

**ZrO₂–CaO–MgO–SiO₂ (ZrCMS) FİRİT ESASLI, YÜKSEK AŞINMA DAYANIMLI YER
KAROSU SIRLARININ GELİŞTİRİLMESİ**

Arzu GÖNÜL
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos– 2005

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Arzu Gönül'ün " $ZrO_2-CaO-MgO-SiO_2$ (ZrCMS) Firit Esaslı, Yüksek Aşınma Dayanımlı Yer Karosu Sırlarının Geliştirilmesi" başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim- Öğretim ve Sınav yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı- Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Bekir KARASU
Üye	: Doç. Dr. Alpagut KARA
Üye	: Yard. Doç. Dr. Münevver ÇAKI

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun tarih ve.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**ZrO₂—CaO—MgO—SiO₂ (ZrCMS) FİRİT ESASLI, YÜKSEK AŞINMA
DAYANIMLI YER KAROSU SIRLARININ GELİŞTİRİLMESİ**

ARZU GÖNÜL

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç.Dr. Bekir KARASU
2005, 39 sayfa**

Geleneksel kaplama malzemelerine uygun sırların eldesinde, hızlı pişirime kolay adapte olmaları nedeniyle firit esaslı başlangıç karışımları kullanılmaktadır. Bu çalışmada da, endüstriyel koşullarda uygulanabilirlikleri daha önceden belirlenmiş diopsit bazlı firitler esas alınarak, başlangıç sır bileşiminde çeşitli düzenlemeler yapıp aşınmaya dayanıklı yer karosu sırları geliştirilmiştir.

Diopsit kristalleri yüksek aşınma özellikleri ve kırınım indislerinin yanı sıra sır bileşiminde başlangıç hammaddelerinden gelebilecek demiri latislerinde renk vermeyen formu olan Fe⁺² iyonu şeklinde tutmaları sayesinde beyaz yer karosu sırtı üretiminde etkin bir rol oynamaktadırlar. Mevcut çalışma esnasında oluşturulan sır reçeteleri yer karosu bünyesine uygulanarak endüstriyel ortamda hızlı pişirime tabi tutulmuşlardır. Son ürünlere Harkort, aşınmaya karşı direnç, asit ve baz testleri uygulanmış, ayrıca parlaklık dereceleri, X-ışını kırınım analizi (XRD), taramalı elektro mikroskopu (SEM) ve enerji saçınımlı X-ışını (EDX) analiz teknikleriyle karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, maliyet azaltılarak endüstriyel hızlı pişirim yer karosu ile uyumlu, yüksek beyazlık gösteren, aşınmaya karşı dayanımlı mat ve yarı mat sırlar geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yer karosu, sır, diopsit, hızlı pişirim.

ABSTRACT**Master of Science Thesis****DEVELOPING OF HIGH WEARING RESISTANCE FLOOR TILE GLAZES
BASED ON THE FRIT WITH ZrO_2 — CaO — MgO — SiO_2 (ZrCMS)****ARZU GÖNÜL****Anadolu University
Graduate School Of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Programme****Supervisor: Assist. Prof. Bekir KARASU
2005, 39 pages**

To obtain suitable glazes for coating traditional ceramic bodies, frits based initial batches easily adapting to fast firing process are used. In this study, abrasion resistant glazes for floor tiles were developed by compositional modifications, having primarily taken the diopside based frit compositions into account, industrial suitability of which has already been determined.

Besides high abrasion properties and refractive indices of diopside crystals, they have an advantage of holding the iron coming from some of the initial glaze raw materials as an impurity in their lattices in the form of Fe^{2+} ion. Consequently, undesired coloring effect of iron ions is prevented. Therefore, the diopside crystals are playing an effective role on achieving white colored tile glazes. Glaze recipes developed during this study were applied onto the floor tile bodies and fast fired under industrial working conditions. Final products have undergone Harcourt, abrasion resistance, acid and base tests. Moreover, optical parameters of glazes were determined and X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray analysis (EDX) were made. As a result, matte and semi-matte glazes, which are compatible for fast fired floor tiles and exhibit high whiteness and abrasion resistance, were developed.

Keywords: Floor tiles, glaze, diopside, fast firing.

TEŞEKKÜR

Değerli hocam Doç. Dr. Bekir Karasu'ya tez çalışmalarındaki yardımlarında dolayı teşekkür ederim.

Başta Arş. Grv. Güray Kaya'ya, Gökhan Açıkbaş' a tüm Seramik Araştırma Merkezi çalışanlarına, Ercan Seramikte Laboratuar arkadaşlarım Ruhiye Kozulu Çetingöz başta olmak üzere Erdoğan Kırım'a ,

Arş Grv. Eda Hocoğlu, Arş. Grv. Ayşe Kalemtaş ve Nurcan Açıkbaş'a Sivas'tan Bilgisayarımı benim için Eskişehir'e getiren canım ağabeyim Dr. Cem Gönül'e ve biricik aileme desteklerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Arzu GÖNÜL

Ağustos—2005

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ	1
2. YER KAROSU SIRLARI.....	3
2.1. Sırların Kompozisyonu	5
2.1.1. Firitler.....	6
2.2. Sır Hazırlama.....	8
2.3. Sırların Pişirilmesi Esnasındaki Davranışları.....	9
2.4. Sırların Nihai Özellikleri	11
3. CAM SERAMİK SİSTEMLERİ.....	13
3.1. Cam Seramik Firitlerinin Sinterleme Davranışları.....	14
3.2. Diopsit Cam Seramik Sistemi.....	16
3.2.1. Karo Sır Uygulamaları için Geliştirilen Yeni Cam Seramiklerde Diopsit Kristalizasyonuna Çekirdekleştirici Katkıların Etkisi	18
3.2.2. Bir Diopsit Cam Seramik Sırında Demir Oksitin Kristalizasyona Etkisi.....	20
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	22
4.1. Sır Hazırlama ve Pişirim İşlemleri.....	22

	<u>Sayfa No</u>
4.2. Son Ürüne Uygulanan Testler.....	25
4.2.1. Aşınmaya Karşı Dayanım Testi.....	25
4.2.2. Kimyasallara Dayanım Testi.....	26
4.2.3. Isıl Şok Dayanım Testi.....	27
4.2.4. X Işını Difraktometre Cihazı (XRD) ile Kalitatif Faz Analizi	
4.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçınımlı X ışını (EDX) Analiz Çalışmaları.....	28
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	29
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	37
7. KAYNAKLAR.....	38

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
3.1. Cam seramiklerde iyi yoğunlaşma sağlanması için istenen sinterleme davranışı.....	15
3.2. Cam seramik elde edilen tipik bir camın DTA eğrisi	15
3.3. CaO—MgO—SiO ₂ üçlü faz diyagramı	16
3.4. Diopsitin kristal yapısı.....	17
5.1. M kodlu referans sırnın XRD sonucu	30
5.2. A1, A2,A3 referans mat sırlarının XRD sonuçları.....	31
5.3. YM kodlu yarı mat sırnın XRD sonucu.....	32
5.4. B1, B2, B3 alternatif yarı mat sırlarının XRD sonuçları.....	32
5.5. Mat M referans sırnın (a) SEM ve (b-c) EDX sonuçları	34
5.6. Yarı mat YM referans sırnın (a) SEM ve (b) EDX sonuçları.....	34
5.7. 58 A3 mat sırnın (a) SEM ve (b-c) EDX sonuçları.....	35
5.8. 24 B2 yarı mat sırnın (a) SEM ve (b-c) EDX sonuçları.....	35

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
3.1. Seramik karo bünyelerinin özelliklerini iyileştirmek için kullanılan cam—seramik sistemleri	14
3.2. Diopsitin kimyasal ve fiziksel özellikleri	16
3.3. Diopsit esaslı cam seramik ve diğer bazı malzemelerin fiziksel özellikleri açısından karşılaştırılmaları	18
4.1. Hazırlanan reçetelerin % bileşimleri.....	23
4.2. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri.....	25
5.1. Referans ve bazı sıır örneklerinin L*, a*, b*, aşınma ve maliyet değerleri.....	29
5.2. Referans ve alternatif sıırların Seger formülleri.....	36

1.GİRİŞ

Seramik malzemeler genel olarak metallere oranla yüksek sıcaklıklarda aşınmaya ve kimyasal etkilere karşı daha dayanıklıdır. Bu avantajlarına karşın tokluk ve sünekliklerinin düşük olması kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Söz konusu dezavantajı ortadan kaldırmak için seramik malzemelerde mikro yapının geliştirilmesiyle mekanik özelliklerin iyileştirilmesi yoluna gidilmektedir [1].

Cam seramik sırların geleneksel sırlara göre karo kaplama malzemesi olarak daha fazla ilgi çektiği görülmektedir. Yüksek yumuşama noktası, bünyeyi iyi kaplama özelliği, yüksek kimyasal dayanım ve aşınma direnci cam seramikleri çekici bir alternatif haline getirmiştir [2].

Literatürde cam seramik sırların üretim prosesleri ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Bunlar, camsı matrisin doğası, çekirdekleşme kontrolü ve kristal gelişimi ile cam seramik malzemelerin elde edilmesi yönündeki bilgileri içermektedir [3]. Cam seramik sırlarla kalıcı kirlenme olayının engellenmesi ve kayma direnci sağlamak da amaçlar arasında yer almaktadır [4].

Yer karosu sırları özellikle genel kullanıma açık alanlarda sürekli aşındırıcı etkilere maruz kalan malzemelerdir. Aşındırıcı etkenler kullanım alanlarındaki trafik yoğunluğu, aşındırıcı etkenin cinsi gibi faktörlere bağlı olarak yer karosunda farklı dayanım seviyeleri gerektirmektedir. Sürekli aşındırıcı etkilere maruz kaldıklarından seramik kaplamaların kullanım ömrünü belirleyen temel faktörlerin başında sırnın aşınma direnci gelmektedir. Sır aşınma direncinin yükselmesi, sır sertliğinin arttırılması ile sağlanır [5].

Sır sertliğini arttırmanın alternatif yolu; camsı fazda genellikle daha sert bir kristal faz içeren cam seramik sistemlerinin geliştirilmesidir [6]. Cam seramikler birçok

uygulamaya sahip yüksek kimyasal ve ısıl şok direnci gösteren ve genellikle düşük genleşme katsayılı mikro kristalin malzemelerdir [7]. Ana cam içinde çökelen kristallerin boyutlarının küçük olması bu tür malzemelerin tokluk, darbe dayanımı ve aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştiren en önemli etkidir. Küçük boyutlarda yapıda var olması istenen kristallerin cinsi, miktarları ve mikro yapıdaki dağılımları cam seramik oluşum sürecinin kinetik anlamda kontrolüne bağlıdır [8].

Zirkonyum silikat ($ZrSiO_4$) kırınım indisi yüksek olması (1,92–1,96) sebebiyle opaklık şiddetini artırarak sıran daha beyaz görünmesini sağlamaktadır. Opaklık, ışının partiküller veya kabarcıklardan dolayı meydana gelen difüzyonu, yansımaları ve kırılmasının bir sonucudur [9]. Opaklığın derecesi bünyede oluşan faz(ların) kırınım indisine, kristallerin konsantrasyonuna, boyutuna ve sır kalınlığına bağlı olarak değişmektedir [10]. Zirkon rezervlerinin azalması ve yüksek zirkon fiyatları alternatif malzemelerin araştırılmasına neden olmuştur [11].

2. YER KAROSU SIRLARI

Nihai ürünlere teknik ve estetik özellikler sağlayan seramik sırlar seramik karo üretim prosesinde çok önemli rol oynar. Aynı zamanda seramik sırları çok karmaşık malzemeler olup reolojik özelliklerinin detaylı olarak analiz edilmesi gerekir.

Sırlar seramik karo, sofraya eşyaları, sağlık gereçleri gibi ürünlerin yüzeylerini örten malzemelerdir. Kendilerinden seramik ürünlerin yüzeyini suya karşı koruma, kir ve lekeye sebep olan maddeleri yüzeyden kolay uzaklaştırma işlevlerini sağlamaları beklenir. Sırlar estetik açıdan seramik ürünlere herhangi başka bir yolla elde edilmesi zor camsı ve renkli yüzey görünümü sağlar [6]. Sır tabakası, bileşimine bağlı olarak ışığı geçiren parlak, şeffaf, mat veya parlak opak özellik taşıyabilir. Seramik bünyenin tamamen örtülerek kapatılması arzu edildiğinde opak veya mat görüntüyü oluşturabilecek sır bileşimleri, alt bünye veya desenin görünmesi istendiğinde şeffaflık sağlayabilecek bileşimler seçilir. Bu görüntüler sır tabakasının bileşiminden kaynaklanan etkilere bağlı olarak ortaya çıkar. Porselen ve sağlık gereçleri üretiminde opak sırlar uygulanır. Yer karoları üretiminde ise mat ve kısmen mat sırlar kullanılır.

Yer ve duvar karosu sektöründe gerek dekoratif gerekse çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerin eldesi açısından çok çeşitli sır kompozisyonları kullanılmaktadır. Özellikle yer karosu sırlarının yüksek basma mukavemeti ve çizilme dayanımlarının yanı sıra çeşitli aşındırıcılara karşı kimyasal kararlılıklarının da gayet iyi olması arzu edilmektedir.

Pişmiş sırnın opaklığı sırdaki opaklaştırıcı fazın konsantrasyonuna, partikül boyutuna, cam ve opaklaştırıcı faz arasındaki kırınım indisi farkına ve sır kalınlığına bağlıdır. Bu da sır bileşiminde yer alan ve kristalin formunu koruyan zirkon, titanyum di oksit, kalay oksit, seryum oksit gibi ilavelerle sağlanır.

Saçılım sırda bulunan ve camsı fazdan farklı kırınım indisi değerine sahip partiküllerden dolayı ortaya çıkar. Kırınım indisi farkı arttıkça opaklaştırıcı partiküllerin boyu, ışığın dalga boyuna yaklaşır ve opaklıkta o derece artar. Işığın dalga boyuna yakın partiküller ışığı bloke etmekte kullanılamaz. Yer ve duvar karosu sırlarında opaklaştırıcı olarak zirkon tercih edilir. Zirkon ticari olarak zirkosil, zirkopak ve opaks

isimleriyle bilinir. Ayrıca, zirkon kalay oksit gibi fırın atmosferindeki renklendiricilerle reaksiyona girmez [9].

Sır bileşiminde yer alan diğer bileşenler de opak özellik eldesinde önemli bir rol oynar. Alkali metal oksitleri bu oluşumu negatif, çinko oksit ve toprak alkali metal oksitleri ise pozitif etkiler. Birinci grup oksitler diğer bileşenleri erimeye zorlarken, ikinci gruptaki oksitler kristalleşmeye yönlendirir ve kendileri bu kristal fazlarında yer alırlar.

Soğuma esnasında kristalleşmenin gerçekleşebilmesi için eriyiğin uygun viskoziteye sahip olması ve soğuma hızının iyi ayarlanması gerekir. Düşük bir viskozite kristalleşme başlangıcını sağlayan çekirdeklerin büyümesi bakımından elverişli bir ortam oluştururken kristallerin fazla büyümemesi açısından yüksek viskozite tercih edilir.

Kristal boyutunun daha da düşürülmesi sonucu mat sırlar elde edilir. Mat sırlar adından da anlaşılacağı gibi seramik ürüne mat görünüm veren, ürünün kalitesini arttırıcı özellikteki sırlar olarak tanımlanabilir. Böylesi sırların kullanılmasıyla bünyede bulunabilecek ucuz ancak kirlilik içeren hammaddelerin tolere edilme olanağı da artar. Bunların bir başka özelliği de hemen hiç akıcı olmamalarıdır. Mat sırların üzerine sürülen akıcı sırların akıcılığı bu sır tarafından yavaşlatılır, kalınlık ve sıcaklığa göre akma şekli ayarlanabilir. Mat sırlar pişme sıcaklıklarının üzerinde pişirilirse çoğunlukla parlaklık gösterirler. Tamamen ergimiş bir sır soğuduğunda ve bir kısmı kristalleştiğinde mat sırlar oluşur. Kristaller o kadar ince ve homojen dağılmıştır ki, ışığı dağıtırlar ve düşük oranda ışın yansıtırlar.

Mat sır yapımında en çok kullanılan yöntem, renksiz saydam bir sırnın çeşitli katkıları ile matlaştırılmasıdır. Her katkı maddesi de sıra farklı bir yüzey dokusu ve farklı renk özellikleri kazandırır. Matlaştırmada ki fark, sırnın türüne de büyük ölçüde bağlıdır. (Örneğin, matlaştırılacak sırnın kurşunlu, alkalili, borlu oluşu gibi).

ZnO, mat sırların eldesinde en çok kullanılan katkı maddelerinden biridir. Sırnın türüne ve akıcılığına göre % 5-25 ZnO katkısı ile mat, camsı ve çok az akışkan, geçirgenliği olan sır elde edilebilir. Hemen hemen her Seger sır formülünde, ZnO'nin 0,55 molün üzerine çıkması veya CaO'nin bulunması yada her ikisinin toplamının 0,55 molün üzerinde olması ile mat sırlar elde edilebilir. ZnO ile başka bir mat sır çeşidi

olan ipek matı da üretilebilir. Matlaştırıcı olarak kullanılan çinko oksidin renk veren oksitler üzerindeki etkisi bilinmelidir.

Kurşunlu bir sıranın CaO ile matlaştırılması sonucu düzgün sır yüzeyi elde edilir ve bir fildişi renk oluşur. CaCO_3 'ün normal katkı oranlarının giderek aşılması ile sır yüzeyinde oluşturulan mat doku, sert ve çizildiği zaman üzerinde iz kalabilen anlamda "taş matı" olarak tanımlanır. Alkalili sırlar kalsiyum bileşikleriyle matlaştırıldıklarında daha beyaz görünümlü mat sırlar elde edilebilir.

Basit kurşunlu bir sıra % 5-12 TiO_2 katkısı ile de mat sır üretilebilir. Titan ile doyurulmuş bir sıranın yüzeyinde soğuma esnasında çok küçük ve sayısız kristaller oluşur. Titan katkısının artması ile orantılı olarak sıranın matlığı da artar ve sonuçta sır yüzeyinde çok sert ve aşındırıcı görünümde bir sır tabakası oluşur. Titanyum sırlara rutil şeklinde ilave edilirken dikkat edilecek nokta, rutilin titanyum di oksit içeriğinin % 85-95 arasında değişebileceğidir. Rutilin demir içeriğine de bağlı olarak, sırlarda rutil ile, her seferinde değişen doku ve matlık elde edilebilir.

BaO'ün baryum karbonattan % 15-30 seviyesinde alınması ile mat sırlar oluşturulur.

SrO ile de (SrCO_3 olarak) hemen her tür sırda, % 20-30 katkı sonrası mat sırlar üretilebilir. Bileşimlerinde belirli miktarın üzerinde CaO, MgO, ZnO ve BaO içeren silikat eriyikleri uygun bir şekilde soğutuldukları zaman sır tabakasına matlık özellik kazandıran anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), vollastonit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), gehlenit ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), villemmit ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$) ve selsian ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) gibi kristal fazlar oluşabilir [12].

2.1. Sırların Kompozisyonu

Cam yapmak için oksit formunda çok farklı elementler kullanılabilir. Bunların farklı yüzdelerde bir araya getirilmesi ile farklı nihai karakteristiklere sahip, çok değişik tipte cam oluşturulması mümkündür. Temel özellikleriyle birlikte seramik sırlarında genel olarak kullanılan oksitler şunlardır:

Silisyum Dioksit: Ana cam yapıcı oksit olarak her zaman ve genellikle yüksek yüzdelerde kullanılır. Yüksek silika içeriğine sahip bir cam HF dışındaki asitlere karşı oldukça dayanıklıdır ve yüksek ergime noktası sergiler.

Alümina: Ana cam dengeleyici olarak her zaman yapıda bulunur ve hem alkali oksitler hem de silika ile birleşebilir. Camın kimyasal dayanım ve mekanik mukavemetini artırır, genleşme katsayısını düşürür. Matlaştırıcı katkı olarak davranır.

Bor Oksit: Genelde silika ile birlikte ana cam yapıcı olarak davranır ve renkleri iyi dağıtma özelliğine sahiptir. Yüksek yüzdelerde kullanıldığında cama bulanık bir görüntü verir.

Alkali (Li, Na, K) Oksitler: Camın ergime sıcaklığını ve viskozitesini düşürdükleri için hemen her zaman kompozisyonda bulunurlar. Çözünbildikleri ve camın kimyasal dayanımını düşürme eğiliminde oldukları, aynı zamanda camın genleşme katsayısını arttırdıkları için hiçbir zaman yüksek yüzdelerde kullanılmazlar. Çözünabilirlik ve akışkanlaştırma kapasitesi en yüksek lityum oksitte, en düşük potasyum oksitedir.

Toprak Alkali (Ca, Mg, Sr) Oksitler: Alkali oksitlerin çözünabilirliğini azaltan ve genleşme katsayısını nispeten daha az yükselten, cam modifiye edici ve dengeleyicilerdir. Kalsiyum oksit yüksek oranlarda matlaştırma etkisine sahiptir.

Kobalt Oksit, Krom Oksit, Nikel Oksit, Antimon Oksit, Mangan Oksit, Vanadyum Oksit, Bakır Oksit, Demir Oksit, Kadmiyum ve Selenyum Oksitler: Çeşitli renkleri elde etmek için doğada oldukları gibi ve pigment formunda kullanılırlar [6].

2.1.1. Firitler

Firitler şoklama yoluyla üretilen camın parçacık formudur ve firit esaslı sırların ana bileşenidirler. Çeşitli hammaddelerin toz halde karıştırılması ve özel firit fırınlarında viskoz sıvı haline dönüştürülmesi ile üretilirler. Bu işlemde sonra su veya hava yardımıyla hızla soğutulan firit, granül veya camsı ince parçalar halini alır. Bir firit diğer firitlerle veya uygun miktarda camsı olmayan hammaddeler ile karıştırılırsa, kolayca tekrar ergitilebilir ve ilave edilen bileşenleri kendi yapısına katar. Böylece başlangıçtakinden farklı karakteristiklere sahip homojen bir cam oluşturur. Bu özellik

sınırlı sayıda firit ve hammaddelerden çok farklı sayıda farklı sır oluşturmayı olanaklı kılar [6].

Bütün camlar ergitmeyi takiben soğutma esnasında sıvının kararsız olduğu bir sıcaklık aralığından geçerler. Bu sıcaklıkta yada daha düşük sıcaklıkta cam kristallenebilir. Düşük sıcaklıkta yüksek viskoziteden dolayı hali hazırda ortaya çıkan kristaller buldukları yerlerde kalırlar. Eğer cam çalışma yada tavlama süreci esnasında kristalleşmenin çok kolay olabileceği sıcaklık bölgesinde uzun süre tutulursa, kristalleşme meydana gelecek ve böylece cam bozunmuş olacaktır.

Kompleks bir cam soğutulduğunda solüsyonun soğuma sırasında tuz ile doyurulması gibi, kristal bir faz ile doyurulmuş olur ve eğer çok hızlı soğutma yapılmazsa kristaller cam matrinden ayrışır [11].

Genelde silika ve bor oksit gibi oksitler hemen her zaman camda mevcuttur. Bu oksitler cam yapıcı olarak adlandırılır ve kendi birim ünitelerini (silisyum dörtyüzlüsü, bor üçgeni gibi) oluştururlar. Diğer oksitler cam yapıcı oksitlerin şebekelerindeki ara boşluklara girme özelliğine sahip olup, bağları zayıflatırlar ve bazı özellikleri (yoğunluk, viskozite ve kimyasal dayanım gibi) düzenlerler.

Camlarda olduğu gibi seramik sırları da genellikle alkali ve asitlere karşı iyi kimyasal dayanıma sahiptir. Başka bir deyişle sırlara bu özelliği, içerdikleri firitle vermektir.

Sırların karo bünyesine uygulanmaları halinde bünyeye göre maruz kaldıkları basma ve çekme gerilmeleri önemlidir. Çatlama riskini önlemek için, camsı sır tabakası karo bünyesine kıyasla basma gerilmeleriyle yüklü 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.

Sırın çizilme sertliği, Moh's sertlik skalasında 6—7 aralığındadır ve cam kompozisyonu ile değişir. Sırlı yer kaplama malzemeleri için çok daha anlamlı bir parametre olan aşınmaya karşı direnç çok fazla değişebilir. Aşınma direnci hem yüzeyin yapısına hem de camın kompozisyonuna göre farklılık göstermekte olup yüzeyin optik özelliklerinin modifiye eder. Ancak, derin aşınma, yüzey katmanının uzaklaşması, alttaki tabakanın açığa çıkması demektir.

2.2. Sır Hazırlama

Sır bileşenleri öncelikle öğütme işlemine tabi tutulur. Öğütmenin amacı başlangıç maddelerini mümkün olan en küçük parçacıklara kırmaktır. Böylece mümkün olan en büyük yüzey alanı elde edilir ve pişirim prosesi esnasında partiküller arasındaki reaksiyonlar kolaylaşır. Bu işlem sır bileşenleri ile birlikte safsızlıklarında partikül boyutunu azaltır, böylece bunların hatalara neden olma kapasiteleri azalır.

Bazen öğütme iki farklı aşamada yapılır, önce sert hammaddeler öğütülür daha sonra yumuşak olanlar ve düşük miktarda ilave edilecekler katılarak son öğütmeye geçilir. Öğütülmüş bir sıranın tane boyut dağılımı uygun cihazlar kullanılarak belirlenebilir ve tipik Gauss eğrisi ile gösterilir. Rutin fabrika uygulamasında bu değerlendirme yerine öğütme kontrolü, standart elek yardımıyla, eleğin meş boyutundan daha büyük partiküllerin elek üstünde kalan miktarı belirlenerek yapılır.

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 aşağı düşer. Bu işlem sırasında bu malzemeler sıırı 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 yer çekimi kuvvetini aşacak kadar yüksek olmamalıdır [9]. İşlemin verimliliği öğütücü bilyeler ve hammaddeler arasındaki sertlik farkına bağlıdır. Bu fark büyüdükçe sıırı öğütme verimi artar. Değirmenin iç hacminin bilyeden kalan yarısı sır ve su ile doldurulur.

Sır ve su arasındaki oran % 50—70 arasında değişir. Üretimin 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, öğütme verimi çok düşer. Bazen su miktarı çok az olsa bile düşük çamur viskozitesi sağlamak için öğütme esnasında akışkanlaştırıcı ilaveleri yapılır.

Öğütme işleminin sonunda sır herhangi öğütülmemiş büyük partikülleri uzaklaştırmak için elenir. Elek açıklığının seçimi sır bileşimine bağlıdır.

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 [6].

2.3. Sırların Pişirilmesi Esnasındaki Davranışları

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

Pişirim esnasında karo bünyesi (özellikle tek pişirimde) organik malzemelerin yanması, karbonatların ayrışması vs. sonucu oluşan gazlarını serbest bırakabilir. Bu gazlar gözeneksiz sır tabakasından geçmek zorunda olduğu için kabarcıklar oluşacak ve sırnın yüzeyine doğru nüfuz edeceklerdir. Gazların uzaklaşmasını kolaylaştırmak için, gaz oluşturan reaksiyonların meydana geldiği sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklarda ergimeye başlayan sırlar kullanılır. Bu yöntemle sır hala olgunlaşmamış olup gözenek içerdiğinden gazlar seramik karonun yüzeyine daha kolay ulaşabilir ve fırın atmosferinden uzaklaşır. Böylece gazlardan kaynaklanabilecek sır yüzeyi hataları önlenmiş olur.

Sır soğumaya başladığında, katı bir hal alana kadar viskozitesi hızla yükselir. Soğuma devam ederken, sır her katı malzeme gibi küçülür. Hem sır hem de bünye için bu küçülmenin büyüklüğü genleşme katsayısı ile belirlenir. Genleşme katsayısı sıcaklık ile lineer değişir. Bu parametre ile kompozisyon arasında ilişki vardır. Pişirim prosesini direkt 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 [13].

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

pişirimde, 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 partiküllerinin; ergimeye başlayıp diğer sır bileşenleri ile nihai camsı tabakayı oluşturması belli bir zaman gerektirmektedir. Bu nedenle geniş yumuşama aralığına gereksinim vardır. Bu da sadece düşük ergime sıcaklıklı fritleri içeren sırlar kullanılarak veya çok yavaş pişirim yapılarak elde edilebilir.

Pişirim esnasında düşük viskoziteli sır yüzeyi pişirim sonrası gaz kabarcık izi göstermezken, yüksek viskoziteli sır yüzeyleri pişirim sonrasında kraterler veya çukurlar bırakır. 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, basmaya göre çekme kuvvetlerinden çok daha fazla 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 şeklindedir.

Sır bünyeye kıyasla basmaya (çok aşırı olmadan) maruzken, genellikle büyük problemlere yol açmaz. 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 kuvvetlerinin etkisi altında kalması halinde, teorik olarak yüzey kavlayabilir (soyulma), ancak gerçekte bu, karolarda çok nadir gözlenen bir olaydır.

Diğer yandan sırnın bünyeye kıyasla çekme halinde olması çok ciddi problemlere sebebiyet verebilir. Özellikle karolar bir eğrilik türü olan konkav şekli alma eğilimi gösterir ve bu nihai üründe çok daha az kabul edilebilir bir gerçektir. Çekme durumu, kolayca camsı yüzeyde 'crazing' olarak bilinen mikro çatlak oluşumuna da dönüşebilir.

Bu, bazen estetik bir efekt olarak özellikle oluşturulsa bile, yer ve duvar karolarında istenmeyen bir durumdur.

2.4. Sırların Nihai Özellikleri

Seramik sırların yüzeyi, kullanılan sırların çeşidi ve uygulama 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.

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 metotlarının kullanım şartlarını tamamen içermediği de göz önünde bulundurulmalıdır. Standart testlerde karo yüzeylerinin performansının yanlış değerlendirilebilme ihtimali de vardır.

Müşteri talepleri doğrultusunda seramik ürünlerden, özellikle de seramik yer karolarından beklenen bir takım özellikler vardır: Yer karolarında çoğu etkiye direkt olarak sır tabakası maruz kaldığı için beklenen özelliklerin çoğu karo yüzeylerini kaplayan sırlara yöneliktir. Bunlar kimyasal maddelere dayanıklılık, ıslak ve yağlı ortamlarda kaymazlık, estetik olarak uygun özellikler gösterme ve en önemli özelliklerden birisi olarak açık alanlarda kullanım için aşınmaya karşı dayanım gösterme 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 yağışlı 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 biridir. Ancak, suni pürüzlendirilmiş yüzey mutfak gibi ortamlarda yağ çekerek, havuz gibi ortamlarda sürekli neme ve kimyasallara maruz kalarak hemen kayganlığını geri kazanacaktır. Pürüzlülüğü arttırıcı malzeme olarak korund kullanımı, sürtünme katsayısını arttırmak için en güvenli yoldur. Sır bileşiminde çeşitli denemeler ve sır yüzeylerinin 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 [6].

3. CAM SERAMİK SİSTEMLERİ

Cam seramikler, camların kontrollü kristalizasyonu ile elde edilen poli-kristalin katılardır. Kristalleşme, uygun camlara kontrollü ısıl işlem programı uygulanmasıyla, camda çekirdek oluşturulması ve bu çekirdeklerin etrafında ana kristallerin büyütülmesi şeklinde gerçekleşir. Bu işlemler sırasında genellikle camın tamamı kristalleştiği halde bazen az miktarda cam fazı da kalabilir [14]. Bu malzemelerin ilgi çekici yanı cam ve seramik ürünlerle karşılaştırıldığında eşsiz özelliklere sahip olmalarıdır. Cam seramiklerde, camsı yapıdaki saydamlığın kaybolarak malzemenin opak hal alması kristal yapıya geçişin göstergesidir.

Cam seramikler genel olarak düşük ısıl genleşme katsayısına, yüksek kimyasal, ısıl şok direncine ve opaklığa sahip olduklarından çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar.

Camlar termodinamik dengelerinden dolayı yüksek enerjiye sahiptirler. Bu nedenle uygun koşullarda kristallendirilebilirler. Bu süreç devitrifikasyon olarak bilinmektedir. Devitrifikasyonda ilk olarak çekirdeklenme ya da baskın mekanizmalarla kristallerin büyümesi görülmektedir.

Yapılan son çalışmalarda, bazı cam seramik formülasyonlarının seramik karo sırtı ve astarı olarak kullanılabilmesi gösterilmiştir. Bu çalışmalarda temel hammadde kristallendirilebilir firit kompozisyonlarıdır. Yer karosu için dizayn edilen cam seramikler, başlangıç malzemesi olarak firit kullanılarak hem teknik hem de ticari olarak üretilebilmektedir. Bu cam seramik sırlar yüksek aşınma direnci ve yüzey sertliğine sahiptir. Ayrıca, hızlı çift pişirim rejiminde kristallendirilebilir firit kompozisyonlarının ilave edildikleri bünyenin, hem mekaniksel özelliklerini hem de opaklığı arttırmaları dolayısıyla beyazlık değerini yükselttikleri yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. Bu cam seramik sistemlerinin bazıları Çizelge 3.1.'de görülmektedir [10].

Çizelge 3.1. Seramik karo bünyelerinin özelliklerini iyileştirmek için kullanılan cam—seramik sistemleri [10]

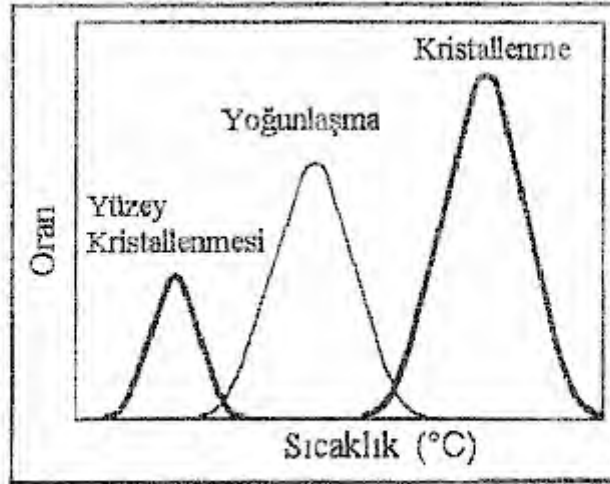
Sistemler	Kullanılan Oksitler	Genel Kompozisyon	Adı
MAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO	α -Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₈	İndialit
		MgAl ₂ Si ₃ O ₁₀	Al-Mg silikat
ZnLAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, TiO ₂ , ZnO, Li ₂ O	LiAlSi ₃ O ₈	Li-Al silikat
		Zn ₂ SiO ₄	Villemit
		TiO ₂	Rutil
		MgSiO ₃	Enstatit
		Mg ₂ TiO ₄	Kuadilit
ZrLS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

3.1. Cam Seramik Firitlerinin Sinterleme Davranışları

Cam seramik malzemeler, yüksek spesifik yüzey alanına sahip olan cam tozlarının (firit) tek ısıl işlemle sinterlenmesi sonucu üretilebilmektedirler. Sinterleme şu şekilde gerçekleşmektedir; ilk olarak cam geçiş sıcaklığının biraz üzerinde viskoz akış sayesinde yoğunlaşma olmaktadır. Yoğunlaşmanın olduğu sıcaklıklarda, kristal tozlarda difüzyon meydana gelmemektedir. Cam tozları ısıtılmaya devam ettirildiğinde, viskozite düşmekte ve bütün tozlar küresel şekle dönüşmektedir. Bu sırada partiküller arasındaki sıvı faz, taneleri ıslatır, sıcaklığın belirli olan viskozite değerine kadar

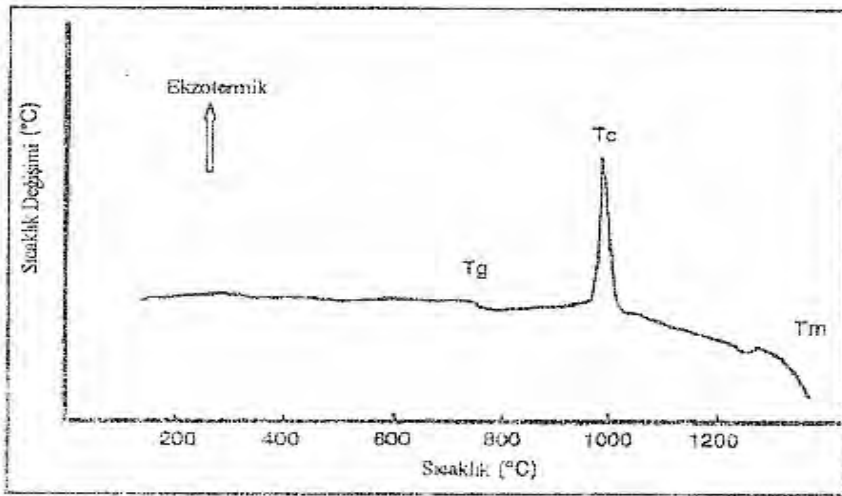
yükselmesi ile taneler boyun oluşturmaya başlayarak sinterlenirler. Cam tozlarının sinterlenmesinde istenen durum Şekil 3.1' de belirtildiği gibi yoğunlaşmanın kristalizasyondan önce tamamlanmasıdır.

Bu şekilde sinterlenen tozlar ile düşük poroziteli, yoğunluğu yüksek cam seramikler üretilebilmektedir.



Şekil 3.1. Cam seramiklerde iyi yoğunlaşma sağlanması için istenen sinterleme davranışı [10]

Tipik bir cam seramiğin elde edildiği camın ısıtılmasıyla meydana gelen sıcaklık değişimlerini gösteren DTA eğrisi Şekil 3.2' de verilmiştir. Burada cam geçiş, (T_g), kristalizasyon (T_c) ve ergime sıcaklıkları kolayca görülmektedir.



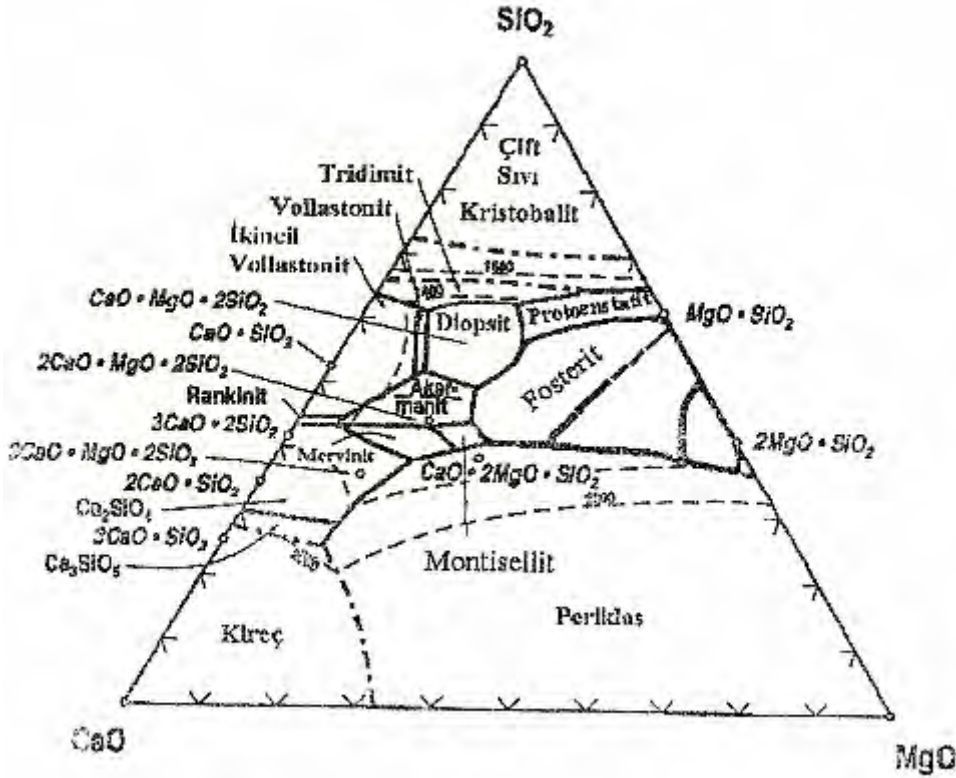
Şekil 3.2. Cam seramik elde edilen tipik bir camın DTA eğrisi [10]

3.2. Diopsit Cam Seramik Sistemi

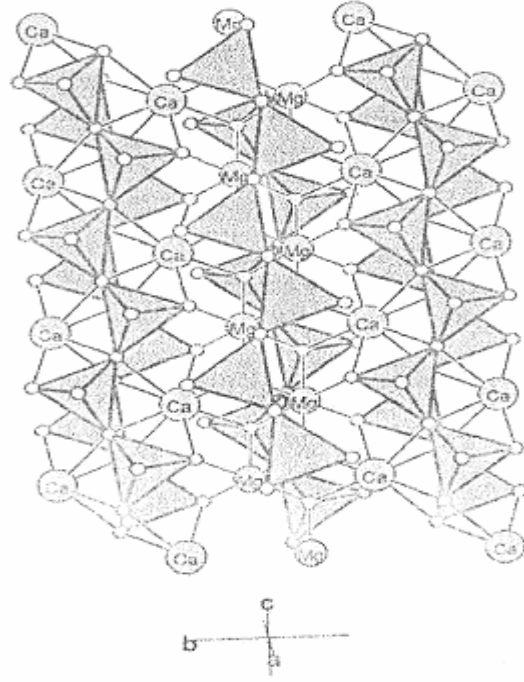
Diopsit, CaO—MgO—SiO_2 üçlü sisteminde (Şekil 3.3) kristalleşen bir fazdır. Kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.2’ de görülmektedir. Diopsitin kristal yapısı, zincirli silikat şeklinde, tetrahedral silikaların Ca, Mg atomları ile birleşmesinden oluşmuş Şekil 3.4.’teki gibi monoklinik bir yapıdır.

Çizelge 3.2. Diopsitin kimyasal ve fiziksel özellikleri [10]

Özellik	Açıklama
Kimyasal Formülü	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
Molekül Ağırlığı	216,55 gm
Kompozisyonu	% 25,90 CaO, % 18,61 MgO, % 55,49 SiO_2
Kırınım İndisi	1,85
Kristal Yapısı	Monoklinik



Şekil 3.3. CaO—MgO—SiO_2 üçlü faz diyagramı [10]



Şekil 3.4. Diopsitin kristal yapısı [10]

Diopsitin kırınım indisi yüksek (1,85) bir faz olması sayesinde seramik karo ürünlerinde sır ve astar için alternatif bir opaklaştırıcı olabileceği, aynı zamanda bu cam seramik sisteminde elde edilen fritlerin karo bünyesinde çeşitli oranlarda kullanımı ile hem mukavemeti hem de beyazlık gibi fiziksel özelliklerin iyileştirilebileceği yapılan son çalışmalarda belirtilmektedir [10].

Diopsit cam seramik malzemenin kullanım alanlarını, fiziksel ve kimyasal özellikleri saptar. İlgili cam seramik ve diğer bazı malzemelerin fiziksel özellikler açısından karşılaştırılmaları Çizelge 3.3' de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Diopsit esaslı cam seramik ve diğer bazı malzemelerin fiziksel özellikleri açısından karşılaştırılmaları [14].

Malzeme	Sertlik VHN (kg/mm ²)	Sertlik (Moh's)	Bükülme Mukavemeti (MPa)	Isıl Genleşme (K ⁻¹ .10 ²)	Yoğunluk (gr/cm ³)
Diopsit Esaslı Cam Seramik	950–1000	7–7,5	90–130	60–85	3,1
Neopari	600–620	6,5	50–60	60–65	2,7
Mermer	—	3,5	17	80–260	2,7
Granit	—	5,5	15	50–150	2,7
Düz Cam	580–610	6	55–70	90	2,5
Çelik	550–650	5,5	>300	650	7,8

3.2.1. Karo Sır Uygulamaları için Geliştirilen Yeni Cam Seramiklerde Diopsit Kristalizasyonuna Çekirdekletirici Katkıların Etkisi

Baldi ve arkadaşları [7], CaO–MgO–SiO₂ sistemindeki cam seramiklere TiO₂, ZrO₂ ve P₂O₅ ilavelerinin kristalizasyona etkisini, yapısal ve ısıl teknikler kullanarak çalışmışlardır. Çekirdekleşme prosesi ısıl işlemden bağımsız gerçekleşmiştir. Cam seramik sisteminde yapılan XRD çalışmaları, diopsit kristalin fazının termodinamik olarak diğer fazlardan daha elverişli olduğunu göstermiştir. Çekirdekletirici ilavelerin etkisi onların doğalarına bağlıdır: P₂O₅ ve ZrO₂ aktivasyon enerjisini düşürmezken, TiO₂ azaltmıştır. Katkılı cam seramiklerin SEM analizi, katkısız sisteminkinden önemli boyutsal farklılıklarla rast gele dağılmış kristaller göstermiştir. Yüksek kristalizasyon ve hızlı pişirim oranı gösteren tüm bu bileşenler, karo sırları veya karo sır bileşenleri olarak kullanılabilir [7].

Cam seramikler hemen hemen tamamen kristalleşme ile benzer bir camdan elde edilen mikro kristalin malzemelerdir. Bunlar genellikle yüksek kimyasal dayanım ve ısıl şok direnci ile birlikte düşük lineer ısıl genleşme katsayısına ve 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 sistemine ait cam kompozisyonlarının kristalizasyonu ile elde edilen cam seramikler çeşitli kristalin fazlar (forsterit, diopsit, protoenstatit ve akermanit) oluşturabilir. Çalışmalar CaO—MgO—SiO₂ sistemindeki düşük maliyetli cam seramikler üzerinde yapılmıştır [7]. Çalışmada forsterit kararlılık bölgesindeki bir kompozisyona sahip olmasına karşın, tek aşamalı ısıl işlem ile diopsit kristalleşmiştir.

Bu sisteme dayalı cam seramik malzemelerin hazırlanmasında, kristalizasyon en çok TiO₂ ve ZrO₂ çekirdekleştirici katkı veya bunların karışımı kullanılarak elde edilmiştir. Çekirdekleştirici katkıların varlığı faz ayrışma eğilimini artırır. TiO₂ ilave edildiğinde aktivasyon enerjisinde az bir düşme ve diğer iki oksit ilave edildiğinde az miktarda artma gözlenmiştir. Literatürden bilindiği gibi, çekirdekleştirici katkı oksitlerinin etkisi doğalarına bağlıdır; TiO₂ aktivasyon enerjisini düşürürken P₂O₅ ve ZrO₂ düşürmez. Bu durum ZrO₂ içeriğindeki artışla viskozitenin beklenmedik şekilde artması ve cam dönüşüm aralığının her ikisinin de aynı serilerin diğer elementlerine (titanyum ve toryum) göre daha büyük olması hesaba katılarak açıklanabilir. P₂O₅ düşük Al₂O₃ içeren camlarda, bazı durumlarda tek başına, fakat çok düşük genleşmeli cam seramiklerde ZrO₂ gibi diğer çekirdekleştiricilerle kombine halde etkili bir çekirdekleştirici katkı olarak gözlenirken, ZrO₂ özellikle alkali metal oksitlerin yokluğunda viskoziteyi arttırmıştır.

Cam seramik yüzeylerinin SEM görüntüleri farklı boyut ve şekillere sahip diopsit kristallerinin çok sıkı bir ağının varlığını ortaya koymuştur. P₂O₅ ve ZrO₂ katkılı cam seramikler katkısız numunelerle karşılaştırıldığında rastgele dağıtılmış kristallerle sonuçlanmıştır ve kristal boyutları katkısız sisteminkinden daha büyüktür. 1—5 µm TiO₂'nin varlığı çok ince tane boyutuna (< 0,5 µm) sahip olandan daha az yoğun bir mikro yapı oluşturmuştur.

İncelenen tüm camlı 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 ısıl işleme çok benzerdir. Çekirdekleştirici oksitler elde edilen cam seramik malzemelerin morfolojisini ve mikro yapısını değiştirebilir [7].

3.2.2. Bir Diopsit Cam Seramik Sırında Demir Oksidin Kristalizasyona Etkisi

Bir diopsit cam seramik sıranın kristalizasyonunda demir oksidin etkisi $K_2O-ZnO-MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ sistemli bir cam seramik firiti ve granit temelli bir cam kullanılarak oluşturulmuştur. XRD, SEM ve EDX analizlerinde, franklinit ve hematit ($ZnFe_2O_4$ ve Fe_2O_3) olarak bilinen farklı kristalin fazların arasındaki Fe^{+3} iyonlarının dağılımı, orijinal diopsit karışımında Fe içeriğine bağlı olarak görülmüştür. Böylece, demir içeriği 2 ve % 15'ten daha fazla olduğunda orijinal hematit veya franklinit sır kristalleri oluşmuştur [15].

Firitler genel olarak seramik ve metalik altlıkların kaplanmasında kullanılan sır ve emayelerin temelini oluşturan, uygun hammadde karışımlarına ergime sonrasında soğuk suya atılarak camlı özellik kazandırılan malzemelerdir. Firitler farklı özellikte geniş bir çeşitliliğe sahiptir. (Örneğin: opaklık, parlaklık).

Ticari firitler genellikle kristalin firitler olarak isimlendirilir. Kristalin firitler, camlı, şeffaf, viskoz ve düşük ergime özellikleri ile SiO_2 (% 50–60 ağırlıkça) ergitici oksit Na_2O , K_2O , PbO ve B_2O_3 [(%20–25) büyük bileşen)] ve kararlaştırıcı bileşen olarak ZnO , Al_2O_3 , CaO , BaO , MgO 'dan (%7–9 maks. küçük miktarda) oluşmaktadır. Diopsit firitleri, karolarda yüksek erozyon ve korozyon direncinde artış gösteren ticarileştirilmiş geçerli kristalin firitlerden biridir.

Cam ve cam seramik firitleri geleneksel hammaddelerden oluşur. Bu hammaddelerin azlığı tamamlayıcı hammaddelerin kullanılması zorunluluğuna sebep olur. Dahası, gelişmiş ülkelerdeki büyük problem yüksek miktarda organik olmayan katı atıkların meydana gelmesi ve elden çıkarılmak zorunda olmasıdır. Dolayısıyla cam ve cam seramik üretiminde ikinci hammadde olarak atık kullanımı artmaktadır.

Bazı çalışmalarda farklı inorganik atıkların kullanıldığı yığının cam seramik üretiminde kullanılabilirliği gösterilmiştir. Ancak, yayınlanan sınırlı sayıdaki çalışmada atıklardan cam seramik üretimi amaçlanmaktadır. Metalürjik cüruflardan cam seramik sır eldesini içeren bazı araştırmalar da vardır [15].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada diopsit kristallerinin fiziksel ve mekanik özelliklerinden yararlanılarak düşük maliyetli, aşınma dayanımı ve beyazlık değerleri yüksek, endüstriyel hızlı pişirim koşullarına uyumlu yeni mat ve yarı mat yer karosu sırları geliştirilmiştir.

4.1. Sır Hazırlama ve Pişirim İşlemleri

Daha önceden endüstriyel ortamda kullanılabilirlikleri teyit edilmiş olan başlangıç sır reçetelerinden hareketle diopsit esaslı firit ve diğer hammadde oranları değiştirilerek yeni reçeteler elde edilmiştir. Yüksek Isıl şok direncine sahip ve mat karakterli sır oluşturabilmek için 71 reçete yapılmıştır. Hazırlanan reçeteler Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Reçetelerde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Çizelge 4.2'de sunulmuştur. Sır karışımlarının sulu öğütme işlemi Reztch PM4 tipi değirmenlerde 35 dakikada gerçekleştirilmiştir. Öğütülen sır bileşimleri sırlanmadan önce kaba tanelerin uzaklaştırılması için 63 µm'lik elekten geçirilmiştir. Öğütülen sırlar 1685 gr/lt yoğunluğa ayarlanarak pistole ile 33x33 cm boyutlu astarlı yer karosuna 85—90 gr gelecek şekilde uygulanmıştır. Hızlı pişirim 1185 °C'de 42 dakika yapılmıştır.

Reçete No	Diopsit Firit	Al ₂ O ₃	Zirkon	Kuvars	Kalsit	Manyezit	ZnO	Na-Feldispat	K-Feldispat	Kil	Kaolen	Duvar Mat Frit	Duvar Karosu Şeffaf Firit	Duvar Karosu Opak Firit	Yer Karosu Opak Firit
1	70	10	1	2	2	2	1	7	/	5	/	/	/	/	/
2	60	10	1	4	2	2	1	8	/	6	/	6	/	/	/
3	50	10	1	5	2	2	1	15	/	6	/	8	/	/	/
4	50	15	1	5	2	2	1	10	/	6	/	8	/	/	/
5	50	12	2	6	2	3	1	10	/	6	/	8	/	/	/
6	42	13	2	7	3	2	2	11	/	8	/	9	/	/	/
7	/	10	2	15	7	7	2	13	/	9	/	8	/	/	30
8	42	13	2	6	2	2	2	12	/	9	/	10	/	/	/
9	40	14	2	6	2	2	2	12	/	10	/	10	/	/	/
10	30	16	2	8	3	2	2	14	/	11	/	12	/	/	/
11	20	18	2	10	5	3	2	13	/	13	/	13	/	/	/
12	40	10	2	4	5	4	3	12	/	10	/	10	/	/	/
13	40	10	4	4	4	4	3	12	/	10	/	9	/	/	/
14	40	10	6	4	3	4	3	12	/	10	/	8	/	/	/
15	40	10	8	4	3	4	3	12	/	10	/	6	/	/	/
16	50	10	2	3	3	2	3	12	/	9	/	6	/	/	/
17	45	10	1	4	4	5	1	11	/	9	/	10	/	/	/
18	43	10	1	4	5	5	1	12	/	9	/	10	/	/	/
19	47	9	1	5	3	5	1	11	/	10	/	8	/	/	/
20	50	9	1	5	2	4	1	10	/	/	/	/	9	/	/
21	50	9	1	5	2	2,5	1	10	/	9,5	/	/	5	/	5
22	50	10	1	5	4	4	1	11	/	/	/	9	/	7	/
23	52	9	1	6	2	3	1	10	/	11	/	/	4	/	2
24	48	10	1	5	2	4	1	11	/	11	/	1	4	/	1
25	50	9	1	6	1	4	1	11	/	11	/	/	6	/	/
26	52	9	1	5	/	4	1	11	/	11	/	/	6	/	/
27	50	10	1	5	2	4	1	11	/	11	/	/	5	/	/
28	50	11	1	4	2	4	1	11	/	11	/	/	5	/	/
29	50	10	1	4	2	4	1	11	/	11	/	/	6	/	/
30	50	11	1	5	2	4	1	11	/	11	/	4	/	/	/
31	50	11	1	5	2	4	1	12	/	10	/	/	2	/	1
32	52	10	1	5	2	4	1	11	/	10	/	/	4	/	/
33	48	10	2	5	3	4	1	11	/	11	/	/	5	/	/
34	48	10	1	6	3	4	1	11	/	11	/	/	5	/	/

Çizelge 4.1. in devamı

Reçete No	Diopsit Firiti	Al ₂ O ₃	Zirkon	Kuvars	Kalsit	Manyezit	ZnO	Na-Feldispat	K-Feldispat	Kil	Kaolen	Duvar Karosu Mat Frit	Duvar Karosu Şeffaf Firit	Duvar Karosu opak Firit	Yer Karosu Opak Firit
35	49	10	1	5	2	4	1	11	/	12	/	/	5	/	/
36	49	10	1	5	2	4	1	12	/	11	/	/	5	/	/
42	50	11	1	6	2	4	1	/	10	11	/	/	5	/	/
43	48	10	1	5	3	4	1	11	/	11	/	2	4	/	/
44	49	10	1	5	2	4	1	11	11	/	/	2	4	/	/
45	49	10	1	5	2	4	1	11	/	11	/	1	3	/	/
46	50	10	1	5	2	4	1	/	10	11	/	2	4	/	/
47	52	10	1	5	2	4	1	11	/	11	/	2	1	/	/
48	52	10	1	5	2	4	1	11	/	11	/	3	/	/	/
49	50	10	1	5	3	4	1	11	11	/	/	4	/	/	/
50	52	10	1	5	3	4	1	11	11	/	/	/	2	/	/
51	49	10	1	5	3	4	1	/	12	11	/	1	1	2	/
52	49	10	1	5	3	4	1	/	12	11	/	/	2	2	/
53	50	10	1	5	3	4	1	/	12	/	11	2	1	/	/
54	49	11	1	5	3	4	1	/	11	12	/	1	2	/	/
55	48	10	1	5	3	4	1	/	13	/	11	1	3	/	/
56	48	10	1	5	3	4	1	/	12	/	10	1	3	2	/
57	48	10	1	5	3	4	1	/	12	/	11	2	/	3	/
58	48	10	1	4	3	4	2	12	/	/	10	2	4	/	/
59	47	10	1	5	3	4	1	/	13	/	10	2	4	/	/
60	46	10	1	4	3	4	1	/	14	/	10	2	3	2	/
61	48	10	2	4	4	4	2	12	/	/	9	2	3	/	/
62	48	10	2	4	3	4	3	12	/	/	10	1	3	/	/
63	48	10	1	4	3	4	3	12	/	/	10	2	3	/	/
64	48	10	2	4	4	4	3	11	/	/	9	2	3	/	/
65	48	10	1	4	4	4	3	11	/	/	11	2	2	/	/
66	48	10	1	4	3	4	2	11	/	/	11	2	3	/	/
67	48	10	1	4	4	4	2	11	/	/	11	2	3	/	/
68	48	10	2	5	4	3	3	12	/	/	9	4	/	/	/
69	48	10	2	5	4	3	3	12	/	/	9	/	4	/	/
70	48	10	2	5	4	3	3	12	/	/	9	/	/	/	4

Çizelge 4.2. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri

Kullanılan Hammaddeler	K ₂ O	NaO	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	*A.K
Diopsit firiti	-	-	15,3	15,55	2,84	-	3,93	-	54,67	7,34	-
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	99,90	-	-	-	-	-
Zirkon	-	-	-	-	-	-	-	-	32,78	67,21	-
Kuvars	-	-	-	-	-	-	-	-	99,30	-	-
Kalsit	-	-	55,1	0,20	-	-	-	-	-	-	44,74
Manyezit	-	-	0,57	47,61	-	-	-	-	0,81	-	51,01
ZnO	-	-	-	-	99,90	-	-	-	-	-	-
Na—Feldispat	0,15	9,09	0,82	0,11	-	6,84	-	0,11	73,05	-	-
K—Feldispat	9,41	2,62	0,58	0,07	-	15,89	-	-	71,41	-	-
Kil	2,00	0,10	0,45	0,45	-	35,61	-	1,94	59,96	-	-
Kaolen	0,09	-	0,29	0,12	-	20,24	-	0,028	69,47	-	9,82
Duvar karosu mat firiti	-	-	37,23	-	3,02	-	7,58	-	50,25	-	-
Duvar karosu şeffaf firiti	2,06	1,29	12,45	2,14	12,55	8,39	9,02	0,05	52,01	-	-
Duvar karosu opak firiti	4,61	1,28	6,91	2,12	9,56	7,79	10,11	0,02	51,19	6,31	-
Yer karosu opak Firiti	1,20	3,77	5,90	0,28	-	4,19	22,07	0,07	53,15	9,37	-

* A K: Ateşte kayıp

4.2. Son Ürüne Uygulanan Testler

4.2.1. Aşınmaya Karşı Dayanım Testi

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

Sır numunelerinin sertliğini belirlemek için iki farklı metot mevcuttur. Bunlardan birisi Moh's sertliği testidir. Test için pişmiş sır yüzeyleri Moh's skalasında farklı sertlik

değerlerine sahip kalemlerle çizilir. Çizilip çizilmemesine göre sırnın Moh's skalasındaki sertlik değeri belirlenir.

Aşınmaya dayanıklı bir sırdan yüksek Moh's sertliği beklenir. Moh's 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 Moh's sertlik testi çok uygun bir yöntem değildir. Diğer sertlik ölçme metotları ve yüzey aşınma testi ile desteklenmelidir.

Sıra aşınma direncini belirlemek için uygulanan diğer bir test sırlı karolarda yüzey aşınmasına dayanıklılık (PEI) testidir. Bu testin mekanik prensipleri, Moh's testine göre gerçeğe daha yakındır. Bu test TS EN ISO 10545—7 [16] 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*100 mm boyutunda numuneler kesilip hassas terazide tartılmıştır. Numunelere, Gabbrielli marka yüzey aşınma cihazında toplam 180 gr 3 boyutta (5mm—3mm—1mm) çelik bilye, 20 gr alümina aşındırıcı toz ve 20 ml su kullanılarak 12000 devirde test yapılmıştır. Yüzeylerinde hiç fark görülmediği için 18000 devirde tekrar aşınmaya tabii tutulmuşlardır. Aşındırıcı toz ve bilyeler, cihazın dairesel hareketi ile yüzey aşınma testinin yapılmasını sağlamaktadır. Aşındırma işlemi sonunda numuneler su ile durulanıp HCl asit ile temizlenip etüvde kurutulmuştur. Kuruyan numuneler tekrar tartım işlemine tabi tutularak aşınma değerleri bulunmuştur.

4.2.2. Kimyasallara Dayanım Testi

Aşınmaya dayanıklı sırlardan beklenen bir diğer önemli özellik de oda sıcaklığında kimyasal maddelere dayanıklılıktır. Kimyasal dayanım TS EN ISO 10545—13 [17] standardına göre yapılmıştır. Bu çalışmada sırların kimyasal dayanımlarını belirlemek üzere yüksek konsantrasyonlu hidroklorik asit (% 3) ve potasyum hidroksit çözeltisi sırların yüzeylerine uygulanmıştır.

Çözeltiler etrafı sızdırmazlık malzemesi ile kapatılmış silindir içine 2 cm yüksekliğinde doldurulmuş ve asit ve alkaliye dayanım için numune 20 °C sıcaklıkta 4 gün süre ile çözelti ile temasta tutulmuştur. Bir sıra sınıflandırma yapılabilmesi için

öncelikle kimyasal uygulanmayan kısımlarının kurşun kalemle 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 kalemle çizilir ve test uygulanmayan kısımlardaki kurşun kalem çizikleri gibi silinip silinmediği kontrol edilir. Eğer gözle görülür değişiklik olmayan yüzeydeki çizgiler silinebiliyorsa sıvı kimyasala dayanım açısından sınıf A'ya karşılık gelir. Silinmiyorsa sınıf B'ye karşılık gelir. Gözle görülür değişiklik olan yüzey ise 40 W ışık kaynağı ile incelemede bulanık ise sınıf C'ye, berrak ise sınıf B'ye karşılık gelir.

4.2.3. Isıl Şok Dayanım Testi

Seramik karoların TS EN ISO 10545—9 [18] standardına göre 15 °C ile 145 °C sıcaklıklar arasında 10 çevrim yapılarak ısıl şok dayanıklılığının belirlenmesi prensibine dayanır. Karolar sürekli su akışı olan 15 °C sıcaklıktaki su banyosu içinde 5 dakika tutulduktan sonra 145 °C sıcaklıktaki etüve konulmuş ve bu sıcaklıkta 20 dakika bekletilmişlerdir. İşlem 10 defa tekrarlanmıştır. İşlem sonunda çatlama olup olmadığını anlamak için karo üzerine etilen mavisi sürülerek incelenmiştir. Uygun görülen numuneler 225 °C sıcaklıkta ısıl şok dayanıklılık testine tabi tutulmuşlardır. İşletme şartlarında Harkort testi de uygulanmıştır. Numuneler 150, 175, 200 °C 'de 1 saat sırasıyla tutularak soğuk suya atılıp yüzeylerinin çatlayıp çatlamadıklarına bakılmıştır.

4.2.4. X-Işını Difraktometre Cihazı (XRD) ile Kalitatif Faz Analizi

Pişirim sonrasında sırda oluşan kristal fazların tümünü tespit etmek, sırlardaki kristal miktarlarını rölatif olarak (pik şiddetlerinden) karşılaştırmak için XRD ile kalitatif faz analizi yapılmıştır. Bu analiz Rigaku Rint Series X—ışınları difraktometre cihazı ile Cu tüpüne 40 kV gerilim ve 30 mA akım uygulanarak elde edilen $Cu_{K\alpha}$ ışınımı ($\lambda = 1,54046$ Å) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numune yüzeyleri, 2°/dk hızla beklenen kristal fazlara göre farklı açılardan taranmıştır.

4.2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçınımlı X Işını (EDX) Analiz Çalışmaları

Geliştirilen yer karosu sırlarının sinterlenmesinden sonra oluşan fazların mikroyapıları, dağılımları ve şekli SEM ile karakterize edilmiştir. Mikroyapıda görülen fazlar EDX kullanılarak tespit edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

M ve YM referans sırlarının yanı sıra çıplak gözle yapılan inceleme sonucuna göre seçilen bazı numunelerin 18000 devirde 1 saat aşınma miktarları, L*, a*, b* değerleri, maliyetlerinin karşılaştırılması Çizelge 5.1’de verilmiştir. Geliştirilen bu sırların kimyasallara dayanımı TS EN ISO 10545—13 standardına göre sınıf A’ya karşılık gelmektedir.

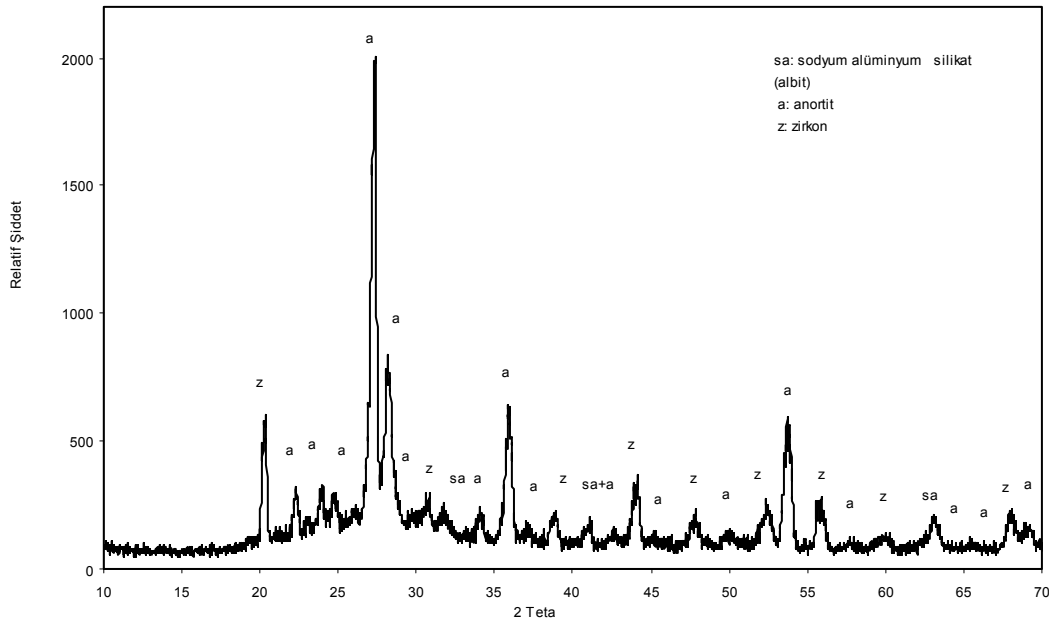
Çizelge 5.1. Referans ve bazı sır örneklerinin L*, a*, b*, aşınma ve maliyet değerleri

Reçeteler	L*	a*	b*	Aşınma Değerleri (gr/50,24 cm ²)	Maliyetler (krş/kg)	% Maliyet Azalma	% Aşınma Azalma
M referans numunesi	88,43	0,38	3,15	0,08	33,4136	—	—
YM referans numunesi	90,21	0,00	2,28	0,08	26,6716	—	—
A1 nolu alternatif mat	87,40	0,30	3,20	0,07	25,9287	22,40	12,25
A2 nolu alternatif mat	91,03	0,03	3,05	0,05	26,0979	2,99	37,5
A3 nolu alternatif mat	90,58	0,40	1,75	0,04	22,6383	32,24	50
B1 nolu alternatif yarı mat	91,20	-0,01	2,38	0,06	15,5357	41,75	25
B2 nolu alternatif yarı mat	90,78	0,21	3,12	0,05	22,8447	14,34	37,5
B3 nolu alternatif yarı mat	90,22	0,24	3,00	0,05	25,8719	21,99	37,5

TS EN ISO 10545—9 standardına göre Harkort testinde M kodlu yer karosu mat referans sırina muadil A1, A2, A3 numunelerinden, en düşük diopsit içerikli firitte (% 40) sahip olan A1 numunesinde çatlama görülmüştür. Diğer reçetelerde diopsit firit oranları % 48—49 oranlarındadır. A1 numunesindeki matlık sarımsıdır. Bu sırda kullanılan kalsit içerikli duvar karosu mat firitinde, % 2, 4, 6, 8 alınarak zirkon

arttırılmıştır. Harkorttaki çatlamanın önüne geçilememiş ayrıca, matlık kaybolmaya başlamıştır. Bir diğer bileşimsel uyarlamayla diopsit firit oranı % 49'a çıkarılarak A2 reçetesi elde edilmiştir. Harkortta çatlama görülmezken, A1' deki kadar matlık elde edilememiştir. Ancak, diopsit içerikli firit oranının artmasıyla, hem beyazlıkta bir iyileşme hem de aşınma miktarında azalma sağlanmıştır.

Şekil 5.1'de M referans sırnın XRD'si görülmektedir. Tatminkar matlığa sahip bu sırda ana faz anortit olmak üzere sodyum alüminyum silikat ve zirkon fazları mevcuttur. Öte yandan A serisinde her üç sırda da zirkon, diopsit, anortit, ve kuvars fazları tespit edilmiştir. (Şekil 5.2.). A2 sırında pişirim sonrası yüksek zirkon ve diopsit faz oluşumlarına karşılık anortit miktarında belirgin bir düşüş söz konusudur. A2 numunesinin matlığının azalmasının anortit miktarındaki düşüşten kaynaklandığı düşünülmektedir.

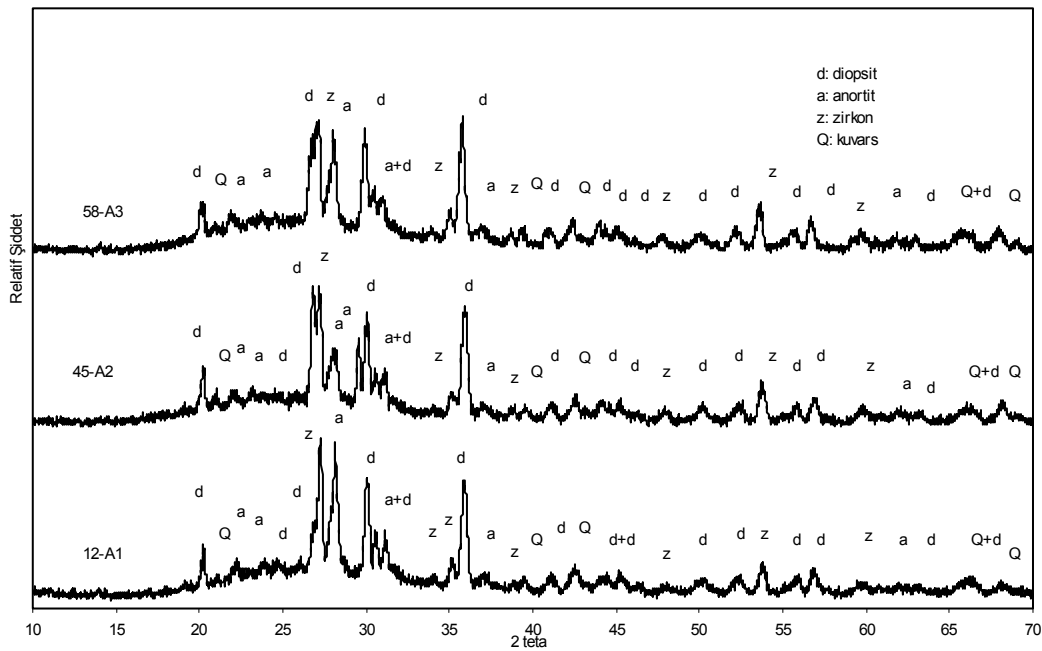


Şeki

I 5.1. M kodlu referans sırnın XRD sonucu

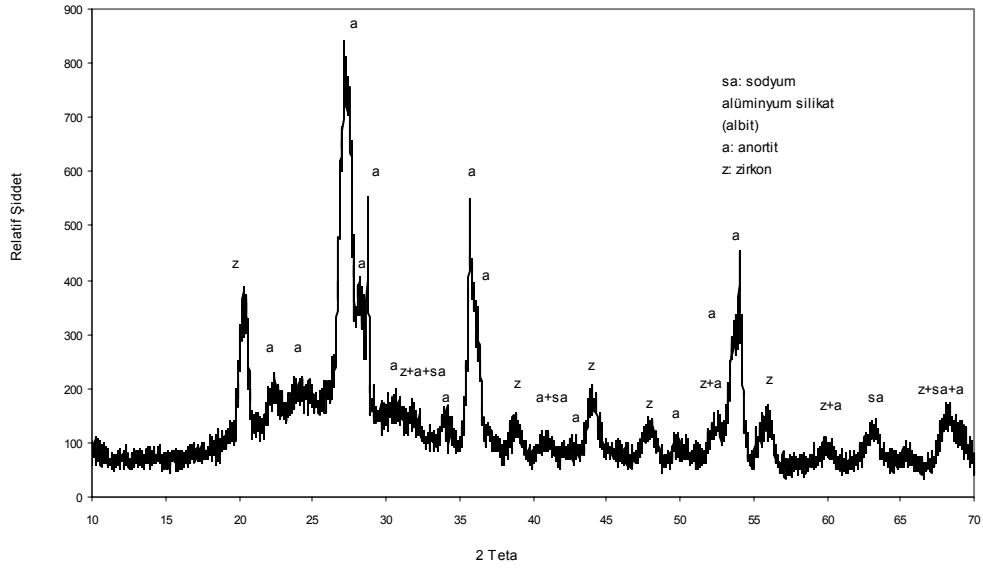
A2 sırnındaki parlaklığı azaltmak için başlangıç reçetesinde kalsit miktarı artırarak A3 sırna geçilmiştir. Böylece beyazlık ve matlık iyileştirilmiştir. Çizelge 5.1'den görüldüğü üzere A3 sırna göre A2'nin hem L* hem de b* değeri yüksektir.

Literatürlerde [19] belirtildiği gibi A2 numunesinde b^* 'den gelen gelen az bir sarılık farkından dolayı L^* değeri yüksek olmasına karşın A3 numunesine göre daha sarımsı kalmaktadır. XRD sonucuna göre diopsit fazlarının oluşumları A3 sırında artmaktadır. M kodlu referans sırina özellikler açısından en iyi sonucu veren 58—A3'ün alternatif olabileceği görülmüştür.

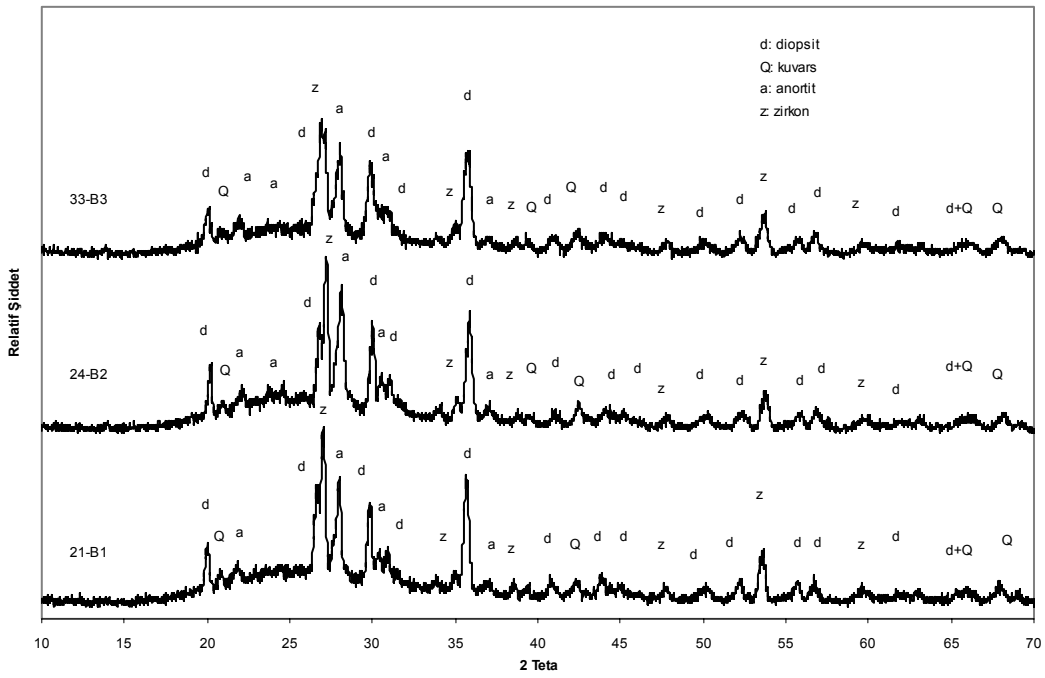


Şekil 5.2. 12—A1, 45—A2, 58—A3 referans mat sırlarının XRD sonuçları

Endüstriyel ortamda üretilen YM kodlu yarı mat yer karosu sırina muadil olarak geliştirilmeye çalışılan sırin Segerinde, A3 numunesinin Segerindeki $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı artırılarak, reçeteye B_2O_3 oranı yüksek yer karosu parlak firiti katılmıştır. Ortaya çıkan B1 numunesi YM kodlu yer karosu yarı mat referans sırina göre parlak ve sarıdır. Diğer yandan yüksek L^* değerine karşılık a^* ile gelen yeşillik ve b^* ile artan sarılık sonrası B1 numunesi sarımsı hal almaktadır. Şekil 5.3'deki XRD sonucunda YM kodlu referans sırinde anortit, sodyum alüminyum silikat, zirkon fazları görülürken Şekil 5.4.'te B serisi sırlarının da tıpkı A serisi gibi diopsit, anortit, zirkon ve kuvars fazlarını içerdikleri belirlenmiştir.



Şekil 5.3. YM Kodlu yarı mat sırım XRD sonucu



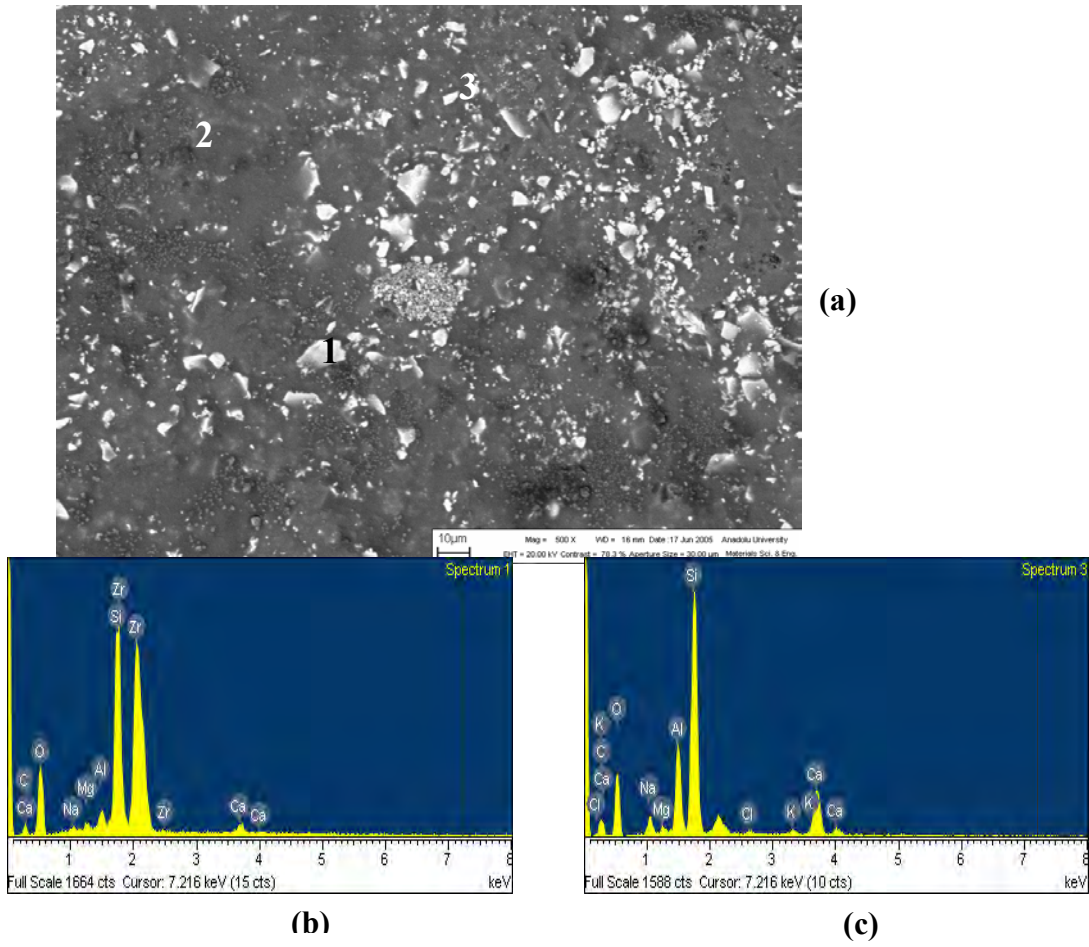
Şekil 5.4. 21-B1, 24-B2, 33-B3 alternatif yarı mat sırımın XRD sonuçları

B1 numunesinde oluşan fazla parlaklığı alabilmek için yer karosu opak firiti reçeteden çıkarılarak duvar karosu mat firit girilmeye çalışılmıştır. Oluşturulan B2 kodlu yarı mat sırın Segerinde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı, B1 numunesine göre azalmıştır. Sırların Seger değerleri Çizelge 5.2.'de verilmiştir. Sonuçta beyazlık artmış ve tam bir yarı mat sır oluşturulmuştur. B1 numunesinin L^* değeri B2 numunesininkinden daha yüksek olmasına rağmen, B2'de artan a^* ve b^* değerleri sayesinde daha etkin beyazlığa erişilmektedir.

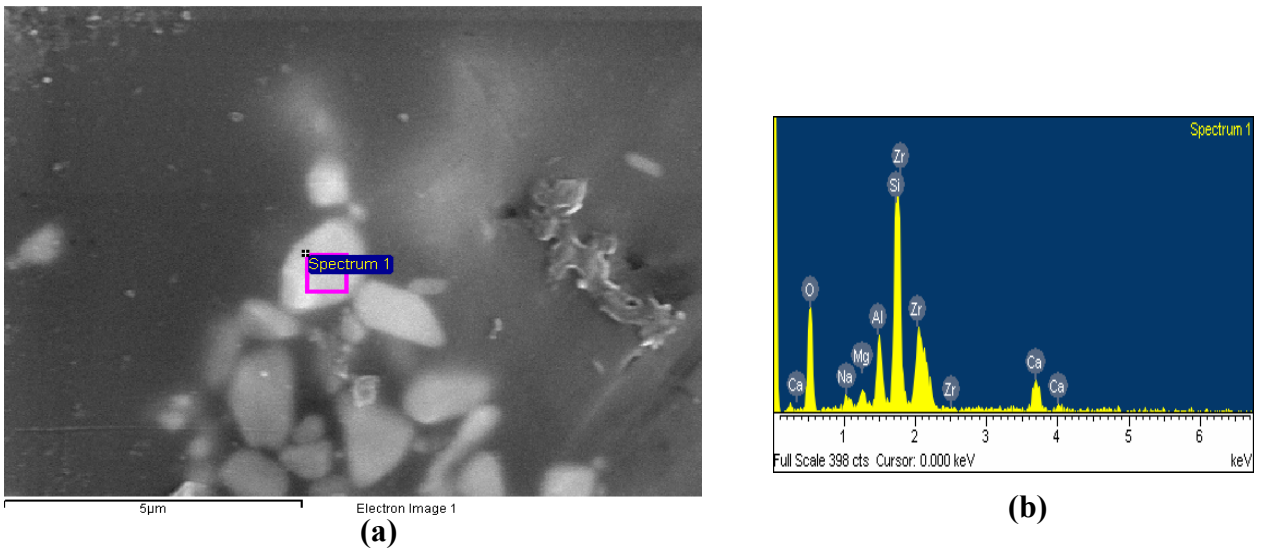
B2 numunesinin reçetesinde kullanılan yer karosu opak firitinin azaltılıp duvar karosu şeffaf firitinin arttırılmasıyla oluşturulan B3 ile yarı mat parlaklık azaltılarak mata yaklaşılmıştır. Beyazlık ve aşınma değerlerinde farklılık görülmemiştir. Bu seride de en uygun reçetenin 24-B2 olduğu belirlenmiştir.

Pişirim sonrası x-ışınları analiziyle belirlenen kristal fazların teyidini yapmak üzere gerçekleştirilen SEM ve EDX sonuçları Şekil 5.5-5.8'de verilmektedir. Şekil 5.5'te mat M referans sırnın zirkon [Şekil 5.5 (a-b) 1 no lu tane], anortit [Şekil 5.5 (a-c) 2 no lu tane] ve diopsit [Şekil 5.5 (a) 3 no lu tane] fazlarını içerdiği açık bir biçimde görülmektedir. Şekil 5.6 (a) ve (b) yarı mat YM referans sırnındaki zirkon partiküllerini göstermektedir.

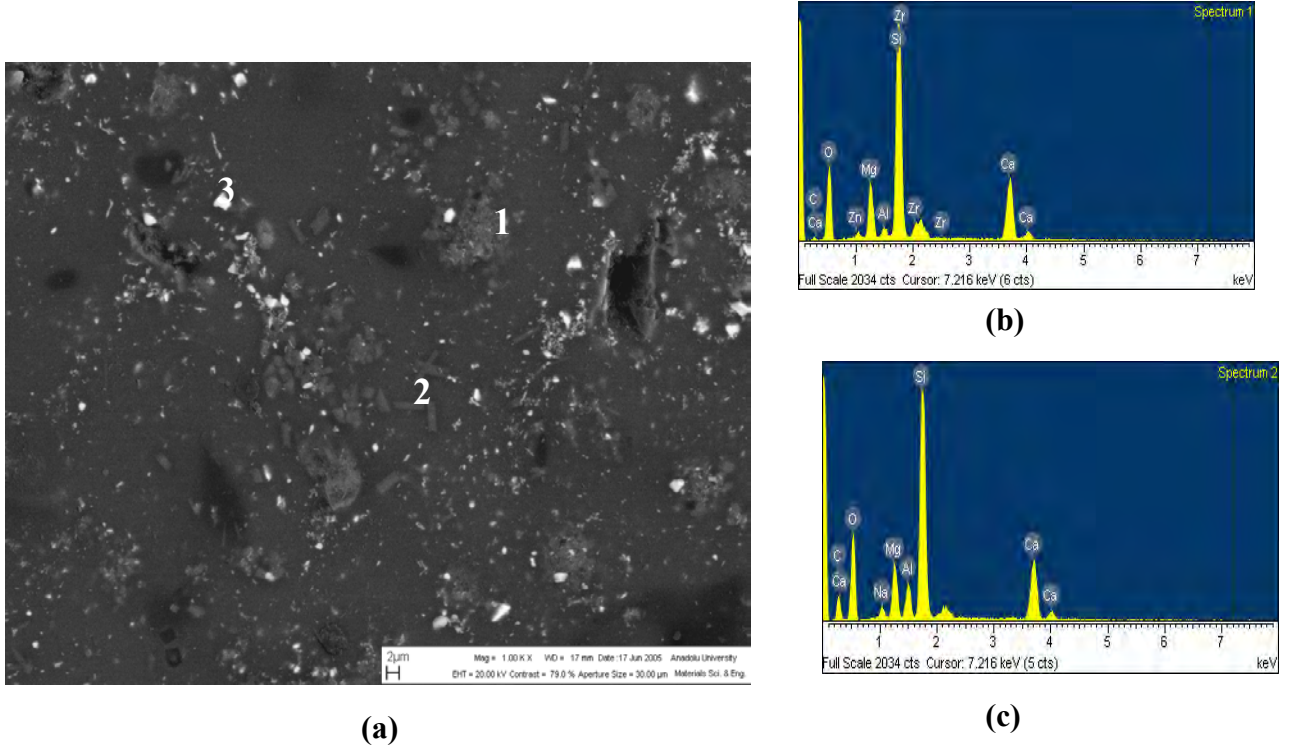
Özellikler açısından en tatminkar sonuçları sergileyen 58 A3 mat sırnında diopsit [Şekil 5.7 (a), (b) ve (c) 1 ve 2 nolu taneler] ve zirkon [Şekil 5.7 (a) 3 no lu tane] fazlarının oluştuğu belirlenmiştir. Benzer şekilde kendi grubu içerisinde beklenen en iyi özelliklere sahip 24 B2 sırnından alınan SEM ve EDX analizleri zirkon [Şekil 5.8 (a) ve (b) 1 no lu tane], anortit [Şekil 5.8 (a) ve (c) 2 no lu tane] ve diopsit [Şekil 5.8 (a) 3 no lu tane] varlığını teyit etmektedir.



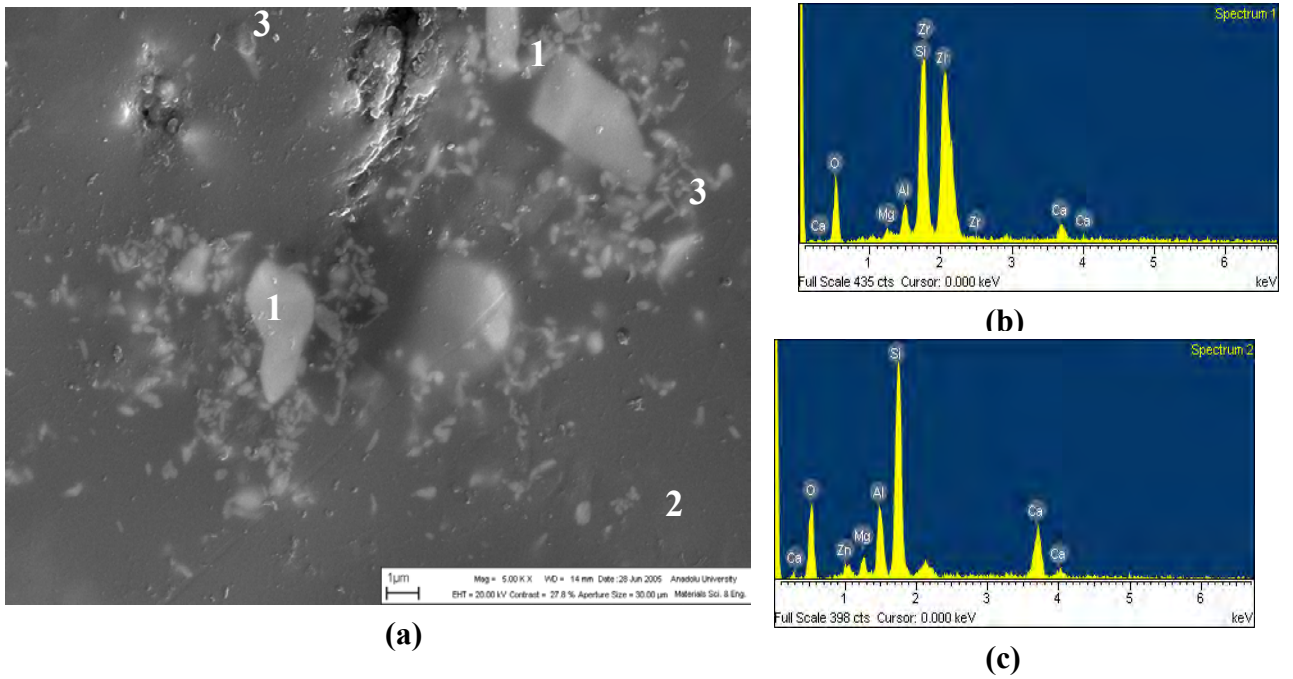
Şekil 5.5. Mat M referans sırnın (a) SEM ve (b-c) EDX sonuçları (1 no lu tane zirkon, 2 anortit ve 3



Şekil 5.6. Yarı mat YM referans sırnın (a) SEM ve (b) EDX sonuçları (spektrumun alındığı tane zirkon olarak belirlenmiştir).



Şekil 5.7. 58 A3 mat sırımın (a) SEM ve (b-c) EDX sonuçları (1 ve 2 no lu taneler diopsit, 3 no lu tane zirkona aittir).



Şekil 5.8. 24 B2 yarı mat sırımın (a) SEM ve (b-c) EDX sonuçları (1 no lu tane zirkon, 2 anortit ve 3 diopsite aittir).

Çizelge 5.2. Referans ve alternatif sırların Seger formülleri

M mat referans sırtı	0,013 K ₂ O 0,117 Na ₂ O 0,678 CaO 0,156 MgO 0,038 ZnO	0,001Fe ₂ O ₃ 0,291 B ₂ O ₃ 0,502 Al ₂ O ₃	1,935 SiO ₂ 0,234 ZrO ₂
YM yarı mat referans sırtı	0,012 K ₂ O 0,115 Na ₂ O 0,531 CaO 0,304 MgO 0,038 ZnO	0,001 Fe ₂ O ₃ 0,277 B ₂ O ₃ 0,487 Al ₂ O ₃	2,043 SiO ₂ 0,262 ZrO ₂
12— A1 nolu mat alternatif sırtı	0,005K ₂ O 0,035 Na ₂ O 0,452 CaO 0,399 MgO 0,109 ZnO	0,003 Fe ₂ O ₃ 0,078 B ₂ O ₃ 0,300 Al ₂ O ₃	1,507 SiO ₂ 0,068 ZrO ₂
33— A2 nolu mat alternatif sırtı	0,008 K ₂ O 0,037 Na ₂ O 0,376 CaO 0,502 MgO 0,078 ZnO	0,003 Fe ₂ O ₃ 0,071 B ₂ O ₃ 0,336 Al ₂ O ₃	1,721 SiO ₂ 0,083 ZrO ₂
58—A3 nolu mat alternatif sırtı	0,002 K ₂ O 0,037 Na ₂ O 0,383 CaO 0,479 MgO 0,099 ZnO	0,070 B ₂ O ₃ 0,294 Al ₂ O ₃	1,666 SiO ₂ 0,069 ZrO ₂
21—B1 nolu alternatif yarı mat sırtı	0,008 K ₂ O 0,041 Na ₂ O 0,383 CaO 0,488 MgO 0,081 ZnO	0,003 Fe ₂ O ₃ 0,078 B ₂ O ₃ 0,310 Al ₂ O ₃	1,811 SiO ₂ 0,084 ZrO ₂
24—B2 nolu alternatif yarı mat sırtı	0,008 K ₂ O 0,038 Na ₂ O 0,371 CaO 0,507 MgO 0,077 ZnO	0,003 Fe ₂ O ₃ 0,078 B ₂ O ₃ 0,340 Al ₂ O ₃	1,749 SiO ₂ 0,074 ZrO ₂
45—B3 nolu alternatif yarı mat sırtı	0,007 K ₂ O 0,036 Na ₂ O 0,370 CaO 0,513 MgO 0,074 ZnO	0,003 Fe ₂ O ₃ 0,070 B ₂ O ₃ 0,337 Al ₂ O ₃	1,729 SiO ₂ 0,074 ZrO ₂

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Son yıllarda yapılan çalışmalarda cam—seramik sır sistemlerinin kaplama malzemeleri üretim şartlarında geliştirilebileceği belirtilmektedir. Bu sistemler sırları genellikle direkt uygulanmakla beraber çalışmaların bazılarında cam— seramik oluşturabilen firitlerin sır bileşeni olarak ürünün, aşınma ve renk gibi fiziksel özelliklerini iyileştirmek için kullanılabileceği rapor edilmiştir. Diopsit esaslı cam—seramik sistemi bunlardan birisi olup, geleneksel hammaddelerden üretildiğinden düşük maliyetlidir.

Bu çalışmada özellikle yoğun bir şekilde aşındırıcı etkenlere maruz kalan yer karoları göz önüne alınarak diopsit fazının beyazlığından ve aşınma direncinden yararlanılıp endüstriyel ortamda mat ve yarı mat sır eldesi hedeflenmiştir.

Geliştirilen diopsit esaslı sırların beyazlığının yüksek olmasının sebebi: diopsit kristallerinin kırınım indisinin yüksek olması dolayısıyla opaklık şiddetini arttırmasıdır. Diğer bir nedeni de bu kristallerin, Fe^{+3} iyonunu Mg^{+2} iyonu ile yer değiştirme reaksiyonuna girerek kristal yapısına alması dolayısıyla Fe^{+2} iyonunu renk vermeyen forma dönüştürmesidir.

Yüksek aşınma direncine sahip, doku ve renk açısından istenilen yüzey özelliklerini taşıyan, kimyasallara (TS EN ISO 10545—13) dayanıklı, ısıl şok (TS EN ISO 10545—9) dayanımı gösteren, düşük maliyetli sırlar elde edilmiştir. Yüksek maliyet getiren bileşenleri içermeyen sağlanan yüksek aşınma direnci ve diğer özelliklerin eldesi bu sırların ticari PEI—V sırlardan üstünlüğüdür.

Diopsit esaslı firit kullanımının % 70 oranlarında olduğu reçetelerde bazı düzeltmeler sonucunda, hızlı pişirime uygun daha beyaz yer karosu astarı çalışılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] KARASU B., KAYA G., *ZrO₂-CaO-MgO-SiO₂ (ZrCMS) ve CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) Sistemi Cam-Seramikleri*, Tübitak Seramik Araştırma Merkezi, Proje Nihai Raporu, (2003).
- [2] 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).
- [3] VOGEL, W. ve HOLLAND, W., *Nucleation and Crystallisation Kinetics of an MgO-Al₂O₃-SiO₂ base Glass With Various Dopants*, Adv. Ceram., 4, Nucleation and Crystallization in Glasses, 125-145 (1982).
- [4] FISCHER, P., *The Tile Surface-Unexplored Areas*, Tile Brick Int., **11**, 25-29, (1995).
- [5] DIAS, L.L., QUINTERIO; E. ve BOSCHI, A.O., *Effect of Presence of Crystals on Glaze Wear Resistance*, Qualicer VI World Congress on Ceramic Tile Quality, I, P.G1 17-25 (2000).
- [6] KİLERCİ, D. K., *Aşınma Direnci Yüksek Yer Karosu Sırlarının Üretim İmkanın Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, (2002).
- [7] BALDI, G., GENERALI, E., LEONELLI, C., MANFREDINI, T., PELLACANI, G. C. ve SILIGARDI, C., *Effect of Nucleating Agents on Diopside Crystallisation in New Glass-Ceramic for Tile Glaze Application*, Journal of Materials Science, **30**, 3251-3253
- [8] ÖZER, H., ÖVEÇOĞLU, M.L. ve KUBAN, B. *Diopsit Esaslı Cam Seramiklerin Mikroyapısal ve Kimyasal Özellikleri*, II. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler, **1**, 414-427 (1994).

- [9] TAYLOR, J. R. and Bull A. C.: *Ceramics Glaze Technology*, Pergamon Press, 1980, pp. 105-11.
- [10] ÇAVAÇ, M., *Diopsit Esaslı Porselen Seramikler*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, (2003).
- [11] HOCAOĞLU, E., *Diopsit Esaslı Angob Kompozisyonlarının Geliştirilmesi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, (2004).
- [12] GÖNÜL, A., *Albit Flotasyon Atığının Yer Karosu Sırlarında Kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, (2000).
- [13] TICHELL, M.T. BAKALI, SANCHEZ, J., POROLES, J., SOLER, C., NEBOT-DIAZ, I., SANCHEZ-MUNOZ, L. ve CARDA, J.B., *Glass-Ceramic Glazes with Aluminate-Silicate, Adapted to Porcelain Tile Bodies*, Qualicer VI World Congress on Ceramic Tile Quality, II, P.GI 465-473 (2000).
- [14] AYAZ, İ., *Cam Seramikler*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, (2000).
- [15] M. ROMERO, J.MA. RINCON ve A. ACOSTA *Effect of Iron Oxide Content on the Crystallisation of a Diopside Glass Ceramic Glaze*, Journal of European Ceramic Society, (2002).
- [16] Türk Standartları Enstitüsü, ICS 91100.25, Bölüm 7, TS EN ISO 10545 -7/Nisan 2001.
- [17] Türk Standartları Enstitüsü, ICS 81.060.020, Bölüm 13, TS EN ISO 10545 -13/Nisan 2000.
- [18] Türk Standartları Enstitüsü, ICS 91.100.20, Bölüm 9, TS EN ISO 10545-9 Aralık 1997.
- [19] COOK, R. A Guide to Understanding Color Communication, 2000.