve ark. 2002).

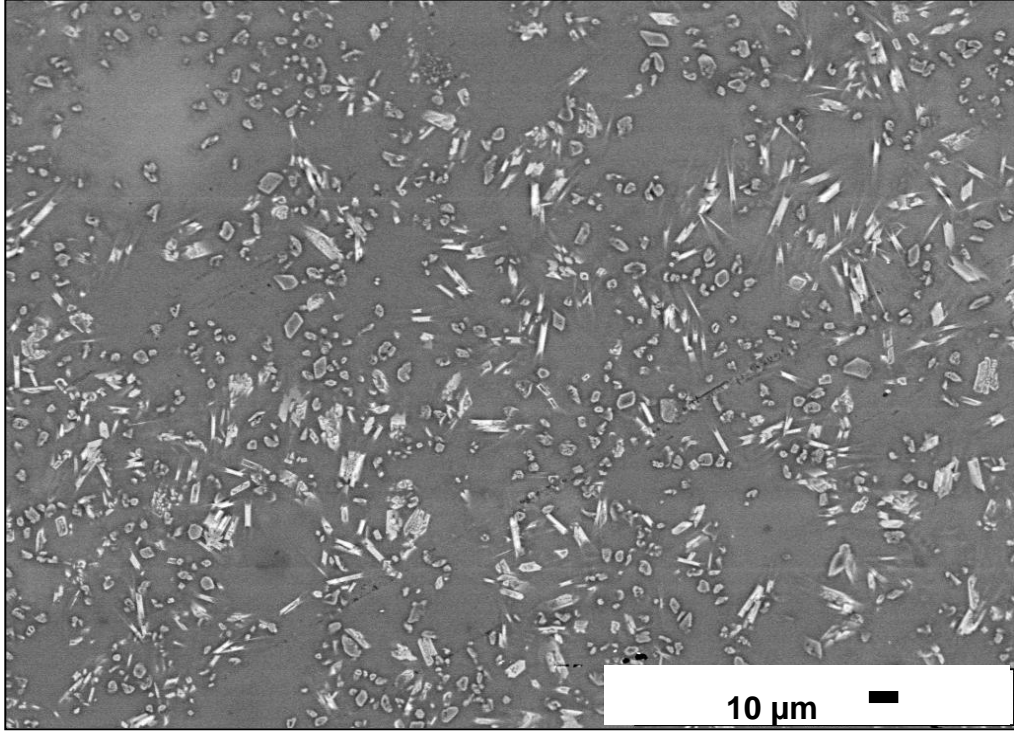
Hızlı tek pişirim sonrası referans sır, genel olarak zirkon ve kalsiyum alüminyum silikat kristallenmesine sahiptir. DW-D, DW-C ve DW-A sırlarının XRD sonuçları firitlerinin DTA analizlerini doğrulayarak ortaya çıkan kristal fazların diopsit ve vollastonite ait olduğunu göstermiştir.

DW-D sırnın mikroyapısı ve oluşan kristaller Şekil 8.11’de gösterilmiştir. Farklı boyutlardaki çubuksu kristaller vollastonite, gri düz kesitliler ise diopside aittir (Şekil 8.12). Bunlar, DW-D sırnında homojen bir mikroyapı sergilemiştir (Şekil 8.13). Şekil 8.14 vollastonit ve diopside ait EDX sonuçlarını göstermektedir. Çizelge 8.10’da sunulduğu gibi, DW-C sırnın heterojen mikroyapısı beyazlığı etkilememiştir. Şekil 8.15 DW-A sırnın mikroyapısını vermektedir. Düzensiz şekilli diopsit ve çubuksu vollastonit kristalleri camsı matriste heterojen bir şekilde dağılmıştır (Şekil 8.15).

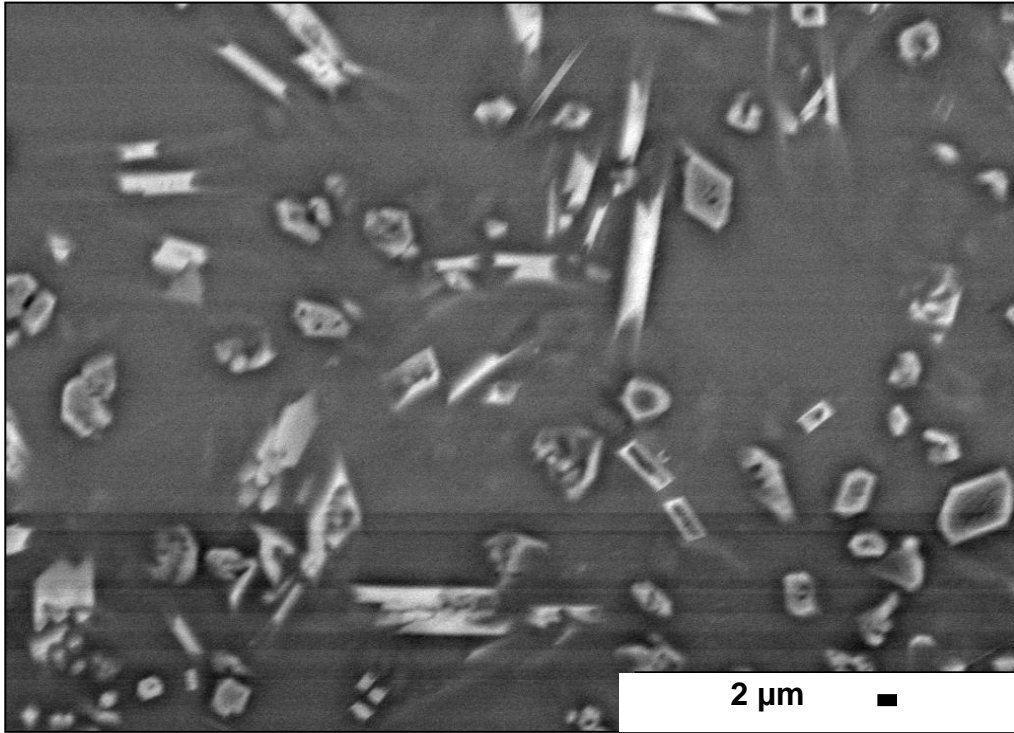


Şekil 8.10. R, DW-A, DW-C ve DW-D sırlarının XRD desenleri.

DW-A sırlarının farklı heterojen bölgelerinden alınan EDX analizi sonuçları ise Şekil 8.16-18'de görülebilir. Açık gri renkli bölge genel olarak çinko ve magnezyumca fakir, alüminyum, kalsiyum ve silisyumca zenginken, koyu renkli bölge kalsiyumca fakirdir. SEM ve EDX analizi sonuçlarına göre sırların opaklığı diopsit ve vollastonit kristallerinden kaynaklanmaktadır.

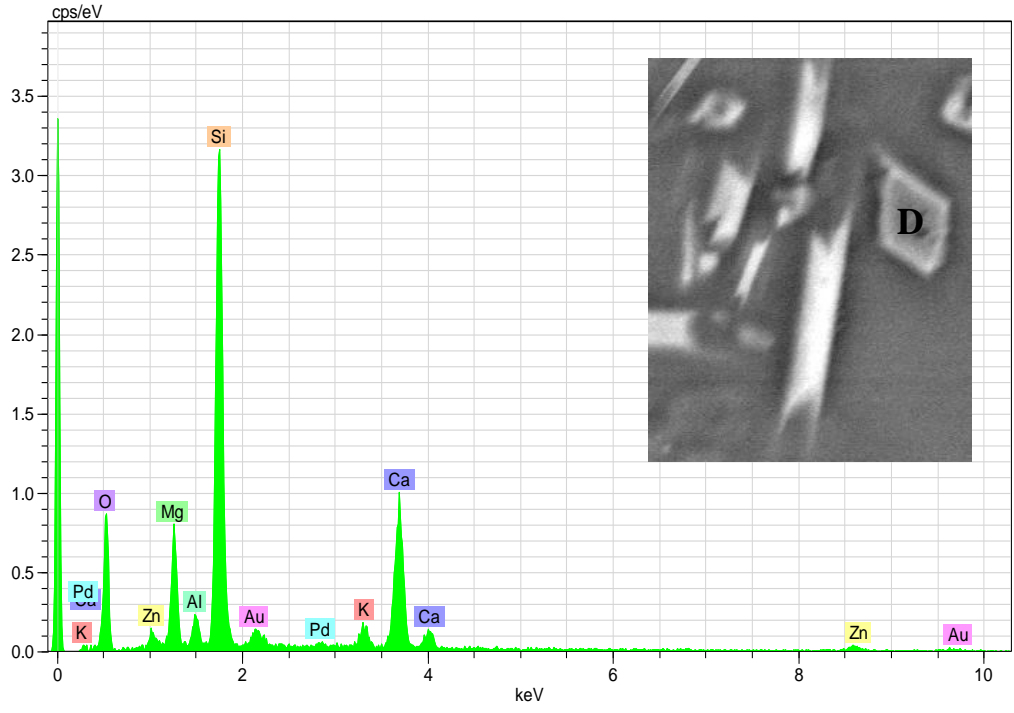


(a)

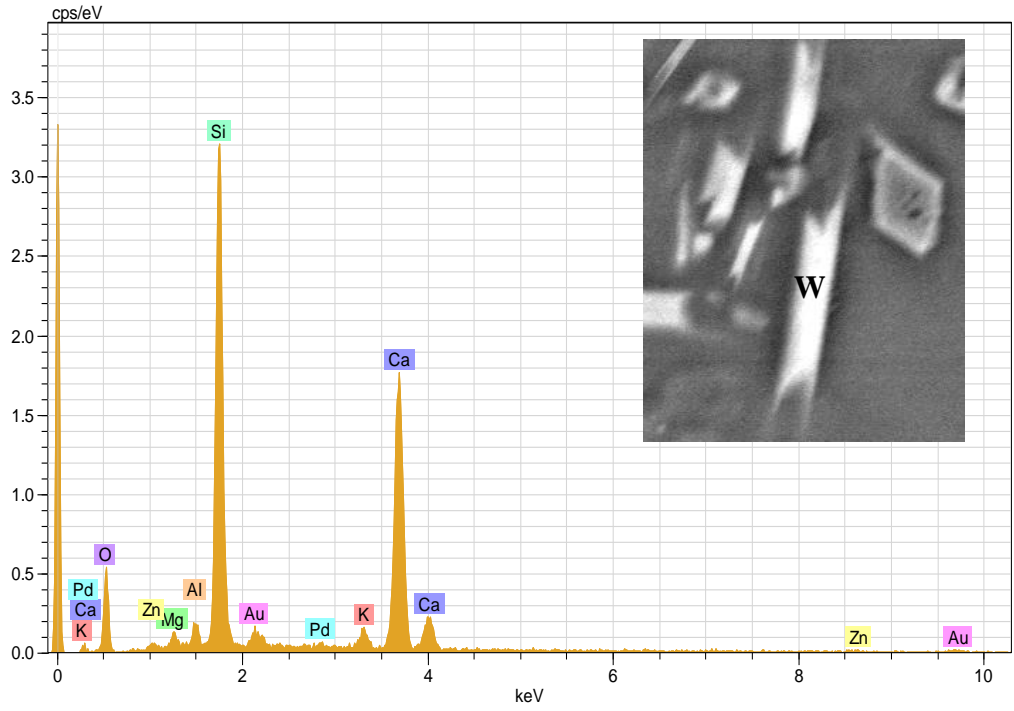


(b)

Şekil 8.11. DW-D sırnın yüzeyindeki kristaller ve genel dağılımları.

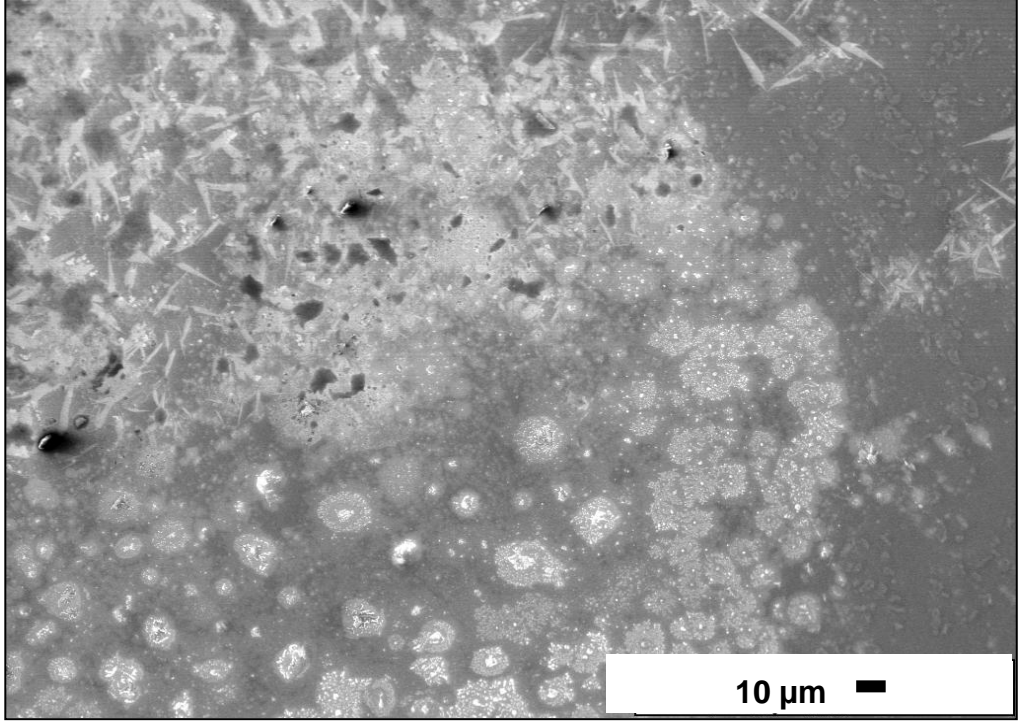


(a)

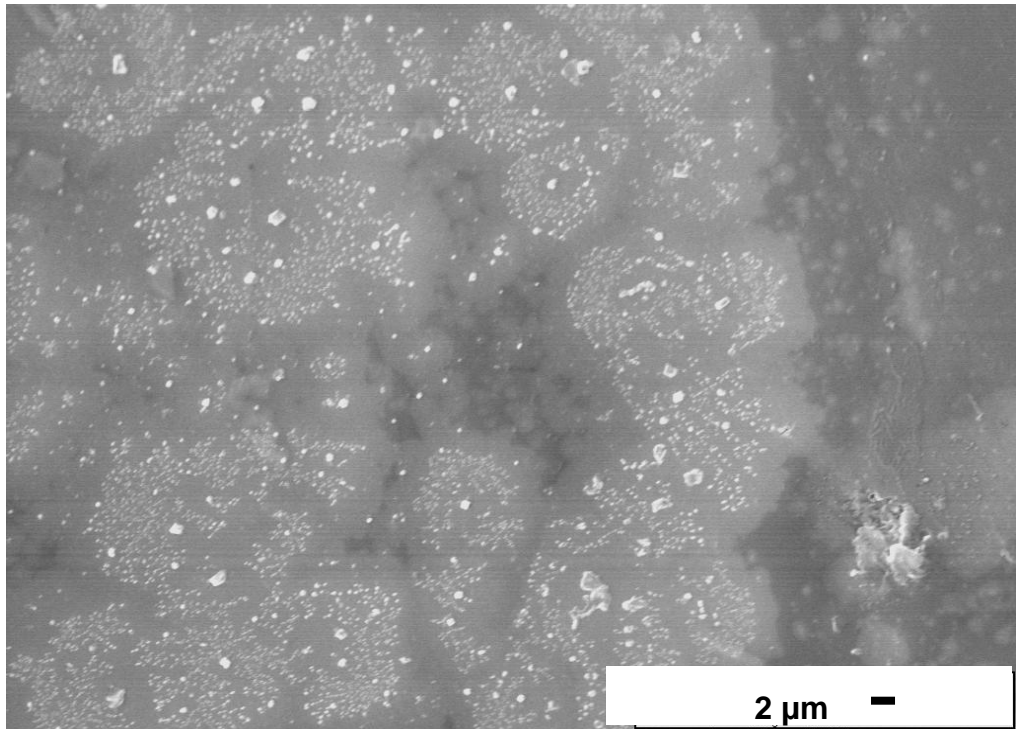


(b)

Şekil 8.12. DW-D sırdaki düzensiz (a) ve çubuksu (b) şekilli kristallerin EDX analizleri.

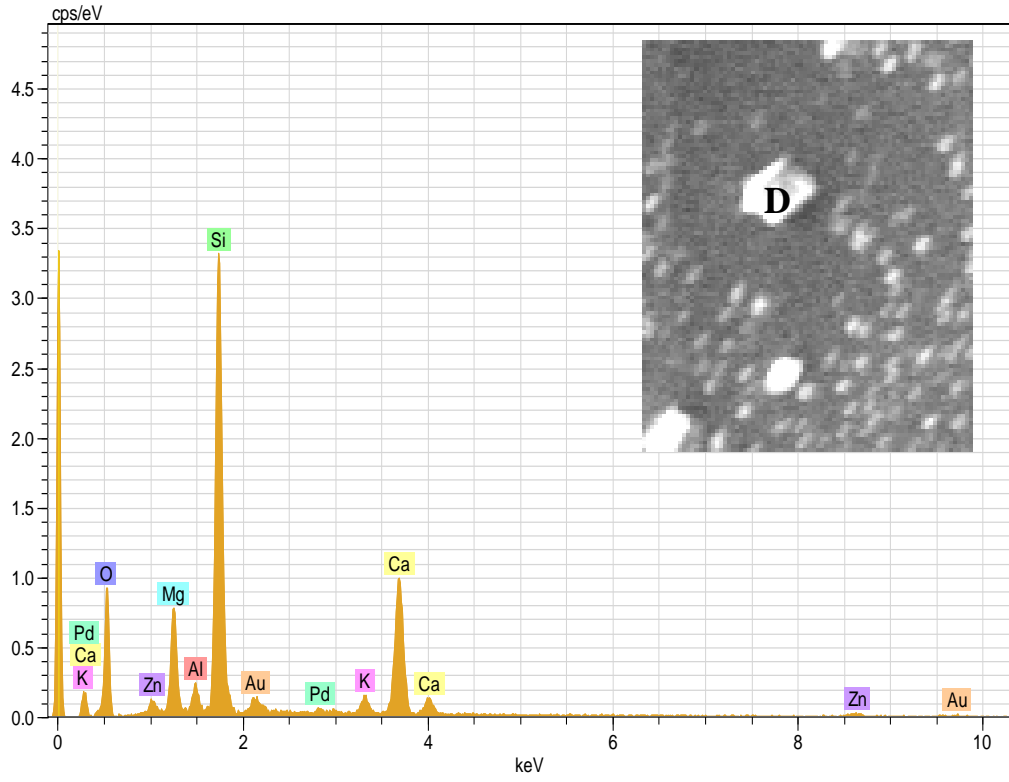


(a)

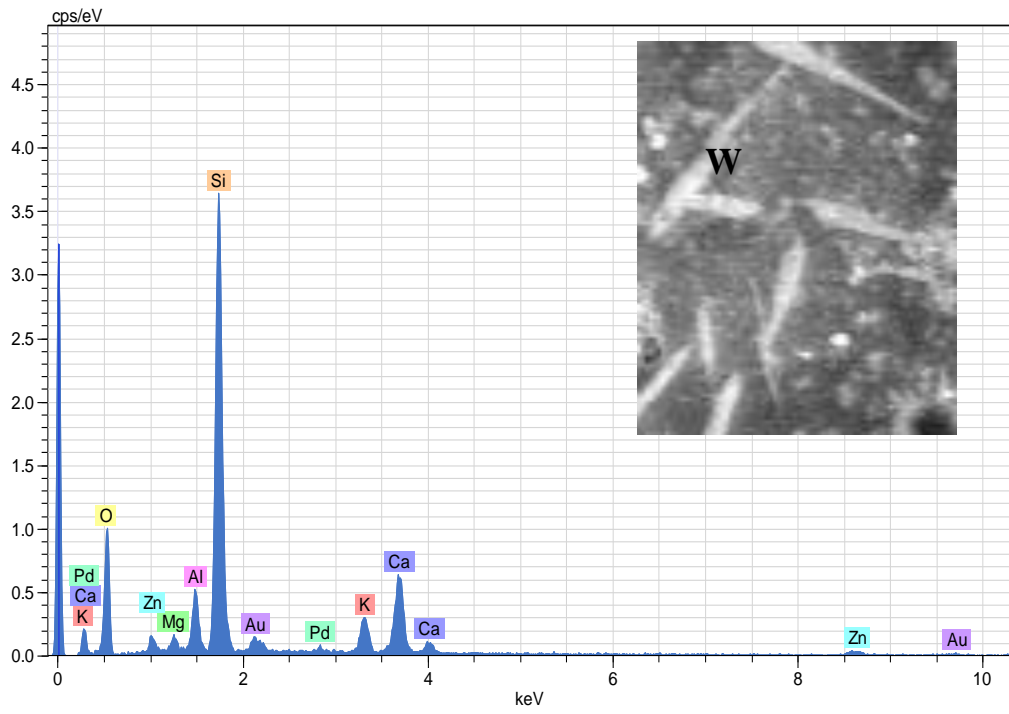


(b)

Şekil 8.13. DW-C sırnın yüzeyindeki kristaller ve genel dağılımları.

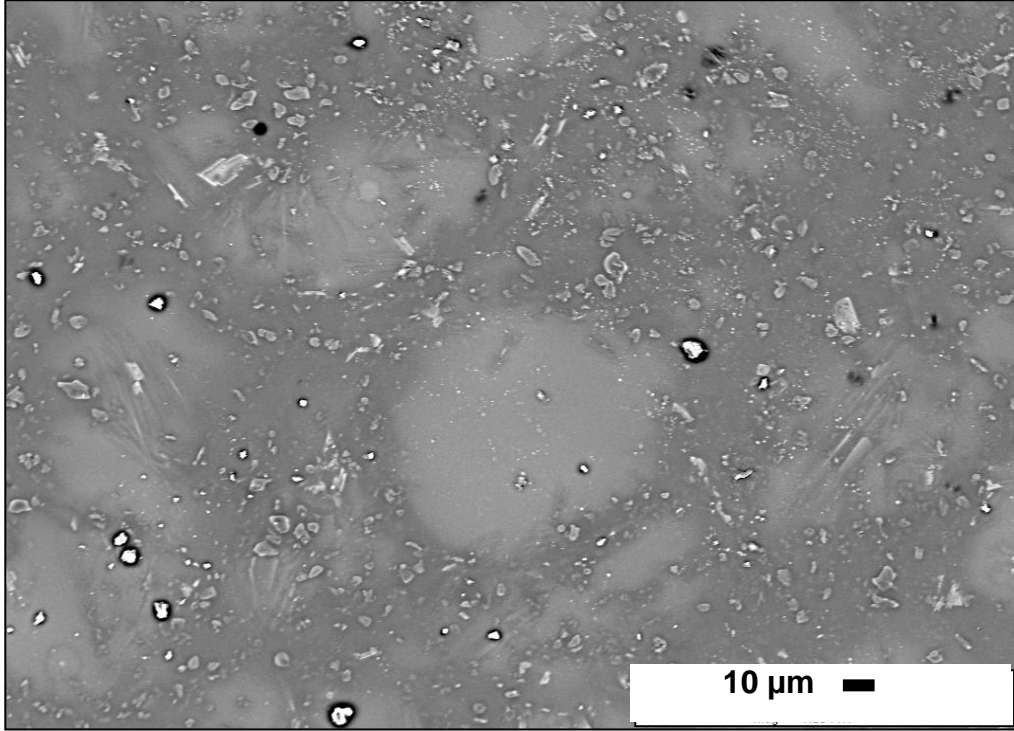


(a)

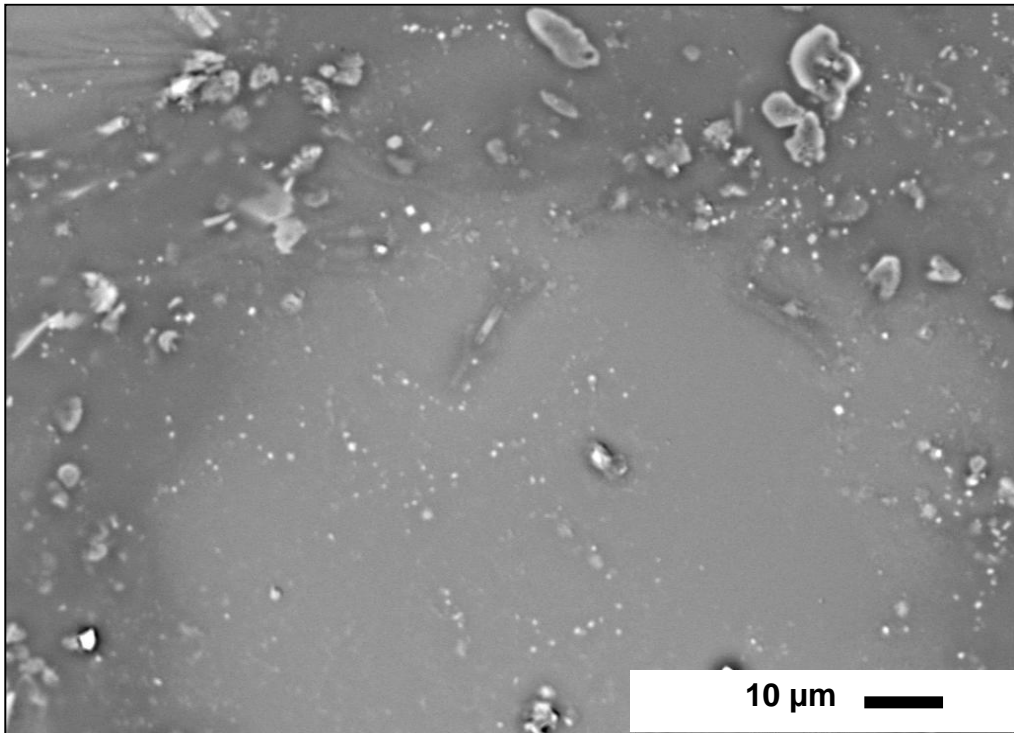


(b)

Şekil 8.14. DW-C sıradaki düzensiz (a) ve iğnemi (b) şekilli kristallerin EDX analizleri.

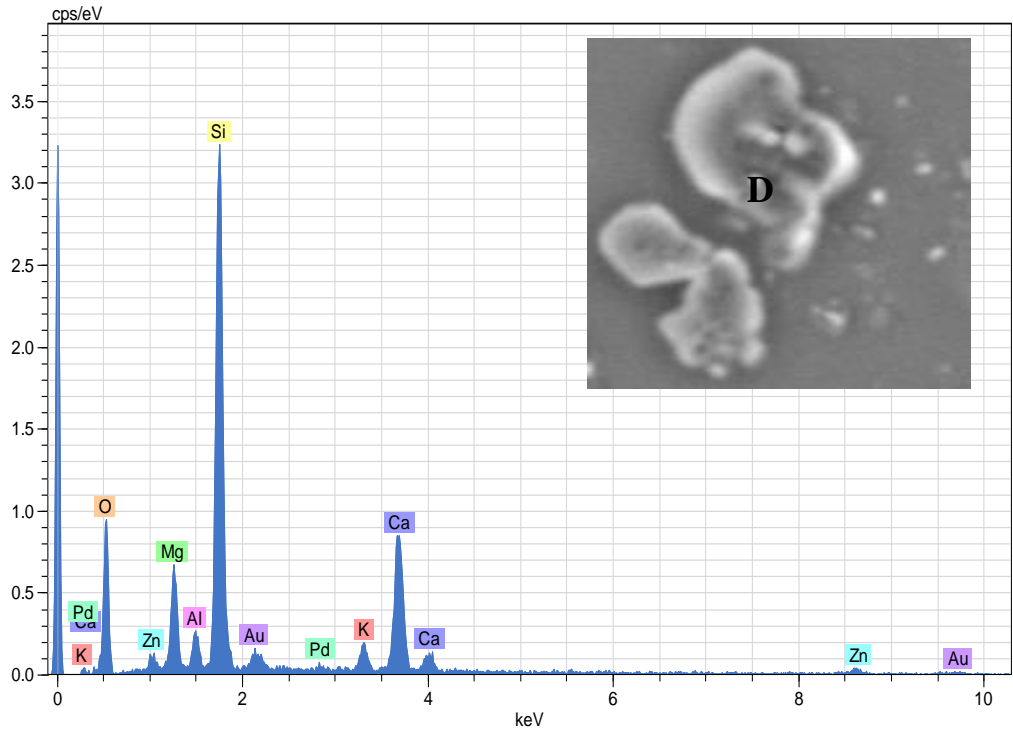


(a)

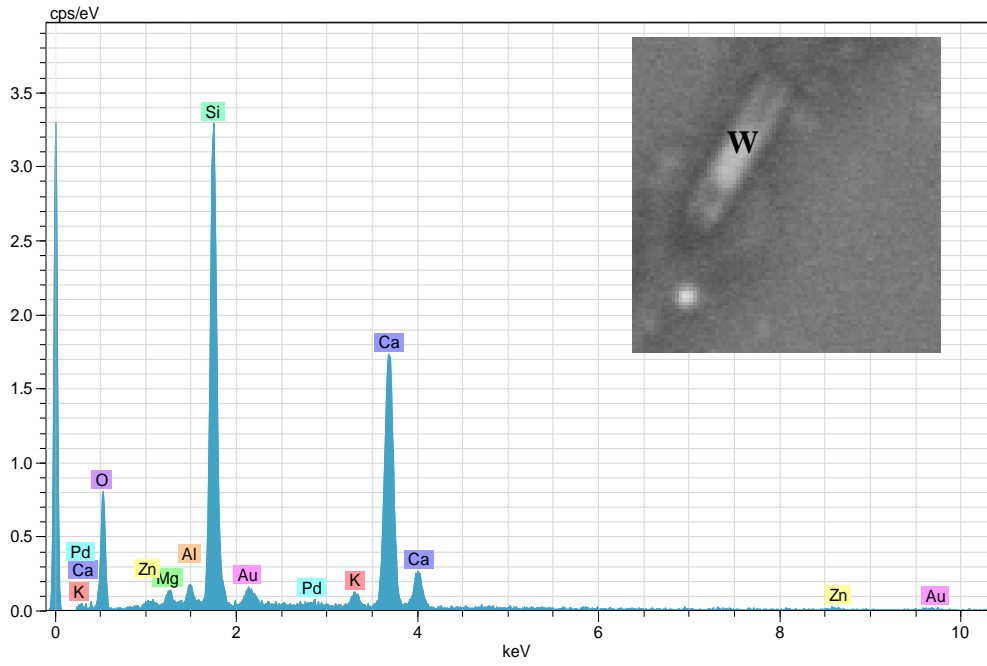


(b)

Şekil 8.15. DW-A sırnın yüzeyindeki kristaller ve genel dağılımları.

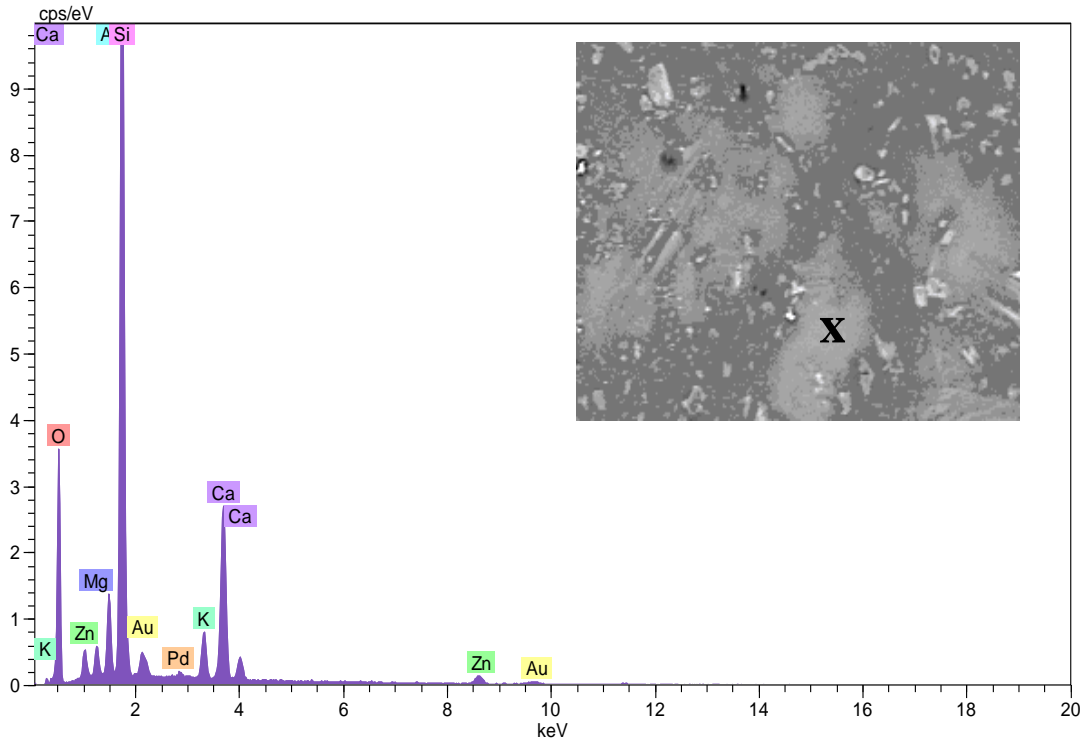


(a)

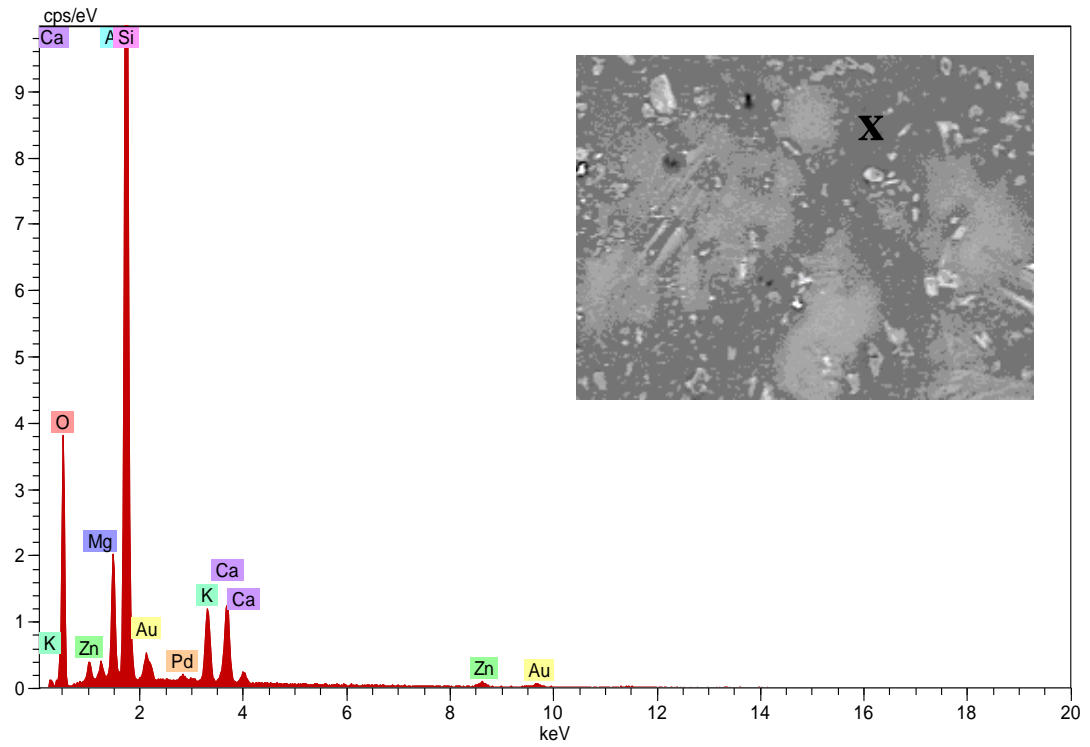


(b)

Şekil 8.16. DW-A sınırındaki düzensiz (a) ve iğnemi (b) şekilli kristallerin EDX analizleri.



Şekil 8.17. DW-A sırdaki açık gri renkli camlı fazdan alınan EDX analizi.



Şekil 8.18. DW-A sırdaki koyu renkli camlı fazdan alınan EDX analizi.

DW fritlerinden hazırlanan sırlar 1140 °C’de 55 dakikalık endüstriyel hızlı tek pişirim sürecinde oldukça iyi sonuçlar vermiştir. Ancak, çalışmalar süresince uygulanan altlıkta, astarda ve işletmede kullanılan fırınların pişirim sürelerinde değişiklikler yapılmıştır. Fırın rejimleri toplam 45 dakika süren çevrimler şeklinde uygulanmaya başlanmış ve zirkon içeren astar yerine diopsit esaslı yeni bir astar üretime alınmıştır. Değişen endüstriyel pişirim koşullarından fırın sürelerinin kısalmasına bağlı olarak, bu serideki sırların tekrarlanan üretimlerinde çeşitli yüzey problemleriyle karşılaşmıştır. Bu nedenle deneysel çalışmalar sürecinde, farklı endüstriyel hızlı tek pişirim süreçlerine uyum sağlayabilecek zirkonsuz reçetelerin alternatiflerinin geliştirilmesi adına da çeşitli denemeler yapılmıştır. Bu doğrultuda, endüstriyel üretim koşullarına uyum sağlayabilmek için laboratuvar çalışmalarında da toplam 45 dakika süren hızlı tek pişirim rejimleri uygulanmıştır.

8.2. E Serisi

8.2.1. SiO₂-CaO-MgO-(Al₂O₃)-B₂O₃-K₂O Sistemi

Başlangıç SiO₂-CaO-MgO-B₂O₃-K₂O sisteminde (Çizelge 8.13) oksit miktarlarının ayarlanması ve Al₂O₃ etkisinin belirlenmesi için diopsit esaslı E serisi cam-seramik sırları üretilmiştir. Bu fritlerin bileşimleri Çizelge 8.14’de, toplam 45 dakika süren endüstriyel hızlı tek pişirim sonucu elde edilen renk ve parlaklık değerleri Çizelge 8.15’de verilmiştir.

Çizelge 8.13. Başlangıç E 1 fritinin bileşimi

Bileşen	Miktar (% Ağırlık)
R ₂ O (K ₂ O)	5,08
RO (CaO, MgO)	23,62
R ₂ O ₃ (B ₂ O ₃ , *Fe ₂ O ₃)	5,80
RO ₂ (SiO ₂ , *TiO ₂)	65,50
Toplam	100,00

*: Fe₂O₃ ve TiO₂ bazı hammaddelerden gelmektedir ve miktarları göz ardı edilebilir.

Bu seride geliştirilen tüm firit reçetelerinin CaO/MgO oranı 1'dir. Al₂O₃ içermeyen E 1 sırası olgunlaşmamıştır. Farklı miktarlarda Al₂O₃ ilavesinin yapıldığı E 2 ve E 3 firit esaslı sırlarında olgunlaşma başlangıcı gerçekleşse de sırayüzeyinde hatalar meydana gelmiştir. Bu nedenle, firit bileşiminde Al₂O₃ miktarı sabitken SiO₂ molce % 26 azaltılarak E 4 reçetesi elde edilmiştir. SiO₂ seviyesindeki azalış, diğer oksitler sabitken sırda olgunlaşma sağlamış, oldukça beyaz ve düzgün yüzeyli bir mat sır üretilmiştir.

Mat yüzey dokusu CaO ve MgO'in fazla miktarda bulunduğu sistemlerde, pişirim esnasında oluşan kristallerin yüzey pürüzlülüğünün artmasından kaynaklanmaktadır (Campa ve ark. 1996; Escardino 1996; Barson 2003). Bir sıranın mat ya da parlaklığı pişirim sürecindeki kristallerin boyut ve şekline de bağlıdır. Birbirine benzer boyutta ve ince kristaller sıranın opaklığını artırmaktadır (Hiorns ve Priese 2003; Maynard 1980; Eppler ve Eppler 1998). Bou ve ark. (2002) tarafından yapılan bir çalışmada CaO miktarındaki artışın az miktarda ZrO₂ içeren sırlarda da mat bir görünüm verdiği belirtilmiştir. SiO₂ miktarı sabitken Al₂O₃'ün çok az oranda artırıldığı E 5 sırında opaklık ve parlaklık açısından önemli bir değişim gözlenmemiştir. CaO/MgO oranı sabit kalacak şekilde CaO ve MgO miktarlarının azaltıldığı E 6 sırası da E 5 ile benzer özellikler göstermiştir. E serisinde geliştirilen fritlerin DTA analizi sonuçları Şekil 8.19'dan takip edilebilir. Bu fritlerin cam geçiş sıcaklıkları yaklaşık 693-713 °C, kristalizasyon sıcaklıkları ise 850-916 °C arasındadır. Az miktarda alümina katkısı ile E 3 haricindeki diğer firit reçetelerinde kristalizasyonun şiddeti artmıştır.

Çizelge 8.14. SiO₂-CaO-MgO-(Al₂O₃)-B₂O₃-K₂O sistemi fritlerinin bileşimsel detayları (molce)

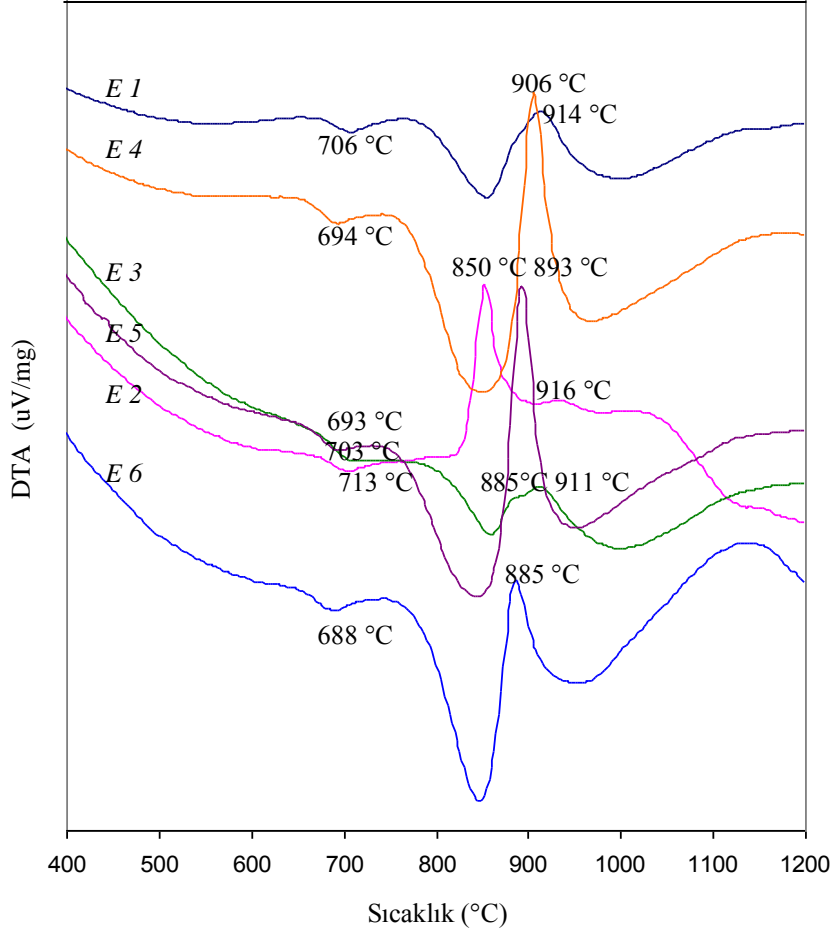
Reçete	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Al ₂ O ₃ /*R ₂ O	Al ₂ O ₃ **ΣRO	Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃	CaO/MgO
E 1	-	-	-	-	1
E 2	0,25	0,51	0,050	0,33	1
E 3	0,14	0,27	0,027	0,20	1
E 4	0,19	0,27	0,027	0,20	1
E 5	0,21	0,36	0,034	0,24	1
E 6	0,24	0,37	0,036	0,24	1

*= K₂O

**=CaO+MgO

Çizelge 8.15. SiO₂-CaO-MgO-(Al₂O₃)-B₂O₃-K₂O sistemi fritlerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri ve referans sırla (R) kıyaslanması

Reçete	L*	a*	b*	Parlaklık (60 °)
R	91,13	-0,10	2,01	94,2
E 4	90,03	-0,06	1,93	5,70
E 5	89,87	-0,34	2,10	4,30
E 6	90,25	-0,12	2,07	6,80



Şekil 8.19. E serisi fritlerinin DTA analizi sonuçları.

E serisi E 1 ve Al₂O₃ ilaveli E 2 firitlerinin ısı mikroskobu analiz sonuçları Çizelge 8.16'da çekme ve viskozite eğrileri ise Şekil 8.20'de sunulmuştur. Her iki firitin de cam geçiş sıcaklıkları 700 °C civarındadır. Bu sıcaklıktan sonra, Al₂O₃ miktarındaki artışa bağlı olarak E 2 firitinin viskozitesinde de bir artış meydana gelmiştir. Her iki firit de yaklaşık olarak 950 °C'den sonra benzer viskozite davranışını sergilemişlerdir. Firitlerin yüksek yumuşama sıcaklıkları duvar karosu pişirim sıcaklığında sırların neden olgunlaşmadıklarının da göstergesidir (Çizelge 8.15). E 3 ve Al₂O₃'in sabit tutulup SiO₂'nin azaltıldığı E 4 firitlerinin mikroskobu analiz sonuçları Çizelge 8.17'de çekme ve viskozite eğrileri ise Şekil 8.21'de gösterilmiştir.

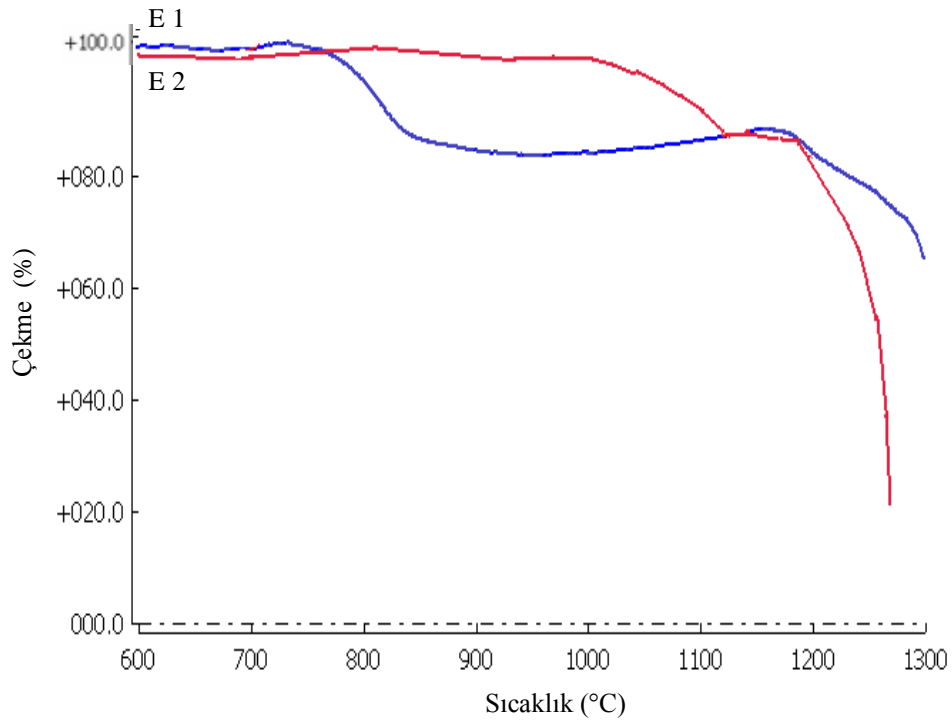
E 3 firitinde cam geçiş sıcaklığından sonra viskozitede önemli bir değişim yaşanmazken, SiO₂ miktarındaki azalışa bağlı olarak E 4 firitinde viskozite artan sıcaklıkla birlikte azalma eğilimindedir. Her iki firitin de sinterleme ve erime noktaları benzerken, E 4 firitinin yumuşama noktası E 3'e kıyasla oldukça düşüktür.

Çizelge 8.16. E 1 ve E 2 firitlerinin ısı mikroskobu verileri

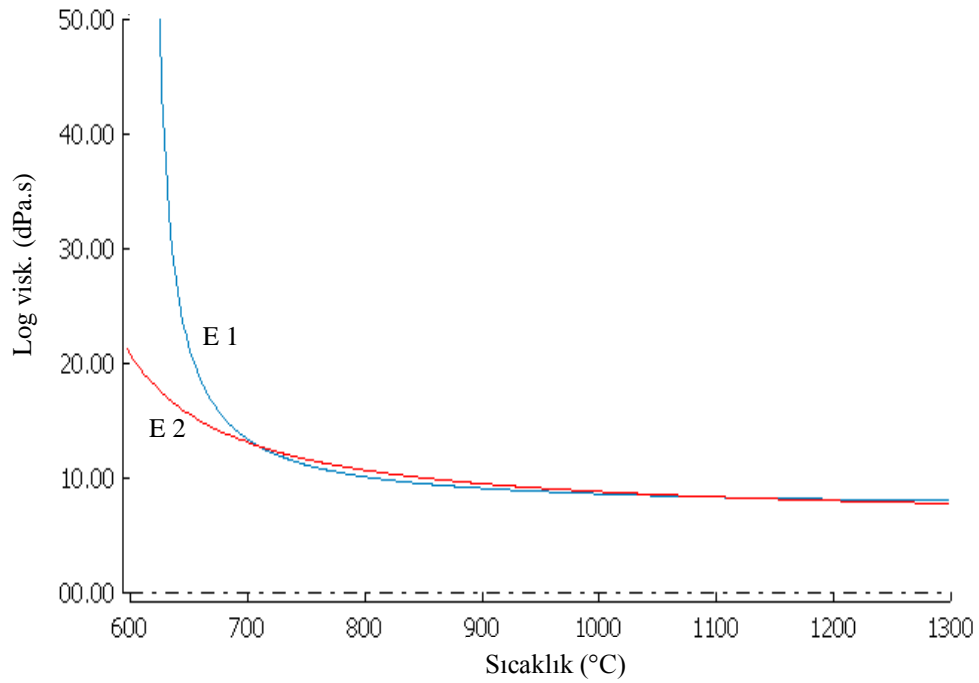
Sıcaklık (°C)	E 1	E 2
Sinterleme	808	852
Yumuşama	1175	1145
Küre	-	-
Yarı küre	-	1250
Erime	1286	1264

Çizelge 8.17. E 3 ve E 4 firitlerinin ısı mikroskobu verileri

Sıcaklık (°C)	E 3	E 4
Sinterleme	807	791
Yumuşama	1136	866
Küre	-	-
Yarı küre	-	-
Erime	1271	1280

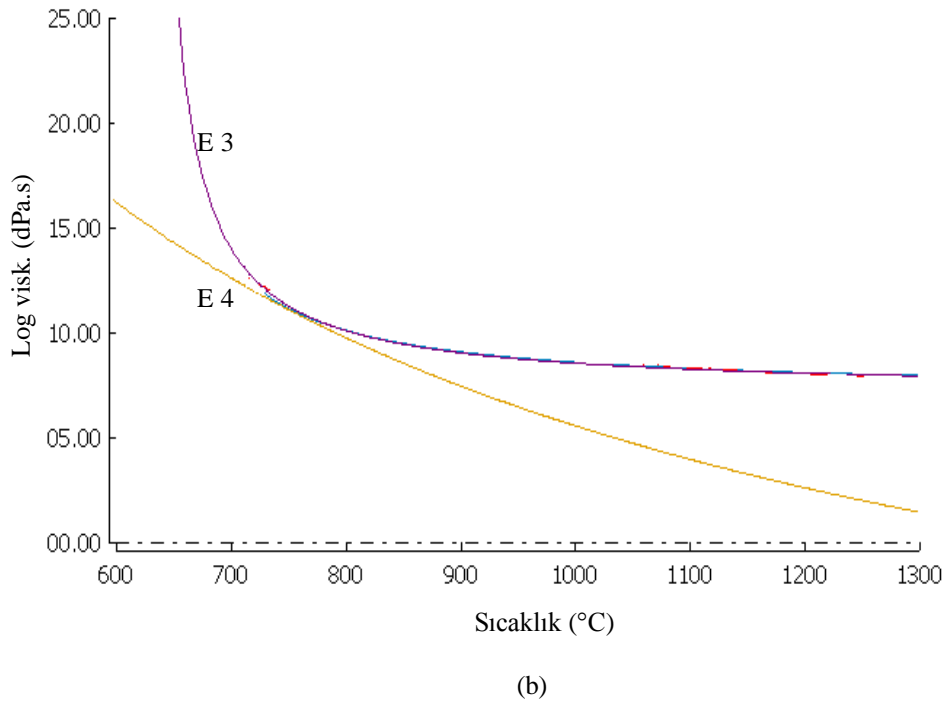
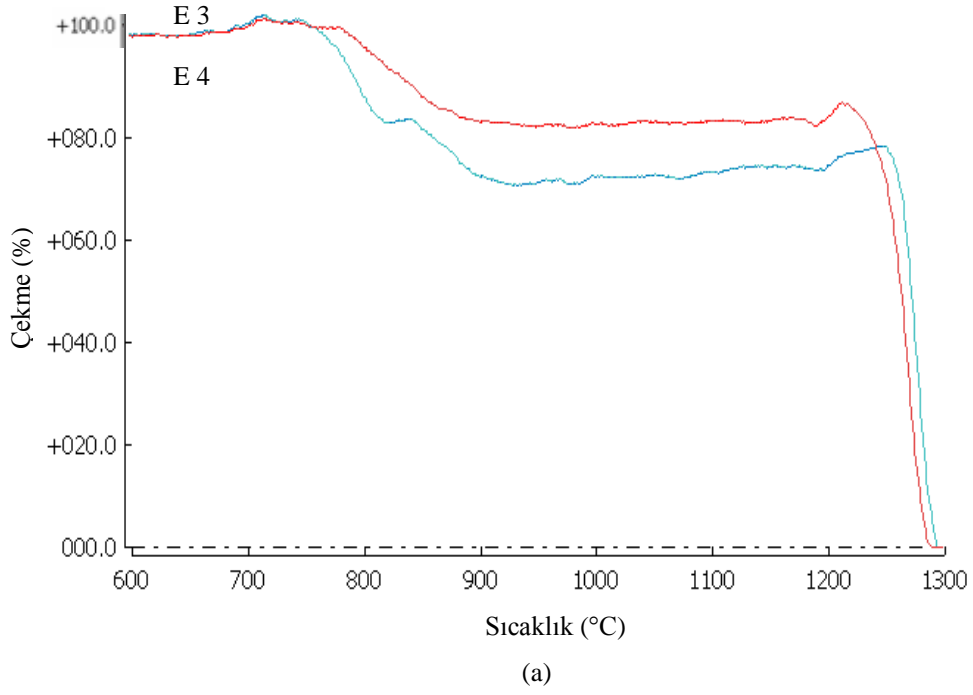


(a)



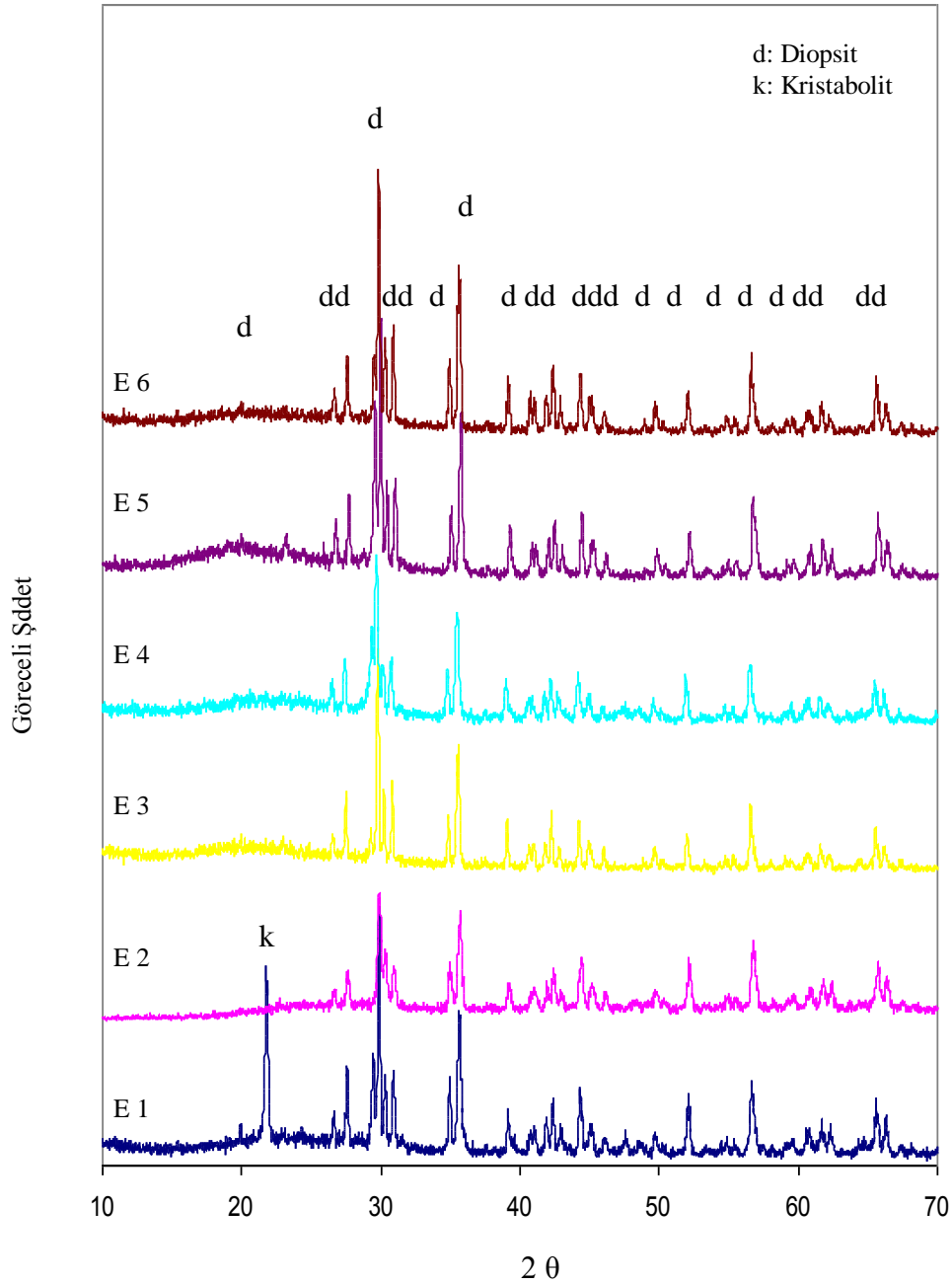
(b)

Şekil 8.20. E 1 ve E 2 fritlerinin çekme (a) ve viskozite (b) eğrileri.



Şekil 8.21. E 3 ve E 4 firitlerinin çekme (a) ve viskozite (b) eğrileri.

Endüstriyel fırında 1140 °C’de hızlı tek pişirim uygulanan E serisi fritlerinden hazırlanan sırların XRD analizi sonuçları Şekil 8.22’dedir. CaO, MgO, Al₂O₃ ve SiO₂’nin etkilerinin incelendiği E serisi sırlarında opaklık sağlayan temel faz diopsittir. E 1 sırında diopsidin yanı sıra kristobalit de gözlenmiştir. Al₂O₃ ilaveli diğer tüm sırlarda ise temel faz yalnızca diopsit olmuştur.



Şekil 8.22. SiO₂-CaO-MgO-(Al₂O₃)-B₂O₃-K₂O sistemi cam-seramik sırlarının XRD desenleri.

Firit bileşimine alümina katkısı kristobalitin ortaya çıkışını engellemektedir. Sanchez ve ark. (2002) çalışmalarında SrO ve BaO'yu da içeren benzer cam-seramik sisteminde bu etkiyi bildirmişlerdir. Al₂O₃, çoklu oksitleri içeren cam-seramik sistemlerinde kristal faz oluşumunda önemli bir role sahiptir.

E serisinde belirlenen oksit oranları ile elde edilen diopsit esaslı cam-seramik sisteminin geliştirilerek opak ve daha parlak bir sır eldesini sağlaması için SiO₂-CaO-MgO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O cam-seramik sisteminde ZnO ve ZrO₂ ilavelerinin etkisi araştırılmıştır. Bu doğrultuda geliştirilen reçeteler EZN ve EZR olarak adlandırılmıştır (Çizelge 8.18). Endüstriyel şartlarda pişirilen ilgili sırların renk ve parlaklık değerleri Çizelge 8.19'da verilmiştir.

Çizelge 8.18. SiO₂-CaO-MgO-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O sistemi fritlerinin bileşimsel detayları (molce)

Reçete	Al₂O₃ /SiO₂	Al₂O₃ /*R₂O	Al₂O₃ /**ΣRO	Al₂O₃ /B₂O₃	CaO /MgO	ZnO	ZrO₂
EZN06	0,058	1,02	0,136	0,42	1	0,06	-
EZN10	0,065	1,07	0,136	0,43	1	0,10	-
EZN14	0,062	1,02	0,125	0,42	1	0,14	-
EZN18	0,065	1,07	0,125	0,44	1	0,18	-
EZN24	0,062	1,03	0,108	0,42	1	0,24	-
EZR04	0,063	1,02	0,136	0,42	1	0,10	0,04
EZR08	0,062	1,02	0,136	0,42	1	0,10	0,08

*= K₂O

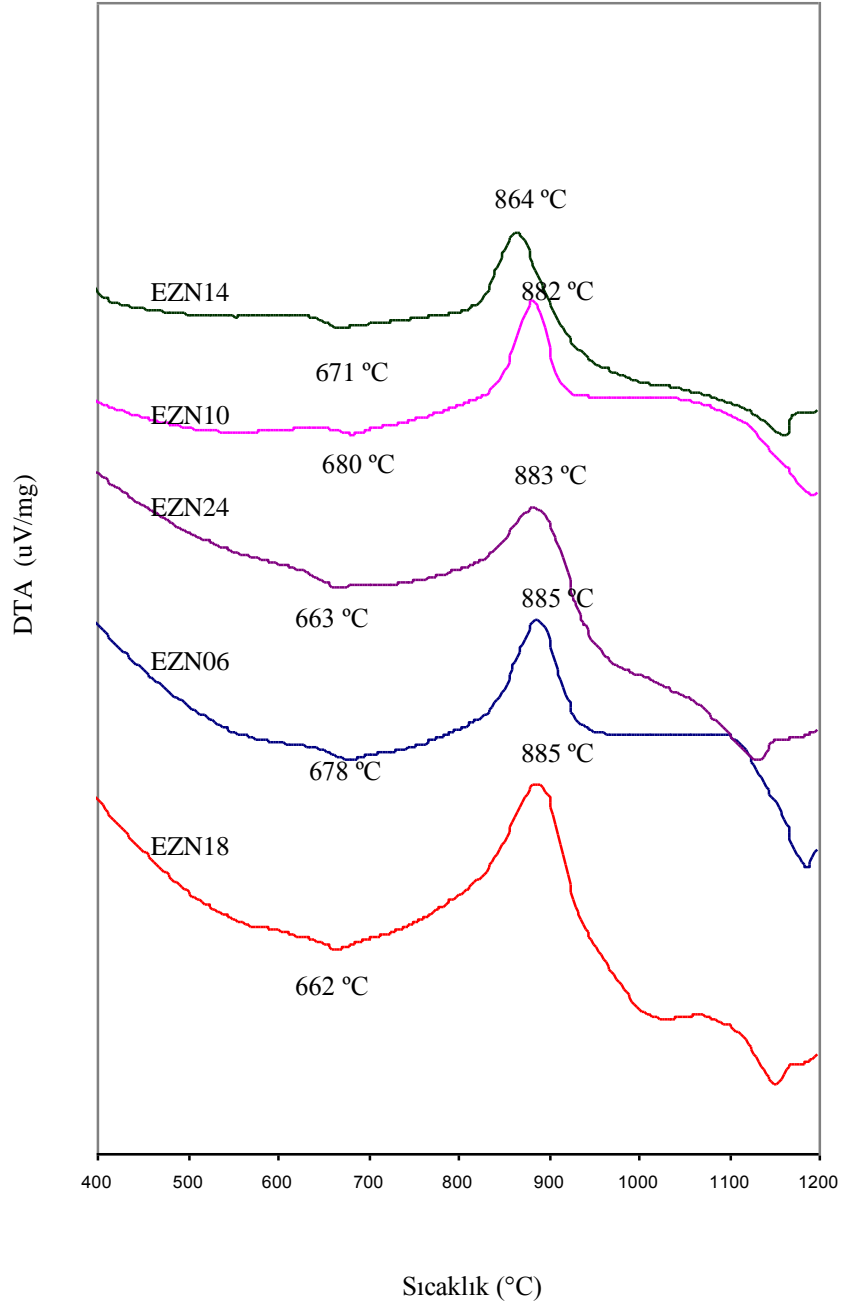
**=CaO+MgO+ZnO

Çizelge 8.19. SiO₂-CaO-MgO-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O sistemi fritlerinden üretilen hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri ve referans sırla (R) kıyaslanması

Reçete	L*	a*	b*	Parlaklık (60 °)
R	91,02	-0,11	2,00	82,9
EZN06	89,95	-0,46	1,94	73,8
EZN10	90,69	-0,07	1,99	82,2
EZN14	90,50	-0,58	1,79	84,1
EZN18	88,89	-0,30	-0,82	85,0
EZN24	89,43	-0,33	0,40	86,0
EZR04	87,38	-0,92	0,91	83,1
EZR08	94,49	-1,65	2,43	82,7

EZN ve EZR frit bileşimleri hazırlanırken CaO/MgO oranı 1'dir. E serisindeki E 6 reçetesine kademeli olarak 0,06, 0,10, 0,14, 0,18 ve 0,24 mol ZnO ilave edilip bileşimdeki oksitlerin oranları ayarlandığında, parlaklığın giderek arttığı gözlenmiş ve renkte önemli bir değişim olmamıştır.

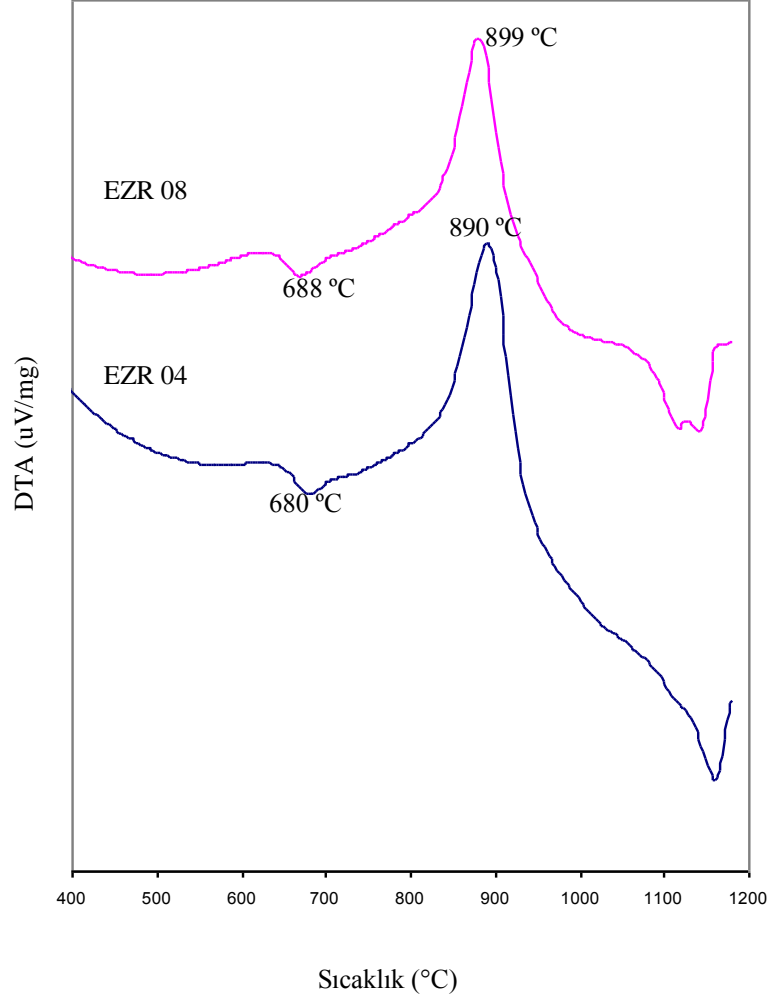
Diopsit esaslı opak cam-seramik sırında ZrO₂ ilavesinin etkisini görmek için, EZN10 fritine 0,04 ve 0,06 mol zirkonya katkısında bulunulmuştur. Böylesi sistemlere ZrO₂ eklendiğinde, cam/kristal oranı ile kristallerin boyut ve şekillerinin kontrolü sağlanabilmektedir (Beall ve Doman 1980). ZrO₂, diopsit esaslı cam-seramik sırında beyazlığı arttırmış, parlaklığı ise değiştirmemiştir. Bu sistemde ZrO₂ ilavesinin yanı sıra fırın rejimi, sıcaklık ve soğutma süresi gibi parametreler de parlaklık değerlerini değiştirebilmektedir. EZN ve EZR fritlerinin DTA eğrileri Şekil 8.23 ve 8.24'de gösterilmektedir.



Şekil 8.23. EZN kodlu fritlerin DTA eğrileri.

Firitlere yapılan ZnO ilavesi, genelde cam geçiş sıcaklığında 680 °C'den 662 °C'ye doğru bir azalmaya yol açmıştır. Viskozite azaldığında katyonların difüzyonu artar. Bu durum kristalleşme oranında da artış sağlar (Sanchez-Munoz ve ark. 2002). ZnO ilaveli fritlerin hepsi 864-885 °C aralığında

keskin bir egzotermik pik vermişlerdir. EZR04 ve EZR08 fritlerinde zirkonyum oksit artışına bağlı olarak cam geçiş sıcaklığı 680 °C'den 688 °C'ye ve kristal pik sıcaklığı da 890 °C'dan 899 °C'ye yükselmiştir. Cam geçiş ve kristalizasyon sıcaklıkları çinko oksit ilaveli firitlere göre daha yüksektir.



Şekil 8.24. EZR kodlu firitlerin DTA eğrileri.

ZrO_2 özellikle düşük silika içerikli sırlar için geniş sıcaklık aralığı ile oldukça iyi bir opaklaştırıcıdır ancak, sırnın viskozitesini artırır. Zirkonyum silikattan gelen ZrO_2 , sırnın genleşme katsayısını düşürerek altlıkla daha iyi bir ara yüzey oluşturmasını kolaylaştırır ve ayrıca renk kararlılığı sağlar. Firit bileşiminde yüksek oranda ZrO_2 bulunması sırnın pişirim sıcaklığını da artırır (Santos ve ark. 2004).

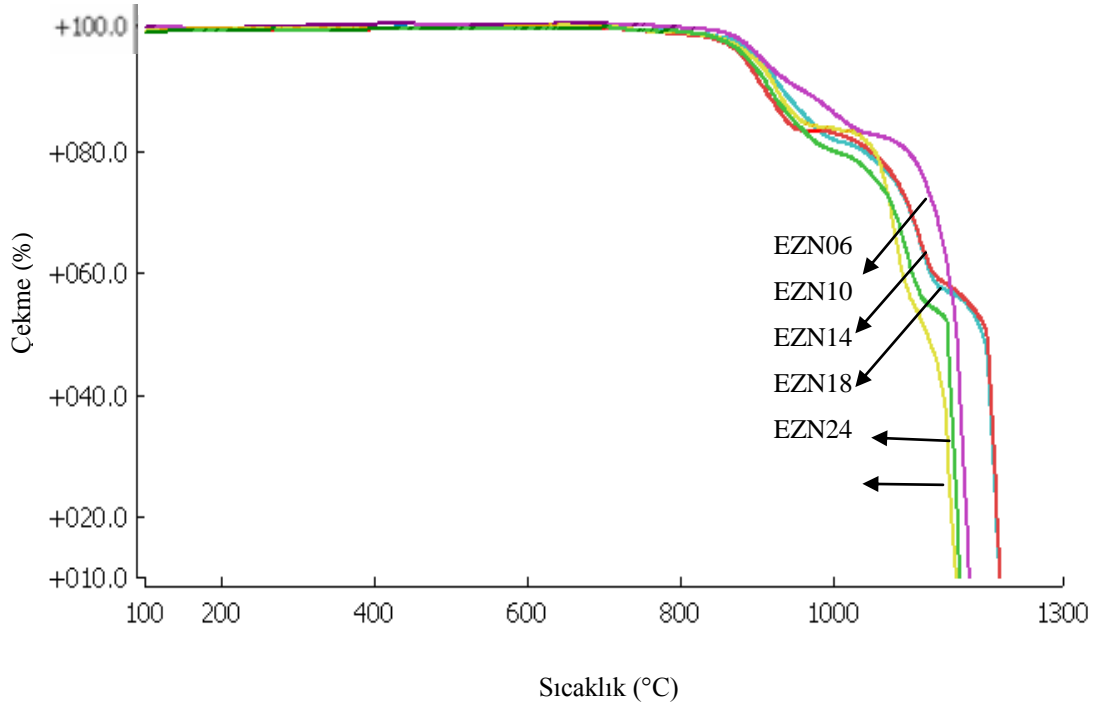
ZnO içeren fritlerin mikroskobu analiz sonuçları Çizelge 8.20’de, çekme ve viskozite eğrileri Şekil 8.25’de, ZrO₂ ilaveli olanlar (Çizelge 8.21) ise Şekil 8.26’da sunulmuştur. Opaklığa ve parlaklığa katkıda bulunan ZnO, 0,06 molden 0,24 mole artırıldığında yumuşama sıcaklığında düşüş meydana gelmiştir. Sinterleme yaklaşık 890 °C civarında başlamaktadır. EZN10 fritine 0,04 ve 0,08 mol ZrO₂ katılması yumuşama sıcaklığını yükseltmiştir. Artan zirkonyum oksit miktarı sinterleme sıcaklığını da daha yukarılara taşımıştır.

Çizelge 8.20. EZN kodlu fritlerin ısı mikroskobu verileri

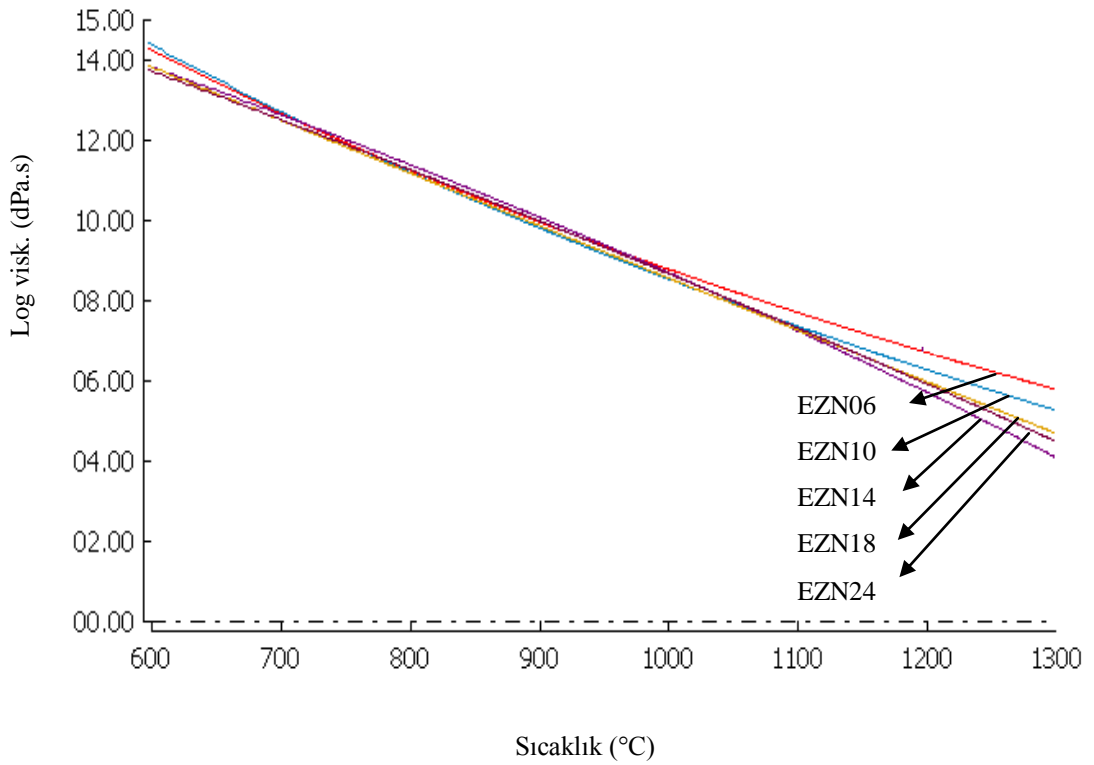
Sıcaklık (°C)	EZN06	EZN10	EZN14	EZN18	EZN24
Sinterleme	897	886	896	890	898
Yumuşama	1053	1028	1030	1028	1035
Küre	-	1120	-	-	-
Yarı küre	-	-	-	-	-
Erime	1250	1248	1179	1168	1152

Çizelge 8.21. EZR kodlu fritlerinin ısı mikroskobu verileri

Sıcaklık (°C)	EZR04	EZR08
Sinterleme	891	895
Yumuşama	1055	1086
Küre	1138	1151
Yarı küre	-	1182
Erime	1190	1193

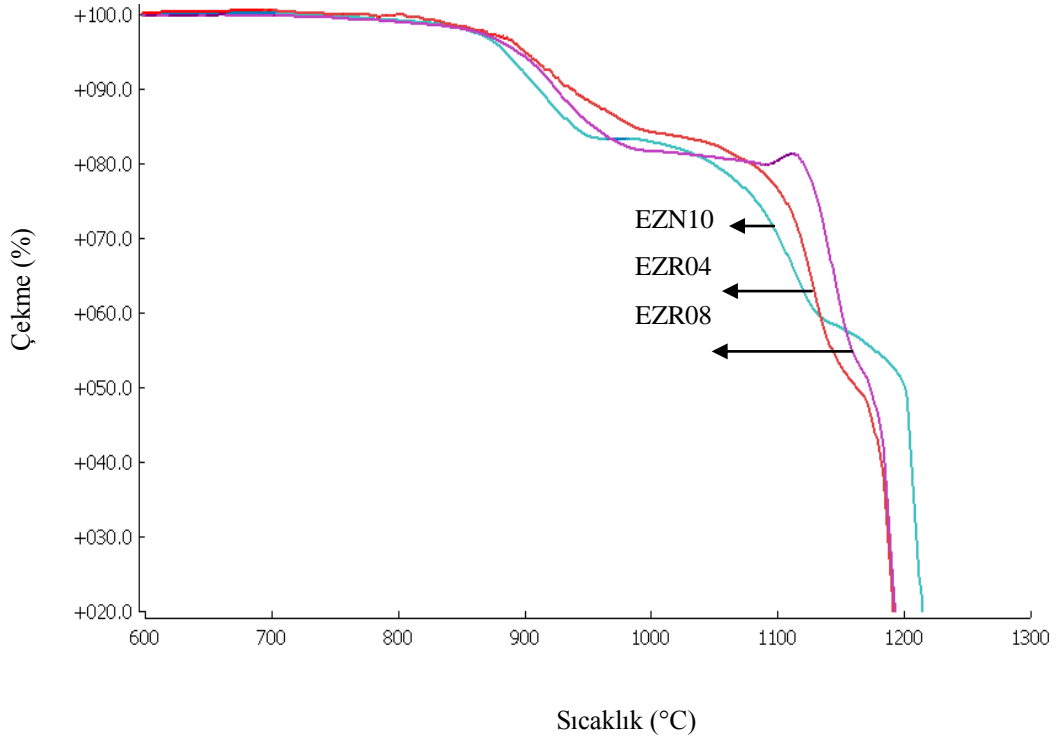


(a)

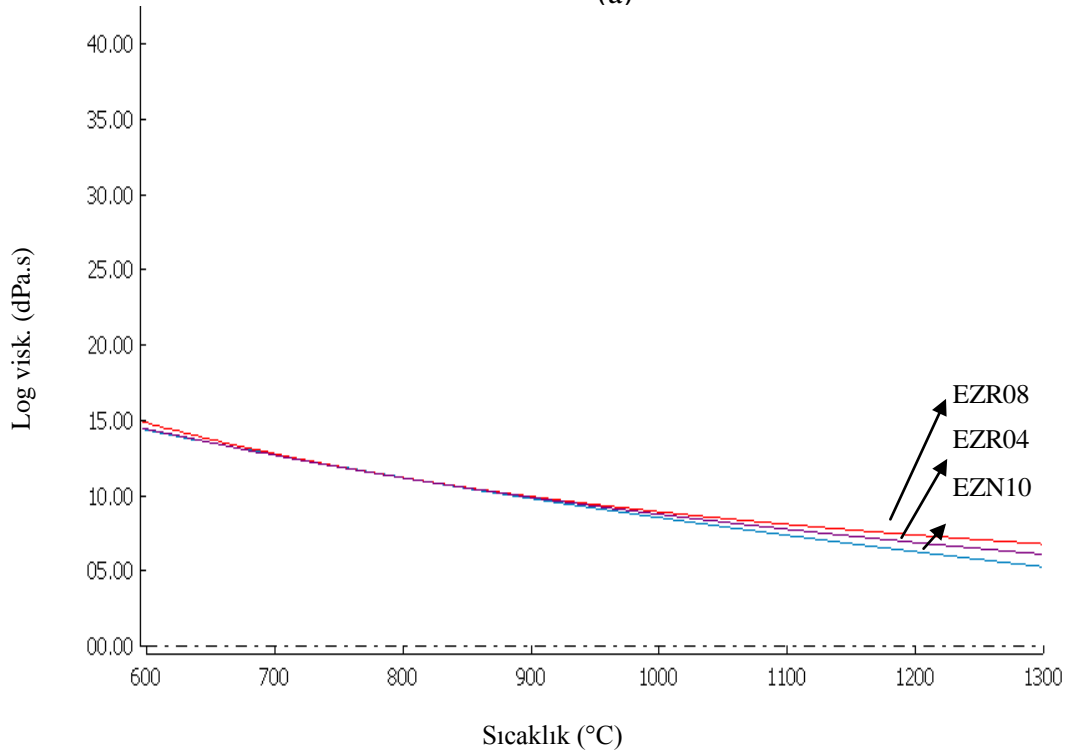


(b)

Şekil 8.25. EZN kodlu firtilerinin çekme (a) ve viskozite (b) eğrileri.



(a)



(b)

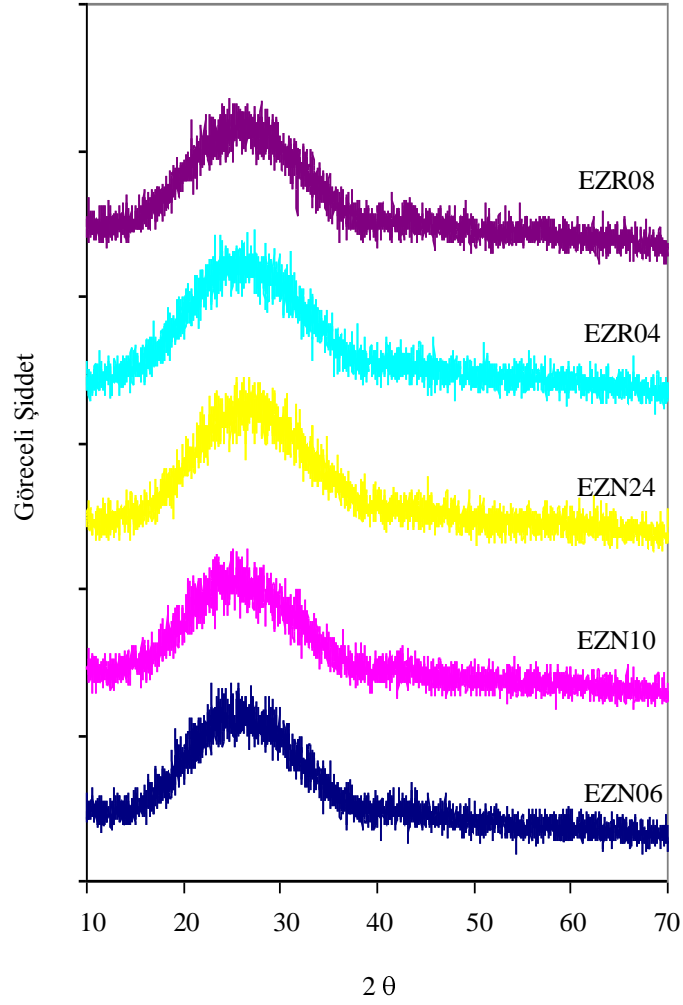
Şekil 8.26. EZN10, EZR04 ve EZR08 fritlerinin çekme (a) ve viskozite (b) eğrileri.

Çinko oksit içeren bir firitte zirkonya eklenmesi viskoziteyi artırmıştır (Şekil 8.26). EZR04 firitine kıyasla EZR08'de sıcaklık yükselişiyle birlikte viskozite de artmaktadır. Kristal faz oluşumundaki artış, viskoziteyi de artırır (Karamanov ve ark. 1993; Gutzow ve ark 1998; Fröberg ve ark. 2007). Kristallerin şekli de viskoziteyi değiştirir. Küresel kristaller, zirkon gibi iğnemsiliğe ya da diopsit gibi düz kesitli kristallere göre deformasyon üzerinde daha az etkilidir (Booth ve Peel 1959; Shelby 1997; Blonski, R. P. 1993; Lewis ve Smith 1976; Lewis ve ark. 1979). ZrO₂ ilavesi bu sistemde deformasyon sıcaklığı ve viskozite üzerinde oldukça etkilidir.

Sıvı-sıvı ayrışımına ya da kitlesel kristalleşmeye bağlı olarak eriyiğin viskozitesi, camın başlangıç viskozitesinden yüksektir ve genelde 10¹⁴-10¹⁶ dPa.s arasındadır. Bu durum, kristalizasyon sürecinde deformasyonu engeller (Strnad 1986; Höland ve Beall 2002). Kristal oluşumu, hacimde de değişime yol açar ve viskozite azaldığında çekme meydana gelir (Ryu ve Yasui 1994; Zanutto 2001; Pascual ve ark. 2002). EZN ve EZR kodlu firitlerin ısı mikroskobu analizinde de viskozitenin çekme üzerinde benzer etkisi görülmektedir (Şekil 8.25-26).

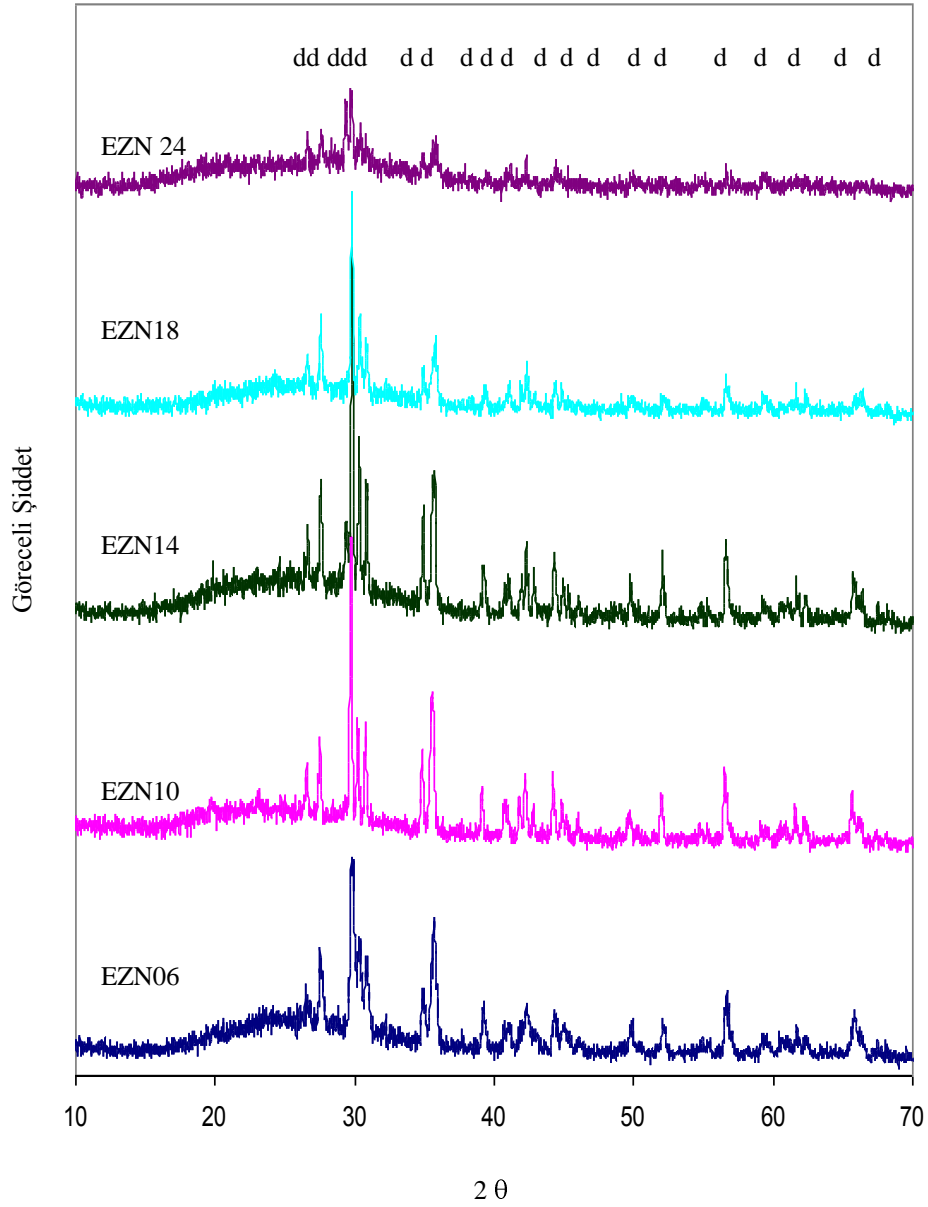
EZN ve EZR firitleri sıvı haline getirilmeden önce, ilave edilen ZnO ve ZrO₂'nin firit aşamasında tamamen ergidiğini kontrol etmek için XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 8.27). Ergitme işlemi sonrasında analizleri yapılan firitlerin hepsi amorf bir davranış sergilemiştir.

EZN firitlerinden hazırlanan sırların endüstriyel hızlı tek pişirim fırınında duvar karosu opak rejimine göre pişirilmesiyle elde edilen XRD analizi sonuçları Şekil 8.28'de gösterilmiştir. Bu sırlarda opaklık sağlayan temel faz diopsittir. EZN06, EZN10, EZN14'deki kristal pik şiddetleri, artan ZnO miktarına bağlı olarak EZN18 ve EZN24'de düşüş göstermiştir. ZnO, diopsit kristallerinin camsı fazda çözünmesine neden olmaktadır.



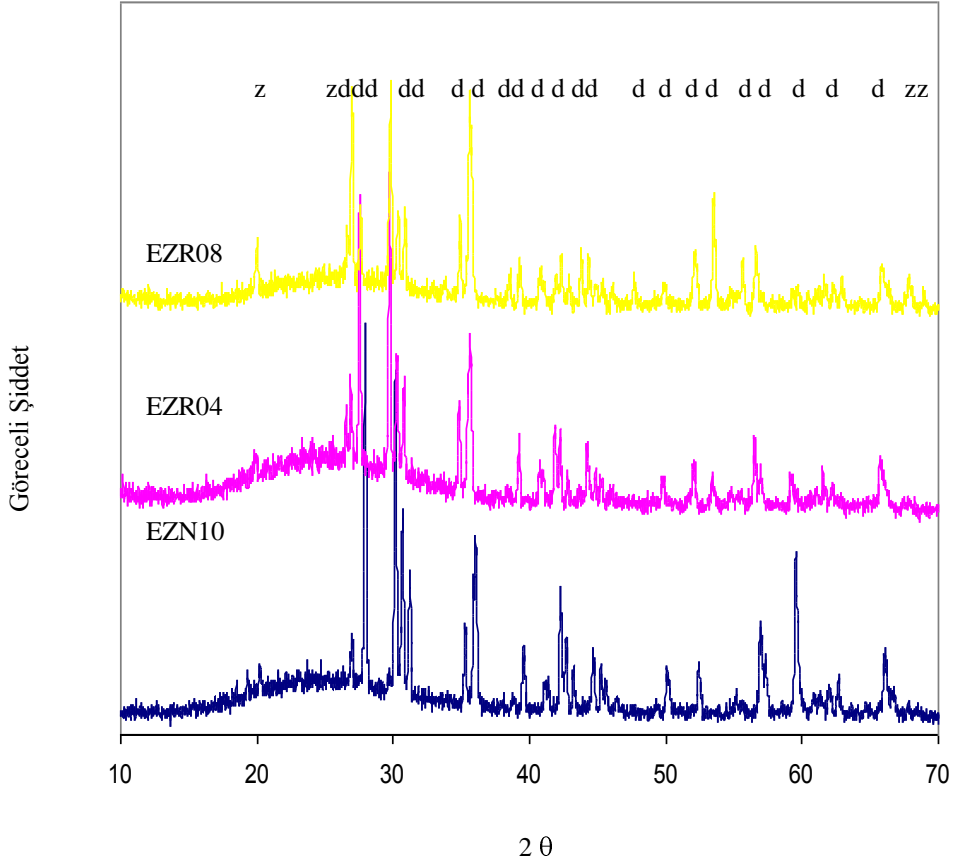
Şekil 8.27. EZN ve EZR firitlerinin XRD desenleri.

Diopsit oluşumu, yüksek hacim değişimlerini de beraberinde getirir (Zanotto ve Moler 1991; Karamanov ve Pelino 1999). Bir cam-seramik sisteminde, diopsidin hacimsel kristallenebilmesi için çekirdeklendirici ilavesi gerekmektedir. Aksi takdirde, diopsit yüzey kristalizasyonu ile ortaya çıkar (Schmelzer ve ark. 1995). Az miktarda Cr_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 ve P_2O_5 gibi çekirdeklendirici ilavesi ile hacimsel kristallenmiş diopsit esaslı cam-seramikler elde edilebilmektedir (Rawlings 1997; Karamanov ve ark. 1999; Rezvani ve ark. 2005; Pavlushin 1983). Dolayısıyla, diopsit esaslı opak sırlar üretmek için geliştirilen D ve E serisi firitlerinde bu tür çekirdeklendiriciler kullanılmadığından, hızlı tek pişirim sürecinde sırlardaki opaklığın diopsidin yüzey kristalizasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



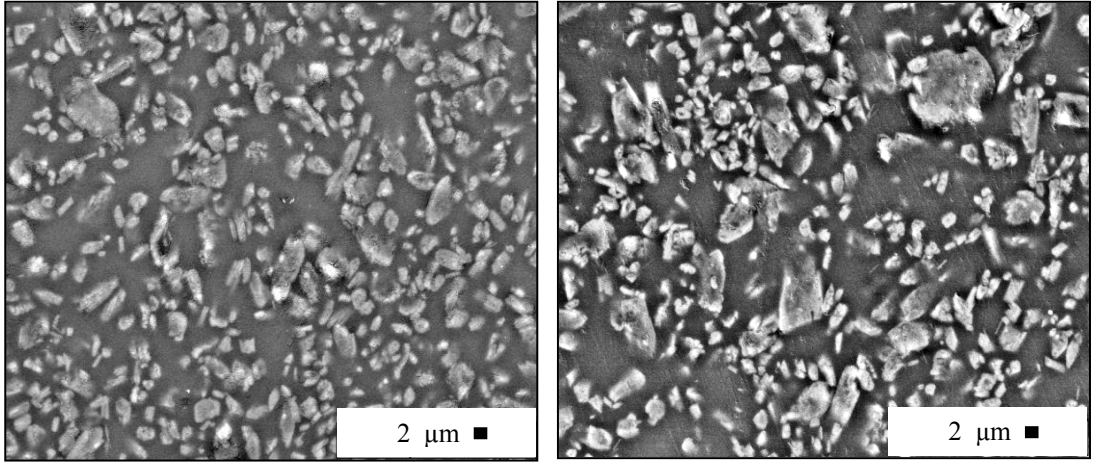
Şekil 8.28. EZN kodlu sırların XRD desenleri (d: Diopsit).

EZN kodlu fritlerden EZN10'a 0,04 ve 0,08 mol ZrO_2 ilavesi ile elde edilen EZR04 ve EZR08 sırlarının endüstriyel pişirim sonrası XRD desenlerinde diopsidin yanı sıra zirkon kristalizasyonu da gözlenmiştir. Zirkonyum oksit katkısı diopsit kristallerinin pik şiddetlerini azaltmıştır (Şekil 8.29). Böylesi bir etkinin zirkonyum oksitin viskoziteyi artırmasından dolayı meydana geldiği düşünülmektedir.



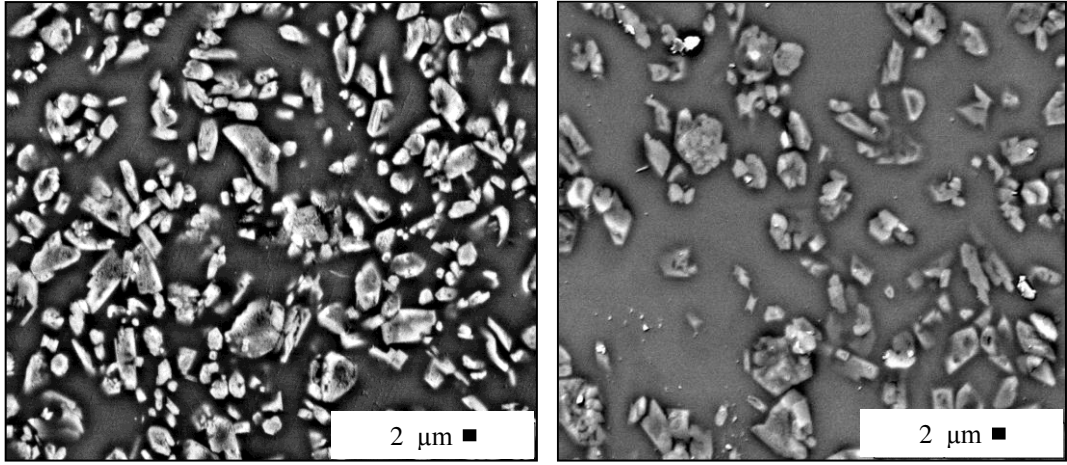
Şekil 8.29. EZN10, EZR04 ve EZR08 sırların XRD desenleri (d: Diopsit, z: Zirkon).

EZN sırlarının aynı büyütmede çekilen SEM görüntüleri incelendiğinde, ZnO ilavesinin diopsit esaslı cam-seramik sırlarının camsı fazını arttırdığı gözlenmiştir. ZnO miktarı yükseldikçe, diopsit kristallerinin miktarında azalış, camsı fazda ise artış (EZN18 ve EZN24 sırları) görülmektedir (Şekil 8.30).



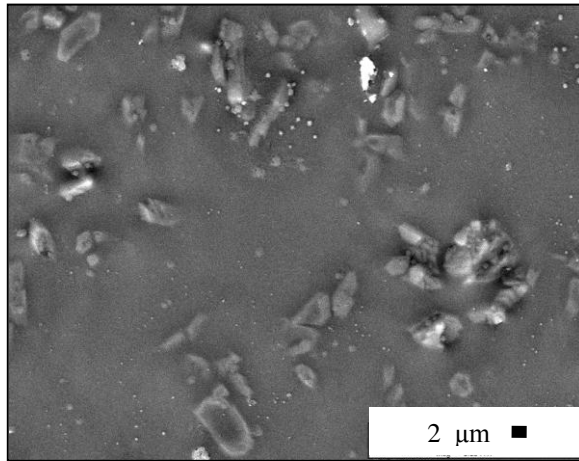
(a)

(b)



(c)

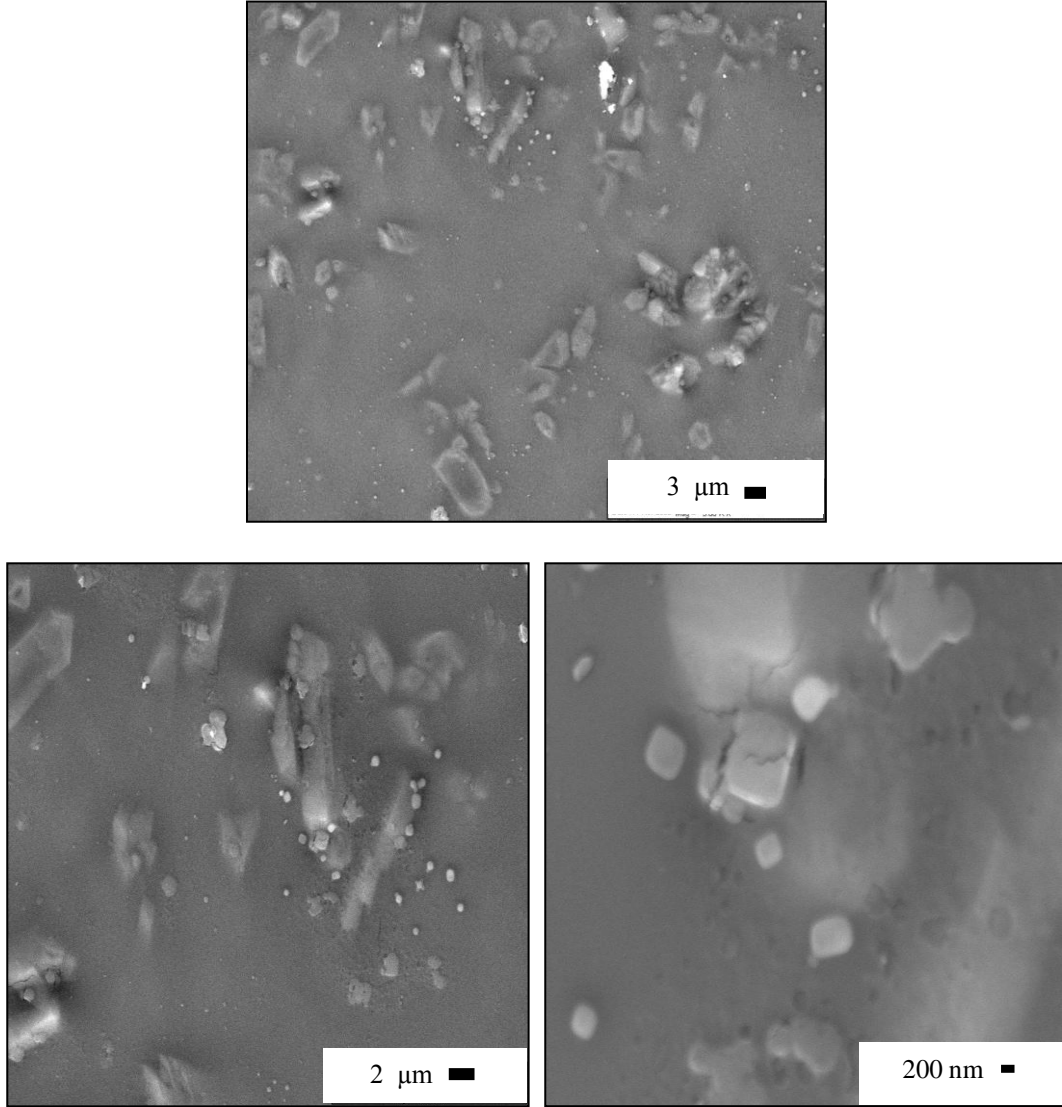
(d)



(e)

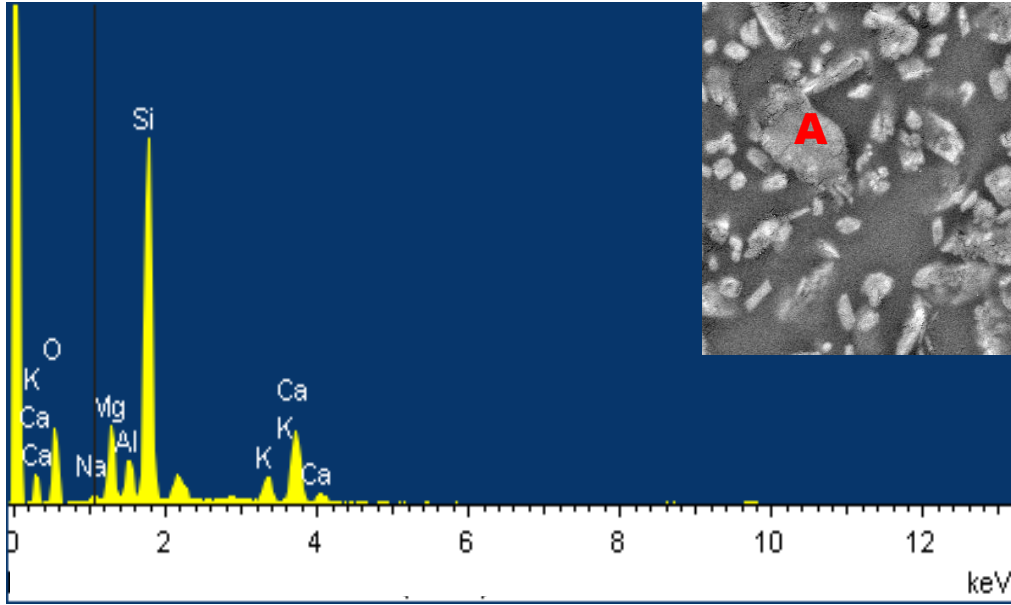
Şekil 8.30. EZN06 (a), EZN10 (b), EZN14 (c), EZN18 (d) ve EZN24 (e) sırlarının mikroyapıları.

Şekil 8.31 en fazla ZnO içeriğine sahip EZN 24 sırnın farklı büyütmelerdeki mikroyapısını göstermektedir. Detaylı mikroyapı incelemelerinde camsı fazın içinde gelişen ufak kristaller ve faz ayrışımına uğrayan bölgeler görülmektedir.

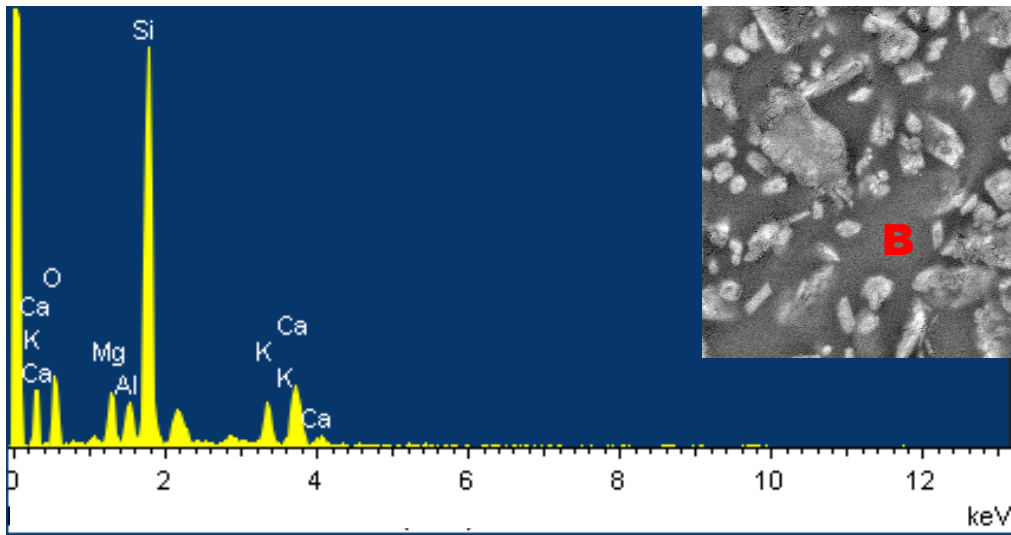


Şekil 8.31. EZN24 sırnın camsı fazında kristallerin gelişimi.

EZN serisi şeklinde adlandırılan sırların yüzeylerinden alınan EDX analizi sonuçları Şekil 8.32-8.36'da verilmiştir. ZnO'nun epeyce düşük olduğu EZN06 sırnın genel EDX analizinde ZnO görülmemektedir (Şekil 8.32). Yüksek oranda ZnO içeren EZN18 ve EZN24 sırlarının genel cam bileşiminde ise ZnO camsı faz bileşiminde belirgin bir şekilde yer almaktadır (Şekil 35-36).



(a)

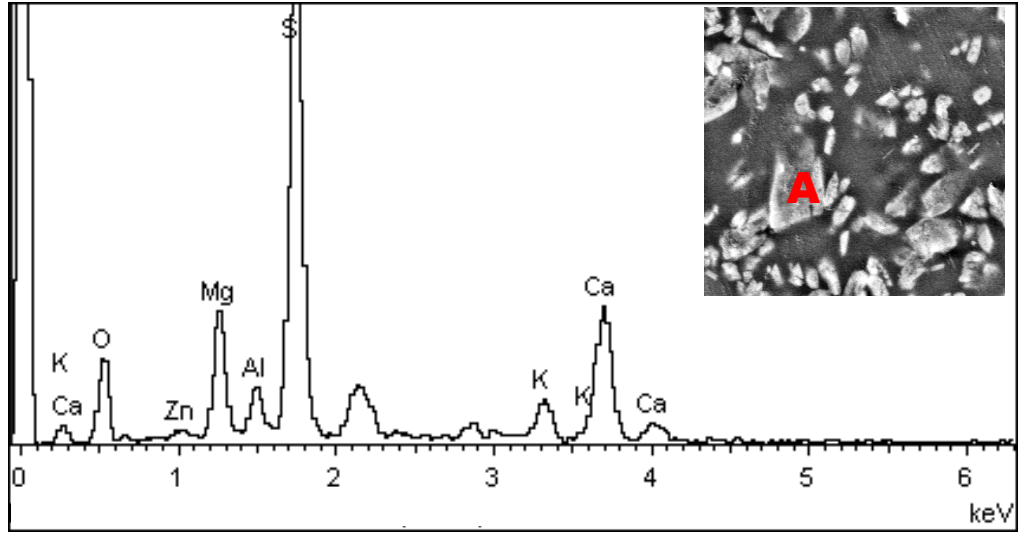


(b)

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O
A	18,62	17,46	63,92	-	-
B	12,08	7,60	69,00	5,26	6,06

(c)

Şekil 8.32. EZN06 sırdaki kristalden (a), genel yüzeyden (b) alınan EDX ve kimyasal analiz (c).

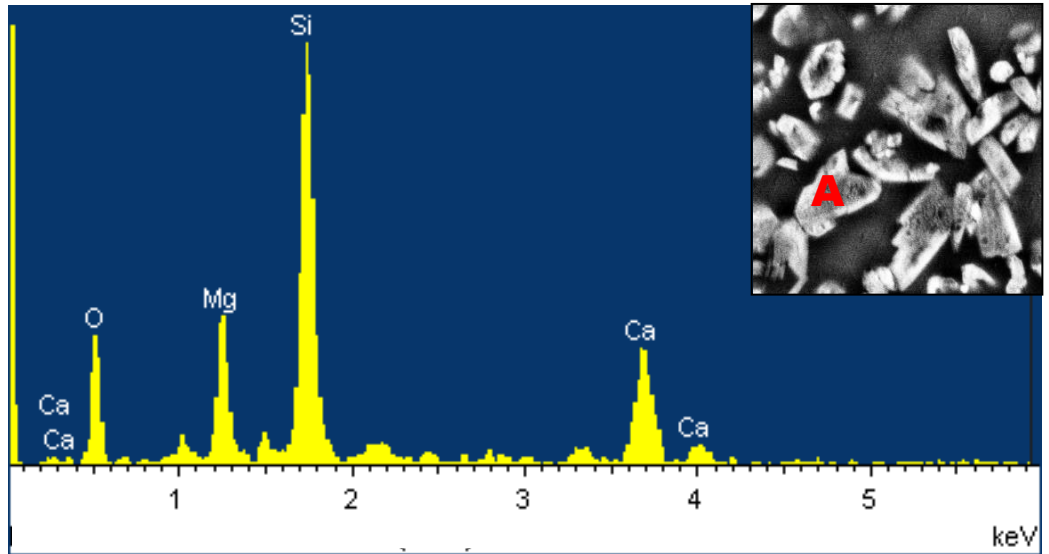


(a)

	CaO	MgO	SiO ₂
A	18,91	15,05	66,04

(b)

Şekil 8.33. EZN10 sırrından alınan EDX (a) ve kimyasal analiz (b).

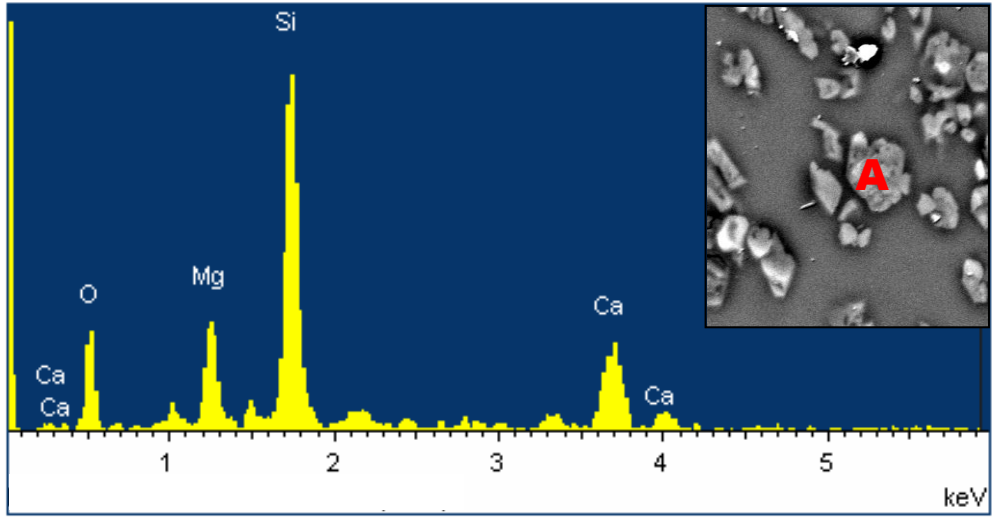


(a)

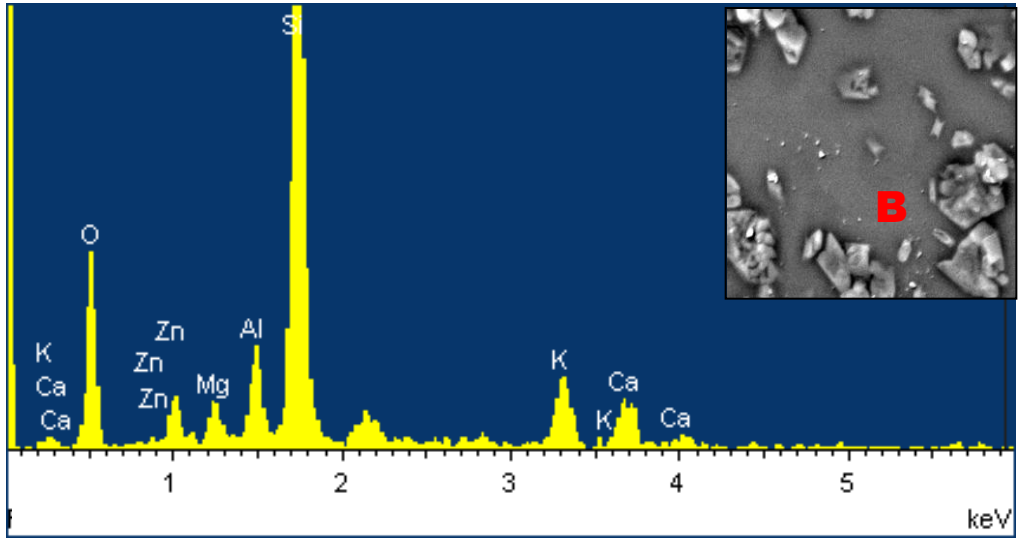
	CaO	MgO	SiO ₂
A	17,96	15,46	69,58

(b)

Şekil 8.34. EZN14 sırrından alınan EDX (a) ve kimyasal analiz (b).



(a)

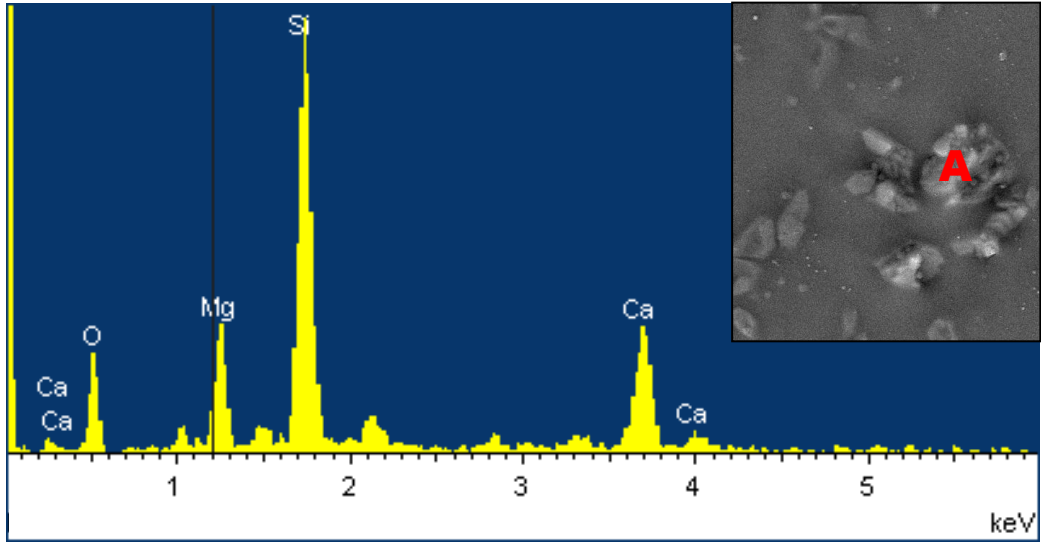


(b)

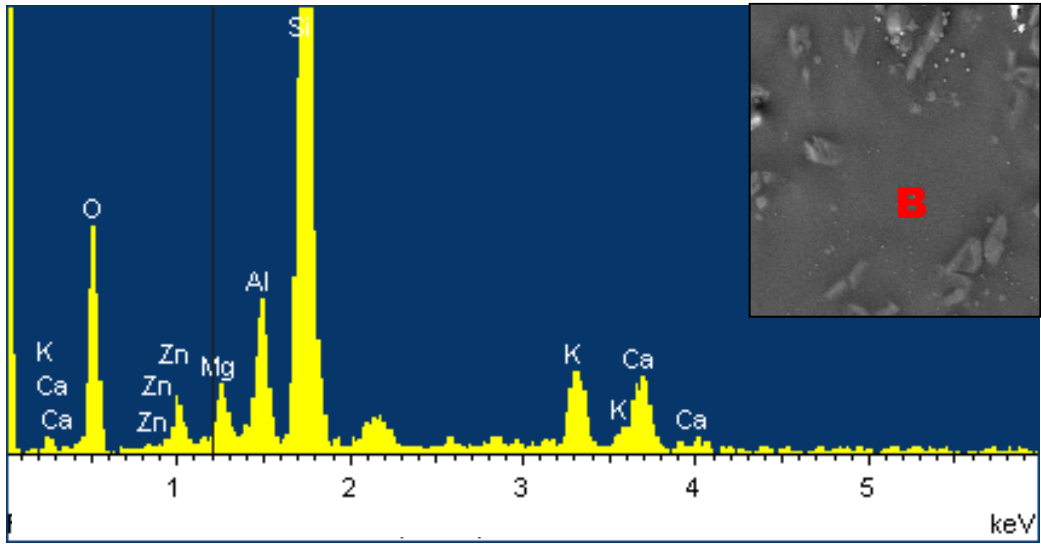
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
A	19,66	16,45	63,89	-	-	-
B	5,99	3,72	65,17	8,07	6,05	11,00

(c)

Şekil 8.35. EZN18 sıradaki kristalden (a), camsı fazdan (b) alınan EDX ve kimyasal analiz (c).



(a)



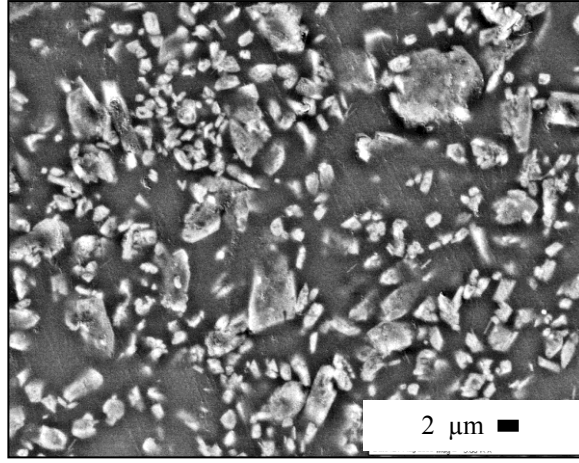
(b)

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
A	19,78	15,68	64,54	-	-	-
B	6,39	3,67	65,71	9,82	6,17	8,24

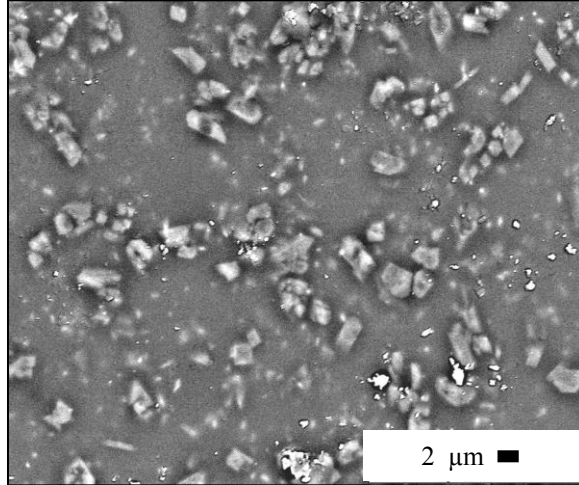
(c)

Şekil 8.36. EZN24 sırdaki kristalden (a), genel yüzeyden (b) alınan EDX ve kimyasal analiz (c).

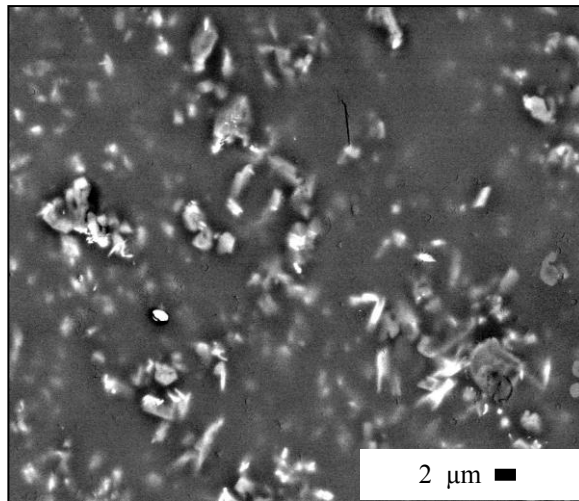
EZN10 frit bileşimine ZrO_2 katkısının yapıldığı EZR04 ve EZR08 sırlarının mikroyapıları Şekil 8.37’de, EDX analizleri Şekil 8.38-39’da verilmiştir.



(a)

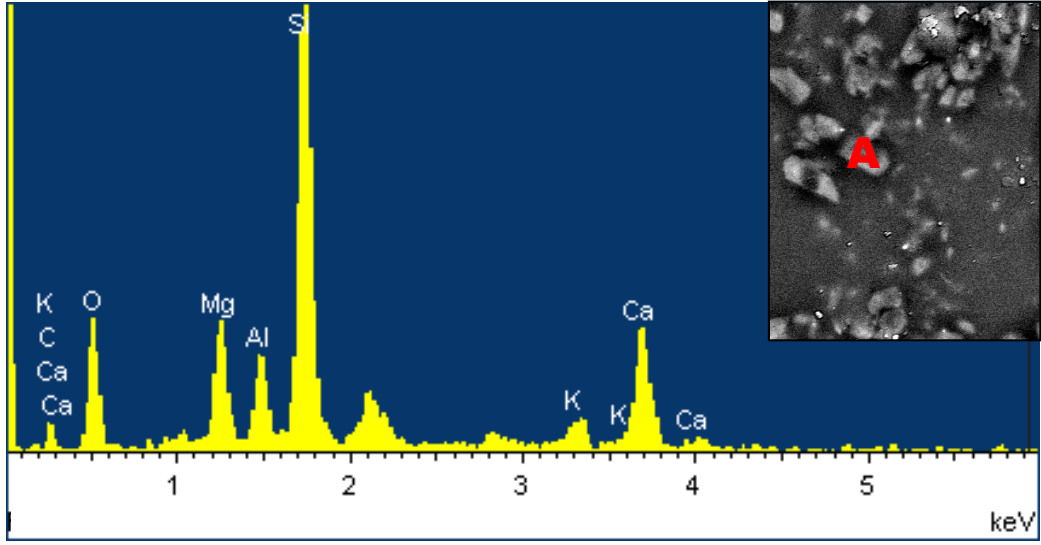


(b)



(c)

Şekil 8.37. EZN10 (a), EZR04 (b) ve EZR08 (c) sırlarının mikroyapıları.



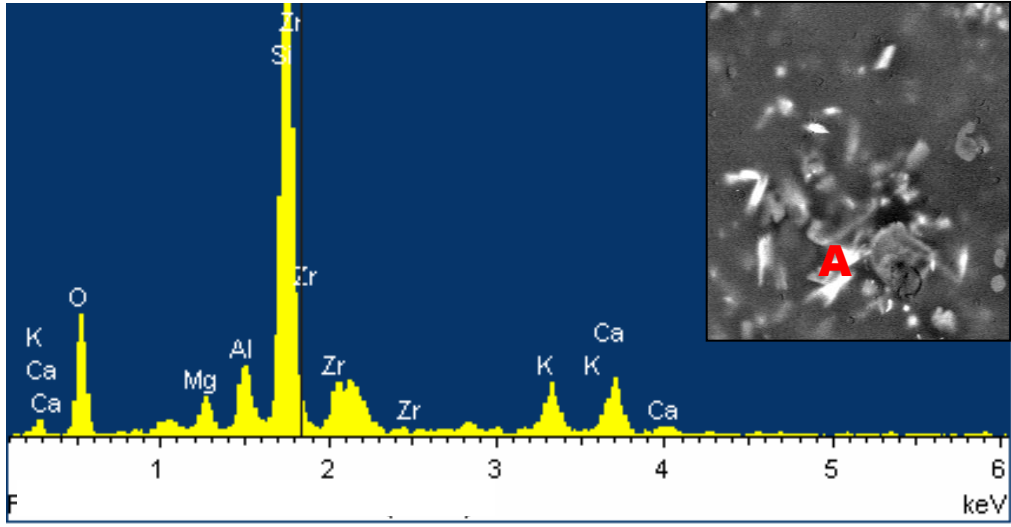
(a)

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O
A	14,58	11,63	61,65	9,15	2,99

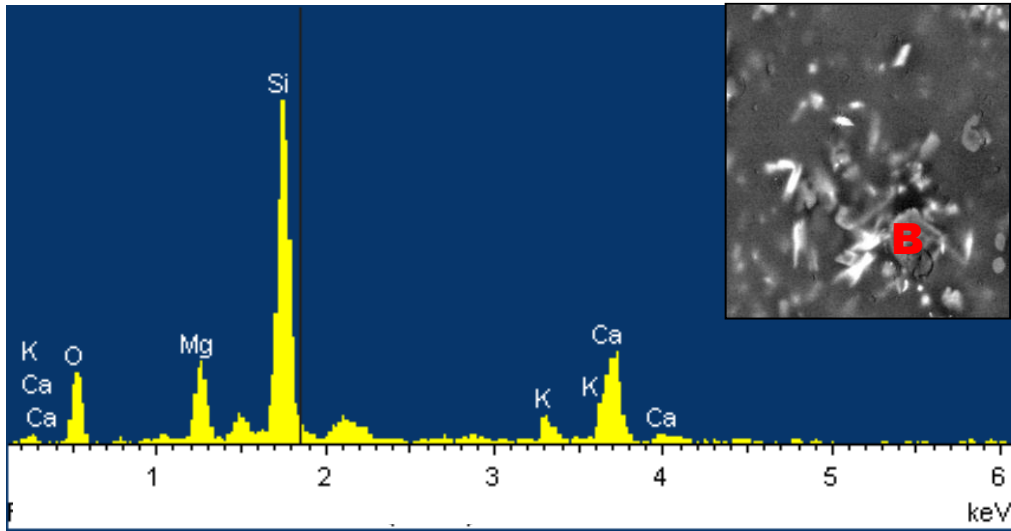
(b)

Şekil 8.38. EZR04 sıradaki kristalden (a) alınan EDX ve kimyasal analiz (b).

EZR08 sırında zirkon kristalleri artan zirkonyum oksit miktarına bağlı olarak daha net bir şekilde görülebilmektedir. Bunlar, gri renkli ve düz kesitli diopsit kristallerinden farklı, beyaz ve çubuksu olup sırda heterojen bir şekilde dağılım göstermişlerdir (Şekil 8.37).



(a)



(b)

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	ZrO ₂
A	8,03	3,75	60,47	6,45	4,76	10,18
B	19,57	14,10	62,40	-	3,93	-

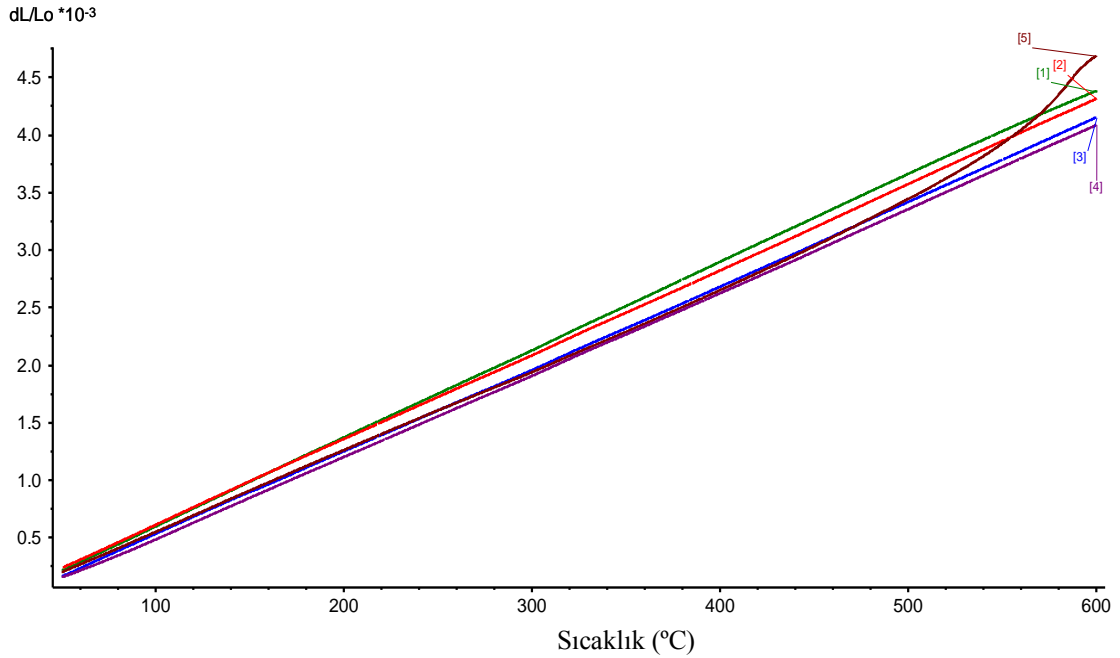
(c)

Şekil 8.39. EZR08 sıradaki beyaz kristalden (a), gri kristalden (b) alınan EDX ve kimyasal analiz (c).

İşletme ortamında hazırlanan EZN06, EZN10, EZN18 ve EZN24 sırlarının 400 °C'deki ısısal genleşme katsayıları Çizelge 8.22'de, eğrileri ise Şekil 8.40'da verilmiştir. Geliştirilen bu yeni firitlerden hazırlanan sırların endüstriyel pişirimleri sırasında astarlı bünye kullanılmaktadır. İşletmenin diopsit esaslı astarının ısısal genleşme katsayısı $67-69 \times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$, duvar karosu bünyesinininki ise $70 \times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir.

Çizelge 8.22. EZN06, EZN10, EZN18 ve EZN24 sırlarının 400 °C'deki ısısal genleşme katsayıları

Sır	Isısal Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$)
EZN06	76
EZN10	74
EZN18	72
EZN24	70

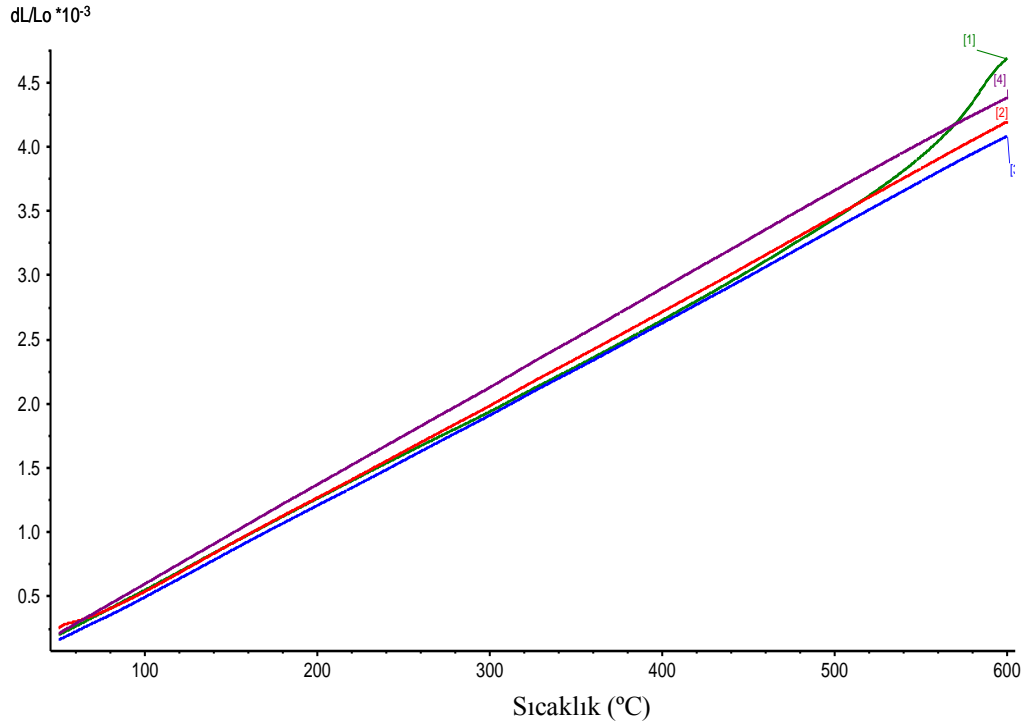


Şekil 8.40. Duvar karosu bünyesi, EZN06, EZN10, EZN18 ve EZN24 sırlarının ısısal genleşme eğrileri (1: EZN06, 2: EZN10, 3: EZN18, 4: EZN24, 5: Duvar karosu bünyesi).

SiO₂-CaO-MgO-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O cam-seramik sisteminde geliştirilen diopsit esaslı sırlar arzu edildiği gibi parlak opak ve beyaz renktedir. Yüzey kalitesi açısından da zirkonlu referans sırla benzerdir. Ancak, EZN24 haricindeki sırların genişmesi uygulandıkları bünyeden yüksektir. Bu durum, standart testlerde çatlama gibi çeşitli hatalara neden olabilir (Sacmi 2002). EZN10 fritine farklı miktarlarda ZrO₂ ilavesinin yapıldığı EZR04 ve EZR08 sırlarının 400 °C'deki ısısal genişleme katsayıları Çizelge 8.23'da, eğrileri ise Şekil 8.41'de verilmiştir.

Çizelge 8.23. EZN10, EZR04 ve EZR08 sırlarının 400 °C'deki ısısal genişleme katsayıları

Sır	Isısal Genleşme Katsayısı (x10 ⁻⁷ 1/°C)
EZN10	74
EZR04	70
EZR08	69



Şekil 8.41. Duvar karosu bünyesi, EZN10, EZR04 ve EZR08 sırlarının ısısal genişleme eğrileri (1: Duvar karosu bünyesi, 2: EZR04, 3: EZR08, 4: EZN10).

EZN10 fritine yapılan az miktarda zirkonya ilavesi ısıl genişleme katsayısını önemli ölçüde düşürmüştür. Böylece, bünye ile uyumlu ve arzu edilen opaklıkta, parlak beyaz sırlar üretilmiştir.

Yeni geliştirilen diopsit esaslı fritlerin endüstriye uyarlama çalışmalarında, ısıl genişleme katsayısının kontrol altında tutulabileceği değişik sır reçeteleri hazırlanmıştır. Bunun için EZN10 fritine ek olarak ticari olarak kullanılan referans frit ile doktora çalışmaları sürecinde geliştirilip endüstriyel olarak üretilen, düşük zirkon ve çinko oksit içerikli CZ-D friti kullanılmıştır. Bu doğrultuda işletmede hazırlanıp F 1-6 olarak numaralandırılan sırların bileşimi Çizelge 8.24’de, bu sırlara işletme ortamında hızlı tek pişirim uygulanmasıyla elde edilen renk ve parlaklık değerleri Çizelge 8.25’de verilmiştir. Renk ve parlaklık değerleri birbirine çok yakındır.

Çizelge 8.24. EZN10, CZ-D ve referans (R) firitten hazırlanan F 1-6 sır bileşimleri

Bileşen (%)	Sır					
	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6
EZN10	30	40	50	30	40	50
CZ-D	-	-	-	65	55	45
R	65	55	45	-	-	-
KAOLEN	5	5	5	5	5	5
STTP	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
CMC	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
SU	42	42	42	42	42	42

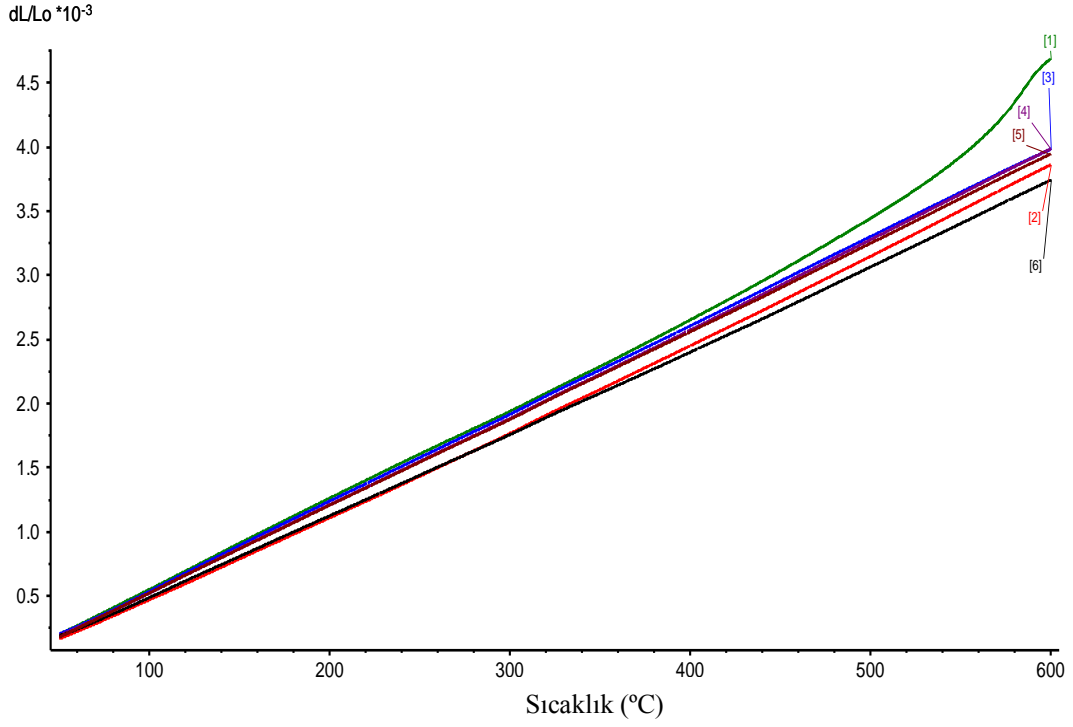
Çizelge 8.25. F 1-6 numaralı hızlı tek pişirim duvar karosu sırlarının L*, a*, b* renk ve 60°deki parlaklık değerleri ve referans sırla (R) karşılaştırılması

Reçete	L*	a*	b*	Parlaklık (60 °)
R	89,98	-0,03	2,01	81,6
F 1	89,88	0,18	2,22	81,1
F 2	89,66	0,73	1,95	80,3
F 3	88,92	0,23	2,13	79,8
F 4	89,93	0,46	2,34	81,4
F 5	89,53	0,08	1,90	80,0
F 6	90,01	0,13	2,17	81,0

Firit karışımlarından hazırlanan F 1, F 2, F 4, F 5, F 6 sırların 400 °C'deki ısısal genleşme katsayıları Çizelge 8.26'da, eğrileri de Şekil 8.42'de sunulmuştur. Opaklığı ve parlaklığı iyi olan bu sırların ısısal genleşme katsayıları uygulandıkları astarlı bünye ile uyumludur.

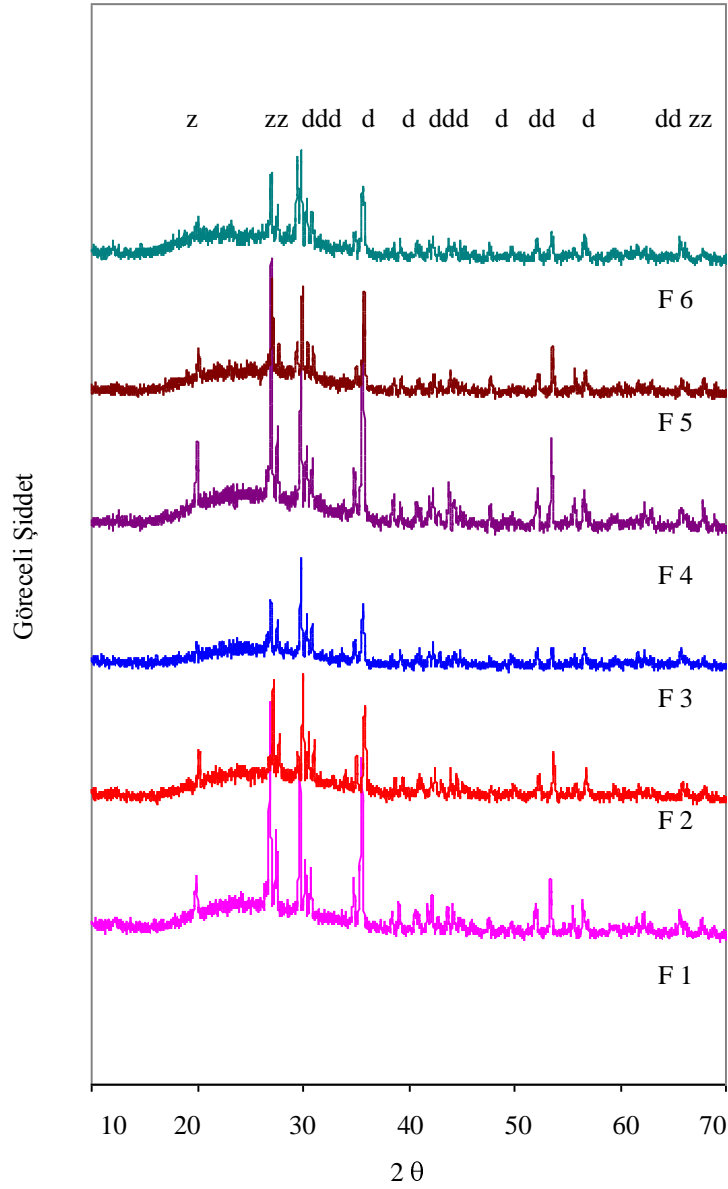
Çizelge 8.26. F 1, F 2, F 4, F 5, F 6 sırlarının 400 °C'deki ısısal genleşme katsayıları

Sır	İsısal Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$)
F 1	65,2
F 2	65,4
F 4	63,0
F 5	68,5
F 6	68,0



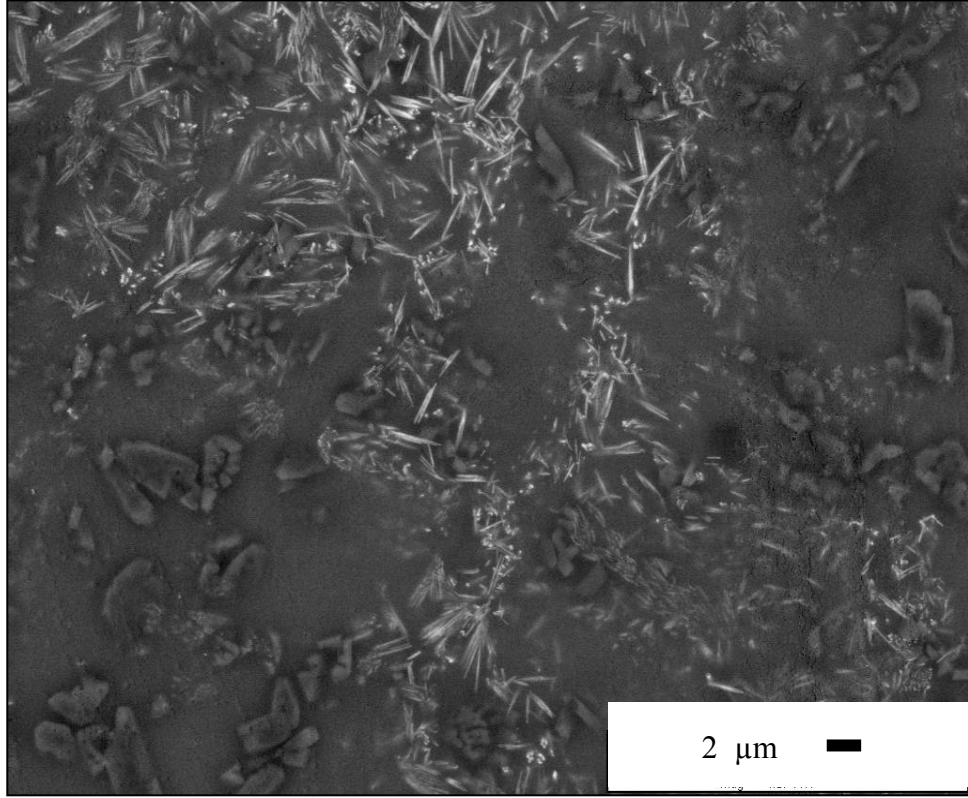
Şekil 8.42. Duvar karosu bünyesi, F 1, F 2, F 4, F 5, F 6 sırlarının ısısal genişleme eğrileri (1:Duvar karosu bünyesi, 2: F 1, 3: F 5, 4: F 6, 5: F 2, 6: F 4).

Diopsit esaslı EZN10 fritinin zirkonlu fritlerle farklı oranlarda harmanlanması sonucu diopsit ve zirkon içeren opak sırlar elde edilmiştir (Şekil 8.43). Zirkonlu fritlerin sır içindeki oranı azaldıkça zirkon ve diopsit kristallerinin şiddeti de azalmaktadır.



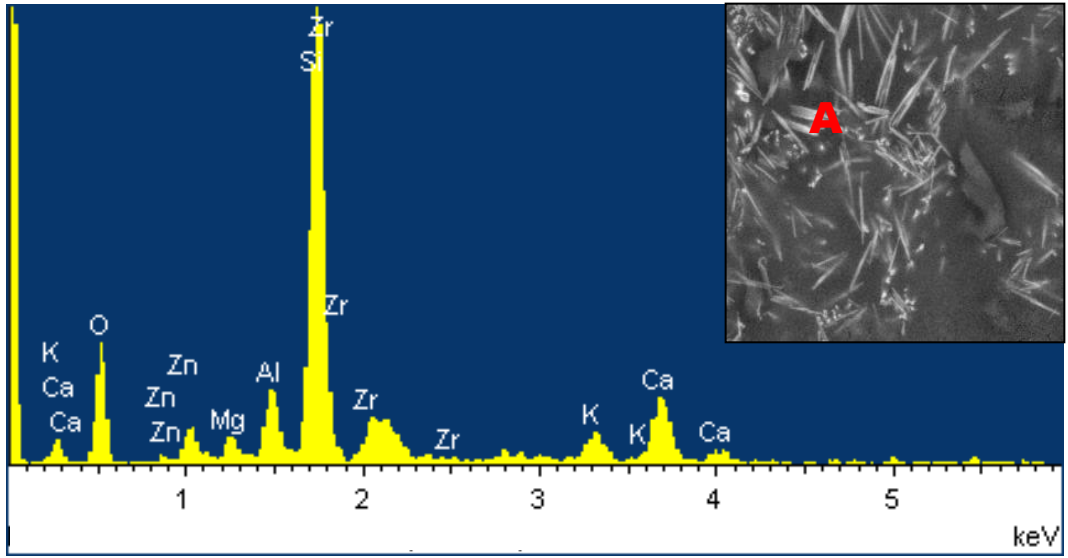
Şekil 8.43. Diopsit ve zirkon esaslı fritlerin karışımlarıyla hazırlanan F 1-6 sırlarının XRD desenleri (z: Zirkon, d: Diopsit).

Diopsit esaslı firitle düşük zirkonlu iki firitin farklı oranlarda karıştırılmasıyla hazırlanan sırların genleşmeleri bünye ile uyumludur. Sonuç olarak, üretilen zirkonlu ve zirkonsuz fritlerin değişik seviyelerde kullanımı sayesinde endüstriyel koşullarda değişebilecek bünye ya da astarla her zaman uyum içinde sır reçetelerinin hazırlanması mümkündür. Bunlardan % 30 EZN10 ve % 65 CZ-D firit içeren F 4 numaralı sır mikroyapısal olarak incelenmiştir (Şekil 8.44).

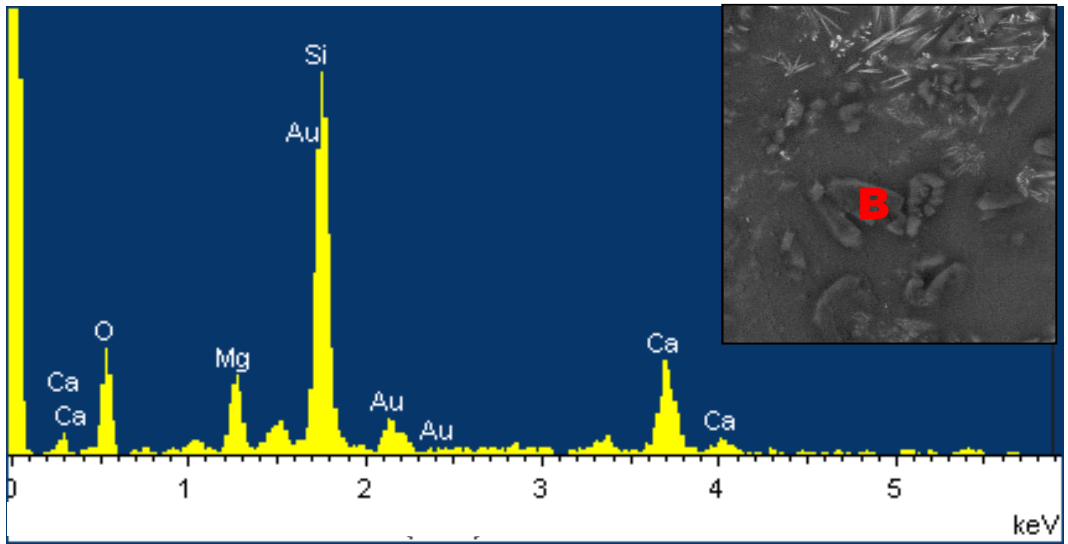


Şekil 8.44. F 4 numaralı sırın mikroyapısı.

EDX analizi sonucu beyaz renkli iğnemsî kristallerin zirkona, gri düzensiz şekilli olanların ise diopside ait olduğu belirlenmiştir (Şekil 8.45). Hızlı tek pişirim sonucu ortaya çıkan bu kristaller sır içinde heterojen bir dağılım sergilemişlerdir.



(a)



(b)

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO	ZrO ₂
A	9,40	2,91	62,33	7,38	3,09	6,35	8,54
B	19,31	17,06	63,63	-	-	-	-

(c)

Şekil 8.45. F 4 numaralı sırdaki beyaz kristalden (a), gri kristalden (b) alınan EDX ve kimyasal analiz (c).

Mikroyapı incelemesinin ardından % 30 EZN10, % 65 R firitinden hazırlanan F 1 numaralı sırn ve % 30 EZN10, % 65 CZ-D firitinden hazırlanan F 4 numaralı sırn standart testleri yapılmıştır (Çizelge 8.27-28). Her iki sırn da ilgili testlerden başarıyla geçmiştir ve endüstriyel olarak kullanılabilirlik arz etmektedir.

Çizelge 8.27. F 1 sırnın TS EN ISO 10545'e göre belirlenen bazı özellikleri

TEST	F 1	
	SONUÇ	AÇIKLAMA
Isıl Şok Dayanımı	Hasarsız	Sırn çatlaması gözlenmemiştir
Sırn Çatlama Dayanımı	Hasarsız	Sırn çatlaması gözlenmemiştir
Kimyasallara Dayanım 3. Ev Kimyasalları 4. Yüzme Havuzu Tuzları	GA GA	Gözle muayenede görülebilir değişiklik yok, HB kurşun kalem deneyi ve ıslak temizleme sonucu silindi
Asit ve Alkaliler 3. Düşük Konsantrasyonlar (L) 4. Yüksek Konsantrasyonlar (H)	GLA GHA	Gözle muayenede görülebilir değişiklik yok, HB kurşun kalem deneyi ve ıslak temizleme sonucu silindi
Lekelenme Dayanımı 4. Yeşil Leke 5. Zeytinyağı 6. İyot Çözültisi	Sınıf 5	Suyla yıkamada leke çıktı
Çizilme Sertliği	3	Mohs sertlik derecesi

Çizelge 8.28. F 4 sınıfının TS EN ISO 10545'e göre belirlenen bazı özellikleri

TEST	F 4	
	SONUÇ	AÇIKLAMA
Isıl Şok Dayanımı	Hasarsız	Sır çatlaması gözlenmemiştir
Sırın Çatlama Dayanımı	Hasarsız	Sır çatlaması gözlenmemiştir
Kimyasallara Dayanım 5. Ev Kimyasalları 6. Yüzme Havuzu Tuzları	GA GA	Gözle muayenede görülebilir değişiklik yok, HB kurşun kalem deneyi ve ıslak temizleme sonucu silindi
Asit ve Alkaliler 5. Düşük Konsantrasyonlar (L) 6. Yüksek Konsantrasyonlar (H)	GLA GHA	Gözle muayenede görülebilir değişiklik yok, HB kurşun kalem deneyi ve ıslak temizleme sonucu silindi
Lekelenme Dayanımı 7. Yeşil Leke 8. Zeytinyağı 9. İyot Çözeltisi	Sınıf 5	Suyla yıkamada leke çıktı
Çizilme Sertliği	3	Mohs sertlik derecesi

Zirkonun satış fiyatı 1200-1500 TL/ton, çinko oksitinki ise 3000-3400 TL/ton arasındadır. Geliştirilen fritlerden hazırlanan sırların referans sıryla karşılaştırmalı maliyet analizleri Çizelge 8.29'da verilmiştir. Sonuçlar, yeni geliştirilen cam-seramik esaslı fritlerin hızlı tek pişirim parlak opak duvar karosu sıryı eldesinde seramik sektöründe kullanılabilirliğini açıkça göstermektedir.

Çizelge 8.29. Geliştirilen fritlerin referans fritine göre maliyetleri

Reçete	% Kar
CZ-D	10
EZN10	41
EZR08	30
F 1	16
F 3	23
F 4	20
F 6	25

CZ-D friti düşük zirkon ve çinko oksit içeriği ile referansa alternatif olabilir. Zirkon ve çinko oksit yurt dışından temin edildiği, nakliye masrafları ve dövize endeksli olmaları yüzünden ne kadar az kullanılırlarsa o derece dışa bağımlılık da azalacaktır. Bu durum CZ-D fritinin uzun vadedeki değerini artırmaktadır.

Maliyet hesaplamalarına göre yeni geliştirilen diopsit esaslı frit de oldukça caziptir. Ancak, bu fritin ısıl genişleme katsayısının yüksek olması mevcut duvar karosu bünyesi ile kullanımını sınırlamaktadır. Dolayısıyla, uygun bir bünye ya da geliştirilen diğer düşük maliyetli fritle kullanılarak değerlendirilebilir.

9. GENEL SONUÇLAR

Mevcut doktora tezinde, Kaleseramik A.Ş.'de ticari olarak kullanılan % 6-10 zirkonlu parlak opak duvar karosu referans sırina alternatif olabilecek yeni cam-seramik sırları geliştirilmiştir. A, B, C, CZ, D, DW, E, EZN, EZR olarak adlandırılan sistemlerde ilave çekirdeklendirici kullanılmadan üretilen firitlerden hareketle hazırlanan sırların tamamına endüstriyel şartlarda hızlı tek pişirim rejimi uygulanmıştır. Sırların renk ve parlaklık değerleri ile yüzey görünümü karşılaştırması referans sırin değerleri ve görünümüne göre yapılmıştır.

Zirkonun firit reçetelerinde kademeli olarak azaltılması CaO/MgO oranının ve diğer oksitlerin miktarlarının düzenlenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Genel olarak, sırda B₂O₃ artışı düzgün ve parlak bir yüzey eldesini sağlamaktadır. Ancak fazla miktarda kullanımı sırların renk parametrelerini bozmaktadır. Dolayısıyla, miktarı % 10-12'yi geçmemelidir. BaO belli bir seviyeye kadar çalışılan sır sistemlerinde opaklığı iyileştirmektedir ancak, miktarı artırıldığında matlığa sebep olmaktadır. BaO içeren firitlerde opaklık baryum silikat ve kalsiyum alüminyum silikat kristalleri ile elde edilmiştir. CaO miktarına bağlı olarak CaO/MgO oranı arttığında mat opak yüzeyler ortaya çıkmaktadır. CaO/MgO oranındaki değişimler sırin beyazlığını da etkilemektedir. Az miktarda ZnO ilavesi düşük B₂O₃ içeren sırlarda bile oldukça etkin bir parlaklık sağlamaktadır. BaO ve ZnO'in bir arada kullanıldığı sistemlerin renk değerlerinde referans sırinkine göre sapma olduğu belirlenmiştir. Kalsiyum oksitçe zengin firit bileşimleri, baryum oksit miktarının yüksek olduğu bileşimlere göre daha iyi kristallenmiştir. B₂O₃'in varlığı, camsı faz oluşumunu arttırdığı ve uygun viskozite sağladığı için sırin kristalizasyonunu kolaylaştırmaktadır. Alümina, viskoziteyi düzenlediğinden cam-seramik sistemlerinde anahtar rol oynamaktadır. Al₂O₃/SiO₂ oranı tüm sistemlerde en etkin parametrelerden biri olmuştur. Genel olarak, bu çalışmadaki tüm sistemler için en uygun Al₂O₃/SiO₂ değeri 0,04 olarak belirlenmiştir.

Al₂O₃ miktarı arttığında sırin yüzey gerilimi yükseldiğinden toplanma problemi yaşanmaktadır. K₂O ise bu hatayı gidererek opaklığı ve parlaklığı olumlu yönde etkilemektedir. Ancak, duvar karosu hızlı tek pişiriminde

kullanılacak firitlerde K_2O miktarı belirli bir seviyeyi aşmamalıdır. Aksi takdirde erken olgunlaşmaya bağlı olarak yüzeyde istenmeyen kusurlar açığa çıkmaktadır. Bu nedenle, cam-seramik sır sistemleri geliştirilirken $Al_2O_3/\Sigma R_2O$, $Al_2O_3/\Sigma RO$ oranlarındaki değişim kontrol altında tutulmalıdır.

Geliştirilen yeni sırların L^* , a^* , b^* renk ve 60° 'deki parlaklık değerleri referansla benzerdir. Referans sırda opaklık, zirkon ve kalsiyum alüminyum silikat kristalleri ile elde edilmektedir. Düşük ZrO_2 ve ZnO içeren CZ serisi sırlarında yalnızca zirkon kristallenmesi meydana gelmiştir. Opaklık, DW olarak adlandırılan sır grubunda diopsit ve vollastonit, E ve EZN grubunda diopsit, EZN ve CZ'de başarılı olan firitlerin karışımından hazırlanan sırlarda ise diopsit ve zirkon kristalleri ile sağlanmaktadır. Bu kristaller genelde camsı faz içinde homojen bir dağılım sergilemiştir. Zirkon kristalleri genel olarak beyaz, ince ve iğnemi, vollastonit beyaz ve çubuksu, diopsit ise gri ve düzensiz şekillidir.

Kaleseramik A.Ş.'den referans olarak alınan opak firit yılda toplam 1314 ton üretilmektedir. Yeni geliştirilen firitlerin maliyetleri aralık 2008'deki ortalama döviz kuru fiyatlarına göre referansdan % 10-41 daha düşüktür. Yıllık 1314 tonluk üretim düşünüldüğünde böylesi bir maliyet düşüşü oldukça önemli kâr sağlayacaktır.

Referans firite kıyasla zirkon ve çinko oksit miktarlarının her birinin % 25 azaltıldığı CZ-D firiti Kaleseramik A. Ş.'de yürütülen 3060236 numaralı TEYDEB projesi kapsamında endüstriyel ölçekte üretilmiş ve hazırlanan sırların TS EN ISO 10545'e göre standart testleri yapılmıştır. Bu sır, ilgili testlerden başarıyla geçmiştir.

Zirkon ve çinko oksidin azaltılmasının ardından zirkonun tamamen giderilmesine yönelik denemelere geçilmiş ve zirkonsuz opak firitler üretilerek karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yeni geliştirilen zirkonsuz firitlerde opaklık sağlayan fazlar diopsit ve vollastonitle elde edilmektedir. Referans firite alternatif olarak üretilen diopsit esaslı zirkonsuz firitlerin ısıl genleşmeleri işletmede kullanılan mevcut bünyeden yüksek çıkmıştır. Endüstriyel koşullara uyarılma çalışmalarında genleşme katsayılarını düzenleyici önlemler alınmış ve üretilen sırların TS EN ISO 10545'e göre standart testleri yapılmış ilgili testlerde başarılı sonuçlar alınmıştır. Maliyet analizleri, yeni geliştirilen cam-

seramik sırlarının referansa göre daha ucuz olduğunu göstermiştir. İşletme şartlarına, bünyeye ya da astara bağlı olarak bu yeni sırlar endüstriyel ölçekte değerlendirilebilir.

Literatürde diopsit, vollastonit, anortit, müllit, zirkon, kordiyerit vb. pek çok cam-seramik sistemi üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Ancak, bilinen bu cam-seramik sistemlerinin hepsi hızlı tek pişirim karo üretiminde sır eldesi açısından kullanılmaya uygun değildir. Böylesi bir uygulama için pek çok parametrenin değerlendirilmesi gerekmektedir. Hızlı tek pişirim duvar karosu parlak opak cam-seramik sırları ve modern karo üretiminde bu sırların hızlı pişirim rejimlerindeki kristalleşmeleri ile ilgili bu çalışma literatüre ve ilgili endüstriye katkı sağlamaktadır.

Cam-seramikler üzerine yapılan diğer çalışmalardan farklı olarak bu doktora araştırmasıyla, endüstriyel açıdan uygulanabilir, daha uygun maliyetli, zirkonu azaltılmış ve tamamen giderilmiş firitler ile bunlardan hazırlanan parlak opak ve beyaz sırlar üretilmiştir. Önemli sonuçlardan biri de, geliştirilen cam-seramik sırlarının endüstriyel hızlı tek pişirim rejiminde kendiliğinden kristallenebilir olmasıdır. Firit bileşimine ilave bir çekirdeklendirici yapılmadan kristalleşmenin sağlanması üretilen firitlerin önemini bir kat daha artırmaktadır.

10. ÖNERİLER

Bu doktora çalışmasında, zirkon ve çinko oksit miktarı referansa göre azaltılmış ve zirkonu tamamen giderilmiş fritler üretilip karakterizasyonları yapılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda, diopsit esaslı cam-seramik fritlerine uyum sağlayacak astar ve duvar karosu bünyesinin geliştirilmesi araştırılabilir.

Cam-seramik sistemlerindeki oksit oranları düzenlenerek diopside alternatif olabilecek ve endüstriyel şartlara uyum sağlayabilecek farklı cam-seramik sırları geliştirilebilir. Pişirim süresinin ve sıcaklığın opak cam-seramik sırları üzerinde yarattığı etki daha detaylı bir şekilde araştırılabilir.

Duvar karosu sıırı için geliştirilen fritlerin, yer karosu ve porselen karo sıırı olarak uygulanması için çalışmalar yapılabilir. Sırların daha yüksek sıcaklıkta pişen bu tür karolarda kullanılması cam-seramik sistemlerindeki oksit miktarlarının yeniden düzenlenmesi ile mümkün olabilir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Hameed, S. A. M., ve El-kheshen, A. A. (2003), "Thermal and chemical properties of diopside-wollastonite glass-ceramics in the $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ system from raw materials", *Ceram. Int.*, **29**, 265-269.
- Alizadeh, P. ve Marghussian, V. K. (2000a), "The effect of compositional changes on the crystallization behaviour and mechanical properties of diopside-wollastonite glass-ceramics in the $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ (Na_2O) system", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20**, 765-773.
- Alizadeh, P. ve Marghussian, V. K. (2000b), "Effect of nucleating agents on the crystallisation behaviour and microstructure of $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ (Na_2O) glass-ceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.*, 775-782.
- Amoros, J. L. (1992), "Vidriados para pavimentos y revestimientos cerámicos. Evolución y perspectivas," In: The Proceedings of the Congress *Qualicer 1992*, invited conference, Castellón, Spain.
- Amoros, J. L. ve Bruni, S. (1991), "Glass ceramic systems for super fast firing technologies", *Ind. Ceramics*, **11** (1), 7-10.
- Amoros, J. L., Escardino, A., Orts, M. ve Moreno, A. (1994), "Zirconium glazes used in fast single fired wall tile manufacture. Part 1. Crystallization mechanism", *Br. Ceram. Trans.* **93**, 224-228.
- Aparisi, J., Nuñez, M. N. Moreno, A., ve Orts, M.J. (1993a), Separación de fases en vidriados de monococción porosa (I), *Técnica Cerámica*, 211, 129-137.
- Aparisi, J., Nuñez, M. N., Moreno, A. ve Orts, M.J. (1993b), *Separación de fases en vidriados de monococción porosa (I)*, *Técnica Cerámica*, 212, 210-215.
- Baldi, G., Generali, E., Leonelli, C., Pelleciani, T. ve Siligardi, C. (1995), "Effect of nucleating agents on diopside crystallisation in new glass-ceramic for tile glaze application," *J. Mater. Sci.*, **30**, 3251- 3253.

- Barbieri, L., Bondioli, F., Lancellotti, I., Leonelli, C. ve Montrosi, M. (2005), "The anorthite-diopside system: structural and devitrification study. Part II: Crystallinity analysis by the Rietveld-RIR method", *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 3131-3136.
- Barson, T. (1997), "Frit: The engineered material", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **18** (2), 28-36.
- Barson, T. (2003), "Glaze Materials: Selection, Assessment, and Control," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **24** (2) 187-201.
- Barbieri, L., Corradi, A., Lancellotti, I., Leonelli, C. ve Siligardi, C. (2002), "Additive properties in CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glasses belonging to diopside anorthite system", *Phys. Chem. Glasses*, **43**, 161-164.
- Biasini, V., Dondi, M., Raimondo, M., Melandri, C. ve Guicciardi, S. (2002a), "Role of microstructure in mechanical properties of porcelain stoneware tiles," *VII. World Congress on Ceramic Tile Quality*, La Givana, Castellon, Spain, P. GI-93-103.
- Biassini, V., Dondi, M., Guicciardi, S., Melandri, C., Raimondo, M., Generali, E. ve Blundo, S. D. (2002b), "Mechanical properties of porcelain stoneware tiles: the effect of glass-ceramic systems," *Key Engineering Materials*, 206-213, 1789-1802.
- Blonski, R. P. (1993), "The effect of zircon dissolution and reprecipitation on the color development of glazes," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **14** (1-2) 176-89.
- Blonski, R. P. (1994), "The effect of zircon dissolution and on the color stability of glazes", *Ceram. Eng. Sci., Proc.*, **15** (1) 249-265.
- Bou, E., Bordes, M. C., Feliu, C., Gazulla, M. F., Ferrer, F. ve Pasiés, G. (2002), "Variables that determine the matt appearance of some ceramic floor and wall tile glazes", in: *The Proceedings of the Congress Qualicer 2002*, **2**, 349-364.
- Bou, E., Moreno, A., Escardino, A., ve Gozalbo, A. (2007) "Microstructural study of opaque glazes obtained from frits of the system: SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-(P₂O₅)-CaO-K₂O-TiO₂," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **27**, 1791-1796.
- Booth, F. T. ve Peel, G. N. (1959), "The principles of glaze opacification with zirconium silicate", *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **58**, 532-564.

- Callister, W. D. (2000), *Materials Science and Engineering An Introduction*, John Wiley & Sons.
- Campa, F., Gines F. ve Robles, J. (1996), "Matting of a transparent porous wall tile glaze by adding alumina", *in: The Proceedings of the Congress Qualicer 2000*, **3**, 15-18.
- Castilone, R. J., Dattaguru, S., Carty, W. ve Snyder, R. L. (1999), "Crystallization of zircon in stoneware glazes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [10] 2819-24.
- Çavaç, M. ve Kara, F. (2001), "Alternatif duvar karosu angop kompozisyonları," *V. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı*, Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye, No:21, 123-127.
- Djambazov, S. ve Damgaliev, D. (2000), "Statistical investigation and optimisation of frit compositions containing B₂O₃ for monoporosa wall tile glazes," *in: The Proceedings of the Congress Qualicer 2000*, Castellón, Spain, **3**, 55-58.
- Dumitrache, R. L., Teoreanu, Ion ve Volceanov, A. (2007), "Limit molecular formulas and targetformulas determination for feldspar porcelain glazes", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **27**, 1697-1701.
- Earl, D. A. ve Clark, D. E. (2000a), "Effect of glass frit oxides on crystallization and zircon pigment dissolution in whiteware coatings", *J. Am. Cer. Soc.*, **83** (9) 2170-2176.
- Earl, D. A. ve Clark, D. E. (2000b), "Frit composition effects on color development with zircon pigment in single fast-fire tile glazes", *in: The Proceedings of the Congress Qualicer 2000*, 169-180.
- Enrique, E., Amorós, J. L. ve Moreno, A.(1995), *Evaluation of ceramic tile glazes*, science of whitewares, The American Ceramic Society, 361-370.
- Eppler, R. A. ve Eppler, D. R. (1998), *Glazes and glass coatings*, The American Ceramic Society.
- Eppler R. A. ve Eppler, D. R. (1995), "Controlling the gloss of leadless glazes," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **16**, 40-45.
- Eppler R. A. (2000), "Glazes for high-fire bodies", *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **21**, 2, 1-13.

- Escardino, A. (1996), "Crystalline glazes", In: The Proceedings of the Congress *Qualicer 1996*, **1**, 91-112.
- Escardino, A., Moreno, A., Amoros, J. L., Gozalbo, A., Aparici, J. ve Sanchez, L. F. (1996), "Study of crystalline phase formation in white zirconium glazes", *Ceram. Acta.*, **8**, 21-34.
- Escardino, A., Moreno, A., Amoros, J. L., Orts, M. J. ve Barba, A. (2000), "Zirconium glazes used in fast single fired wall tile manufacture. Part 2. Empirical model for fitting experimental data from devitrification process", *Br. Ceram. Trans.*, **99**, 72-76.
- Ferrari, A. M., Barbieri, L., Leonelli, C., Manfredini, T., Siligardi, C. ve Corradi, A. B. (1997), "Feasibility of using cordierite glass-ceramics as tile glazes", *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (7), 1757-1766.
- Fröberg, L., Kronberg, T. Hupa, L. ve Hupa, M. (2007), "Influence of firing parameters on phase composition of raw glazes", *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1671-1675.
- Garcia-Ten, J., Qereda, F., Sanz, V., Manrique, J., Garcia-Sainz, J. ve Bort, J. (2000), "Improvement of porcelain tile properties by using frits in the body composition," *VI. World Congress on Ceramic Tile Quality*, La Givana, Castellon, Spain, P. GI-351 367.
- Gandhi, A. S. ve Jayaram, V. (2003), "Plastically deforming amorphous ZrO_2 - Al_2O_3 ," *Acta Mater.*, **51**, 1641-1649.
- Gurum-Grzhimailo, O. S., Kvyatkovskaya, K. K. ve Savvateeva, L. M. (1977), "Crystallization of zircon in high boron zircon glazes", *Steklo i Keramika*, **6**, 21-23.
- Gutzow, I., Paskova, R., Karamanov, A. ve Schmelzer, J. (1998) "The kinetics of surface induced sinter-crystallization and the formation of glass-ceramic materials," *J. Mater. Sci.* **33** (21), 5265–5273.
- Haber, R. A. ve Cornetto, C. (2004), "Clay-based glazes," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **83**, 9601-9605.
- Hiorns, T. ve Priese, A. (2003), "Gloss measurements on porcelain glazes," *Ceram. Forum Int.*, **80** (3) 32-34.

- Henkes, E. V., Onodo, Y. G. ve Carty, M. W. (1996), *Science of whitewares*, The American Ceramic Society, 358-359.
- Höland, W. ve Beall, G. (2002), *Glass-ceramic technology*, The American Ceramic Society, Westerville.
- Jacobs, C. W. (1954), "Opacifying crystalline phases present in zirconium-type glazes", *J. Am. Ceram. Soc.*, **37** (5) 216–220.
- Kara, F. ve Alptekin K. (2002), "*Cam Seramik Sırların Geliştirilmesi*" TÜBİTAK Seramik Araştırma Merkezi, (SAM) Proje Son Raporu, P/2002-04.
- Karasu, B. (1992), *Çip Uygulamalarında Kullanılan Cam-Seramikler*, Teknik Bülten, 1992/2.
- Karasu, B. (1994), *SrO-MgO-ZrO₂-SiO₂ Sisteminden Oluşturulan Camların Özellikleri*, Doktora Tezi, Sheffield Üniversitesi, İngiltere.
- Karasu, B., Dölekçekiç, E., Taşpınar, B., Cömert ve M., Özdemir, H. (1999), *Zirkonla opaklaştırılmış yer karolarında zirkon kullanımını azaltıcı önlemler*, TÜBİTAK Seramik Araştırma Merkezi, (SAM) Proje Son Raporu, P/1999-07.
- Karasu, B., Dölekçekiç, E., ve Özdemir, B. (2001), "Compositional modifications to floor tile glazes opacified with zircon", *British Ceramic Transactions*, **100** (2), 81-85.
- Karasu, B. ve Kaya, G. (2003), *ZrO₂-CaO-MgO-SiO₂ (ZrCMS) ve CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) sistemi cam-seramikleri*, TÜBİTAK Seramik Araştırma Merkezi, (SAM) Proje Son Raporu, P/2003-1.
- Karasu, B. ve Kaya, G. (2004), "Glass-ceramic glazes in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) system for porcelain tiles," in: *The Proceedings of Austceram & the 3rd International Conference on Advanced Materials Processing*, Melbourne, 103-304.
- Karasu, B., Kaya, G. ve Taykurt, M. (2006a), "The effects of borax wastes on the final properties and microstructure of fast fired CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) glass-ceramic system porcelain tile glazes," in: *The Abstract Book of the 9th International Ceramic Processing Science Symposium*, Coral Springs, Florida, ICPSS-044-2006, 24.

- Karasu, B., Kaya, G. ve Taykurt, M. (2006b), "The use of borax wastes in the fast fired ZrO_2 -CaO-MgO-SiO₂ (ZrCMS) glass-ceramic system porcelain tile glazes," in: *The Abstract Book of the 9th International Ceramic Processing Science Symposium*, Coral Springs, Florida, ICPSS-045-2006, 25.
- Karasu, B., Kaya, G. ve Özdemir, Ö. (2006c), "Use of borax solid wastes in diopside based glass-ceramic floor tile glazes", in: *The Proceedings of Sohn International Symposium on Advanced Processing of Metals and Materials: Principles, Technologies and Industrial Practice*, San Diego, 529-534.
- Karasu, B., Kaya, G., Taykurt, M., Cakir, A. ve Kavas, T. (2006d), "Boraks katı atıklarının porselen cam-seramik sırlarının son özelliklerine etkisi", *III. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Ankara, 91-95.
- Karamanov, A., Arrizza, L., Matekovits, I. ve Pelino, M. (2004), "Properties of sintered glass-ceramics in the diopside-albite system", *Ceram. Int.*, **30**, 2129-2135.
- Karamanov, A., Penkov, I. ve Gutzow, I. (1993), "A new marble-like sintered glass-ceramic material", *Fundamentals of Glass Sciences and Technology*, ESG, Venice, Italy, 675-679.
- Karamanov, A., Gutzow, I. ve Penkov, I. (1994), "Diopside marble-like glass-ceramics", *Glasstech. Ber., Glass Sci. Tech.*, **67**, 202-209.
- Karamanov A. ve Pelino, M. (1999), "Evaluation of degree of crystallization in glass-ceramics by density measurements", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19** (5), 649-654.
- Karamanov, A. ve Pelino, M. (2006a), "Sinter-crystallization in the diopside-albite system Part 1. Formation of induced crystallization porosity," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **26**, 2511-2517.
- Karamanov, A. ve Pelino, M. (2006b), "Sinter-crystallization in the diopside-albite system Part 2. Kinetics of crystallization and sintering", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **26**, 2519-2526.

- Karamanov, A. ve Pelino, M. (2008), "Induced crystallization porosity and properties of sintered diopside and wollastonite glass-ceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **28**, 555-562.
- Karamanov, A., Pisciella, P. ve Pelino, M. (1999), "The effect of Cr₂O₃ as nucleating agent in iron rich glass-ceramics", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19**, 2641-2645.
- Kaya, G. ve Karasu, B. (2004), "ZrO₂-CaO-MgO-SiO₂ (ZrCMS) system glass-ceramic glazes suitable for porcelain tiles," in: *The Proceedings of Austceram & the 3rd International Conference on Advanced Materials Processing*, Melbourne, 301-302.
- Kaya, G., Karasu, B. ve Özdemir, Ö. (2006), "Hızlı pişirim yer karosuna uygun diopsit bazlı cam-seramik sırlarının geliştirilmesi," *VI. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı*, Sakarya, Türk Seramik Derneği, 473-478.
- Kaya, G., Karasu, B. ve Çakır, A. (2007), "Characterization of diopside-based glass-ceramic porcelain tile glazes containing borax solid wastes", in: *The Proceedings of the X. Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, Berlin, 1714-1718.
- Kato, E. (1973), *The fundamentals of the glaze preparation*, Nagoya International Training Center, Japan International Cooperation Agency.
- Kawamura, T., Hayashi, H. ve Inoko, N. (2005), "Compositions for the decoration of ceramic materials", *United States Patent*, US 6881690 B2.
- Khater, G. A. (2001), "Crystallizing phases from multi-component silicate glasses in the system K₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂", *Ceram. Int.*, **27**, 661-668.
- Kim, H. ve So, J. (2000), "Microstructure control of sintered glass-ceramics in silicate system," *J. Cer. Pross.*, **1**, (2), 96-101.
- King, B. W. (1940) "Effect of particle size and index of refraction on reflectance", *J. Am. Ceram. Soc.*, **23** (8) 221-225.
- Lawrence, W. G. ve West, R. R. (1982), *Ceramic science for the potter*, Chilton Book, Radnor, PA.

- Leonelli, C., Manfredini, T., ve Siligardi, C. (2002), "New tile glaze families based on glass ceramic systems," *International Ceramics Journal*, April 2002, 31-35.
- Leonelli C., Manfredini, T., Pellacani, G. C., Siligardi, C., Baldi, G., Generali, E., Frassinelli, L. ve Svicher, C. (1993), "Glass-ceramics systems as components for new tile glazes", *Ceram. Inf.*, **333**, 727-733.
- Leonelli, C., Manfredini, T., Paganelli, M., Pozzi, P. ve Pellacani, G. C. (1991), "Crystallization of some anorthite-diopside glass precursors", *J. Mater. Sci*, **26**, 5041-5046.
- Levitskii, I. A. ve Mazura, N. (2005), "Opacified glazes produced by high temperature firing for sanitary ceramicware", *Glass and Ceramics*, **62**, 7-8.
- Levitskii, I. A., Papko, L. F. ve Gailevich, S. A. (1998), "Specifics of the formation of a transparent glaze layer on ceramic faceting tiles", *Glass and Ceram.*, **55**, 386-389.
- Levitskii, I. A. (2000), "Opacified glazes based on liquating glass of low-alkali compositions", *Glass and Ceram.*, **57**, 407-411.
- Lewis, M. H., Metcalf-Johansen, J. ve Bell, P. S. (1979), "Crystallization mechanisms in glass-ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 278-288.
- Lewis, M. H. ve Smith, G. (1976), "Spherulitic growth and recrystallization in barium silicate glasses", *J. Mater. Sci.*, **11**, 2015-2023.
- Limpens, M. J. ve Baay, W. (1981), "35 years of glaze development," *Interceram*, **30** (3), 192-196.
- Link, S. ve Engels, M. (2002), "Glaze characterization using the hot stage microscope: A practical Approach", in: *The Proceedings of the Congress Qualicer 2002*, Pos 101-Pos 105.
- Marques, V. M. F. Tulyaganov, D. U., Agathopoulos, Gataullin, S. V. K., Kothiyal, G. P. ve Ferreira, J. M. F. (2006), "Low-temperature synthesis of anorthite based glass-ceramics via sintering and crystallization of glass-powder compacts", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **26**, 2503-2510.
- Maynard, D. C. (1980), *Ceramic glazes*, Unwin Brothers, London, England.

- Mejia, J.F. (2004), "Understanding the role of fluxes in single-fire porcelain glaze development", Thesis, Alfred University, Ceramic Engineering.
- Mingarro, C. F. (1994) "Invited conference," in: *The Proceedings of the Congress Qualicer 1994*, Castellón, Spain, March.
- Misura User's Manual (2004), Misura ODHT HSM 1600-80, Expert System solutions, Use and Maintenance Manual, Modena, Italy.
- Mohanram, A., Messing, G. ve Gren, D. J. (2005), "Densification and sintering viscosity of low-temperature co-fired ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, (10), 2681-2689.
- Müller, R., Kirsh, M. ve Lorenz, H. (1989), "Surface crystallization a limiting effect of sintering glass powders", in: *Proceedings of 15th congress on Glass, Leningrad*, **V3**, 334-338.
- Müller, R. (1994), "On the kinetics of sintering and crystallization of glass powders," *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* **67C**, 93-99.
- Navarro, E. ve Medal, F. (1985), *Tecnologia Ceramica*, Vol. 5, Esmaltes ceramicos, Instituto de Tecnologia Ceramica, Universitat de Valencia, Valencia, Spain.
- Navarro, M. (1991), *El Vidrio*, 2nd. Ed., Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, Madrid, Spain.
- Öcal, H. A. (1992), *Cam-seramiklerin teknolojisi*, MTA Genel Müdürlüğü Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi Seramik Birim Yöneticiliği, Rapor No: 21920, Proje No: 90/105, Ankara.
- Öveçoğlu, L. M. (1993), "Endüstriyel atıkların yapı malzemesi olarak değerlendirilmesi", *Teknik Bülten*, 2, 1993/1.
- Parmelee, C. W. (1951), *Ceramic glazes*, Industrial Publications, Inc. Chicago 3, Illinois.
- Parmelee, C. W. ve Harman, C. G. (1973), *Ceramic glazes*, CBI Publishing, Boston, MA.
- Pascual, M. J., Duran, A. ve Pascual, L. (2002), "Sintering process of glasses in the system Na₂O-B₂O₃-SiO₂", *J. Non-Cryst. Solids*, **306**, 58-69.
- Pincus, A. G. ve Davies, D. H. (1983), *Raw materials in the glass-industry*, Ashhe Publishing Co. Inc. N. Y., 107-249.

- Pekkan, K. K., Karasu, B. ve Önal, H. Ş. (2008) "Decreasing of zircon content in opaque wall tile frits". in: *The Proceedings of the X. Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Silicates and Traditional Ceramics Section*, Berlin, 1602-1605.
- Pekkan, K. K., Karasu, B. ve Önal, H. Ş. (2007), "Zirkonsuz Opak Firit ve Firit-Bazlı Hızlı Tek Pişirim Duvar Karosu Sırı Üretimi ve Karakterizasyonu", *IV. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri SERES 2007 Bildiriler Kitabı*, 808-814.
- Pekkan, K. K., Karasu, B., ve Önal, H. Ş. (2008), "Production of Zircon-Free Opaque Wall Tile Frits and Their Use in Ceramic Industry, in: *The Proceedings of the Congress Qualicer 2008*, **2**, 43-49.
- Pekkan, K. K., Karasu, B. ve Önal, H. Ş. (2008), "Hızlı Pişirim Duvar Karosu Cam-Seramik Sır Sistemlerinde Bor Oksidin Etkileri", *II. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı*, 325-331.
- Pekkan, K., ve Karasu, B. (2008), "Zircon-Free Frits Suitable for Single Fast-Firing Opaque Wall Tile Glazes and Their Industrial Productions", *J. Euro. Ceram. Soc.*, doi: 10.1016 (in print).
- Pekkan, K., ve Karasu, B. (2008), "R₂O-RO-(ZrO₂)-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ cam-seramik sistemlerinden hızlı pişirim duvar karosu opak sırası olarak faydalanılması", *VII. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı*, TE113, 220-230.
- Quinterio, E., Boschi, A. O., Leonelli, C., Manfredini, T. ve Siligardi, C. (2002) "Glass-ceramic systems compatible with the firing conditions used in the ceramic tile industry," in: *The Proceedings of the VII World Congress on Ceramic Tile Quality*, La Givana, Castellon, Spain, P. GI-301 311.
- Rahaman M. ve Jonghe, L. (1990), "Sintering of spherical glass powder under a uniaxial stress", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, (3), 707-712.
- Rawlings, R. D. (1997), "Production and properties of silicram glass-ceramic materials-fundamentals and applications", *Series of Monographs on Material Science, Engineering and Technology*, Muchi Editore, 115-133.

- Rezvani, M., Eftekhari-Yekta, B., Solati-Hasjin, M. ve Marghushian, V. K. (2005), "Effect of Cr_2O_3 , Fe_2O_3 and TiO_2 nucleants on the crystallization behaviour of SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO - (R_2O) glass-ceramics", *Ceram. Int.*, **32**, 75-80.
- Rincón, J., (1982), *Seperación de fases en vidrios: el sistema Na_2O - B_2O_3 - SiO_2* , Arganda del Rey (Madrid), Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.
- Robinson, S. (1997), "Significance of wollastonite in ceramic whitewares", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 18, 359-366.
- Roskova, G. P. ve Tsekhomskaya, T. S. (1981), "Liquid-phase separation phenomena in the development of glasses and materials with specified properties", *Sov. J. Glass Phys. Chem.*, **7**, 345-363.
- Ryan, W. ve Radford, C. (1987), *Whitewares production, testing and quality control*, Pergamon Press, Oxford, England.
- Ryu, B. ve Yasui, I. (1994), "Sintering and crystallization behaviour of a glass powder and blocks with a composition of anorthite and the microstructure dependence of its thermal expansion", *J. Mater. Sci.*, **29**, 3323-3328.
- Sacmi I. (2002), *Applied Ceramic Technology*, Part 2., Imola, Italy.
- Sainamthip, P. ve Reed, J. (1989), "Glazes for fast fired wollastonite wall tile", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**, 103-106.
- Sanchez-Munoz, L., Cabrera, M. J., Foo, A. Beltran, H. ve Carda, J.B. (2002), "Transparent glazes for porcelain tile: glassy and glass-ceramic glazes with cristobalite crystallisations", in: *The Proceedings of the Congress Qualicer 2002*, P.GI 239-254.
- Santos, C. R., Fontana, T. L. B., Uggioni, E., Riella, H. G., Bernardin A. M. (2004), "Achieving opacity in ceramic tiles: Microstructural and spectrophotometric analysis," in: *The Proceedings of the Congress Qualicer 2004*, Pos. 159-194.
- Schmelzer, J., Moller, J., Gutzow, I., Pascova, R. ve Pannhorst, W. (1995), "Surface energy and structure effects on surface crystallization", *J. Non-Cryst. Solids*, **183**, 215-223.
- Shaw, K. (1971), *Ceramic Glazes*, Applied Science, Elsevier Pub., London.

- Shelby, J. E. (1997), *Introduction to glass science and technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England.
- Sehlke, K. H. ve Tauber, A. (1969), "A high-temperature x-ray diffraction study of zircon-containing glaze frits", *British Ceram. Transac.*, **68**, 53–56.
- Siligardi, C., Leonelli, C., Bondioli, F., Corradi, A. ve Pellacani, G. C. (2000), "Densification of glass powders, belonging to the CaO-ZrO₂-SiO₂ system by microwave heating", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20**, 177-183.
- Siligardi, C., D'Arrigo, M. C. ve Leonelli, C. (2001), "Sintering behaviour of glass-ceramic frits," *Ceramic Bulletin*, **79**, 88-92.
- Sorli, S., Tena, M. A., Mestre, A., Llusar, M. ve Monros, G. (2004), "Effect of devitrifying phase on ceramic glaze microstructure and mechanical properties," in: *The Proceedings of the Congress Qualicer 2004*, P.GI-99-110.
- Stnard, Z. (1986), *Characteristics of glass and glass-ceramic materials*, Glass Science and Technology 8, Elsevier Science Publishing Company, Inc.
- Taylor, L. (2001), "Zircon in ceramics: a price perspective". *Ind. Miner.*, **409**, 96-73.
- Taylor, J. R. ve Bull, A. C. (1986), *Ceramics glaze technology*, Oxford, Pergamon Press.
- Torres, F. J., Sola, E. R. ve Alarco'n, J. (2005), "Effect of some additives on the development of spinel-based glass-ceramic glazes for floor-tiles", *J. Non-cryst. Solids*, 351, 2453-2461,
- Torres, F. J. ve Alarco'n, J. (2005), "Effect of MgO/CaO ratio on the microstructure of cordierite-based glass-ceramic glazes for flor tiles," *Ceramics International*, **31**, 683-690.
- Torres, F. J., Sola, E. R. ve Alorco'n, J. (2006), "Effect of boron oxide on the microstructure of mullite based glass-ceramic glazes for floor tiles in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **26**, 2285-2292.
- Tulyaganov, D. U., Ribeiro, M. J. ve Labrincha, J. A. (2002), "Development of glass-ceramics by sintering and crystallization of fine powders of calcium-magnesium-aluminosilicate glass", *Ceram. Int.*, **28**, 515-520.

- Türk Standartları, TS EN ISO 10545 (9, 11, 13 ve 14), Türk Standartları Enstitüsü.
- Vogel, W. (1971), *Structure and crystallization of glasses*, Pergamon Press Oxford.
- Yekta, B. E., Alizadeh, P. ve Rezazadeh, L. (2006), "Floor tile glass-ceramic glaze for improvement of glaze surface properties," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **26**, 3809-3812.
- Yılmaz, Ş. ve Volkan, G. (1999) "Cam-Seramik Malzemeler", *Türkiye Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi*, Yayın No:121.
- Zanotto, E. ve Prado, M. (2001), "Isothermal sintering with concurrent crystallization of monodispersed and polydispersed glass particles. Part 1", *Phys. Chem. Glasses*, **42**, 191-198.
- Zanotto, E. ve Muler, E. (1991), "A simple method to predict the nucleation mechanism in glass", *J. Non-Cryst. Solids*, (Letter to the editor), **130**, 220-221.