



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BİYOMÜHENDİSLİK VE MALZEME BİLİMİ MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

CAMSI YAPIDAKİ PORSELEN KARO SIRLARINA GRANÜLE

FRİT KATKILARININ ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KERİME SARI

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi EMİN YAKAR

ÇANAKKALE – 2022



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

BİYOMÜHENDİSLİK VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**CAMSI YAPIDAKİ PORSELEN KARO SIRLARINA GRANÜLE FRİT
KATKILARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KERİME SARI

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi EMİN YAKAR

ÇANAKKALE – 2022



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Kerime SARI tarafından Dr. Emin YAKAR yönetiminde hazırlanan ve **31/08/2022** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Camsı Yapıdaki Porselen Karo Sırlarına Granüle Frit Katkılarının Araştırılması**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Dr.Öğr. Üyesi Emin YAKAR

(Danışman)

Doç. Dr. Volkan ESKİZEYBEK

Doç. Dr. Yaser AÇIKBAŞ

Tez No :10493085

Tez Savunma Tarihi : 31/08/2022

Doç. Dr. Yener PAZARCIK

Enstitü Müdürü

16/09/2022

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Kerime SARI

19/08/2022

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımda hiç bir zaman desteğini ve emeğini esirgemeyen danışmanım Dr.Emin Yakar'a en içten teőekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım esnasında çalışmakta olduğum Kale Seramik A.Ő. tüm çalışanlarına ve Kale Seramik Arge Merkezi'ndeki yöneticilerim ve çalışma arkadaşlarıma teőekkürü bir borç bilirim.

Bilgisi, tecrübesi, sevgisi, anlayışı ve bana olan inancıyla hep yanımda olan, destek veren yol arkadaşım, sevgili eşim Dr. Hasan Sarı'ya ve biricik kızım Beril Sarı'ya sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

ÖZET

CAMSI YAPIDAKİ PORSELEN KARO SIRLARINA GRANÜLE FRİT KATKILARININ ARAŞTIRILMASI

Kerime SARI

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emin Yakar

19/08/2022,51

Son 10 yılda karo üretim teknolojilerinin hızla gelişmesi sebebi ile porselen karo üretimleri ülkemizde ve dünyada paralel şekilde artmıştır. Çünkü artık gelişen teknoloji ile birlikte daha büyük ebatlı ve daha gerçekçi yüzey desenlerine sahip ürünler, yüzeyleri de parlatılarak al benisi yüksek şekilde üretilebilmektedir.

Yüksek parlaklığa sahip bu karolarda ana problem parlatma prosesinden sonra açığa çıkan porlardır. Porlar lekelenme direncinin düşmesine sebep olduğu gibi özellikle orta/koyu renkli karolarda büyük çaplı porların içine dolan nano wax ile de estetik kaygılara yol açmaktadır. Waxlar beyaz silika taneciklerinden oluşmaktadır ve orta/koyu renkli karo yüzeylerinde beyaz küçük noktacıklar ile estetik görüntüyü olumsuz etkilemektedir.

Bu çalışmada amaç bahsi geçen transparan sır kompozisyonuna granüle frit katkısı yapılarak por kontrolü için optimum kompozisyonu yakalamaktır. Bu amaçla standart bir porselen karo sıırı baz alınıp, içerisine aşamalı olarak granüle fritler katkılanmış ve yüzey-por ilişkisi incelenmiştir. Çalışma 3 aşamada gerçekleştirilmiş olup; ilk aşamada farklı granüle fritler, ikinci aşamada farklı tane boyutlarında granüle frit, üçüncü ve son aşamada ise farklı oranlarda granüle frit katkılarının yüzeye etkisi ele alınmıştır.

Granüle frit katkılarının camsi faz oranını artırdığı tespit edilmiştir. Birinci aşamada baz sıra katkılanan A, B ve C fritleri arasından B granüle friti sıırın sinterleme sıcaklığını artırmıştır. Artan sinterleme sıcaklığı sinterlenme aralığını genişletmiştir. Por boyutları B friti ile 30 mikron ortalamaya indirgenmiş ve tabana yakın konumlanmıştır. İkinci aşamada 100-120 mikron boyutlarında granüle frit katkısının daha büyük tane boyuta sahip fritlere

göre daha fazla camsı faz oluşturduğu tespit edilmiştir. Son aşamada ise optimum seviyenin ortalama %20lerde olduğu bu seviyenin üzerine çıkıldığında yüzeyde değişim yaratmadığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Porselen Karo, Yüksek Transparanlık, Lappato, Granüle Frit, Por, Lekelenme



ABSTRACT

INVESTIGATION OF GRANULATED FRIT ADDITIVES TO GLASSY GLAZE COMPOZITIONS FOR PORCELAIN TILES

Kerime SARI

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Bioengineering and Materials Engineering

(Advisor: Dr. Emin Yakar)

19/08/2022, 51

Due to the rapid development of tile production technologies in the last 10 years, porcelain tile production has increased in parallel in our country and in the world. Because, with the developing technology, products with larger sizes and more realistic surface patterns can be produced with high gloss by polishing their surfaces.

The main problem of high gloss tiles is the pores exposed after the polishing process. Pores cause a decrease in staining resistance, as well as aesthetic concerns with nano wax, which is filled into large pores, especially in medium/dark colored tiles. Waxes consist of white silica particles and negatively affect the aesthetic appearance with small white dots on medium/dark colored tile surfaces.

The aim of this study is to achieve the optimum composition for pore control by adding granulated frit to the aforementioned transparent glaze composition. For this purpose, based on a standard porcelain tile glaze, granulated frits were added into it gradually and the surface-pore relationship was investigated. The study was carried out in 3 stages; in the first stage, different granulated frits, in the second stage granulated frit in different grain sizes, and in final stage, the effect of granulated frit additives at different rates on the surface are discussed.

It was determined that granulated frit additives increased the glassy phase ratio. Among the frits A, B and C, which were doped in the first stage, the granulated frit B increased the sintering temperature of the glaze. Increasing sintering temperature widened the sintering range. The pore sizes were reduced to 30 micron average with frit B and positioned close to the bottom. In the second stage, it was determined that 100-120 micron granulated frit additives formed more glassy phase than frits with larger grain size. In the last stage, it has been determined that the optimum level is around 20% on average, and when it is exceeded this level, it does not cause any change in the surface.

Keywords: Porcelain Tile, High Transparency, Lappato, Granulated Frit, Pore, Staining



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xi
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Seramik.....	1
1.1.1. Seramiklerin Sınıflandırılması	1
İleri Seramikler.....	1
Geleneksel Seramikler.....	2
1.2. Seramik Sektörü	2
1.2.1. Türkiye’de Seramik Sektörü.....	2
1.2.2. Dünyada Seramik Sektörü.....	4
1.3. Seramik Kaplama Malzemeleri.....	4
1.3.1. Porselen Karolar.....	5
Porselen Karo Üretim Aşamaları.....	7
1.4. Cam Seramik Sistemleri.....	8
1.5 Sır.....	9
1.5.1. Sırlık Hammaddeler.....	10
Kuars.....	10
Feldspatlar.....	11
Kil ve Kaolenler.....	12
Wollastonit.....	13

Talk.....	13
Çinko Oksit.....	13
Bor Oksit.....	14
Çeşitli Oksitler.....	14
Zirkon.....	14
Frit.....	14

İKİNCİ BÖLÜM

KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Önceki Çalışmalar.....	17
-----------------------------	----

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL YÖNTEM

3.1. Deney Tasarımı.....	21
3.2. Numune Hazırlama.....	21
3.3. Analizler.....	22
3.3.1. Mikroyapı Analizleri.....	24
3.3.2. Mineralojik Analizler.....	24
3.3.3. Tane Boyut Dağılım Analizleri.....	25
3.3.4. Isı Mikroskobu Analizleri.....	25
3.3.5. Yüzey Analizleri.....	26

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Ana Girdilerin Analizleri.....	27
4.2. Birinci Aşama: Farklı Granüle Fritlerin Sır Bazına Etkileri.....	29
4.3. İkinci Aşama: Farklı Tane Boyutlarındaki Granüle Fritin Sır Bazına Etkileri...	35
4.4. Üçüncü Aşama: Farklı Oranlarda Granüle Fritin Sır Bazına Etkileri.....	41

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1. Farklı Granüle Fritlerin Sır Bazına Etkileri	46
---	----

5.2. Farklı Tane Boyutlarındaki Granüle Fritlerin Sır Bazına Etkileri.....	47
5.3. Farklı Oranlarda Granüle Fritlerin Sır Bazına Etkileri.....	48
KAYNAKÇA	49
ÖZGEÇMİŞ	I



SİMGELER VE KISALTMALAR

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
T.C.	Türkiye Cumhuriyeti
TSF	Türkiye Seramik Federasyonu
TS	Türk Standartları
SKM	Seramik Kaplama Malzemeleri
STD	Standart
Vb.	Ve benzeri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Ray Difrakrometre
XRF	X-Ray Spektrometre
KK	Kızdırma Kaybı
SiO ₂	Silisyum di Oksit
Al ₂ O ₃	Alüminyum Oksit
TiO ₂	Titanyum di Oksit
Fe ₂ O ₃	Demir Oksit
CaO	Kalsiyum Oksit
MgO	Magnezyum Oksit
Na ₂ O	Sodyum di Oksit
K ₂ O	Potasyum di Oksit
ZnO	Çinko Oksit
B ₂ O ₃	Bor Oksit
BaO	Baryum Oksit
Mm	Milimetre
nm	Nanometre
Cm	Santimetre
Mic.	Mikron
ml	Mililitre
µm	Mikronmetre
%	Yüzde Oranı
°C	Derece Celcius
<	Küçüktür

~	Yaklaşık
D ₉₀	%90 Elek Altı Tane Boyutu
D ₅₀	%50 Elek Altı Tane Boyutu



TABLULAR DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	Porselen karo üretim aşamaları	7
Tablo 2	Sır üretim akış şeması	10
Tablo 3	Frit üretim akış şeması	16
Tablo 4	Numune hazırlama adımları	24
Tablo 5	Baz sır ve granüle fritlerin kimyasal analiz sonuçları	27
Tablo 6	Farklı granüle frit katkılı sır kompozisyonları	30
Tablo 7	Granüle frit katkılı sırların kimyasal analizleri	30
Tablo 8	Granüle frit katkılı sırların XRD faz analizleri	31
Tablo 9	Farklı boyutlardaki granüle fritlerin tane boyut dağılımları	36
Tablo 10	Farklı tane boyutlarında granüle frit katkılı sır kompozisyonları	37
Tablo 11	Farklı tane boyutlarında granüle frit katkılı sırların kimyasal analizleri	37
Tablo 12	Farklı tane boyutlarında granüle frit katkılı sırların XRD faz analizleri	38
Tablo 13	Farklı oranlarda granüle frit katkılı sır kompozisyonları	41
Tablo 14	Farklı oranlarda granüle frit katkılı sırların kimyasal analizleri	42
Tablo 15	Farklı oranlarda granüle frit katkılı sırların faz analizleri	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Seramik kaplama malzemeleri tesislerinin bölgelere göre dağılımı	3
Şekil 2	Seramik sektörü net katma değer miktarı	3
Şekil 3	Tezgah üstü blungerda karışımın hazırlanması	22
Şekil 4	Piknometre ile sıra yoğunluğunun ölçümü	22
Şekil 5	Fordcup ile sıra akışının ölçümü	23
Şekil 6	Sırların ragle ile karo yüzeyine uygulanması	23
Şekil 7	A /T9 granüle friti tane boyut dağılımı	28
Şekil 8	B /T9 granüle friti tane boyut dağılımı	28
Şekil 9	C /T9 granüle friti tane boyut dağılımı	28
Şekil 10	A,B ve C/ T9 fritlerinin ısı mikroskop sonuçları	29
Şekil 11	Farklı granüle frit katkılı sırların ısı mikroskop sonuçları	31
Şekil 12	A/T9-20 sırların yüzeyden SEM görüntüsü	32
Şekil 13	B/T9-20 sırların yüzeyden SEM görüntüsü	32
Şekil 14	C/T9-20 sırların yüzeyden SEM görüntüsü	32
Şekil 15	Baz sıra yüzeyden SEM görüntüsü	32
Şekil 16	A/T9-20 sırların kesitten SEM görüntüsü	33
Şekil 17	B/ T9-20 sırların kesitten SEM görüntüsü	34
Şekil 18	C/ T9-20 sırların kesitten SEM görüntüsü	34
Şekil 19	Baz sıra kesitten SEM görüntüsü	35
Şekil 20	B /T2 granüle friti tane boyut dağılımı	35
Şekil 21	B /T8 granüle friti tane boyut dağılımı	36
Şekil 22	Farklı tane boyutlarında granüle frit katkılı sırların ısı mikroskopu sonuçları	38

Şekil 23	B/T9-20 yüzeyden SEM görüntüsü	39
Şekil 24	B/T2-20 yüzeyden SEM görüntüsü	39
Şekil 25	B/T8-20 yüzeyden SEM görüntüsü	39
Şekil 26	Baz sırt yüzeyden SEM görüntüsü	39
Şekil 27	B/T2-20 kesit SEM görüntüsü	40
Şekil 28	B/T8-20 kesit SEM görüntüsü	40
Şekil 29	Farklı oranlarda granüle frit katkılı sırların ısı mikroskobu sonuçları	42
Şekil 30	B/T9-10 yüzeyden SEM görüntüsü	43
Şekil 31	B/T9-30 yüzeyden SEM görüntüsü	43
Şekil 32	B/T9-20 yüzeyden SEM görüntüsü	43
Şekil 33	Baz sırt yüzeyden SEM görüntüsü	43
Şekil 34	B/T9-10 kesitten SEM görüntüsü	44
Şekil 35	B/T9-30 kesitten SEM görüntüsü	44

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. Seramik

Toprak, kil ya da pişirilmiş malzeme anlamındaki latince “keramikos/keramos”tan günümüzde kullandığımız seramik sözcüğü türemiştir. Bazı sözlüklerde boynuz biçiminde bir tür vazoya eski yunancada “keramos” yani boynuz dendiği ve buradan kelimenin türediği belirtilmektedir. Almanca’da "keramik ” İngilizce’de “ceramic” , Fransızca’da“ceramique” olarak söylenen bu kelime Türkçemize “seramik”olarak geçmiştir.

Seramikler, en basit şekilde bir veya birden fazla metalin, metal olmayan elementler ile birleşmesi ve sinterlenmesi sonucu oluşan inorganik bileşikler olarak tanımlanabilir. kendine has özellikleri olan mukavemetli yapılardır. Seramikler genellikle farklı bileşimlerde kristal ve cam yapılı fazlar ile bir miktar gözenek (porozite) içermektedir.

1.1.1. Seramiklerin Sınıflandırılması

Seramikler yapıları ve kullanım alanlarına göre farklı şekilde gruplandırılabilirler. Kullanım açısından en genel anlamda iki temel gruba ayrılırlar;

İleri Seramikler

Mühendislik seramikleri veya ileri seramikler olarak adlandırılan seramiklerdir. Bu seramikler oksitler, karbürler ve nitrürlerden oluşmaktadır. İleri seramikler çok yüksek sıcaklıklara dayanım gibi üstün özelliklerinden ötürü uzay endüstrisi ve uçak sanayinde ciddi miktarda kullanıma sahiptirler.

Geleneksel Seramikler

Kil içeriği % 20'den fazla olan ürünler için geleneksel seramik terimi kullanılır. Temel olarak kil, kaolen ve feldispat gibi minerallerin yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile elde edilirler. Seramik ürününü oluşturan hammaddeler ise birbirlerinden plastik ve plastik olmayan hammaddeler olarak ayrılırlar. Plastik olmayan hammaddeler çeşitli öğütme işlemlerine tabi tutulduktan sonra kullanıma hazır hale gelirler.

Tuğla, seramik kaplama malzemeleri, porselen sofraya eşyası, sağlık gereçleri, çanak-çömlek, refrakterler, çimento, kiremit, camlar, elektrik yalıtım malzemeleri gibi malzemeler geleneksel seramiklere örnektir. Üç temel bileşen içerirler ve bunlar; kil (kaolen: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), silika (saf kum, SiO_2) ve feldispat (K_2O ya da $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$). Yani içeriklerinde çeşitli silikatlar, alüminatlar ve ek olarak bir miktar metal oksitler bulunur.

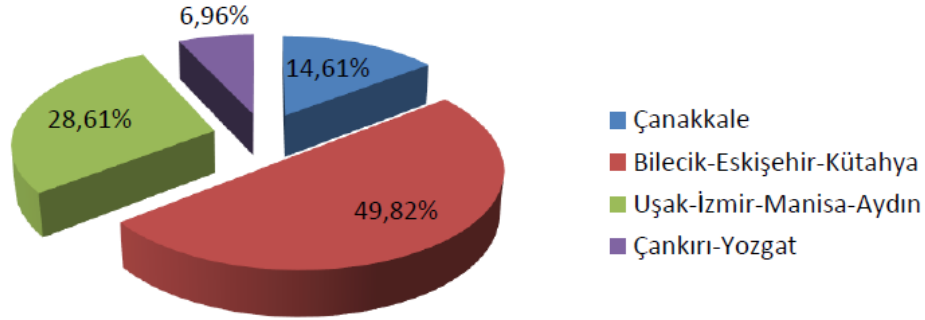
1.2. Seramik Sektörü

Seramik sektörü, dünyada en eski sektörlerden biridir. Ancak sektör, her geçen yıl ürünlerini geliştirmekte ve ürünlerinin çeşitliliğini artırmaktadır. Türkiye'de de en eski sektörlerden biri olmakla birlikte hızla ilerleyen ve gelişen de bir sektördür.

1.2.1. Türkiye'de Seramik Sektörü

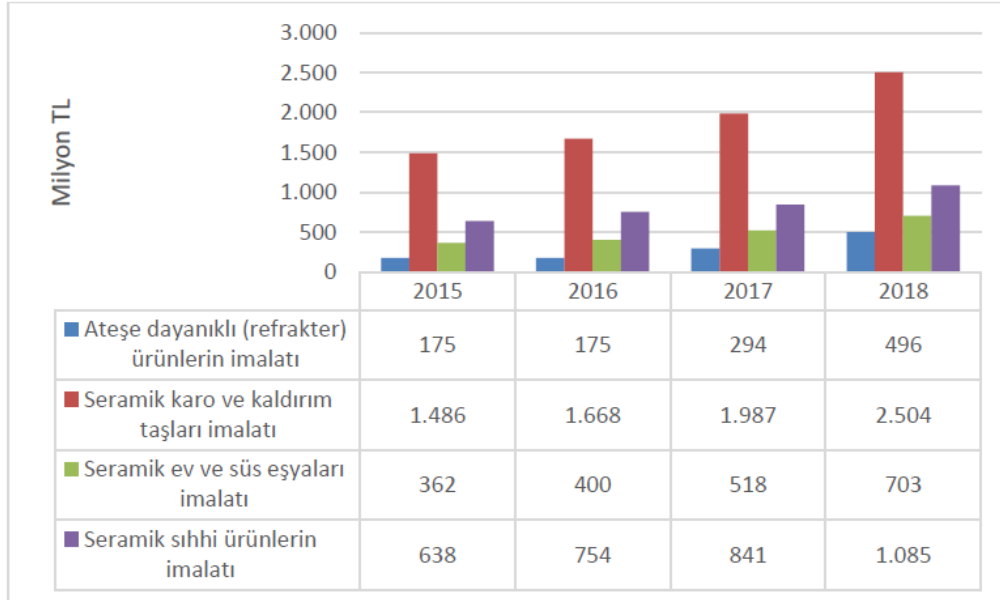
Seramik sektörü; sanayi katma değeri açısından ülkemizin önde gelen sektörlerinden biridir. Seramik sektörünün, ihracatta yerli kaynakları en çok kullanan ve ithal ürünlere bağımlılığı en az olan sektörlerden biri olarak, Türk ekonomisine katkısı oldukça önemlidir.

Türk Seramik Sektörü, ülkemizin en önemli endüstrileri arasındadır çünkü yaklaşık olarak 1 milyar ABD dolarının üzerinde ihracata ve 2 milyar ABD dolarlık işlem hacmine sahiptir. Seramik sektörü Türkiye ekonomisinde; 40 bin doğrudan, 330 bin dolaylı istihdam sağlamaktadır (T.C.Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı,2020).



Şekil 1. Seramik kaplama malzemeleri tesislerinin bölgelere göre dağılımı (TSF, 2013)

1950’li yıllarda sanayi anlamında üretim gerçekleştirmeye başlayan Türk Seramik Sektörü, 1980’li yıllardan itibaren gelişimini hızlandırmıştır. Seramik karolar sektörün lokomotif ürün grubudur. Türkiye sahip olduğu 431.600.000 m2 kurulu kapasite ile seramik kaplama malzemeleri (SKM) üretiminde Avrupa’nın 3. ve dünyanın 9. büyük üreticisi ve aynı zamanda Avrupa’nın 3. ve dünyanın 6. büyük seramik karo ihracatçısı konumundadır.



Şekil 2. Seramik sektörü net katma değer miktarı (T.C.Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, 2020).

1.2.2. Dünyada Seramik Sektörü

Dünya seramik kaplama malzemeleri üretim miktarı 2018 yılında 13,1 milyar metrekare olarak hesaplanmıştır. Dünya seramik kaplama malzemeleri tüketim miktarı ise yine aynı yıl 12,82 milyar metrekare olarak hesaplanmıştır. Bu verilere dayanarak diyebiliriz ki her ne kadar pazarda 2018-2019 yıllarında bir miktar küçülme yaşansa da yine de büyük bir sektördür.

Seramik kaplama malzemelerinde en büyük üreticiler 2018 yılı itibariyle Çin, Hindistan, Brezilya, Vietnam ve İspanya iken Endonezya ve İran Türkiye'yi geçerek 7. ve 8. sıralara yükselmişlerdir. Türkiye 2018 yılı itibariyle üretimde dokuzuncu sırada yer alırken, onuncu sıradaki Mısır üretim kapasitesini artırmaya devam etmektedir (T.C.Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı,2020).

1.3. Seramik Kaplama Malzemeleri

Seramik kaplama malzemeleri inorganik hammaddelerin (kil, kaolen, feldispat, mermer, kuvars vb.) belirlenen oranlarda karıştırılması, öğütülmesi ve plaka halinde şekillendirilmesi aşamalarından sonra sonra sırlı / sırsız, desenli / desensiz olarak pişirilmesi ve akabinde sertleştirilmesi ile elde edilir (Baş 1999). Seramik kaplama malzemeler, iç ve dış cephelerde yer ve duvar kaplamasında kullanılmakla birlikte son yıllarda tezgah ve masa gibi farklı yüzeylerde de kaplama malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu malzemeler standartlarda esasen su emme ve porozite değerlerine göre sınıflandırılmış olsa da sektörde kullanım yeri ve amacına göre yer karosu, duvar karosu ve porselen karo olarak adlandırılmaktadır.

Killer mineral yapılarına ve kimyasal bileşimlerine göre farklı şekillerde sınıflandırılırlar. Killi hammaddeler ise içerdikleri mineralin yapısı ve tane boyut dağılımına göre değişken plastikliklere sahiptirler. Porselen karoların üretiminde kullanılan killer genellikle illitik ve kaolinitik killerdir. Kaolinit bir alüminyum hidrosilikattır ve alkali feldispatların bozunması ile meydana gelir. Kaolinit genellikle temiz bir malzemedir

içerisinde organik ve yabancı maddeler bulunmaz (Anonim, 2011). İllitik killer ise genellikle potasyumca zengin ortamlarda oluşurlar. Porselen karo pişirim sürecinde müllit ve camsı faz yapılarının oluşumunda killer önemli bir rol oynar (Junior, 2010).

Feldispat, talk ve pegmatitler porselen karo pişirim sürecinde ergitici rolü üstlenirler. Kuvars ve kuvarsitler ise yapısal fonksiyona sahiptirler. Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi renklendirici oksitlerin miktarının ise istenilen ana bünye renginin korunması için belirli ve düşük bir oranda olmasına dikkat edilir (SACMİ, 2002).

Seramik karo üretiminde son yıllarda yapılan çalışmalar genellikle artan ve maliyetler arasında önemli bir kaleme sahip olan enerji maliyetlerini düşürmeye ve enerji tasarrufu sağlamaya, daha ekonomik maliyetli hammadeler kullanmaya, pişirim sürelerini ve sayılarını kısaltmaya, üretim hatalarını minimuma düşürmeye yöneliktir (Öztürk 2012). Seramik karo üretiminde hammaddelere, sahip olunan donanım ve kullanılan teknolojiye göre sürece etki eden bir çok parametre bulunmaktadır. Ortaya çıkarılan ürünün minimum maliyet ve maksimum kalite ile üretilebilmesi her adımda uygun çalışmalar yapılması ile olanaklı olmalıdır (Eren 2006).

1.3.1. Porselen Karolar

Porselen karolar 1980 yılı ortalarında ortaya çıkmıştır ve seramik karo pazarında her geçen gün mekanik özelliklerinin üstünlüğü sayesinde önemini artırmaktadır.

Diğer seramik ürünlere göre porselen karo üretimi son on yılda daha fazla artmıştır. Karo piyasasında teknik özellikleri ve estetik görünüm açısından porselen karo önemli bir yer kazanmıştır. Porselen karolar; çok iyi aşınma direnci, kimyasallara karşı direnç, çok düşük su emme değerleri gibi bir çok özelliğe bir arada sahiptir (Kocabaş 2007). Porselen karolara yönelik arz ve talebin son yıllarda dünyada ve Türkiye’de artmasına yukarıda belirtilen teknik ve estetik özellikleri ve aynı zamanda üretimlerinde geliştirilen yeni teknolojilerde büyük katkı sağlamıştır (Tarhan 2010; Savorani, 2002). Pişirme sürelerinin düşürülmesine yönelik yeni geliştirilen kompozisyonların, rulolu fırınların ve yeni nesil

preslerin geliştirilmesi, sırlama ve dekor teknik ve teknolojilerinin digital teknolojilere evrilmesi ile porselen karoların teknolojik karakteristiklerinde hızlı gelişmeyi sağlamıştır.

Porselen karolar; kil, felspat ve kuvars gibi malzemer ile geliştirilen kompozisyonların yüksek derecelerde ergimesi ve vitrifikasyon göstermesiyle yüksek oranda cam ($> \% 40$) içeriği ve aynı zamanda çok düşük porozite ($< \% 0,5$) oranına sahip, başka bir ifadeyle, yüksek vitrifikasyonlu seramik malzemeler olarak adlandırılır. Porselen karo bünyelerinde temel faz camsı faz ve iğnemsî yapıdaki müllit kristalleri ile birlikte kuvars ve şekilleri düzensiz porlardır (Tenorio, 2004; Sanchez, 2006, Dondi, 2004; Dondi,2009). Porselen karo bünye kompozisyonları genellikle $\% 30-40$ kil, $\% 40-50$ ergiticiler ve $\% 10-15$ seviyelerinde kuvars içerecek şekilde tasarlanmaktadır (Zanelli, 2003).

Porselen karolar genel olarak 1 saatten daha az bir sürede tek pişirim olacak şekilde maksimum tepe sıcaklığı ~ 1250 °C (bekleme süresi: 5-10 dakika)'den ani soğutma ile üretilirler. Öncelikle ürünlerden beklenen ana özellik çok düşük su emmedir (TS EN 14411'e göre $< 0,5$). Endüstriyel pişirim sürecinde porozite tamamen uzaklaştırılmaz ve $\sim \% 2-8$ aralığındadır. Bünyede kalan ve porselen karoların gelişmesini kısıtlayan ana parametre; bünye içerisinde hapsolan $< 10\mu\text{m}$ boyutlarında küresel, gaz dolu, küçük porlar ile $50\mu\text{m}$ ye kadar olan ve küçük porların birleşmesi ile oluşmuş kaba porlardır. Söz konusu bu bünye içi porlar porselen karoların gelişmesini sınırlandıran ana faktördür diyebiliriz (Tenorio, 2004; Sanchez, 2006, Dondi, 2004; Dondi,2009).

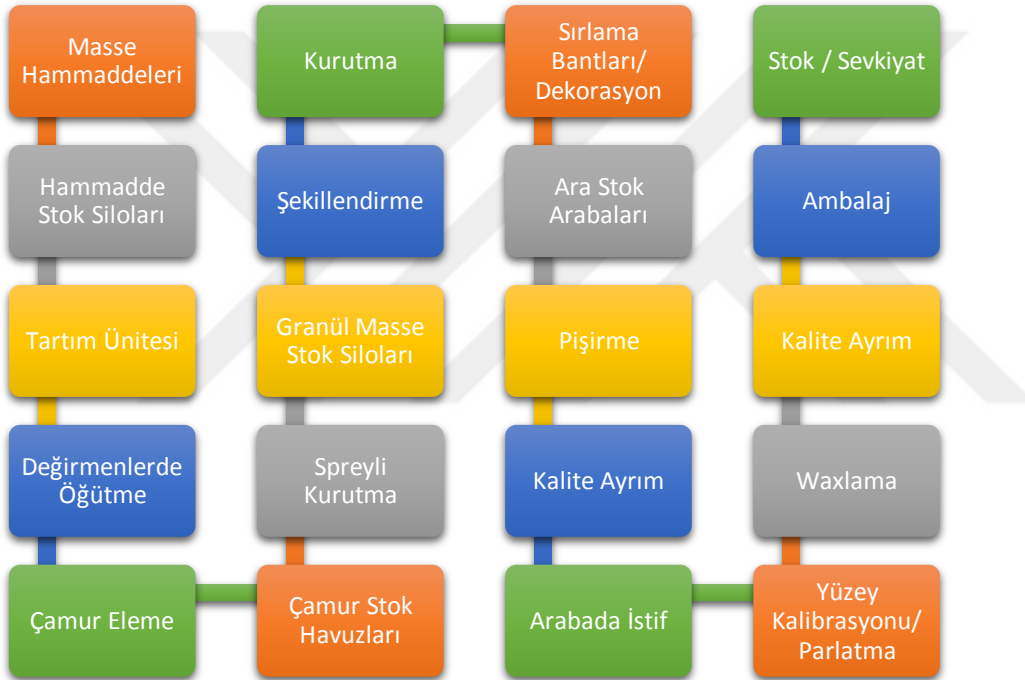
Teknik özellikleri epey gelişmiş olan porselen karoların estetik özelliklerini de geliştirmek için son yıllarda yapılan çalışmalar ve teknolojik gelişmeler akabinde porselen karolara yönelik estetik beklentiler de bir hayli artmıştır (Tamsü, 2010). Yüzey porlarının ve bünye hatalarının minimuma indirilmesi ve çok daha fazla estetik dizayn ve müşteri/pazara yönelik farklı tasarımlara olanak verebilmesi adına sırlı porselen karoların üretimi oldukça fazladır.

Porselen Karo Üretim Aşamaları

Porselen karoların üretiminde hızlı pişirime uygun hammaddeler tercih edilmektedir. Kompozisyon genellikle üçlü faz diyagramına göre yaklaşık % 30–40 kil, %10–15 kaolen ve %45–55 aralıklarında feldspat ve içerir. Poselen karo üretim aşamaları sahip olunan teknoloji ve altyapıya göre farklılıklar gösterse de genel olarak üretim aşamaları aşağıdaki gibidir.

Tablo 1

Porselen karo üretim aşamaları



Son yıllarda yeni üretim teknolojilerinin geliştirilmesi, maliyetlerin düşürülmesi, farklı muadil hammaddelerin kullanılabilmesi için yapılan çalışmalar ve özellikle sırlama ile dekor atma aşamalarındaki gelişmeler seramik karolar arasında porselen karoları bir adım daha öne çıkararak pazarını genişletmiştir. Bu sebeple üretilen ürünün talep edilen standartlarda ve kalitede olabilmesi üretim aşamalarına oldukça bağlıdır (Öztürk, 2012).

1.4. Cam Seramik Sistemleri

Seramik karo sırlarında cam seramik malzemelerin kullanılabilmesi çok büyük bir potansiyele sahiptir. Çünkü cam seramik sırları mekanik streslere karşı çok iyi direnç gösteren ve minimum hata içeren bir tabaka oluşturmak suretiyle pişirim esnasında istenilen teknik özellikleri oluştururlar. Sahip oldukları bu karakteristik özellikler de onları sır üretiminde kullanıma çok uygun kılar (Quinterro, 2002).

Karo sırlarında cam-seramik kullanımı uzun bir geçmişe sahip değildir. Ancak faz gelişimleri, camın kısmi kristalleştirilmesi (cam devitrifikasyonu) ve sinterleme aşamaları esnasında oluşan kimyasal reaksiyonlar ile ilgili tecrübe ve bilgi birikimi ile karo üretimlerinde cam seramik sistemleri doğru ve verimli bir biçimde kullanılabilir (Leonelli, 2002).

Karo sır kompozisyonlarının tasarımının cam seramik sistemleri üzerine kurulabilmesi için; frit yapımında firit dökümüne elverişli düşük eriyik viskozitesi, soğutma esnasında çekirdek ve kristal büyüme prosesleri, kararlı son kristalin fazlar, kristalin fazların artık camsı faz içerisinde homojen bir şekilde dağılması, kristalin tane sınırında porozite oluşmaması, bünye ile uyumlu doğru ısıl genişleme katsayısına ve yüzey gerilimine sahip olması gibi pek çok özelliğin hasas bir şekilde hesap edilmesi gereklidir (Leonelli, 2002).

Ek olarak cam seramik sistemlerinde; kristalizasyonla birlikte, oluşabilecek poroziteyi önleyerek sıkı bir tabaka elde edilebilmesi için sır yoğunlaşması da olmalıdır. Hızlı pişirim süreçlerinde yoğunlaşma ve kristalizasyon aynı sıcaklık aralıklarında gerçekleşmektedir. Poselen karo gibi hızlı pişirim süreçlerinde cam seramik sırları üretmek için kristalizasyon başlamadan cam katmanın yoğunlaşma süreci tamamlanmalıdır. Fakat idealdeki bu durum her zaman istenildiği gibi gerçekleşmemektedir. Çünkü kristalizasyon sinterleme prosesinden hemen önce veya eş zamanlı olarak meydana gelebilmektedir. Bu sebeple frit kompozisyonunun tasarım ve seçimi uygun miktarda kristal oluşumu sağlayacak ve istenilen zaman aralığında sinterlenecek cam seramik sırlar için bir hayli önemlidir. Aynı

zamanda , sinterleme sırasında oluşan reaksiyon gazlarının çıkmasına olanak sağlamak için ideal açık poroziteyi korumak gereklidir. Sırın olgunlaşma zamanı; son kompozisyon; termal genleşme katsayısı ve bünye üzerindeki reaksiyon kabiliyeti gibi birçok farklı parametreyle de ilişkilidir (Rasteiro, 2006).

1.5. Sır

Yer ve duvar seramikleri iki komponentten oluşan malzemelerdir: birinci tabaka destek için bünye ki bu genelde porselen bünyedir, ikincisi ise camlaşmış tabaka olan sırdır ki bu da yüzeyi kaplar, korur, dekorasyona fayda sağlar, kimyasallara karşı dayanımı geliştirir vs. Ayrıca malzemenin mekanik dayanımı sırın bazı belirli özelliklerine bağlıdır.

Sır; fritler (camlaştırılmış çeşitli oksitler) ve inorganik ilaveler ile hazırlanan kompozisyonun bünye üzerine çeşitli yöntemlerle uygulanması sonrasında, pişirildiğinde 0.15–1.00 mm kalınlığında ince bir katman oluşturarak bünyeyi kaplayan camsı veya kısmen camsı, sıvılara ve gazlara karşı dirençli, kimyasal olarak kararlı, aşınma ve çizilmeye karşı dayanıklı ve de mekanik olarak güçlü; yüzeyin daha estetik ve dekoratif olmasını sağlayan ; yüzey temizliğini kolaylaştıran çok amaçlı bir malzemedir (Leonelli, 2002).

Sırlı yüzey kolay temizlenebilen bir yüzey olarak bilinir ancak uygulanması esnasında yüzeyde düşük parlaklık, oyuk (küçük çukurlar), temizlenebilirliğin azalması gibi pek çok hata yüzey pürüzlülüğünün artması ve kapalı porların açılması sebebiyle meydana gelebilir.

Sır süspansiyonu hammaddelerinin tane boyutu dağılımındaki değişiklikler reolojik davranışını etkiler (Stenger, 2003). Bu da sır uygulama başarısını ve dolayısıyla sır uygulanan tabakanın özelliklerini belirler (Amoros, 2010). kompozisyonuna bağlı olarak sır katmanı; şeffaf, opak, mat veya parlak özellikte olabilir. Seramik bünyenin ve renginin görünmesinin istenmediği durumlarda tamamen kaplanması için opak ve mat sır

kompozisyonları, bünye veya varsa alta uygulanan desenin görülmesi istenen durumlarda ise şeffaf sır veya yarı opak sır kompozisyonları seçilir.

Transparan ve yüksek parlaklığa sahip sırlar neredeyse tamamen homojen cam faza sahipken, kristal partiküllerin miktarı geleneksel mat sırlarda %20 ye kadar olmaktadır. Genelde sırlar frit, kaolen ve pigment gibi farklı malzemelerden üretilir.

Sır üretim akış şeması genel olarak aşağıdaki gibidir;

Tablo 2

Sır üretim akış şeması



1.5.1. Sırlık Hammaddeler

Kuvars

Kuvars ana cam yapıcı oksittir ve bu sebeple genel olarak sır kompozisyonlarında yüksek oranlarda kullanılır. Yüksek silika içeriğine sahip bir cam HF dışındaki asitlere karşı oldukça dirençlidir ve yüksek ergime noktasına sahiptir.

SiO₂ kaynağı olarak kullanılan ana hammaddelerden biridir kuvars. Ergimesi yavaştır ve bu sebeple bazı sırlarda kullanımı sınırlıdır. Fakat tane boyutu düşürüldüğünde ergimesi kolaylaşmaktadır. Bu sebeple endüstride genellikle 45 ve 75 mikron altı kuvars kullanılmaktadır. α-Kuvars ve β-Kuvars dönüşümü 573 C° de gerçekleşir bu dönüşüm sırasında Si-O-Si bağları uzayarak paketlenmeyi düşürür ve yüksek miktarda genleşmeye sebebiyet verir. Fakat camsı faz içinde çözünerek de yapının sıkışmasını sağlar ve termal genleşmeyi düşürür (Kartal, 1998; Worrall, 1982).

Feldspatlar

Feldspatik hammaddeler tek başına cam oluşturabilecek kimyasal bileşime sahip tectosilikat mineral gruplarıdır. Feldspatlar alkali ve plajiyoklaz feldspatlar olmak üzere iki temel grupta ele alınabilir. Albit yani sodyum feldspat (Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂) ile ortoklaz ve mikroklin yani potasyum feldspat (K₂O.Al₂O₃.6SiO₂) birbiri içerisinde çözünürlüğe sahiptir ve her ikisi de alkali feldspatlar grubunda yer alır. Aynı zamanda albit plajiyoklaz feldspat grubunda da yer alır. Genellikle doğada her feldspat içeriğinde diğer bir feldspattan bir miktar bulunur. Kendi mineralleri haricinde bir miktar mika, kuvars ve demir de bulundurabilirler (Worrall, 1982).

Sır üretim prosesleri aşamalarında uzun öğütme sürelerinde taneler inceldikçe çözünebilir alkaliler suya geçerler. Bu durumda sırnın reolojisi açısından feldspatlar oldukça önem kazanmaktadır. Ek olarak beklendiği üzere sırnın saklanma süre ve koşulları da reolojisini etkilemektedir. Feldspatların net bir ergime noktaları bulunmamakla birlikte yaklaşık 1140-1280 °C aralıklarında yumuşarlar. Dolayısıyla kaolen, kil, gibi alümina silikatların yumuşama noktasını düşürücü etkiye sahiptirler. Feldspatlar uygulanan sıcaklık ve sır bileşimine göre refrakterik yada ergitici özellikte davranabilirler. Örneğin içeriğinde çok düşük yumuşama noktasına sahip fritler kullanılan sır bileşimlerinde yumuşama noktasını yükseltici yönde etki edebilirler (Parmelee, 1973).

Sır kompozisyonlarında kalsiyum feldspatlar tercih edilmezler. 1200 °C üzerinde üretilen porselen izolatör veya frit üretimlerinde yani yüksek sıcaklık proseslerinde ise daha

çok potasyum felspatlar tercih edilir. Sodyum felspatlar ise nispeten daha düşük sıcaklıklara sahip bünye ve sır üretimlerinde tercih edilirler (Kartal, 1998).

Kil ve Kaolenler

Sır üretim proseslerinde reolojik özellikleri sebebiyle kil ve kaolenler genellikle yardımcı hammadde olarak kullanılırlar. Sır kompozisyonları içerisinde homojeniteyi sağlayarak bir miktar yuzdürücülük etkisi de oluşturular. Aynı zamanda uygulanan sırn kuruması aşamasında da yardımcı özellikleri vardır.

Sır kompozisyonlarında tercih edilen kil ve kaolenler renk bakımından ele alındığından düşük oranda Fe_2O_3 ve TiO_2 gibi safsızlıklar içermelidir. Kaolenlere nazaran killer daha çok oranda safsızlık içerirler. Bu sebeple sır kompozisyonlarında killerden ziyade kaolenler daha çok tercih edilmektedir. Ek olarak bu hammaddeler bir miktar serbest kuvars ve felspat da bulundurabilirler. Bu sebeple sır kompozisyonu oluştururken kuruma küçülmesi dikkatli olunması gereken bir başka parametredir. Kompozisyonda fazla kullanılmaları kuruma küçülmesi kaynaklı sır hatalarına neden olabilir. Fazla oranda kullanabilmek için kalsinasyon işlemine tabi tutulmaları gerekmektedir (Parmelee, 1973; Eppler, 2000). Bu hammaddeler reolojik özelliklerinin yanı sıra SiO_2 ve Al_2O_3 kaynağı olarak da tercih edilebilmektedir.

Alümina

Temel cam dengeleyici olarak alümina her zaman bileşimde bulunur. Alkali oksitler ve de silika ile birleşebilir. Camsı yapının ısı genleşme katsayısını düşürür, mekanik mukavemetini ve kimyasal dayanımını artırır. Matlaştırıcı etkisi de vardır ve kompozisyondaki oranı belirlenirken bu etki de göz önünde bulundurulur.

Wollastonit

İçeriğinde kalsiyum oksit bulunan sır kompozisyonlarında wollastonit, bozunmadığı için kalsit yerine kalsiyum kaynağı olarak tercih edilir. İçeriğinde flint ve kalsiyum karbonat bulunan bileşimler ile kıyaslandığında, daha kolay çözünebilir, tümüyle ve kolayca yumuşama sağlar. Pinhole yani iğne deliği olarak adlandırılan yüzey hatalarının oluşmasını önleyerek daha pürüzsüz ve kaliteli sır yüzeylerine olanak verir çünkü karbon dioksit çıkışı yoktur. Bu sebeple sır içerisindeki por oranını düşürmeye de yarar.

Wollastonit rafinasyonla veya sentetik yollarla üretilir çünkü doğada saf olarak bulunmaz. Bu sebeple de bu malzemenin maliyeti bir miktar yüksektir. CaCO_3 , kuvars ile yüksek sıcaklıklarda reaksiyona sokularak sentetik wollastonit üretilir (Kartal, 1998; Eppler, 2000).

Talk

Talk, sır bileşimlerinde genellikle magnezyum oksit kaynağı olarak kullanılır. İçeriğinde kimyasal su barındıran bir çeşit silikat mineralidir. Yumuşak bir malzemedir. Talk yaklaşık 1100 C°'de dehidrasyona uğrar ve kompozisyon oluştururken bu durum genel olarak göz önünde bulundurulmalıdır (Eppler, 2000). Ek olarak krakle olarak adlandırılan ve yüzeyde çatlak bir görünüm oluşturulan dekoratif ürün sırlarında da genel olarak talk kullanılmaktadır (Parmelee, 1973).

Çinko Oksit

Çinko oksit de wollastonit gibi sentetik yollarla elde edilen bir malzemedir. Sırlarda parlaklık artırıcı ve ergitici özelliğe sahip olmasının yanı sıra termal genleşme katsayısını da düşürücü etkisi vardır. Ek olarak kimyasal dayanımı da artırmaktadır. Optimum miktarın üzerine çıktığında transparan sırlarda bir miktar opaklığa sebebiyet verebilmektedir (Kartal, 1998; Eppler, 2000).

Bor Oksit

Genel olarak SiO_2 ile birlikte ana cam yapıcı malzemedir. Sırlarda ise az miktarda kullanılır. Bileşimlerde yüksek oranda kullanılması halinde camı bulanıklaştırmaktadır.

Çeşitli Oksitler

Bazı renklerin eldesinde pigment olarak çeşitli oksitler kullanılırlar. Demir Oksit, Bakır Oksit, Krom Oksit, Kobalt Oksit, Nikel Oksit, Mangan Oksit, Vanadyum Oksit, Antimon Oksit, Kadmiyum ve Selenyum Oksitler vb. (Kilerci, 2002). Oksit yüzdelere sır kompozisyonlarında renk verici özelliklerinden dolayı dikkat edilir. Örneğin demir oksit kırmızılığı artırırken, titanyum oksit sarılık değerinde artışa sebep olmaktadır.

Zirkon

Zirkon sıırı opaklaştırarak örtücülük, beyazlık özelliklerini artırır. Çünkü zirkon sır yapısında yüksek ergime noktasından ötürü kristal olarak kalır ve yüksek kırınım indisine de sahiptir. Frit bileşiminde var olan zirkon ise frit üretim prosesindeki yüksek sıcaklıklar sebebiyle erise bile sır kompozisyonlarında tekrar kristalleştiği bilinmektedir. Porselen karo ve yer karosu sırlarında ham hali ile kullanıldığında ergime göstermeyerek yukarıda bahsi geçen özelliklerini korur (Kartal, 1998; Eppler, 2000).

Frit

Fritler ham maddelerin ergitme fırınlarında yüksek sıcaklıklarda (1550°C) ergitilmesi ile elde edilir. Eriyik hızlıca suya atılarak veya laminasyon işlemi ile soğutulur. Bu proses malzemeyi kırılğan ve suda çözünmeyen bir katıya dönüştürür (Gonzlavo, 2006).

Frit; sır olgunlaşma sıcaklıklarının daha düşük seviyelere çekilmesi, kimyasal reaksiyonların hızlandırılması ve homojen bir sır elde edilmesi gibi avantajlar sağlar

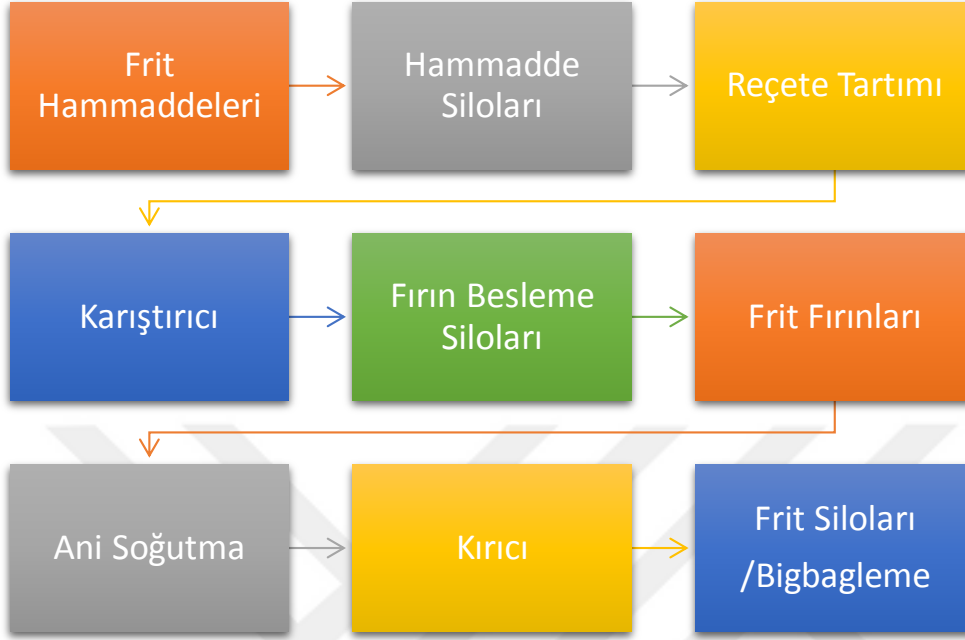
(Kato,1973; Parmelee,1973). Karo üretim proseslerinde pişirme sıcaklıkları düştükçe kompozisyonlarda kullanılan frit miktarı artmaktadır. Çünkü hammaddeler friteleştirildiği zaman çeşitli reaksiyonlar friteleştirme esnasında tamamlandığı için sır pişirimi için gerekli olan enerji miktarı da düşmektedir. Frit üretimi sırasında malzemelerdeki gaz çıkışları da gerçekleştiği için pişirme sırasındaki gaz çıkışı sebebiyle por, pinhole gibi ve yüzey hatalarında minimuma indirilir. Tüm bunların yanı sıra pişme sürelerinde de azalma sağlanmaktadır (Parmelee, 1973; Eppler, 2000). Neticede frit kullanımı ile ham sır kompozisyonlarına göre çok daha üstün özelliklere sahip yüzeyler elde edilmesi kaçınılmazdır.

Bir frit diğer başka fritler ile yada farklı hammaddeler ile belirli yüzdelerde karıştırılıp kolaylıkla yeniden ergitilebilir ve hızlı soğutma ile tekrar friteleştirilebilir. Bu durumda elde edilen yeni frit eklenen diğer hammaddeleri de homojen olarak yapısında bulunduruyor demektir. Eklenen diğer hammaddelerle birlikte yeni oluşturulan frit farklı özellikler göstermeye başlar. Bu yeniden ergitilerek farklı hammaddelerin yapıya katılabilmesi özelliği ile az sayıda frit ve hammadde ile pek çok farklı özellikte frit ve sır oluşturulabilmektedir (Kilerci, 2002).

Frit üretim aşamaları genel olarak aşağıdaki şemada gösterildiği gibidir:

Tablo 3

Frit üretim akış şeması



İKİNCİ BÖLÜM

KURAMSAL ÇERÇEVE/ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Önceki Çalışmalar

Çeşitli inorganik (yanmayan) hammaddelerden oluşturulan kompozisyonların yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile elde edilen hem estetik, hem kolay temizlenebilme hem de dayanıklılık özelliklerine sahip malzemelere seramik denir. Seramik basitçe, çeşitli minerallerin harmanlanıp, öğütüldükten sonra granül veya çamur haline getirilerek istenilen şekil verildikten sonra da pişirilmesi ile elde edilen kırılğan camsı malzemeler olarak da tanımlanabilir.

Yer ve duvar seramikleri iki komponentten oluşan malzemelerdir: Birinci tabaka destek için bünye ki bu genelde porselen bünyedir, ikincisi ise camlaşmış tabaka olan sırdır ki bu da yüzeyi kaplar, korur, dekorasyona fayda sağlar, kimyasallara karşı dayanımı geliştirir vs. Ayrıca malzemenin mekanik dayanımı sırn bazı belirli özelliklerine bağlıdır. Cam seramiklerin mekanik, kimyasal ve termal özellikleri camlardan daha iyidir. (Torres 2004). Aşınma direnci, darbe dayanımı, termal şok direnci, asit ve alkalilere direnci cam seramiklerde camlardan daha yüksektir (Majumdar, 2001). Kontrollü devitrifikasyon/camlaşma prosesiyle cam, cam seramiğe dönüştürülerek gelişmiş özellikler elde edilir (Cer-glass, 1994).

Son yıllarda dijital baskı teknolojilerinin gelişmesi ile çok çeşitli renk ve desenlerde sırlı porselen karo üretimi ve kullanımı tüm dünyada artmaktadır. Sırlı porselen karoların daha estetik ve ilgi çekici olması için porselen bünye üzerine derinlik sağlayan ve parlatma prosesi sonrasında karo yüzeyinde camsı ve parlak bir yüzey oluşturan sırların kullanımı da her geçen gün artış göstermektedir. Kullanımı hızla artan bu tip transparan porselen karo sırlarının lekelenme dirençleri, ve kimyasala dayanım özellikleri öne çıkmaktadır. Bu tip karolarda parlatma prosesi sonrası açığa çıkan por yani boşlukların lekelenme ve kimyasallara dayanımları arasında ciddi bir ilişki vardır.

Cam seramikler karo sektöründe önemli roller üstlenmeleri sayesinde son yıllarda gelişmeye başladı. Geleneksel sırlara nazaran cam seramik sistemli sırlar aşınma ve dayanıklılık açısından daha iyi performansa sahiptir (Lira 2001). İstenilen özelliklerin eldesi için bir sırda hem cam faz hem de kristal faz (anortit, mullit yada diopsit) olmalıdır. Bu kristalin fazların oluşumu, pişirme adımı sırasında gerçekleşen denge reaksiyonlarına göre ve sırnın toplam oksit bileşimi ile kontrol edilir (Yekta, 2006; Hupa, 2005).

Transparan ve yüksek parlaklığa sahip sırlar neredeyse tamamen homojen cam faza sahipken, kristal partiküllerin miktarı geleneksel mat sırlarda %20 ye kadar olmaktadır. Genelde sırlar frit, kaolen ve pigment gibi farklı malzemelerden üretilir. Fritler ham maddelerin ergitme fırınlarında yüksek sıcaklıklarda (1550 °C) ergitilmesi ile elde edilir. Eriyik hızlıca suya atılarak veya laminasyon işlemi ile soğutulur. Bu proses malzemeyi kırılğan ve suda çözünmeyen bir katıya dönüştürür (Gonzlavo, 2006).

Sırlı yüzey kolay temizlenebilen bir yüzey olarak bilinir ancak uygulanması esnasında yüzeyde düşük parlaklık, oyuk (küçük çukurlar), temizlenebilirliğin azalması gibi pek çok hata yüzey pürüzlülüğünün artması ve kapalı porların açılması sebepli meydana gelebilir.

Sır süspansiyonu hammaddelerinin tane boyutu dağılımındaki değişiklikler reolojik davranışını etkiler (Stenger 2003). Bu da sır uygulama başarısını ve dolayısıyla sır uygulanan tabakanın özelliklerini belirler.

Şeffaf bir sır üretmek için kullanılan fritlerin partikül boyutu dağılımının, sır tabakası özellikleri ve bunun üzerindeki mürekkep davranışı üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla yapılan bir çalışmada fritler farklı koşullarda öğütülmüştür. Bu çalışmanın amacı, şeffaf bir sır oluşturmak için kullanılan bir fritin tane boyutu dağılımının sır tabakasının özellikleri ve seramik karoların dijital baskısı ile uygulanan mürekkeplerle etkileşimi üzerindeki etkilerini incelemektir. Öğütme işlemi esas olarak daha büyük parçacıkların boyutunu azaltarak daha dar parçacık boyutu dağılımlarına yol açmıştır. Tane boyutu inceliyor, tane boyut dağılım eğrileri daraldıkça, sır tabakasındaki parçacıkların paketleme etkinliği

azalmıştır. Bu daha gözenekli katmanlar için, yüzey gözeneklerinde daha hızlı mürekkep emilimi ve sonuç olarak daha sınırlı bir mürekkep yayılmasına sebep olmuştur ve aynı zamanda daha küçük noktaların üretilmesine yol açmıştır. Böylece sır hammaddelerinin granülometrisindeki değişiklikler sadece sır tabakasının gözenekli yapısını değil aynı zamanda görüntü kalitesinin özelliklerini de etkilemiştir (Nieves, 2020, vd.).

Sır tabakasındaki partiküllerin paketlenmesi, gözenekliliğini belirler, bu da dijital dekorasyon uygulanan mürekkeplerin yüzeye nüfuz etmesini etkilemektedir. Farklı sır tabakaları üzerine mürekkebin yayılma davranışı incelenmiştir. Fritlerin granülometrisindeki değişiklikler nedeniyle sırnın görünür yoğunluğundaki değişikliklerin, yüzey üzerinde yayılan mürekkebi etkilediği doğrulanmıştır (Nieves, 2020, vd.).

Daha fazla gözenekliliğe sahip yüzeylere mürekkep daha hızlı nüfuz eder. Sonuç olarak, damla maksimum şekilde yayılmadan önce kurur, bu da daha küçük bir nokta oluşumuna yol açar. Öte yandan, daha verimli bir şekilde paketlenmiş katmanlar daha az geçirgendir. Bu sebeple mürekkep damlası yüzeye maksimum yayılabilir ve daha büyük bir nokta oluşturur. Bu nedenle, frit granülometrisindeki değişikliklerin, sır tabakası gözenekli yapısını ve dolayısıyla dekorasyon aşamasında mürekkeplerin emilimini ve yayılmasını etkilediği söylenebilir.

Başka bir çalışmada ise porselen seramik sır yapısındaki kuvars taneciklerinin etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada kuvars tane boyutunun porselen sırlarda faz kompozisyonunu ve yapısını büyük ölçüde etkilediği görülmüştür. İri taneli kuvars kullanıldığında sırnın faz kompozisyonunda 2 kristal faza rastlanmıştır: Zirkonyum silikat ve kuvars. Hammaddelerin formülasyonunda daha ince kuvars tozunun uygulanması durumunda, sırların faz bileşeni olan kuvars kristalleri kaybolmuştur (Partyka, 2014, vd.).

Yapılan bir diğer çalışmada da porselen bir bünyeye eklenen cam-seramik fritlerin (ağırlıkça% 10) plastik olmayan ham malzemenin yerine geçmesindeki etkileri, malzemeler karo yapım sürecini simüle ederek değerlendirmiştir. Cam seramik fritlerin ergitici ham

madde olarak porselen karo bünyesine eklenmesi, hem teknik performansı hem de estetik özelliklerini geliştirmiştir (Zanelli, 2008, vd.).

$\text{SiO}_2\text{--CaO--ZnO--Al}_2\text{O}_3$ sistemi bazlı cam seramiklerin termal davranışları da bir başka çalışmada değerlendirilmiştir (Reinosa, 2010, vd.).

Verimlilik şirketlerin rekabet gücünü belirlemede etkin bir rol oynamaktadır. Sektörün güçlü oyuncularından olan Kale Seramik Türkiye’de ilk kurulan ve tek çatı altında seramik kaplama malzemeleri üretimi yapan büyük kurumsal firmalardan bir tanesidir. Yıllık 60 milyon metrekarenin üzerinde yer ve duvar seramikleri yanı sıra seramik sağlık gereçleri ve banyo aksesuarları da üretmektedir. İlk ve en büyük olmanın sorumluluğu ile rekabetini yenilikçi ve üstün özellikli ürünlerde aramasının yanında maliyet, kalite ve verimlilik üstünlüğünün de korunması gerektiğine inanan bir üretim anlayışını kendine ilke edinmiştir. Kalite ve verimliliğe yapılacak olan katkının yanında granilyaların (öğütülmüş frit veya granül frit) lapato (parlatma) sır yüzeylere olan etkisi daha önce akademik olarak ele alınmamıştır.

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA YÖNTEMİ/MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 . Deney Tasarımı

Kale Seramik Çanakkale Kalebodur A.Ş. firmasına ait fullappato prosesine tabi tutulan bir sır baz olarak seçildi. Bu sır içerisinde granüle fritler 3 farklı aşamada eklenerek granüle fritlerin yüzey özelliklerine olan etkisi araştırıldı. Birinci aşamada 3 farklı granüle fritin sır kompozisyonuna etkisi araştırıldı. İkinci aşamada, birinci aşamada maksimum performans gösteren granül fritin farklı tane boyutlarında kullanılması halinde sır yüzeyine etkisi araştırıldı. Üçüncü aşamada ise ikinci aşamada maksimum performans gösteren granüle fritin standart sıra farklı oranlarda eklenmesi ile sır yüzeyine etkisi araştırıldı.

3.2. Numune Hazırlama

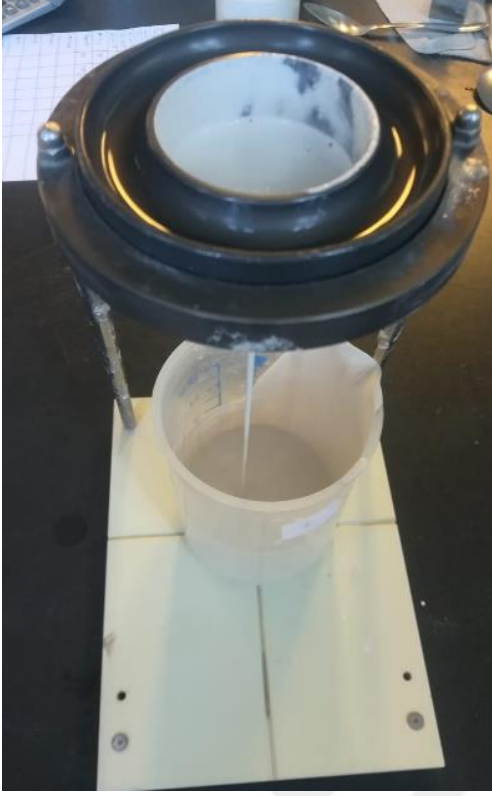
Mevcut sır reçetesi laboratuvar tipi 500 gramlık bilyalı değirmenlerde su ve elektrolit ilavesi ile (CMC , REOTAN ve STTP) 45 µ altına öğütülmüştür. Deneme reçeteler ise mevcut sır reçetesi içerisinde belirlenen oranlarda granül frit ve medyum girilerek tezgah üstü blungerda 5 dk karıştırılarak hazırlanmıştır. Granilyalar karışım içerisinde kademeli olarak girilerek homojen bir dağılım elde edilmeye çalışılmıştır. Hazırlanan sırların yoğunlukları piknometre ile, akışları ise 4 mm açıklığa sahip fordcup viskozimetresi ile kontrol edildikten sonra 0,8 mmlik ragle yardımı ile 30x60 cm ebatlarındaki ham karo üzerine çekilerek fullappato pişirim şartlarında 1200°C de yaklaşık 55 dk pişirilmiştir.



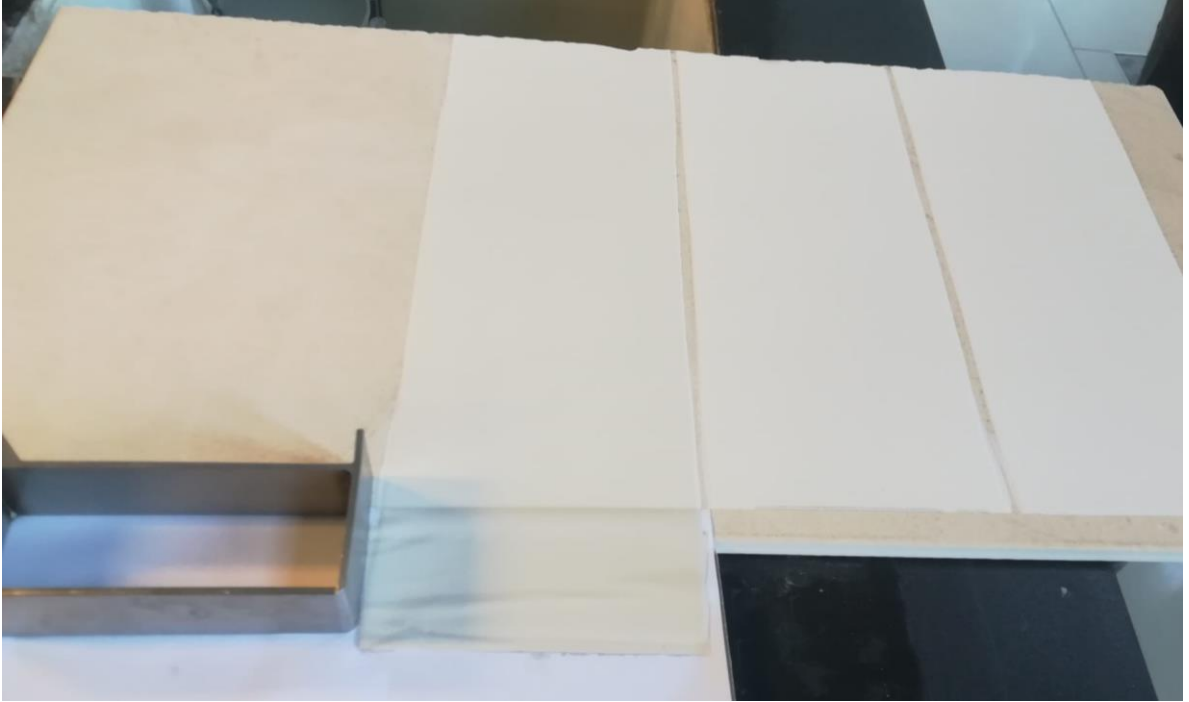
Şekil 3. Tezgah üstü blunderda karışımın hazırlanması



Şekil 4. Piknometre ile sıvı yoğunluğunun ölçümü



Şekil 5. Fordcup ile sıvı akışının ölçümü



Şekil 6. Ragle ile sırların karo üzerine çekimi

Tablo 4

Numune hazırlama adımları



3.3. Analizler

3.3.1. Mikroyapı analizleri

XRD analizleri PANALYTICAL marka X'PERT PRO MPD Difraktometre cihazı ile karo üzerine uygulanan sırlara gerçekleştirilmiştir.

X-ışını kaynağı Cu katot tüp, numuneden gelen yansımaları toplamak için yüksek çözünürlüklü X'celerator dedektör bulunmaktadır. Taramalar $3 - 70^{\circ}2\theta$ arasında 0,02 step size, $\frac{1}{4}$ divergence slit, $\frac{1}{2}$ antiscatter slit kullanılarak yapılmıştır. Değerlendirmeler fazların kantitatif (miktarsal tespitleri) ve kalitatif olarak gerçekleştirilmiştir. Kalitatif analizler Hanawalt metota göre gerçekleştirilmiştir.(Jenkins R., L.Snyder R. 1998).

Kantitatif XRD analizinde minerallerin miktarsal yüzdeleri Rietveld metodu ile hesaplanmaktadır. Bu metotta X'celerator tabanlı dedektörün yüksek çözünürlüğünden yararlanılarak alınan difraktogramlar üzerinden kristal yapı dosyalarını içeren veri tabanları kullanılmaktadır. Böylece ihtiyaç duyulan pik düzeltmeleri (Rietveld Refinement) yapılabilmekte ve standart sapma oranlarının yanı sıra minerallerin yüzde oranları da tespit edilebilmektedir. (Bish ve Howard 1988; Young 1995).

3.3.2. Mineralojik Analizler

Standart baz sıvı ve granüle fritlerin kimyasal analizleri XRF yani X-ray Spektrometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz yine PANALYTICAL marka ve modeli ise AXIOS MAX'tır. Elementel ve kimyasal kompozisyonu saptamada kullanılmaktadır. Bu

makine sayesinde ana ve iz element kimyasal analizleri yapılabilir. Makine; farklı elementlere hassas kristaller, X-ışını kaynağı, dedektör, numune odası, ve kapalı devre soğutma birimlerine sahiptir. X-ışınları kaynağından primer radyasyon numune üzerine gönderilir ve yüksek enerji girişi yakın yörüngelerdeki elektronları daha yüksek enerji düzeyine çıkarır. Böylece uyarılan elektronlar ilk enerji düzeylerine geri döndüklerinde fazla enerji kazanırlar. Bu enerjiyi dalga boyu 0,1-50 Å olan X ışınları olarak geri verirler. Meydana gelen bu ikincil X ışınlarına floresans ışımaya denir. Her elementin ışımaya dalga boyu farklı ve ayırt edicidir. Işımanın dalga boyunun cihazda temel olarak ölçülebilmesiyle elementin cinsi nitel olarak tespit edilir. Bu elementin ışın yoğunluğunun ölçülmesi ile de element konsantrasyonu nicel olarak tespit edilebilmektedir.

3.3.3. Tane Boyut Dağılım Analizleri

Granüle fritlerin tane boyut dağılımlarının tespitinde Malvern MS 3000 Marka Mastersizer cihazı kullanılmıştır. Mastersizer lazer kırınım parçacık boyutu analizörleri, hem ıslak hem de kuru dispersiyonlar için hızlı, doğru parçacık boyutu dağılımları sağlama standardını belirler. 10 nm – 3,5 mm ölçüm aralığına sahiptir. Numune üzerine bir ışın demeti gönderilir ve farklı boyutlardaki tanecikler tarafından saçılan ışınların yöneldiği açılar belirlenir. Tanecik boyutuna özgü ışınlar saçılır. Böylece tane boyu değerlendirmede doğru ve tekrarlanır sonuçlar elde edilir (Allen T. 1997).

3.3.4. Isı mikroskobu Analizleri

Standart sırt ve yeni oluşturulan sırt kompozisyonlarının analizleri Misura Hsm ODHT 140.80 model ısı mikroskobu ile yapılmıştır. Cihaz boyutsal değişim, ıslatma açısı, sinterleme sıcaklığı tespiti gerektiren seramik cam ve sırların analizi ve seramik karışımların sinterleme sırasındaki boyutsal değişimin takibi ve ıslatma açısının tespiti için kullanılmaktadır.

3.3.5. Yüzey Analizleri

SEM yani taramalı elektron mikroskobu analizlerinde ZEISS EVO 50 EP ve PHENOM PRO marka cihazlar kullanılmıştır. Kesitten yapılacak analizler için hazırlanan numuneler soğuk kalıba alınmıştır. Bu işlemde 1 ml hızlandırıcı, 20 ml reçine, ve 1 ml de sertleştirici kullanılmıştır. Soğuk kalıp işlemi tamamlanan numuneler STRUERS (Tegrapol-25) marka parlatma cihazında otomatik olarak parlatılmıştır. Parlatma işleminde farklı keçe ve solüsyonlar kullanılmıştır. Daha sonra ise dağlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunun için numuneler hazırlanan % 13'lük hidroflorik asit çözeltisinde 40 saniye bekletilmiştir.

Numunelerin incelemesi sırasında oluşabilecek şarjlanmayı engellemek için Au-Pd kaplama 20 saniye boyunca yapılmıştır. ZEISS EVO 50 EP markalı elektron mikroskobunda geri yansımali elektron görüntüleri için 20kV, ikincil elektron görüntüleri için ise 10kV, hızlandırma voltajı kullanılmıştır. PHENOM PRO marka elektron mikroskobunda ise topografik geri yansımali elektron görüntüleri için 5kV diğer görüntüler içinse 15kV hızlandırma voltajı uygulanmıştır.

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Ana Girdilerin Analizleri

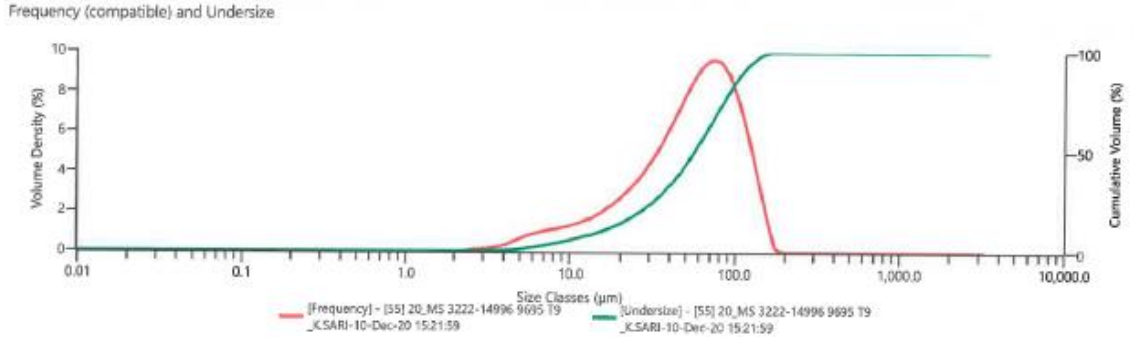
Çalışmanın ilk aşamasında çalışmaya söz konusu olan fullappato porselen karo sırası ve seçilen 3 adet granüle frit kimyasal olarak incelenmiştir. Sıra ve fritlerin kimyasal analizleri Tablo 5’te verilmiştir.

Tablo 5

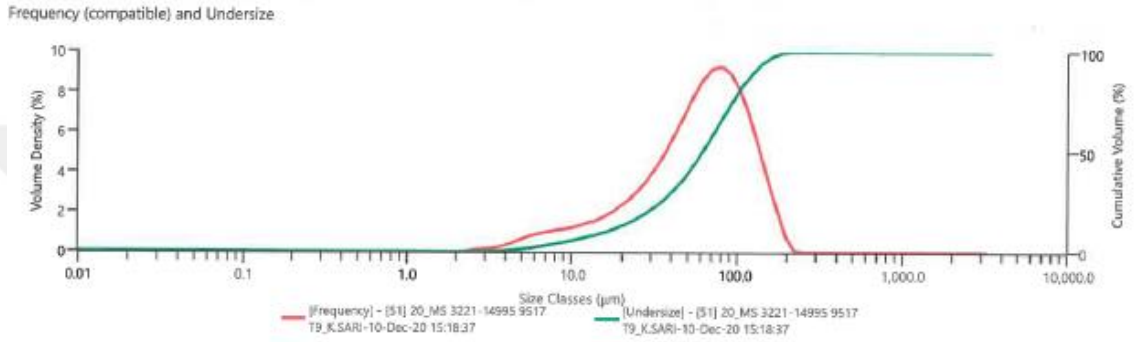
Baz sıra ve granüle fritlerin kimyasal analiz sonuçları

	Baz sıra	A friti	B friti	C friti
KK	13,12	0,14	0,14	0,12
SiO₂	45,82	52,65	54,89	60,44
Al₂O₃	16,45	13,07	18,36	12,54
TiO₂	0,39	0,38	0,15	0,68
Fe₂O₃	0,21	0,08	0,03	0,08
CaO	11,75	9,74	13,94	12,66
MgO	2,52	0,99	0,39	1,29
Na₂O	3,48	3,6	5,13	1,44
K₂O	0,36	4,1	1,37	4,17
ZnO	3,55	4,35	3,78	3,88
B₂O₃	2,00	1,74	1,57	2,65
BaO	0,16	8,87	-	-
TOPLAM	99,81	99,71	99,75	99,95

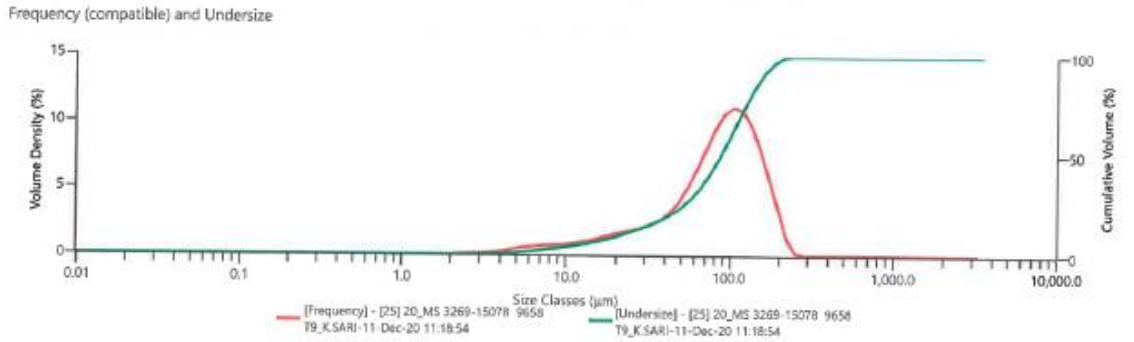
Tablo 5 irdelendiğinde üç fritin birbirlerine göre bazı farklılıkları mevcuttur. SiO₂/Al₂O₃ değeri B fritinde en düşükken C fritinde en yüksektir. Toplam alkali miktarında en yüksek A friti iken en düşük C fritidir. B sodyumca zengin iken C ise potasyumca zengindir. A fritinde ise alkali yönünden durum daha dengelidir. Bunun yanında A friti iç baryumca zengindir.



Şekil 7. A /T9 granüle friti tane boyut dağılımı



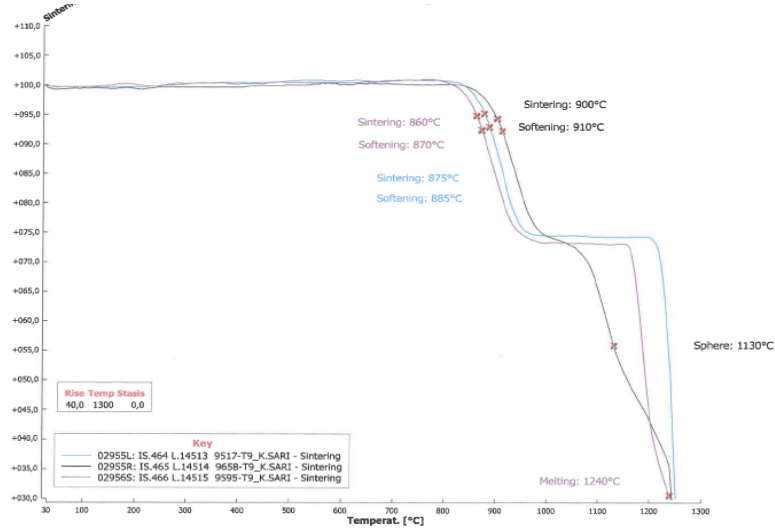
Şekil 8. B /T9 granüle friti tane boyut dağılımı



Şekil 9. C /T9 granüle friti tane boyut dağılımı

Granüle fritlerin tane boyut dağılımları incelendiğinde (Şekil 7,8 ve 9) ise üç frit arasında belirgin bir fark görülmemiştir. A ve B fritleri birbirine çok yakındır. C friti diğerlerinden bir miktar daha iri tanelidir. Ancak rakamlar incelendiğinde büyük farklar oluşmadığı görülmüştür. A ve B fritinin D_{50} değeri 60-65 mikron aralığında iken C friti 75-80 mikron aralığındadır. Aynı şekilde D_{90} değerlerinde de aralarında 10-15mikron fark bulunmaktadır.

Tane boyut dağılımları yakın olan bu 3 granüle fritin ısı değerleri de kontrol edilmiştir (Şekil 10).



Şekil 10. A,B ve C/ T9 fritlerinin ısı mikroskop sonuçları

A ve B friti uzun bir kristalizasyon yada kimyasal bileşik oluşum noktası göstermektedir. Bu aralıkta sinterleme % sabit iken sıcaklık artmaktadır. B friti A fritine göre daha yüksek sinterleme sıcaklığına sahiptir. C friti ise belirgin bir kristalizasyon noktası göstermemektedir. Daha geç sinterlenmeye başlamasına rağmen diğer iki fritten çok daha erken sıcaklıklarda ergimeye başlamaktadır.

4.2. Birinci Aşama: Farklı Granüle Fritlerin Sır Bazına Etki Analizleri

Çalışmanın birinci aşamasında T9 (D_{90} : 125 mic.) boyutundaki A,B ve C fritleri tablo 6'da belirtilen oranlarda sır bazına katılarak oluşturulan kompozisyonlar incelenmiştir. Kompozisyonlarda granüle fritleri askıda tutmak amacıyla belirli bir miktar medyum kullanılmıştır.

Tablo 6

Farklı granüle frit katkılı sır kompozisyonları

		0/0	A/T9-20	B/T9-20	C/T9-20
STD Sır bazı	%	100	70	70	70
Medyum	%		10	10	10
A T9 granül frit	%		20		
B T9 granül frit	%			20	
C T9 granül frit	%				20

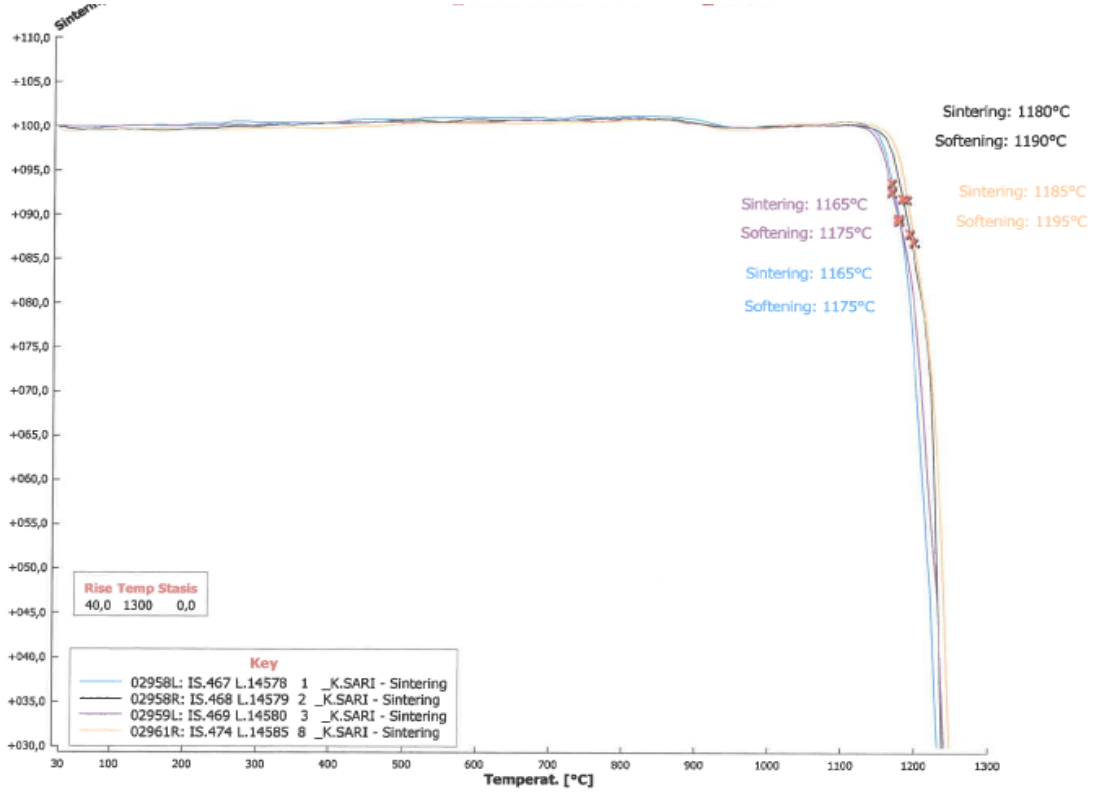
Tablo 7

Granüle frit katkılı sırların kimyasal analizleri

	Baz sır	A / T9-20	B / T9-20	C / T9-20
Kızdırma kaybı	13,12	10,50	10,50	10,18
SiO₂	45,82	47,28	47,90	49,00
Al₂O₃	16,45	15,71	16,78	15,98
TiO₂	0,39	0,34	0,41	0,59
Fe₂O₃	0,21	0,20	0,19	0,20
CaO	11,75	11,18	12,21	11,81
MgO	2,52	2,15	2,00	2,26
Na₂O	3,48	3,54	3,78	3,03
K₂O	0,36	1,16	0,59	1,20
ZnO	3,55	3,76	3,41	3,47
B₂O₃	2,00	1,73	1,91	2,00
P₂O₅	0,16	0,14	0,13	0,14
BaO	-	2,06	-	-
TOPLAM	99,81	0,14	99,81	99,86

Granüle frit katkılı sırların kimyasal analizleri incelendiğinde baz sıra göre katkılı sırlarda SiO₂ miktarının bir miktar arttığı gözlemlenmiştir. Fritlerin kendi başlarına baz hallerinde içerdikleri SiO₂ miktarı ile orantılı olarak katkılandıkları deneme sırlarına etki ettiği görülmektedir (Tablo 5 ve Tablo 7). CaO, MgO ve Na₂O miktarları baz sır ve deneme sırlarda yakın değerlerdedir. K₂O miktarında bir miktar değişiklik görülmeyle birlikte 0,36 % ile en düşük baz sırda bulunurken, 1,20% ile en yüksek C/T9-20 kodlu deneme sırda

görülmektedir. BaO Tablo 5'e bakıldığında A/T9 fritinde %8,89 bulunmaktadır ve bu da A/T9-20 sırina %2,06 olarak yansımaktadır.



Şekil 11. Farklı granüle frit katkılı sırların ısı mikroskop sonuçları

Birinci aşama sır kompozisyonlarının ısı mikroskopları incelendiğinde fritlerin baz halde gösterdiği ısıl davranışları katkılı oldukları sırlara da bir miktar yansıtıldıkları tespit edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda sinterleme ve yumuşama başlangıcı olan fritin sırda da benzer davranış gösterdiği görülmüştür.

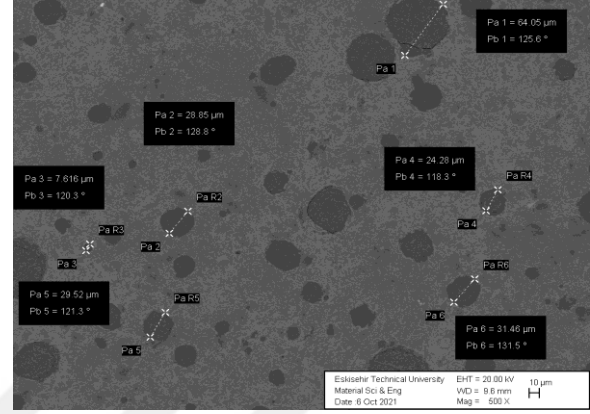
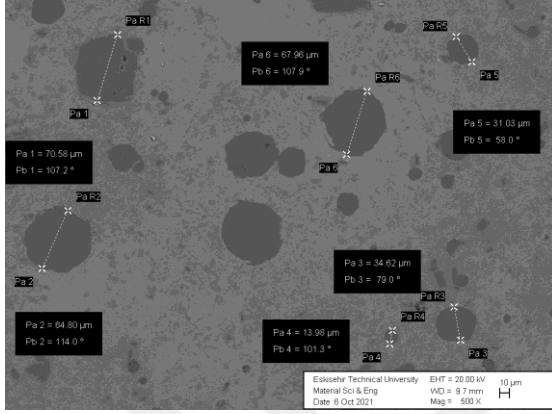
Tablo 8

Baz sır ve farklı frit katkılı sırların XRD Faz analizleri

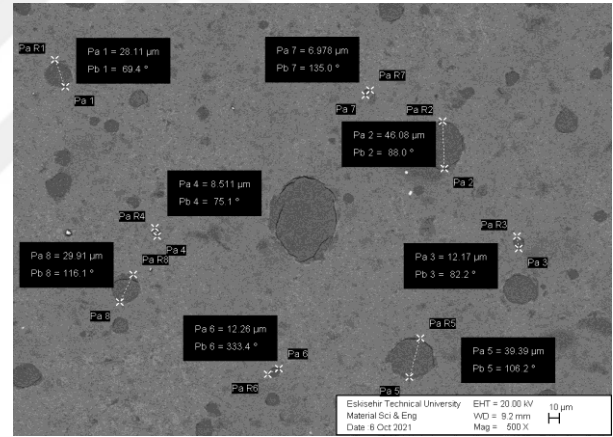
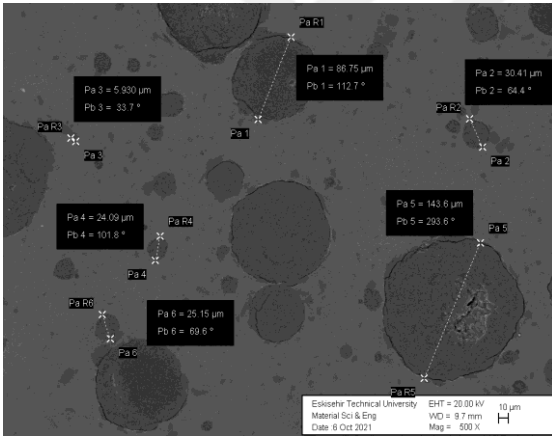
		Std baz sır	A/T9-20	B/T9-20	C/T9-20
cam faz	%	49,7	58,01	54,82	58,08
oligoclase	%	46,67	37,11	43,32	38,01
corundum	%	3,63	4,18	2,76	3,38
spinel	%		0,69		0,53

Sır kompozisyonlarının kantitatif faz analizleri incelendiğinde cam faz miktarının granüle frit katkılı sırlarda baz sıra göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna nazaran

bu aşamada her kompozisyonda eşit ve %20 oranında katkılanan granüle fritlerin farklı miktarlarda cam faz oluşturduğu tespit edilmiştir. A ve C/T9-20 sır kompozisyonları %58 civarı cam faz içerirken B/T9 -20 kompozisyonu %54,8 cam faz içermektedir.



Şekil 12. A/T9-20 yüzeyden SEM görüntüsü Şekil 13. B/T9-20 yüzeyden SEM görüntüsü

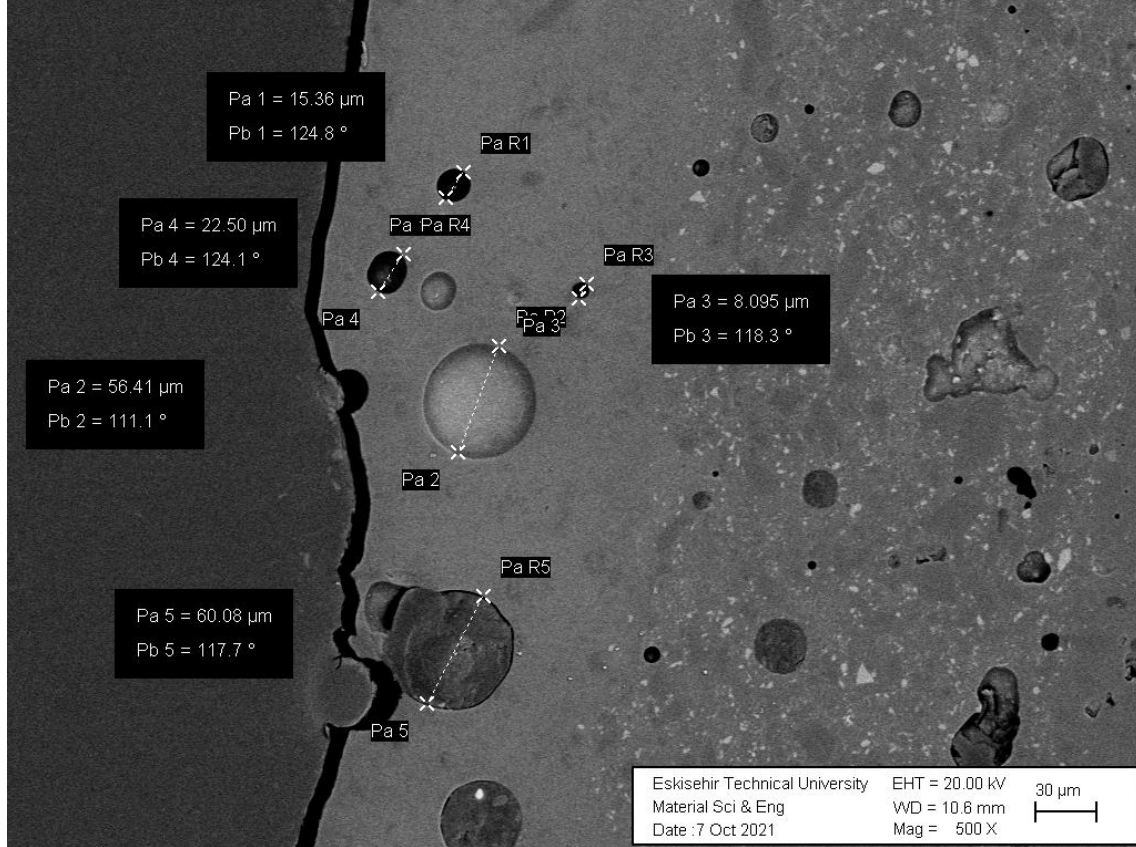


Şekil 14. C/T9-20 yüzeyden SEM görüntüsü Şekil 15. Baz sırt yüzeyden SEM görüntüsü

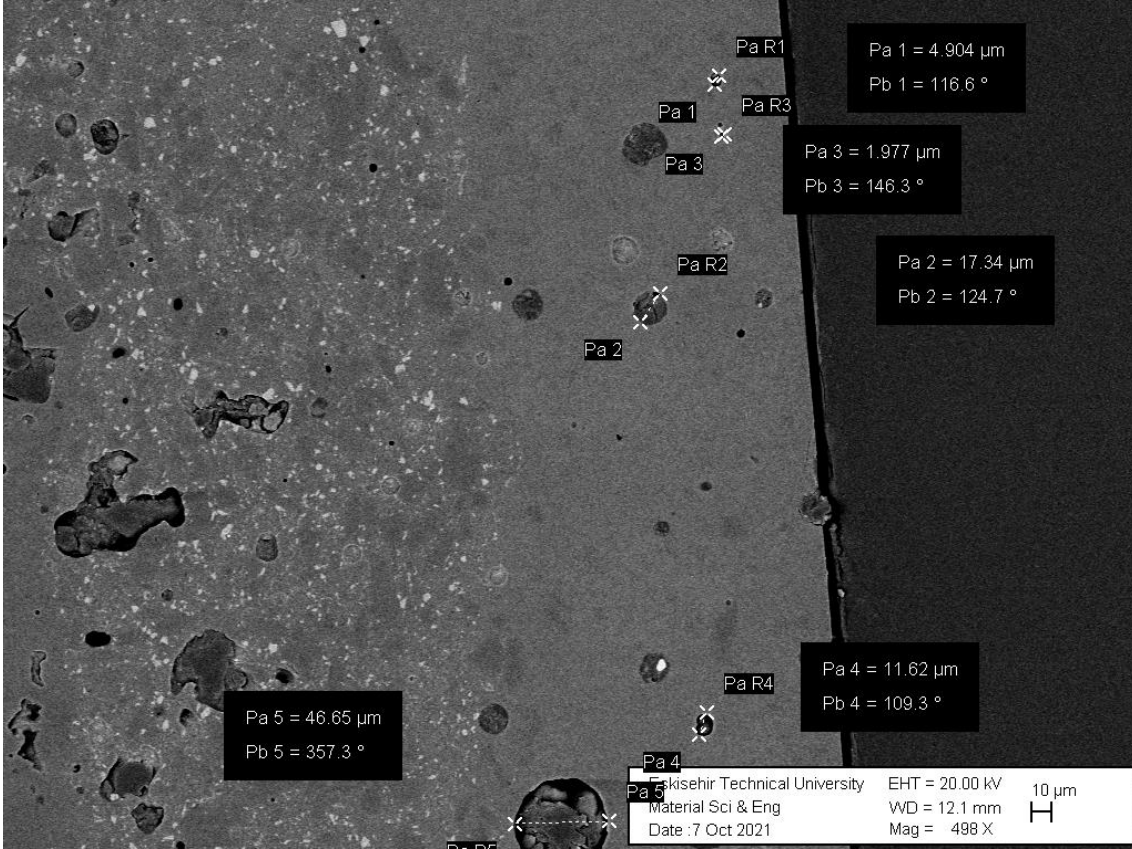
Yüzey SEM görüntüleri 500X büyütme ile görüntülenmiştir. Yüzey görüntüleri incelendiğinde baz sırt yüzeyinde 50 mic. çapında porlara rastlanmıştır. A/T9-20 kompozisyonunda por çapları 30-70 mic. aralığında olduğu görülmüştür. B/T9-20 sır kompozisyonunda por çaplarının düştüğü ve 25-30 mic. aralığında olduğu tespit edilmiştir. C/T9-20 kompozisyonu ise por çapları 143 mikrona kadar çıkmaktadır.

Kesit görüntüleri incelendiğinde yine baz sırda 50 mikron çapında ve yüzeye yakın çok sayıda por göze çarpmaktadır. A/T9-20 kompozisyonunda yüzeye yakın ve çapları 60

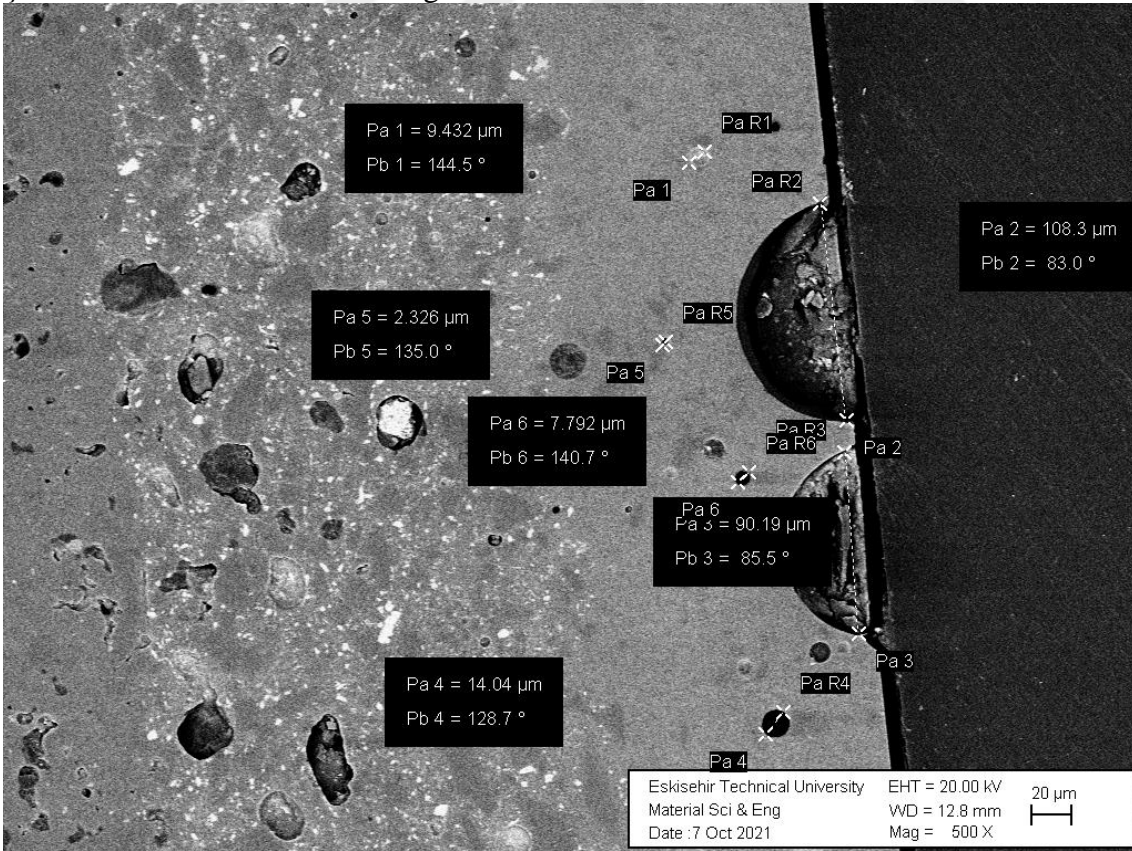
mikronlara varan porlar görülmüştür. B/T9-20 sır kompozisyonunda por miktarının azaldığı ve çaplarının küçüldüğü göze çarpmakla birlikte geniş çaplı porların da sır derinliğinde yüzeyden uzak konumlandığı saptanmıştır. C/T9-20 sır kompozisyonu kesit görüntülerinde ise porların yine çaplarının standarda göre büyüdüğü ve yüzeyde olduğu görülmüştür.



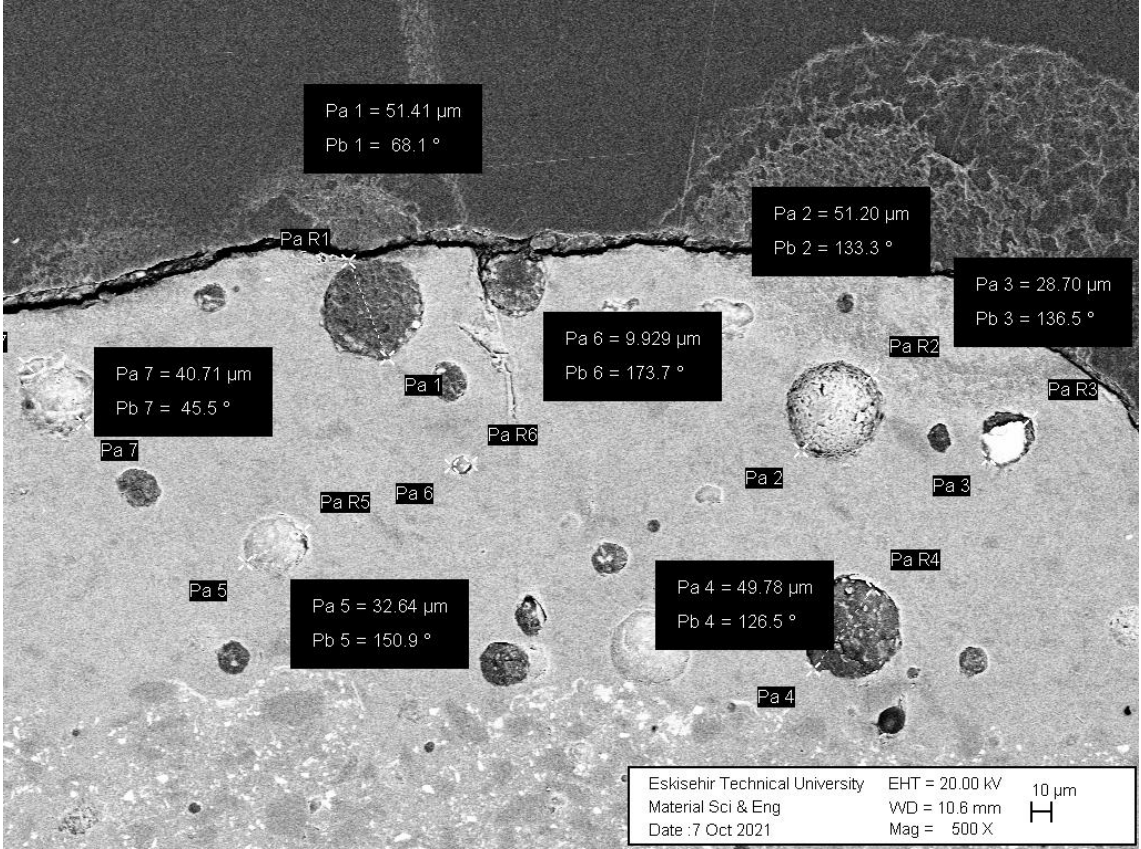
Şekil 16. A/T9-20 kesitten SEM görüntüsü



Şekil 17. B/T9-20 kesitten SEM görüntüsü



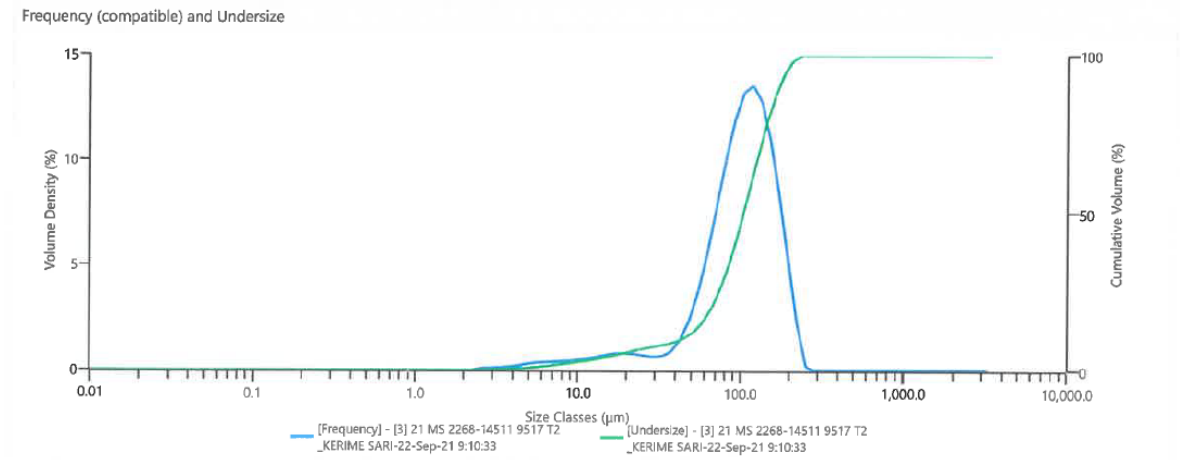
Şekil 18. C/T9 kesitten SEM görüntüsü



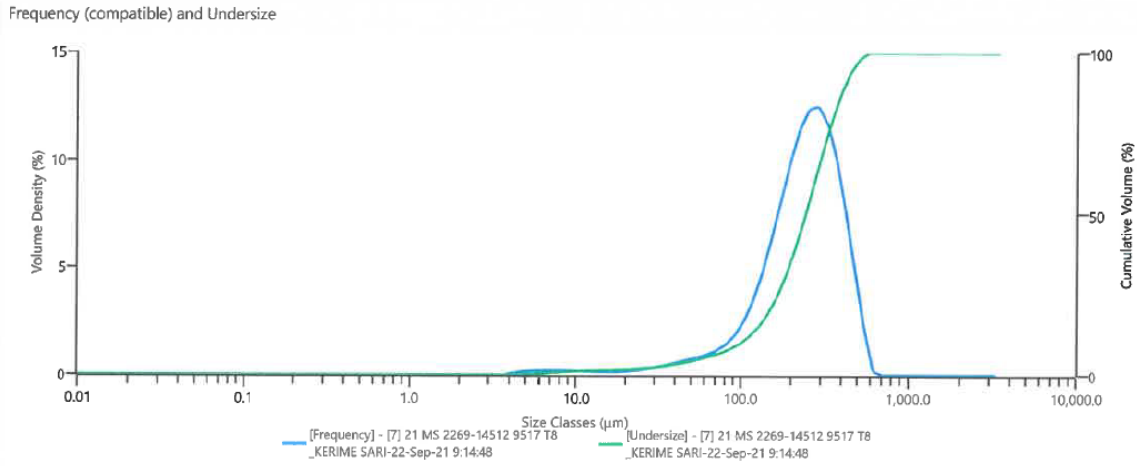
Şekil 19. Baz sırt kesitten SEM görüntüsü

4.3. İkinci Aşama: Farklı Tane Boyuttaki Granüle Fritlerin Sır Bazına Etki Analizleri

İkinci aşamada farklı tane boyutlarındaki B friti ile çalışmaya devam edilmiştir. T9 , T2 ve T8 olarak adlandırılan boyutların tane boyut analiz dağılımları Şekil 20, 21 de belirtildiği gibidir.



Şekil 20. B /T2 granüle friti tane boyut dağılımı



Şekil 21. B /T8 granüle friti tane boyut dağılımı

Tablo olarak tane boyut dağılımları aşağıdaki tablodaki gibidir;

Tablo 9

Farklı boyutlardaki granüle fritlerin tane boyut dağılımları

		B- T9	B- T2	B- T8
D10	Mic.	15,8	44,4	100
D50	Mic.	61,5	104	244
D90	Mic.	126	173	419
Volume above 63 mic.	%	48,61	82,20	94,33
Volume above 45 mic.	%	65,41	89,88	96,14

Granüle fritlerin tane boyutlarının yüzey özelliğine etkisi incelenirken Kale Seramik firmasında halihazırda bulunan farklı frit boyutları baz alınarak çalışmada T2- T9 ve T8 olarak anılan frit boyutları ile devam edilmiştir. Analizler incelendiğinde en ince yapılı granüle fritin T9 olduğu en kaba yapı granüle fritin ise T8 olduğu tespit edilmiştir (bkz. Tablo 9).

Bu granüle fritler ile tablo 10'da belirtilen kompozisyonlar hazırlanarak incelenmiştir.

Tablo 10

Farklı tane boyutta granüle frit katkılı sır kompozisyonları

		0/0	B/T9-20	B/T2-20	B/T8-20
STD sır bazı	%	100	70	70	70
Medyum	%		10	10	10
B T9 Granül Frit	%		20		
B T2 Granül Frit	%			20	
B T8 Granül Frit	%				20

Tablo 11

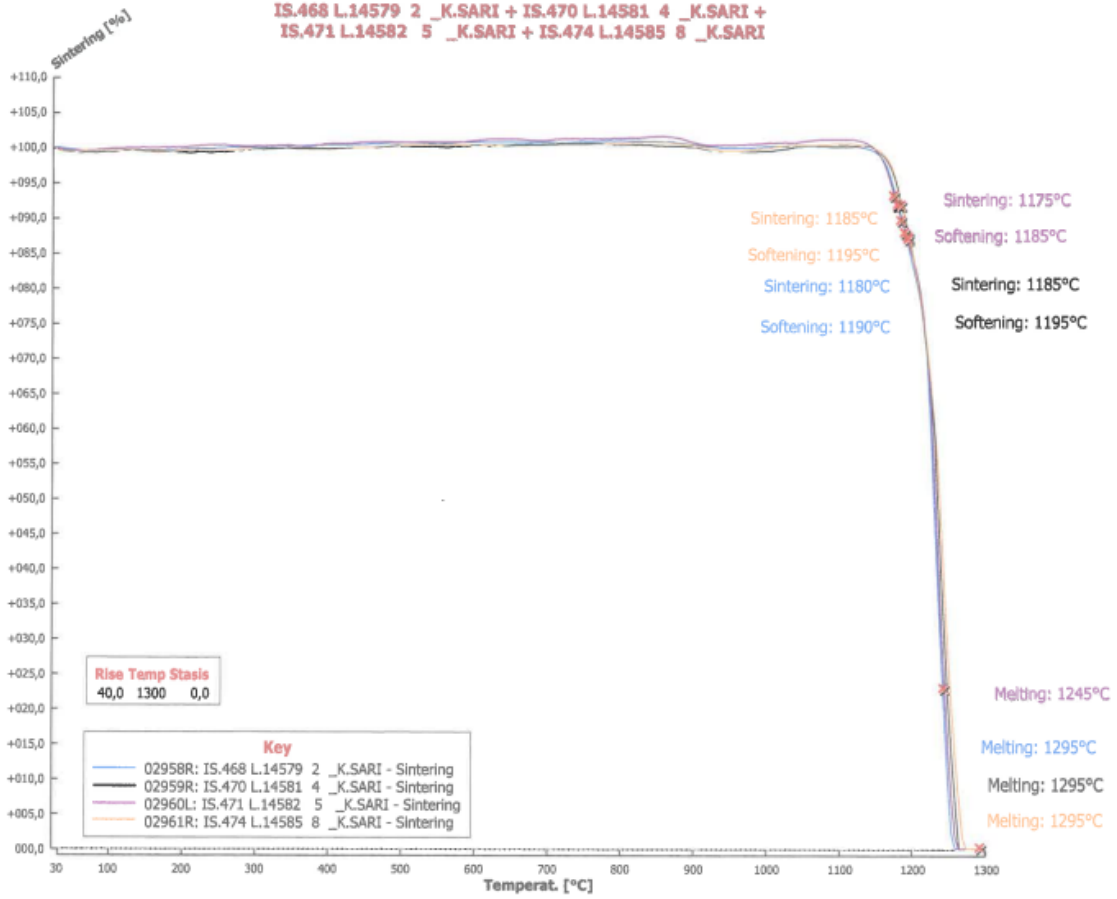
Farklı tane boyutlarında granüle frit katkılı kompozisyonların kimyasal analizleri

		Baz sır	B / T9- 20	B/ T2-20	B/ T8-20
Kızdırma kaybı	%	13,12	10,50	9,46	10,44
SiO2	%	45,82	47,90	48,14	48,18
AL2O3	%	16,45	16,78	16,95	17,00
TiO2	%	0,39	0,41	0,39	0,54
Fe2O3	%	0,21	0,19	0,18	0,17
CaO	%	11,75	12,21	12,42	12,23
MgO	%	2,52	2,00	1,99	2,04
Na2O	%	3,48	3,78	3,83	3,83
K2O	%	0,36	0,59	0,62	0,60
ZnO	%	3,55	3,41	3,45	3,27
B2O3	%	2,00	1,91	2,25	1,39
P2O5	%	0,16	0,13	0,13	0,13
BaO	%	-	-	-	-
TOPLAM	%	99,81	99,81	99,81	99,82

İkinci aşama kompozisyonlarına ait kimyasal analizler Tablo 11'deki gibidir. Tane boyutu farklı olan fritlerle hazırlanan kompozisyonların kimyasal analizleri birbirine çok yakındır. Çünkü B friti baz olarak seçilmiş ve sadece tane boyutu değiştirilmiştir.

Isı mikroskobu eğriler karşılaştırması aşağıdaki gibidir.

Şekil 22. Farklı tane boyutlarında granüle frit katkıli kompozisyonların ısı mikroskobu sonuçları



Tablo 12

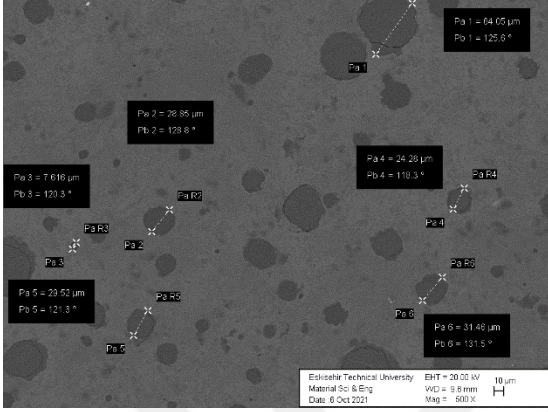
Farklı tane boyutlarında granüle frit katkıli kompozisyonların faz analizleri

		Baz sıvı	B/T9-20	B/T2-20	B/T8-20
Cam faz	%	49,7	54,82	44,66	48,91
Oligoclase	%	46,67	43,32	52,04	48,68
Corundum	%	3,63	2,76	2,63	2,19
Spinel	%			0,67	0,06
Cristobalite	%				0,16

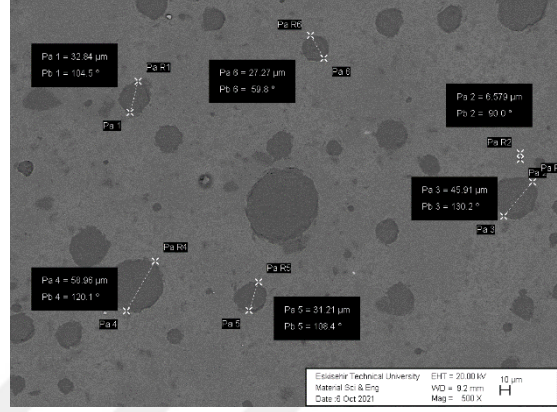
İkinci aşama kompozisyonların faz analizleri incelendiğinde tane boyutunun cam faz oluşumuna etki ettiği görülmüştür. T9 (D₉₀: 126 micron) boyutunda granüle frit eklendiğinde cam faz miktarı %54 seviyelerine çıkarken, T2 (D₉₀: 173 micron) boyutunda

granüle frit eklendiğinde %44 seviyelerine düştüğü fakat tane boyutu daha kabalaştırdı T8(D₉₀: 419 micron) boyutuna getirildiğinde cam faz oranının %48 seviyelerinde kaldığı tespit edilmiştir.

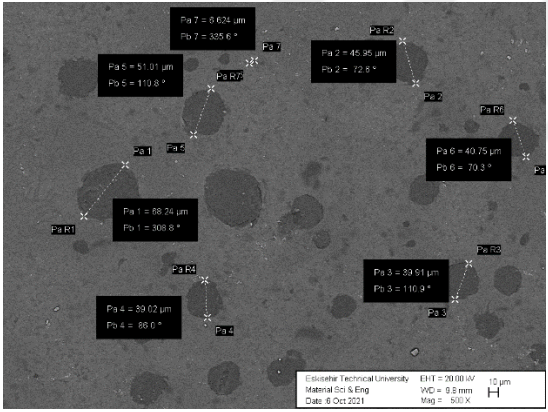
Yüzey ve kesit SEM görüntüleri aşağıdaki gibidir.



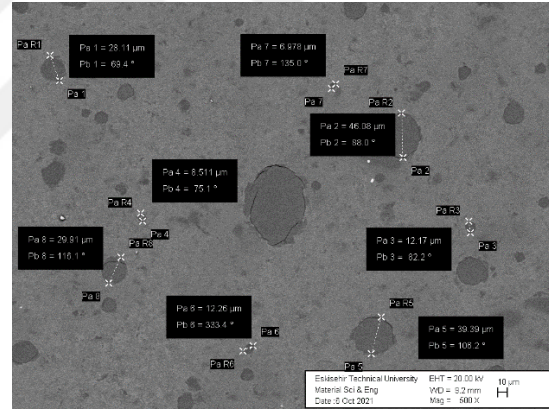
Şekil 23. B/T9-20 yüzey SEM görüntüsü



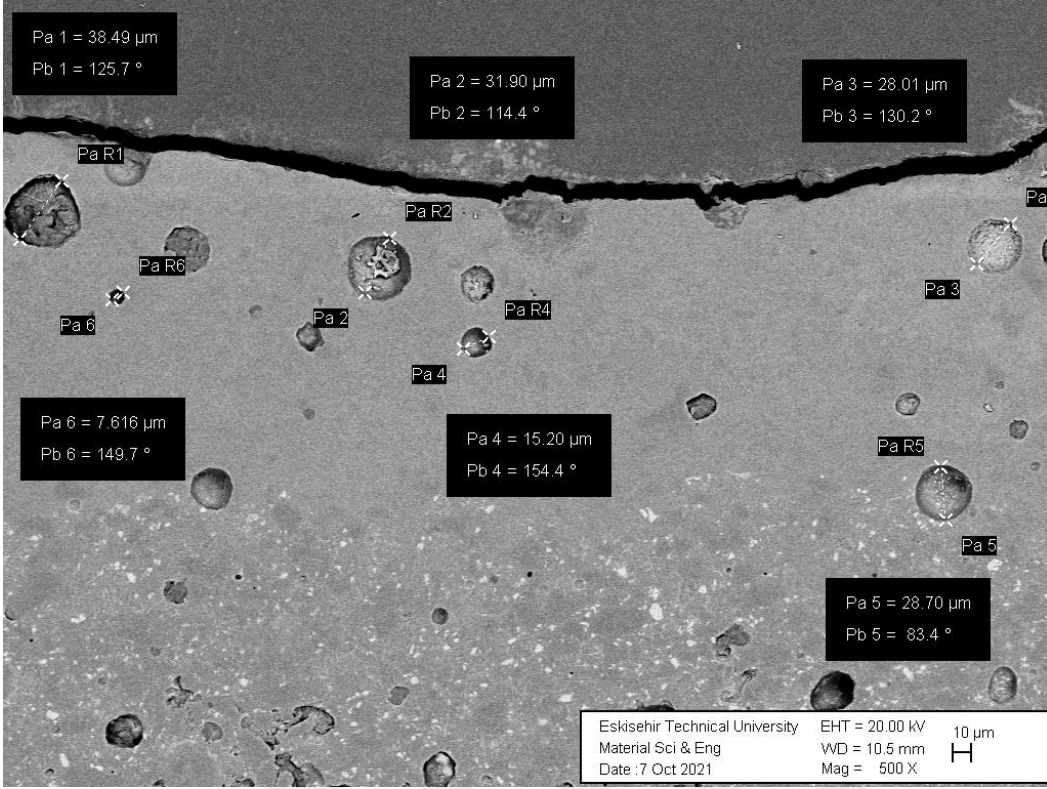
Şekil 24. B/T2-20 yüzey SEM görüntüsü



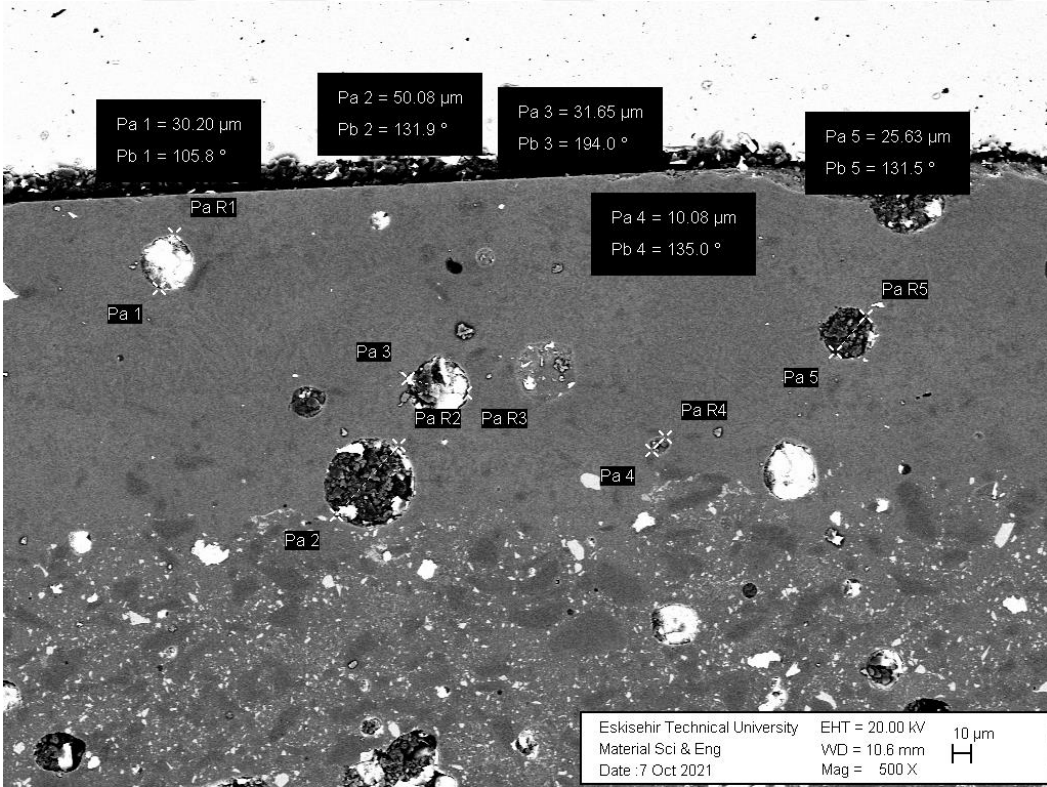
Şekil 25. B/T8-20 yüzey SEM görüntüsü



Şekil 26. Baz sırt yüzeyden SEM görüntüsü



Şekil 27. B/T2-20 kesit SEM görüntüsü



Şekil 28. B/T8-20 kesit SEM görüntüsü

SEM görüntüleri incelendiğinde baz sır yüzeyinde 50 mic. çapında ve yüzeye yakın porlara rastlanmıştır. B/T9-20 sır kompozisyonunda 25-30 mic. aralığında ve tabana yakın porlar tespit edilmiştir. B/T2-20 kompozisyonunda yüzeye yakın ve çapı 40-60 mikron aralığında porlar gözlenmiştir. B/T8-20 kompozisyonunda 40-70 mikron aralığında çapa sahip porlar tespit edilmiştir.

4.4. Üçüncü Aşama: Farklı Oranlarda Granüle Fritin Sır Bazına Etki Analizleri

Üçüncü aşamada B friti ile çalışılmaya devam edilmiştir. T9 boyutunda kullanılan B friti 3 farklı oranda sır bazına eklenerek hazırlanan kompozisyonların karo yüzeyine etkileri incelenmiştir.

Tablo 13

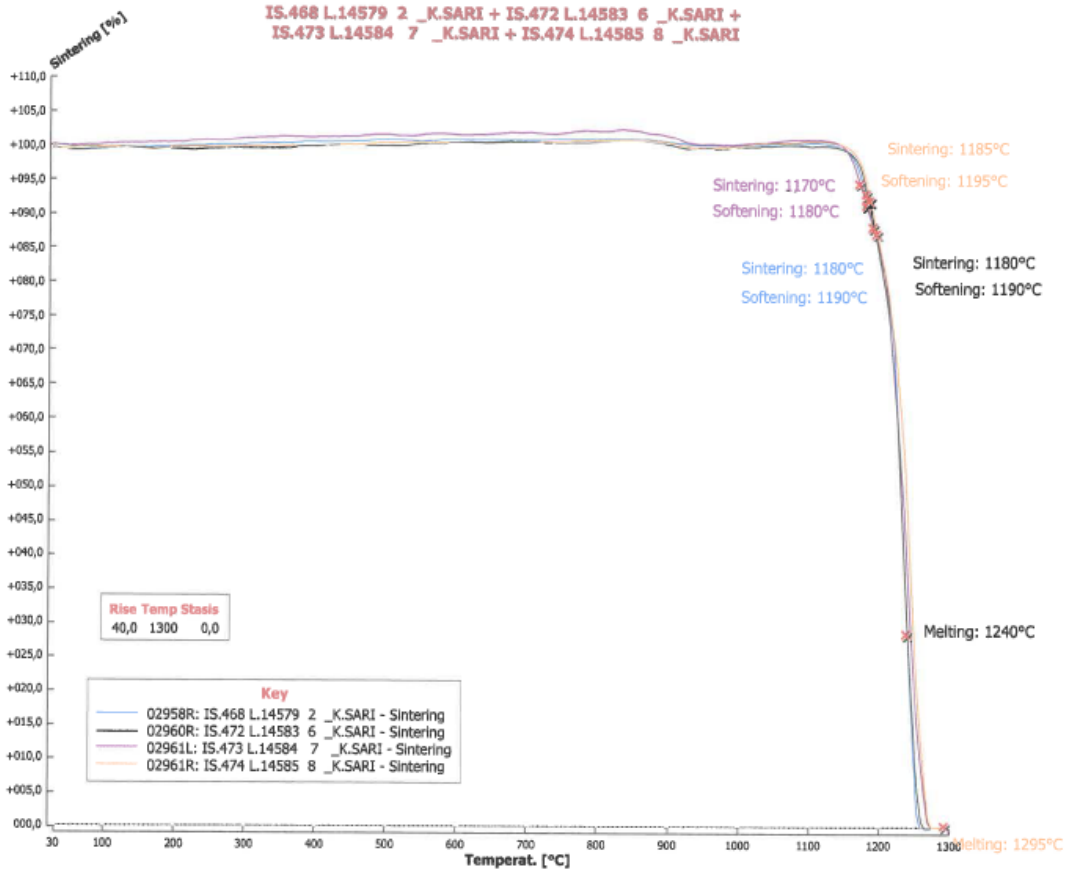
Farklı oranlarda granüle frit katkılarının kompozisyon oranları

		0/0	B/T9- 20	B/T9- 10	B/T9- 30
Std sır bazı	%	100	70	80	55
Medyum	%		10	10	15
B/T9	%		20	10	30

Tablo 14

Farklı oranlarda granüle frit katkıli kompozisyonların kimyasal analizleri

		B / T9- 20	B / T9- 10	B / T9 - 30
Kızdırma kaybı	%	10,50	12,64	9,06
SiO2	%	47,90	46,52	49,00
AL2O3	%	16,78	16,53	17,08
TiO2	%	0,41	0,53	0,49
Fe2O3	%	0,19	0,20	0,17
CaO	%	12,21	11,79	12,46
MgO	%	2,00	2,23	1,68
Na2O	%	3,78	3,65	4,00
K2O	%	0,59	0,48	0,74
ZnO	%	3,41	3,29	3,32
B2O3	%	1,91	1,82	1,65
P2O5	%	0,13	0,15	0,11
BaO	%	-	-	-
TOPLAM	%	99,81	99,83	99,76



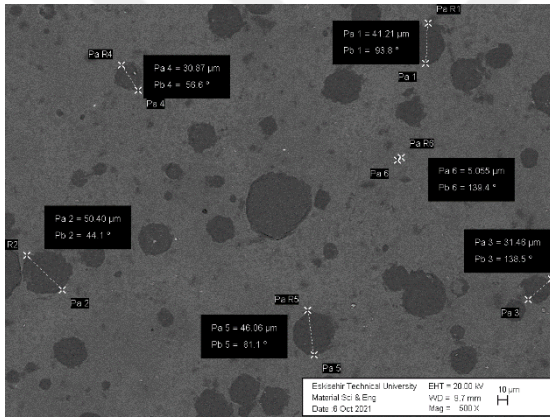
Şekil 29. Farklı oranlarda granüle frit katkıli sırların ısı mikroskobu sonuçları

Tablo 15

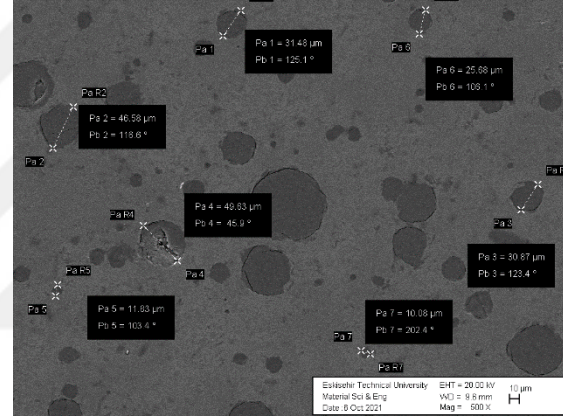
Farklı oranlarda granüle frit katkıli kompozisyonların faz analizleri

	Std sıır	B/T9-20	B/T9-10	B/T9-30
Cam faz	%	49,7	54,82	45,14
Oligoclase	%	46,67	43,32	50,22
Corundum	%	3,63	2,76	3,3
Spinel	%		1,33	0,67

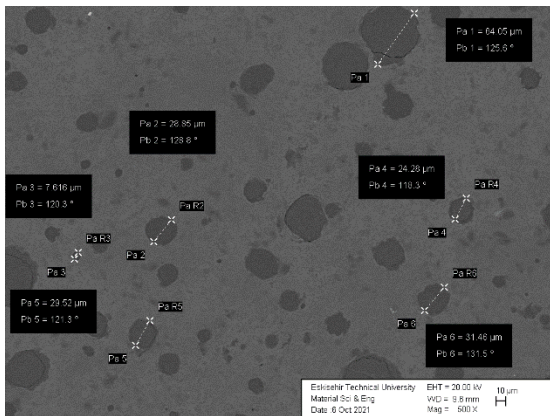
Granüle frit katkı miktarı değiştiğinde faz oranlarının da değiştiği tespit edilmiştir. %10 oranında katkıya sahip kompozisyon %45 cam faz içerirken, katkı oranı %20 ye çıktığında cam faz oranı %54'lere çıkmakla birlikte bu aşamadan sonra katkı oranı %30 a çıktığında Cam faz oranı %52 ile %20 katkıli sıra yakın bir orandadır.



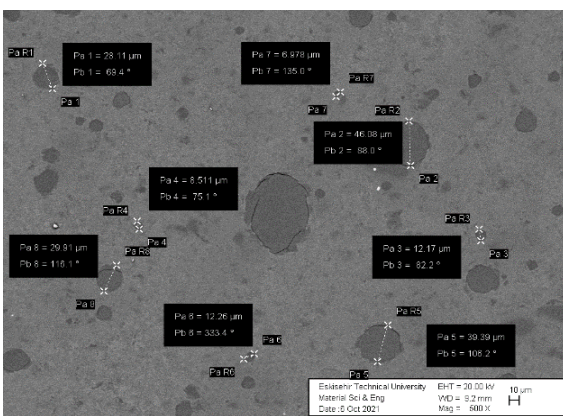
şekil 30 . B/T9-10 yüzey SEM görüntüsü



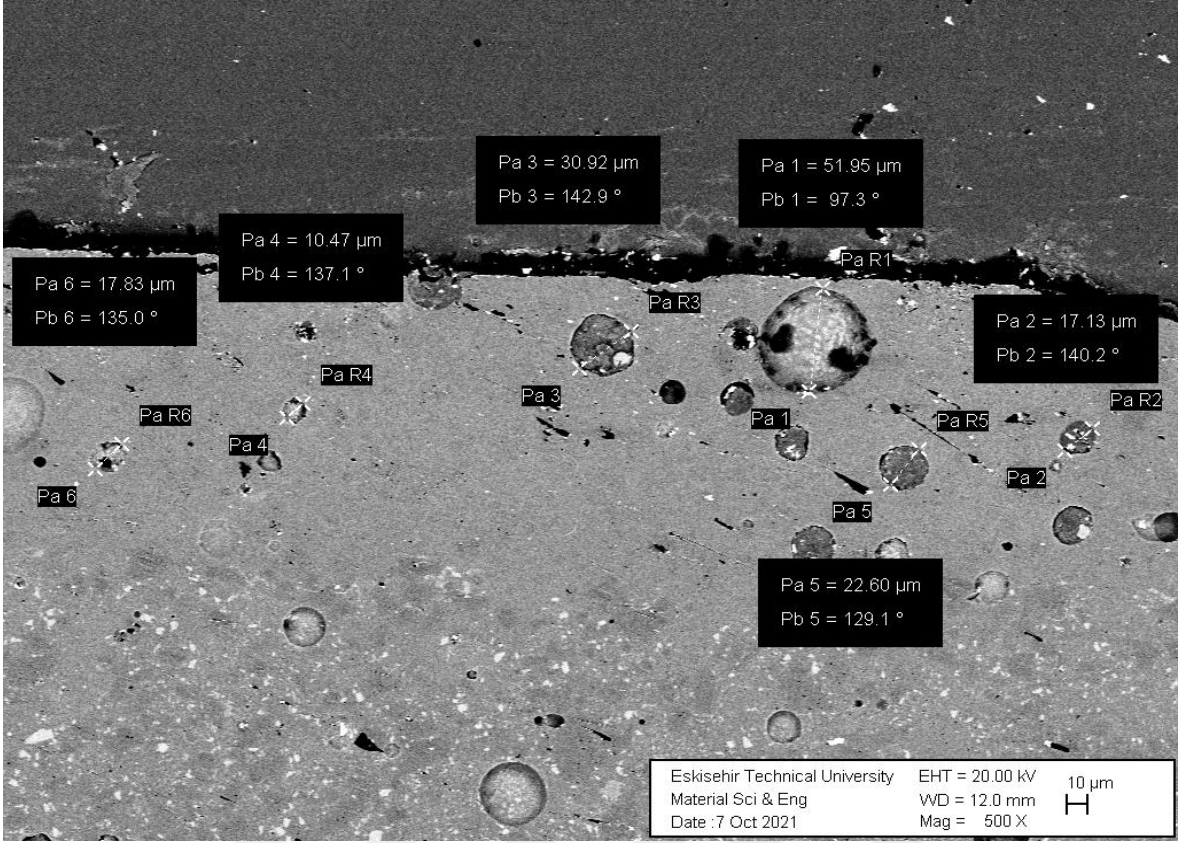
şekil 31. B/T9-30 yüzey SEM görüntüsü



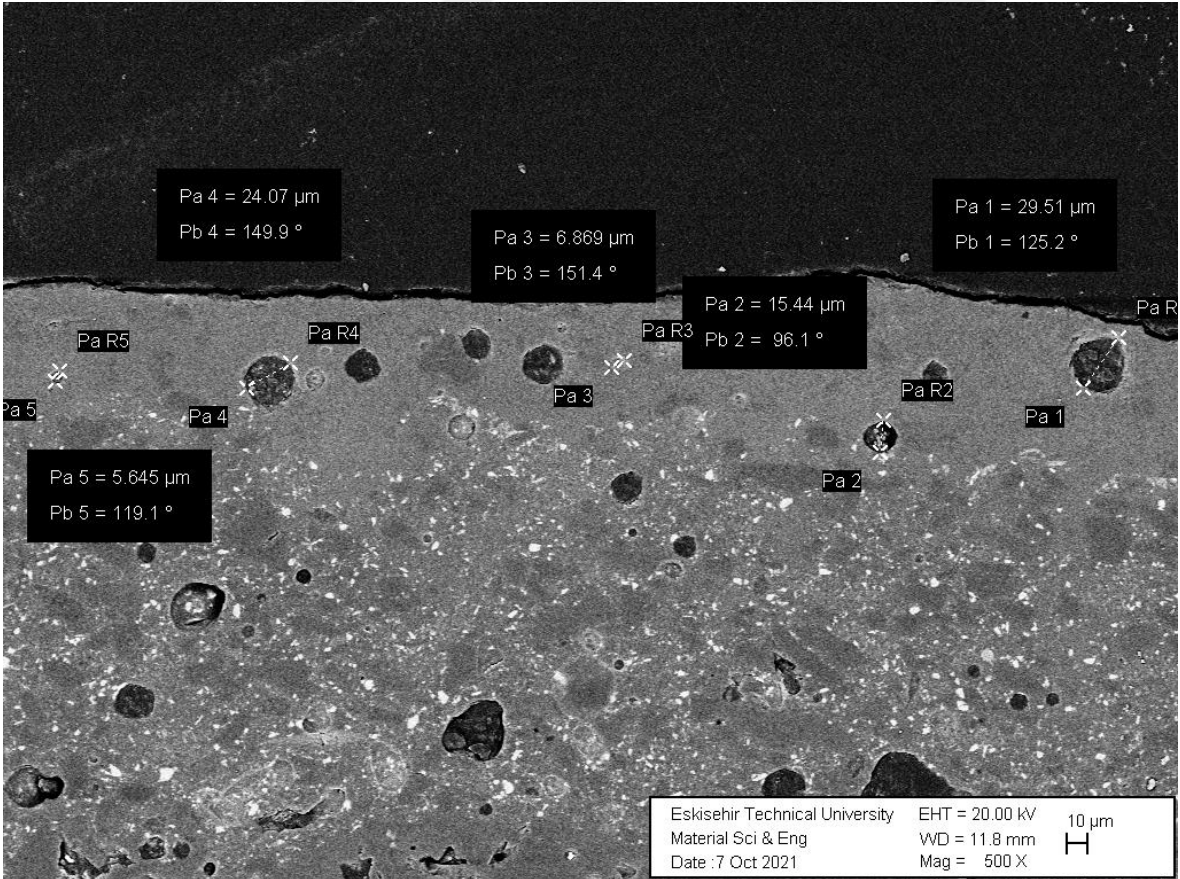
şekil 32. B/T9-20 yüzey SEM görüntüsü



şekil 33. Baz sıır yüzey SEM görüntüsü



Şekil 34. B/T9-10 kesit SEM görüntüsü



Şekil 36. B/T9-30 kesit SEM görüntüsü

Son aşama SEM görüntüleri incelendiğinde %10 granüle frit katkısında yüzeye yakın ve büyük porlara rastlanırken, %30 granüle frit katkılı B/T9-30 kompozisyonunda 25-30 micron çaplarında porlar saptanmıştır.



BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Farklı Granüle Fritlerin Sır Bazına Etkileri

Mevcut sırn performansını arttırmaya yönelik yapılan çalışmalar sonucunda B fritinin eklenmesiyle elde edilen sırların hem standarttan hem de A ve C fritleriyle katkılanan deneme sırlardan daha iyi performans gösterdiği görülmüştür. Tane boyut dağılımı benzer tutularak yapılan birinci aşama çalışmalarında farklı kimyasal ve ısıl davranış sergileyen farklı fritlerin davranışları ve por oluşumuna etkileri irdelenmiştir. Buna göre daha yüksek sıcaklıklarda sinterleme ve yumuşama başlangıcı olan fritin sırda da benzer davranış gösterdiği görülmüştür. Daha erken sıcaklıklarda ergiyen sırlarda erken sıvı faz oluşumu mevcuttur. Daha uzun bir aralıkta oluşan camsı fazın sıcaklık yükseldikçe viskozitesi düşer. Düşük viskoziteli sırlarda kaynama etkisi denilen fazla miktarda delik oluşumu görülmesi beklenir. Ayrıca küçük porların bir araya gelmesiyle por kabalaşmaları da gözlenir ve kesit boyunca tüm sırda deliklere rastlamak mümkündür. Bunun yanında daha yüksek sıcaklıklarda camsı faz oluşumu ve daha yüksek viskoziteli sıvı fazlar bu durumun önüne geçebilir. B/T9-20 sırında camsı fazın fazla olmasıyla beraber daha geç sıvı faz oluşmaya başladığını, oluşan sıvı fazın da daha yüksek viskoziteli olduğunu göstermektedir. Sır başlangıçta gaz geçişine izin verecek geçirgenliğe sahiptir. Erken sinterlenen sırlarda bu geçirgenlik görülmez. Bu da gazların hapsolmasına sebep olur. Bunun yanında B/T9-20 kompozisyonunun daha yüksek sıcaklıkta ergimeye başlamasına rağmen yine diğer A/T9-20 ve C/T9-20 gibi ergimesini tamamladığı görülmektedir. SEM sonuçlarına göre de B/T9-20 kompozisyonunda daha az ve daha düşük boyuta sahip porlar oluşmaktadır. Oluşan büyük boyutlu porların ise tabana yakın olduğu görülmektedir.

Cam faz miktarının granüle frit katkılı sırlarda baz sıra göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Yani katkılı sırlar ısı mikroskobunda da görüldüğü üzere daha erken ergiyerek daha yüksek miktarda cam faz oluşturmuşlardır. Her kompozisyonda eşit ve %20 oranında katkılanan granüle fritlerin farklı miktarlarda cam faz oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu da kimyasal analizlerdeki alkali miktarları ve ısı mikroskop sonuçları ile doğru orantılıdır. Aynı zamanda kimyasal analizlere de baktığımızda $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ miktarının B/T9-

20 kompozisyonunda düşük olduğu görülmektedir. Diğer sistemlerdeki SiO₂ miktarının Al₂O₃ e göre fazla olması daha fazla cam oluşmasını tetiklemiş olabilir.

5.2. Farklı Tane Boyutlarındaki Granüle Fritlerin Sır Bazına Etkileri

Çalışmanın ikinci adımında ilk adımda optimum özellik gösteren frit ile çalışmaya devam edilip bu fritin farklı tane boyutlarında kullanımının yüzeye etkisi araştırılmıştır.

Bu aşamada farklı tane boyutlarında frit katkılı sırların ısı mikroskopları incelendiğinde en düşük tane boyutuna sahip T9 fritli sırn yani B/T9-20 kompozisyonunun B/T2-20 ve B/T8-20 kompozisyonlarına göre daha erken sıcaklıklarda sinterlenmeye ve yumuşamaya başladığı tespit edilmiştir. Tane boyutu arttıkça sinterleme ve yumuşama sıcakları da ötelenmiştir. Birinci aşamada ötelenen sinterleme ve yumuşama sıcaklarının delik oluşumunda olumlu etkiye sahip olduğu belirlenmişti. Ancak bu ikinci aşamada SEM analizlerine bakıldığında katkı fritinin tane boyutu arttıkça por boyutlarının 25-30 mikron aralığından 40-70 mikron aralığına çıktığı tespit edilmiştir. Birinci aşama ile çelişen bir durum gibi görünmektedir. Faz miktarı analizleri incelendiğinde ise düşük tane boyutuna sahip fritli sırların daha fazla camsı faz içerdiği tespit edilmiştir. Daha erken sinterleme ve yumuşama sıcaklığı daha geniş aralıkta camsı faz oluşumu sağladığı için camsı faz miktarı artmıştır. Sinterleme ve yumuşama sıcaklıklarının daha fazla ötelenmesi camsı faz miktarını olumsuz etkilemiş yani daha az camsı faz oluşumuna sebep olmuştur . Camsı faz miktarı optimum seviyenin altına düştüğü için sistemi ters şekilde etkilediği düşünülmektedir. Camsı faz miktarının az olması yetersiz ıslatma sebebiyle sinterleme aşamasının tamamlanamamasına sebep olmuştur. Tanelerin yumuşaması, boyun oluşumu ve por eliminasyonu aşamalarında porlar elimine olamadan sinterleme evresinden yüksek viskozite ile yumuşama aşamasına geçtiği düşünülmektedir. Bu sebeple por boyutlarının T9 boyutlu katkı friti kullanıldığında 25-30 mikron civarında iken T2 boyutlu katkı fritine geçildiğinde 40-60 mikron T8 boyutlu katkı friti kullanıldığında ise 40-70 mikron olduğu görülmüştür.

5.3. Farklı Oranlarda Granüle Fritlerin Sır Bazına Etkileri

Çalışmanın üçüncü ve son adımında ise en iyi yüzey performansını sağlayan granüle fritin miktarsal olarak değişiminin yüzey özelliklerine etkisi araştırılmıştır.

Seçilen frit %10 oranında kullanılarak B/T9-10 kompozisyonu oluşturulduğunda sinterleme noktasının düştüğü saptanmıştır. Bu durumda erken sinterlenmeye başlayan sırda sıvı faz viskozitesinin de düştüğü ve kaynamaya sebebiyet vermekle birlikte por birleşmelerinin de yaşanmasıyla por miktar ve boyutunun arttığı düşünülmektedir. Katkı fritinin %20 kullanıldığı B/T9-20 kompozisyonu iyi sonuçlar vermekle birlikte katkı miktarı %30lara çıktığında fark yaratmadığı tespit edildi. Bu durumda optimum seviyenin %20 seviyelerinde katkı ile sağlandığı ve sırn optimum seviye üzerine çıkıldığında tepki vermediği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- Amoros, J.L., Orts, M.J., Mestre, S., Garcia-Ten, J., Feliu, C. (2010). "Porous single-fired wall tile bodies: Influence of quartz particle size on tile properties". *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 17-28.
- Anonim (2011), <http://www.ima-eu.org/fileadmin/kpc/KPCwhatclays.htm>
- Baş, A. (1999), "Türk seramik kaplama malzemeleri sektörünün rekabet analizi ve uluslararası bir strateji önerisi". Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- Cer-glas,(1994), "Chemical resistance and cleanability of glazed surfaces". *Surface science, Bol. Soc. Esp. Ceram.* V 33 (2) 99–102.
- Dondi, M., (2004), "Stain resistance of porcelain stoneware tiles: the influence of microstructure," *Key Eng. Mater.* 264-268, 1511-1514.
- Dondi, M., (2009), "The role of surface microstructure on the resistance to stains of porcelain stoneware tiles," *J. Eur. Cer. Soc.*, 25, 357–365.
- Eppler, R. A. and Eppler D. R., (2000). *Glazes and glass coatings*. American Ceramic Society
- Eren, E. (2006), "Çinko oksit ilavesinin porselen özelliklerine etkilerinin incelenmesi". Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Gonzlavo, C. ve Molina, M., (2006), "The manufacture of frits, glazes and ceramic colours: social, economic and environmental challenges in the international context", *Proceedings of the X World Congress on Ceramic Tile Quality Qualizer, Castello'n, Spain*, February 13–15.
- Hupa, L., Bergman, R., Froberg, L., Tempest, S. V., Hupa, M., Kronberg, T., (2005), "Chemical resistance and cleanability of glazed surfaces.", *Surf. Sci.* 585, 113–118.

- Junior, D.N.A., Hotza, D., Soler, V.C. ve Vilches, E.S. (2010), "Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part II: mechanical properties and microscopic residual stres", *Mat. Sci. Eng.* , 527, 1736- 1743.
- Kartal, A. (1998). *Sır ve sırlama tekniği.* , Çizgi Matbaacılık.
- Katoh, E. (1973). *The fundamentals of the glaze preparation.*, Nagoya International Training Center: Japon International Cooperation Agency.
- Kilerci, D. K., (2002), "Aşınma Direnci Yüksek Yer Karosu Sırlarının Üretim İmkanın Araştırılması.", Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kocabaş, M.S. (2007), "Porselen karo ve anortit minerali ile geliştirilen kompozisyona magnezyumlu kil ve/veya handit ilavesinin teknolojik özellikler üzerine etkisi". Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Leonelli, C., Manfredini, T. ve Siligardi, C. (2002), "New tile glaze families based on glass ceramic systems," *International Ceramics Journal*, 31-35
- Lira, C., Novaes A.P., Alarco'n, O.E., (2001), "Sintering and crystallisation of CaO–Al₂O₃–SiO₂ glass powder compacts", *Glass Technol.* 42 (3) 91–96.
- Majumdar, A., Jana, S., (2001), "Glass and glass-ceramic coatings, versatile materials for industrial and engineering applications", *Bull. Mater. Sci.* 24 (1) 69–77.
- Nieves,L.J.J. , Lot, A.V., Melchiades F.G. Ve Boschi A.O, (2020), "Digital decoration for ceramic tiles: The effect ofglazes particle size distribution on the inkjetdecoration", *boletín de la sociedad española de cerámica yvidrio* 59, 44–48
- Öztürk, Z.B. (2012) "Porselen karoların üretim koşullarının ve teknik özelliklerinin geliştirilmesi". Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Parmelee, C.W. and Harman, C.G. (1973). *Ceramic Glazes.* Cahners Books.
- Quinterro, E., Boschi, A.O., Leonelli, C., Manfendini, T. ve Siligardi, C. (2002), "Glass ceramic systems compatible with the firing conditions used in the ceramic tile industry", *Proceedings of the Congress Qualicer 2002*, P.GI 301-311

- Rasteiro, M. G., Gassman, T., Santos, R., Antunes, E. (2006), "Crystalline phase characterization of glass ceramic glazes", *Ceram. Int.*,
- Reinosa, J.J., Marcos, F.R., Solera, E., (2010) "Sintering behaviour of nanostructured glass-ceramic glazes", *Ceramics International* 36, 1845–1850
- (SACMI, 2002), *Applied ceramic technology*, SACMI IMOLA, Italy.
- Sanayi Genel Müdürlüğü, Sektörel Raporlar ve Analizler Serisi, Seramik Sektörü Raporu, (2020). Ankara: T.C. Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı
- Sanchez, E., (2006), "Porcelain tile microstructure: Implications for polished tile properties," *J. Eur. Cer. Soc.* 26, 2533–2540.
- Savorani, G. ve Biffi, G. (2002), "The production of porcelain stoneware: economic & marketing considerations", *International Ceramics Journal*, 52-57.
- Seramik Kaplama Malzemeleri ve Seramik Sağlık Gereçleri Performansı Sorunları ve Dünya Üzerindeki Konumu, (2013). İstanbul: Türkiye Seramik Federasyonu (TSF).
- Stenger, F., Peukert, W., "The role of particle interactions on suspension rheology – application to submicron grinding instirred ball mills.", *Chem. Eng. Technol.* 26, 177–183.
- Tamsü, N. (2010), "Parlatılmış porselen Karonun lekelenme direncinin artırılması". Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Tarhan, M. (2010), "Porselen karo bünyelerinde sinterleme hızı-kompozisyon ilişkileri ". Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Tenorio, P.M. ve Dondi, M. (2004), "The influence of microstructure on performance of white porcelain stoneware," *Cer. Inter.* 30, 953–963.
- Torres, F. J. and Alarcon, J., (2004), "Micro structural evolution in fast-heated cordierite-based glass-ceramic glazes for ceramic tile". *J. Am. Ceram. Soc.*, 87(7), 1227–1232.
- Worrall, W.E. (1982). *Ceramic raw materials*. Pergamon Press.
- Yektaa, B.E., Alizadeh, P., Rezazadeh, L., (2006), "Glass-ceramics with random and oriented microstructures. Part 2. The physical properties of a randomly oriented glass-ceramic." *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, 3809–3812.

Zanelli, C., Dondi, M. ve Raimondo, M. (2003), "Phase transformations during liquid phase sintering: A petrological approach", CNR-ISTEC, Italy.



