

**AŞINMA DİRENCİ YÜKSEK
YER KAROSU SIRLARININ
ÜRETİM İMKANININ ARAŞTIRILMASI**

Damla KARA KİLERCİ
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos-2002

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Damla KARA KILERCİ'nin Aşınma Direnci Yüksek Yer Karosu Sırlarının Üretim İmkanının Araştırılması başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi **19.09.2002**... tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Hasan MANDAL	
Üye	: Doç. Dr. Ferhat KARA	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Alpagut KARA	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **16.09.2002**... tarih ve **33/4**.. sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Osman ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
M O D Ü R Ü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AŞINMA DİRENCİ YÜKSEK YER KAROSU SIRLARININ ÜRETİM İMKANININ ARAŞTIRILMASI

Damla KARA KILERCİ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan MANDAL
2002, 79 sayfa

Bu çalışmanın amacı, yüzey özelliklerini geliştirmek için fritlerden kristalleştirme (cam-seramik yöntemi) veya sırlara kristallerin ilavesi ile aşınmaya dayanıklı yer karosu sırları geliştirmektir. Bir diğer amaç, özellikle genel kullanıma açık alanlarda kullanılan yer karosu sırlarının kullanım ömrü artırılarak karoların yenilenme maliyetinin azaltılmasıdır.

İlk olarak, sırların aşınma direncini arttıran özellikler ve kompozisyonlar hakkında fikir sahibi olmak amacı ile literatür incelemesi yürütülmüştür. Daha sonra, ticari bir PEI-V sınıfı TS EN ISO 10545-7 standardına göre karakterize edilmiştir. Sonuçlar, bu sınıfın gerçekte PEI-V sınıfı olmadığını ancak daha alt PEI-IV sınıfı olduğunu göstermiştir. Aşınma direncinin artırılmasında en önemli faktör, sırlardaki sertliği yüksek kristal fazların miktarıdır.

Bu çalışma, sırların aşınma direncinin, sinterleme esnasında fritlerden kristalleşen diopsit $[Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6]$, spinel $(MgAl_2O_4)$ ve korderit $(Mg_2Al_4Si_5O_{18})$ fazları ile artırılabilirliğini göstermiştir. Bu kompozisyonlara sahip fritler geliştirilmiş ve sinterleme esnasında kristalleşme davranışları detaylı olarak incelenmiştir. Kristalleşme miktarı ve aşınma direnci optimize edilmeye çalışılmıştır. Uygun yüzey görüntüsüne sahip olan sırlar TS EN ISO 10545-7 standardına göre aşınma testine tabi tutulmuşlardır. Diopsit kristalizasyonu gösteren sırlar yüksek aşınma direnci, iyi renk ve yüzey özelliklerine sahiptir ve standarda göre PEI-V olarak sınıflandırılmıştır. Yüksek aşınma direncine sahip olmakla beraber, spinel ve spinel-korderit içeren sırlar pişirme esnasında gaz çıkışı problemleri göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Yer karosu sırları, aşınma direnci, PEI-V, diopsit

ABSTRACT

Master of Science Thesis

RESEARCH OF PRODUCTION POSSIBILITY OF FLOOR TILE GLAZES WITH HIGH WEAR RESISTANCE

Damla KARA KILERCİ

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Prof. Hasan MANDAL
2002, 79 pages**

The aim of this study is to develop wear resistant floor tile glazes via with crystallisation of frits (glass ceramic methods) or addition of crystals to glazes for improving surface properties. Further aim is to decrease the recreation cost of tiles especially for outdoor usage with improve the service life of floor tile glazes.

Firstly, a literature survey is carried out in order to have understanding about the properties and compositions that increase the wear resistance of glazes. Then, a commercial PEI-V class glaze is characterized according to TS EN ISO 10575-7 standart. Results showed that this glaze is not actually PEI-V class a lower PEI-IV class. The main factor that increase the wear resistance is the amount of high hardness crystal phases present in glazes.

The study showed that wear resistance of glazes can be increased by diopside [$\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$], spinel (MgAl_2O_4) and cordierit ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) phases that crystallizes from frits during sintering. Therefore, frits having these compositions are developed and their crystalization behaviours during sintering are examined in detail. The amount of crystalization and wear resistance are tried to be optimised. Glazes which had proper surface appearance were subjected to wear test according to TS EN ISO10545-7. Glazes which showed diopside crystallisation had high wear resistance, good color and surface properties and were classified on PEI-V according to the standard. Although they had high abrasion resistance, glazes containing spinel and spinel-cordierite had a problem of bubbling during firing.

Keywords: Floor tile glazes, abrasion resistance, PEI-V, diopside

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında bilgisi ve deneyimiyle sonsuz yardımlarını gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Hasan MANDAL' a;

Çalışmalarım konusunda fikir ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam ve müdürüm Doç. Dr. Ferhat KARA' ya;

Deneysel çalışmalarımıdaki emekleri için Erkan SARIN'a;

Deneysel çalışmalar için fabrika imkanlarından yararlanmamı sağlayan Toprak Seramik ve Termal Seramik' te çalışan ilgili personele;

Lisans ve Yüksek Lisans eğitimlerim süresince bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım tüm Seramik Mühendisliği bölüm hocalarına;

Gösterdikleri sonsuz manevi destekle beni bugünlere getiren, maddi ve manevi hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan sevgili aileme;

Daima yanımda olan, beni her konuda yüreklendiren, destekleyen dert ortağım, dostum ve eşim Serhat KİLERCİ' ye;

Tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. SERAMİK ÜRETİMİ VE ÇEŞİTLERİ.....	4
3. SERAMİK SIRLAR.....	6
3.1. Sırların Kompozisyonu.....	6
3.1.1. Fritler.....	8
3.1.2. Mineral Hammaddeler.....	11
3.1.3. Sırlar İçin Kimyasal İlaveler.....	11
3.2. Sırların Tipi.....	12
3.3. Sır Hazırlama.....	13
3.4. Pişirim Esnasında Sırların Davranışı.....	15
3.5. Sırların Nihai Özellikleri.....	18
3.5.1. Alüminat ve Alumina-Silikat Kristalizasyonları ile Cam-Seramik Sırları.....	20
3.5.2. Karo Sırları Olarak Korderit Cam Seramiklerinin Kullanılabilirliği.....	24
3.5.3. Kristallerin Varlığının Sır Aşınma Direncine Etkisi.....	27
3.5.4. Karo Sır Uygulamaları İçin Yeni Cam Seramiklerde Diopsit Kristalizasyonuna Çekirdekleştirici Katkıların Etkisi..	33
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
4.1. Deneysel Materyal ve Yöntemler.....	39
4.1.1. Frit Geliştirme ve Ergitme İşlemleri.....	39

4.1.2. Sır Hazırlama ve Sinterleme İşlemleri.....	40
4.1.3. Fritlere ve Sinterleme Sonrasında Sırlara Yapılan Analizler.....	40
4.1.3.1. Eritici mikroskop analizi.....	40
4.1.3.2. Tane boyut analizi.....	41
4.1.3.3. Dilatometre ile termal genişleme analizi.....	42
4.1.3.4. Aşınmaya dayanım testleri.....	42
4.1.3.5. Lekelenmeye dayanıklılık testi.....	44
4.1.3.6. Kimyasallara dayanım testi.....	45
4.1.3.7. X-ışınları difraktometre cihazı (XRD) ile kalitatif faz analizi.....	46
4.1.3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikro yapı karakterizasyonu.....	47
4.1.3.9. Sırın çatlama dayanımının tayini (Otoklav).....	47
4.1.3.10. Isı şokuna dayanıklılık tayini (Harkot).....	47
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	49
5.1. Ticari PEI-V Sırının Karakterizasyonu.....	49
5.2. Cam Seramik Yöntemi.....	52
5.2.1. Spinel Sistemi.....	52
5.2.2. Diopsit Sistemi.....	64
5.2.3. Korderit Sistemi.....	74
5.2.4. Spinel-Diopsit Sistemi.....	75
5.2.5. Spinel-Korderit Sistemi.....	75
5.2.6. Diopsit-Korderit Sistemi.....	75
5.2.7. Diopsit-Spinel-Korderit Sistemi.....	76
5.3. Aşınma Direnci Yüksek Kristalin Toz İlavesi.....	76
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	77
7. KAYNAKLAR.....	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

5.1.	PEI-V olarak adlandırılan ticari sırın temsili XRD paterni.....	49
5.2.	Ticari sırın poroz yapısının SEM görüntüsü.....	51
5.3.	MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ üçlü faz diyagramı.....	53
5.4.	Spinel sisteminde çalışılan Spinel1 fritli sırın XRD analizi.....	57
5.5.	Spinel sisteminde çalışılan B9 friti ile hazırlanan sırın XRD analizi	57
5.6.	B9 fritli sırın temsili BE görüntüsü.....	58
5.7.	B10 fritli sırın temsili BE görüntüsü.....	58
5.8.	B12 fritinin sinterleme öncesinde XRD analizi.....	59
5.9.	B12 fritinin sinterleme sonrasında XRD analizi.....	59
5.10.	B33 fritinin %Lineer büzülme-Sıcaklık eğrisi.....	61
5.11.a.	Spinel sisteminde çalışılan B33 fritli sırın yüzeyden alınan temsili BE görüntüsü.....	62
5.11.b.	Spinel sisteminde çalışılan B33 fritli sırın yüzeyden alınan temsili BE görüntüsü.....	62
5.11.c.	Spinel sisteminde çalışılan B33 fritli sırın yüzeyden alınan temsili BE görüntüsü.....	62
5.12.	A6 fritinin EDX analizi sonucu.....	65
5.13.	DT7 (%90 A6+%10 Korund) sırının XRD analizi.....	67
5.14.	DT6 (%85 A6+%15 Korund) sırının XRD analizi.....	68
5.15.	DT8 (%80 A6+%20 Korund) sırının XRD analizi.....	68
5.16.	DT5 (%75 A6+%25 Korund) sırının XRD analizi.....	69
5.17.	DT4 (%70 A6+%30 Korund) sırının XRD analizi.....	69
5.18.	DT7 (%90 A6+%10 Korund) sırının mikroyapı görüntüsü.....	71
5.19.	DT8 (%80 A6+%20 Korund) sırının mikroyapısı.....	71
5.20.a.	Aşınma testi yapılmamış sır yüzeyinin ikincil elektron görüntüsü...	72
5.20.b.	Aşınma testi yapılmış sır yüzeyinin ikincil elektron görüntüsü.....	72
5.21.	Korderit fritinin sinterleme işlemi sonrasında XRD analizi.....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.	Seramik üretiminde iş akış şeması.....	5
3.1.	Tek pişirim karonun sinterlenmesi esnasında meydana gelen kimyasal ve fiziksel reaksiyonlar.....	16
3.2.	Anortit cam-seramik sınırının kompozisyonu (ağırlık %).....	21
3.3.	Spinel cam-seramik sınırının kompozisyonu (ağırlık %).....	21
3.4.	Anortit kristalleri içeren sınır mekanik özellikleri.....	22
3.5.	Spinel esaslı sınır mekaniksel özellikleri.....	23
3.6.	Ergitme ile elde edilen korderit malzemelerin kompozisyonları.....	25
3.7.	SiO ₂ / (Al ₂ O ₃ + MgO) oranına göre T _g değerleri.....	26
3.8.	Korderit malzemelerin DTA kristalizasyon verileri.....	26
3.9.	Kullanılan fritlerin kimyasal analizi.....	29
3.10.	Camsı matrislerde kullanılan fritlerin fiziksel özellikleri.....	30
3.11.	Kuvvetlendirici olarak kullanılan kristallerin fiziksel özellikleri.....	30
3.12.	Değirmen şarjları.....	31
3.13.	Farklı camların kompozisyonu (ağırlıkça %).....	34
4.1.	Sırlı seramik karoların yüzey aşınmasına dayanım sınıfları.....	44
4.2.	Sırların lekelenmeye dayanım açısından sınıflandırılması.....	45
5.1.	Ticari bir sınır EDX ile temsili yarı-kalitatif kimyasal analizi.....	50
5.2.	Spinel sisteminde çalışılan frit kompozisyonları.....	54
5.3.	Spinel sisteminde ergiyen frit kompozisyonlarının eritici mikroskop analiz sonuçları.....	55
5.4.	B12 ve B33 fritlerinin 300°C, 400°C ve 500°C'deki termal genleşme katsayıları.....	56
5.5.	B9 ve B10 fritleri ile hazırlanmış sırların cam faz ve beyaz kristallerinin bileşimi.....	58
5.6.	A6 fritinin EDX analizi sonucu.....	65
5.7.	Diopsit sistemine ilave edilen korund'un kimyasal analizi.....	66
5.8.	Diopsit-korund sisteminde çalışılmış olan sır kompozisyonları.....	66
5.9.	Diopsit sisteminde hazırlanan sırla kaplanmış bünyenin özellikleri.....	72
5.10.	Diopsit sisteminde Seydişehir Alumina ilaveli sır kompozisyonları.....	73

1. GİRİŞ

Avrupa'da (özellikle İtalya ve İspanya) seramik karo sektöründe ürün karakteristikleri, yeni ve daha teknolojik ürünler üretme yönünde odaklanmaktadır. Böylece seramik karo üretiminde çok önemli gelişmeler olmaktadır. Düşük porozite ($< 0,5\%$) ve iyi mekanik özellikler, dış yüzey alanlarını kapsayan daha geniş kullanım alanı sağlamaktadır [1]. Araştırmalar, mevcut sırlardaki dezavantajları giderme, seramik karolarda daha iyi yüzey özellikleri sağlayan ve bu özellikleri koruyan seramik sırlar geliştirme doğrultusundadır [2].

Cam-seramik sırlar, geleneksel amorf sırlarla karşılaştırıldığında karo kaplamaları için ilgi artan sistemlerdir. Yüksek yumuşama noktası, bünyeyi iyi kaplama özelliği, yüksek kimyasal dayanım ve aşınma direnci cam-seramikleri çekici alternatif haline getirmiştir [3].

Literatürde cam-seramik sırların üretim prosesleri ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar, camsı matrisin doğası, çekirdekleşme kontrolü ve kristal gelişimi ile cam-seramik malzemelerin elde edilmesi yönündeki bilgileri içermektedir [4]. Cam-seramik sırlarla kalıcı kirlenme olayının engellenmesi ve kayma direnci sağlamak da amaçlar arasında yer almaktadır [5].

Yeni malzemeler geliştirilirken üzerinde durulan bir diğer parametre, ürün özellikleri bozulmaksızın dekorasyona izin vermesidir. Günümüzde porselen karo üretiminin büyük bir yüzdesinde, ürünler parlatma işlemine tabi tutulmaktadır. Parlatma işlemi mükemmel estetik karakteristiklere sahip ürünler sağlar fakat mekanik mukavemet ve kimyasal direncin azalması gibi bir seri gerilemelere neden olur. Aynı zamanda parlatma işlemi ile kapalı porozitelerin yüzeyde görünür hale gelmesinin bir sonucu olarak ürün daha kolay kirlenebilir hale gelir. Bir diğer dezavantaj nihai ürünlerin daha pahalı olmasıdır [1].

Seramik yer karosu sırları, özellikle genel kullanıma açık alanlarda, sürekli aşındırıcı etkenlere maruz kalan malzemelerdir. Aşındırıcı etkenler, kullanım alanlarındaki trafik yoğunluğu, aşındırıcı etkenin cinsi gibi faktörlere bağlı olarak yer karosunda farklı dayanım seviyeleri gerektirmektedir. Sürekli aşındırıcı etkenlere maruz kalmalarından dolayı, seramik kaplamaların ömrünü belirleyen

ana faktörlerin başında sıran aşınma direnci gelmektedir. Sır aşınma direncinin yükselmesi, sır sertliğinin artırılmasıyla sağlanır. Bununla beraber, frit sertliğini arttıran kimyasal elemanların yapıya girişi aynı zamanda fritin ergime sıcaklığını da arttırır. Bu durum, seramik karo endüstrisinde genel olarak kullanılan pişirim sıcaklıkları göz önüne alındığında, endüstriyel açıdan tercih edilmemektedir [6].

Sır sertliğini arttırmanın alternatif yolu; camsı fazda genellikle daha sert bir kristal faz içeren cam-seramik sistemlerinin geliştirilmesidir. Cam-seramikler, cam fazdan kristalleşme ile elde edilen mikro-kristalin malzemelerdir. Camsı fazda yer alan kristalin faz, genellikle matristen daha serttir. Cam-seramikler genellikle yüksek yumuşama noktası, bünyeyi iyi kaplama yeteneği, yüksek ısıl şok direnci, kimyasal dayanım ve geniş uygulama alanının yanında, düşük lineer termal genleşme katsayısına sahiptirler. Son zamanlarda yapılan çalışmalar, bu özelliklerle birlikte yüksek aşınma direnci ve iyi mekanik özellikler de sağlayabildiklerini göstermiştir[3].

Cam-seramik sırlar iki yolla üretilebilmektedir [6]:

- 1) Pişirme esnasında kristalleşen fritlerin kullanımı
- 2) Sır kompozisyonlarında fritlerle birlikte kristalin tozların kullanımı.

Literatürde, MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ dördü sisteminde elde edilen fritler, karo bünyesine sır olarak uygulandıktan sonra karo pişirimine tabi tutulmuştur. Bu pişirim neticesinde camlaşma meydana gelmiş, camsı matriste anortit ve spinel kristalleri oluşmuştur. Bu kristalleri içeren sırlar iyi sır-bünye uyumu, yüksek aşınma direnci ve sertlik gibi iyi mekanik özellikler, iç ve dış çevre koşullarında kullanım için iyi kimyasal direnç (kimyasal aşınmaya direnç ve lekelenme direnci) göstermiştir. Bu çalışmada kompozisyonlar anortit (CaAl₂Si₂O₈) ve spinelin (MgAl₂O₄) ilk kristalizasyon bölgelerinde seçilmiştir. Kompozisyonların ilkinde sadece anortit kristalleşirken, diğerinde anortit yanında spinel ve selsiyan (BaAl₂Si₂O₈) kristalleri de oluşmuştur. Spinel ve selsiyan içeren sıran aşınma direncinin sadece anortit içerenden yüksek olduğu görülmüştür [1].

MgO-Al₂O₃-SiO₂ cam sisteminde yapılan diğer bir çalışmada ise sinterleme esnasında kristalleşme sonucu oluşan kristallerin aşınma direncine etkisi incelenmiş, korderit (MgAl₄Si₅O₁₈) esaslı kristallerin sıran aşınma direncini arttırdığı gözlemlenmiştir [3].

Bir diğerk çalışmada, fritlere dışarıdan farklı hacim oranlarında belli kristallerin [müllit ($Al_6Si_2O_{13}$), korund (Al_2O_3), titanyum oksit (TiO_2) ve zirkonya (ZrO_2)] ilavesi ile aşınma direncinin arttırılması incelenmiştir.Camsı matris ve kristaller arasındaki termal genleşme ve elastisite modülü farklılıkları azaltılabilmekle birlikte, temelde bunlar aşınmayı önemli ölçüde etkilemezler. Aşınma direnci daha çok kristalin sertliğine, porozite ise ilave edilen kristallerin miktarına bağlıdır [6].

Frit ve jellerden hibrit sırların elde edilmesi ve bunların tek pişirim stoneware, karo bünyelerine adapte edilmesi de aşınma direncine yönelik çalışmalardandır. Bu çalışmada cam-seramik malzemesi müllit ve korundum kristalizasyonu ile geliştirilmiştir. Frit yüksek kristallenebilirlik özelliği gösterirken, jel çekirdekleştirici (minerallerin yerine) olarak davranmaktadır. Refrakter kristallerin varlığı ile geleneksel sırlardan daha iyi mekaniksel yüzey özellikleri ve kimyasal etkilere dayanım sağlayan malzeme elde edilmiştir [7].

$Li_2O-Al_2O_3-CaO-SiO_2$ cam-seramikleri için kristal hacim oranının kırılma tokluğu ve mukavemete etkisinin incelendiği bir çalışma da mevcuttur. LACS-Ag numunelerde yüksek mukavemet ve kırılma tokluğu elde etmek için yüksek hacim oranlı kristalleşme sağlanmıştır. Bununla beraber, estetik sonuçlar açısından (özellikle dişçilik uygulamalarında) kristal faz ve geçirgenlik arasındaki ilişki incelenmiştir [8].

Ülkemiz seramik sektöründe yüksek aşınma direncine sahip sırlar yurt dışından ithal edilmektedir. Bu çalışmada, ticari olarak elde edilebilen, aşınma direnci yüksek sırn analizleri gerçekleştirilerek ve aynı zamanda bu konuda literatürdeki çalışmalar da göz önüne alınarak ISO 10545-7 standartlarına göre PEI-V özelliklerine sahip sır üretimi hedeflenmiştir.

2. SERAMİK ÜRETİMİ VE ÇEŞİTLERİ

Seramik ürünler genel olarak iki sınıfa ayrılabilir:

1. Geleneksel seramikler
2. İleri teknoloji seramikleri

Yapısal ve fonksiyonel olarak başlıca iki sınıfa ayrılabilen ileri teknoloji seramikleri; elektrik-elektronik, havacılık, metal işleme, tıp, otomotiv sanayi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Çalışma konusunu kapsamı açısından, burada geleneksel seramikler üzerinde durulacaktır. Geleneksel seramikler de yine kullanım alanları açısından şu sınıflara ayrılmaktadır:

- i) Yer-duvar karoları
- ii) Sağlık gereçleri
- iii) Sofra eşyaları (porselen, stoneware)
- iv) Yapı gereçleri (tuğla, kiremit, çimento)
- v) Refrakterler
- vi) Cam,sır ve emaye

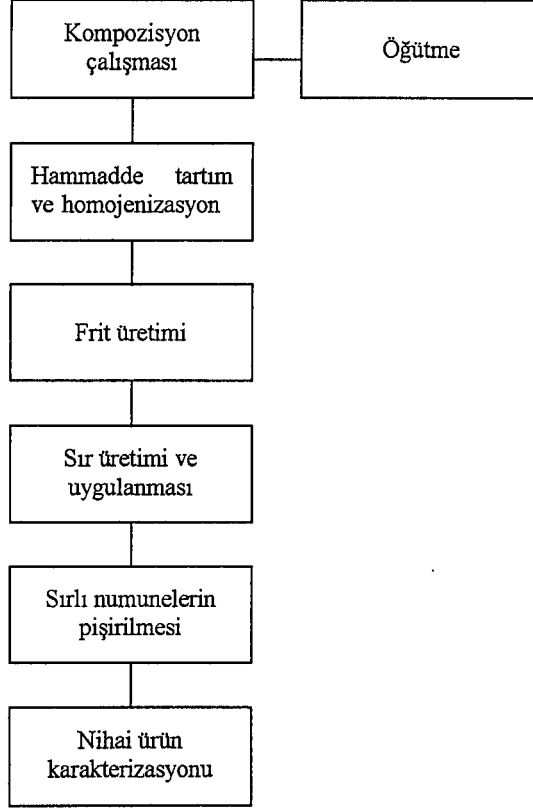
Seramik üretiminde genel olarak kullanılan hammaddeler kil-kaolen, feldispat ve kuvarstır. Kil-kaolen grubu hammaddeler seramik ürüne ham mukavemet sağlar. Kuvars temel iskelet yapıcı hammaddedir. Feldispatlar ise camsı faz oluşturarak yapıda sinterlenmeyi sağlar ve poroziteleri kapatır. Bu ana hammaddelerin yanı sıra, kalsit (mermer) ve manyezit de özellikle Ca ve Mg ihtiyacını karşılamak için sıkça kullanılan hammaddelerdir. Bu hammaddeler pişme küçülmesini azaltırken, bünyenin mukavemetini arttırmaktadır.

Yer ve duvar karolarını özellikleri açısından karşılaştıracak olursak; duvar karosunda yer karosundan daha yüksek su emme değerleri ve sırında daha iyi örtücülük(geçirimsizlik) beklenirken, aşındırıcı etkenler ve yüklere maruz kalan yer karosundan yüksek mukavemet, düşük porozite, düşük su emme ve sırandan aşınma direnci, kimyasal direnç, lekelenme direnci, yüksek sertlik, ısıl şok dayanımı ve çatlama dayanımı beklenmektedir.

Seramik karolarda dış etkenlere öncelikle maruz kalan kısım genellikle sır tabakası olduğu için bu tabakanın özellikleri oldukça önemlidir. Benzer şekilde seramik karoların üretim aşamasında da sır hazırlama ve sırlama kademeleri,

sırların pişirim sırasındaki davranışları ve nihai olarak ürüne sağladıkları özellikler çok önemlidir. Çizelge 2.1 seramik karo sektöründe genel üretim hattında akış şemasını göstermektedir.

Çizelge 2.1. Seramik üretiminde iş akış şeması



3. SERAMİK SIRLAR

Nihai ürünlere teknik ve estetik özellikleri sağlayan seramik sırlar seramik karo üretim prosesinde çok önemli bir rol oynar. Aynı zamanda seramik sırları çok kompleks malzemelerdir ve reolojik özelliklerinin detaylı olarak analiz edilmesi gerekir.

Sırlar karo, sofraya eşyaları, sağlık gereçleri gibi seramik ürünlerin yüzeyini örten materyallerdir. Seramik bünyeler üzerine sır kaplanması özellikle teknik ve estetik işlevler için yapılmaktadır. Sırların teknik fonksiyonları seramik ürünlerin yüzeyini, suya karşı koruma ve kir veya lekeye sebep olan maddeleri yüzeyden kolay uzaklaştırma sağlama işlevlerini içerir. Sırların estetik fonksiyonları ise, seramik ürünlere herhangi başka bir yolla elde edilmesi zor olan camsı ve renkli yüzey görünümünü sağlar.

Sırlar özel bir çeşit camdır ve camların sahip olduğu hemen tüm karakteristiklere sahiptir. Seramik sırların doğasını ve özelliklerini anlamak için, camsı sistemler konusunda bilgi sahibi olunmalıdır.

3.1 Sırların Kompozisyonu

Cam yapmak için oksit formunda çok farklı elementler kullanılabilir. Bunların farklı yüzdelerde bir araya getirilmesi ile farklı nihai karakteristiklere sahip, çok farklı tiplerde camların oluşturulması mümkündür.

Temel özellikleri ile birlikte seramik sırlarında genel olarak kullanılan oksitler:

Silika (silisyum oksit): Ana cam yapıcı oksit olarak her zaman ve genellikle yüksek yüzdelerde kullanılır. Yüksek silika içeriğine sahip bir cam yapı asitlere karşı oldukça dayanıklıdır ve yüksek ergime noktasına sahiptir.

• Alumina (alüminyum oksit): Ana cam dengeleyici olarak her zaman yapıda bulunur ve hem alkali oksitler hem de silika ile birleşebilir. Camın kimyasal direnç ve mekanik mukavemetini artırır, genleşme katsayısını düşürür. Matlaştırıcı katkı olarak davranır.

Bor oksit: Genelde silika ile birlikte ana cam yapıcı olarak bulunur. Silika camlarında akışkanlaştırıcı olarak davranır ve renkleri iyi dağıtma yeteneğine sahiptir. Yüksek yüzdelerde kullanıldığında cama bulanık bir görüntü verir.

Alkali oksitler (Li, Na, K): Camın ergime sıcaklığını ve viskozitesini düşürdüğü için hemen her zaman kompozisyonda bulunur. Çözünemedikleri ve camın kimyasal direncini düşürme eğiliminde oldukları için, aynı zamanda camın genişleme katsayısını arttırdığı için hiçbir zaman yüksek yüzdelerde kullanılmazlar. Çözünabilirlik ve akışkanlaştırma etkisi en yüksek lityum oksitte, en düşük potasyum oksittedir.

Toprak alkali oksitler (Ca, Mg, Sr): Alkali oksitlerin çözünürlüğünü azaltabilen ve genişleme katsayısını azaltan cam modifiye edici ve dengeleyicilerdir. Kalsiyum oksit yüksek yüzdelerde matlaştırma etkisine sahiptir.

Baryum ve kurşun oksit: Modifiye ediciler camın ergime noktasını düşürmek ve parlaklığını arttırmak için kullanılırlar. Özellikle kurşun oksit bazı pigmentlerin renklendirme etkisini sağlar. Yüksek yüzdelerde kullanıldığında çok düşük ergime noktalı cam sağlar ve cam 3. pişirim veya dekorasyon için uygundur. Bununla beraber yüksek yüzdede kurşun içeren cam asitlere karşı düşük dirence sahiptir. Yüksek yüzdelerinde, baryum oksit çekirdekleşme ve matlaşmaya neden olur.

Titanyum oksit: Camın kimyasal direnç ve mekaniksel mukavemetini geliştirebilen bir dengeleyicidir. Düşük yüzdelerde bile matlaştırma özelliğine sahiptir. Cama fildişi sarısı bir renk verir.

Zirkonyum oksit: Mat sırlarda hemen her zaman bulunur. Matlaştırma etkisi ile birlikte, camın esnekliğini de artırır ve camı çatlamaya karşı daha dirençli hale getirir.

Çinko oksit: Yüksek alumina içeriği ile cam modifiye edicidir. Düşük yüzdelerde bazı renklerin parlaklığını artırır, borik olmayan ve düşük kalsiyum içerikli camlarda yüksek yüzdelerde matlaştırıcı katkı olarak davranır. Yüksek yüzdelerde kristalleşmeye neden olur ve karakteristik mat bir yüzey oluşturur.

Kalay oksit: Matlaştırıcı katkı olarak kullanılan bir modifiye edicidir. Camın genişleme katsayısını azaltır ve kimyasal dirençlerini artırır.

Seryum oksit: Yüksek matlaştırma etkisinin avantajı ile sırlara ilave edilir.

Kobalt oksit, krom oksit, nikel oksit, antimon oksit, mangan oksit, vanadyum oksit, bakır oksit, demir oksit, praseodymium oksit, kadmiyum ve selenyum oksitler: Çeşitli renkleri elde etmek için doğada oldukları gibi ve pigment formunda kullanılırlar.

Camı oluşturan bütün bu oksitler cam yapısına frit veya mineral hammaddeler kullanılarak girer.

3.1.1. Fritler

Fritler; camın özel olarak üretilmiş, kırık haldeki formudur ve sının ana bileşenini oluşturur. Çeşitli hammaddelerin toz halde karıştırılması ve özel frit fırınlarında ayrıştırılıp viskoz sıvı haline dönüştürülmesi ile üretilirler. Bu işlemten sonra su veya hava yardımıyla hızla soğutulan frit, granül veya camsı ince parçalar halini alır.

Bir frit diğer fritlerle ve/veya camsı olmayan hammaddelerin uygun miktarları ile karıştırıldığı takdirde, genellikle tekrar ergitilebilir ve ilave edilen bileşenleri kendi yapısına katar. Böylece, başlangıçtakinden farklı karakteristiklere sahip homojen bir cam oluşturur. Bu özellik, sınırlı sayıda frit ve hammaddelerden çok sayıda farklı sınırlar oluşturmayı olanaklı yapar.

Fritlerin en önemli bileşenleri şunlardır:

- Silika: Ana cam yapıcıdır. Bileşime kuvars kumu ve feldspat formunda girer.
- Alumina: Ana cam dengeleyicidir. Hem temel oksitler hem de silika ile birleşebilir. Kompozisyona feldspat formunda girer.
- Bor oksit: Silika ile birlikte daha düşük ergime noktasına sahip bir cam yapıcıdır. Kompozisyona borik asit, boraks, kolemanit-üleksit gibi bor mineralleri formunda girer.
- Alkali oksitler: Cam modifiye edicidirler. Feldspat veya karbonat formunda bileşime katılırlar.
- Toprak alkali oksitler: Cam modifiye edici ve dengeleyicidirler. Bileşime karbonat olarak veya talk ve wollastonit gibi diğer mineraller formunda girerler.

- Ağır metal oksitler (baryum, kurşun): Cam modifiye edicilerdir. Baryum karbonat ve kırmızı kurşun oksit formunda bileşime girerler.
- Diğer metal oksitler (kalay, çinko, zirkonyum): Cam modifiye edicilerdir. Sıklıkla kullanılırlar fakat her zaman bileşimde bulunmazlar. Bileşime oksit (kalay ve çinko) veya silikat (zirkonyum) formunda girerler.

Sırın ana bileşenini oluşturan fritler özel bir çeşit cam olduğu için, camların ana karakteristiklerini bilmek, frit kompozisyonlarının geliştirilmesi, üretilmesi ve kullanılmasında çok önemlidir.

Donma noktasının altına soğutulan herhangi bir sıvı katı hale geçer. Katı hal, geometrik olarak düzenlenmiş bir kristal yapı veya rasgele düzenlenmiş moleküllerden oluşan amorf bir yapı olabilir. Cam ise, bu iki form arasındaki ara karakteristiklere sahip bir katıdır. Kristalin tipte bir latise sahiptir, fakat bu latis biçimi bozulur ve oldukça düzensiz bir şekilde düzenlenir.

Cam, kristalizasyon için gereken hızdan daha hızlı soğutulan ve böylece tamamen kristalleşmek için yeterli zamana sahip olmayan, kristalin yapıya sahip bir katı olarak düşünülebilir. Diğer yandan, kristalin yapı haline katılaşmadan önce rijit bir hal kazanan oldukça viskoz bir sıvı olarak da bakılabilir.

Bu yarı kristalin yapı, enerjik olarak düzenli kristal yapıdan daha az uygun olduğundan, camsı durum kararsızdır. Enerjik olarak daha uygun bir hale (örneğin; kristalin durum) değişme eğilimindedir ve böylece kristalleşir. Tüm maddeler soğuma esnasında camsı durum kazanamaz.

Genelde, silika ve bor oksit gibi oksitler hemen her zaman camda mevcuttur. Bu oksitler cam yapıcılar olarak adlandırılır ve karakteristiklerine göre düzenlenirler (silika tetrahedra, bor oksit üç köşeli halde).

Diğer oksitler, cam yapıcı oksitlerin kristalleri arasına girme özelliğine sahiptir, bağları zayıflatır ve böylece bazı özellikleri (yoğunluk, viskozite ve kimyasal direnç gibi) modifiye eder. Bu oksitler modifiye ediciler (alkali oksitler gibi) veya dengeleyiciler (toprak alkali oksitler gibi) olarak adlandırılırlar.

Alumina ve bazı metal oksitler gibi, bazı diğer oksitler, camda mevcut diğer oksitlerin doğasına bağlı olarak yapıcılar veya modifiye ediciler/dengeleyiciler olarak davranabilirler.

Camlar genel karakteristikleri açısından incelenirken kimyasal özellikleri, mekanik özellikleri, optik, termal ve elektriksel özellikleri önemli parametrelerdir.

Camlar genellikle çok iyi kimyasal dirence sahiptir ve bu nedenle kimyasallar, asit ve alkalilerin çoğunun saklama kapları için yaygın olarak kullanılmaktadır (cama zarar verdiği için hidroflorik asit hariç).

Camlarda olduğu gibi camsı seramik sırları da genellikle alkali ve asitlere karşı iyi kimyasal dirence sahiptir. Başka bir deyişle sırlara kimyasal direnç özelliğini içerdiği bir çeşit cam olan fritler vermektedir. Sırların asitlere alkalilerden daha az dayanmalarının sebebi, düşük ergime sıcaklığı sağlamak için yüksek miktarda bor oksit ve modifiye edici elemanlar kullanılmasıdır. Yüksek silika ve dengeleyici elemanlar içeren sırlar (yüksek sıcaklık sırları) asitlere karşı daha yüksek dirence sahiptir.

Bir cam elastik tip davranış gösterir, diğer bir deyişle yüksek basma mukavemeti ve düşük çekme mukavemeti ve şok direnci gösterir.

Sırların karo bünyesine uygulanma durumunda bünyeye göre maruz kaldıkları basma ve çekme gerilimleri önemlidir. Çatlama riskini önlemek için, camsı sır tabakası karo bünyesine kıyasla basma durumunda olmalıdır (diğer bir deyişle daha düşük genleşme katsayısına sahip olmalıdır). Sır bünyeye göre çekmeye maruz kaldığında (sır daha yüksek genleşme katsayısına sahip olduğunda), camsı sır tabakasında çatlama meydana gelir.

Çizme sertliği, Mohs sertlik skalasında 6-7 aralığındadır ve cam kompozisyonu ile çok az değişir. Sırlı yer kaplama malzemeleri için çok daha anlamlı bir parametre olan aşınma direnci sertliği çok fazla değişebilir. Aşınma direnci hem yüzeyin yapısına hem de camın kompozisyonuna göre değişir. Yüzey aşınması, yüzeyin optik özelliklerinin modifikasyonu ile sonuçlanır. Ancak derin aşınma, yüzey malzemesinin uzaklaşması ile alttaki tabakanın açığa çıkması ile sonuçlanır.

Kompozisyonuna bağlı olarak, sır spektrumun (renk etkileri) görünür kısmındaki farklı dalga boylarındaki ışığı absorblama yeteneğindedir. Aynı zamanda farklı kırınım indislerine de sahiptir (derinlik etkileri) ve ışığı yansıtabilir (parlamama etkileri). Sırların kimyasal bileşimi ve kristalizasyon işlemleri ile kazandığı sertliğinin yanında, optik özellikleri de aşınma dayanımı

belirlenirken önemli bir parametredir. Çünkü göz ancak sının optik özellikleri nedeni ile gösterdiği aşınma sonuçlarını görebilmektedir.

Cam genellikle hem ısı olarak hem de elektriksel olarak zayıf bir iletken, böylece iyi bir yalıtıcıdır.

3.1.2. Mineral Hammaddeler

Oksitlerin çoğu, başlangıçtaki fritlerdekinden farklı karakteristiklere sahip nihai bir cam elde etmek için fritlere ilave edilebilir. Bu oksitler bileşime suda çözünmelerini sağlayan mineral hammaddeler formunda girebilir. Ancak, bu hammaddeler cam oluşumuna katılması için pişirim prosesi esnasında ayrışmalı ve ergimiş cam kütle yapısına girmelidirler. Bu nispeten düşük pişirim sıcaklıkları ve çok hızlı çevrimlerle her zaman uyumlu değildir.

Fritlere ilave etmek için en yaygın olarak kullanılan hammaddeler:

- Alumina ve korund: Camın sertliğini ve mukavemetini arttırmak, opaklığını geliştirmek için kullanılır.
- Titanyum dioksit: Matlaştırıcı katkı olarak kullanılır.
- Killer ve kaolenler: Prensipite, sının çamurdaki süspansiyonda kalma kapasitesini geliştirmek için kullanılır.
- Kuvars: Camın silika içeriğini arttırmak için kullanılır.
- Kalay dioksit: Matlaştırıcı katkı olarak kullanılır.
- Wollastonit: Nispeten düşük sıcaklıklar için matlaştırıcı katkı olarak kullanılır.
- Çinko oksit: Mat yüzey karakteristikleri elde etmek için kristalleştirici katkı (yüksek miktarlarda) olarak kullanılır.

3.1.3. Sırlar İçin Kimyasal İlaveler

Genelde organik türü olan bu maddeler, sırlara uygulama esnasında gereken spesifik özellikleri vermek için ilave edilirler. Direk olarak sır kristalleşme prosesine girmezler fakat şekillendirilmiş cama uygulama işlemleri için gerekli özel karakteristikleri verirler.

En yaygın kullanılan sır ilaveleri:

- Yapıştırıcılar: Sırın bünyeye yapışmasını ilerletmek için
- Akışkanlaştırıcılar: Sırın yoğunluğunu değiştirmeden, viskozitesini düşürmek için
- Süspansiyon katkıları: Sır süspansiyonunun sudaki kararlılığını geliştirmek için
- Sabitleyiciler: Elek baskı uygulamalarında sırı kalkmadan korumak için
- Sürfaktantlar: Sır süspansiyonunun yüzey gerilimini modifiye etmek ve köpüklenmeyi önlemek için kullanılırlar.

3.2. Sırların Tipi

Fritler, hammaddeler ve pigmentlerin farklı kombinasyonları kullanılarak elde edilen sırlar uygulama alanlarına göre çeşitli gruplara ayrılabilir. Sırlar, karo bünyelerine farklı metotlarla uygulanabilirler.

Uygulanma türüne göre sırlar aşağıdaki sınıflara ayrılabilir:

1) Yaş uygulanan sırlar

- Engoplar
- Alt sırlar
- Üst sırlar
- Elek baskı sırlar

2) Kuru sırlar

- Gritler
- Tozlar
- Granüller

3) Çözünbilir tuzlar

En yaygın üretilen karo türlerinde kullanılan sır miktarları şu şekildedir:

- Çift pişirim karolar: $1-1.2 \text{ kg/m}^2$
- Tek pişirim duvar karoları: $0.7-0.9 \text{ kg/m}^2$
- Tek pişirim yer karoları: $0.6-0.8 \text{ kg/m}^2$
- Porselen karo: $0.4-0.6 \text{ kg/m}^2$

3.3. Sır Hazırlama

Sır bileşenleri öncelikle öğütme işlemine tabi tutulur. Öğütmenin amacı, sır bileşenlerini mümkün olan en küçük parçacıklara kırmaktır. Böylece mümkün olan en büyük yüzey alanı elde edilir ve pişirim prosesi esnasında partiküller arasındaki reaksiyonlar kolaylaştırılır. Bu işlem sır bileşenleri ile birlikte, safsızlıkların da (ergimemiş fritlerin küçük topakları veya hammaddelerde mevcut kirlilikler gibi) partikül boyutunu azaltır, böylece bunların hatalara neden olma kapasiteleri azalır (ne kadar küçük olurlarsa, o kadar az görünür hale gelirler).

Teoride camlaşma prosesi koşullarında en iyi sonuçlar mümkün olan en ince öğütme ile elde edilse de, pratikte bu uygulanmaz. Bu kısmen enerji ihtiyacının belli limitlerden çok yüksek olmasından, kısmen bazı malzemeler aşırı ince tane boyutlarına indirildiğinde sırların reolojik karakteristiklerinde ters etkiye sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Ayrıca, aşırı ince öğütme sırnın sıcaklığında artışa neden olur ve bu nedenle fritlerin alkali bileşenlerinin çözünürlüğü artar. Öğütmenin verimi öğütülen malzemenin sertliğine, öğütülecek partiküllerin hacim ve şekline, öğütülecek partikül ve su karışımının viskozitesine bağlıdır.

Farklı sertlik, boyut ve şekillere sahip çeşitli farklı malzemelerden oluşan öğütülecek sırda hemen her zaman aynı problem ortaya çıkar. Genelde, kil, kaolen ve bentonit gibi kil grubu malzemeler yumuşak malzemeler iken; fritler ve kuvars, feldspat gibi mineraller sert malzemelerdir. Herhangi bir öğütme tekniği yumuşak malzemeler için aşırı olurken, sert malzemeler için yetersiz kalabilir.

Bu nedenle ve aynı zamanda tüm bileşenleri ayrı öğütmenin makul olmadığı gerçeğinden dolayı, kullanılacak hammaddeler (fritler veya saflaştırılmış hammaddeler) genellikle bileşim aşamasında seçilir.

Bazen öğütme, bazı bileşenler işlemin son aşamasına kadar ilave edilmeden iki farklı aşamada yapılır. Öğütülmüş bir sırnın tane boyut dağılımı, uygun cihazlar kullanılarak belirlenebilir ve tipik Gauss eğrisi ile gösterilir. Rutin fabrika uygulamasında bu değerlendirme yerine öğütme kontrolü, standart elek kullanılarak, eleğin mesh boyutundan daha büyük partiküllerin elek üstünde kalan miktarı belirlenerek yapılır. İdeal seviyede sır öğütmesi elde etmek çok zordur.

Öğütme prosesinde; değirmen hacmi iyi dönme kapasitesi sağlamak için küresel veya küreye yakın şekilli öğütme malzemesi ile kısmen doldurulur. Dönme esnasında, bu bilyeler iç duvarda yükselir ve daha sonra aşağıya düşer. Bu işlem esnasında, bu malzemeler sırtı darbe, sıkıştırma ve sürtme ile öğütür. Verimli öğütme için, dönme hızı bilyelerin duvarda yükselmesini sağlayacak uygun santrifüj kuvveti oluşturacak kadar yüksek olmalıdır. Bununla beraber, bilyelerin tekrar düşmesi için gerekli yerçekimi kuvvetini aşacak kadar yüksek olmamalıdır. İdeal hız, değirmenin boyutuna bağlıdır.

Öğütme işleminin süresi, toplam devir sayısı veya öğütme saati olarak değerlendirilir. Bilyeler sert, yüksek özgül ağırlığa sahip yoğun malzemelerden oluşur. Bunlar silika veya sinterlenmiş alumina gibi bazı sentetik malzemelerdir. Değirmen kaplaması da aynı malzemeden yapılır. Bilyelerin sırt partiküllerine çarpma, sürtme ve basması esnasında serbest kalan enerji, sırt partiküllerinin kırmak için yeterli ve öğütme ortamında minimum etkiye sahip olmalıdır. Bu enerjinin bir kısmı ısı formunda dağıldığından, öğütme esnasında sırt ısınır.

İşlemin verimliliği öğütücü bilyeler ve hammaddeler arasındaki sertlik farkına bağlıdır. Bu fark büyüdükçe sırtı öğütmek için daha çok enerji kullanılır ve daha az toplam enerji gerekir.

Değirmenin bilyeden kalan yarısı sırt ve su ile doldurulur. Sırt ve su arasındaki oran %50-%70 arasında değişir. Üretim işleminin gereklerinden dolayı su kullanımı sınırlanmaktadır. Bununla beraber, malzemelerin doğasına bağlı olarak aşırı derecede az su miktarı çamurun viskozitesini artırır, böylece bilyelerin hareketi ciddi şekilde engellenir ve bu nedenle öğütme verimi çok düşer. Bazen su miktarı çok az olsa bile düşük çamur viskozitesi sağlamak için öğütme esnasında akışkanlaştırıcı ilaveler yapılır.

Öğütme işleminin sonunda sırt, herhangi öğütülememiş büyük partikülleri uzaklaştırmak için elenir. Mesh seçimi sırt tipine bağlıdır.

Öğütülmüş ve elenmiş sırt, içinde bir karıştırıcı bulunan kap içinde saklanır. Süspansiyonda kalmayı sağlayan katkıları kullanılsa bile, karıştırma yapılmazsa çamurdaki sırt-su sistemi ayrılma eğilimi gösterir ve katı partiküller dipte çöker.

Çökme hızı sadece süspansiyon katkıları kullanılıp kullanılmadığına değil, aynı zamanda partiküllerin boyutlarına ve özgül ağırlığına bağlıdır. Çökme olayları, öğütülmüş sıran farklı tane boyut dağılımlı çeşitli malzemelerden oluştuğundan değişiklik gösterir. Çökmeyi önlemek için, sürekli olarak karıştırma ile sıırı koruyan bir mekanizma kullanılmalıdır.

Sır hazırlandıktan sonra, seramik altlığa uygulama esnasındaki karakteristikleri ve davranışları reoloji olarak adlandırılır. Sıvılarda akışa karşı bir çeşit iç sürtünme vardır. Bu sürtünme dinamik veya statik olabilir.

3.4. Pişirim Esnasında Sırların Davranışı

Karolar pişirilirken, belli bir sıcaklığa kadar sır, çeşitli kil bileşenleri içindeki su kaybından başka değişiklik göstermez. Daha sonra belli bir sıcaklıkta sıran camsı kısmı ergimeye başlar ve diğer camsı olmayan malzemelerle reaksiyona girer, onları da yapısına alarak homojen bir camsı tabaka oluşturur.

Pişirim aşamasında karo bünyesi (özellikle tek pişirimde), organik malzemelerin yanması, karbonatların ayrışması vs. sonucu oluşan gazları serbest bırakabilir. Bu gazlar gözeneksiz sır tabakasından geçmek zorunda olduğu için, kabarcıklar oluşacak ve sıran yüzeyine doğru nüfuz edeceklerdir.

Çizelge 3.1 tek pişirim karolarda sinterleme işleminde oluşan ana reaksiyonları göstermektedir. Her değişim basınca bağlı belirli bir sıcaklıkta meydana gelir.

Çizelgede tipik bir tek pişirim karo bünyesinden uzaklaşan gaz ve buharların tiplerini göstermektedir. Meydana geldiği sıcaklıklardaki gaz hacmi belli olmadığından, bu prosesler kontrol altında tutulmalıdır. Gazların uzaklaşmasını kolaylaştırmak için, gaz oluşturan reaksiyonların meydana geldiği sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklarda ergimeye başlayan sırlar kullanılır. Bu yöntemle sır hala gözenekli olduğundan gazlar seramik karonun yüzeyine daha kolay ulaşabilir ve fırın atmosferine uzaklaşır. Böylece gazların oluşması ile sır yüzeyinde oluşabilecek problemler önlenmiş olur.

Çizelge 3.1. Tek pişirim karonun sinterlenmesi esnasında meydana gelen kimyasal ve fiziksel reaksiyonlar

Sıcaklık	Meydana gelen reaksiyonlar	Oluşan gaz
<200°C	Kalan nemin buharlaşması Higroskopik suyun buharlaşması Zeolitik suyun buharlaşması Uçucu organik maddelerin buharlaşması	H ₂ O
350-650°C	Organik maddelerin yanması	CO ₂
350-550°C	Piritlerin oksidasyonu	SO ₂
450-650°C	Kristal yapının bozulması Kimyasal suyun uzaklaşması	H ₂ O
500-600°C	Kuvars dönüşümü	
600-800°C	Demir sülfid oksidasyonu	SO ₂
800-900°C	Karbonatların kalsinasyonu İllitik kildeki suyun uzaklaşması	CO ₂
900-1000°C	Silikatlar ve alumina arasındaki reaksiyonların başlaması	
>1000°C	Kısmi füzyon ve ötektiklerin oluşumu	

Sır soğumaya başladığında, katı bir hal alana kadar viskozitesi hızla yükselir. Soğuma devam ederken, sır her katı malzeme gibi küçülür. Bu aşamada karo bünyesi de küçülür. Hem sır hem de bünye için bu küçülmenin büyüklüğü genleşme katsayısı ile belirlenir. Genleşme katsayısı sıcaklık değişimi karşısında lineer değişir. Bu parametre ile kompozisyon arasında ilişki vardır.

Pişirim prosesini direk olarak etkileyen sır parametrelerinden en önemlileri, sırnın yumuşama noktası ve aralığıdır. Yumuşama noktası cam partiküllerinin ilk ergimeye başladığı nokta iken yumuşama aralığı bu nokta ile sırnın tamamen ergidiği nokta arasındaki aralığın genişliğidir.

Yumuşama aralığı genellikle bir sıcaklık aralığı olarak değerlendirildiği gibi zaman koşullarında da değerlendirilebilir. Ancak yumuşama noktası bir sıcaklık ile belirlenir. Örneğin; hızlı pişirimde yumuşama aralığı sıcaklık aralığı

olarak çok geniş olabilir fakat zaman aralığı olarak kısadır. Aksine, tünel fırında olduğu gibi yavaş pişirmede, yumuşama aralığı dar sıcaklık aralığı gösterebilir fakat zaman aralığı uzundur.

Bununla beraber, bu aşama esnasında sır karo bünyesinden ayrılan gazların serbest kalmasını engelleme eğilimindedir, bu nedenle hatalarda artışa sebep olur. Bu bakış açısından, ideal sır, bünyedeki gazların tamamı veya çoğu serbest kalırken mümkün olduğu kadar yüksek sıcaklıklarda yumuşamaya başlayan sırdır.

Diğer yandan, cam partikülleri ergimeye başlamalarından diğer sır bileşenleri ile reaksiyona girmeleri ve bu bileşenleri de nihai camsı tabakayı oluşturacak şekilde yapısına almasına kadar belli bir zaman periyodu gerektirmektedir. Bu nedenle geniş yumuşama aralığı gerekmektedir. Bu da sadece düşük ergime sıcaklıklı fritleri içeren sırlar kullanılarak veya çok yavaş pişirim yapılarak elde edilebilir.

Gerçekte sır kompozisyonunda, çeşitli gereklilikler arasında en iyi uyumu elde etmek için bünye tipi, pişirim çevrimi ve pik sıcaklığı dikkate alınmalıdır.

Pişirim esnasında bünyede oluşan gazlar sır içinden geçer ve bir sıvı gibi davranır. Kabarcıklar oluşur, yüzeye yükselir ve serbest kalır. Bu ergimiş sır kütlelerinde krater görünümlü deformasyonlara neden olur. Ancak sırnın daha düşük viskozitesi, bu deformasyonları düzeltme ve hızla orjinal şekline geri dönme eğilimi sağlar.

Pişirim esnasında düşük viskoziteli sır yüzeyi gaz kabarcık izi göstermez, ancak pişirim esnasında yüksek viskoziteye sahip sır yüzeyleri pişirim sonrasında kraterler veya çukurlar bırakır. Düşük yumuşama noktası ve geniş pişirim aralığına karşılık düşük viskoziteli ergimiş sır kütlesi çok yaygındır. En iyi sonuçlar düşük viskozite veya daha yüksek yumuşama noktası ile elde edilse bile gelişmenin önceden beklenmesi çok zordur.

Bununla beraber, pişirim esnasında düşük viskoziteli nispeten yüksek yumuşama noktası sağlayan hızlı pişirim duvar karosu sırları için kullanılan yukarıdaki özelliklere sahip ticari olarak elde edilebilen fritler mevcuttur.

Düşük viskozite sırnın karo bünye üzerinde etkili şekilde yayılmasına da izin verir. Sır soğuma sonrasında katı hale gelirken, bağlı olduğu bünye ile birlikte

küçülmeye başlar. Sıcaklık düşerken artan sır küçülme seviyesi, bünyeninkinden büyük olmamalıdır. Çünkü sırlar, çekme ile basmadan çok daha kolay zarar görür. Hem sır hem de bünyenin çekme seviyesi lineer genişleme katsayısı ile belirlenir. Gerçekte bu katsayı tüm soğuma prosesi boyunca sabit değildir, sıcaklık ile değişir. Seramik malzemeler için sıcaklığa karşı lineer çekme grafiği, hiçbir zaman düz bir çizgi şeklinde olmaz, her zaman eğri şeklinde olacaktır.

Sır bünyeye kıyasla basma durumunda (çok aşırı olmadan) olduğunda, genellikle büyük problemlere neden olmaz. Bu durumlarda, karolar ölçüsü bünye kalınlığına göre değişen bir konveks şekil alma eğilimindedir. Bu eğilim ince karolarda genelde beklenen standartları aşan eğilme riski ile daha çok göze çarpar. Sırın çok yüksek basma durumu, teorik olarak yüzey çatlayabilir (soyulma), ancak gerçekte bu karolarda çok nadir bir olaydır.

Diğer yandan, sır bünyeye kıyasla çekme durumunda olması çok ciddi problemlere neden olabilir. Öncelikle, karolar bir eğrilik türü olan konkav şeklini alma eğilimi gösterir ve bu nihai üründe çok daha az kabul edilebilir bir durumdur. Çekme durumu, kolayca camsı yüzeyde “crazing” olarak bilinen mikro çatlak oluşumuna da dönüşebilir. Bu durum, bazen estetik bir efekt olarak özellikle oluşturulsa bile, yer ve duvar karolarında istenmeyen bir durumdur.

3.5. Sırların Nihai Özellikleri

Seramik sırların nihai tipi, kullanılan sırların çeşidi ve uygulanma türüne bağlıdır.

Genel olarak, seramik yüzeyler yer ve duvar kaplamaları için kullanılan diğer malzemelere göre daha sert, kimyasal olarak daha dayanıklı ve daha kolay temizlenebilir malzemelerdir. Bu genel kabul, tüm seramik ürünlerin piyasa başarısında önemli bir etkidir. Bu geleneksel müşteri beklentilerine karşılık, seramik malzemelerde oluşabilecek herhangi bir hata, seramik malzemelerin güvenilirliğine zarar verebilir.

Ancak, müşteri şikayetlerine yol açan hatalardan sadece seramik üreticileri sorumlu değildir. Genellikle seramik kaplama işini yapan ustaların hata yapma ihtimali de yüksektir. Ayrıca, kullanım koşulları da seramiklerde meydana gelen

hasarlarda önemli bir parametredir. Örneğin; bir restoranda bar önündeki karolarda aynı özelliğe sahip dairesel çatlaklar görülüyorsa buna bar önündeki ağır sandalyelerin sebep olduğu açıkça görülmektedir. Bu gibi durumlar için olaylar hem seramik ustalarının yeterliliği açısından değerlendirilmeli, hem de araştırmalar kullanım koşullarına uygun özellikleri sağlayan seramik ürünler üretme yönünde olmalıdır. Özetle tam bir sistem kalitesi düşünülmeli, bunun için üretim kalitesi, karoların döşeme kalitesi ve müşterinin karoları kullanma tarzı ve yeri bir arada değerlendirilmelidir.

Karo yüzeylerinin performansına göre, temel teknik gereksinimler uluslar arası standartlarla belirlenmiştir. Kontrol ve uygunluk gerektiren özellikler, aşınma direnci, kimyasal dayanıklılık, lekelenme direnci ve kayma direncidir. Bununla beraber, standart test metotları kullanım şartlarını tamamen içermediği de göz önünde bulundurulmalıdır. Standart testlerde karo yüzeylerinin performanslarının yanlış değerlendirilme ihtimali de vardır.

Müşteri talepleri doğrultusunda seramik ürünlerden, özellikle de seramik yer karolarından beklenen bir takım özellikler vardır. Yer karolarında da çoğu etkiye direk olarak sırt tabakası maruz kaldığı için beklenen özelliklerin de çoğu karo yüzeyini kaplayan sırlara yöneliktir. Bunlar kimyasal maddelere dayanıklılık, ıslak ve yağlı ortamlarda kaymazlık, estetik olarak uygun özellikler göstermesi ve en önemli özelliklerden birisi olarak özellikle açık alanlarda kullanım için aşınmaya karşı dayanım göstermesi şeklinde sayılabilir. Özetle seramik karo sırlarında estetik ve teknik performans bir araya getirilmelidir.

Günümüz seramik sektöründe sadece zeminlerin kayma direncinin test ve değerlendirilmesinde değil, aynı zamanda nemli ve yağlı şartlar altında güvenli olan sırlı veya sırsız seramik yüzeylerin geliştirilmesinde de büyük aşamalar kaydedilmiştir. Kaygan karo yüzeyinin tutuculuğunu geliştirmek amacı ile çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Hidroflorik asit uygulaması ile sürtünme katsayısı artırılması bunlardan birisidir. Ancak suni pürüzlendirilmiş yüzey, mutfak gibi ortamlarda yağı çekerek, havuz gibi ortamlarda sürekli neme ve kimyasallara maruz kalarak hemen kayganlığını geri kazanacaktır. Pürüzlülüğü artırıcı malzeme olarak korund kullanımı, sürtünme katsayısını arttırmak için en güvenli

yoldur. Sır bileşiminde çeşitli denemeler ve sır yüzeyinin dekorasyonunda oluşturulan çıkıntılı desenler günümüzde kullanılan en yaygın metotlardandır.

Seramik karo sırları kullanım koşullarında çeşitli kimyasallara maruz kaldığı için dayanıksız bir sır yüzeyinde kimyasal aşınma meydana gelebilir. Bunu önlemede ise genellikle sırların bileşimi en önemli parametredir. Uygun sır bileşimleri seçilerek kimyasal maddelere dayanıklı ürünler elde edilebilmektedir.

Seramik yüzeylere yönelik testlerde, değişen büyüklüklerin miktarının belirlenmesi daha zordur. Sırlardaki aşınma olayı da bu şekilde değişen bir büyüklüktür. Dış etkenlere maruz kaldıkça sır yüzeyindeki aşınma ilerler. Bu nedenle karo yüzeyleri için aşınma ve korozyon verileri eldeki mevcut verilerle birlikte yorumlanmalıdır.

Sırların aşınma durumunu tespit etmek başlı başına yeterli değildir. Aşınmayı tespit etmek sadece karoların kullanılabilir alanları belirlemede faydalı olacaktır. İkinci aşamada ağır ortam şartlarına maruz kalan ve genellikle açık alanlarda kullanım için istenen aşınma dayanımını gösterebilen sırlar üretilmelidir. Bu beklentiler doğrultusunda aşınma dayanımı, beraberinde istenen kimyasallara dayanım ve estetik özellikleri taşıyan seramik sır çalışmaları yapılmıştır. Aşınma dayanımını arttırmak için sıra kristalin tozların ilavesi çalışılmış olan yöntemlerden birisidir. Daha önce de bahsedildiği gibi aşınmada en önemli parametre sır sertliği olduğu için çalışmalar daha çok camsı fazda kristalin sert fazlar içeren cam seramik sistemleri yönünde olmuştur. Bu kapsamda çalışılan bazı sistemlerden aşağıda bahsedilmektedir.

3.5.1. Alüminat ve Alumina-Silikat Kristalizasyonları ile Cam-Seramik Sırları

Tichell ve arkadaşları, porselen karo bünyeleri için fritlerden seramik sırlar geliştirmişlerdir [1]. Üretilen sırlar endüstriyel üretim çevrimleri ile uyumludur. Bu amaçla, frit kompozisyonları $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ dörtlü sisteminde seçilmiştir. Bünyeye uygulanan sırlar porselen karo pişirim çevrimine tabi tutulduktan sonra, camsı fazda anortit ve spinel kristalleri oluştururlar.

Çizelge 3.2. Anortit cam-seramik sırnın kompozisyonu (ağırlık %) [1]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Diğerleri
40-60	10-20	15-25	0-10	5-15

Çizelge 3.3. Spinel cam-seramik sırnın kompozisyonu (ağırlık %) [1]

Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	B ₂ O ₃	BaO	CaO	Diğerleri
30-40	12-18	15-28	2-4	3-8	4-10	5-15

Böylece, porselen karo bünyelerine uygulanıp, uygun pişirme işlemine tabi tutularak üretilen cam-seramik sırları, aşınma direnci ve sertlik gibi mekaniksel özellikler, kimyasal direnç (kimyasal etki ve lekelenme direnci) yanında iyi sır-bünye uyumu göstermeleri bu sırlarla kaplı ürünlerin iç ve dış ortamlarda kullanım için uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bu malzemeler seramik dizayn alanında modern estetik ihtiyaçları karşılayabilir.

Bu çalışma, sır kristalleşme prosesleri ile cam-seramik sırların geliştirilmesini sağlayan kristal fazlar araştırılmıştır. Çalışılan ve seçilen fritler alüminyumca zengindir. Porselen karo bünyelerine uygulama ve uygun endüstriyel pişirme çevrimine adapte edilen alumina-silikat (anortit) ve spinel esaslı sırlar geliştirilmiş ve nihai ürün kalite parametrelerinin kontrolü yapılmıştır.

Bu çalışmada sır kristalizasyon işlemleri ile cam-seramik sırlar geliştirebilen kristalin fazların çalışılması hedeflenmiştir. Bu nedenle kompozisyonlar, CaO-Al₂O₃-SiO₂ ve MgO-Al₂O₃-SiO₂ faz diyagramları ve aşağıdaki kompozisyonlara göre anortit ve spinelin ilk kristalizasyon bölgelerinde seçilmiştir. Çalışılan sır kompozisyonları Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'te verilmektedir.

Farklı sırlar için, kompozisyon çalışması yapıldıktan sonra oranları belli hammaddeler homojenleştirilip fritleştirilmenin arkasından uygun ilavelerle bünyeye sır olarak uygulanmış ve sırlı numuneler pişirilmiştir. Daha sonra pişmiş nihai ürün karakterizasyonu yapılmıştır.

Anortit kristalizasyon bölgesinde seçilerek ergitilmiş fritlerden elde edilen cam-seramik sırında, X-ışınları difraktometre (XRD) yöntemi ile ana faz olan anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) gelişimi yanında kuvars (SiO_2) kristalizasyonu gözlenmiştir. Diferansiyel termal analiz (DTA) sonuçları, cam geçiş sıcaklığından (750°C) sonra anortit kristalizasyonu (925°C) olduğunu göstermiştir. Malzemenin ergime prosesi 1150°C ' nin üstündeki sıcaklıklarda başlamaktadır.

Geri-saçımlı elektron dedektörü ve enerji-saçımlı X-ışını analizi (EDX) kullanılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen mikro yapı görüntüleri, sır yüzeyinde homojen anortit kristal dağılımı göstermektedir. Bir cam-seramik malzeme yüksek hacim yüzdesinde kristaller içerir. Sır içinde gelişen kristallerinkine benzer kompozisyona sahip ergimiş fazın oluşumu, anortit yapısındaki bu kristallerin içinde yer aldığı bir camsı faz ortaya çıkartır.

Çizelge 3.4 anortit kristalleri oluşturan sır ile kaplanmış bünyenin mekanik özelliklerini vermektedir.

Spinel esaslı cam-seramik sıı elde etmek için geliştirilen frit dört tip bileşen içermektedir:

- i) Spinel kristallerini oluşturmak için Al_2O_3 ve MgO
- ii) Camsı matrisi oluşturmak için SiO_2 ve Na_2O
- iii) Yüksek sıcaklık ergiticileri olarak CaO ve BaO
- iv) Mineralizatör olarak B_2O_3 ve P_2O_5

Böylece çalışılan frit $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-BaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ sisteminde olur.

Çizelge 3.4. Anortit kristalleri içeren sıının mekanik özellikleri

Vickers mikrosertliği (Kg/mm^2)	854±28
Mohs sertliği (UNE 67-101)	6
Aşınma direnci (ISO 10545-7)	PEI Sınıf IV
Lekelenme direnci (UNE 67-122/85)	Sınıf 2
Asit direnci (ISO 10545-13)	Sınıf AA

Bu frit için 1200°C'ye kadar DTA eğrisi incelendiğinde; 750 °C civarındaki cam geçiş sıcaklığından sonra, 900°C'de küçük bir ekzotermik pik olarak görülen reaksiyon ile spinel kristalizasyonu ve 1050°C'de büyük bir ekzotermik reaksiyon ile anortit ve selsiyan kristalizasyonu olduğu görülmüştür.

Cam geçiş sıcaklığından sonra, SiO₂ zengin matriste, küre formunda (düz kesitte daire) Al₂O₃ ve MgO zengin minör fazın oluşumunda artış sağlayan, sıvı-faz ayrışma prosesi gözlenmiştir. Bu proses, benzer kompozisyonlu başka eriyiklerde de gözlenmiştir. Spinel her iki fazda da, fakat farklı karakteristiklerle, kristalleşmektedir. Al₂O₃ ve MgO fazında daha çok miktarda spinel kristali vardır.

Matriste, karakteristik spinel morfolojisi gösteren, kübik simetrik kristaller görülmektedir. Bu kristaller, homojen çekirdeklenme prosesinden oluşmuştur.

Bununla birlikte, minör fazda (Al₂O₃ ve MgO) kristalleşme prosesi daha komplekstir. Frit, 900°C'de kısa bekleme süresinde ısıtıldığında, kristalizasyon matrisle ara yüzeyde başlamış ve ilk olarak küre şekline eğilimlidir. Daha uzun bekleme sürelerinde, kristalizasyon Al₂O₃-MgO zengin fazda hemen hemen tamamlanmıştır. Bu nedenle, kristalizasyon heterojen çekirdeklenme prosesi ile başlar ve bu fazda homojen çekirdeklenme ile ilerleme gerçekleşir.

1050°C'ye ulaşıldığında, spinel çekirdekleri, küçük yüzey çatlakları veya kusurlarından heterojen kristalleşme ile anortit-selsiyan katı çözeltisi oluşur. Sırlı porselen karo bünyesinin, X-ışınları difraktometre yöntemi ile analizinde, selsiyan ve anortitin minör kristalizasyonları ile birlikte ana faz olarak spinel gözlenmiştir.

Çizelge 3.5 spinel esaslı sır ile kaplanmış bünyenin mekanik özelliklerini vermektedir.

Çizelge 3.5. Spinel esaslı sırların mekaniksel özellikleri

Vickers mikrosertliği (kg/mm ²)	1325±42
Mohs sertliği (UNE 67-101)	8
Aşınma direnci (ISO 10545-7)	PEI Sınıf V
Lekelenme direnci (UNE 67-122/85)	Sınıf 1
Asit direnci (ISO 10545-13)	Sınıf AA

Sonuç olarak hem anortit esaslı cam-seramik sır, hem de spinel-anortit-selsiyen esaslı cam-seramik sır porselen karo pişirim çevrimlerine uygun şekilde geliştirilmiştir. Elde edilen her iki sır da, nihai ürün yüzeyinin mekaniksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmiştir. Ürünler, parlatılmaksızın ve bünye lekelenmesi olmaksızın dekor yapılabilecek şekilde elde edilmiştir.

3.5.2. Karo Sırları Olarak Kordierit Cam-Seramiklerinin Kullanılabilirliği

Kordierit esaslı cam-seramik üretimi için $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde çalışılan frit kompozisyonları TiO_2 çekirdekleştirici ile veya çekirdekleştirici olmaksızın ergitilmiştir [3]. Ayrıca, sır elde etmek için önceki kompozisyonlarla birlikte, karo sır endüstrisinde yaygın olarak kullanılan sodyum borosilikat camı yaş olarak öğütülmüştür. Çalışmalar, DTA, XRD ve SEM kullanılarak cam-seramik sisteminin kristalizasyonunda çekirdekleştirici maddelerin ve cam bileşiminin rolü üzerinde odaklanmıştır.

Bir borosilikat camına ilave edildiğinde, tek pişirim üretiminde kullanılan hızlı pişirim ile, sadece bir kompozisyonda korderit kristalleşmesi sağlanabilmiştir. Sır tabakasının porozitesi ve sırdaki kristal boyutu iyi mekanik ve kimyasal özellikler sağlamak için yeterince düşüktür. Çoğunlukla enstatit ve diopsit kristalleri içeren geleneksel mat sırlara kıyasla, sırda korderit kristallerinin varlığı aşınma ve asit direncini sağlamaktadır.

Korderit oksit tozu kolayca sinterlenmez. Korderit cam-seramik hazırlama, basit veya kompleks oksitlerden oluşan başlangıç malzemelerinin yüksek sıcaklıkta ergitilmesi, soğutulması ve toz haline getirilmesi şeklindedir. Malzeme şekillendirildikten sonra, yoğunlaşma $\sim 850^\circ C$ 'de gerçekleşir ve daha sonra bünyede $900^\circ C-1100^\circ C$ sıcaklık aralığında korderit kristalleşir. Eğer uygulanan soğutma hızı yeterince yüksek olursa, öncü korderit camı hemen hemen atomik seviyede karışır ve kristalizasyon için difüzyon bariyeri oldukça küçük olur. Çeşitli ilaveler, genellikle çekirdekleşme ve kristalizasyon sağlamak için kullanılır; böylece cam-seramik prosesi doğal olarak çok fazlı malzemeler oluşturur.

Çalışmalar; MgO, Al₂O₃ ve SiO₂ uygun şekilde karıştırılırsa, ~1000°C'de korderit kristalleşeceğini göstermektedir. Bu çalışma, geleneksel karo pişirim çevriminde korderit kristalleri oluşturabilecek bir korderit friti ve diğer fritler veya sır bileşenlerinin, bir cam seramik karo sırası için kullanılabilirliğini göstermiştir.

Bazı kriterler, yüksek aşınma direnci, yüksek yüzey sertliği, düşük seviyede kapalı porozite ve iyi kimyasal direnç gibi özelliklere sahip olması gereken sırların dizaynını etkiler. Ayrıca, sır ve bünyenin termal genişleme katsayıları uyumlu olmalı ve bünyeye tutunma için sır uygun bir yüzey gerilimine sahip olmalıdır. Kapalı kabarcıkların oluşumu, tamamen ergimiş sırnın viskozitesi ile ilişkilidir, bu viskozite ise camsı faz ve kristallerin miktarı ile ilişkilidir.

MgO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde cam kristalizasyonu, böyle bir camdan kristalleşebilen çoğu yarı kararlı çok sayıda fazdan dolayı çok kompleks bir işlemdir. Düşük hammadde maliyeti, oluşan kristaller ve camsı fazın kimyasal ve mekanik özellikleri nedeniyle karo sırları için çekici bir sistemdir. Bununla birlikte, TiO₂ ve ZrO₂ gibi çekirdekleştirici oksitler, bu sisteme ilave edildiğinde, cam/kristal oranı ve kristallerin boyu ve şeklinin kontrolünü sağlar. Bu çalışmanın amacı, kontrollü bir kristalleşme ile korderit (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂) ana fazı oluşturabilecek oksit kompozisyonları ve endüstriyel borosilikat camları kullanılarak, karo sır bileşenleri olarak kullanılabilirliklerini kanıtlamaktır.

Çizelge 3.6. Ergitme ile elde edilen korderit malzemelerin kompozisyonları

Numune	Oksit bileşimi (ağırlıkça%)	Hammaddeler
BC1 (3MgO·2Al ₂ O ₃ ·9SiO ₂)	15MgO, 24Al ₂ O ₃ , 61SiO ₂	Kaolen, kuvars, magnezyum karbonat
BF1 (3MgO·2Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂)	17MgO, 30Al ₂ O ₃ , 53SiO ₂)	Kaolen, kuvars, magnezyum karbonat, Alumina
BF2(a) (3MgO·2Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ +TiO ₂)	19MgO, 16Al ₂ O ₃ , 56SiO ₂ , 9TiO ₂	Kaolen, kuvars, magnezyum karbonat, rutil
BF2(b) (3MgO·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂)	20MgO, 18Al ₂ O ₃ , 62SiO ₂	Kaolen, kuvars, magnezyum karbonat
BF6 (3MgO·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ +TiO ₂ +CaO)	14MgO, 23Al ₂ O ₃ , 50SiO ₂ , 5CaO, 8TiO ₂)	Kaolen, kuvars, magnezyum karbonat, kalsiyum karbonat, rutil

Çizelge 3.6'da verilen cam kompozisyonları MgO-Al₂O₃-SiO₂ faz diyagramında korderit kararlılık bölgesine aittir. Camlar, hammaddelerin Al₂O₃-krozedede 1450°C'de 1 saat ergitilip, suda ani soğutma ile hazırlanmıştır.

Korderit kararlılık bölgesindeki BF1 kompozisyonunun, Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8'de görüldüğü gibi, SiO₂/(Al₂O₃+MgO) mol oranı 1.2, cam geçiş sıcaklığı (T_g) 755°C, kristalizasyon sıcaklığı (T_c) 952°C, ergime sıcaklığı (T_m) 1114°C' dir. Ayrıca bu frit, cam geçiş sıcaklığı ve kristalizasyon için aktivasyon enerjisi (1109 kJ/mol) açısından en yüksek değerlere sahiptir. Oluşan kristalin faz ise α-korderittir. Sırlar, frit toz hale getirilip, ağırlıkça %20 yaygın bir sodyum borosilikat friti ile karıştırılıp ve 40% su oranı ile öğütülerek elde edilir. Bu sırlar 1150°C'de hızlı pişirim ile sinterlenmiştir. Kompozisyonların kristalleşme ve ergime sıcaklıkları ile aktivasyon enerjileri Çizelge 3.8'de verilmektedir.

Çizelge 3.7. SiO₂ / (Al₂O₃+ MgO) oranına göre T_g değerleri

Numune	SiO ₂ / (Al ₂ O ₃ + MgO)	T _g (°C)
BF1	1.2	755
BF6	1.4	724
BF2(a)	1.5	707
BF2(b)	1.5	745
BC1	1.8	728

Çizelge 3.8. Korderit malzemelerin DTA kristalizasyon verileri

Numune	T _c (°C)	T _m (°C)	E _a (kJ/mol)	Kristalin fazlar
BC1	916	1072	1049	μ-korderit α-korderit
	979		469	
BF1	952	1114	1109	α-korderit
BF2(a)	910	1283	260	α-korderit, μ-korderit, enstatit, protoenstatit, magnezyum titanat
BF2(b)	969	1324	654	Enstatit α-korderit
	1020		933	
BF6	908	1186	373	Magnezyum titanat, enstatit α-korderit, rutil
	955		213	

DTA analizi 100 mg öğütölmüş cam (<20 µm çapında), 10 K/dk. sabit ısıtma hızı ile 1350°C'ye ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. DTA eğrilerinin birinci türevleri kristalizasyon prosesinin aktivasyon enerjisini (E_a) hesaplamak için kullanılır.

Kristalizasyona eğilimi araştırmak ve ısıt işlemler esnasında meydana gelen kristalin fazları tanımlamak için XRD yapılır. Difraktometre üzerine monte edilen yüksek sıcaklık parçası ısıt çevrimdeki paternler için kullanılmıştır.

Mikro yapılar, SEM kullanılarak incelenmiştir. SEM numuneleri için standart öğütme ve parlatma teknikleri kullanılmıştır.

İstenen özelliklerde bir cam-seramik malzeme oluşturmak için, benzer camın termal davranışını ve çekirdekleştirici oksitlerin öneminin tam olarak bilinmesini içeren, sistemin devitrifikasyon kinetiklerini anlamak gereklidir. DTA; cam geçiş sıcaklığı (T_g), kristalizasyon sıcaklığı (T_c) ve kristalizasyon için aktivasyon enerjisini (E_a) belirlemeyi sağlar.

DTA analizleri sonucunda elde edilen cam geçiş sıcaklıkları, cam yapıcı/modifiye edici katyon oranına orantılı olan cam polimerizasyonunun bir ölçüsüdürler. Çizelge 3.7' de SiO₂ / (Al₂O₃ + MgO) oranına karşılık T_g değerleri verilmektedir; TiO₂ ve CaO bulunduğunda T_g değerinde yüksek azalmaya neden olmaktadır.

3.5.3. Kristallerin Varlığının Sır Aşınma Direncine Etkisi

Dias ve arkadaşları seramik karo sırlarının aşınma direncini arttırmak ve bu yüksek direnci sağlayan mekanizmaların daha iyi anlaşılması için, güçlendirici elemanlar olarak kristalleri içeren camsı matrisli sistemlerde çalışmışlardır [6]. Test numuneleri, ana bileşenler olarak ticari fritler içeren iki matrise farklı oranlarda (hacimce %5, 10, 15, 20 ve 25) kristallerin (alumina, müllit, titanyum oksit ve zirkonya) ilavesi ile elde edilmiştir. Pişmiş sır özellikleri mikro yapısal karakteristiklere göre belirlenmiştir ve bu karakteristiklerin ilişkileri özel olarak tasarlanmış test ile yapılan malzeme hacim kaybına dayalı aşınma direnci ölçümleri ile elde edilmiştir.

Kristaller ve camsı matrisler arasında termal genişleme katsayıları ve young modüllerindeki farklılıklar gibi fiziksel özelliklerin etkisi, güçlendirici fazların iyi uyumunu sağlayan sürekli ara yüzeylerin geliştirilmesini sağlamıştır. Sistemin gerçek porozitesindeki artışın matrislere ilave edilen kristallerin miktarı ile önemli ölçüde ilişkili olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda sonuçlar, numune aşınma direncindeki artışın ana kaynağının güçlendirici faz olarak ilave edilen kristallerin sertliği olduğunu göstermiştir.

Seramik karo sırları sürekli olarak aşınmaya maruz kalan malzemelerdir ve aşınma direnci seramik yer karolarının ömrünü belirleyen ana etkenlerdendir.

Meydana gelen aşınma, iki elemanlı aşınma veya üç elemanlı aşınma olarak sınıflandırılabilir. Üç elemanlı aşınmada aşındırıcı partiküller iki yüzey arasında bir ara yüzey gibi davranırken, iki elemanlı aşınmada aşındırıcı partiküller malzeme yüzeyinde serbest olarak hareket eder.

Malzemenin yüzeyden nasıl uzaklaştırılacağını açıklamak için geliştirilen aşınma mekanizmalarından mikro parçalanma, kırılma malzemeler ve doğal olarak sırların da aşınması için uygun bir mekanizmadır. Bu modelde, aşındırıcı partiküllerle oluşturulan çentikler ve çizikler yüksek gerilim konsantrasyonuna bağlı olarak çatlak oluşumunu artırır. Sırlarda mikro parçalanma başlıca yoğun aşınmanın neden olduğu kırılma ile meydana gelir. Sır yüzeyine piramit tipi bir uç uygulandığında, yatay yön ve dikey yön boyunca kırılma görülür. İlk yükleme aşamasında, iz ucu etrafında bir plastik gerilim gelişir. Yük belli bir değere ulaştığında, küçük bir çatlak şeklinde gelişen gerilim ile orta çentik olarak bilinen hata oluşturulur. Yükleme devam ederken, orta çentikten gelişen yan çentik, yüzeye paralel ilerler. Yüzey yönünde yatay çentik eğriliğinin bir sonucu olarak yüzey malzeme kaybı, malzemedeki parçacıklar uzaklaşarak artar.

Sır aşınma direncinin artması sır sertliğinin artmasını gerektirmektedir. Bununla beraber, frit sertliğini yükselten kimyasalların girişi aynı zamanda frit ergime noktasını da yükseltir ve bu durum seramik karo endüstrisi tarafından kullanılan pişirim sıcaklıklarına uygun değildir. Sır sertliğini arttırmanın alternatif bir yolu, camsı fazda daha sert kristalin fazlar içeren cam seramik sistemlerin kullanımıdır. Aşınmaya dayanıklı sırlar, pişirim esnasında kristalleşen fritlerin

kullanımı veya sır bileşiminde fritlerle birlikte kristalin tozların kullanımı ile elde edilebildiğinden sırda fritlerle birlikte kristalin tozlar kullanılmıştır.

Matris ve güçlendirici faz arasındaki ara yüzey süreksiz bir bölgedir. Bu nedenle bu sistemler çalışılan sırların elde edilmesinde özel dikkat gerektirmektedir. Aşındırıcı etkenler karşısında, kristalleri ayrılmadan korumak için güçlendirici fazın matris ile uyumunun oldukça kuvvetli olması gerekmektedir. Bu uyumu sağlamak ve aşınma direncini yükseltmek için matris ve güçlendirici kristallerin seçiminde önemli olan fiziksel parametreler şunlardır:

- Young modülü: Kristal ve matrisin Young modülleri arasındaki oran 1'den büyük olmalıdır ($E_c/E_m > 1$).
- Termal genleşme katsayısı: Matrisin termal genleşme katsayısının kristallerinkinden büyük olması gerekmektedir ($\alpha_m > \alpha_c$). Bu değerlerdeki fark, güçlendirici fazın mekanik uyumunu belirleyecektir.
- Sertlik: Kristaller matrislerden daha büyük sertlik göstermelidir.

Bu çalışmada iki ticari frit (A ve B) kullanılmıştır. Çizelge 3.9 bu sırların kimyasal bileşimlerini göstermektedir. Bu fritler, 1200°C' ye kadar yapılan DTA sonuçlarının da gösterdiği gibi, ısı işlem esnasında belirgin kristalleşme göstermemiştir. Fritlerin oksit bileşimi başlıca ZnO içeriğinde farklılık göstermektedir. Çizelge 3.10 ise fritlerin fiziksel özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 3.9. Kullanılan fritlerin kimyasal analizi

% Oksit	Frit A	Frit B
SiO ₂	60.16	64.73
Al ₂ O ₃	7.51	8.42
Fe ₂ O ₃	0.05	0.12
CaO	13.08	11.06
Na ₂ O	<0.01	0.86
K ₂ O	4.08	3.00
TiO ₂	0.03	0.04
MgO	0.84	0.70
P ₂ O ₅	0.04	0.04
BaO	0.84	0.91
ZnO	11.41	5.49
ZrO ₂	0.85	0.84
B ₂ O ₃	1.09	3.77

Çizelge 3.10. Camı matrislerde kullanılan fritlerin fiziksel özellikleri

Frit	Sertlik (Mohs)	Yoğunluk(g/cm ³)	E (GPa)	α (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)
A	6-6.5	2.66	30	64.60
B	6-6.5	2.57	27	58.40

Çizelge 3.11. Kuvvetlendirici olarak kullanılan kristallerin fiziksel özellikleri

Kuvvetlendirici kristal	Sertlik (Mohs)	Yoğunluk (g/cm ³)	E _c (GPa)	α_c (10 ⁻⁷ °C ⁻¹)
Alumina (Al ₂ O ₃)	9	3.961	380	88
Magnezya (MgO)	5.5	3.481	207	140 (20°C) 90 (0°C)
Zirkonya (ZrO ₂)	6.5	5.780	207	100
Titanyum oksit (TiO ₂)	6-6.5	4.196	283	94
Müllit (3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂)	6-7	3.201	145	58

Kristalin fazların seçimi için kabul edilen kriterler, Çizelge 3.10 ile verilen matris özellikleri ve Çizelge 3.11 ile verilen kristallerin özellikleri (sertlik, Young modülü ve termal genişleme katsayısı) arasındaki farklılıklara dayanmaktadır. Bu çalışmada beş tip kristal kullanılmıştır.

Çizelge 3.11’de verilen kristallerin yoğunluk ölçümleri helyum gaz piknometresi ile yapılmıştır. sertlik ve termal genişleme katsayıları ise teorik değerlerdir. Çalışmada tüm kristaller 44-74 µm arasındaki partikül boyutlarında kullanılmıştır. Çizelge 3.12’de verilen değirmen şarjları yaş olarak öğütülmüştür.

Malzemeler kurutulduktan sonra, kristaller hacimce %5, 10, 15, 20 ve 25 miktarlarında ilave edilmiştir. Kristalleri içeren veya içermeyen farklı sır kompozisyonları, ağırlıkça %6 su ile ıslatılmış ve homojenize edilerek presleme ile test numuneleri hazırlanmıştır. Kurutulup preslenen numuneler 1150°C’de hızlı pişirim çevrimi ile sinterlenmiştir.

Çizelge 3.12. Değirmen şarjları

Malzeme	Ağırlıkça %
Frit (A ve B)	59.34
Su	35.37
Kaolen	5.18
Karboksimetilselüloz (CMC)	0.071
Sodyumtripolifosfat (STPP)	0.039

Pişırmenden sonraki numune mikro yapısı SEM ile gözlenmiştir. Numunelerin gerçek porozite, kapalı porozite ve görünür porozite değerleri; bulk yoğunluğu, su emme ve gerçek yoğunluk değerleri ile belirlenmiştir.

Daha sonra kristal ve matrislerin Vickers mikro sertlik değerleri belli bir yük uygulanarak oluşturulan çentik boyutuna göre belirlenmiştir.

Numuneler, 5 ml su ilavesi ile ASTM No. 120 silisyum karbür aşındırıcı üzerinde sabit dönme hızı (50 rpm) ve sabit yük (5 N) uygulanarak üç elemanlı aşınma testine tabi tutulmuştur. Nihai aşınma, malzeme hacim kaybının toplam yüzdesi olarak ölçülmüştür. Bu toplam hacim kaybı yüzdesi ise her numunenin aşındırma öncesi ve sonrasındaki kütlesi arasındaki fark oranı ve numune bulk yoğunluğu ile belirlenmiştir.

Sonuçta, yaklaşık 80 µm silisyum karbür partikülleri ile aşındırma işlemine karşın ortaya çıkan kompozit mikro yapısının incelenmesinde belirgin kristal ayrılması bulunmamıştır. Bununla beraber, morfolojik olarak yuvarlak, kapalı porların varlığı gözlenmiştir. Bu poroziteler büyük olasılıkla camsı matrisin sinterlenmesi esnasında viskoz sıvının varlığında kabarcıklar uzaklaştırılırken, kristal büyümesi ile gazların ortamdan uzaklaştırılmasının engellenmesi sonucunda gaz toplanmasından kaynaklanmaktadır.

Matris A'ya kristal ilavesinde artış gerçek porozitede artışa neden olur. Aynı şekilde Matris B'ye yüksek kristal ilaveleri de numune gerçek porozitesinde artışa neden olur.

Kapalı porozitelerin varlığı, seramik karo sırlarında çok önemli bir rol oynamaktadır. Bunlar aşınmadan sonra lekelenmeyi çoğaltabilir ve sır aşınma direncini sınırlandırabilir. Matrisede artan kristal ilaveleri ile matris sinterlenirken, gerçek porozite kadar kapalı porlar da artma eğilimindedir. Kabarcıkların numune

yüzeyinden uzaklaştırılması gerekmektedir, ancak kristallerin varlığı ile bu yöndeki kabarcık hareketi engellenmektedir. Kristallere kapalı porların bağlı olmasının gözlenmesi, yüzey enerjisindeki azalma ile ilgili olabilir.

Yüksek kristal ilaveli matris A ve B ile hazırlanmış kompozitlerde, aşınma testi sonrasında malzeme kaybı olmaktadır. Her iki matriste de, %5 korundum hacim oranı uzaklaşan malzeme hacmini fark edilir şekilde azaltmak için yeterlidir, daha yüksek oranlar aşınmayı geliştirmeye çok az katkıda bulunur. Zirkonya ile hazırlanan kompozitlerde, matris A'ya %10 kristal ilavesinde hacim kaybı sabitlenmeye başlamıştır ve matris B varlığında hacim kaybında daha çok aşamalı azalma görülmüştür. Kuvvetlendirici eleman olarak titanyum oksit kullanımı, titanyum oksidin büyük miktarları ilave edildiğinde diğer kristallere kıyasla, matris A'nın aşınma direncinde olumsuz bir etkiye sahip olsa da matris B'nin aşınma direncinde çok az iyileşme sağlamıştır. Diğer yandan, yüksek miktarda müllit kristali ilave edilen numuneler, çalışılan kompozitlerin hacim kaybında azalma sağlamıştır. Bununla beraber, %5 müllit ilavesi, hiç kristal ilave edilmemiş matris A ve B ile karşılaştırıldığında hacim kaybında %50'nin üzerinde azalma sağlamak için yeterli olmuştur.

Toplam numune hacminin %10'u miktarındaki, çalışma için ayarlanan partikül boyut aralığındaki kristallerin ilavesi aşınma direnci sağlamak için ideal olarak görünmektedir ve aynı zamanda mikro yapıda olumsuzluğu önlemek için yeterince düşük porozite bulundurur. Bu özellikler çalışılan kompozitleri sır olarak kullanım için uygun yapmaktadır.

Aşınma testi sonucunda kuvvetlendirici faz ayrılması oluşmaması, bu kompozitlerde elde edilen güçlü bağlanmanın, camsı faz ve kristallerin termal genleşme katsayıları ve Young modüllerindeki farklılıklardan bağımsız olduğunu göstermiştir. Kuvvetlendirici fazların, malzeme hacim kaybını azalmayı kesin olarak etkileyen özelliklerinden birisi, kristalin sertliğidir. Kristal ilavesi yapılmamış matrislere kıyasla, partiküllerle güçlendirilmiş daha yüksek Vickers sertliğindeki sırlar ile karşılaştırıldığında malzeme hacim kaybı azalma eğilimi göstermektedir.

Bu çalışma, camsı faza kuvvetlendirici kristalin fazların ilavesinin aşınma direncinde artış sağladığını göstermiştir. Kompozitlere, 44-74 µm partikül boyut

aralığında, daha sert kristaller hacimce %5-10 kullanıldığında toplam malzeme hacim kaybını önemli ölçüde azaltmıştır.

Kompozitlerin porozitesi, kristallerin varlığında artıştan önemli ölçüde etkilenmektedir. %10'un altındaki kristal hacim oranlı numuneler, hiç kristal ilave edilmemiş numunelerde elde edilen porozite değerlerinin aşılmadığını göstermiştir.

Aşınma göz önünde tutulduğunda; alumina, zirkonya ve müllit kristalleri en iyi sonuçları vermiştir. Camsı matrislere ilave edilen uygun yüksek sertlikteki kristallerin, aşındırmaya tabi tutulduğunda düşük malzeme hacim kaybı gösteren kompozitler üretmek için kesin sonuca götürdüğü bulunmuştur.

3.5.4. Karo Sır Uygulamaları İçin Yeni Cam Seramiklerde Diopsit Kristalizasyonuna Çekirdekleştirici Katkıların Etkisi

Baldi ve arkadaşları CaO-MgO-SiO₂ sistemindeki cam seramiklere TiO₂, ZrO₂ ve P₂O₅ ilavelerin kristalizasyona etkisini, yapısal ve termal teknikler kullanarak çalışılmışlardır [9]. Çekirdekleşme prosesi ısıl işlemde bağımsız olmuştur. Cam seramik sisteminde yapılan XRD çalışmaları, diopsit kristalin fazının termodinamik olarak diğer fazlardan daha elverişli olduğunu göstermiştir. Çekirdekleştirici ilavelerin etkisi doğalarına bağlıdır: P₂O₅ ve ZrO₂ aktivasyon enerjisini düşürmezken, TiO₂ azaltmıştır. Katkılı cam seramiklerin SEM analizi, katkısız sistemlerdekinden önemli boyutsal farklılıklarla rasgele dağılmış kristaller göstermiştir. Yüksek kristalizasyon oranı ve hızlı pişirim oranı gösteren tüm bu bileşenler, karo sırları ve/veya karo sır bileşenleri olarak kullanılabilir.

Cam seramikler, hemen hemen tamamen kristalleşme ile benzer bir camdan elde edilen mikro kristalin malzemelerdir. Bunlar, genellikle yüksek kimyasal dayanım ve termal şok direnci ile birlikte düşük lineer termal genişleme katsayısına ve çok çeşitli uygulamalara sahiptirler. Son zamanlarda, karo sırları olarak pratik uygulama alanları bulan bazı bileşimler, aşınma direnci ve geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip nihai seramik karo ürünler sağlamıştır.

CaO-MgO-SiO₂ üçlü sistemine ait cam kompozisyonlarının kristalizasyonu ile elde edilen cam seramikler çeşitli kristalin fazlar oluşturabilir

(forsterit, diopsit, protoenstatit ve akermanit). Cam seramik malzemelerde görülebilen silikat fazların üstün kararlılık ve mekanik özelliklerine bağlı olarak, bu ürünler kimyasal dayanımlı fiberlerin üretimi gibi pek çok uygulamalar için uygundur.

Çalışmalar, CaO-MgO-SiO₂ üçlü sistemindeki düşük maliyetli cam seramikler üzerinde yapılmıştır. Çalışmada forsterit kararlılık bölgesindeki bir kompozisyona sahip olmasına karşın, tek aşamalı ısıl işlem ile diopsit kristalleşmiştir.

Çalışılan camsı kompozisyonlar Çizelge 3.13'de görülmektedir. Endüstriyel MgCO₃, CaCO₃ ve SiO₂'in uygun miktarlarını içeren iyi karıştırılmış kuru tozlar elektrikli fırında platin pota içerisinde, 1420°C'de ergitilip ve amorf malzemeler elde etmek için suda ani olarak soğutulmuştur.

Cam seramik numuneleri hazırlamak için muffle fırında farklı ısıtma çevrimleri kullanılmıştır:

- a) Çekirdeklenme mekanizması ve termodinamik olarak uygun formları incelemek için yapılan birinci çevrim, 10°C/dk ısıtma oranında 800, 900, 1000 ve 1100°C'nin her birinde 1 saat tutularak ve oda sıcaklığına 60 dakikada soğutma ile yapılmıştır.
- b) İkinci çevrim, kinetik olarak uygun kristalleri çalışmak ve karo sırları olarak endüstriyel uygulamalarda potansiyellerini tam olarak gerçekleştirmek içindir. Bunda 25°C/dk ısıtma oranı uygulanır, 1100°C'de 10 dakika tutulur ve 20 dakikada oda sıcaklığına soğutulur.

Çizelge 3.13 Farklı camların kompozisyonu (ağırlıkça %)

İsim	SiO ₂	CaO	MgO	TiO ₂	ZrO ₂	P ₂ O ₅
Un-camı	50	25	25			
Ti-camı	45	22.5	22.5	10		
Zr-camı	45	22.5	22.5		10	
P-camı	45	22.5	22.5			10

Karakteristik cam geçiş sıcaklıkları T_g ve kristalizasyon sıcaklıkları T_c ; $<20 \mu\text{m}$ tane boyutuna öğütülmüş cam numuneler kullanılarak DTA ile belirlenmiş, ısı işlemler sırasında meydana gelen kristalin fazları belirlemek için XRD yapılmıştır. Camlar ve cam seramik yüzeyler üzerinde morfolojik gözlemler için ise SEM kullanılmıştır.

Bu sistemlerin günümüz karo endüstrilerinde kullanılan çok hızlı pişirim çevrimlerinde bu sistemlerin kristalleşme yeteneğini ispatlamak için, ani olarak soğutulmuş ve çok ince öğütülmüş ($<63 \mu\text{m}$ tane boyutu) ince ($\sim 1 \text{ mm}$) cam sinterlenmiştir. XRD ölçümleri ve SEM gözlemleri direk olarak elde edilen kaplama filmlerde yapılır.

İstenilen özelliklerde bir cam seramik malzeme dizayn etmek ve camın termal davranışı ve sistemin kristalleşme kinetikleri hakkında tam bir bilgi elde etmek için, elde edilecek ısı işlemin (termal çevrimler ve sıcaklıklar) optimizasyonunda çekirdekleştirici oksitlerin ilavesinin oynadığı rolün tam anlaşılması gerekmektedir.

Bu çalışmadaki tüm camların DTA eğrilerinde benzer özellikler görülmüştür:

- a) Spesifik sıcaklıktaki artışa karşılık meydana gelen endotermik olay cam geçiş sıcaklığını T_g belirtmektedir. İncelenen her kompozisyon için, gözlemlenen T_g değerlerindeki farklılık önemli miktarda değildir. Tüm camlı sistemlerin, cam geçiş sıcaklığında çok benzer viskozite değerleri (10^{13} - $10^{13.5}$) gösterdiği bilindiğinden, bu farkın incelenen sistemler için çekirdekleştirici oksitlerin varlığının aynı olmamasından dolayı kütle atomik yapısındaki değişikliklerden olduğu varsayılabilir.
- b) Sırayla çekirdekleştirilmemiş (Un), TiO_2 (T), ZrO_2 (Z) ve P_2O_5 (P) camları için yaklaşık 900, 885, 920 ve 921°C sıcaklıklardaki ekzotermik olay, maksimum T_c ile kristalizasyonu göstermektedir.
- c) Farklı sıcaklıklardaki endotermik olay, sıcaklık artışı ile oluşan kristal fazların ergimesini göstermektedir.

DTA eğrilerinde, diğer iki çekirdekleştirici (ZrO_2 , P_2O_5) için pik sıcaklığı, T_c , az miktarda artarken, TiO_2 ilave edildiğinde maksimum pik sıcaklığında, T_c , düşme görülmektedir.

Faz diyagramı çalışmaları ile her fazın termodinamik kararlılığını önceden bilinebilir. Ancak, cam seramik hazırlığında, kinetik en önemli rolü oynadığından tahmin edilebilirlik zordur. Kristalleşme proseslerinin kinetik parametrelerini (aktivasyon enerjisi, reaksiyon türü vs.) belirlemek için pek çok metot kullanılabilir. DTA ve DDTA verileri beraber kaydedilebildiğinde türev metodu uygulanabilir. Bu kolay metot ile, aktivasyon enerji değerlerinin aralığı belirlenebilir.

Bu sisteme dayalı cam seramik malzemelerin hazırlanmasında, kristalizasyon en çok TiO_2 ve ZrO_2 çekirdekleştirici katkı veya bunların karışımı kullanılarak elde edilmiştir. Çekirdekleştirici katkıların varlığı faz ayrışmasına eğilimi artırır. TiO_2 ilave edildiğinde aktivasyon enerjisinde az bir düşme ve diğer iki oksit ilave edildiğinde az miktarda artma gözlemlenmiştir. Literatürde belirtildiği gibi, çekirdekleştirici katkı oksitlerin etkisi doğalarına bağlıdır; TiO_2 aktivasyon enerjisini düşürürken P_2O_5 ve ZrO_2 düşürmez. Bu durum, ZrO_2 içeriğindeki artışla viskozitenin beklenmedik şekilde artması ve camın dönüşüm aralığının her ikisinde de aynı serilerin diğer elementlerine (titanyum ve thorium) göre daha büyük olması hesaba katılarak açıklanabilir. P_2O_5 düşük Al_2O_3 içeren camlarda, bazı durumlarda tek başına, fakat çok düşük genleşmeli cam seramiklerde ZrO_2 gibi diğer çekirdekleştiricilerle kombinasyon halinde etkili bir çekirdekleştirici katkı olarak gözlenirken, ZrO_2 özellikle alkali metal oksitlerin yokluğunda viskoziteyi artırır.

Az miktarda wollastonit fazı da gösteren P-cam kompozisyonu hariç, tüm cam seramik numuneleri termal işlemde sonra diopsit kristalleri içermektedir. Tek kristalin fazın gelişimi termal işlem ve çekirdekleştirici katkıların varlığından bağımsızdır. Çekirdekleştirici katkıları kristalleştirme işlemi sonrasında cam seramik numunelerde mevcut kristalin fazları modifiye etmemiştir ve termal işlemde bağımsız olan bu etki faz diyagramının bu alanında olası tüm diğer kristallerden kinetik ve termodinamik olarak daha uygun olan diopsit kristalin fazını göstermektedir.

Toz numunelerde yapılan yüksek sıcaklık XRD analiz sonuçları yukarıdaki sonuçları doğrulamaktadır. Isıl çevrimlerde cam tozlar $800^{\circ}C$ ' ye kadar tamamen amorf ve kristalizasyon yaklaşık $1000^{\circ}C$ ' de başlayarak olur. Katkılı

bileşimler benzer davranış gösterir: tüm camlar 1100°C' de tamamen kristalleşir ve kristal olarak sadece diopsit gözlemlenir.

Numunelerde diopsitin yüksek kararlılığı, geleneksel iki aşamalı çekirdekleşme ve kristalizasyon metodu ile elde edilmiştir. Ayrıca bu sistemlerin üretimde kullanılan yüksek pişirim hızlarında seramik karolar için cam seramik sırları olarak uygulanma potansiyelleri vardır.

Cam seramik yüzeylerinin SEM görüntüleri farklı boyut ve şekillere sahip diopsit kristallerinin çok sıkı bir ağının varlığını ortaya koymuştur. P_2O_5 ve ZrO_2 katkılı cam seramikler katkısız numunelerle karşılaştırıldığında rasgele dağılmış kristallerle sonuçlanmıştır ve kristal boyutları katkısız sistemdekilerden daha büyüktür. 1-5 μm TiO_2 'in varlığı çok ince tane boyutuna (<0.5 μm) sahip olandan daha az yoğun bir mikro yapı oluşturmuştur .

Hızlı pişirim prosesi ile elde edilen kaplama filmlerinin SEM analizi, çevrim 1 kullanılarak kristalleştirilen numunelerde gözlemlenene çok benzer yoğun bir mikro yapı gösterir. XRD analizi sadece diopsit kristallerinin varlığını göstermiştir. Hızlı pişirim kullanılarak kristalleşen (çekirdekleşme+kristalizasyon) numuneler elde etme olanağı, karo sırları için $MgO-CaO-SiO_2$ sisteminin uygun olduğunu göstermiştir.

İncelenen tüm camsı sistemler, çok yüksek pişirim hızlarında bile kristalin faz olarak sadece diopsit ($MgCa(SiO_3)_2$) kristalleşmesi için yüksek bir eğilim göstermektedir. Endüstriyel karo üretiminde kullanılan pişirim çevrimleri bu çalışmada kullanılan tek aşamalı termal işleme çok benzerdir. Bu nedenle katkısız ve katkılı bileşimler; karo sırları ve karo sır bileşenleri olarak kullanım için uygundur. Çekirdekleştirici oksitler elde edilen cam seramik malzemelerin morfolojisini ve mikro yapısını değiştirebilir.

Diopsit fazı için çekirdekleştirici olarak davranan TiO_2 , hem kristalizasyon piki hem de aktivasyon enerjisi katkısız sistemden daha düşük değerler gösterdiği için kristalizasyon işlemini destekler. ZrO_2 ve P_2O_5 katkısız sistemle karşılaştırıldığında kristalizasyon işlemini geciktirir, fakat P-camı aynı zamanda az miktarda wollastonit fazı oluşturur. Bu son etki diopsit ve wollastonit kristalizasyon işlemleri aynı zamanda olduğu için, P-camının Zr-camı ile karşılaştırıldığında yüksek aktivasyon enerjisi değerini açıklamaktadır. Bununla

beraber, wollastonit fazı diopsit fazının çekirdekleşmesini engeller, böylece daha az çekirdek oluşur ve diopsit kristalleri SEM ile gösterildiği gibi daha büyük boyuta sahip olur. Ti-cam seramiği P-cam seramikten daha küçük kristaller vererek kristalleşir, çünkü çekirdekleştirici katkı daha çok sayıda kristalin çekirdekleştirici oluşturur. ZrO_2 'nin etkisi katkısız ve P-cam sistemi ortasındadır. Bu cam seramik sistemleri önemli miktarda kristalleşme göstermektedir ve kil destek ile uyumlu gözükmemektedir. önerilen bu çekirdekleşmiş ve çekirdekleşmemiş sistemler karo sırları olarak kullanım için uygun kabul edilebilir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada literatürdeki çalışmalar da göz önüne alınarak çeşitli cam seramik sistemleri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Çalışılan sistemlerin hemen hiçbirisinde çekirdekleştirici katkıları kullanılmamıştır. Tamamen cam fazdan kristalleşmeye yönelik sistemlerde denemeler yapılmıştır. Bunun yanında, bazı sistemlere yüksek sertliği nedeni ile tercih edilen korund ilavesi yapılmıştır.

Çalışmadaki amaç sadece kristalleşme sağlamak değildir. Elde edilen sırların yüksek aşınma dayanımı göstermesi temel hedef olarak seçilirken, yüksek kimyasal dayanım, lekelenme dayanımı, estetik olarak tercih edilecek bir yüzeye sahip olmaları ve uygun maliyette üretilibilmeleri de amaçlanmıştır.

4.1. Deneysel Materyal ve Yöntemler

4.1.1. Frit Geliştirme ve Ergitme İşlemleri

Frit kompozisyonları faz diyagramlarından ve literatür bilgilerinden yararlanılarak, elde edilmek istenen kristal fazları oluşturacak şekilde tasarlanmıştır. Ağırılıkça oksit yüzdesi olarak belirlenen frit kompozisyonlarını sağlayacak oranlardaki hammaddeler, toz halde homojen hale getirilerek, yüksek oranda alumina içeren 200 g. kapasiteli seramik potalara doldurularak ergitme işlemine hazırlanmıştır.

Ergitme işlemleri Protherm marka laboratuvar tipi fırında, endüstriyel frit ergitme koşullarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Frit kompozisyonları; ergitme özellikleri, elde edilmek istenen kristal fazlar ve endüstriyel uygunluk göz önüne alınarak 1450°C, 1475°C ve 1525°C gibi farklı sıcaklıklarda ve farklı çevrimlerde ergitilmiştir. Uygun sıcaklık ve sürede eriyik haline gelen fritler, ~20°C suya dökülerek ani soğutma işlemine tabi tutulmuşlardır.

4.1.2. Sır Hazırlama ve Sinterleme İşlemleri

Yapılan çalışmalar temel olarak cam-seramik yöntemi uygulanarak sıran aşınma direncini arttırmaya yöneliktir. Bu amaç doğrultusunda ergitilen frit kompozisyonları, sır değirmenlerinde yuzdürücü olarak kaolen ve diğer ilavelerle birlikte öğütölmüşlerdir. Sulu olarak öğütölen sır bileşimleri sırlanmadan önce kaba taneleri uzaklaştırmak için 63µm elek ile elenmiştir.

Öğütölen sırlar, standart bir bünyeye pistole ile sırlanarak program kontrollü laboratuvar tipi Nabertherm LS12/13 hızlı pişirim fırınında endüstriyel pişirim çevrimlerine uygun olarak veya işletme fırınlarında sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır.

Başlangıçtaki çalışmalarda optimum öğütme kontrolü ve uygun öğütme süresinin tespiti için elde edilen sır çamurlarının 63µm üstü elek bakiye kontrolleri yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda, elek bakiyenin sıran ergime davranışı ve yüzey özelliklerini de etkilediği görölmüştür. Farklı elek bakiyeye sahip sırların sinterlenme sonrasında yüzeyleri incelenerek optimum elek bakiye tespit edilmiştir. Aynı zamanda uygun bulunan bu sırların lazer difraksiyon yöntemi ile tane boyutları da ölçölerek, sonraki çalışmalarda bu tane boyutlarına bağılı kalınmıştır.

4.1.3. Fritlere ve Sinterleme Sonrasında Sırlara Yapılan Analizler

Üretilen fritlerin özellikleri ile cam seramik sisteminde elde edilen sırlar ve ticari PEI-V sıran nihai ürün özellikleri çeşitli analizlerle incelenmiştir.

4.1.3.1 Eritici mikroskop analizi

Hazırlanan sırların ve fritlerin ergime davranışlarını incelemek için Leica marka ısı mikroskobu kullanılmıştır. Kurutulan sır numuneleri ve 63µm altına öğütölen frit numuneleri 2 mm çaplı el presi ile şekillendirilerek 10°C/dk ısıtma hızı ile ergitme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem esnasında eritici mikroskoba bağılı olarak çalışan ve elde edilen görüntüleri bilgisayara aktaran bir kamera ile

sır ve fritlerin deformasyon, yarı küre, küre ve ergime sıcaklıkları ile deformasyon ve ergime aralıkları belirlenmiştir. Bu sıcaklık değerleri ve aralıklarının yanı sıra, eritici mikroskop analizi sonucunda sıcaklığa karşı alan, numune yüksekliği, köşe açılarındaki değişim gibi parametrelerle çizdirilebilen grafiklerle, farklı numunelerin ergime özelliklerini karşılaştırmak da mümkündür.

4.1.3.2. Tane boyut analizi

Uygun sırlama ve sinterleme özelliklerini elde etmede etken olan tane boyutlarını belirlemek için, sırlara ve sırlarda ilave olarak kullanılan diğer tozlara Mastersizer Hydro 2000G (Malvern Instrument LTD, UK) marka lazer difraksiyon yöntemi ile çalışan cihaz ile tane boyut analizi yapılmıştır. Cihaz 0.02-2000µm arasında ölçüm yapabilmektedir. Analiz sonuçları çan eğrisi şeklindeki tane boyut dağılım eğrisi, değerlerin kümülatifini gösteren bir eğri ve dağılım değerlerini veren bir tablo ile verilmiştir. Kontroller için ilk olarak dikkate alınan üç parametre $d(0.1)$, $d(0.5)$ ve $d(0.9)$ değerleridir. $d(0.1)$ tanelerin %10'unun buna karşılık gelen boyutun altında, $d(0.5)$ tanelerin %50'sinin bu boyutun altında ve $d(0.9)$ tanelerin %90'ının bu boyutun altında olduğunu göstermektedir.

Sırlarda kullanılan hammaddeler genel olarak tabakalı yapıda olmadığı ve az miktarda kaolen kullanıldığı için tane boyut analizleri hacim cinsinden yapılmıştır. Sırlar pek çok hammaddenin karışımından oluştuğu için, tane boyut ölçümü için sırlarda kompozisyona uygun olarak yaklaşık bir kırınım indisi hesaplanmış ve bu değer ölçümlerde kullanılmıştır.

Lazer difraksiyon tekniği ile tane boyut ölçümü, kırınım indisi tanımlanmış olan çözelti veya suda dağılmış olan toz haldeki hammaddenin her bir tanesi devir daim ile bir mercek önünden geçerken büyüklüğüne göre lazer ışığını farklı açılara yönlendirmesi esasına dayanır. Farklı açılarda yönlenen lazer ışınları cihaz içindeki diğer mercekler tarafından toplanarak ana karta boyut bilgisi olarak iletilir.

Tane boyut kontrolü yapıldıktan sonra sinterlenen sırlardan istenen yüzey karakteristiklerini sağlayanlar, optimum tane boyutları ve öğütme süresi hakkında

fikir vermiştir. Dolayısı ile benzer denemelerde, benzer tane boyutları elde edecek şekilde öğütme işlemi yapılmıştır.

4.1.3.3. Dilatometre ile termal genleşme analizi

Elde edilen sırların, termal genleşme katsayılarını belirlemek ve dolayısı ile kullanılacakları bünye ile uyumunu kontrol etmek için Linseis L75 marka dilatometre cihazı ile termal genleşme analizleri yapılmıştır.

Dilatometre analizi için; sulu öğütme ile hazırlanan sırların alçı kalıplarda suyu alınmış ve karo pişirim çevrimine uygun olarak sinterlenmişlerdir. Sinterlenen sır kütesinden uygun boyutlardaki (yaklaşık 25 mm) dilatometre çubuğu hazırlanarak ölçüm yönüne paralel olan numune tutucuya yerleştirilmiştir. Bu cihazda bir piston ölçümü yapılacak olan numunenin bir ucundan sürekli olarak ayarlanabilir sabit bir kuvvet uygulayarak numuneyi askıda tutmaktadır. Pistonun bu hareketi ile aynı zamanda numune boyundaki değişim de ölçülmüş olur. Elde edilen sır numunelerinin dilatometre analizi 10°C/dk ısıtma hızı ile 650°C'de yapılmıştır.

4.1.3.4. Aşınmaya dayanım testleri

Sırların aşınma direncinde en önemli parametrelerden birisi sır sertliğidir. Sırlara yapılan sertlik ölçümleri ve yüzey aşınmasına dayanım testine göre aşınma dayanım sınıfı belirlenmiştir. Sır sertliğini ölçmek oldukça zor bir işlemdir.

Sır numunelerinin sertliğini belirlemek için iki farklı metot mevcuttur. Bunlardan birisi mohs sertliği testidir. Test için pişmiş sır yüzeyleri mohs skalasında farklı sertlik değerlerine sahip kalemlerle çizilir. Çizilip çizilmemesine göre sırnın mohs skalasındaki sertlik değeri belirlenir.

Aşınmaya dayanıklı bir sırdan yüksek mohs sertliği beklenir. Mohs 9 sırnın elmas uç ile çizilme kriteridir. Sırnın beyaz görünümünün çiziklerin çıplak gözle görülmesine engel olmasından dolayı özellikle mat beyaz sırlar bu testten rahatlıkla geçebilir. Bu sebeple mohs sertlik testi çok uygun bir yöntem değildir. Diğer sertlik ölçme metotları ve yüzey aşınma testi ile desteklenmelidir.

Bir diğerk yöntem vickers mikro sertlik ölçümüdür. Bu testte paralel alt ve üst yüzeylere sahip karo numunesinin sırlı yüzeyine elmas uçla yük uygulanarak bir iz oluşturulur. Baklava şeklindeki elmas izin köşegenleri ölçülerek sır yüzeyinin yük karşısındaki sertliğı belirlenir.

Sır aşınma direncini belirlemek için uygulanan diğerk bir test sırlı karolarda yüzey aşınmasına dayanıklılık (PEI) testidir. Bu testin mekanik prensipleri, mohs testine göre gerçeğe daha yakındır. Bu test TS EN ISO 10545-7 standardına göre yapılır. Aşınmış deney numuneleri ile aşınmamış karoların gözle karşılaştırılması yolu ile sırnın aşınma dayanıklılığını değerlendirme prensibine dayanır.

Test için pişmiş sırlı karolardan 100 mm x 100 mm boyutunda numuneler kesilmiştir. Numunelere, Gabrielli marka Abrasimetro W3B yüzey aşınma cihazında 70g 5 mm, 52,5g 3 mm, 43,75g 2 mm ve 8,75g 1 mm çapında çelik bilye, 3 g. tane büyüklüğü F 80 olan eritilmiş beyaz Al₂O₃ aşındırıcı toz ve 20 ml saf su kullanılarak test yapılmıştır. Aşındırıcı toz ve bilyeler, cihazın dairesel hareketi ile yüzey aşınma testinin yapılmasını sağlamaktadır.

Cihaza bağlanarak uygun yükleme yapılan sırların yüzeyleri standarda göre 100, 150, 600, 750, 1500, 2100, 6000 ve 12000 devirde aşındırma işlemine tabi tutulur. Ancak bu çalışmada amaçlanan PEI-V kalitesinde sır elde etmek olduğu için aşındırma testleri genellikle 12000 devir ve üzerinde yapılmıştır. Aşındırma işlemi sonunda numuneler su ile durulanmış, % 10 (v/v) HCl çözeltisi ile demir oksit kirliliğı giderilmiştir. Daha sonra numuneler tekrar su ile durulanıp incelenmek üzere etüvde kurutulmuştur.

Kuruyan numuneler, çevresine tamamen aynı tip aşındırılmamış örnekler koyularak, karanlık bir odada, 300 lüks ışık altında, 2 m mesafe ve 1,65 m yükseklikten gözle muayene edilmiştir. Bu incelemede numune kusurun görüldüğü aşındırma kademesine göre sınıflandırılmıştır. Ancak, 12000 devirden sonra yüzeyinde görünür kusur olmayan sır numuneleri, TS EN ISO 10545-14 standardına göre lekelenmeye dayanıklılık testine tabi tutulmuştur. Çünkü 12000 devirde belirgin aşınma göstermeyen bir sırnın PEI-V kabul edilebilmesi için, bu standartta geçen A, B ve C temizleme işlemleri uygulanmaksızın, D işlemi (sadece akan su altına tutularak) ile uygulanan lekelerin giderilebilmesi gerekmektedir.

Çizelge 4.1. Sırlı seramik karoların yüzey aşınmasına dayanım sınıfları

Aşınma kademesi (Kusurun görüldüğü devirler)	Sınıf
100	0
150	1
600	2
750, 1500	3
2100, 6000, 12000	4
>12000 ¹⁾	5

¹⁾ TS EN ISO 10545-14 standardına göre lekelenmeye dayanıklılık göstermelidir.

Bu testin eksik olan yönü ise, aşındırma sonrası çıplak gözle muayenede koyu renkli sırların parlak ve açık renkli sırlara oranla, aynı bileşimde olsalar ve aynı termal çevrimlerle elde edilmiş olsalar dahi daha zayıf görülmeleridir. Ayrıca rölyefli yer karosu sırlarında, aşınma rölyef üst noktalarında farklı alt noktalarında farklı (geometrik farklılıklar) şekilde olacağından dolayı test sonucu yanıltıcı olabilir.

4.1.3.5. Lekelenmeye dayanıklılık testi

Bu test, TS EN ISO 10545-14 standardına uygun olarak sırlı yüzeylerinin uygun bir süre boyunca lekelenmeye maddelerle temasta tutulup, daha sonra yüzeylerin belli temizleme prosedürlerine tabi tutularak yüzeydeki görüntü değişikliklerinin kontrolü ile lekelenme direncinin belirlenmesi prensibine dayanır.

Yüzey aşınmasına (PEI) dayanım testinin ayrılmaz bir parçasıdır. Bir sırlı PEI-V olması için sadece 12000 devir ve üzerindeki aşındırma işlemine dayanması yetmez. Mutlaka lekelenme direnci de göstermelidir. Aşınma dayanımı açısından PEI-V olarak belirlenmiş bir sırlı genel kullanıma açık alanda bir süre kullanımdan sonra yüzeyinde yoğun kirlenme oluşabilir. Yüzey hasar gördüğünde (küçük kabarcıkların yük altında çökmesi gibi) lekeler temizlenemez. Çünkü lekeler sırlı altına da nüfuz edebilecektir. Bu gibi durumlar da aşınma testinin lekelenme testi ile birleştirilmedikçe geçerli olmayacağına göstergesidir.

Çizelge 4.2. Sırların lekelenmeye dayanım açısından sınıflandırılması

A işlemi ile temizlenen	Sınıf 5
B işlemi ile temizlenen	Sınıf 4
C işlemi ile temizlenen	Sınıf 3
D işlemi ile temizlenen	Sınıf 2
Temizlenemeyen	Sınıf 1

Lekelenme testi için yüzeyde film oluşturan lekelenendiricilerden zeytinyağı, kimyasal ve oksitleyici etkili lekelenendirici olarak iyot-alkol çözeltisi ve yüzeyde kalıntı bırakan lekelenendirici olarak yeşil veya kırmızı lekelenendirici maddeler 24 saat süre ile sır yüzeyinde bırakılmıştır. Bu çalışmada lekelenendirici maddeler aşınma sonrasında yüzeyin lekelenme davranışını gözlemlemek için sırların aşınma testine tabi tutulmuş bölgelerine uygulanmıştır.

Standarda göre lekelenendirme işlemi sonunda numuneler, lekeler çıkıncaya kadar sırası ile A temizleme işlemi (akan sıcak su altında yıkama), B temizleme işlemi [zayıf temizleme maddesi (pH=6.5-7.5) ve aşındırıcı olmayan bir süngerle temizleme], C temizleme işlemi [güçlü temizleme maddesi (pH=9-10) ve 500 devir/dakika dönme hızlı sert kıllı fırça ile mekanik temizleme] ve son olarak da D temizleme işlemi [numunenin hidroklorik asit, potasyum hidroksit veya aseton çözücü içinde 24 saat bırakılması ile temizleme] aşamaları ile temizleme işlemine tabi tutulur. Ancak bir sırların PEI-V olarak kabul edilebilmesi için ilk işlem aşamasında temizlenebilmesi gerekliliğinden hareketle bu çalışmada sırlara sadece A temizleme işlemi uygulanmıştır. Temizlenme aşamasına göre sırların lekelenme direnci sınıfları Çizelge 4.2 ile verilmektedir.

4.1.3.6. Kimyasallara dayanım testi

Aşınmaya dayanıklı sırlardan beklenen bir diğer önemli özellik de oda sıcaklığında kimyasal maddelere dayanıklılıktır. Bu çalışmada sırlarda kimyasal dayanım TS EN ISO 10545-13 standardına göre belirlenmiştir. Burada kullanılan kimyasallar; ev kimyasalları, yüzme havuzu tuzları ile düşük ve yüksek

konsantrasyonlu asit ve alkalilerdir. Ancak bu çalışmada sadece yüksek konsantrasyonlu hidroklorik asit (%3 v/v) çözeltisi ve yüksek konsantrasyonlu potasyum hidroksit (100 g/l) çözeltisi sırayla yüzeylerine uygulanmıştır.

Çözeltiler etrafı sızdırmazlık malzemesi ile kapatılmış silindir içine 2 cm yüksekliğinde doldurulmuş ve asit ve alkaliye dayanım için numune $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 4 gün süre ile çözelti ile temasta tutulmuştur. Bu işlem sonunda karo yüzeyi incelenerek kimyasallara dayanım sınıfı belirlenmiştir.

Bir sıra sınıflandırma yapılabilmesi için öncelikle kimyasal uygulanmayan kısımlarının kurşun kalem ile çizilip temizlenebilmesi gerekmektedir. Normal sınıflandırma yapılabilecek olan numuneler öncelikle gözle muayene edilir. Kimyasal uygulanan bölgelerde gözle görülür bir değişiklik yoksa bu defa kimyasala maruz kalan kısımlar kurşun kalem ile çizilir ve test uygulanmayan kısımlardaki kurşun kalem çizikleri gibi silinip silinmediği kontrol edilir. Eğer gözle görülür değişiklik olmayan yüzeydeki çizgiler silinebiliyorsa sırayla kimyasala dayanıklılık açısından Sınıf A'ya karşılık gelir, silinmiyorsa Sınıf B'ye karşılık gelir. Gözle görülür değişiklik olan yüzey ise, 40W ışık kaynağı ile incelemede bulanık ise Sınıf C'ye, berrak ise Sınıf B'ye karşılık gelir.

4.1.3.7. X-ışınları difraktometre cihazı (XRD) ile kalitatif faz analizi

Sinterlenme sonrasında sırda oluşan kristal fazların türünü tespit etmek, sırların farklı sıcaklıklarda ve aynı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucunda kristal gelişimini incelemek ve sırlardaki kristal miktarlarını relatif olarak (pik şiddetlerinden) karşılaştırmak için XRD ile kalitatif faz analizleri yapılmıştır. Bu analiz Rigaku Rint Series X-ışınları difraktometre cihazı ile, Cu tüpüne 40 kV gerilim ve 30 mA akım uygulanarak elde edilen $\text{Cu}_{K\alpha}$ ışınımı ($\lambda=1.54046 \text{ \AA}$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numune yüzeyleri, $2^{\circ}/\text{dk}$ hızla, beklenen kristal fazlara göre farklı açılar arasında taramıştır.

4.1.3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikro yapı karakterizasyonu

Sırlarda kristalleşme miktarı ve oluşan kristallerin morfolojisini gözlemek için CamScan marka SEM cihazı kullanılmıştır. Kimyasal analiz için ise, SEM'e bağlı olan Link marka (Oxford Instruments) enerji saçılımlı X-ışınları spektrometresinden (EDX) yararlanılmıştır. Sırların incelenmesinde, SEM'de geri-saçımlı elektron (BEI) ve ikincil elektron görüntüleri (SEI) alınmıştır. Mikro yapı incelemeleri parlatma işlemi yapılmadan direk sır yüzeyinden veya parlatılmış kesitten yapılmıştır. SEM ile analizi yapılacak numunelerin yüzeyi öncelikle altın ile kaplanmış ve daha sonra vakum ortamında farklı büyütme oranlarında inceleme yapılmıştır. Ayrıca hazırlanan kompozisyonlarda oluşan kristallerin kimyasal bileşimi ve camsı fazda kalan oksit bileşimini belirlemek için EDX ile kimyasal analiz yapılmıştır.

4.1.3.9. Sırın çatlama dayanımının tayini (Otoklav)

Sırlı karoların TS EN ISO 10545-11 standardına göre otoklav içinde yüksek basınçta buhara maruz bırakılması ile çatlama dayanımlarının belirlenmesi prensibine dayanır.

Bu testte herhangi bir hasar içermeyen numuneler aralarında hava boşluğu kalacak şekilde otoklava yerleştirilmiş ve bir saatte 500 ± 20 kPa basınçla çıkartılarak, bu basınçta 2 saat süre ile tutulmuştur. Daha sonra basınç hızla atmosfer basıncına düşürülmüştür. Otoklavdan çıkartılan numuneler düz bir zemin üzerinde yarım saat soğuduktan sonra yüzeylerine metilen mavisi sürülerek çatlama olup olmadığını belirlemek için incelenmiştir.

4.1.3.10. Isı şokuna dayanıklılık tayini (Harkot)

Seramik karoların TS EN ISO 10545-9 standardına göre 15°C ile 145°C sıcaklıklar arasında 10 çevrim yapılarak ısı şokuna dayanıklılığının belirlenmesi prensibine dayanır.

Karolar sürekli su akışı olan $15\pm 5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki su banyosu içinde 5 dakika tutulduktan sonra hemen $145\pm 5^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki etüve koyulmuş ve bu sıcaklıkta 20 dakika tutulmuştur. Bu süre sonunda tekrar hızla su banyosuna daldırılmıştır. İşlem bu şekilde 10 defa tekrarlanmıştır. İşlem sonunda, ısı şoku ile çatlama olup olmadığını belirlemek için sır yüzeyine metilen mavisi sürülerek karolar incelenmiştir.

Bu çalışmada uygun görülen bazı sınırlar, standartta belirtildiği gibi 145°C sıcaklıkta değil 225°C sıcaklıkta tutularak ısı şokuna dayanıklılık testine tabi tutulmuşlardır.

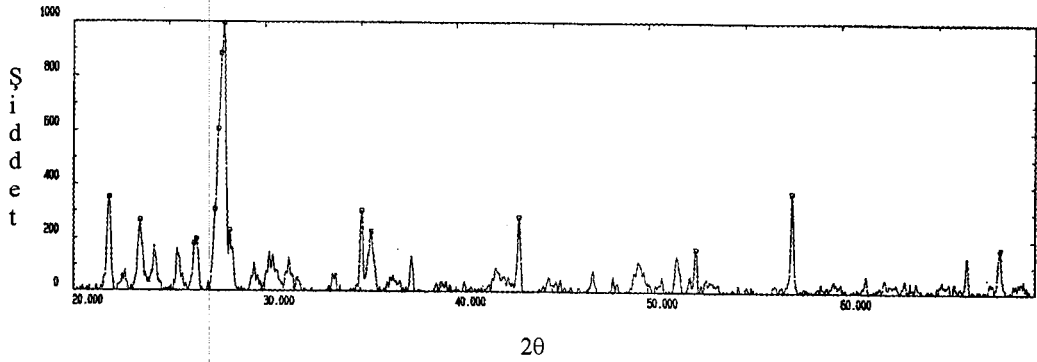
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Ticari PEI-V Sırının Karakterizasyonu

Yüksek aşınma dirençli sır elde etmede ön fikir olması için PEI-V kalitesinde olduğu belirtilen ve ticari olarak elde edilebilen bir sıra çeşitli analizler yapılmıştır. Bu analizler sonucunda sırın aşınma direncini oluşturabilecek etkenler belirlenip, literatür bilgileri de göz önüne alınarak değişik sır çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Ticari PEI-V sırının (Ferro) kristal gelişimini incelemek için XRD ile faz analizi, mikroyapı karakterizasyonu için SEM ve kimyasal kompozisyon hakkında fikir edinmek için EDX çalışmaları, aşınma direncini belirlemek için TS EN ISO 10545-7 standardına göre aşınma testi ve sertlik tayini için Vickers sertlik testi yapılmıştır.

XRD ile faz analizi sonucunda sırın temelde anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ve korund (Al_2O_3) kristallerini içerdiği tespit edildiği Şekil 5.1 ile görülmektedir. Dolayısı ile sırın aşınma direncinin temel sebebinin, sinterlenme esnasında fritten kristalleşen anortit ve frite veya sıra katılan korund kristallerinden dolayı olduğu düşünülmüştür.



Şekil 5.1. PEI-V olarak adlandırılan ticari sırın temsili XRD paterni

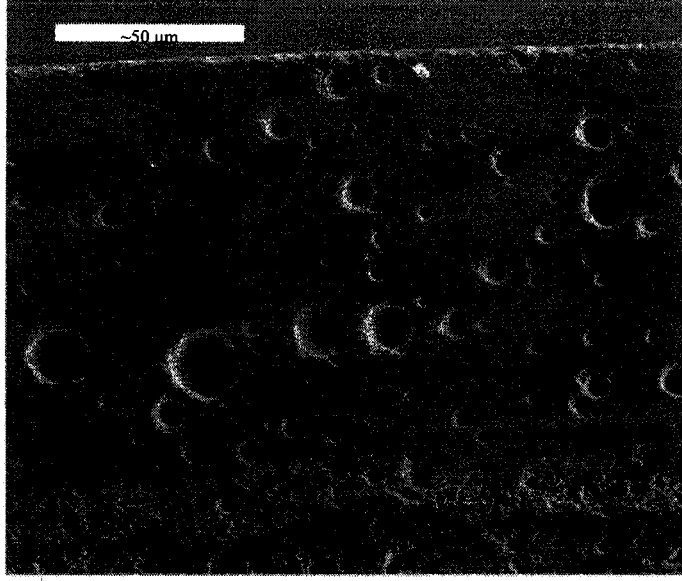
Çizelge 5.1. Ticari bir sırn EDX ile temsili yarı-kalitatif kimyasal analizi

Oksit	w% Bileşim
Na ₂ O	2.80
K ₂ O	0.81
CaO	9.82
MgO	2.63
SiO ₂	53.96
Al ₂ O ₃	22.64
ZnO	0.89
ZrO ₂	6.44

Bu sırda EDX ile yapılan kimyasal analiz sonucunda bulunan yaklaşık ağırlıkça % oksit bileşimi Çizelge 5.1’de verilmektedir.

Bu analiz sonucunda sırn yüksek miktarda Al₂O₃ ve anortit fazını oluşturan CaO, Al₂O₃ ve SiO₂ içerdiği görülmüştür. Bunların yanı sıra ergitici oksitler ve parlaklık sağlamak amacı ile zirkon kullanıldığı da görülmüştür.

Anortit ve korund kristalleri bulunduğu tespit edilen bu sırn, SEM ile kesitten alınan ve Şekil 5.2 ile verilen ikincil elektron mikroyapı görüntüsü, bu sırn kesit boyunca oldukça yüksek oranda porozite içerdiğini göstermektedir. Dolayısı ile bu sırn, yüzey aşınma testine dayanım gösterse bile, aşınma sonrası yüzeyde açık hale gelecek olan poroziteler nedeni ile lekelenme direnci gösteremeyeceği için PEI-V olamayacağı öngörülmüştür.



Şekil 5.2. Ticari sırın poroz yapısının SEM görüntüsü

XRD ve SEM analizleri yapılan sır, son olarak TS EN ISO 10545-7 standardına uygun olarak 12000 devirde yüzey aşınmasına dayanım testine ve TS EN ISO 10545-14 standardına uygun olarak lekelenmeye dayanıklılık testine tabi tutulmuştur. Yüzey aşınmasına dayanım testi sonucunda numune yüzeyinde aşınma görülmüş ve lekelenmeye dayanıklılık testi sonucunda özellikle yeşil lekelenendirici madde aşınmış sır yüzeyinden akan sıcak su ile temizlenmemiştir. Ayrıca, Vickers mikro sertlik ölçümü sonucunda numunenin sertliği 6.65 GPa olarak bulunmuştur.

Bu nedenlerle ticari sırın PEI-V sınıfına değil PEI-IV sınıfına dahil olduğu görülmüştür. Mekanik özellikler açısından diğer sır çalışmalarının sonuçları daha olumlu olduğu, hatta bazı bileşimlerde PEI-V seviyesine ulaşıldığı için bu ticari sır yönünde herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Çalışmalar farklı cam seramik sistemleri ve cam seramik sistemlerinde çalışılan sırlardan birisine, ticari sırın analizlerinin ve literatür bilgilerinin faydasını işaret ettiği gibi, sıra sertliği yüksek toz ilavesi yönünde yürütülmüştür.

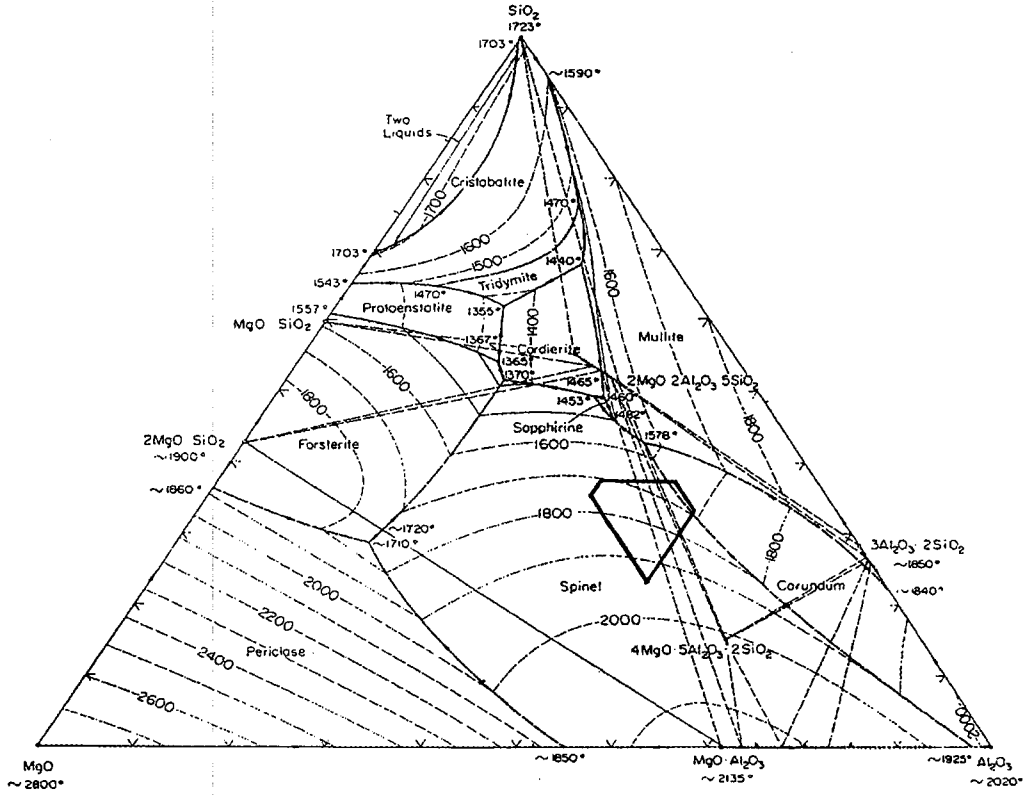
5.2. Cam Seramik Yöntemi

Literatürdeki bilgiler ve aşınma direnci yüksek olan sıranın özelliklerinin incelenmesi sonucunda aşınma direncinin sinterlenme sonrasında sırda bulunan kristal miktarına bağlı olmasından dolayı yapılan çalışmalar bu yönde odaklanmıştır. Bu bağlamda masse ile uyum içerisinde olabilecek ve aynı zamanda sinterlenme sıcaklığının altında kristalleşen sistemler detaylı olarak incelenmiş ve bütün kriterler göz önüne alındığında MgO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ sistemindeki diopsit [Ca(Mg,Al)(Si,Al)₂O₆], MgO-SiO₂-Al₂O₃ sistemindeki korderit (Mg₂Al₄Si₅O₁₈) ve spinel (MgAl₂O₄) fazlarının oluşumuna yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar çerçevesinde bu fazları içeren fritlerin sır içinde tek başlarına veya farklı kombinasyonlarda kullanımları ve sır olarak uygulanmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışılan sistemlerin detayları aşağıda verilmiştir.

5.2.1. Spinel sistemi

Literatürde spinel oluşturmak üzere Al₂O₃ ve MgO, camsı matrisi oluşturmak üzere SiO₂-Na₂O ve/veya K₂O, yüksek sıcaklık ergiticileri olarak CaO ve BaO, mineralizatör olarak ise B₂O₃ ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kristalleşme işlemi sonrasında sistemde spinel, selsiyan ve anortit kristallerinin oluştuğunu göstermiştir.

Cam seramik yöntemi ile yüksek aşınma dirençli sır elde etmek için öncelikle spinel (MgAl₂O₄) sisteminde sır denemeleri yapılmıştır. Spinel sistemi çalışmalarında üzerinde durulan kompozisyonlar spinel kristalleri oluşturacak şekilde genel olarak Şekil 5.3 ile verilen MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz diyagramında koyu renkle çizilerek gösterilmiş olan bölgenin sınırları içinde seçilmiş ve uygun ergiticilerin ilavesi ile fritler elde edilmiştir.



Şekil 5.3. MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü faz diyagramı (spinel sisteminde çalışılan bölge)

Çalışılan tüm frit kompozisyonlarının ağırlıkça % oksit bileşimleri Çizelge 5.2'de verilmektedir. Ancak, bu kompozisyonların tamamı endüstriyel frit ergitme koşullarında (~1450°C) ergimemiştir. Bazı kompozisyonlar ise ancak 1525°C'de ergimiştir. Endüstriyel uygunluk açısından yüksek sıcaklıkta ergiyen frit kompozisyonları sır denemeleri için tercih edilmemiştir. Hem fritlerin ergitme sıcaklıkları, hem de sırlarda sinterleme sonrası oluşturdukları kristal türlerinin ayarlanması için frit kompozisyonlarının içerdiği oksit miktarlarında çeşitli değişiklikler yapılmıştır.

Çizelge 5.2. Spinel sisteminde çalışılan frit kompozisyonları

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	CaO	BaO	B ₂ O ₃	K ₂ O
Model	30-40	15-28	12-18	5-15	4-10	3-8	2-4	---
B1	36	22	15	10	7	6	4	---
B1a	36	22	15	7	7	6	2	---
Spinel1	36	22	15	5	7	6	4	---
B2	38.47	23.51	16.03	5	7	6	4	---
B3	38.46	23.51	16.03	7	7	6	2	---
B4	37	23	15	5	9	7	4	---
B5	37	23	15	2	9	7	4	3
B6	36	22	15	4.55	9	7	4	2.45
B7	36	23	15	3.25	9	7	5	1.75
B8	36	21	15	4.55	9	7	5	2.45
B9	28	34	15	0	7	6	5	5
B10	30.8	30.8	15.4	0	3	7	7	6
B11	36	22	15	0	7	6	4	10
B12	36	25	15	0	6	5	7	6
B13	37.08	25.75	15.45	0	6.18	5.15	4.00	6.18
B14	37.8	26.25	15.75	0	6.3	5.25	2.00	6.3
B15	36.72	25.5	15.3	0	6.12	5.1	5	6.12
B16	36	25	15	6	6	5	7	---
B17	36.71	25.49	15.34	4.06	6.11	5.15	7.14	---
B18	36.72	25.5	15.3	6.12	6.12	5.1	5	---
B19	36.79	25.54	15.91	2.93	6.32	5.34	7.16	---
B20	36.7	25.475	15.05	3.985	6.6	5.05	7.14	---
B21	36.73	25.5	15.35	3.51	6.61	5.15	7.15	---
B22	38.15	26.5	16.51	---	6.56	5.53	3.71	3.04
B23	38.01	26.39	16.96	1.89	6.77	5.70	4.28	---
B24	40.2	27.94	17.41	---	6.45	3.00	2.00	3.00
B25	40.66	28.27	17.62	---	6.45	3.00	1.00	3.00
B26	39.06	27.15	16.92	---	6.45	5.42	2.00	3.00
B27	38.62	26.84	16.73	---	6.45	5.36	3.00	3.00
B28	37.12	25.8	16.08	---	7.00	6.00	3.00	5.00
B29	35.71	24.82	15.47	---	7.00	6.00	3.00	8.00
B30	33.83	23.51	14.66	---	7.00	6.00	3.00	12.00
B31	36.00	27.00	14.93	---	6.5	5.57	4.00	6.00
B32	30.89	31.37	15.33	---	6.68	5.72	4.00	6.00
B33	33.57	37.95	10.22	---	4.45	3.81	4.00	6.00

Çizelge 5.2’de verilen tüm fritlerin sır içine ilave edilmeden kristalleştirilmesi sonucunda amorf fazın yanında sadece spinel kristalizasyonu oluşmuştur. Model olarak seçilen kompozisyonun hareketle ilk deneme olan B1 friti ile hazırlanan sıranın sinterlenmesi sonucunda spinel ve selsiyen (BaAl₂Si₂O₈)

kristalleşmiştir. Ayrıca bu kompozisyonda bulunan yüksek miktardaki Na_2O nedeni ile yüksek miktarda sodyum alüminyum silikat fazı oluşmuştur ve elde edilmek istenen temel faz olan spinel kristali miktarı düşüktür. Bu sonuçlar göz önüne alınarak daha sonraki kompozisyonlarda Na_2O miktarı azaltılırken optimum kristalizasyonu sağlamak için diğer oksitlerin oranlarında da çeşitli değişiklikler yapılmıştır. Bazı çalışmalarda Na_2O , K_2O ile birlikte kullanılırken, bazı çalışmalarda Na_2O 'in yerini daha geniş ergime aralığına sahip K_2O almıştır.

Ergitici olarak kullanılan alkali oksit oranlarındaki değişikliklerin yanı sıra B_2O_3 miktarlarında da pek çok değişiklik yapılmıştır. Ayrıca kristal türlerinde veya miktarlarında ayarlamalar yapmak için diğer oksitlerin oranlarında da çeşitli değişiklikler yapılmıştır. Özellikle fritlerle elde edilen sırlarda görülen anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ve selsiyan kristal oluşumlarını engellemek veya miktarlarını azaltmak için model ile verilenden daha düşük CaO ve BaO miktarları da denenmiştir.

Elde edilen fritlerin bazılarında ergime davranışlarını hızlı pişirim koşullarına uygun şekilde görmek için $30^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızı ile 1350°C 'ye çıkartılarak eritici mikroskop analizi yapılmıştır. Bazı numunelerde $10^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızı da uygulanmıştır. Eritici mikroskop analiz sonuçları Çizelge 5.3' de verilmektedir.

Çizelge 5.3. Spinel sisteminde ergiyen frit kompozisyonlarının eritici mikroskop analiz sonuçları

Frit	T_D	T_K	T_{YK}	T_A	T_S	Deformasyon aralığı	Akma aralığı
B12	874	---	1224	---	850	874-1224	1224-
B15	915	1246	1262	1342	850	915-1262	1262-1342
B16	1132	---	1176	1200	750	1132-1176	1176-1200
B17	856	---	1171	1203	800	856-1171	1171-1203
B19	882	---	1193	1202	850	882-1193	1193-1202
B32 (1525°C)	1024			1286			
B331525	973			1331			
B331450	995			1292			

Çizelge 5.4. B12 ve B33 fritlerinin 300°C, 400°C ve 500°C'deki termal genişleme katsayıları

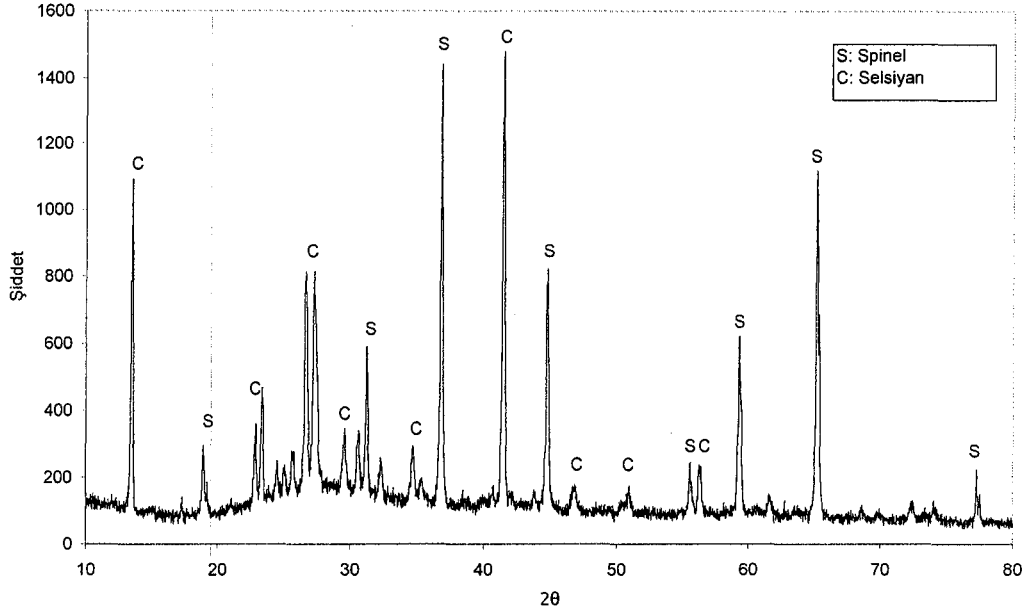
	$\alpha_{300} (x10^{-7})$	$\alpha_{400} (x10^{-7})$	$\alpha_{500} (x10^{-7})$
B12	72.6	75.6	77.0
B33	89.1	92.2	94.2

Spinel sisteminde çalışılan fritlerden kristalleşme açısından sırlara en uygun özellikleri sağlayan B12 ve B33 fritlerinin termal genişleme katsayılarını tayin etmek için dilatometre analizi yapılmıştır. Bu analiz sonucunda fritlerin 300°C, 400°C ve 500°C sıcaklıklardaki termal genişleme katsayıları Çizelge 5.4'de verilmektedir.

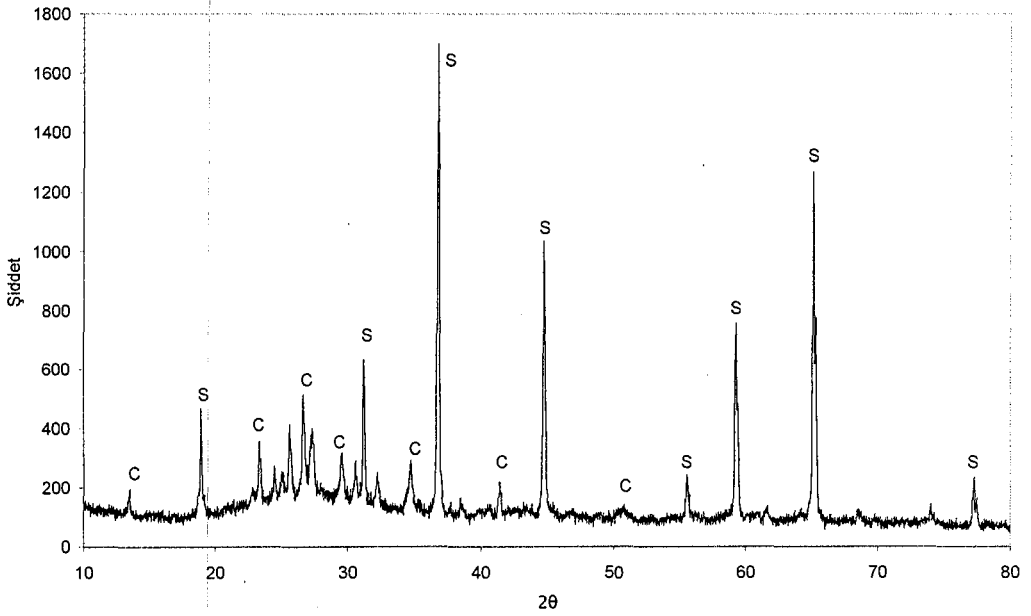
Dilatometre analizi sonuçlarında B33 fritinin termal genişleme katsayısı oldukça yüksek görülmekle birlikte, sıra bu fritle birlikte yapılan bazı ilavelerle bünye ile uyum sağlayabildiği görülmüştür.

Elde edilen fritlerin toz halde karo yüzeyine yayılarak sinterlenmesi, pelet haline getirilerek sinterlenmesi veya yüzdürücü olarak kaolen kullanılarak sinterlenen sırlara yapılan XRD analizleri sonucunda; faz diyagramına uygun kompozisyonlar seçildiği için spinel ($MgAl_2O_4$) kristalleşmesi gözlenmiştir. Ancak kristalleşme özelliğine göre sırlarda spinel kristallerinin miktarları farklılık göstermiştir. Özellikle sırlar temelde spinel fazını içermekle birlikte, bu fazın yanı sıra selsiyan, forsterit, anortit ve ortoklas-Ba gibi fazları da içerebildikleri tespit edilmiştir.

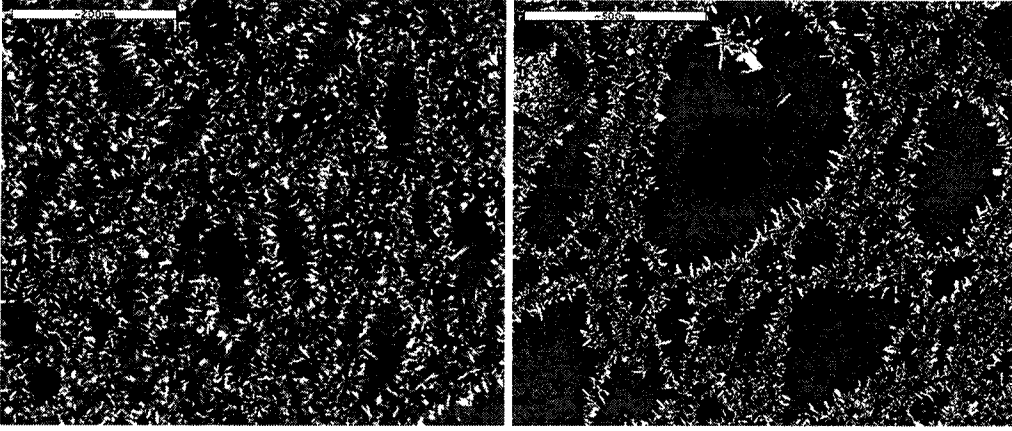
Başlangıçta denenen B1 sınırında yüksek miktarda sodyum alüminyum silikat fazı oluşması sonucu, Na_2O miktarı azaltılmış Spinel1 friti ile hazırlanan sırnın XRD analizi sonucunda Şekil 5.4'de görüldüğü gibi spinel ve selsiyan fazları oluşmuştur. Aynı şekilde Şekil 5.5'de görülen XRD analiz sonucuna göre B9 friti ile hazırlanan sır da spinel ve selsiyan kristalleri içermektedir. Ancak Spinel1 numunesinin XRD analizi ile karşılaştırmalı olarak B9'daki fazlara bakıldığında, B9 sırnın Spinel1 sırdan relatif olarak daha az selsiyan ve daha çok spinel içerdiği görülmektedir.



Şekil 5.4. Spinel sisteminde çalışılan Spinel1 fritli sınırın XRD analizi



Şekil 5.5. Spinel sisteminde çalışılan B9 friti ile hazırlanan sınırın XRD analizi



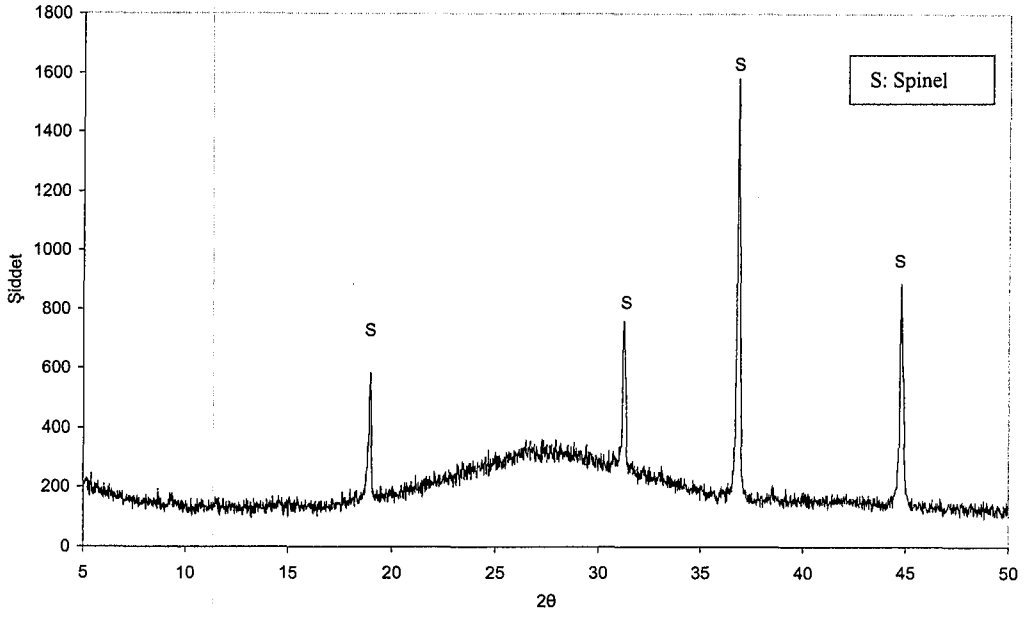
Şekil 5.6. B9 fritli sırn temsili BE görüntüsü

Şekil 5.7. B10 fritli sırn temsili BE görüntüsü

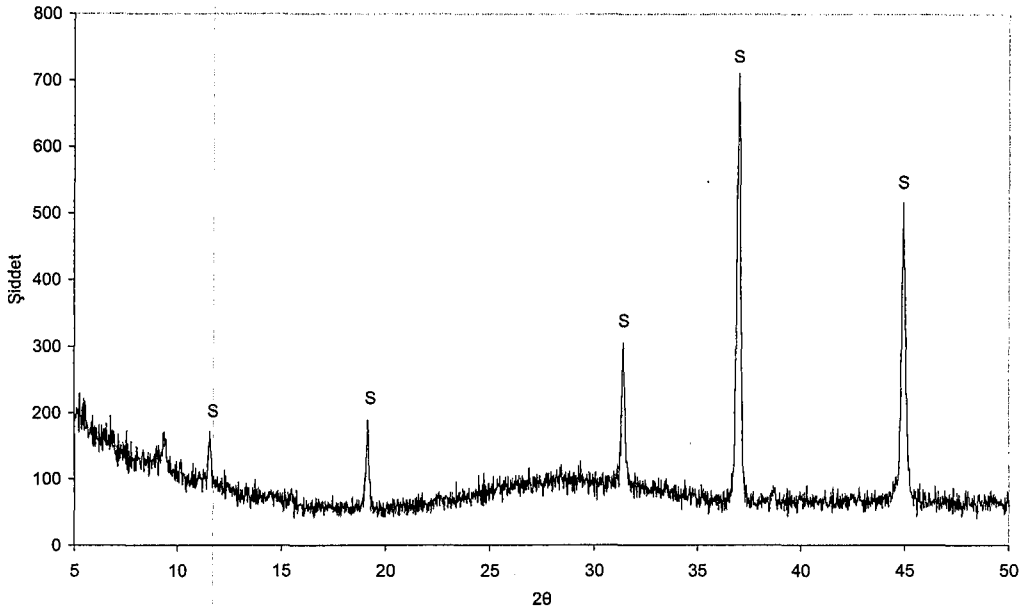
Çizelge 5.5. B9 ve B10 fritleri ile hazırlanmış sırların cam faz ve beyaz kristallerinin bileşimi

%Oksit	B9 cam faz	B10 cam faz	B10 beyaz kristal
SiO ₂	49.01	49.12	49.83
Al ₂ O ₃	26.02	28.65	29.13
MgO	14.55	11.52	---
CaO	5.63	3.19	1.23
BaO	1.54	2.58	16.35
K ₂ O	3.26	4.95	3.46

Ergiyen fritlerden B9 ve B10 ile hazırlanan sırların SEM görüntüleri Şekil 5.6 ve Şekil 5.7 ile verilmektedir. B9 ve B10 fritleri ile elde edilen sırların mikro yapısında benzer kristaller görülmektedir. Bu görüntülerde küme şeklinde oluşmuş siyah kristaller spinel fazını göstermektedir. Sırların camsı fazında ne olduğu ve beyaz kristallerin bileşimini öğrenmek için taramalı elektron mikroskopunda EDX yapılmıştır. Bu analiz sonucunda bulunan oksit bileşimleri Çizelge 5.5 ile verilmektedir. Bu analizler sonucunda MgO'nun tamamının spinel yapısını oluşturmadığı, bir miktar camsı fazda kaldığı görülmüştür. Bu aynı zamanda spinel kristallerinin cam fazdan kristalleştiğini de ifade eder. B10 ile hazırlanan sırda görülen beyaz kristalde tespit edilen yüksek miktarlardaki BaO, Al₂O₃ ve SiO₂ bu kristalin selsiyen (BaAl₂Si₂O₈) olduğunu göstermektedir. Sırda meydana gelen sarı rengin selsiyen kristalinden kaynaklandığı düşünülmüş ve bu nedenle daha az BaO içeren B12 friti ile sır denemesi yapılmıştır.



Şekil 5.8. B12 fritinin sinterleme öncesinde XRD analizi



Şekil 5.9. B12 fritinin sinterleme sonrasında XRD analizi

Şekil 5.8 ve 5.9’da B12 fritinin sinterlenmeden önce toz haldeki ve fritin sinterlenmesinden sonraki XRD analizi sonuçları verilmektedir.

Bu analizler sonucunda her iki numunenin de sadece spinel fazı içerdiği görülmüştür. B12 fritinde sinterleme işleminden sonra relatif olarak daha az spinel kristalinin varlığı tespit edilmiştir.

Ayrıca B12 fritinin, yuzdürücü olarak kaolen ve diğer reolojik ilavelerle birlikte hazırlanıp sinterlenen sır numunesinin XRD analizi sonucunda ise; sırın temelde spinel, bunun yanında anortit ve selsiyan fazlarını içerdđđđ görülmüştür.

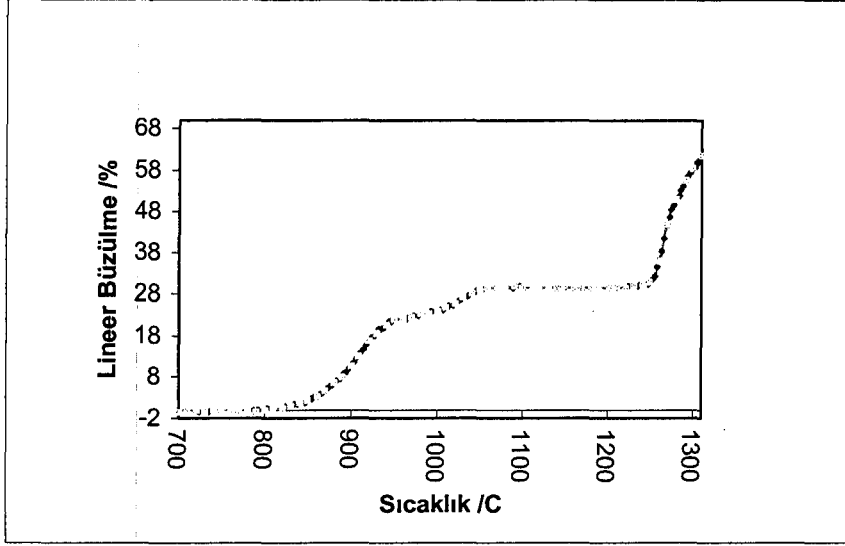
Ergiyen sır numunelerinden B9, B10 ve B12 fritleri ile hazırlanan sırlar karşılaştırıldığında; B9 fritlide en az spinel, B12 fritlide en çok spinel bulunduğu görülmüştür. B9 fritli sırdaki selsiyan miktarı B10 fritli sırdakinden çoktur. B10 friti sırda selsiyan kristallerinden dolayı oluşan sarı renk nedeni ile denemeler için tercih edilmemiştir.

Aşınma dayanımı açısından en önemli kriter olan kristal miktarının fazlalığını sağlamak için spinel sisteminde hem hazırlanan fritlerle hem de bu fritler farklı sır bileşimlerinde belli oranlarda kullanılarak denemeler yapılmıştır. Ancak bu denemelerde elde edilen yüksek Mohs sertliğine karşılık numune yüzeyleri uygun bulunmamıştır.

Bu sistemde son olarak CaO ve BaO oranları oldukça azaltılmış olan B33 friti ergitilmiştir. Hazırlanan frit Na₂O içermemektedir. Buna karşılık içerdđđ K₂O ve B₂O₃ ile 1450°C’de rahatlıkla erimiştir. Bununla beraber oluşan kristallerdeki farklılıkları gözlemek açısından B33 friti 1525°C’de de ergitme işlemine tabi tutulmuştur. Ancak iki frit numunesinde de sinterleme sonrasında oluşan fazlarda önemli bir farklılık olmadığı görülmüştür.

Frit kompozisyonları üzerinde yapılan çalışmalar sonunda elde edilen B33 friti ile Çizelge 5.3’de görüldüğu gibi deformasyon ve sinterlenme sıcaklıkları yükseltilmiş, tamamen füzyon gerçekleşmesi sağlanmıştır. Isı mikroskobu sonuçlarına göre, spinel sisteminde ergiyen fritler arasında B33 deformasyon ve sinterlenme sıcaklığı en yüksek olan frittir. Bu frit diğer fritlerden daha yüksek sıcaklıkta başlayan ilk çekmeyi takip eden 1000°C civarındaki ikincil çekme ile tamamen füzyon olmaktadır. B33 fritinin ısı mikroskobu verilerinden çizilen %lineer küçülme-sıcaklık eğrisi Şekil 5.10’ da görülmektedir.

Bu sonuçlara göre sırda problem olmaksızın yüksek aşınma direnci beklenirken, yüksek aşınma direncine karşılık spinel sisteminde hazırlanan diğer sırların yüzeyinde olduğu gibi bu fritle hazırlanan sır yüzeyinde de iğne deliği hataları gözlenmiştir. Sır yüzeyi incelendiğinde sistemin erken ergimeye başlamasından dolayı sırda kaynamalar olduğu düşünölmüştür.



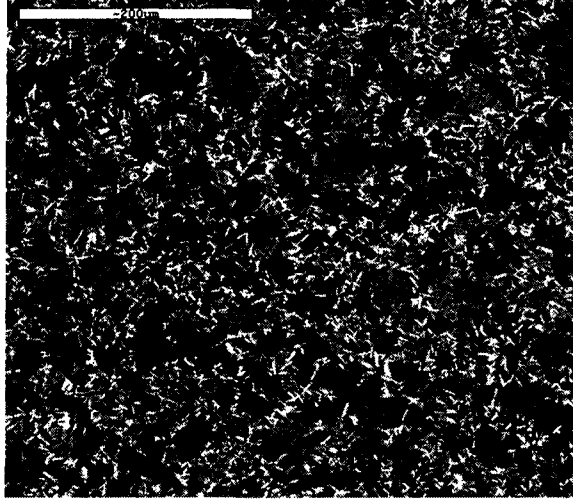
Şekil 5.10. B33 fritinin %Lineer büzülme-Sıcaklık eğrisi

Ancak, spinel sisteminde çalışılan diğer fritlerdeki oldukça düşük deformasyon sıcaklıklarının bu frit ile yükseltilmiş olması ve diopsit sisteminde çalışılan benzer deformasyon sıcaklığına sahip fritin hiçbir yüzey hatası oluşturmadan sinterlenmesi, problemin erken ergime olmadığını göstermiştir. B33 spinel sırina yapılan gradyan fırın çalışması da bu sonucu desteklemektedir. Çünkü, spinel kristalizasyon sıcaklığı olan 900°C'de sır yüzeyi henüz olgunlaşmamıştır.

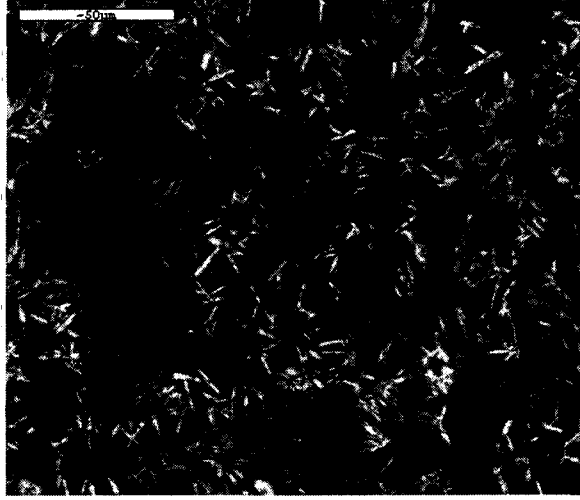
Buna rağmen yapılan aşınma testi sonrasında bu sırin aşınma direncinin en az ticari olarak PEI-V olarak sınıflandırılan sır kadar yüksek olduğu görülmüştür.

Elde edilen B33 friti ile hazırlanan sır 1180°C'de laboratuvar tipi hızlı pişirim fırınında sinterlenmiştir.

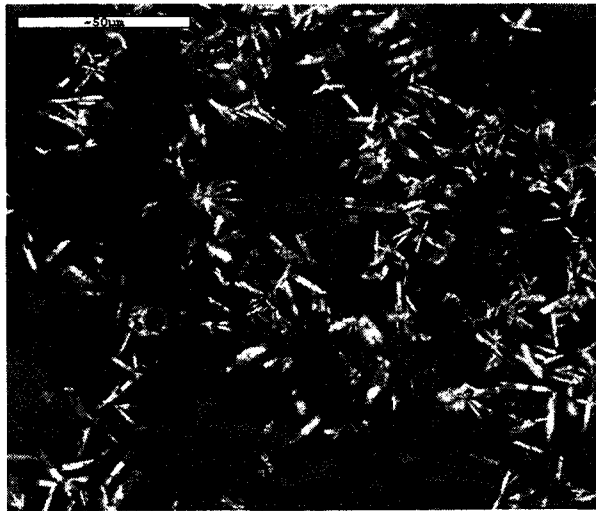
Spinel sisteminde çalışılan B33 friti ile hazırlanıp laboratuvar tipi hızlı pişirim fırınında sinterlenmiş sır ile, istenen yüksek kristal miktarına ulaşılabildiği, Şekil 5.11.a, Şekil 5.11.b ve Şekil 5.11.c ile verilen SEM mikro yapı görüntüleri ile tespit edilmiştir. Dolayısı ile B33 friti ile hazırlanan sırin, SEM görüntüsündeki yüksek orandaki kristal miktarı ile aşınma dayanımı açısından oldukça ideal bir sır olma potansiyelinin bulunduğu görülmüştür.



Şekil 5.11.a. Spinel sisteminde çalışılan B33 fritli sırn yüzeyden alınan temsili BE görüntüsü



Şekil 5.11.b. Spinel sisteminde çalışılan B33 fritli sırn yüzeyden alınan temsili BE görüntüsü



Şekil 5.11.c. Spinel sisteminde çalışılan B33 fritli sırn yüzeyden alınan temsili BE görüntüsü

Şekil 5.11.a, Şekil 5.11.b ve Şekil 5.11.c B33 friti ile hazırlanıp sinterlenmiş sırn farklı büyütme ölçeklerinde mikro yapısını göstermektedir. Şekil 5.11.a (x250) ile alınan görüntü oldukça yoğun bir kristalleşme ile sırn genel kristalizasyon durumunu göstermektedir. Şekil 5.11.b (x660) ve Şekil 5.11.c (x770) ile sırda kübik morfoloji gösteren spinel ($MgAl_2O_4$) kristalleri ile bu kristallerin çevresinde kristalleşmiş anortit ve selsiyan kristalleri ve cam faz görülmektedir. Spinel çekirdekleri etrafında kristalleşen diğer fazları tam olarak tespit etmek için XRD ile faz analizleri yapılmıştır.

Bu sırnın XRD sonuçları da yüksek oranda kristalleşme olduğunu desteklemektedir. Kristalleşme ve sinterlenme davranışını gözlemlemek amacıyla B33 friti kullanılan sır farklı sıcaklıklarda pişirilmiş hatta $900^{\circ}C$ - $1100^{\circ}C$ arasında gradyan fırın çalışması yapılmıştır. Gradyan bölgelerinden ve daha yüksek sıcaklıkta pişmiş sırlardan alınan numunelerin XRD analizleri sonucunda spinel, anortit ve selsiyan fazları bulunmuştur. Bu sır ile sırlanmış numunelerde pişirim sıcaklıklarına göre fazlar bir miktar değişiklik göstermiştir. Ancak genel olarak spinel fazının varlığı ve miktarı $1100^{\circ}C$ 'den sonraki sıcaklıklarda fazla değişim göstermemiştir. Bunun sebebi, spinel fazının yaklaşık $900^{\circ}C$ 'deki kristalizasyonunun bu sıcaklıklarda tamamlanmış olmasıdır. Ancak anortit ve selsiyan kristallerinin miktarı sıcaklık ile değişim göstermiştir.

Son olarak diğer spinel fritlerinde olduğu gibi B33 friti ile hazırlanan sırda da meydana gelen hataların bünyedeki gaz çıkışından kaynaklanıp kaynaklanmadığını ortaya koymak açısından, spinel sistemindeki B33 friti ile hazırlanan sır; engoplu ve engopsuz, ham ve pişmiş bünyelere, hatta bünyeden gaz çıkışını elimine etmek için alumina altlık üzerine uygulanarak hızlı pişirim fırınında sinterlenmiştir. Denemeler sonucunda iğne deliği hatalarının hala oluştuğu, dolayısı ile hataların bünyeden gaz çıkışından da kaynaklanmadığı, sinterleme sıcaklığının uygun olmamasından veya frit kompozisyonunda yer alan bir bileşenden dolayı olduğu anlaşılmıştır.

Deformasyon sıcaklığını yükseltmek ve böylece sırnın yüzey özelliklerini düzeltme ve kaynama problemini gidermek için spinel sistemindeki fritlerle anortit, korderit ve diopsit sistemlerinin çeşitli kombinasyonları çalışılmıştır.

Spinel sisteminin diopsit sistemi ile kombinasyonu halinde sırda sadece diopsit fazının bulunduğu görülmüştür. Buna karşılık anortit ile kombinasyon halinde anortit ve spinel fazlarının bulunduğu tespit edilmiş ve bu sıranın yüzeyinde gözle görülür bir iyileşme gözlenmiştir. Temel hedef olan spinel kristalizasyonu çalışılan tüm kompozisyonlarda elde edilebilmiştir.

5.2.2. Diopsit Sistemi

Diopsit frit kompozisyonları, MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde hazırlanan kompozisyona, spinel sisteminin benzeri şekilde ergiticilerin ilaveleri ile elde edilmiştir. Diopsit kristallerini oluşturabilecek frit kompozisyon denemeleri 1400°C'de alumina esaslı seramik potada ergitilip su içinde ani soğutma ile yapılmıştır.

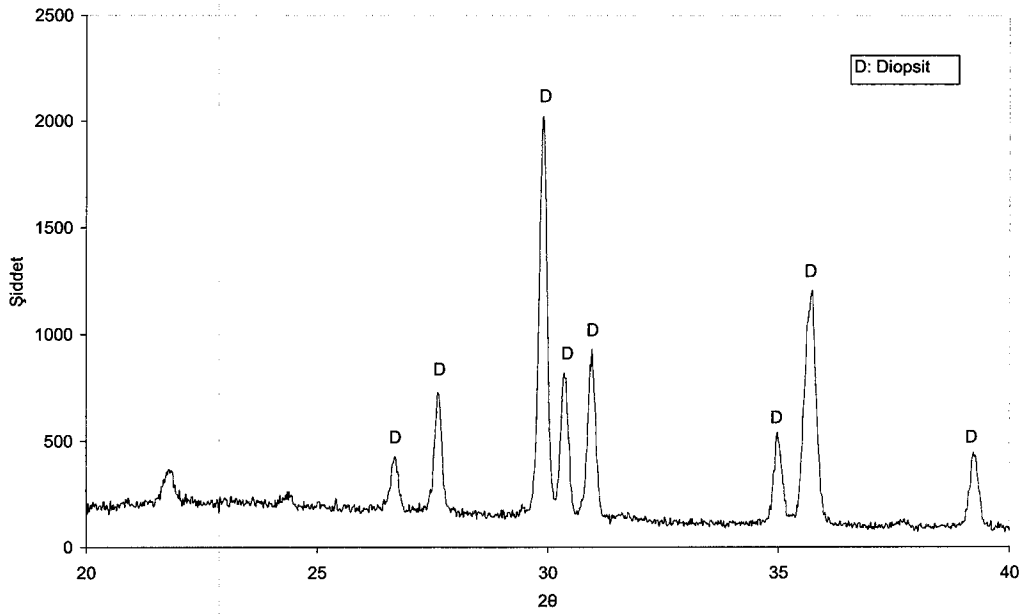
Geliştirilen fritler içinde yüksek oranda diopsit kristalizasyonu sağlayabilen ve endüstriyel olarak ergitilebilen fritler belirlenmiştir. Cam seramik sır çalışmasında fritler arasında sinterleme ile yüksek oranda diopsit kristalizasyonu sağlayabilen A6 kodlu bir frit üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu fritin ağırlıkça % oksit bileşimi Çizelge 5.6 ile verilmektedir:

Yüksek kristalizasyon özelliğine karşılık bu fritin dilatometre analizi sonucunda, oldukça yüksek termal genleşme katsayısına ($\alpha_{400}=70.4 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$) sahip olduğu görülmüştür. Yüksek termal genleşme katsayısının yanı sıra, bu fritin deformasyon sıcaklığının da (897°C-1150°C) yüksek olduğu ve sır olarak uygulanmasından sonra yapılan sinterleme işleminde diopsitin yüksek deformasyon sıcaklığından dolayı tam sinterleşmediği gözlemlenmiştir. Bu nedenle sıra ergitici ilavelerin yapılması gerekmektedir.

Diopsit fritinin sinterlenme davranışının eritici mikroskop analizi ile incelenmesi sonucunda, 800°C civarında çekme başlangıcı olduğu, 1100°C civarında sırda hafif bir şişme gösterdiği görülmüştür. Bununla birlikte sır uygulamalarında problem olmaksızın sinterlendiği gözlenmiştir.

Çizelge 5.6. A6 fritinin EDX analizi sonucu

Oksit	Ağırlıkça % bileşim
SiO ₂	65.54
CaO	13.77
MgO	9.83
Na ₂ O	0.07
K ₂ O	5.03
Fe ₂ O ₃	0.07
B ₂ O ₃	5.74



Şekil 5.12. A6 fritinin sinterleme sonrasında XRD analizi

A6 fritinin sinterleme işlemi sonucunda oldukça yüksek miktarda diopsit kristalizasyonu sağlayabildiği Şekil 5.12’de görülmektedir.

Çalışılan cam seramik sır bileşimlerinde ağırlıklı olarak A6 diopsit friti ve yüzdürücü olarak kaolen kullanılmıştır. Uygun reolojiyi elde etmek için gerekli ilaveler de yapılarak elde edilen sırn sinterlenme davranışı incelendiğinde, sırn yumuşatılabildiği, böylece sinterleme davranışının olumlu yönde etkilendiği ve

fritin kristalleştirilmesi ile elde edilene yakın miktarda diopsit fazı sağlanarak yüksek aşınma direnci ile birlikte istenen doku ve renk gibi yüzey özelliklerinin de sağlanabildiği görülmüştür.

Farklı işletme koşullarında yapılan sinterleme işlemlerinin verdiği sonuçlar doğrultusunda, fırın rejimine göre sır kompozisyonunda küçük ayarlamalar yaparak, sıranın sinterleme ve kristalizasyon davranışının kontrol edilebildiği tespit edilmiştir. Bu amaçla, büyük oranda diopsit friti kullanılan sır kompozisyonlarına farklı oranlarda korund ilaveleri yapılarak sinterleme davranışları incelenmiştir.

Sır denemelerinde kullanılan korund yaklaşık %99 α - Al_2O_3 ' dır. Kimyasal analizi ise Çizelge 5.7 ile verilmektedir.

Çalışmalarda kullanılan korund' un lazer difraksiyon tekniği ile tane boyut ölçümü sonucunda d(0.1), d(0.5) ve d(0.9) tane boyutları sırasıyla 30.497 μm , 68.804 μm ve 142.293 μm olarak tespit edilmiştir.

Diopsit sisteminde korund ilavesi ile çalışılan sır kompozisyonları Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.7. Diopsit sistemine ilave edilen korund'un kimyasal analizi

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Na_2O	SO_3	A.Z.
96.9	2.89	0.04	0.01	0.01	0.07	0.1

Çizelge 5.8. Diopsit-korund sisteminde çalışılmış olan sır kompozisyonları

Reçete	% A6	% Korund	% Kaolen	Açıklama
Sır 5 (DT4)	66.5	28.5	5	70-30
Sır 4 (DT5)	71.25	23.75	5	75-25
Sır 2 (DT6)	80.75	14.25	5	85-15
Sır 1 (DT7)	85.5	9.5	5	90-10
Sır 3 (DT8)	76	19	5	80-20

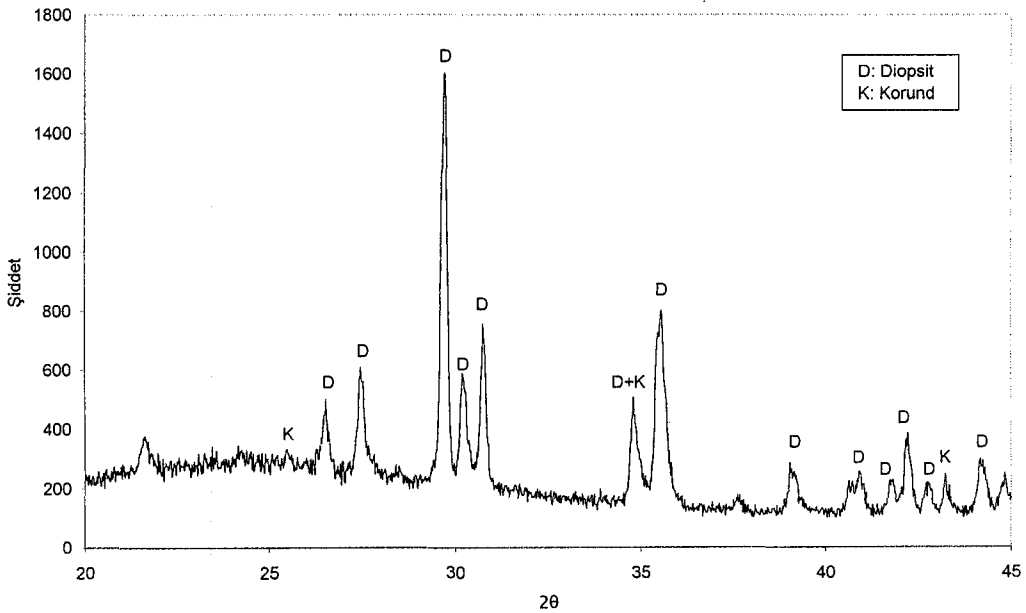
Yapılan sırlar çalışmalarında, diopsit fritine farklı oranlarda korund ilavelerinin yapılması ile deformasyon sıcaklığının düşürülebildiği ve termal genişleme katsayısının da $60 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ - $65 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ arasında ayarlanabildiği görülmüştür.

Çizelge 5.8. ile verilen kompozisyonlar arasında, DT7 ve DT8 sırları fiziksel, mekanik ve kimyasal olarak en iyi özellikleri veren sırlar bileşimleridir.

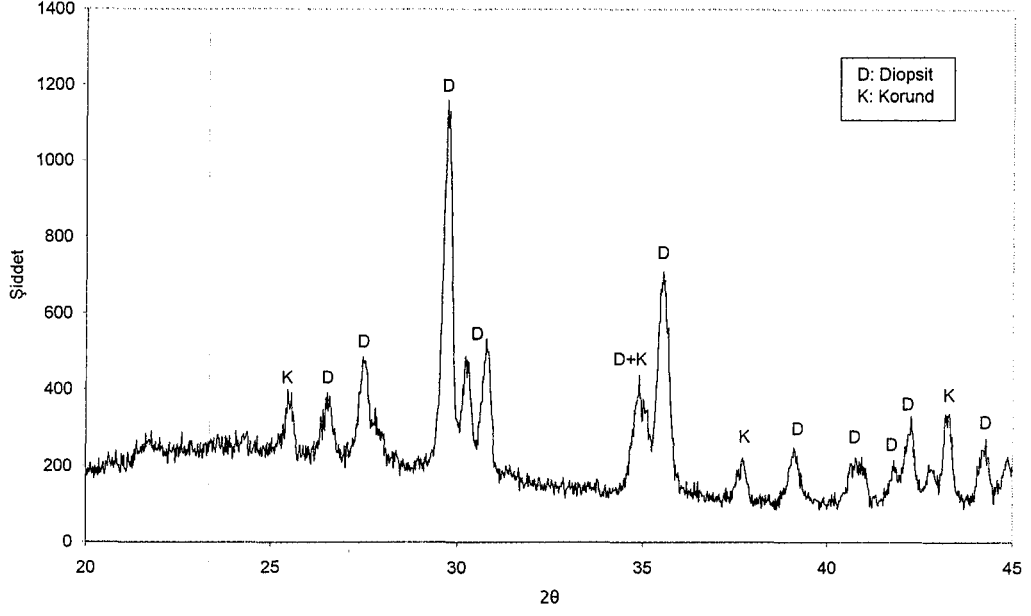
Elde edilen sonuçlar, %10 ve %20 korund ilavesinin, sinterleme davranışını ve α değerini olumlu yönde etkilemiş olduğunu, aynı zamanda da elde edilen sırların aşınma direncinin ISO 10545-7 standardına göre en az PEI-V olarak adlandırılmış olan ticari sırlar kadar yüksek olduğunu, doku ve renk açısından da bu sırlar oldukça benzer olduğunu göstermiştir.

%25 korund ilavesinde ise sistemin α değerinin çok fazla düşmesinden dolayı masse ile uyum problemi oluşturacağı için diopsit fritine maksimum korund ilavesinin %20 olabileceği tespit edilmiştir.

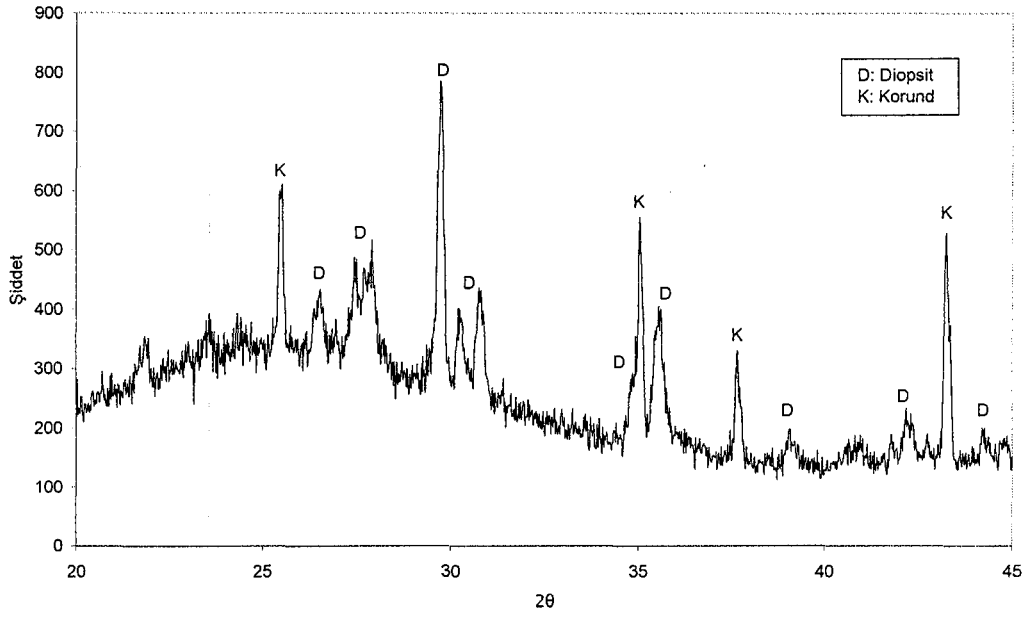
Diopsit-korund sisteminde çalışılan kompozisyonlara korund ilavesi ile elde edilen sırların XRD analizi sonuçları Şekil 5.13, 5.14, 5.15, 5.16 ve 5.17 ile verilmektedir.



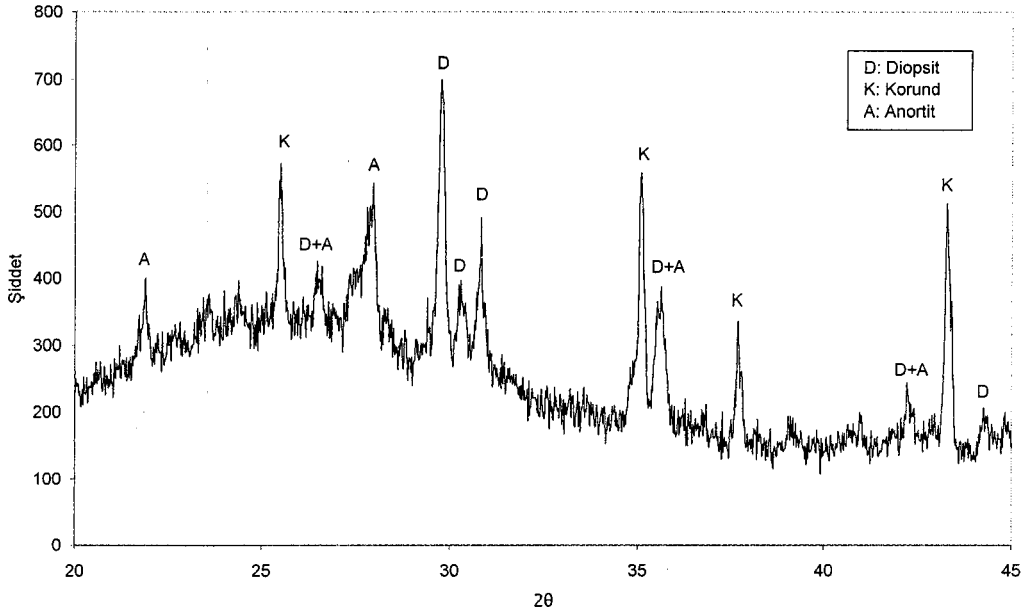
Şekil 5.13. DT7 (%90 A6+%10 Korund) sırlarının XRD analizi



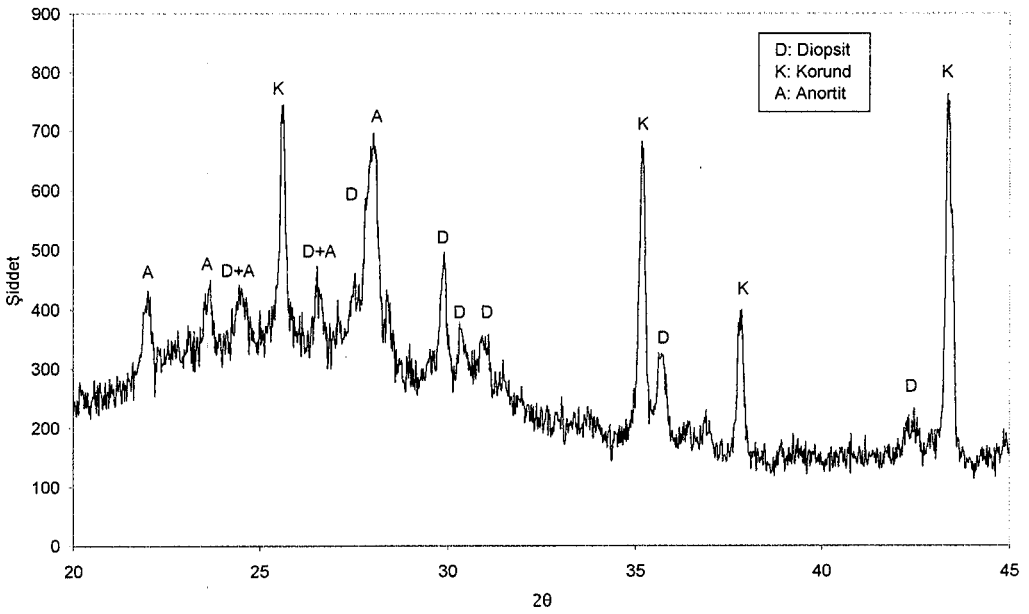
Şekil 5.14. DT6 (%85 A6+%15 Korund) sırımın XRD analizi



Şekil 5.15. DT8 (%80 A6+%20 Korund) sırımın XRD analizi



Şekil 5.16. DT5 (%75 A6+%25 Korund) sırımın XRD analizi



Şekil 5.17. DT4 (%70 A6+%30 Korund) sırımın XRD analizi

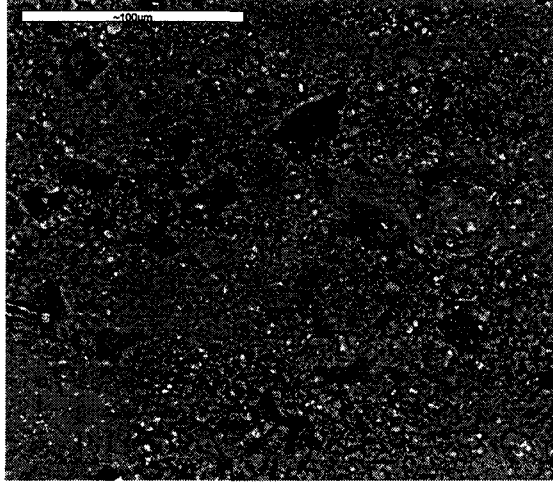
Bu XRD analizleri sinterleme sonrasında A6 fritindeki kristalizasyona göre karşılaştırıldığında, DT7 numunesinde az miktarda amorf faz oluşumu başlamakla birlikte, hala yüksek oranda diopsit kristalizasyonu gerçekleştiği ve bununla birlikte az miktarda korund fazı içerdiği görülmüştür. A6 friti ve korund

ile hazırlanan diğer numunelerde azalan frit oranı ile amorf fazın arttığı XRD analiz sonuçları ile görülmüştür. DT6 numunesinde ise bu fazların yanında az miktarda anortit oluşumu başlamıştır. DT8, DT5 ve DT4 numunelerinin ise hepsinde diopsit, korund ve anortit fazları mevcuttur. XRD sonuçları relatif olarak karşılaştırıldığında ise DT7, DT6, DT8, DT5 ve DT4 numunelerinde sırasıyla diopsit azalmakta, korund ve camsı faz miktarları ve DT6 sıradan itibaren oluşmaya başlayan anortit faz miktarı da artmaktadır. En keskin diopsit piklerine sahip DT7 sıranın, aşınma testi sonuçlarına göre PEI-V sınıfı olduğu bulunmuştur.

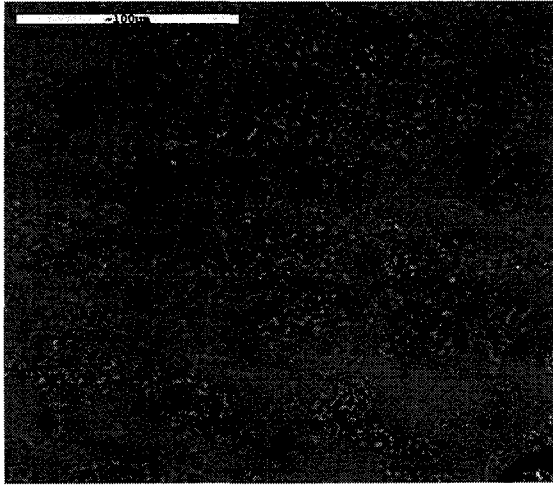
%10 ve %20 korund ilave edilmiş sır bileşimleri ile endüstriyel koşullarda yapılan denemeler sonucunda elde edilmiş olan, PEI-V sınıfı DT7 ve PEI-IV sınıfı DT8 sırlarının SEM görüntüleri Şekil 5.18 ve Şekil 5.19' da verilmektedir.

DT7 ve DT8 sırlarına ait mikro yapı görüntülerinde açık renkli olan kristaller diopsit fazına ait, koyu renkli olanlar ise korund fazına aittir. Bu mikro yapı görüntülerinden de DT7 sırasında daha çok diopsit ve daha az korund bulunduğunu görülmektedir. Bununla beraber DT7 sırasında kristalleşme çok yoğun, cam faz miktarı ise oldukça azdır. DT8 sırasında ise özellikle diopsit kristal miktarı azalma gösterirken cam faz miktarı daha fazladır. Bu sırlara ait mikroyapı görüntüleri relatif karşılaştırma yapılmış olan XRD analiz sonuçlarını da desteklemektedir. DT7 sıranın yüzeyi istenen opak görünümü sağlarken, DT8 sırasında daha fazla miktarda olan cam faz bu sıranın yüzeyine saten bir görünüm vermektedir.

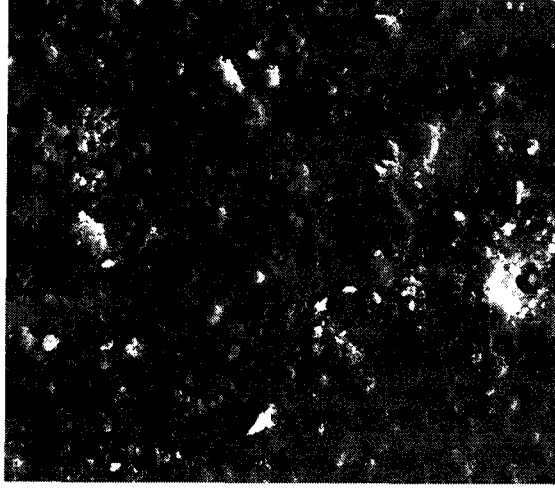
Diğer yandan Şekil 5.20.a ve Şekil 5.20.b'de DT7 sıranın 12000 devirde PEI yüzey aşınma testi yapılmadan önceki ve sonraki görüntüleri verilmiştir. Bu mikro yapı görüntülerinde sırda aşınma testi sonrasında, aşınma miktarının düşük olduğu ve test sonrasında sırda hala kristallerin bulunduğu görülmektedir. Bu kristallerin varlığı sıranın aşınma dayanımının yanı sıra, sadece yüzeysel değil hacimsel kristalleşme de gösterdiğini ispatlamaktadır.



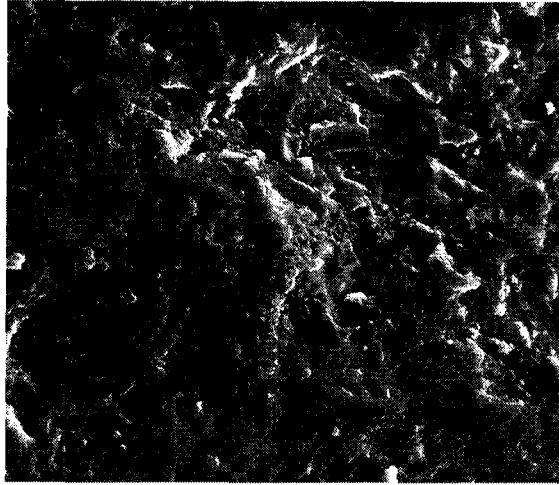
Şekil 5.18. DT7 (%90 A6+%10 Korund) sırnın mikro yapı görüntüsü



Şekil 5.19. DT8 (%80 A6+%20 Korund) sırnın mikro yapısı



Şekil 5.20.a. Aşınma testi yapılmamış sır yüzeyinin ikincil elektron görüntüsü



Şekil 5.20.b Aşınma testi yapılmış sır yüzeyinin ikincil elektron görüntüsü

Çizelge 5.9. Diopsit sisteminde hazırlanan sır ile kaplanmış bünyenin özellikleri

Test Metodu	Test Koşulları	Test Sonucu
Aşınma direnci	ISO 10545-7 12000 devir/dakika	PEI Sınıf V
Mohs sertliği	UNE 67-101	8
Lekelenme direnci	TS EN ISO 10545-14	Sınıf 1
Kimyasala dayanım	TS EN ISO 10545-13	Sınıf A
Harkot (Şoklama) testi	225 ⁰ C 20 dk. bekletme 15±5 ⁰ C su banyosu	Çatlak görülmemiştir
Otoklav testi	TS EN ISO 10545-11	Çatlak görülmemiştir

Bu sistemde hazırlanan bir sıra, standartlara uygun olarak yapılmış olan testler ve bunların sonuçları Çizelge 5.9’da verilmektedir. Standart test sonuçları, uygun ilavelerle hazırlanmış diopsit ağırlıklı sıranın (DT7), aşınma dayanımı için istenen tüm özellikleri taşıyan ve endüstriyel koşullarda üretilebilecek bir PEI-V sırası olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmaların yanı sıra A6 kodlu diopsit friti ile korund yerine farklı oranlarda Seydişehir Alumina ilavesi yapılarak, sırası bir miktar yumuşatmak farklı bir transparan frit ilavesi yapılarak da denemeler yapılmıştır. Ancak bu kompozisyonlarla da istenilen özellikler elde edilememiştir.

A6 friti ve Seydişehir Alumina ile veya korund ile kombinasyon halinde yapılan bazı sıra bileşimleri Çizelge 5.10’da verilmektedir.

Cam-seramik yönteminde çalışılan diğer fritlerin sinterlenme davranışları da, problem oluşmadığından dolayı diopsit friti baz alınarak incelenmiştir.

Çizelge 5.10. Diopsit sisteminde Seydişehir Alumina ilaveli sıra kompozisyonları

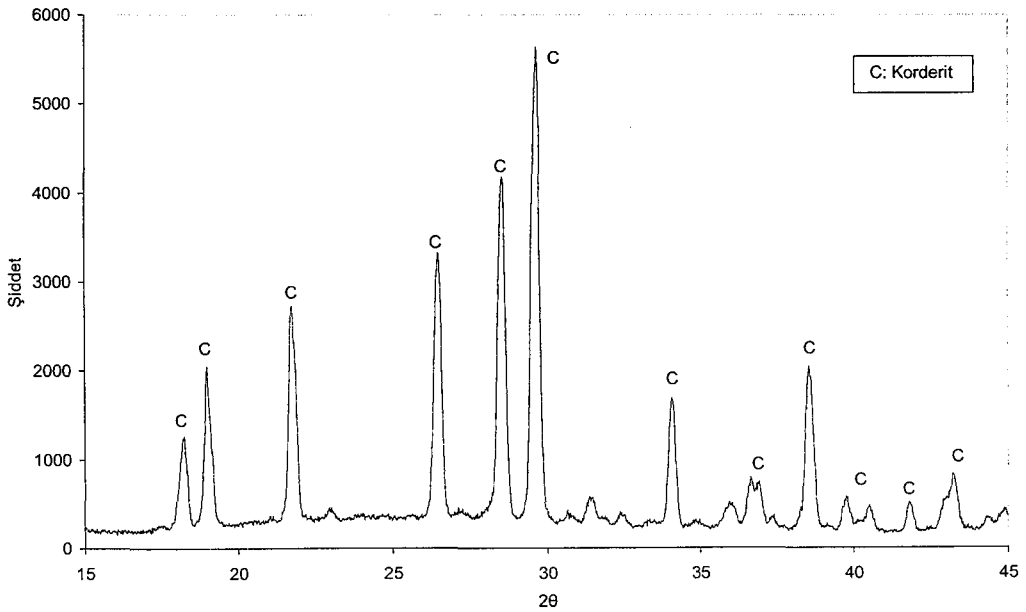
Reçete	% A6	% Korund	%Seydişehir Alumina	% Kaolen	Açıklama
Sıra 6	57	19	19	5	60-40
Sıra 7	47.5	28.5	19	5	50-50
Sıra 8	76	---	19	5	80-20
Sıra 9	80.75	---	14.25	5	85-15
Sıra 10	85.5	---	9.5	5	90-10
Sıra 11	90.25	---	4.75	5	95-5
Sıra 12	72	5	18	5	80-20
Sıra 13	68	10	17	5	80-20
DT7SK	85.5	4.75	4.75	5	
DT8SK	76	9.5	9.5	5	
DT7S	85.5	---	9.5	5	

5.2.3. Korderit Sistemi

MgO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde stokiyometrik olarak hazırlanan kompozisyonun ergitilmesi ile korderit (Mg₂Al₄Si₅O₁₈) elde edilmiştir. Sinterleme işlemi sonrasında kristalleşen tek faz olarak korderit gözlemlenmişse de bu sistemde termal genişleme problemi nedeni ile olumlu sonuçlar alınamamıştır. Korderit fritinin kristalleştirme sonrasında yapılan XRD analizi sonucu Şekil 5.21 ile verilmiştir.

Korderit sisteminde termal genişleme problemi nedeni ile sıra aşınma testleri yapılmamıştır.

Korderit sisteminde, kaolen, kuvars, magnezyum karbonat ve alumina kullanılarak 3MgO.2Al₂O₃.6SiO₂ kompozisyonu çalışılmıştır. Bu kompozisyon literatürde, diferansiyel termal analiz sonuçlarına göre, çalışılmış korderit kompozisyonları içinde en iyi kristalleşen olması nedeniyle seçilmiş ve denemeleri yapılmıştır. Literatürde çalışılan diğer kompozisyonlar da MgO-Al₂O₃-SiO₂ faz diyagramında, korderit kararlılık bölgesine aittir.



Şekil 5.21. Korderit fritinin sinterleme işlemi sonrasında XRD analizi

Diopsit, korderit ve spinel sistemlerinin yanı sıra aşağıda belirtilen çalışmalar da cam seramik sisteminde yapılan denemelerdir.

5.2.4. Spinel-Diopsit sistemi

Spinel'in deformasyon sıcaklığını yükseltebilmek için spinel ve diopsit fritleri ağırlıkça eşit miktarlarda karıştırılarak sinterlenmiştir. Sinterlenme sonrasında sırda sadece diopsit fazı tespit edilmiştir. Yapılan analizler kristalleşmenin oldukça az miktarda ve amorf faz miktarının oldukça fazla olduğunu göstermiştir.

5.2.5. Spinel-Korderit sistemi

Yine spinel'in deformasyon sıcaklığını yükseltebilmek için spinel ve korderit fritleri ağırlıkça eşit miktarlarda karıştırılarak sinterlenmiştir. Sinterlenme sonrasında yüksek miktarda spinel ve daha az oranlarda da korderit ve forsterit fazları tespit edilmiştir. Kristalleşme oldukça fazla olduğundan dolayı, PEI-V kalitesine aday olabilecek sistem olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca, elde edilen sıranın ısı mikroskobu ile ergime davranışı incelendiğinde deformasyon sıcaklığının saf spinelden daha yüksek (995°C) olduğu tespit edilmiştir. Ancak, saf spinel kompozisyonlarına göre, daha az olmakla birlikte sır yüzeyinde yine de kaynama olmuştur.

5.2.6. Diopsit-Korderit sistemi

Korderit ve diopsit fritleri ağırlıkça eşit miktarda karıştırılarak sinterlenmiştir. Sinterlenme sonrasında korderit ve diopsit fazları tespit edilmiştir. Her iki fazın da kristalleşmesine rağmen XRD ve SEM sonuçları kristalleşme miktarının oldukça az olduğunu göstermiştir.

Bu sır kompozisyonlarında kristalleşme miktarını arttırmak için çekirdekleştirici olarak TiO_2 ilavesi kristalleşmede pozitif rol oynamış ancak anataz fazı da beraber olduğu için sırda istenmeyen renklenme gözlenmiştir.

5.2.7. Diopsit-Spinel-Korderit sistemi

Bu sistemde çalışılan sır kompozisyonlarında da spinel sistemindekine benzer yüzey problemleri ile karşılaşılmıştır.

5.3. Aşınma Direnci Yüksek Kristalin Toz İlavesi

Projenin bu aşamasında endüstriyel frite veya bu proje kapsamında geliştirilen fritlere sertliği yüksek kristalin toz ilavesi ile aşınma direnci arttırılması yöntemi izlenmiştir. Ticari bir transparent frite %5, %10 ve %15 korund ilaveleri ile yapılan sinterlenme sonrasında sırn aşınma direncinde literatürde bahsedilen seviyede iyileşme gözlemlenmemiştir.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma ile, özellikle yoğun bir şekilde aşındırıcı etkenlere maruz kalan yer karoları göz önüne alınarak, fritlerden kristalleşme ve sıra kristal toz ilavesi ile PEI-V sınıfı (ISO 10545-7) bir yer karosu sırası elde edilmesi hedeflenmiştir.

Diopsit esaslı frit ve korund kullanılarak hedeflenen PEI-V sınıfı aşınma direnci olan, yüksek sertliğe sahip, doku ve renk açısından istenilen yüzey özelliklerini taşıyan, lekelenmeye (TS EN ISO 10545-14) ve kimyasallara (TS EN ISO 10545-13) dayanıklı, ısı şoku (harkot) ve çatlama (otoklav) testlerine (TS EN ISO 10545- ve TS EN ISO 10545-11) dayanım gösteren bir sıra elde edilmiştir.

Bununla birlikte bu sıranın, zirkon gibi maliyet artırıcı bileşenleri de içermediği için, oldukça düşük maliyette üretilebilirliği de göz önüne alınması gereken bir noktadır. Yüksek maliyet getiren bileşenleri içermeden sağlanan yüksek aşınma direnci ve diğer özelliklerin sağlanması bu sıranın ticari PEI-V sınırlardan üstünlüğünün bir diğer yönüdür.

Yer karosu üretilen her işletmede fırın rejimleri ve sıcaklıkları değişeceği için yüzey kalitesi de değişecektir. Diopsit sisteminde çalışılan sırlarla farklı işletme koşullarında yapılan denemeler, sırda küçük ayarlamalar yapılarak aynı sonuçların elde edilebileceğini göstermiştir. Böylece bu sıranın üretimi için işletmelerdeki üretim koşullarının değiştirilmesi gerekmemektedir.

Diopsit sisteminde elde edilen sıranın dışında, gösterdikleri kristal oranları ve sertlik ölçümleri sonucuna göre spinel ve spinel-korderit esaslı sistemlerin aşınma direnci de çok yüksek değere sahiptir. Fakat PEI-V olarak sınıflandırılabilmesi için gerekli olan yüzey düzgünlüğü sıradaki kaynama problemi nedeni ile elde edilememiştir.

7. KAYNAKLAR

1. TICHELL, M.T., BAKALI, J., SÁNCHEZ, J., PORTOLÉS, J., SOLER, C., NEBOT-DÍAZ, I., SÁNCHEZ-MUÑOZ, L. ve CARDA, J.B., *Glass-ceramic glazes with aluminate and alumino-silicate crystallisations, adapted to porcelain tile bodies*, Qualicer VI World Congress on Ceramic Tile Quality, **II**, P.G1 465-473 (2000).
2. LEONELLI, C., MANFREDINI, T., PAGANELLI, M., PELLACANI G.C., AMORÓS J.L., NAVARRO J.E.E. ve ORTS M.J., *Li₂O-SiO₂-Al₂O₃. Me₂O glass-ceramic systems for tile glaze applications*, J. Am. Ceram. Soc., **74**, 983-987 (1991).
3. FERRARI, A.M., BARBIERI, L., LEONELLI, C., MANFREDINI, T., SILIGARDI, C. ve CORRADI, A.B., *Feasibility of using cordierite glass-ceramics as tile glazes*, J.Am.Ceram.Soc., **80**,1757-1766 (1997).
4. VOGEL, W. ve HOLAND, W., *Nucleation and crystallisation kinetics of an MgO- Al₂O₃-SiO₂ base glass with various dopants*, Adv.Ceram., **4**, Nuclation and Crystallization in Glasses, (Ed: SIMMONS, J.H., UHLMANN, D.R. ve BEALL, G.H., Am.Ceram.Soc.,Columbus, OH, 125-145 (1982).
5. FISCHER, P., *The Tile Surface-Unexplored Areas*, Tile&Brick Int., **11**, 25-29 (1995).
6. DÍAS, L.L., QUINTEIRO, E. ve BOSCHI, A.O., *Effect of the precense of crystals on glaze wear resistance*, Qualicer VI World Congress on Ceramic Tile Quality, **I**, P.G1 17-25 (2000).
7. JOVANÍ, M.A., CARCELLER, J.V., NEBOT, A.S.A., NÚÑEZ, I., SÁNCHEZ-MUÑOZ, L., GUAITA, J., CORDONCILLO, E. ve CARDA, J.B., *Development of hybrid glazes from frits and gels, adapted to single-fire stoneware and porcelain tile cycles* Qualicer VI World Congress on Ceramic Tile Quality, **II**, P.G1-199-211 (2000).

8. SCHEIDLER, H. ve RODEK, E., *Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glass-Ceramics*, Ceramic Bulletin, **68**, 11, 1926-1930 (1989).
9. BALDI, G., GENERALI, E., LEONELLI, C., MANFREDINI, T., PELLACANI, G.C. ve SILIGARDI, C., *Effects of nucleating agents on diopside crystallization in new glass-ceramics for tile-glaze application*, Journal of Materials Science, **30**, 3251-3255 (1995).