

173788

CAM-SERAMİK SIRLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Kahraman ALPTEKİN
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos – 2003

"Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen 020230 nolu proje kapsamında desteklenmiştir."

Anadolu Üniversitesi
Merkez Kütüphane

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Kahraman ALPTEKİN'in Cam-Seramik Sırların Geliştirilmesi başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 28.08.2003 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. Ferhat KARA	
Üye	: Doç. Dr. Bekir KARASU	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Alpagut KARA	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03.09.2003... tarih ve 28/1... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Orhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
M ü d ü r ü

Anadolu Üniversitesi
Merkez Kütüphane

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

CAM-SERAMİK SIRLARIN GELİŞTİRİLMESİ

KAHRAMAN ALPTEKİN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ferhat KARA
2003, 52 sayfa

Yoğun insan trafiğinin söz konusu olduğu ortamlarda (hastane, lokanta, alışveriş merkezleri vb.) kullanılan yer karosu ve granit gibi malzemeler yüksek oranda aşınma kuvvetlerine maruz kalmaktadır. Bu tür yerlerde kullanılan sırlar yeterince sert olmadığında, çok kısa sürede ürünler aşınmaktadır. Dolayısıyla, böylesi karolara uygun özellikte sert sırların geliştirilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada CaO-SiO_2 (CS), CaO-MgO-SiO_2 (CMS) ve MgO-SiO_2 (MS) sistemlerinde cam-seramik sırlar geliştirilmiştir. Ergitici olarak B_2O_3 ve K_2O kullanılan kompozisyonlar $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ergitilerek firitleştirilmişlerdir. Porselen karo sırları, bu firitler kullanılarak formüle edilmişlerdir. Endüstriyel hızlı pişirim çevrimi sırasında $1200\text{ }^\circ\text{C}$ üzerindeki pik sıcaklığında vollastonit, diopsit ve enstatit kristallerinin oluştuğu gözlenmiştir. Bu fazları içeren sırların kimyasal dayanımları, aşınma davranışları ve kristallerin morfolojileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Cam-Seramik Sır, Kristal Sır, Vollastonit, Diopsit, Enstatit.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

DEVELOPMENT OF GLASS-CERAMIC GLAZES

KAHRAMAN ALPTEKİN

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

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ferhat KARA
2003, 52 pages**

The materials like floor tile and granite used in the crowded places (eg. hospitals, restaurants, shopping centers) are exposed to high abrasive forces. If the glazes used in such areas are not hard enough, the products wear away quicker than expected. Therefore, it is required that the glazes used in this sort of places must be developed in the appropriate properties.

Glass ceramic glazes were developed in the system with CaO-SiO₂ (CS), CaO-MgO-SiO₂ (CMS) and MgO-SiO₂ (MS) systems. Compositions containing B₂O₃ and K₂O as fluxing agent were melted at 1450 °C and fritted. Glazes for porcelain tiles were formulated by using these frits. It was observed that wollastonite, diopside and enstatite crystals were formed under industrial fast firing conditions with a peak temperature over 1200 °C. Chemical resistance and wear behaviours of the wollastonite, diopside and enstatite containing glazes and the morphology of the crystals were examined.

Keywords: Glass-Ceramic Glaze, Crystalline Glaze, Wollastonite, Diopside, Enstatite.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında bilgisi ve deneyimiyle sonsuz yardımlarını gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. Ferhat KARA'ya;

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımını ve emeğini esirgemeyen Erkan SARIN'A;

Deneysel çalışmalar için fabrika imkanlarından yararlanmamı sağlayan Eskişehir Toprak Seramik'te çalışan tüm ilgili personele;

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

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

Daima yanımda olan, beni her konuda yüreklendiren ve destekleyen tüm dostlarıma;

Tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. PORSELEN KAROLAR.....	2
2.1 Porselen Karo Bünyeler için Hammaddeler.....	3
2.2 Porselen Karolar için Formülasyonlar.....	4
2.3. Porselen Karo Hazırlanması.....	5
2.3.1 Tartma, Derecelendirme ve Öğütme.....	5
2.3.2 Atomizasyon ve Toz Depolama.....	6
2.3.3 Presleme.....	6
2.4 Porselen Karo Dekorlama Sistemleri.....	6
2.4.1 Çift-Yükleme.....	6
2.4.2 Çözünebilir Tuzlar.....	7
2.4.3 Kuru Renklendirme.....	7
2.4.4 Düzleme.....	7
2.4.5 Sırlama ve Elek Baskı.....	8
2.4.5.1 Porselen Karo Sırları.....	8
2.4.5.2 Sır Uygulama Teknikleri.....	8
3. CAM-SERAMİKLER.....	9
3.1 Cam-Seramiklerin Uygulama Alanları.....	10
3.1.1 Teknik Uygulamalar.....	10
3.1.2 Medikal ve Dental Uygulamalar.....	11

İÇİNDEKİLER (DEVAMI)

	<u>Sayfa No</u>
3.1.3 Optik Uygulamalar.....	12
3.1.4 Elektrik ve Elektronik Uygulamalar.....	12
3.1.5 Kaplama ve Lehimleme Uygulamaları.....	13
3.1.6 Mimari Uygulamalar.....	13
3.2. Cam-Seramiklerin Porselen Karo Sırı Olarak Kullanımı.....	13
4. SİRLARDA MATLIK MEKANİZMASI.....	16
5. ÇALIŞMANIN AMACI.....	18
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	19
6.1 Firit Geliştirme, Ergitme ve Sır Hazırlama İşlemleri.....	19
6.2 Sır Hazırlama ve Sinterleme İşlemleri.....	20
6.3 Firitlere ve Sinterleme Sonrasında Sırlara Yapılan Analizler ve Kullanılan Cihazlar.....	20
6.3.1 X-ışınları Difraktometre Cihazı (XRD) ile Kalitatif Faz Analizi.....	21
6.3.2 Optik Testler.....	21
6.3.3 Numunelerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı Karakterizasyonu.....	21
6.3.4 Isıl Testler.....	22
6.3.4.1 Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	22
6.3.4.2 Isı Mikroskobu Analizi.....	22
6.3.4.3 Dilatometre ile Isıl Genleşme Testi.....	22
6.3.5 Mekaniksel Testler.....	23
6.3.6 Kimyasal Testler.....	25
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	27
7.1. Başlangıç Kompozisyonunun Seçimi.....	27

İÇİNDEKİLER (DEVAMI)

	<u>Sayfa No</u>
7.2. Çalışılan Cam Seramik Sır Sistemleri.....	28
7.2.1 Vollastonit Sistemi.....	30
7.2.2. Diopsit Sistemi.....	42
7.2.3. Enstatit Sistemi.....	46
8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	48
KAYNAKLAR.....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
2.1. Porselen karo üretim şeması.....	2
3.1. Cam-seramik mutfak eşyalarına örnekler.....	11
3.2. Cam-seramik dental ürünler.....	11
3.3. Cam-seramik teleskop aynası fotoğrafı.....	12
4.1. Seramik sırlar içindeki matlık mekanizmasının şematik olarak gösterimi.....	16
6.1. Kimyasallara dayanım testi değerlendirmesi akım şeması.....	26
7.1. Ticari sırnın mikroyapısının x350 büyütmede ikincil elektronlar kullanılarak çekilmiş SEM görüntüsü.....	27
7.2. CaO-MgO-SiO ₂ faz diyagramı.....	29
7.3. A6K1C1 sırına ait XRD spektrumu. Şekilde görülen tüm pikler vollastonit fazına aittir.....	31
7.4. A6K11C1 sırına yapılan ergitici mikroskop analizi alan değişimi grafiği.....	35
7.5. A6K11C1 sırına uygulanan DTA analizi grafiği.....	36
7.6. A6K19C1 sırına ait XRD spektrumu. Kristobalit fazına ait tek pik hariç geri kalan tüm pikler vollastonit fazına aittir.....	37
7.7. A6K1C2 sırına ait XRD spektrumu. Şekilde görülen tüm pikler vollastonit fazına aittir.....	38
7.8. A6K1C11 sırına ait XRD spektrumu. Şekilde görülen tüm pikler vollastonit fazına aittir.....	38
7.9. A6K11C1 sır denemesinin x500 büyütmede ikincil elektronlar kullanılarak parlatılmamış yüzeyinden çekilmiş SEM görüntüsü.....	39
7.10. A6K11C11 sır denemesinin x1000 büyütmede geri yansıyan elektronlar kullanılarak parlatılmamış yüzeyinden çekilmiş SEM görüntüsü.....	39
7.11. A6K11C1 sır denemesinin x100 büyütmede geri yansıyan elektronlar kullanılarak parlatılmış kesitinden çekilmiş SEM görüntüsü.....	40

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAMI)

	<u>Sayfa No</u>
7.12. SEM A6K11C11 sır denemesinin x350 büyütmede parlatılmış kesitinden çekilmiş SEM görüntüsü.....	41
7.13. A6Y4C1 sırina uygulanan XRD analizi spektrometresi.....	45
7.14. TN1C1 sırina uygulanan XRD analizi spektrometresi. Kristobalit fazına ait tek pik hariç geri kalan tüm pikler enstatit fazına aittir.....	47

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
2.1. Porselen karoların mineralojik kompozisyonu (% ağırlık).....	4
2.2. Porselen karoların kimyasal kompozisyonu (% ağırlık).....	4
2.3. Çeşitli seramik karo bünyelerin tane boyutlarının karşılaştırılması.....	5
6.1. Değirmen şarjları.....	20
6.2. Sırlı seramik karoların yüzey aşınmasına dayanım açısından sınıflandırılması.....	25
7.1. Vollastonit cam seramiklerin ana özellikleri.....	30
7.2. Çalışılan sır kompozisyonları.....	31
7.3. Vollastonit sisteminde çalışılan firit kompozisyonları.....	32
7.4. Vollastonit sırlarının parlaklık değerleri.....	33
7.5. Çalışılan sırlardan bazılarının dilatometre analizi sonucu değerleri.....	37
7.6. Sırların ortalama Vickers mikro sertlik değerleri.....	42
7.7. Diopsit sisteminde çalışılan firit kompozisyonları.....	43
7.8. Diopsit sisteminde hazırlanan sırların parlaklık değerleri.....	43
7.9. A6Y4C1 sırnın 300 °C, 400 °C ve 500 °C'de ki ısı genleşme katsayıları.....	45
7.10. A6Y4C1 sırnın test sonuçları.....	46
7.11. Enstatit sisteminde çalışılan firit kompozisyonlarının ağırlıkça oksit yüzdeleri.....	46
7.12. TN1C1 sırnın test sonuçları.....	47

1. GİRİŞ

İlk porselen karo uygulamalarında sırsız bünyeler piyasaya genellikle ya doğal halde ya da parlatılmış olarak sürülmekteydi. Dekorasyon uygulamalarında ise sadece yüzeyde çözülebilir tuzlar kullanılmaktaydı [1]. Porselen karoların sırlanmaya başlamasıyla birlikte bu sorun önemli ölçüde giderilmiştir. Porselen karolar su emmesi oldukça düşük ve mukavemetleri yüksek bünyelerdir, bu sebeple porselen karolara uygulanacak sırlar ürünün bu özelliklerini koruyabilecek seviyede olmak zorundadır.

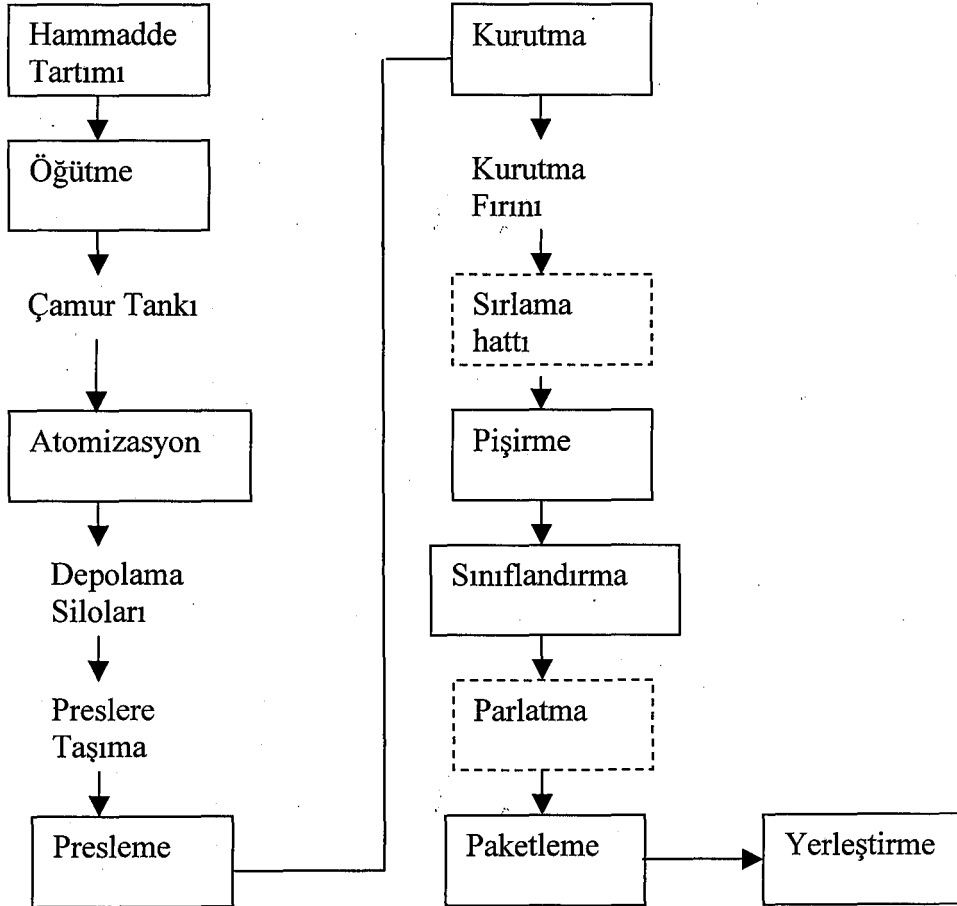
Cam-seramik malzemeler porselen karolar için sır uygulamalarında büyük bir potansiyel oluşturmaktadır. Ancak tek pişirim uygulanan porselen karolarda yüksek kristalleşme oranına sahip fritin seçilmesi gerekmektedir. Bunun yanında pişirme sırasında kristalleşirken porozitesiz bir şekilde yoğunlaşmalıdır. Buradan yola çıkılarak sistemde porozite oluşmaması için öncelikli olarak sinterlemenin ve ardından bunun devamı olarakta kristalleşmenin gelmesi gerekmektedir. Teorik olarak sistem böyle gözükse de çoğu zaman sinterleme ve kristalleşme eş zamanlı başlamaktadır buda sistemin aşınma direncini düşürmekte ve istenen yüzey özelliklerinin sağlanmasını engellemektedir [2]. Konuyla ilgili olarak değişik sır kompozisyonları geliştirilmiştir [3,4].

2. PORSELEN KAROLAR

Porselen eski çağlardan beri dekoratif amaçlı kullanılan bir üründür. 14. ve 15. yüzyıllar sırasında Çin'de Ming Hanedanlığında geniş bir şekilde kullanılmıştır. Porselenin temel bileşenleri kaolen, potasyum feldispat ve kuvarstır [5].

Porselen ürünler beyazlıkları, mekanik dayanımları, düşük su emmeleri, donma dirençleri ve bunun gibi iyi özelliklerinden dolayı seramik karo üreticilerinin dikkatini çekmiş ve 1980'lerde porselen karo üretimi ile ilgili çalışmalar başlamıştır.

Günümüzde market içinde porselen karolar doğal, parlatılmış ve sırlanmış olmak üzere üç ana gruba ayrılmıştır. Genellikle, bu ürünlerde beyaz pişen killer (minimum miktarda Fe_2O_3 içeriğine sahip) tercih edilmektedir. Bir porselen karo üretimi şematik olarak Şekil 2.1'de verilmektedir.



Şekil 2.1. Porselen karo üretim şeması [5]

Son yıllarda, porselen karo sektörü seramik karo endüstrisi içinde en hızlı büyüyen kategoridir. Porselen karoların, seramik karo pazarındaki payı % 33 tür. İtalya'da 2000 yılında 268,5 Mm² ve 2001'de 308,7 Mm² üretim gerçekleştirilmiştir [6].

Porselen karolar genellikle yapay granitler olarak adlandırılır. Bunlar genellikle % 0,5'ten küçük, bir çok durumda % 0,1'den düşük su emme, mükemmel aşınma direnci ve yüksek kırılma mukavemetleri nedeniyle bir ileri teknoloji ürünüdür. Porselen karolar aynı zamanda kolay temizlenebilme ve kaygan olmayan yüzeylere sahip olmasından dolayı da hem ticari yerlerde, hem de evlerde rahatlıkla kullanılabilir [7]. Bu karolar sırlı ya da sırsız olarak, 1200-1220 °C'de 40-80 dakikada üretilen, geleneksel boyalarla renklendirilen ürünlerdir [8].

2.1. Porselen Karo Bünyeler için Hammaddeler

a) Plastik Bileşenler (Plastik killer ve kaolen)

Bu bileşenler pişirme çevrimi içinde su absorblama ve pişme küçülmesi karakteristikleri göstermektedirler.

Bu sebeple, plastik bileşenler pişirme çevrimi sırasında bünyenin küçülmesinden sorumludurlar. Bunlar karbonat içermediklerinden dolayı son ürünün düşük derecede su absorblamasını sağlamaktadır. Ayrıca, karo bünyesine içerdikleri demir ve/veya titanyumdan dolayı renk verirler [5].

b) İnert Bileşenler (Kuvars, zirkon)

Bünyeye beyazlık (zirkon içeren kompozisyonlar süper beyazlık) verirler. Ayrıca plastiklik sağlayıp küçülmeyi azaltmalarından dolayı maksimum pişme sıcaklığında ürüne boyut kararlılığı kazandırılırlar. Pişirme sırasında ergitici elemanların ve plastik bileşenlerin erimesiyle kısmi olarak çözünürler ve böylece ürünün mekaniksel özelliklerini arttırırlar [5].

c) Ergitici Elemanlar

Bunlar ürün soğurken camsı fazı arttırlar. Ürünün pişme sıcaklığını ve iç porozitesini (su absorblamanın azalması) düşürürler. Ayrıca plastisiteyi düşürerek pişmemiş parçanın mekaniksel direncini arttırlar [5].

Başka bir özellikleri de pişme sırasında küçülmeyi arttırmalarıdır. Parçanın boyutsal kararlılığına katkıda da bulunurlar [5].

d) Yardımcı Bileşenler (su ve deflokülanlar)

Bu bileşenler porselen bünye çamuru hazırlama sırasında bünyenin reolojisini ayarlama için kullanılırlar [5].

2.2. Porselen Karolar için Formülasyonlar

Çizelge 2.1'de tipik bir porselen karo mineralojik formülü verilirken Çizelge 2.2'de bunların kimyasal bileşimi görülmektedir.

Çizelge 2.1. Porselen karoların mineralojik kompozisyonu (% ağırlık) [5]

Kaolen	Plastik çamur	Feldspat	Kuvars	Talk
15	29,5	45	7,5	3

Çizelge 2.2. Porselen karoların kimyasal kompozisyonu (% ağırlık) [5]

Bileşenler	Bünye	Süper Beyaz
SiO ₂	67-71	64-68
Al ₂ O ₃	18-21	18-21
K ₂ O	1,7-1,8	1,4-3,9
Na ₂ O	4,0-4,5	3,5-3,9
CaO + MgO	0,8-0,9	0,7
Fe ₂ O ₃ + TiO ₂	0,8-0,9	0,6-1,0
ZrO ₂	-	3,1-4,4
Ateş Kaybı	3,4-4,2	3,4

2.3. Porselen Karo Hazırlanması

Şekil 2.1 de gösterildiği gibi pratik olarak porselen karolar yaş yöntemler kullanılarak hazırlanır.

Porselen karoların hazırlanışında diğer seramik karo hazırlanışlarından farklı olarak daha küçük ve homojen tane boyutu kullanılır. Bunun karşılaştırılması Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Çeşitli seramik karo bünyelerin tane boyutlarının karşılaştırılması [5]

Öğütülmüş tane boyutu	Porselen karo	Sırlı porselen karo	Beyaz-bünyeli yer karosu	Beyaz-bünyeli duvar karosu
<63 mm	99	98	95	91
<45 mm	96	90	-	-
<20 mm	85	75	-	-
< 10 mm	70	63	-	-
<5 mm	40	50	-	-
<2 mm	38	36	26	21

İkinci bir farklı nokta ise presleme basıncıdır. Beyaz bünyeli bir yer karosu için presleme basıncı ortalama 300 Kg/cm^2 iken aynı boyuttaki bir porselen karo için bu basınç ortalama 400 Kg/cm^2 civarındadır. Bu durumda, $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ de pişen su absorblaması % 0,1 den küçük ve mekaniksel direnci 500 Kg/cm^2 'ye yakın bu ürünlere "teknik porselen karolar" diyebiliriz [5].

2.3.1. Tartma, Derecelendirme ve Öğütme

Hiç şüphesiz, prosesin bu kısmı son ürünün kalitesini belirlemektedir. Hammaddeler silolardan taşınarak öğütülüp tane boyutları düşürülür ve homojenize edilir. Porselen karoların ortalama öğütme süreleri beyaz-bünyeli yer karolarından ortalama % 40-45 daha uzundur. Bu süre 7-8 saatten 11-12 saate kadar çıkabilir [5].

Öğütme sonuçlandıktan sonra çamur homojenizasyon için tanklara alınır. Bu çamur genellikle % 35 su içerir ve yoğunluğu 1685-1693 Kg/m³ tür (beyaz-bünye çamurun yoğunluğu 1630-1640 Kg/m³ tür) [5].

2.3.2. Atomizasyon ve Toz Depolama

Çamur 20 bar basınçla atomizer çemberine verilir % 5,5-6 neme sahip granüller elde edilir. Bu granüller presleme için uygundur (depolama silolarında nem kaybı olma ihtimali her zaman göz önünde bulundurulmalıdır) [5].

2.3.3. Presleme

Tüm seramik bünye hazırlamaları için bu aşama final fazını oluşturmaktadır. Presleme için hidrostatik pres kalıpları kullanıldığı gibi, çift-yükleme teknikleri de kullanılmaktadır [5].

2.4. Porselen Karo Dekorlama Sistemleri

Günümüzde porselen karolar için çok çeşitli dekorlama teknikleri kullanılmaktadır. Bu teknikleri presleme yöntemi ile dekorlama ve sırlama olarak iki ana başlık altında toplayabiliriz. Bunların dışında gelişen teknoloji ile birlikte sürekli yeni dekorlama teknikleri geliştirilmektedir. Bu dekorlama tekniklerinden bazıları aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

2.4.1. Çift-Yükleme

İlk çift-yükleme uygulamaları renklendirilmiş porselen karo bünyesinin maliyetini azaltmak amacıyla yapılmıştır. Pratik olarak bu yöntem şu şekilde uygulanır: İlk olarak presleme kalıbı açık renk porselenle (süper beyaz kullanmak şart değil), kalan kısım ise süper beyaz veya renkli toz ile tamamlanır. Böylece oksitlerin tüketimi azaltılarak daha ucuz bünye elde edilir [5].

Çift-yükleme teknolojisi günümüzde farklı dokuda ve yumuşaklıkta granüller kullanılarak yapılmaktadır [5].

2.4.2. Çözünebilir Tuzlar

Çözünebilen tuzların uygulanması ile tecrübe edilmiş kimyasal etkiler kullanılmaktadır. Böylece renk aralığında belirgin bir artış sağlanır. Burada çözülebilen tuzların ve sır tozlarının karışmış solüsyonları önerilir [9].

Bu uygulama metalik katyonların karo bünyesi içine sızmasına dayanır. Pişirme sırasında bu katyonlar oksitlenir, renkli oksitler üretilir [5].

Bu metalik katyonlar hava-fırçası yada elek baskı yöntemiyle uygulanabilir. Yüksek çözülebilir metalik tuz içeriğinde ve korozif etkisi bulunmayan uygun asit pH değerinde metalik kompleks nötr sulu çözeltiler kullanılır. Çözülebilir tuzların kullanımıyla seramik karo üretim endüstrisinde karo yüzeyinde istenen tüm gölge efektleri pratik olarak sağlanmaktadır [5,9].

2.4.3. Kuru Renklendirme

Bu yöntemde bünyede çeşitli renkli granüller kullanılarak porselen karoda basit bir şekilde desen yaratılmaktadır [5].

2.4.4. Düzleme

Standart sırlanmamış porselen karo düzleme prosedürlerinin yanında, günümüzde yeni düzleme teknikleri de popüler hale gelmektedir. Bu teknikler pişmiş karolar üzerine uygulanır ve “parlatma” ve “cilalama” olarak bilinir. İlk bahsedilen teknikle karoların kabaran kısımları parlatılarak yapılır, böylece karonun parlayan ve parlamayan kısımları arasında kontrast etkisi elde edilir. Cilalama sırlanmış yüzeye hoş ve kısmi matlık etkisi veren çok hafif bir düzleme operasyonu ile sırlanmış yüzeye uygulanır [5].

2.4.5. Sırlama ve Elek Baskı

Son yıllarda, porselen karo pişirim çevrimi için özellikle yeni sırlar geliştirilmektedir. Bugün bir porselen karo sırlama hattı sırn uygulanması açısından tek pişirim hatlarından daha iyi ekipmana sahiptir. Sırlanmış seramik karoların estetik özellikleri ve porselen karonun iyi teknik özelliklerinin aynı üründe taşınmasından dolayı sırlanmış porselen karolar tercih edilmektedir [5].

Geliştirilen cam-seramik sırlar, porselen karo bünyelerinde kullanım için uygun mekaniksel özellikleri sağlamaktadır. Pişirim çevrimi sırasında sır içinde kristal fazın gelişimi çok geniş aralıkta seramik ürünlere ve uygulamalara izin vermesi yanında ürüne optik, mekanik ve elektrik özellikler de katmaktadır [5].

2.4.5.1. Porselen Karo Sırları

Bu sırlardan istenen özellikler kabaca şu şekilde özetlenebilir:

- Yüksek yüzey aşınma direnci;
- Lekelenmeye direnç ve yüksek derecede su geçirmeye direnç;
- Genellikle içinde kurşun yada kirlilik yaratacak maddelerin bulunmaması.

Kimyasal açıdan bakıldığında bu sırlar yüksek sıcaklıkta piştiği için daha az firit kullanımına imkan vermektedir [9].

2.4.5.2. Sır Uygulama Teknikleri

-Fiziksel-mekaniksel etki yoluyla

Bu ilk grup, presleme sırasında çeşitli yollarla modellenen yapılanmış yüzeyler üzerine uygulanır. Bu, uygulanmış sır tabakası üzerine basit bir fırçalama operasyonu yapılmasını içerebilir [9].

-Kimyasal etki yoluyla

Sırn uygulanması yaş, veya renkli granüller kullanılarak kuru teknikle yapılabilir, böylece çok geniş bir renk skalası sağlanabilir. Burada sıra çözülebilen tuzlar eklenerek renk aralığında artış sağlanabilir. Bu yeni nesil sırlar kısmi olarak

bünyeden içeriye işlerler, bununla birlikte yüksek aşınma direncine sahiptirler. Koruma etkisini ve kromatik değişiklikleri arttırmaları ve doğal taşları başarılı bir şekilde taklit etmeyi mümkün kılarlar [9].

-Yüksek miktarda bir sır kullanımıyla

Yüksek miktarda sırın uygulanması durumunda amaç pişirmeden sonra düzeltilebilen yüzey elde etmektir. Bu yaklaşık $2,5 \text{ kg/cm}^2$ 'ye sahip sırın uygulanmasını içeren kompleks bir prosedürdür. Pahalı bir tekniktir, fakat eşsiz etkiler ve daha mükemmel estetik bir görünüş elde etmek mümkündür. Bu teknik sürekli gelişen bir uygulamadır. Sır ve taban arasındaki mükemmel genleşme ilişkisi ve sırdaki küçük noktaların elimine edilmesi gibi bazı görünüşlerin hala geliştirilmeye ihtiyacı vardır [9].

3. CAM-SERAMİKLER

Cam-seramiklerin gelişimi son zamanlarda malzeme bilimine avantajlar getirmiştir. Cam-seramik malzemeler kalıcı cam faz içeren çok kristalli malzemelerdir. Bunların hazırlanışı ergimiş camın kontrollü olarak kristalleştirilmesine dayanır [10]. Bu malzemelere olan ilgi cam ve seramik malzemelerle karşılaştırıldıklarında olağanüstü karakteristiklerinden kaynaklanmaktadır. Bunlar genellikle hacimce % 50'nin üzerinde kristal faz ve 10 μm civarında oldukça ince kristal boyutuna sahiptirler [3].

Cam-seramiklerin seçimi için birkaç önemli ihtiyaç vardır. Kompozisyon likidüs sıcaklığında cam oluşturmaları ve şekillendirilebilmek için yeterli viskoziteye sahip olmalıdır. Kristal çekirdeklenmesi ve büyümesinin baskın olduğu mekanizmaya devitrifikasyon prosesi denir [3].

Cam-seramikler geleneksel toz -prosesi seramiklerine göre önemli avantajlara sahiptirler. İç porozitenin olmayışı cam-seramiklerin önemli özelliklerinden bir tanesidir. Mikro yapıları homojendir ve homojen ergitme prosesi uygulanarak yeniden üretilebilirler. Örneğin, bu özelliğinden dolayı görülebilir ışık dalga boyundan küçük kristallerden üretildiklerinde transparan bir görünüm sergilerler [3].

Üretim avantajları içinde proses ekonomik olarak yüksek hacimde cam yapmaya elverişlidir [11].

3.1. Cam-Seramiklerin Uygulama Alanları

Cam-Seramik malzemeler günümüzde çok fazla uygulama alanına sahiptir. Bu uygulama alanları ile ilgili ayrıntılı bilgiler kategoriler halinde aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

3.1.1. Teknik Uygulamalar

Cam-seramiklerin ticari olarak ilk kullanımları 1950'lerin sonlarında havacılık sanayiinde uçak ve roketlerde radar uygulamalarında kullanılmıştır. Bu malzemelerin homojen, düşük dielektrik sabitine sahip, düşük ısıl genleşmeleri, düşük di-elektrik kayıpları, yüksek mukavemetleri ve yüksek aşınma dirençleri nedeniyle bu tip uygulamalarda tercih sebebi olmuşlardır [12].

Cam-seramiklerin diğer teknik uygulamalarından bazıları şunlardır: Elektrik sanayiinde gaz deşarj panelleri, ink-jet yazıcı plakaları ve kafaları, manyetik kaydedici kafalar, optik fiberler içinde mikro kanallar, basınç sensörleri için altlıklar, manyetik hafıza disk altlıklarıdır. Ayrıca ev ile ilgili alanlarda mutfak fırınları ısıtıcı levhaları ve cam-seramiklerden tencere, tava gibi ev aletleri de üretilmektedir (Şekil 3.1) [12].

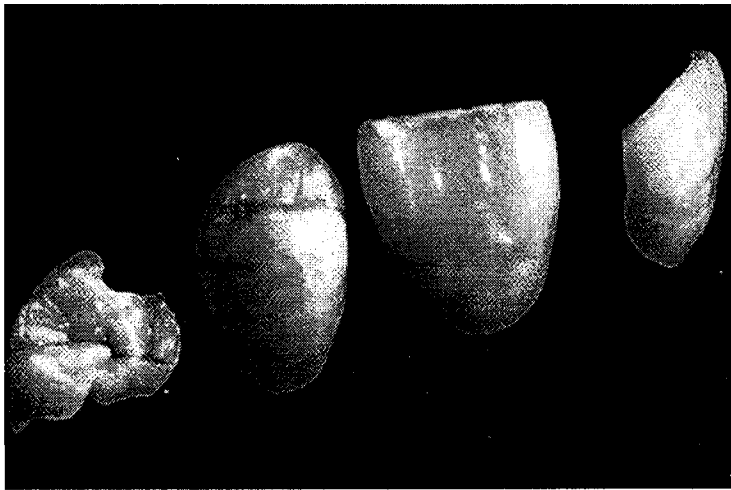


Şekil 3.1. Cam-seramik mutfak eşyalarına örnekler [12]

3.1.2. Medikal ve Dental Uygulamalar

Sırasıyla verilmekte olan bioaktif cam-seramikler insan bedeninde implant olarak kullanılmaktadır: CERABONE® (apatit-vollastonit cam-seramik), CERA VITAL® (apatit devitrifiye cam-seramik) ve BIOVERIT® (mika-apatit cam-seramik) [12].

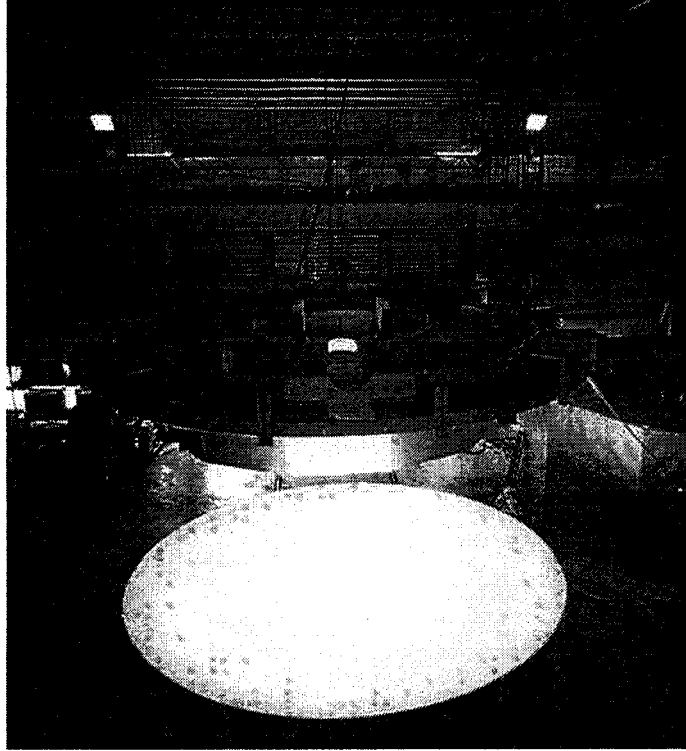
BIOGLASS® gibi bioaktif camlar orta kulak implant cihazlarında insan başı içinde kullanılmaktadır. Cam-seramiklerin en yaygın medikal ve dental uygulama alanı diş implantlarıdır (Şekil 3.2) [12].



Şekil 3.2. Cam-seramik dental ürünler [12]

3.1.3. Optik Uygulamalar

Cam-seramikler oldukça düşük ısıl genleşme katsayıları ile optik gereçlerde tam doğruluğun sağlanması için oldukça uygun malzemelerdir. Özellikle gösterdikleri sifıra yakın genleşme ile teleskop aynaları (Şekil 3.3) üretimi için oldukça uygundur [12].



Şekil 3.3. Cam-seramik teleskop aynası fotoğrafı [12]

3.1.4. Elektrik ve Elektronik Uygulamalar

Özellikle mika tipi cam-seramikler oldukça iyi yalıtkanlık özelliklerinden ötürü elektrik elektronik sanayiinde yalıtkan olarak geniş biçimde kullanılırlar. Ayrıca bu alandaki diğer bir kullanım alanı elektronik paketlerdir [12].

3.1.5. Kaplama ve Lehimleme Uygulamaları

Günümüzde mikro elektronik endüstrisinde, özel altlıkların üzerinin kalın veya ince tabakalarla kaplanarak üretilmesinde kullanılmaktadır [12].

3.1.6 Mimari Uygulamalar

Cam seramikler yapı malzemesi olarak büyük oranlarda üretilmektedir. Doğal taşa benzer görünümleri nedeniyle yapılarda dış kaplama, yer ve duvar kaplaması olarak kullanılmaktadır. Bu alanda tercih sebebi olmalarının en önemli nedenleri aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Hava koşullarına karşı dirençlidirler,
- Sıfır su absorblama gösterirler,
- Doğal taştan daha serttirler,
- Doğal taş kaplama malzemelerinden % 30 kadar daha hafiftirler,
- Eğrilik olan yüzeylere uygulanmaları kolaydır,
- Cam seramik malzemelere farklı desen uygulamaları yapılabilir [12].

3.2. Cam-Seramiklerin Porselen Karo Sırı Olarak Kullanımı

Avrupa'da (özellikle İtalya ve İspanya) seramik karo sektöründe yeni ve daha teknolojik ürünler üretme yönünde odaklanılmaktadır. Araştırmalar, mevcut sırdaki dezavantajları giderme, seramik karolarda daha iyi yüzey özellikleri sağlayan ve bu özellikleri koruyan sırlar geliştirme doğrultusundadır. Yeni malzemeler geliştirilirken üzerinde durulan diğer bir parametre de, ürün özellikleri bozulmaksızın dekorasyona izin vermesidir [1]. Günümüzde porselen karo üretiminin büyük bir yüzdesinde, ürünler parlatma işlemine tabi tutulmaktadır. Parlatma işlemi mükemmel estetik karakteristiklere sahip ürünler sağlar fakat mekanik mukavemet ve kimyasal direncin azalması gibi bir takım gerilemelere neden olur. Aynı zamanda parlatma işlemi ile kapalı porozitelerin yüzeyde görünür hale gelmesinin bir sonucu olarak ürün daha kolay kirlenebilir hal alır. Bir diğer dezavantajı da bu ürünlerin daha pahalı olmasıdır [13]. Porselen karoların

yüzeylerine uygulanan geleneksel sır uygulamaları ile bu tip problemlerin üstesinden gelinmektedir [14].

Son yıllarda cam-seramik malzemeler geleneksel seramiklerde sır uygulamalarında malzemelerin mekaniksel ve kimyasal özelliklerini geliştirdikleri için büyük bir potansiyel oluşturmaktadır [15]. Ancak tek pişirim kullanılan yer karolarında seramik firitin kristallenmesi gerekmektedir. Sır içinde kristallerin varlığı aynı zamanda sırım aşınma direncini arttırmaktadır. Burada karşılaşılan en büyük problem sırda meydana gelen porozitedir. Oluşan poroziteler sırım aşınma direncini sınırlamakta ve kristallerin büyümesini engellemektedir. Bu sebeple uygulamada ortaya sorunlar çıkmaktadır [16].

Yukarıdan da anlaşılacağı gibi cam-seramik sır pişirme sırasında kristalleşirken porozitesiz bir şekilde yoğunlaşmalıdır. Maalesef sinterleme ve kristalleşme öğütülmüş firit tozunun reaksiyonundan dolayı tek çevrim içinde ısı işlem sırasında farklı sıcaklık aralıklarında oluşmaz. Bu iki kinetik prosesin genellikle aynı anda gelişmesi birbirlerini engellenmesine neden olur.

Literatürde cam-seramik malzemelerin eldesi için uzun çekirdeklenme ve büyüme programları verilmiştir, buda çoğu hızlı tek pişirim sistemleri için uygun olmamaktadır [3]. Bunun yanı sıra, düşük poroziteli yoğun ve aynı zamanda iyi kristalleşmiş bir malzeme üretmek için, hızlı pişirim çevrimi içinde cam seramik sırların üretiminde kristalizasyondan daha düşük bir sıcaklıkta camsı tabakanın oluşması (sinterlemenin başlaması) istenir. Ancak, kristal fazının sinterlemeden önce veya aynı zamanda oluşması sonucunda bu ideal olan durum her zaman gerçekleşmez [2].

Cam-seramik malzemelerin tüm karakteristikleri bunların cam sırlardan daha iyi dirence, mekaniksel mukavemete sahip olduklarını ve hatasız üretilbildiklerini göstermektedir.

Diğer taraftan porselen karo cam-seramik sırımın dizaynı yapılırken uygun firit seçiminde sırlı porselen karosu üretiminde kullanılan genel üretim koşulları ile teknik ve ticari olarak uyuşması gerekmektedir. Böylece, devitrifiye olabilir firitin porselen karosu sırları olarak kullanılabilir. Ayrıca firitin sinterleme davranışı ve devitrifiye karakteristikleri de göz önüne alınmalıdır ve bunun yanı sıra engop

ve bünye uyumu karakteristiklerine de bakılmalıdır. Literatürde cam seramik sır olarak çalışılmış olan sistemlere örnekler verilmektedir.

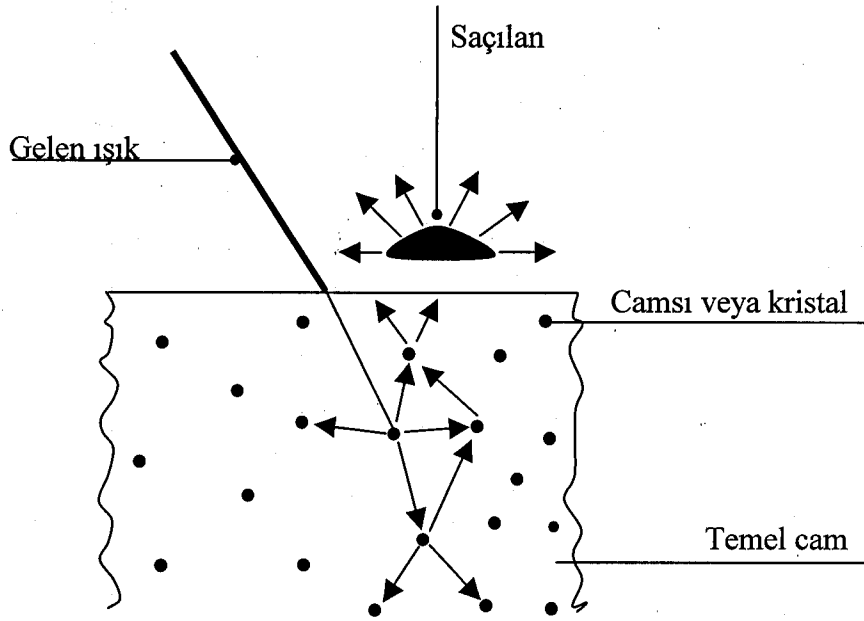
$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) [4,17],
 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (CMAS) [3,4],
 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (MAS),
 $\text{ZnO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ZnLAS),
 $\text{ZrO}_2-\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (ZrLS),
 $\text{ZrO}_2-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (ZrKCS),
 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ZnAS),
 $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (CBAS),
 $\text{ZrO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ (ZrCMS) [3],
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (LZSA) [14],
 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ (CMS),
 $\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ (CZS) [4].

Bu sistemler içinde literatürde porselen karolarda sır içinde en çok çalışılan kristalin fazlar: diopsit, forsterit [14,18], enstatit, protoenstatit, akermanit, anortit [14], gahnit, villemite [19], kordierit [20] ve vollastonit [6,21] fazlarıdır. Bu sistemlere genellikle TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 ilaveleri yapılarak kristalizasyon artırılmaya çalışılmıştır [18]. Sonuç olarak porselen karolar için bir cam-seramik kompozisyonu dizayn edilecekse aşağıdaki başlıklar dikkate alınmalıdır.

- Vizkozitesi firit dökümü için uygun derecede düşük olmalıdır;
- Çekirdeklenme ve kristalleşme hızlı pişirim teknolojisine uygun olan sıcaklıklarda meydana gelmelidir;
- Kararlı bir kristal fazda olmalıdır (soğuma sırasında faz dönüşümü olmamalıdır);
- Oluşan kristaller cam faz içinde homojen bir şekilde dağılmalıdır;
- Kristal tane sınırlarında porozite oluşmamalıdır;
- Bünye ile uyumlu bir ısıl genişleme katsayısı ve yüzey gerilimi olmalıdır [4].

4. SIRLARDA MATLIK MEKANİZMASI

Sırlarda matlık, sıra gelen ışığın camsı faz içindeki mikro-heterojenliklerden saçılması sonucu oluşmaktadır. Bu mikro-heterojenlikler sır içindeki kristalin fazlar veya ana cam faz içinde çözülmeyen bir diğer camsı faz olabilir. Şekil 4.1'de seramik sırlar içindeki matlık mekanizması verilmektedir [22,23].



Şekil 4.1. Seramik sırlar içindeki matlık mekanizmasının şematik olarak gösterimi [22]

Sır şayet camsı faz içinde devitrifiye olmuş kristalin bir faz içeriyorsa, bu kristaller kırınım indisi sırn matlığını önemli derecede etkilemektedir. Kristallerin kırınım indisi ne kadar yüksekse aynı yoğunlukta kristalin faz içeren bir sır için matlık ta o derece artacaktır. Ayrıca sır içinde devitrifiye olmuş kristalin fazlar içeriyor ve bu kristallerin boyutu sır yüzeyinde pürüzlülük yaratacak seviyede ise bu mekanizmada sırn matlığını arttırmada önemli bir parametredir. Mat sırlar camsı sırlardan daha yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahiptirler, bu yüzey pürüzlülüğü ışığın yansımalarını azaltarak mat görüntü verir. E. Bou ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada sır tanelerinin boyutu düşürüldüğünde

sinterleme sırasında oluřan kristallerin boyutu da dūřmūřtūr bunun sonucunda sırım yūzey pūrūzlūlūğünde bir azalma gōzlenmiř ve sırda parlaklık artmıřtır [23].

Normal olarak mat sırlarda yūzey pūrūzlūlūğū, sır içindeki kristallerin oluřmasıyla ūretilmesine rağmen kristallerin yūzeyin altında veya ūstünde yada erimiř durumda oluřması sonucu pūrūzlūlūğūn meydana gelmesi hakkında henūz yeterli veri bulunmamaktadır. Herhangi bir yūksek viskoziteli sır kristalleřmeden soğutulursa buda mat bir gōrūnūnūm sergiler, bunun nedeni yūzeyin yetersiz derecede dūzleřmesindedir [23].

5. ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmada porselen karonun yüzey özelliklerini arttırarak yada aynı seviyede tutarak, porselen karoların parlatılmasında meydana gelen düşük lekelenme direnci ve buna benzer dezavantajları yaratmadan CaO-SiO_2 (Vollastonit), MgO-SiO_2 (Enstatit) ve CaO-MgO-SiO_2 (Diopsit) sistemlerinde çalışılarak porselen karoların sırlanmasında kullanılmak üzere yeni cam-seramik sırların geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Literatürde cam-seramik sırların üretilmeleri ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar, camsı matrisin doğası, çekirdekleşme kontrolü ve kristal gelişimi ile cam-seramik malzemelerin elde edilmesi yönündeki bilgileri içermektedir.

Genel olarak bu çalışmanın amacı porselen karo bünyeleri için cam-seramik sırlar geliştirmektir ve böylece sırlı porselen karolarda aşınma direnci sağlamak, kalıcı kirlenme olayını engellemek ve ayrıca cam-seramik sırlar içinde oluşan kristaller sayesinde sırlarda mat bir görünümle estetik olarak doğal granit'e yakın bir görünüm elde etmek amaçlanmıştır.

Aşağıda verilen çalışma programı takip edilerek istenen hedefe ulaşılması amaçlanmıştır.

- Seçilen sistemlerde kristalleşme gösterecek firit kompozisyonu ve sır geliştirme çalışmaları.
- Hedeflenen amaçlar doğrultusunda yapılan kompozisyonlardan amaçlara uygun olanların seçimi ve çalışmaları.
- Seçilen bu sırların porselen karolara uygulanıp endüstriyel pişirim çevriminde sinterlendikten sonra uygun testlerinin yapılarak ürün kalitesinin ve kullanılabilirliğinin saptanmasıdır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Literatürdeki bilgilerin ışığı altında, bu çalışmada hızlı-tek pişirim çevriminde kinetik kristalleşme gösteren farklı firit kompozisyonları seçilmiştir. Yapılan çalışmalarda camsı fazdan kristalleştirme yoluna gidilmiş olup dışardan sıra kristal faz ilavesi yapılmamıştır. Bunun yanı sıra matlığı arttırmak amacıyla sıra dışardan zirkon ve çinko oksit ilavesi denenmiştir.

Bu çalışmadaki asıl hedef sadece cam-seramik sır elde etmek değildir. Bununla birlikte porselen bünyeler için uygun sertlikte ve aşınma direncine sahip, bu bünyelerle uyumlu sırlar elde etmektir. Tabi bu hedefler göz önünde bulundurulurken elde edilen ürünlerin endüstriyel ortamlarda güncel olarak kullanılabilmesi için, sırda kullanılan hammaddelerin uygun maliyete sahip olması şartı aranmıştır.

6.1 Firit Geliştirme, Ergitme ve Sır Hazırlama İşlemleri

Firit hammaddelerini içeren ergitici yığınlar toz halde homojen bir şekilde karıştırılarak, yüksek oranda alümina içeren 200 g. kapasiteli seramik krozelere yerleştirilmiştir.

Ergitme işlemleri Protherm marka elektrikli laboratuvar fırınında, endüstriyel firit ergitme koşullarına uygun bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Uygulanan fırın rejimi şu şekildedir: $10\text{ }^{\circ}\text{C/dk} \rightarrow 550\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{3\text{ }^{\circ}\text{C/dk}} 600\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}} 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 saat) $\xrightarrow{\text{döküm}} 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uygun sıcaklık ve sürede eriyik haline gelen malzeme fırından çıkarıldığı gibi $\sim 20^{\circ}\text{C}$ su içine atılarak firitleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen firitler etüvde kurutularak çeşitli sır kompozisyonlarında kullanılmışlardır.

6.2 Sır Hazırlama ve Sinterleme İşlemleri

Hazırlanan sır kompozisyonları tartılıp gerekli ilavelerle birlikte (Çizelge 6.1) bilyeli sır değirmenlerinde 40 dk yaş öğütmeye tabi tutulmuşlardır. Elde edilen sırlar kaba tanelerden ayırmak için 90 µm elek ile elenmiştir.

Çizelge 6.1. Değirmen şarjları

Malzeme	Ağırlıkça %
Firit	66,50
Su	33,24
Karboksimetilselüloz (CMC)	0,1
Sodyumtripolifosfat (STTP)	0,16

Yapılan çalışmalar sonucunda öğütülen sırlar astarlı granit bünyeler üzerine pistole yardımı ile uygulanıp etüvde 100 °C sıcaklıkta yarım saat kurutulmuştur. Daha sonra bu numuneler endüstriyel, hızlı-tek pişirim fırınında 1205 °C tepe pişirim sıcaklığında veya program kontrollü laboratuvar tipi Nabertherm LS12/13 hızlı pişirim fırınında sinterleme işlemine tabi tutularak test numuneleri elde edilmiştir.

6.3 Firitlere ve Sinterleme Sonrasında Sırlara Yapılan Analizler ve Kullanılan Cihazlar

Yapılan cam-seramik sırların porselen karo sırası olarak kullanılabilmesi için çeşitli özellikleri bünyesinde bulundurması gerekmektedir. Bu sebeple elde edilen nihai ürünlere belli başlı analizler uygulanarak özellikleri tespit edilmiştir. Aşağıda bu son ürünlere uygulanan testler ve kullanılan cihazlar hakkında detaylı bilgiler verilmiştir.

6.3.1 X-ışınları Difraktometre Cihazı (XRD) ile Kalitatif Faz Analizi

Numunelerde meydana gelen fazların kalitatif faz analizleri X-ışınları difraktometresi kullanılarak tespit edilmiştir. Bu analizler, Rigaku Rint series X-ışınları difraktometre cihazı ile, Cu tüpüne 40 kV gerilim ve 30 mA akım uygulanarak elde edilen $\text{Cu}_{K\alpha}$ ışınımı ($\lambda=1.54046 \text{ \AA}$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1,5 cm x 1,5 cm boyutundaki test numunelerinin yüzeyleri 5° ile 80° arasında $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızı ile 2θ açısıyla taranarak ölçümler tamamlanmıştır.

Ölçümlerden elde edilen sonuçlardan sırlarda aynı sıcaklıklarda meydana gelen kristal fazlar ve pik şiddetlerinden de relatif olarak meydana gelen bu fazların miktarları karşılaştırılmıştır.

6.3.2 Optik Testler

Elde edilen sırların görünüşlerindeki matlık dereceleri Minolta Multi-Gloss 268 marka parlaklık ölçer (glossmeter) cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Bu cihazda 20° , 60° ve 85° 'lik açılar kullanılarak ölçümler yapılmış ve sırların matlık dereceleri değerlendirilmiştir.

6.3.3 Numunelerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Mikroyapı Karakterizasyonu

Numuneler pişirildikten sonra oluşan kristallerin morfolojisi ve kristal miktarını gözlemlemek için CamScan S4 marka taramalı elektron mikroskobu 20 kV' ta kullanılmıştır. Sırlarda meydana gelen kristallerin kimyasal analizleri için ise mikroskoba bağlı olarak çalışan Link marka (Oxford Instruments) enerji saçılımlı X-ışınları spektrometresinden (EDX) yararlanılmıştır. Sırların incelenmesinde SEM'de geri-saçılımlı elektron (BEI) ve ikincil elektron görüntüleri (SEI) alınmıştır.

Sırların mikroyapısal incelemeleri parlatma işlemi yapılmadan doğrudan sırların üst yüzeyinden veya parlatılmış kesitten yapılmış ve yüzeyleri SEM'de

iletkenlik sağlamak amacıyla vakum ortamı altında çok ince bir altın tabakasıyla kaplanmıştır. Ayrıca hazırlanan sırlarda meydana gelen kristallerin kimyasal bileşimi ve camsı fazda kalan oksit bileşimini belirlemek üzere EDX ile kimyasal analiz yapılmıştır.

6.3.4 Isıl Testler

6.3.4.1 Diferansiyel Isıl Analiz (DTA)

Geliştirilen fritlerden hazırlanan sırların cam geçiş, kristalleşme, ergime sıcaklıklarının ve sırda meydana gelen reaksiyonların tespiti için Linseis, L-81, Germany marka DTA cihazı kullanılmıştır. Numuneler 10 °C/dk ısıtma hızı ile 1300 °C'ye çıkılarak analiz edilmiştir.

6.3.4.2 Isı Mikroskobu Analizi

Hazırlanan sırların ve fritlerin ergime davranışlarını incelemek için Leica marka ısı mikroskobu kullanılmıştır. Tane boyutu 90 µm dan küçük olan öğütülmüş ham sırların numuneleri etüvde kurutulduktan sonra el presinde şekillendirilerek (2 mm çapında ve 2 mm yüksekliğinde) örneklerin yükseklik azalışları alümina altlık üzerinde ölçülmüştür. Test edilen numunelerin resimleri 10 °C/dk ısıtma hızıyla, 10 °'lik her bir artışta çekilmiştir. Buradan ölçülen her bir sır için yoğunlaşmaya başladığı sıcaklık (T_1) ve yumuşamanın başladığı sıcaklık (T_A) tespit edilmiştir.

6.3.4.3 Dilatometre ile Isıl Genleşme Testi

Elde edilen sırların, ısıl genleşme katsayılarını belirlemek ve dolayısıyla kullanılacakları bünye ile olan uyumlarını tespit etmek için Linseis L75 marka dilatometre cihazı ile ısıl genleşme analizleri yapılmıştır.

Dilatometre analizi için: sulu öğütme ile hazırlanan sır kurutulup daha sonra havanda öğütülmüş ve % 5 oranında nemlendirilmiştir. Daha sonra

hazırlanan bu tozdan 5 cm çapında ve ~2 cm yüksekliğinde disk şeklinde peletler basılarak etüvde kurutulmuş ve ardından karo üretim çevrimine uygun olarak sinterlenmiştir. Sinterlenen sır kütesinden uygun boyutlardaki (yaklaşık 25 mm) dilatometre çubuğu hazırlanarak ölçüm yönüne paralel olan numune tutucuya yerleştirilmiştir. Bu cihazda, bir piston ölçümü yapılacak olan numunenin bir ucundan sürekli olarak ayarlanabilir sabit bir kuvvet uygulayarak numuneyi askıda tutmaktadır. Pistonun bu hareketi ile aynı zamanda numune boyundaki değişim de ölçülmektedir. Elde edilen sır numunelerinin dilatometre analizi 10 °C/dk ısıtma hızı ile 650 °C’de yapılmıştır.

6.3.5 Mekaniksel Testler

Sırların aşınma direncinde en etkili parametre sır sertliğidir. Bilindiği gibi sır sertliğini ölçmek oldukça zor bir işlemdir. Sırların sertliklerini belirlemek için iki değişik metot kullanılmaktadır. Bunlar Mohs sertliği ve Vickers mikro sertlik ölçümüdür.

Mohs sertliği testi için pişmiş sır yüzeyleri değerleri 1’den 9’a kadar artan sertliklerdeki kalemlerle çizilir. Yüzeyin çizilip çizilmeme durumuna göre o numune için Mohs sertlik değeri belirlenir. Yapılan sır çalışmaları için bu skalada daha çok Mohs 7, 8 ve 9 değerleri üzerinde durulmuştur. Çünkü aşınmaya dayanıklı bir sırdan Mohs sertlik değerinin 8 veya 9 olması beklenir. Mohs 9 değeri, sırnın elmas uç ile çizilme kriteridir.

Yapılan çalışmalar göstermektedir ki Mohs sertlik değerleri gerçeği tam olarak yansıtmamaktadırlar. Bunun nedeni ise sırnın beyaz görünümünden dolayı çizikleri saklamasındandır. Bu sebeple Mohs sertlik değeri ölçümü testleri çok uygun bir yöntem olarak görülmemektedir.

Bir diğer sertlik ölçüm metodu da Vickers mikro sertlik testidir. Bu testte paralel alt ve üst yüzeylere sahip karo numunesinin sırlı yüzeyine baklava şekilli elmas uçla belli bir yük uygulanarak yüzeyde baklava şekilli bir iz oluşturulur. Oluşan şeklin köşegenlerinin boyutları ölçülmek sureti ile uygulanan yük altındaki sertliği belirlenir. Elde edilen numunelerin sertliğini belirlemede

Shimadzu HMV-2000L, Japan marka Vickers mikrosertlik ölçme cihazı kullanılmıştır.

Sırların aşınma dirençlerini belirlemek için numunelere, sırlı karolarda yüzey aşınmasına dayanıklılık testi (PEI) uygulanmıştır. Bu test TS EN ISO 10545-7 standartlarına göre uygulanmıştır. Testin prensibi yüzeyde aşındırıcı bir yükün döndürülmesi, aşınmış deney numuneleri ile aşınmamış karoların gözle karşılaştırılması yolu ile sırların aşınma dayanıklılığının değerlendirilmesine dayanır.

Pişmiş karodan 100 mm x 100 mm boyutunda numuneler kesilir. Numuneler, test için kullanılan Gabrielli Abresimetro W3B marka yüzey aşındırma cihazına bağlanarak aşındırma çemberi içine 70 g. - 5 mm., 52,5 g. - 3 mm., 43,75 g. - 2 mm. ve 8,75 g. - 1 mm. çapında çelik bilyelerle, 3 g. ISO 8486-1'e uygun tane büyüklüğü F 80 olan eritilmiş beyaz alüminyum oksit aşındırıcı toz ve 20 ml. saf su ilave edilir.

Cihaza bağlanarak uygun yükleme yapılan sırların yüzeyleri 100, 150, 600, 750, 1500, 2100, 6000 ve 12000 devirde aşındırma işlemine tabi tutulur. Bu çalışmada granit bünyeler için aşınma direnci yüksek olan sırların eldesi amaçlandığından dolayı en az PEI-V kalitesinde sırlar istenmektedir. Bu nedenden ötürü aşındırma testleri genellikle 1200 devir ve üzerinde uygulanmıştır. Aşındırma işlemi sona erdiğinde numuneler su ile durulanıp yüzeylerindeki demir oksit kirliliğini gidermek için % 10 (v/v) HCl çözeltisi ile yıkanıp ardından su ile durulanarak etüvde kurutulmuştur.

Kuruyan numuneler, çevresine tamamen aynı tip aşındırılmamış örnekler konularak, karanlık bir odada 300 lüks ışık altında 2 m mesafeden ve 1,65 m yükseklikten gözle muayene edilir.

Bu incelemede kusurun görüldüğü aşındırma kademesine göre sınıflandırılır. Ancak, 1200 devirden sonra sırların yüzeyinde görünür kusur yoksa, TS EN ISO 10545-14 standartına göre lekelenmeye dayanıklılık testi yapılır. Sırların PEI-V (Çizelge 6.2) kabul edilebilmesi için bu standarttaki A, B ve C temizleme işlemi uygulanmaksızın, D temizleme işlemi uygulanmalı ve bu işlemle lekeler giderilebilmelidir.

Çizelge 6.2. Sırlı seramik karoların yüzey aşınmasına dayanım açısından sınıflandırılması

Aşınma kademesi (Kusurun görüldüğü devirler)	Sınıf
100	0
150	1
600	2
750, 1500	3
2100, 6000, 12000	4
>12000*	5
* TS EN ISO 10545-14 standardına göre lekelenmeye dayanıklılık göstermelidir.	

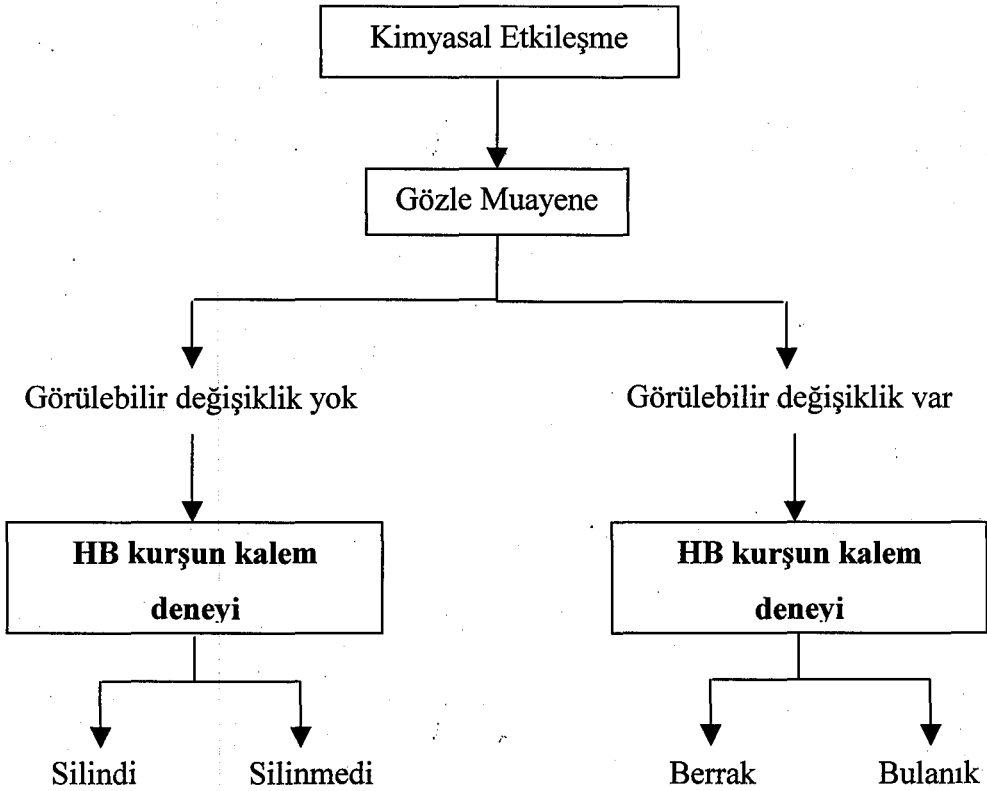
Bu testin eksik olan yönü ise, aşındırma sonrası çıplak gözle muayenede koyu renkli sırların parlak ve açık renkli sırlara oranla (aynı bileşimde olsalar dahi) daha zayıf görülmeleridir. Ayrıca rölyefli yer karosu sırlarında, aşınma rölyef üst noktalarında farklı alt noktalarında farklı (geometrik farklılıklar)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

6.3.6 Kimyasal Testler

Cam-seramik sırlardan istenen bir diğer özellikte oda sıcaklığında kimyasal maddelere karşı olan dayanıklılıktır. Sırların kimyasal dayanımı TS EN ISO 10545-13 standardına göre belirlenir. Burada kullanılan kimyasallar; ev kimyasalları, yüzme havuzu tuzları ile düşük ve yüksek konsantrasyonlu asit ve alkalilerdir. Ancak bu çalışmada yüksek konsantrasyonlu hidroklorik asit (% 3 v/v) çözeltisi ve yüksek konsantrasyonlu potasyum hidroksit (100 g/l) çözeltisi sırların yüzeylerine uygulanmıştır.

Çözeltiler etrafı sızdırmazlık malzemesi ile kapatılmış silindir içine 2 cm yüksekliğinde doldurulur. Asit ve alkaliye dayanım için numune 20 ± 2 °C sıcaklıkta 4 gün çözelti ile temasta tutulur. Bu işlem sonunda karo yüzeyi incelenerek kimyasallara dayanım sınıfı belirlenir.

Bir ara sınıflandırma yapılabilmesi için numunenin öncelikle kimyasal uygulanmayan kısımlarının kurşun kalem ile çizilip temizlenebilmesi gerekmektedir. Normal sınıflandırma yapılabilecek olan numuneler öncelikle gözle muayene edilir. Kimyasal uygulanan bölgelerde gözle görülür bir değişiklik yoksa bu defa kimyasala maruz kalan kısımlar kurşun kalem ile çizilir ve test uygulanmayan kısımlardaki kurşun kalem çizikleri gibi silinip silinmediği kontrol edilir. Eğer gözle görülür bir değişiklik olmayan yüzeylerdeki kurşun kalem izleri silinebiliyorsa sıradan kimyasala dayanıklılık sınıfı açısından Sınıf A'ya karşılık gelir, şayet izler silinemiyorsa Sınıf B'ye karşılık gelir. Kimyasal uygulandıktan sonra gözle görülür değişiklik olan yüzeyler ise, 40W ışık kaynağı ile incelemede bulanık ise Sınıf C'ye berrak ise Sınıf B'ye karşılık gelir. Kimyasallara dayanım testinin değerlendirme aşamaları Şekil 6.1'de gösterilmiştir [24].

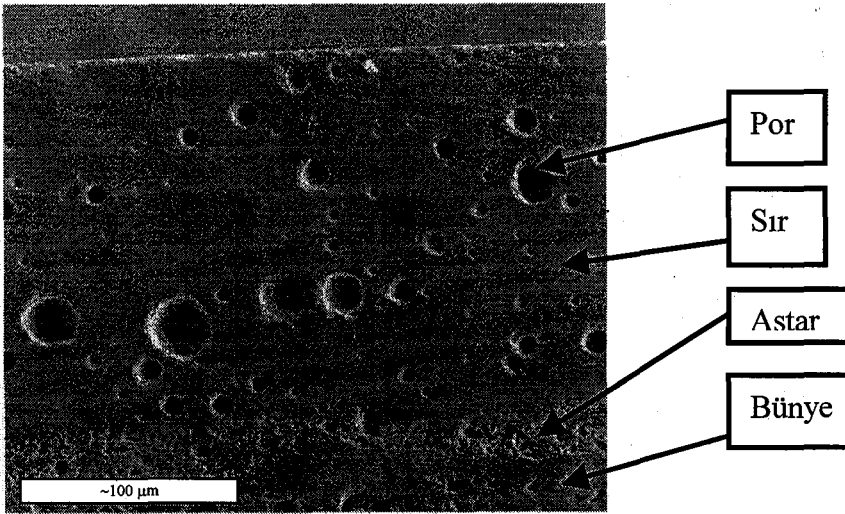


Şekil 6.1. Kimyasallara dayanım testi değerlendirmesi akım şeması [24]

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. Başlangıç Kompozisyonunun Seçimi

Porselen karolar için hazırlanacak sırnın seçilmesinde öncelikli olarak bu sırdan istenen özellikler saptanmıştır. İlk olarak sırnın doğal granit taşlarına uyumlu bir görünüm sergilemesi bakımından sırnın matlık özellikleri üzerinde durulmuştur. Literatürde porselen karolar için hazırlanan sırlarda karşılaşılan en büyük problemlerin başında cam seramik sırlarda oluşan porozite verilmektedir. Cam seramik sırlarda oluşan bu porozite sırnın aşınmaya ve lekelenmeye karşı olan direncini düşürmektedir. Şekil 7.1 de ticari bir sırnın poroz yapısının SEM görüntüsü verilmektedir. Yüksek oranda porozite içeren bu sırların aşınmaya direnç gösterse bile aşınma sonucunda yüzeyde açık hale gelecek poroziteler nedeniyle lekelenme direnci gösteremeyeceğinden dolayı yüksek aşınma dirençli sırlar gurubuna dahil edilememektedir.



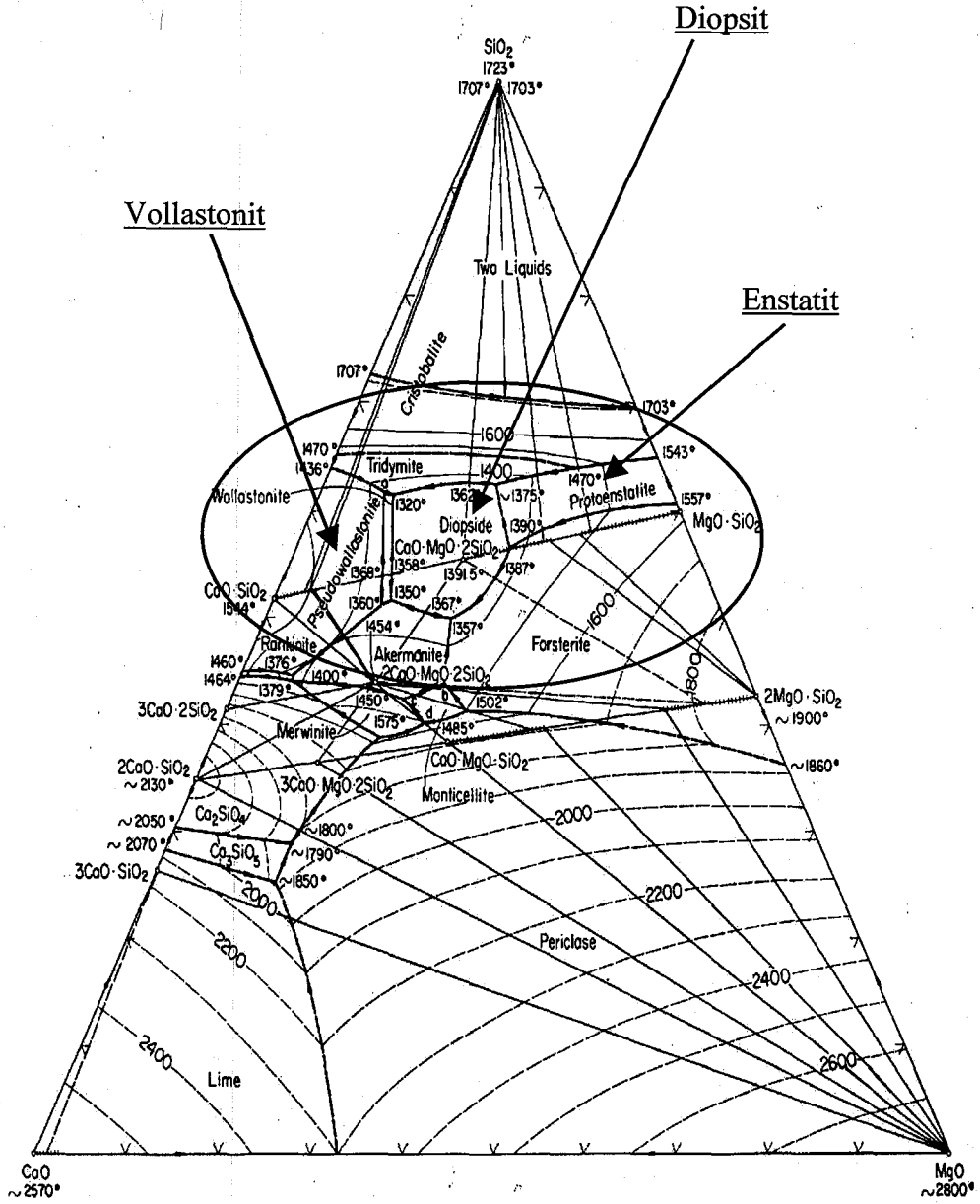
Şekil 7.1. Ticari sırnın mikroyapısının x350 büyütmede ikincil elektronlar kullanılarak çekilmiş SEM görüntüsü

Bu çalışmada faz diyagramının farklı bölgelerinde çalışılarak sır içinde vollastonit (CaSiO_3), diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) ve enstatit (MgSiO_3) kristallerinin geliştirilmesi amaç edinilmiştir. Bu sistemlerdeki sırlar porselen karo bünyelerine

uygulanarak endüstriyel koşullarda pişirilip nihai numunelere XRD ile faz analizi yapılarak sırda oluşan vollastonit, diopsit ve enstatit kristallerinin varlığı kesinleştirilmiştir.

7.2. Çalışılan Cam Seramik Sır Sistemleri

Yapılan araştırmalar sonucunda ve literatürdeki bilgiler ışığı altında porselen karo bünyelerine uygulanacak sırlar için yüksek aşınma direnci, lekelenme direnci gibi belli başlı önemli kriterler gerekmektedir. Sinterleme sonrasında sırda bulunan kristal miktarı sırnın aşınma direncini önemli ölçüde arttırmaktadır. Cam seramik sırlar porselen karo bünyelere uygulanacak sırlar için iyi bir aday grubu oluşturmaktadır. Bu bağlamda porselen karo bünyesi ile uyum içinde olabilecek ve aynı zamanda sinterleme prosesi sırasında yoğunlaşma tamamlandıktan sonra kristalleşme gösterecek sistemler ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu kriterlere uygun olarak CaO-SiO₂ sisteminde vollastonit, MgO-CaO-SiO₂ sisteminde diopsit, MgO-SiO₂ sisteminde enstatit fazlarının oluşumlarına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu sistemlerin oluşturduğu faz diyagramı Şekil 7.2'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar çerçevesinde bu fritler çeşitli sır kompozisyonunda kullanılarak uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Bu çerçevede çalışılan sırların detayları aşağıda ayrıntılı olarak sunulmaktadır.



Şekil 7.2. CaO-MgO-SiO₂ faz diyagramı [12]

7.2.1 Vollastonit Sistemi

Burada tartışılan sistemin temel olarak cam-seramik üretmek için uygunluğu bilinmektedir. Bu sistemde çalışılan cam seramik sırlar optik etkiler bakımından olumlu özellikler göstermektedir. Bu malzemeler çok çeşitli şekillerde üretilmekte ve kaplama malzeme sırası olarak kullanılabilir. Çizelge 7.1’de vollastonit ile üretilen cam seramiklerin belli başlı temel özellikleri verilmiştir [12].

Çizelge 7.1. Vollastonit cam seramiklerin ana özellikleri [12]

	Vollastonit cam seramik
Genleşme katsayısı (30-380 °C, $\times 10^{-7} K^{-1}$)	62,0
Yoğunluk (g/cm ³)	2,72
Sertlik Mohs Vickers (100g)	6,0 600
Asit Dayanım*	
% 1 HCl	0,089
% 1 H ₂ SO ₄	0,080
* Asit ve alkaliye dayanım testleri 15X15X10 boyutlarındaki örneklerin oda sıcaklığında 650 saat solüsyon içinde bekletildikten sonraki ağırlık kayıpları hesaplanarak bulunmuştur.	

Camsı matrisi oluşturmak için SiO₂-K₂O ve/veya Na₂O, yüksek sıcaklık ergiticileri olarak CaO, B₂O₃ ve bazı kompozisyonlarda çekirdekleştirici ve aynı zamanda ergitici olarak ZnO kullanılmıştır.

Yapılan firit çalışmalarında öncelikli olarak vollastonit fazını oluşturmak için firit kompozisyonlarında CaO miktarı yüksek tutularak MgO miktarı azaltılmıştır. Bundan sonraki aşama olarak yapılan firitler değişik sır kompozisyonlarında denenmiştir. Bu kompozisyonlar Çizelge 7.2’de verilmektedir.

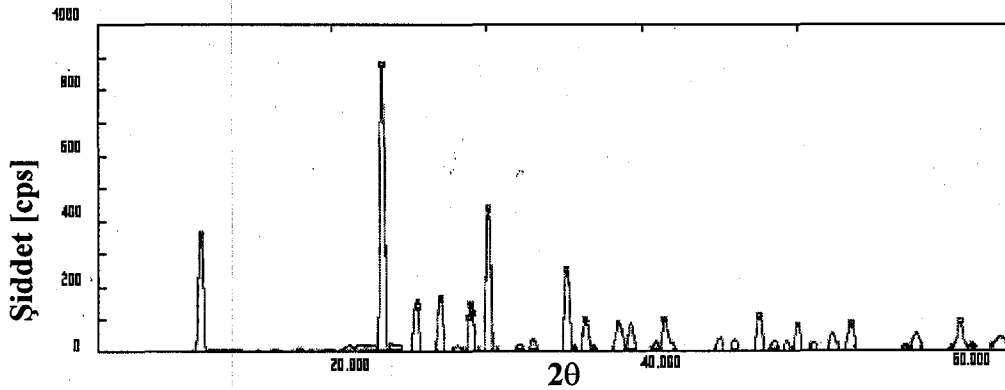
Yapılan sır kompozisyonları önce firit kodu ve ardından kullanıldıkları sır kompozisyonu kodu şeklinde verilmiştir. Örneğin; A6K11 firiti C1 sır kompozisyonunda kullanılmış ve A6K11C1 sırası olarak adlandırılmıştır.

Çizelge 7.2. Çalışılan sır kompozisyonları

Kodlar	Firit	Kaolen	Na- Feldispat	Ca- Bentonit	Na- Bentonit	ZnO	Alümina	Kalsit	Albit	Kuvars
C1	85	5	10	-	-	-	-	-	-	-
C2	90	-	10	-	-	-	-	-	-	-
C3	95	5	-	-	-	-	-	-	-	-
C4	31	4	-	-	-	-	-	33	10	22
C5	31	10	-	-	-	-	-	26,4	15	17,6
C6	89	-	10	-	1	-	-	-	-	-
C7	84	5	10	-	-	-	1	-	-	-
C8	82	5	10	-	-	-	3	-	-	-
C9	74	-	20	3	-	3	-	-	-	-
C10	84	-	10	3	-	3	-	-	-	-
C11	87	-	10	3	-	-	-	-	-	-
C12	72	5	20	3	-	-	-	-	-	-

Çizelge 7.2’de çalışılan kompozisyonların ışığı altında firitlere uygunluk bakımından hem yüzey düzgünlüğü hem de matlık açısından C1 numaralı sır kompozisyonu en uygun kompozisyon olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra bazı sır çalışmalarında C11 numaralı sır kompozisyonu da iyi sonuçlar vermiştir.

Sırlara yapılan XRD çalışmaları sonucunda nihai ürünlerde kristalin faz olarak vollastonit kristalleri olduğu gözlenmiştir. Şekil 7.3’te de görüldüğü üzere XRD spektrumunda vollastonitten başka faz tespit edilmemiştir.



Şekil 7.3. A6K1C1 sırina ait XRD spektrumu. Şekilde görülen tüm pikler vollastonit fazına aittir.

Vollastonit sisteminde porselen karolar için aşınma direnci ve sertliği yüksek cam seramik sır elde etmek için firit reçetesinde CaO miktarı artırılıp MgO miktarı azaltılarak ve faz diyagramında vollastonit bölgesi içinde uygun ergiticiler ilavesi edilerek hazırlanan çeşitli firit kompozisyonlarında denemeler yapılmıştır.

Çalışılan firit kompozisyonlarının ağırlıkça oksit yüzde bileşimleri Çizelge 7.3'te verilmiştir.

Çizelge 7.3. Vollastonit sisteminde çalışılan firit kompozisyonları

	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZnO
A6K1	23,76	2,13	4,89	0,07	63,63	5,53	-
A6K2	25,15	2,26	5,17	0,07	67,35	-	-
A6K3	26,62	2,21	5,07	0,07	62,96	2,07	-
A6K5	23,52	2,11	4,84	0,07	62,99	5,48	1,00
A6K6	29,36	2,64	6,04	0,08	55,05	6,83	-
A6K7	27,22	2,44	5,60	0,08	58,32	6,34	-
A6K8	23,50	1,06	4,84	0,07	62,94	5,46	2,13
A6K9	27,22	1,22	5,60	0,08	58,34	5,07	2,47
A6K10	25,52	2,29	5,25	0,07	61,52	5,35	-
A6K11	25,22	1,13	5,19	0,07	60,81	5,29	2,29
A6K12	25,91	1,17	5,33	0,07	62,46	2,71	2,35
A6K13	29,76	1,07	2,50	2,12	57,40	4,99	2,16
A6K14	25,41	1,14	-	2,26	61,25	-	4,61
A6K15	26,00	1,17	2,62	0,07	62,69	2,73	4,72
A6K16	25,60	-	5,27	0,07	61,73	2,68	4,65
A6K17	19,44	2,41	5,51	0,07	64,53	5,61	2,43
A6K18	26,67	-	5,27	-	60,52	5,26	2,28
A6K19	28,65	-	-	-	61,39	5,34	4,62
A6K20	28,55	-	2,66	-	61,17	5,32	2,30
A6K21	26,86	-	-	-	60,96	5,30	6,88
A6K22	58,16	-	-	-	62,41	9,58	-
A6K23	31,56	-	-	-	62,11	5,40	0,93
A6K24	28,44	-	5,31	-	60,95	5,30	-
A6K25	26,58	-	7,88	-	60,30	5,24	-
A6K26	23,12	-	7,77	-	59,46	5,17	4,48

Bu sırlar porselen karo bünyelere uygulanıp sinterlendikten sonra yapılan XRD faz analizleri sonucunda kristalin faz olarak vollastonit tespit edilmiştir.

Kompozisyonların belirlenmesinde öncelikli olarak sırnın matlığı ve aşınma dirençleri göz önüne alınmıştır. Sırların matlık değerleri glossmetre kullanılarak belirlenmiştir. Çizelge 7.4'te Çizelge 7.3'teki firitlerden hazırlanan sırlardan bazılarının porselen karolara uygulanıp endüstriyel porselen karo pişirim çevriminde sinterlendikten sonra ölçülen parlaklık değerleri verilmiştir. Sonuçlardan da anlaşıldığı gibi elde edilen değerler tatmin edicidir.

Çizelge 7.4. Vollastonit sırlarının parlaklık değerleri

SIR	Açı Değerleri		
	20°	60°	85°
A6K6C1	1,6	10,9	33
A6K7C1	1,2	6,9	26
A6K1C1	13	53,1	76,2
A6K8C1	3,0	19,4	44,6
A6K9C1	2,0	15,2	57
A6K10C1	2,8	17	29,9
A611KC1	1,5	7,4	31,9
A6K13C1	2,4	15	40,4
A6K14C1	4,4	24,3	48,9
A6K12C1	1,4	6,7	8,0
A6K15C1	10,9	45,4	69
A6K16C1	2,4	15,5	42
A6K18C1	1,2	5,6	7,9
A6K19C1	2,2	13,2	32,2
A6K21C1	2,2	13,5	33,3
A6K22C1	1,1	4,1	1,8

Firit kompozisyonlarında daha önceden de bahsedildiği gibi öncelikli olarak sır yüzeyinin aşınma direnci ve matlığı üzerinde durulmuştur. İlk yapılan firit denemelerinde A6K1 firit reçetesi elde edildikten sonra firit içindeki bazı bileşenlerin oranları değiştirilerek sırda oluşan kristal miktarlarında ayarlamalar yapma ve aynı zamanda matlığı arttırma yoluna gidilmiştir.

İlk olarak firitte SiO_2 oranı azaltılmıştır. Azalan SiO_2 oranı ile birlikte bu firitlerden yapılan sırların parladığı gözlenmiştir. Bunun nedeni araştırıldığında kompozisyondaki SiO_2 oranı azaldığında firitte ergitici olarak bulunan B_2O_3 yüzdesi fazla gelmekte ve sırnın viskozitesini düşürmekte, buda sırların parlamasına neden olmaktadır. Buradan yola çıkarak yeni geliştirilen kompozisyonlarda SiO_2 oranı düşürülürken B_2O_3 yüzdesinde aşırılık olmaması için Seger formüllerinde $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ oranı sabit tutulup kompozisyonlarda kararlılık sağlanmıştır. Hem yüzey kalitesi hem de matlık bakımından Seger formülünde optimum $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ oranı 13,332 ve SiO_2 değeri 1,8 olarak saptanmıştır.

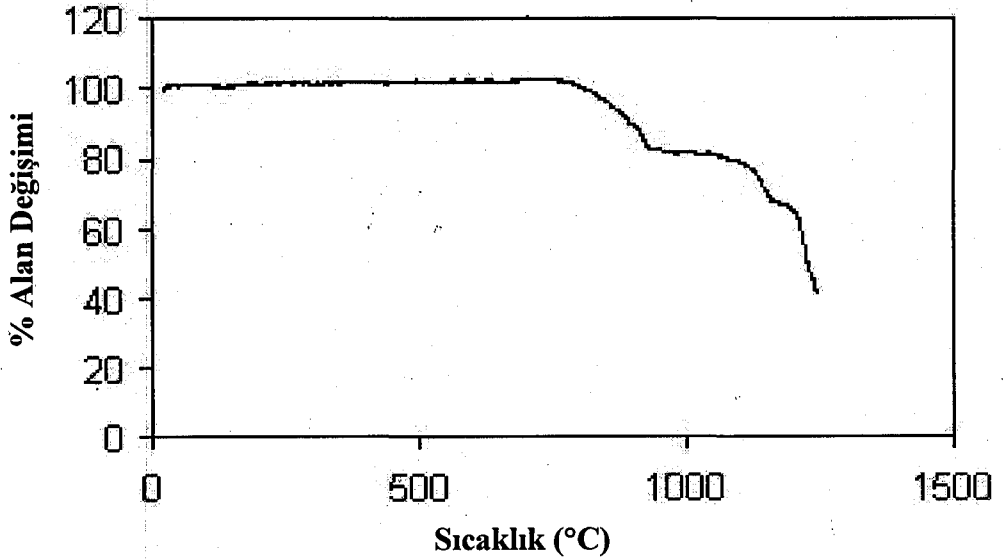
Daha sonra firitlerdeki diğer alkali ve toprak alkali oksitlerin oranları değiştirilmiştir. Bu değişimlerin etkileri aşağıda ayrıntılı olarak verilmektedir.

Firit reçetelerinde Na_2O artışı ile birlikte sırlarda matlıkta etkili bir azalma gözlenmiştir (A6K13C1 sırası). Matlıktaki bu azalışın sebebi bilindiği gibi Na_2O 'in sırda viskoziteyi önemli derecede düşürmesidir, bu düşüşle birlikte sır yüzeylerinde parlaklık artmıştır. Parlaklık artışını önlemek için Na_2O yerine daha geniş bir ergime sıcaklığına sahip olan K_2O kullanılmıştır (A6K11C1 sırası).

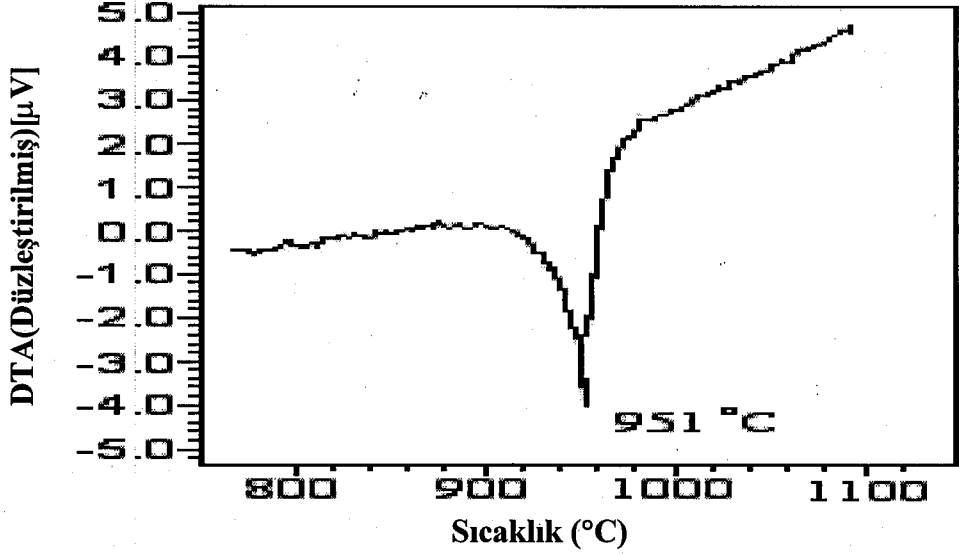
Firit sisteminde MgO oranı azaltılıp K_2O oranı artırıldığında sırların matlıklarında önemli bir artış gözlenmiştir bu artış A6K15C1 ve A6K16C1 nolu sırların parlaklık değerleri karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir. K_2O oranı firit kompozisyonlarında daha da artırıldığında bu sefer sırlarda istenmeyen bir durum olan sivilcelenme problemi yaşanmıştır. Bu problem firitlerin Seger formüllerinde K_2O oranının 0,1 üst sınır olarak tutulmasıyla önlenmiştir.

ZnO her ne kadar opaklaştırıcılar sınıfında yer almasada, opak sırların matlığını ve beyazlığını arttırdığı bilinmektedir. Bu sebeple firit kompozisyonlarına ZnO ilave edilmesi uygun görülmüş ve bu bağlamda belli bir orana kadar ZnO ilavesi sırların matlığını arttırıcı yönde olumlu sonuçlar vermiştir. Seger formülünde 0,1 ZnO ilavesi bu firitler için uygundur (A6K18C1 sırası), bu değerın üstünde yapılan ilavelerde (A6K21C1 sırası) sırlarda parlaklığın tekrar arttığı gözlenmiştir.

Elde edilen fritlerden hazırlanan sırların içinden iyi özelliklere sahip olan bir kompozisyon seçilerek (A6K11C1 sıırı) ergime davranışlarını hızlı pişirim koşullarına uygun şekilde görmek için 10 °C/dakika ısıtma hızı ile 1300 °C'ye çıkılarak eritici mikroskop analizi yapılmıştır. Şekil 7.4'te görülmekte olan grafikte A6K11C1 sıırının çekilme davranışı verilmiştir. Bu grafikten görüldüğü gibi sırdaki çekilme 710 °C civarında başlamakta ve 920 °C'ye kadar devam etmektedir ve sırda meydana gelen toplam çekilme % 10 civarındadır. Şekil 7.5'de aynı sıra uygulanan DTA analizi verilmektedir. Bu analizden elde edilen bulgular doğrultusunda 951 °C'de bir ekzotermik pik görülmektedir bu sıcaklık sıırın kristalleşmeye başladığı sıcaklığı işaret etmektedir.



Şekil 7.4. A6K11C1 sıırına yapılan eritici mikroskop analizi alan değişimi grafiği



Şekil 7.5. A6K11C1 sırina uygulanan DTA analizi grafiği

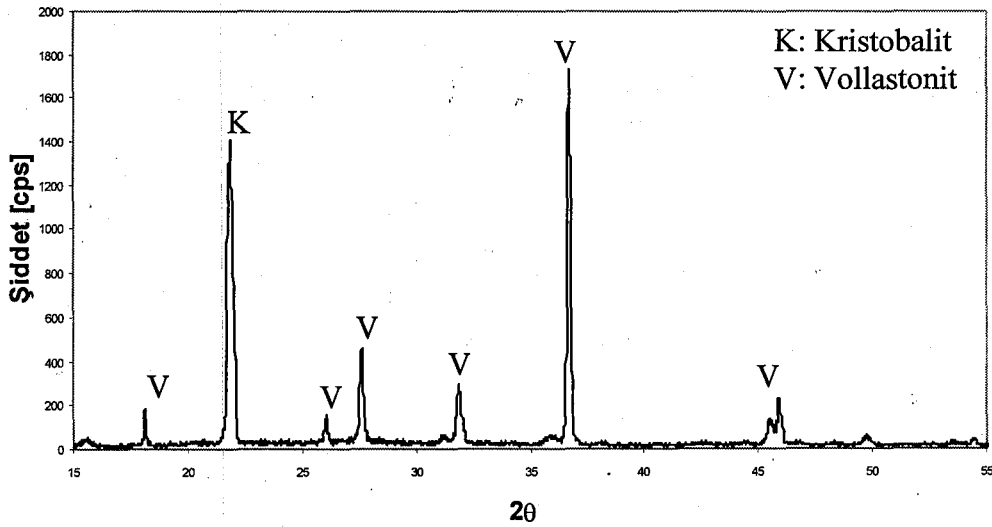
Bazı durumlarda kristalleşme basamağı sinterlemeden önce veya eş zamanlı olarak başlamaktadır. Bu durum malzemenin poroz ve heterojen yapıda oluşmasına sebebiyet verir. Porselen karolara cam seramik sır uygulamalarında, sinterleme basamağının kristalleşmeden önce başlayıp bitmesi istenmektedir. Bu, sırların oldukça yoğun bir yapıya sahip olup sır içinde minimum oranda porozite oluşması için istenen bir özelliktir. Aynı sır için DTA ve ergitici mikroskop analizlerinin beraber değerlendirilmesi sonucunda, sır 710 °C'de yoğunlaşmaya başlamakta ve bu proses 920 °C'ye kadar devam etmekte, kristalleşme prosesi de bu basamaktan sonra 951 °C'de başlamaktadır.

Yapılan vollastonit kristal içerikli sırların sır-bünye arasındaki uyumlarını incelemek için sırlardan bazılarında dilatometre analizi yapılmıştır. Dilatometre analizi sonucunda Çizelge 7.5'te görülen değerler elde edilmiştir. Normal şartlar altında endüstride kullanılan porselen karo sırlarının öncelikle α_{400} değerlerine bakılmaktadır ve bu değer genellikle sırlarda çatlama görülmemesi için 60×10^{-7} ile 70×10^{-7} 1/K arasında olması istenmektedir.

Çizelge 7.5. Çalışılan sırlardan bazılarının dilatometre analizi sonucu değerleri

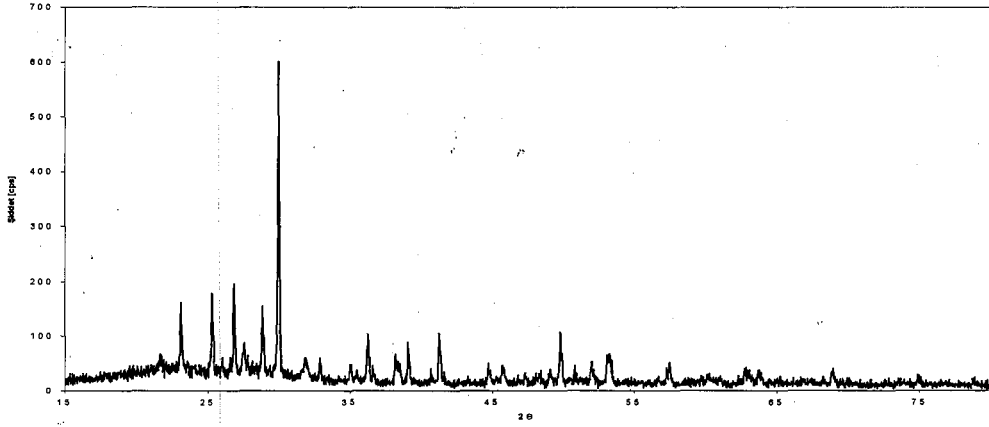
	$\alpha_{300} (x10^{-7})$	$\alpha_{400} (x10^{-7})$	$\alpha_{500} (x10^{-7})$
A6K11C1	58,4	59,4	59,8
A6K11C2	58,4	59,9	61,0
A6K11C11	64,6	65,8	66,6
A6K19C1	107,0	97,0	90,9
A6K27C1	70,8	68,9	68,0
A6K28C1	78,5	75,0	72,9
A6K29C1	54,2	55,8	56,7
A6K30C1	57,1	58,6	59,6

Çizelge 7.5'te görüldüğü üzere A6K19C1 sırnın matlık bakımından iyi olmasına rağmen α_{400} değeri sırda yüksek miktarda kristobalit fazının oluşması nedeniyle (Şekil 7.5) istenen sınırların çok üstünde çıkmıştır ve sır yüzeyinde kılcal çatlaklar görülmüştür. Sırın firit kompozisyonuna yapılan bazı ilavelerle ısıl genişleme katsayısı istenilen değerlerin arasına çekilerek bünye ile uyum sağlayabildiği görülmüştür.

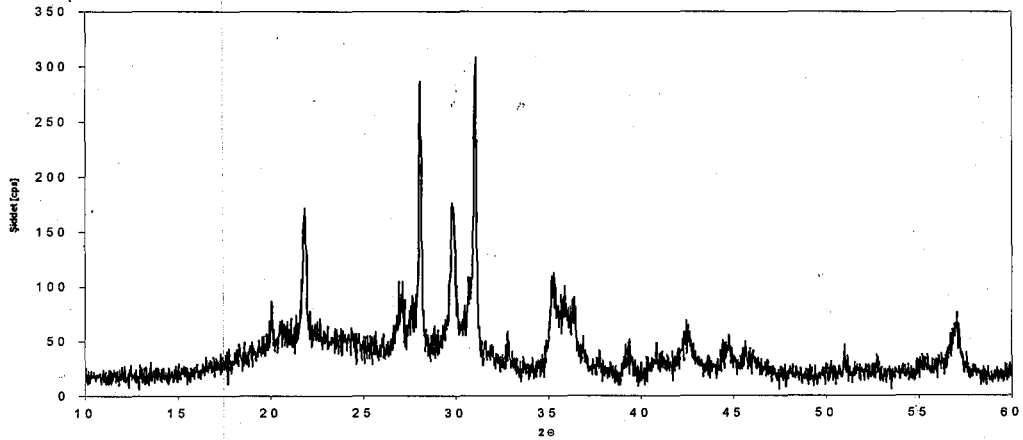


Şekil 7.6. A6K19C1 sırina ait XRD spektrumu. Kristobalit fazına ait tek pik hariç geri kalan tüm pikler vollastonit fazına aittir.

Elde edilen sırların porselen karo bünyeler üzerine uygulanıp endüstriyel koşullarda sinterlendikten sonra yapılan XRD analizleri sonucunda; faz diyagramına uygun kompozisyonlar seçildiği için sırlarda vollastonit (CaSiO_3) kristalleşmesi gözlenmiştir. Şekil 7.7 ve Şekil 7.8’de bu sırlara ait XRD analiz sonuçları verilmiştir.



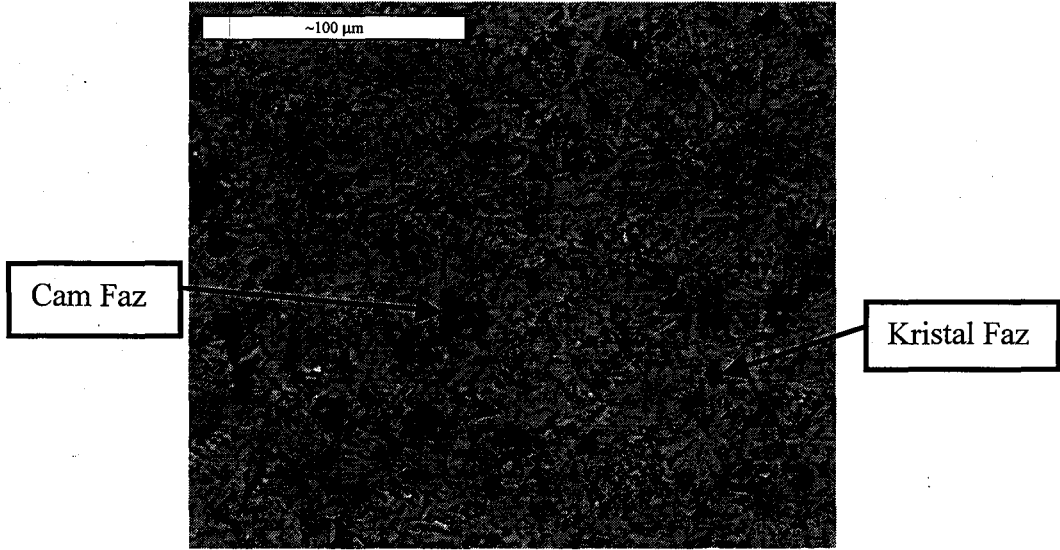
Şekil 7.7. A6K1C2 sırına ait XRD spektrumu. Şekilde görülen tüm pikler vollastonit fazına aittir.



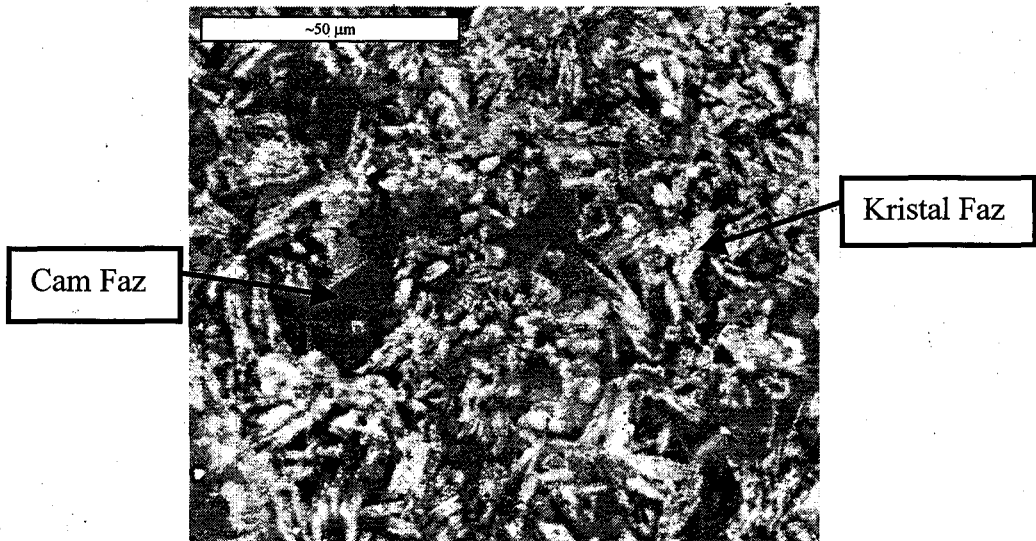
Şekil 7.8. A6K1C11 sırına ait XRD spektrumu. Şekilde görülen tüm pikler vollastonit fazına aittir.

Ergiyen fritlerde A6K11C1 nolu sırın ve A6K11C11 numaralı sırın yüzeyinin SEM görüntüleri Şekil 7.9 ve Şekil 7.10’da ayrıca bu sırların parlatılmış kesitlerinden alınan görüntüleri Şekil 7.11 ve Şekil 7.12 verilmiştir.

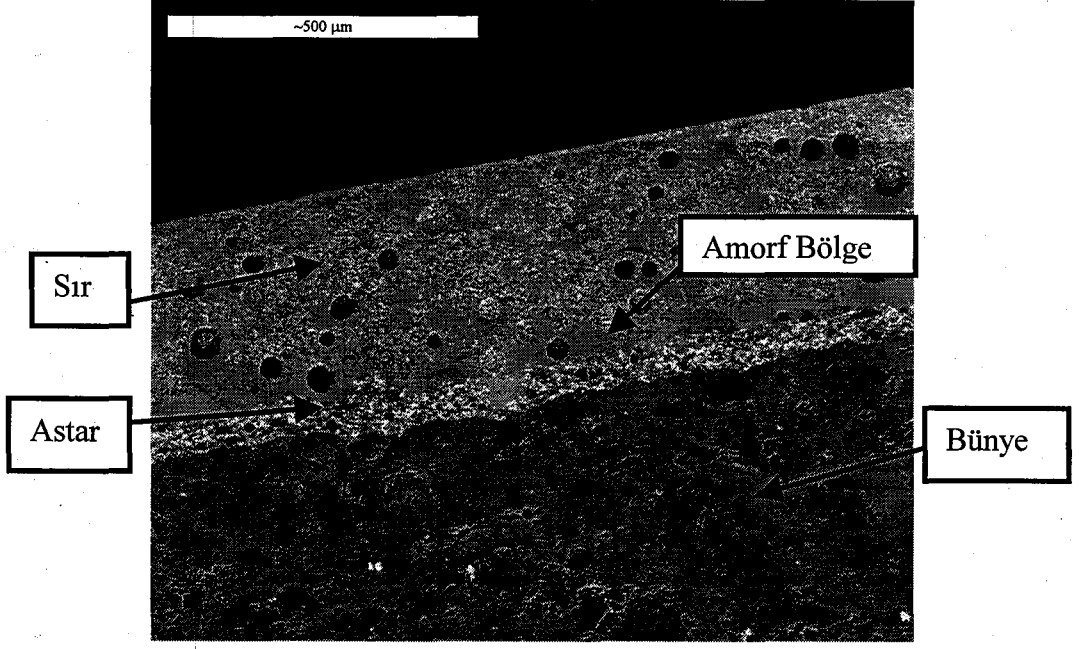
Sırlara yüzeylerinden bakıldığında, vollastonit kristallerinin sır yüzeyinde istenen yoğunlukta ve homojenlikte dağıldıkları gözlenmektedir.



Şekil 7.9. A6K11C1 sır denemesinin x500 büyütmede ikincil elektronlar kullanılarak parlatılmamış yüzeyinden çekilmiş SEM görüntüsü

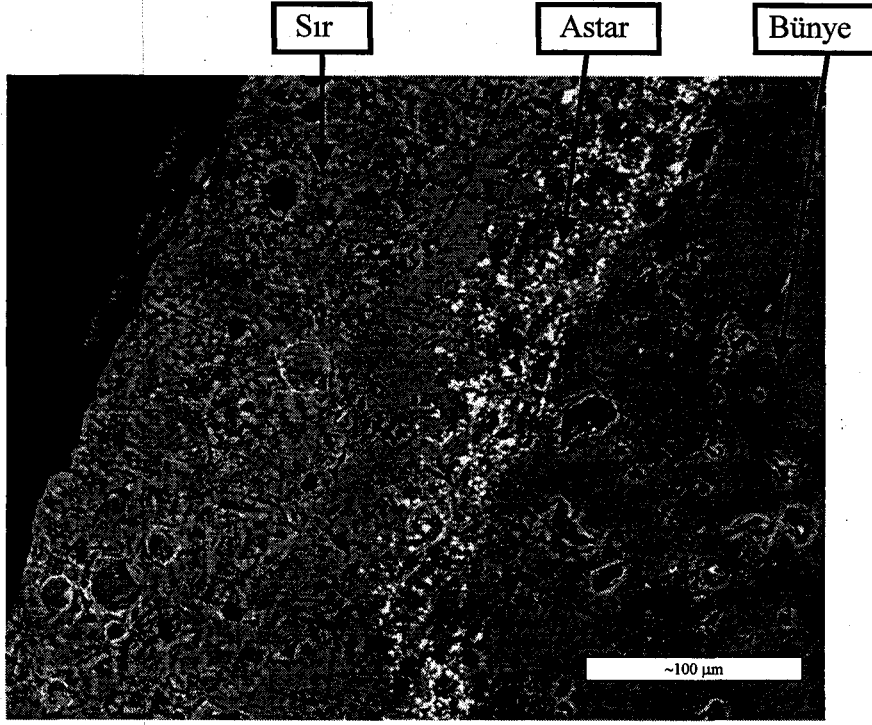


Şekil 7.10. A6K11C11' sır denemesinin x1000 büyütmede geri yansıyan elektronlar kullanılarak parlatılmamış yüzeyinden çekilmiş SEM görüntüsü



Şekil 7.11. A6K11C1 sır denemesinin x100 büyütmede geri yansıyan elektronlar kullanılarak parlatılmış kesitinden çekilmiş SEM görüntüsü

Aynı sirlara parlatılmış kesitlerinden bakıldığında sirların yüzeyinden bünyeye kadar olan kısımda tamamen kristalleşme gözlenmiştir. Buda sırım sertliğini ve kalitesini arttırmaktadır. Şekil 10'da görülen A6K11C1 numaralı sırım kesit görüntüsü incelendiğinde astarla sırım birleştiği bölgede kristalleşmeyen amorf bir tabaka göze çarpmaktadır. Bu olayın nedeni bu bölgede sıra astardan alümina geçişi olmuş ve bu bölgede kristalleşme gözlenmemiştir.



Şekil 7.12. SEM A6K11C11 sır denemesinin x350 büyütmede parlatılmış kesitinden çekilmiş SEM görüntüsü

Porselen karo bünyesine uygulanıp pişirilmiş olan numunelerden istenen özellikleri ve değerleri sağlayan numuneler seçilerek 10x10 cm boyutunda kesilip bu numunelere standartlara uygun olarak aşınma testi uygulanmıştır. Bu testler neticesinde tüm bu seçilen örneklerin en az, ticari sır olarak PEI-V olarak sınıflandırılan sırlar kadar yüksek aşınma direncine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca bu numunelere kimyasallara ve lekelenmeye karşı direnç testleri yapılmış ve bu testler de olumlu sonuçlar vermiştir.

Son olarak bu seçilen sırların sertlik değerlerini belirlemek için seçilen numunelere Vickers mikro sertlik deneyi yapılmıştır. Çizelge 7.6'da ticari bir sırların ve diğer sırlara yapılan Vickers mikro sertlik değerleri ortalaması verilmiştir.

Çizelge 7.6. Sırların ortalama Vickers mikro sertlik değerleri

Sır	Vickers Sertlik (Kg/mm ²)
A6K11C1 (Parlatılmamış yüzey)	800 ± 100
Ticari Sır (Parlatılmamış yüzey)	616 ± 30

Çizelge 7.6'dan da anlaşıldığı gibi yapılan sırların mikro sertlik değerleri, şu an piyasada ticari olarak kullanılan sırların sertlik değerlerinden daha yüksek çıkmıştır. Sonuç olarak hazırlanan sır kompozisyonları aşınma direnci ve sertliği yüksek olan porselen karolarda kullanmak için oldukça uygun gözükmektedir.

7.2.2. Diopsit Sistemi

Diopsit sistemindeki kompozisyonların hazırlanması ve geliştirilmesi aşamasında vollastonit sistemine paralel bir çalışma yöntemi izlenmiştir. Bu çalışmada vollastonit sisteminde iyi sonuçlar veren kompozisyonlardan yola çıkılıp, vollastonit sistemine benzer ilaveler kullanılarak MgO-CaO-SiO₂ sisteminde kompozisyonlar geliştirilmiştir. Diopsit kristalleri oluşturabilecek frit kompozisyon denemeleri 1450 °C'de alümina esaslı seramik potalarda ergitilip su içinde ani soğutma ile yapılmıştır ve hazırlanan fritler vollastonit sisteminde olduğu gibi Çizelge 7.2'de verilen C1 nolu sır kompozisyonunda kullanılmışlardır.

Bu sistemde geliştirilen fritler içinde yüksek oranda diopsit kristalizasyonu sağlayabilen ve endüstriyel olarak ergitilebilen fritler belirlenmiştir. Cam seramik sır çalışmalarında diopsit sisteminde Çizelge 7.7'de verilen frit kompozisyonları kullanılmıştır. Yine vollastonit sisteminde olduğu gibi 1450 °C'de ergimeyen fritler (A6Y5 ve A6Y6) endüstriyel uygulamalarda rağbet görmeyeceği için göz ardı edilmişlerdir.

Geliştirilen firit kompozisyonlarından sırlar hazırlanıp porselen karo bünyeler üzerine uygulanarak endüstriyel pişirim koşullarında sinterlenmişlerdir. Bu sır kompozisyonlarından yüzey matlığı bakımından en iyi sonucu A6Y4C1 sırası vermiştir. Bu sebeple daha çok bu kompozisyon üzerinde yoğunlaşarak testler yapılmıştır.

Hazırlanan sırların ölçülen parlaklık değerleri Çizelge 7.8’de verilmiştir.

Çizelge 7.7. Diopsit sisteminde çalışılan firit kompozisyonları

	CaO	MgO	K ₂ O	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZnO
A6Y1	16,04	11,53	5,99	61,12	5,32	-
A6Y2	14,81	10,65	5,53	63,49	5,52	-
A6Y3	13,02	9,14	5,09	64,90	5,65	2,20
A6Y4	13,07	9,18	2,55	65,13	5,66	4,41
A6Y5	13,11	9,21	-	65,35	5,69	6,64
A6Y6	13,85	9,96	-	65,98	5,74	4,47
A6Y7	14,06	9,87	2,75	63,08	5,49	4,75
A6Y8	15,22	10,69	2,97	60,70	5,28	5,14
A6Y9	16,59	11,65	3,24	57,88	5,04	5,60

Çizelge 7.8. Diopsit sisteminde hazırlanan sırların parlaklık değerleri

SIR	Açı Değerleri		
	20°	60°	85°
A6Y1C1	1,7	9,7	25,5
A6Y2C1	2,0	11,4	32,1
A6Y3C1	2,1	12,9	27,1
A6Y4C1	1,2	3,7	2,6
A6Y7C1	2,3	14,6	26,9
A6Y8C1	4,4	25,3	47,8
A6Y9C1	3,9	21,5	46,7

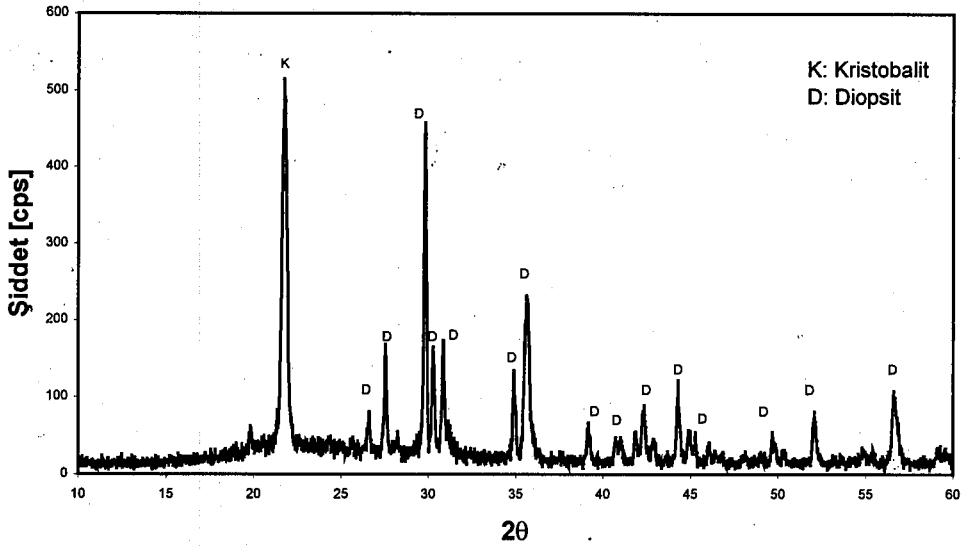
Firit kompozisyonlarına ZnO ilavesi yapıldığında sırların matlıklarında bir artış görülmüştür. Seger formülünde firit kompozisyonlarına diğer oksit bileşenleri sabit tutulup K_2O azaltılıp yerine molce ZnO girildiğinde sırların parlaklıkları önemli ölçüde düşmüştür. A6Y3C1 ve A6Y4C1 sırlarının parlaklık değerleri karşılaştırılmasıyla bu sonuçlar açıkça görülmektedir. A6Y4 ve A6Y9 firit kompozisyonları karşılaştırıldığında A6Y9 firit kompozisyonunda SiO_2/B_2O_3 oranı sabit tutulmak şartı ile SiO_2 miktarı azaltılmıştır. Bu firitlerden hazırlanan sırların parlaklık değerlerine bakıldığında (Çizelge 7.8) bu sistemde SiO_2 azalışı sırlarda matlığı düşürmüştür. A6Y9C1 reçetesiyle hazırlanan sır oldukça iyi bir yüzey kalitesine sahiptir ve A6Y8C1 reçetesiyle hazırlanan sır da saten bir görüntü sergilemektedir, fakat bu iki sırn da matlık değerleri oldukça düşüktür. A6Y7C1 sırnın parlaklık değeri A6Y8C1 ve A6Y9C1 sırlarıyla karşılaştırıldığında daha düşüktür ve yüzeyi oldukça güzel görünmektedir, yalnız bu sırn yüzeyinde iğne deliği hataları bulunmaktadır. Bu hatalar sırn porselen karo yüzeyine pistole ile uygulanmasından kaynaklanabilmektedir. Bu çalışmada sonuç olarak A6Y4C1 sırnı hem yüzey kalitesi hem de matlık değeri bakımından istenen özellikleri karşılamaktadır.

A6Y4C1 sırnına yapılan testler sonucunda aşınma direnci oldukça yüksek çıkmıştır ve sır PIE V sınıfına dahil olmaktadır. Bu sırn Mohs sertlik skalasındaki değeri 8 olarak ölçülmüştür, buradan bu sırn yüksek sertliğe sahip olduğunu söyleyebiliriz. Burada kıyaslama açısından kolaylık olsun diye yer ve duvar karo üreticilerinin kullandığı sırların Mohs değerleri genellikle 4 ile 7 arasında değişmektedir.

Daha sonra bu sıra Vikers mikro sertlik deneyi uygulanmıştır. Bu test, sır parlatılmış ve parlatılmamış olarak iki kere tekrarlanmıştır. Yapılan bu testler sonucunda parlatılmış yüzeyin Vikers mikro sertliği 7 GPa çıkarken bu test parlatılmamış yüzeye yapıldığında 11 GPa çıkmıştır. Sertliklerdeki bu farklılıkların nedeni, yüzey kristalizasyonu sonucu oluşan kristallerin parlatma ile birlikte yüzeyden uzaklaşması ve bunun sonucunda sertlik değerinin düşmesi olarak açıklanabilir.

A6Y4C1 sırina yapılan dilatometre testi sonucu Çizelge 7.9’da verilmiştir, buna göre bu sırin α_{400} değeri oldukça yüksek çıkmıştır. Bu artışa Şekil 7.13’te görüldüğü sırda yüksek miktarda oluşan kristobalit fazı neden olmaktadır. Sinterleme sırasında sır sıcaklığı 200-270 °C arasında, α -kristobalit β -kristobalite dönüşür ve bu % 2,83 lük bir hacim artışı yaratır, bu hacim artışı sırin ısıl genişleme katsayısını oldukça arttırmaktadır. Bu sebeple kristobalit oluşumundan kaçınılmalıdır. Sır içinde SiO₂ oranı azaltılıp K₂O oranı artırılırsa kristobalit oluşumu önlenir.

A6Y4C1 sırina uygulanan tüm testlerin sonuçları Çizelge 7.10’da verilmektedir.



Şekil 7.13. A6Y4C1 sırina uygulanan XRD analizi spektrometresi

Çizelge 7.9. A6Y4C1 sırinin 300 °C, 400 °C ve 500 °C’de ki ısıl genişleme katsayıları

	$\alpha_{300} (x10^{-7})$	$\alpha_{400} (x10^{-7})$	$\alpha_{500} (x10^{-7})$
A6Y4C1	82,7	79,7	77,6

Çizelge 7.10. A6Y4C1 sırnın test sonuçları

Özellik	Değer
Parlaklık (85°)	2,6
Mohs Sertlik	8
Vickers Mikro Sertlik (parlatılmış yüzey) (GPa)	7
Vickers Mikro Sertlik (parlatılmamış yüzey) (GPa)	11
Aşınma Direnci (TS EN ISO 10545-7)	PEI V
Isıl Genleşme Katsayısı ($X10^{-7}/^{\circ}C$)	79,7

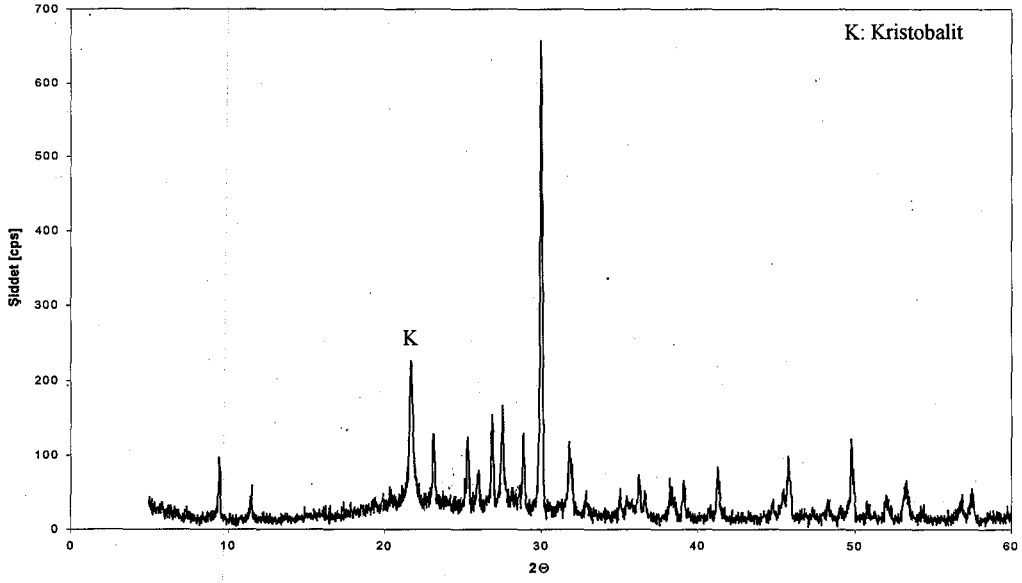
7.2.3. Enstatit Sistemi

MgO-SiO₂ sisteminde vollastonit sistemine paralel stokiyometrik olarak hazırlanan firit ve sır kompozisyonları çalışmaları sonucunda enstatit (MgSiO₃) kristalleri içeren porselen karo sırları elde edilmiştir. Firitler bu sistemde yine Çizelge 7.2’de verilen C1 nolu sır kompozisyonu kullanılarak hazırlanmıştır. Çizelge 7.11’de bu sistemde çalışılan firit kompozisyonlarının oksit yüzdeleri verilmiştir.

Çizelge 7.11. Enstatit sisteminde çalışılan firit kompozisyonlarının ağırlıkça oksit yüzdeleri

	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZnO
TN1	1,69	19,4	5,67	-	65,12	5,67	2,45
TN2	1,83	21,07	6,16	-	62,82	5,46	2,66
TN3	2,0	23,04	6,73	-	60,10	5,22	2,91

Yapılan çalışmalar sonucunda en iyi sonucu TN1C1 sırı vermiştir. Bu sıra uygulanan XRD analizi sonucunda (Şekil 7.14) sırda ana faz olarak enstatit (MgSiO₃) fazı tespit edilmiştir.



Şekil 7.14. TN1C1 sırna uygulanan XRD analizi spektrometresi. Kristobalit fazına ait tek pik hariç geri kalan tüm pikler enstatit fazına aittir.

Sırna uygulanan dilatometre deneyi sonucunda bu sırnın ısıl genişleme katsayısı 400 °C de $77,3 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. Sırnın ticari olarak porselen karolarda kullanılması için 400 °C de ki ısıl genişleme katsayısının $60-65 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ olması istenmektedir. Sırnın ısıl genişmesindeki artışın sebebi Şekil 7.13'te görüldüğü gibi sırda oluşan az miktardaki kristobalit fazındandır. Daha önce diopsit sisteminde bahsedildiği gibi kristobalit varlığı sırnın ısıl genişleme katsayısını önemli derecede etkilemektedir. Diopsit sisteminde olduğu gibi burada da sırnın firinde SiO_2 miktarı azaltılarak bu sorun giderilebilir. Çizelge 7.12'de TN1C1 sırna uygulanan test sonuçları verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi bu sır mekaniksel açıdan iyi sonuçlar vermektedir.

Çizelge 7.12. TN1C1 sırnının test sonuçları

Özellik	Değer
Vickers Mikro Sertlik (parlatılmış yüzey) (GPa)	6,8
Aşınma Direnci (TS EN ISO 10545-7)	PEI V
Isıl Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	77,3

8.GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmalar ile, dış ortamlarda ve trafiğin yoğun olduğu (hastane, istasyon, okul, alışveriş merkezleri vb.) yerlerde oldukça sık kullanılan ve yoğun şekilde aşınmaya maruz kalan porselen karolar için hem porselen karo özelliklerini koruyabilecek hem de yüksek aşınma dirençli sırların elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu hedefler kapsamında cam-seramik sırlar geliştirilmiştir. Geliştirilen sırlarda ana kristal fazlar vollastonit, diopsit ve enstatittir.

Öncelikli olarak hazırlanan sırlar laboratuvar ortamında endüstriden alınan porselen karolara uygulanıp bunun akabinde laboratuvar tipi hızlı pişirim fırınında denemeler yapılmıştır. Bu denemeler sonucunda öncelikli olarak matlık, yüzey düzgünlüğü ve aşınma direnci bakımından iyi sonuçlar veren numuneler Eskişehir Toprak Karo Fabrikasında endüstriyel ortamda tekrarlanarak ticari olarak uygulanabilirlikleri tespit edilmiştir.

Yapılan tüm denemeler sonucunda çalışılan bu üç sisteminde endüstriyel ortamda uygulanabilirliğinin olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca hazırlanan sırlar zirkon gibi maliyet arttırıcı bileşenleri içermediği için, düşük maliyetle üretilebilmektedir.

Vollastonit sisteminde geliştirilen A6K11 firitinden hazırlanan A6K11C1, A6K11C2 ve A6K11C11 sırları laboratuvar ve endüstriyel koşullarda iyi sonuçlar vermiştir. Yalnız dikkat edilecek bir husus her işletmenin fırın sıcaklık rejimleri birbirinden farklılıklar göstereceği için sırların yüzey kalitesi değişebilmektedir. Bu durumda sırlarda küçük ayarlamalar yapılarak aynı sonuçlar elde edilebilir.

Diopsit sisteminde A6Y4C1 ve enstatit sisteminde TN1C1 sırları iyi sonuçlar vermiştir. Bu sistemler vollastonit sistemine paralel olarak çalışıldığı için ticari olarak kullanıldıkları zaman yine aynı hususlara dikkat edilmelidir.

Çalışılan üç sistemde aşınma direnci bakımında PEI-V yüksek aşınma dirençli sırlar sınıfına dahil olmaktadır. Bunun yanında ürünlerin matlık dereceleri doğal granit görüntüsüne benzer bir görünüş sergilemelerine olanak sağlayacak derecede yüksektir ve bu sırları ticari olarak tercih sebebi yapmaktadır.

Bundan sonra, çalışmanın devamı niteliğinde, hazırlanan bu sırlar renklendirilerek seramik boyalarına karşı gösterdikleri etkiler ve bu boyaların sırların matlık değerlerine olan etkileri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] SANCHEZ-MUNOZ, L., CABRERA, M.J., FOO, A., BELTRN, H., CARDA, J.B., *Transparent Glazes for Porcelain Tile: Glassy and Glass-Ceramic Glazes with Cristobalite Crystallisations*, Qualicer, P.GI 239-254, (2002).
- [2] SILIGARDI, C., D'ARRIGO, M.C., LEONELLI, C., *Sintering Behaviour of Glass-Ceramic Firts*, The American Ceramic Society Bulletin, September (2000), P. 88-92.
- [3] QUINTEIRO, E., BOSCHI, A.O., LEONELLI, C., MANFREDINI, T., SILIGARDI, C., *Glass-Ceramic Systems Compatible with the Firing Conditions Used in the Ceramic Tile Industry*, Qualicer, P.GI 301-311, (2002).
- [4] LEONELLI, C., MANFREDINI, T., SILIGARDI, C., *New Tile Glaze Families Based on Glass Ceramic Systems*, International Ceramics Journal, April, 31-35, (2002).
- [5] VOLTOLINI, G., DÍAZ, I., MUÑOZ, L.S., CARDA, J.B., *Introduction to Porcelain Tile Technology*, Química Inorgánica y Orgánica, Univesitat Jaume I, Castellón, <http://www.tai-ipeg.com/english/articulos/tec-grespocel/tec-gresporcel.html>.
- [6] SEZZI, G., *Porcelain Tile at a Crossroads*, Ceramic World Review, May (2002), 60-68.
- [7] Trail Brazil Dergisinden, Volume 2002, No 1, Şubat (2003).
- [8] ÇAVAÇ, M., *Diopsit Esaslı Porselen Seramikler*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Şubat (2003).
- [9] BIFFI, G., *Porcelain Stoneware Production Manual and Methods of Use*, 219-237, ISBN: 88-8138-094-3, (1999).
- [10] ALIZADEH, P., MARGHUSSIAN, V.K., *The Effect of Compositional Changes on the Crystallization Behaviour and Mechanical Properties of Diopside-Vollastonite Glass-Ceramics in the SiO₂-CaO-MgO (Na₂O) System*, Journal of the European Ceramic Society, **20**, 765-773, (2000).

- [11] AITKEN, B., BEALL, G., *Glass Ceramics*, Materials Science and Technology, Volume 11, 267-294, (1994).
- [12] HOLAND, W., BEALL, G., *Glass-Ceramic Technology*, 110-112, ISBN: 1-57498-107-2, (2002).
- [13] TICHELL, M.T., BAKALI, J., SANCHEZ, J., PORTOLES, J., SOLER, C., NEBOT-DIAZ, I., SANCHEZ-MUNOZ, L., CARDA, Y.J.B., *Glass-Ceramic Glazes with Aluminate and Alumino-Silicate Crystallizations, Adapted to Porcelain Tile Bodies*, Qualicer, P.GI 465-473, (2000).
- [14] MONTEDO, O.R.K., NOVAES DE OLIVEIRA, A.P., KLEIN, A.N., *Thin Glass-Ceramic Glazes for Porcelainized Stonewares Tiles*, Poster, Qualicer (2002), <http://www.ctc.org.br/Artigos/QUALICER2002.PDF>.
- [15] RINCON, J.Ma., ROMERO, M., MARCO, J., CABALLER, V., *Some Aspects of Crystallization Microstructure on new Glass-Ceramic Glazes*, Materials Research Bulletin, Vol. 33, No. 8, 1159-1164, (1998).
- [16] DIAS, L.L., QUINTEIRO, E., BOSCHI, A.O., *Effect of the Presence of Crystals on Glaze Wear Resistance*, Qualicer, P.GI 17-25, (2000).
- [17] LEONELLI, C., MANFREDINI, T., PAGANELLI, M., PELLACANI, G.C., *LiO₂-SiO₂-Al₂O₃-Me^{II}O Glass-Ceramic Systems for Tile Glaze Applications*, Journal of the American Ceramic Society, **74**, 983-987, (1991).
- [18] BALDI, G., GENERALI, E., *Effects of Nucleating Agents on Diopside Crystallization in New Glass-Ceramics for Tile-Glaze Application*, Journal of Materials Science, **30**, 3251-3255, (1995).
- [19] ESCARDINO, A., AMOROS, J.L., GAZALBO, A., ORTS, M.J., MORENO, A., *Gahnite Devitrification in Ceramic Firits: Mechanism and Process Kinetics*, Journal of the American Ceramic Society, **83**, 2938-2944, (2000).
- [20] TORRES, F.J., ALARCON, J., *Effect of Additives on the Crystallization of Cordierite-Based Glass-Ceramics as Glazes for Floor Tiles*, Journal of the European Ceramic Society, Article in Press, Received 8 February, accepted 16 June (2002).

- [21] GENEL, F., PARASPORO, M.G., PAOLONI, S., SIBILIA, C., POLIZZOTTI, G., RIZZO, G., *Spectral Analysis of Ceramic Glazes from Industrial Minerals*, Key Engineering Materials, v. 132-136, 2151-2155, (1997).
- [22] BENLLOCH, A.E., *Crystalline Glazes*, Qualicer, P.GI 87-110, (1996).
- [23] BOU, E., BORDES, M.C., FELIU, C., GAZULLA, M.F., FERRER, F., PASIES, G., *Variables that Determine the Matt Appearance of Some Ceramic Floor and Wall Tile Glazes*, Qualicer, P.GI 349-364, (2002).
- [24] KILERCİ, D. K., *Aşınma Direnci Yüksek Yer Karosu Sırlarının Üretim İmkanının Araştırılması*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ağustos (2002).