

173302

HAMMADDELERİN FİRİT
ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Sema KULA
Yüksek Lisans Tezi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak 2003

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Sema Kula'nın Hammaddelerin Firit Özellikleri Üzerine Etkisi başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 24.12.2002 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Nuran AY	
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Bekir KARASU	
Üye (Tez Danışmanı)	: Yrd. Doç. Dr. Münevver ÇAKI	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08.01.2003 tarih ve1/1..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. ~~Orhan~~ ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1.Firinin Seramik Teknolojisindeki Önemi	2
2. FİRİN ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER	4
2.1.Boratlar	4
2.1.1. Boraks ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	4
2.1.2. Üleksit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)	5
2.2.Silikatlar	6
2.2.1. Kuvars (SiO_2)	7
2.2.2. Zirkon (ZrSiO_4)	8
2.3.Feldispatlar	9
2.3.1. Alkali Feldispatlar	9
2.4.Oksitler	10
2.4.1. Korund (Al_2O_3)	10
2.4.2. Zinkit (ZnO)	11
2.5.Karbonatlar	11
2.5.1. Kalsit (CaCO_3)	11
2.5.2. Dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)	12
2.6.Nitratlar	13
2.6.1. Niter (KNO_3)	13

İÇİNDEKİLER (DEVAMI)

	<u>Sayfa No</u>
3. FİRİT ÜRETİMİNDE KULLANILAN BİLEŞİKLER	14
3.1.Silika (SiO ₂)	14
3.2.Alümina (Al ₂ O ₃)	14
3.3.Alkali Metal Oksitler	15
3.3.1. Potasyum Oksit (K ₂ O)	15
3.3.2. Sodyum Oksit (Na ₂ O)	15
3.4.Toprak Alkali Metal Oksitler	16
3.4.1. Kalsiyum Oksit (CaO)	16
3.4.2. Magnezyum Oksit (MgO)	16
3.5.Opaklaştırıcı Oksitler	17
3.5.1. Zirkonyum Dioksit (ZrO ₂)	17
3.6.Diğer Oksitler	17
3.6.1. Kurşun Oksit (PbO)	17
3.6.2. Bor Oksit (B ₂ O ₃)	18
3.6.3. Çinko Oksit (ZnO)	18
4. FİRİT ÜRETİM TEKNOLOJİSİ	22
5. FİRİT ÜRETİM FIRINLARI	24
5.1. Döner Fırın	24
5.2. Sürekli Fırın	25
6. FİRİT ÇEŞİTLERİ	26
6.1. Mat Firitler	26
6.2. Opak Firit	27
6.3. Transparant Firit	28
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	30
7.1. Kullanılan Hammaddeler	30
7.2. Kullanılan Cihazlar ve Yapılan Deneyler	38

İÇİNDEKİLER (DEVAMI)

	<u>Sayfa No</u>
7.3. Firitlerin Hazırlanışı	39
7.4. Firitlerin Isı Mikroskopunda Analizi	40
7.5. X-Işınları Difraktometresi (XRD)	41
7.6. Tane Boyut Analizi	41
7.7. Firitlerin Sır İçinde Kullanılması	41
7.8. Firit Reçeteleri	41
8. SONUÇLAR	50
9. GENEL SONUÇLAR.....	64
10. KAYNAKLAR	66

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HAMMADELERİN FİRİT ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

SEMA KULA

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

Danışman: Prof. Dr. Nuran AY

2002, 67 sayfa

Seramik sektöründe önemli bir yer tutan firit, suda çözünen maddeleri çözünmez bileşiklere dönüştürmek, zehirli maddeleri zararsız hâle getirmek, sırlarda pişme sıcaklığını düşürmek, renkli sırlarda homojenlik elde etmek için kullanılır. Firit farklı hammaddelerle hazırlanabilir ve başlangıç hammaddelerinin özellikleri son ürüne yansır.

Bu çalışmada; bir standart şeffaf sırda yer alacak firit reçetesi belirlenmiştir. Reçetede B_2O_3 miktarı sabit kalacak şekilde B_2O_3 , Na_2O ve K_2O farklı hammaddelerden sağlanarak firit kompozisyonları hazırlanmıştır. B_2O_3 kaynağı olarak üleksit, boraks ve borik asit, Na_2O kaynağı olarak Na-feldispat ve Na_2CO_3 , K_2O kaynağı olarakta KNO_3 , K-feldispatın kullanıldığı firit harmanları $1450\text{ }^{\circ}C$ de ergitilerek suya dökülmüş ve firit elde edilmiştir. Firitlerden hazırlanan sırlar astarlı duvar karosu bünyelerine uygulanarak pişirilmiş ve firit hammaddelerinin son ürünün özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Firit, Duvar Karosu Sırı, Isı Mikroskobu, Sertlik

ABSTRACT**Master of Science Thesis****EFFECTS OF THE RAW MATERIALS
ON THE PROPERTIES OF FRITS****SEMA KULA****Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Programme****Supervisor: Prof. Dr. Nuran AY****2002, 67 pages**

Frit which has an important place in the ceramic industry is used to convert soluble materials to insoluble components, to make toxic materials non-toxic, to decrease glossing temperature of glaze and to obtain homogeneity in coloured glazes. Frit can be prepared by using different raw materials and their properties will affect the properties of final product.

In this study, a transparent fritted glaze composition has been defined as a standard. B_2O_3 , Na_2O and K_2O in frit recipes (at the constant level of B_2O_3) were obtained from different raw materials and frit composition were prepared. Frit blends have been prepared by using ulexit, borax and boric acid as a source of B_2O_3 , KNO_3 and K-feldspar as a source of K_2O , Na_2CO_3 and Na-feldspar as a source of Na_2O . Blends have been melted at $1450^\circ C$ and casted in to water. Glazes containing by frits have been applied on engobed wall tile bodies and fired. The effects of frit raw materials on final product's properties were investigated.

Keywords: Frit, Wall Tile Glaze, Hot Stage Microscope, Hardness

TEŞEKKÜR

Bilgi, hoŐgörü ve yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Nuran AY'a, çalışmam sırasında bana teorik ve pratik yardım ve destekte bulunan AraŐ. Gör. Kerem ÖZBEK ve AraŐ. Gör. Güray KAYA'ya ve tüm Seramik Mühendisliği AraŐtırma Görevlileri ve personeline teşekkür ederim.

Ayrıca, tüm yaşamım boyunca her zaman maddi ve manevi her türlü desteği benden esirgemeyen, bütün zorlukları benimle paylaşan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Sema KULA

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

4.1. Firit üretim akım şeması	22
7. 1. Flote kum'un tane boyut dağılım grafiği.....	30
7. 2. Zirkonyum silikatın tane boyut dağılım grafiği.....	31
7. 3. Dolomitin tane boyut dağılım grafiği.....	32
7. 4. Alüminanın tane boyut dağılım grafiği.....	32
7. 5. Potasyum nitratın tane boyut dağılım grafiği.....	33
7. 6. K-Feldispatın tane boyut dağılım grafiği.....	34
7. 7. Na-Feldispatın tane boyut dağılım grafiği.....	35
7.8. Borik asidin tane boyut dağılım grafiği.....	36
7.9. Susuz boraksın tane boyut dağılım grafiği.....	36
7.10. Çinko oksidin tane boyut dağılım grafiği.....	37
7.11. Firitlerin ergitilmesinde uygulanan fırın rejimi.....	40
8.1. Ü-1 firitinin ısı mikroskobu sonucu.....	52
8. 2. Ü-2 firitinin ısı mikroskobu sonucu.....	52
8. 3. Ü-3 firitinin ısı mikroskobu sonucu.....	53
8. 4. Ü-4 firitinin ısı mikroskobu sonucu.....	53
8. 5. B-1 firitinin ısı mikroskobu sonucu.....	54
8. 6. B-2 firitinin ısı mikroskobu sonucu.....	54
8. 7. B-3 firitinin ısı mikroskobu sonucu.....	55
8. 8. BA-1 firitinin ısı mikroskobu sonucu.....	55
8. 9. BA-2 firitinin ısı mikroskobu sonucu.....	56
8.10. BA-3 firitinin ısı mikroskobu sonucu.....	56
8.11. Ü-1 firitinin XRD sonuçları.....	57
8.12. Ü-2 firitinin XRD sonuçları	57
8.13. Ü-3 firitinin XRD sonuçları	58
8.14. Ü-4 firitinin XRD sonuçları	58
8.15. B-1 firitinin XRD sonuçları	59
8.16 B-2 firitinin XRD sonuçları	59

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)**Sayfa No**

8.17. B-3 firitinin XRD sonuçları	60
8.18. BA-1 firitinin XRD sonuçları	60
8.19. BA-2 firitinin XRD sonuçları	61
8.20. BA-3 firitinin XRD sonuçları	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

3.1. Firit üretiminde kullanılan hammaddeler ve firit bileşimine giren bileşikler	20
7.1. Flote kumun kimyasal bileşimi.....	30
7.2. Zirkonyum silikatın ($ZrO_2.SiO_2$) kimyasal bileşimi.....	31
7.3. Dolomitin ($CaCO_3.MgCO_3$) kimyasal bileşimi.....	31
7.4. Alüminanın (Al_2O_3) kimyasal bileşimi.....	32
7.5. Potasyum nitratın (KNO_3) kimyasal bileşimi.....	33
7.6. Potasyum feldispatın kimyasal bileşimi	34
7.7. Sodyum feldispatın kimyasal bileşimi.....	35
7.8. Borik asidin kimyasal bileşimi.....	35
7.9. Susuz Boraksın kimyasal bileşimi.....	36
7.10. Çinko oksit (ZnO) kimyasal bileşimi.....	37
7.11. Sodyum karbonat kimyasal bileşimi.....	37
7.12. Üleksitin kimyasal bileşimi.....	38
7.13. Standart olarak seçilen firitin bileşimi.....	42
7.14. Numunelere ait B_2O_3 , Na_2O ve K_2O kaynakları.....	42
7.15. Ü2 firitinin bileşimi.....	43
7.16. Ü3 firitinin bileşimi.....	43
7.17. Ü4 firitinin bileşimi.....	44
7.18. B1 firitinin bileşimi.....	44
7.19. B2 firitinin bileşimi.....	45
7.20. B3 firitinin bileşimi.....	45
7.21. BA1 firitinin bileşimi.....	46
7.22. BA2 firitinin bileşimi.....	46
7.23. BA3 firitinin bileşimi.....	47
7.24. Oksitler ve yüzey gerilme faktörleri.....	47
7.25. Hazırlanan firitlerin yüzey gerilim (σ) değerleri.....	48
8.1. Firitlere ait ısı mikroskobu sonuçları.....	51
8.2. Pişmiş karoların renk ve parlaklık değerleri.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ (DEVAM)**Sayfa No****8.3. Pişmiş karoların sertlik ve tokluk değerleri.....63**

1. GİRİŞ

Seramik, anorganik bileşiklerin oluşturduğu karışımların, çeşitli yöntemler ile şekillendirildikten sonra, sırlanarak veya sırlanmayarak dayanıklı hâle getirilmek üzere pişirilmelerini kapsayan bilim ve teknoloji dalıdır. Yer ve duvar karosundan porselene; elektro porselenden, refrakter malzemeler ve hassas iletkenlere; ileri teknolojinin ihtiyacı olan çeşitli kesiciler ve koruyuculardan, dış porselenine ve bioseramiklere kadar uzanan çok geniş bir ürün yelpazesine sahiptir.

Seramikte kullanılan sır, seramik bünyeyi ince bir tabaka şeklinde kaplayan ve pişirildiğinde ergiyen, ince, amorf, camsı bir tabakadır. Seramik sırası olarak adlandırdığımız bu camların ergime noktaları, üzerine uygulandığı şekillendirilmiş bünyeden daha düşüktür. Sırlanarak kullanılan seramik ürünlerde sıranın çeşitli işlevlerinden en önemlileri şunlardır;

- a) Gövdeyi aşındırıcı sıvı ve gazlardan koruyup, yalıtım,
- b) Gövdenin kendisine etki eden çeşitli mekanik güçlere karşı koyma direncini arttırmak,
- c) Gövde üzerinde parlak ve kaygan bir yüzey oluşturmak,
- d) Renkli pişen gövdelerin üzerinde örtücü bir tabaka oluşturmak,
- e) Seramik yüzeyine renk ve doku özellikleri kazandırarak, estetik değerini arttırmak,
- f) Sır altına uygulanan dekoru koruyup, dış etkilerden yalıtım.

Sırlar, çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Pişirim sıcaklığına göre yapılan sınıflandırmada sırlar **Yüksek Dereceli Sırlar** (yüksek sıcaklıkta pişirilen sırlar) ve **Düşük Dereceli Sırlar** (düşük sıcaklıkta pişirilen sırlar) şeklinde gruplandırılabilir. Yüksek sıcaklıklar (1220 – 1440 °C) için, suda çözünmeyen malzemelerle ham sır hazırlanabilmektedir. Düşük sıcaklıklarda (900 – 1150 °C) pişirilen ürünler için kolay ergiyen bor içerikli sırların kullanılması gereklidir.

Kullanılan bazı hammaddelerin zararlı olması, bazılarının suda çözünmesi bunların çözünmez hâle getirilmelerini yani firitleştirmelerini gerektirmektedir.

1.1. Firitin Seramik Teknolojisindeki Önemi

Seramik teknolojisinde önemli ve geleneksel bir tekniği simgeleyen firitleşme işlemi, bu işlemi zorunlu kılan nedenlerden dolayı sürekli geliştirilmiş, günümüzde yaygın kullanım alanına sahip bir teknolojiye ulaşmıştır. Ergiterek cama dönüştürme işlemi olarak da tanımlanabilen firitleşmenin amacı;

- a) Suda çözünen maddeler, örneğin alkali karbonatlar, nitratlar, boratlar vs. sırda suda erimiş hâlleriyle kullanılamazlar. Diğer firit elemanlarıyla birlikte suda çözünmeyen cam şeklinde kullanılırlar. Gözenekli bir bünye, sıra batırılınca önce suda erimiş maddeleri çeker ve sıranın kompozisyonu değişmiş olur. Bisküviye geçen bu maddeler kuruma esnasında kenarlarda kristallenirler. Ayrıca renk verici oksitler kullanılıyorsa geliş güzel olarak yayılırlar. Firitleştirme ile renk veren oksitlerin sır içinde daha iyi dağılması sağlanır ve boyama gücü artar.
- b) Zehirli bileşikler, özellikle kurşun bileşikleri firitleştirilince zararsız olurlar.
- c) Ham kullanıldıkları zaman ancak yüksek sıcaklıklarda eriyebilen maddeler, firitte ilâve edildiklerinde mükemmel ergitici olurlar.
- d) Sırlara daha düşük pişirme sıcaklığı sağlarlar.
- e) Kimyasal olarak bünyeye etki etmezler. Daha ince tabaka hâlinde uygulandıkları için bünyeye daha iyi uyum sağlarlar.
- f) Firit kullanımıyla özellikle renkli sırlarda iyi bir homojenlik elde edilir [1].

Aynı bileşimdeki ham sırlara oranla gelişme sıcaklığında, sırların bileşimine göre 100-150°C kadar düşüş sağlarlar, dolayısıyla firitleştirme için harcanan enerji pişirmede kazanılır. Firitli sırların pişme aralıklarının genişlemesi bir çok pişme kusurunun ortadan kalkmasına neden olur. Sır bileşiminin

firitleştirildiğinde homojen bir yapı kazanması nedeniyle işletmelerde daha güvenilir bir şekilde kullanılır [2].

Firitleştirme işleminde; firitleştirme süresi, sıcaklığı, firit hammaddelerinin tane boyutunun etkili olduğu bilinmektedir.

2. FİRİT ÜRETİMİNDE KULLANILAN HAMMADDELER

2.1. Boratlar

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan bor elementi, kütle numaraları on ve on bir olan iki kararlı izotoptan oluşur. Bor elementi yer kabuğunda % 0,001 oranında, deniz suyunda ise 3-5 ppm düzeyinde bulunur.

Borat grubu içindeki mineraller, zincir tabaka ve tekil halde çoklu gruplar oluşturabilecek şekilde polimerizasyon (silikatlarda SiO_4 tetrahedra gruplarının polimerizasyonuna benzer) yaparlar.

Boratların yapısında karbonatlardaki gibi düzlemsel $[\text{B}(\text{O}_2\text{H})_4]$ tetrahedraları veya üçgenleri ve tetrahedraları bulunur. Bu yapı boratların sülfat ve karbonatlar arasındaki bir yerde oluşmasına neden olur. BO_3 üçgenlerinde oksijen bir yükünü bor ile paylaşır, diğer yükü başka bağlar için kullanılır. Benzer bir durum $[\text{B}(\text{O}_2\text{H})_4]$ tetrahedrası için de söz konusudur. Bu, polimerizasyona doğru bir eğilime neden olur ve diboratlar, triboratlar, tetraboratlar gibi yapının ana blokları veya yapı motifleri üçgenlerden ve tetrahedralardan meydana getirilir.

Bor mineral ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmakta olup bu alanlar şu şekilde özetlenebilir: Cam sanayi, seramik sanayi, metalurji, tarım, nükleer uygulama, yanmayı önleyici maddelerin yapımı vb. [3].

2.1.1. Boraks ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Monoklinik yapıda olan boraksın, çoğunlukla prizmatik kristal hâlinde, fazlaca yassılaşmış ve düşey yönde uzamış kristalleri gözlenir. Sertliği 2-2,5, yoğunluğu $1,7 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Çeşitli renklerde olup, genellikle beyaz, sarımsı ve mavimsidir.

Boraksın yapısı c-ekseni boyunca zincir şeklinde oluşmuştur. c-eksenine paralel şekilde üçgen ve dörtgenlerin oluşturduğu yapı $B_4O_5(OH)_4$ gruplarını içerir. Na, H_2O molekülleri ile 6'lı koordinasyon gösterir. $Na(H_2O)_6$ oktahedrali c-eksenine paralel yelpaze yapacak şekilde kenarlarından bağlanır. Bor grupları $Na-H_2O$ ile bağlanarak zayıf bağ yaparlar.

Boraks borat mineralleri içinde en yaygın bulunan türdür. Dünyanın en büyük boraks ve borat minerallerinin olduğu yerler Türkiye'dedir. Özellikle Bigadiç (Balıkesir), Kırka (Eskişehir), Kemalpaşa (Bursa) ve Emet (Kütahya) bölgelerinde bulunur. Bu bölgelerde boraks yanında jips, üleksit, kolemanit ve nadir borat mineralleri de vardır. Dünyadaki diğer önemli boraks yatakları Orta Asya'da (Tibet, Keşmir) ve ABD'dedir.

Boraksın seramik sektörü dışında da birçok kullanım alanı vardır. Tıpta antiseptik ve koruyucu yapımında, temizlikte, metalik oksitlerin kaynaklanmasında, çeşitli laboratuvar işlemlerinde, elementel bor oksitlenmeyi önleyici olarak, metal dışı alaşım yapımında, atomik reaktörler için nötron yakalayıcı olarak, ayrıca roket yakıtında kullanılır [3].

2.1.2. Üleksit ($Na_2O \cdot 0.2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$)

Triklinik yapıda olan üleksit, çoğunlukla dağınık yapılı, yuvarlak kütleler hâlinde, iğnemi veya kılcal şekilde ince liflerden oluşur. Sertliği 2,5, topluluklar hâlinde olduğunda ise 1'dir. Yoğunluğu $1,96 \text{ g/cm}^3$ 'tür.

Yapı $B_5O_6(OH)_6^{-3}$ bileşimli büyük anyon gruplarından oluşur. Her bir Ca^{+2} kasyonu düzensiz 5 oksijen polihedronu, üç (OH) grubu ve iki H_2O molekülü ile çevrenmiştir. Her bir Na^+ kasyonu (OH) grupları ve H_2O molekülleriyle oktahedral koordinasyonludur. Bitişikteki oktahedral c-eksenine paralel sürekli zincirler yapmak üzere kenarları paylaşır.

Pamuk topları şeklindeki görünümü ve ipeksi parlaklığı üleksit için karakteristiktir. Sülfürik asitle ıslatıldığında aniden borun yeşil alev rengini verir. Isıtıldığında erir ve beyaz renk alır daha sonra saydam, kabarcıklı cama döner ve alevi sarı renge boyar.

Görsel ortamlarda evaporatik koşullarda sodaniter ve boraksla birlikte oluşur. Dünyadaki önemli üleksit yatakları ABD, Türkiye, Şili, Arjantin ve Peru'dadır [3].

2.2. Silikatlar

Silikat mineralleri doğada bulunan bütün minerallerin üçte birini, yer kabuğu bileşiminin ise % 90'ını oluştururlar. Yer kabuğunda en fazla bulunan silikat mineralleri olivin, piroksen, amfibol, mika, kil, feldispat, kuvars ve alüminyum silikatlardır. Silikatlar sadece magmatik kayaların değil, kontakt metamorfik kayaların ve bunların ayrışma ürünlerinin, tortul kayaların çoğunun ve kristal şistlerin ana bileşenidir. Büyük çoğunluğu Ni, Zn, Be, Li, Co, Rb, U vb. gibi önemli elementleri içeren minerallerdir veya ekonomik cevher yataklarında yan mineral (gang minerali) olarak oluşmaktadırlar. Metal olmayan fakat ekonomik önem taşıyan silikat minerallerinden asbest, kil mineralleri, zeolitler ve feldispatlar sayılabilir. Zümrüt, beril, turmalin, topaz, rodonit, nefrit vb. silikatlar, mücevher ve süs taşı olarak kullanılmaktadır. Silikatların esas elementi silisyumdur. Silisyum doğada her zaman oksijen ile bileşik yapmış şekilde bulunur. Sadece demirli göktaşlarında rastlanan moissanit [SiC] minerali bir istisnadır. Silikat yapılarında silisyum (iyonik yarı çapı 0,39 Å) dört oksijen tarafından tetrahedral şekilde çevrelenir. Oksijen-oksijen mesafesi 2,70 Å, silisyum oksijen uzaklığı 1,60 Å'dur. [SiO₄]⁻⁴ tetrahedralinde elektronegativite farkı 1,70 Å olup, Si-O arasındaki bağlar % 40 iyonik, % 60 kovalenttir. [SiO₄]⁻⁴ silikat yapısında temel birimdir.

Günümüzde silikatlar kristal yapılarına göre sınıflandırılırlar. Silikat yapıları $[\text{SiO}_4]^{-4}$ tetrahedralarının çeşitli şekillerdeki bileşimleri ile oluşur. $[\text{SiO}_4]^{-4}$ tetrahedraları esas alınarak yapılan silikat sınıflaması şu şekildedir [3]:

<u>Sınıf</u>	<u>SiO_4 tetrahedralarının düzeni</u>
Nezosilikatlar	Ada silikatlar $[\text{SiO}_4]^{-4}$
Sorosilikatlar	Çiftli silikatlar $[\text{SiO}_7]^{-6}$
Siklosilikatlar	Halka silikatlar $[\text{SiO}_3]^{-2}$
İnosilikatlar	Zincir silikatlar Tek: $[\text{SiO}_3]^{-2}$; Çift: $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{-6}$
Fillosilikatlar	Tabaka silikatlar $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{-2}$
Tektosilikatlar	Çerçeve silikatlar $[\text{SiO}_2]$

2.2.1. Kuvars (SiO_2)

SiO_2 'nin üç önemli polimorfunun (kuvars, tridimit, kristobalit) oldukça farklı özellikleri ve denge şartları vardır. Düşük ve yüksek sıcaklıklarda oluşan kuvarsların kristal yapıları hemen hemen aynıdır.

Kuvarsların bileşimi % 100 SiO_2 'e çok yakındır. Kimyasal analizlerde az miktarda diğer oksitlerin inklüzyonları veya sıvı kapanımları kuvarsta gözlemlenebilir. Si^{+4} yerine Al^{+3} yerleşimi yapıya Li^+ veya Na^+ girişimi ile dengelenir.

Sertliği 7, yoğunluğu $2,65 \text{ g/cm}^3$ 'dür. Kırılma konkoidal (midye kabuğu şeklinde), parlaklık camsı, bazı örneklerde yağimsı, kayganımsıdır. Renk çoğunlukla beyazdır fakat empürite (kristalin safsızlığını bozan % 1 civarındaki elementler) içerdiğinde herhangi bir renk alabilir. α -kuvars atmosferik basınçlarda β -kuvarsa aniden dönüşür. Bu dönüşüm Si-O bağı kopmaksızın küçük atomik düzenlemelerle gerçekleşir. HF hariç diğer asitlerde çözünmez, alkalilerde çözünür.

Kuvars kayaç oluşturan önemli minerallerdendir. Doğada çok miktarda ve yaygın olarak bulunur. Magmatik, metamorfik ve tortul kayaçların pek çoğunun ana bileşenidir. İri kuvars kristallerine pegmatitler içinde sıkça rastlanır. Ayrıca aşınmaya ve bozunmaya karşı oldukça dayanıklı bir mineral olduğundan sedimanter kayaçlar içinde de yaygın olarak bulunur. Kuvars içeren kayaçların ayrışması kum olarak bilinen dentritik kayaçların oluşmasına neden olur.

Kuvarsın çok çeşitli ve değişik kullanım alanları vardır. Çoğunlukla agat, ametist, aventurin ve oniks gibi türler mücevher ve süs taşı yapımında, kum olarak kuvars aşındırma tozu, cam yapımı ve tuğla yapımında, toz hâlindeki türleri porselen, boya, kağıt, sabun ve kağıtta dolgu maddesi olarak, bilimsel aletlerde, spektrumda kırmızı ve mor ötesi ışığı çok iyi geçirmeleri nedeniyle optik aletlerde prizma ve lens yapımında, kuvarsın optik aktivitesi (polarize ışığın bir düzlem üzerinde döndürülebilme özelliği) nedeniyle farklı dalga boyundaki monokromatik ışık elde edebilmek için kullanılmaktadır. Piezoelektrik özelliği nedeniyle, kuvarsın özel kullanım alanları vardır. İnce kesilmiş yönlü plakalar radyolarda uygun bir frekans ve ses iletişiminin elde edilmesinde kuvars osilatörleri kullanılır. Radyolarda kuvars plakaları sayesinde belli bir frekanstan yayın yapabilme imkânı elde edilmiş olur. Atomik patlama veya bir tabancanın ateşlenmesi sonucu oluşan çok büyük basınçların ölçülmesinde yine kuvars kullanılmaktadır [3].

2.2.2. Zirkon ($ZrSiO_4$)

Zirkon yapısında her bir silikon atomu, dört oksijen atomundan oluşan bir tetrahedra ile çevrelenmiştir. Zirkon atomu ise dört oksijen atomu arasında yer alır. Sertliği 7,5, yoğunluğu $4,68 \text{ g/cm}^3$ 'tür.

Zirkon, zirkonyumun hammaddesidir ve saydam türleri süs taşı olarak kullanılır. Refrakter malzeme olarak ta kullanılır. $1755 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de eriyen platin, $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de eriyen zirkonyum oksitten yapılmış potalarda eritilir. Saf zirkonyum levha hâline gelebilme özelliğinden dolayı çeşitli cihazlarda platin yerine

kullanılmaktadır. Zirkonyumdan nükleer reaktörlerin yapımında ve radyasyonu önlemede yararlanır. Saf zirkonyum, nötron absorpsiyonunun küçük, yüksek sıcaklığa ve aşınmaya karşı direncinin yüksek olması nedeniyle aranan bir metaldir. Dielektrik özelliği nedeniyle elektrik porseleni yapımında, porselen sırlarında, refrakter tuğla üretiminde, fotoğrafçılıkta, kağıt üretimi ve dolgusunda, sondaj çamurunda, cam sanayiinde, tekstilde kullanılabilir.

Zirkon bütün magmatik kayalarda tali mineral hâlinde oldukça yaygındır. Ayrıca zirkon oluşumlarına nehir ve deniz kumları içinde Avustralya, Brezilya ve Florida'da (ABD), süs taşı olarak alüvyal kumlar içinde Sri Lanka'da ve altın içeren kumlar içinde Urallar'da, iri kristallerine ABD ve Kanada'da rastlanmıştır [3].

2.3. Feldispatlar

Feldispatlar yer kabuğunda en çok payı olan mineral grubudur. Ağırlıkça yer kabuğunun % 60-65'ini oluştururlar. Esas olarak sodyum, potasyum, kalsiyum ve alüminyum silikatları veya bunların ortaklaşa karışımlarından meydana gelirler. Kimyasal bileşimlerine göre ortoklaz (KAlSi_3O_8), albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), anortit'e ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ayrılırlar. Bunlardan ortoklaz ve albit alkali feldispat grubunu oluştururken, albit ve anortit'in belirli oranlarda birleşmesi ile plajiyoklaz grubu feldispatlar meydana gelir [4].

2.3.1. Alkali feldispatlar [Ortoklaz (KAlSi_3O_8), Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)]

K-Na feldispatlar alkali-asidik bileşimli magmatik kayaların önemli bileşenleridir. Plütonik ve volkanik kayalarda oluşan alkali feldispatların bileşimi birbirine çok yakındır, fakat volkanik kayalarda K içeriği nadiren % 75'i geçer. Aşırı asidik volkanik kayaların alkali feldispatları, genellikle alkali kayaların alkali feldispatlarından potasyumca daha zengindir.

Ortoklaz endüstriyel kullanımı fazla olan önemli bir mineraldir. Seramik sanayiinin yanı sıra uzun yıllardır öğütülerek deterjanlara ve temizleme tozlarında katkı malzemesi olarak ve saydam sarı veya güzel renkli olan türleri süs taşı yapımında kullanılmaktadır.

Plajiyoklazlar, K-feldispatlara oranla seramik sanayiinde daha az kullanılırlar. Albit seramik sanayiinde, refrakter olarak, sır yapımında kullanılır. Işığ yansıtma özelliği gösteren plajiyoklazlar ay taşı veya güneş taşı adı altında pazarlanır.

Ülkemiz feldispat yönünden zengin bir ülkedir. Önemli feldispat oluşumları Aydın, Kütahya, Manisa, Balıkesir, Bilecik, Muğla'da bilinmektedir. Ayrıca Ankara, Kırşehir, Kayseri, Artvin ve Bitlis illeri içinde özellikleri henüz tamamen aydınlatılmamış feldispat rezervleri vardır [3].

2.4. Oksitler

2.4.1. Korund (Al_2O_3)

Hegzagonal yapıda olan korundun sertliği 9, yoğunluğu $3,98-4,02 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Doğada sadece α -korund bilinmekle beraber diğer modifikasyonlar laboratuvar şartlarında elde edilmiştir. Bu formlar hegzagonal şekillerde olabilir ve alkali iyon içerebilirler, yüksek sıcaklıkta kübik sistemde kristalleşirler. Korund sentetik olarak Al_2O_3 jelinin veya jipsit, böhmit veya diyasporun yaklaşık 450°C 'de ısıtılması ile elde edilebilir. Ticari anlamda büyük miktarlarda korund boksitin ısıtılmasıyla elde edilir.

Korund, kristalin kireçtaşı, mika-şist, gnays gibi bazı metamorfik kayalarda yaygın olarak bulunan bir tali mineraldir. Bölgesel ve termal metamorfizmaya uğramış boksit yataklarında oluşur. Ayrıca siyenit ve nefelin gibi alüminyumca zengin, silisçe fakir kayalarda orijinal bir bileşen olarak da bulunabilirler.

Kamboçya, Tayland, Seylan, Kaşmir, Avustralya, Güney Afrika ve ABD'de önemli korund yatakları mevcuttur [3].

2.4.2. Zinkit (ZnO)

Hegzagonal yapıda olan zinkit kristal hâlde nadiren bulunur. Genellikle taneli görünümündedir. Sertliği 4, yoğunluğu $5,68 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Saf zinkit beyazdır. Zinkitin yapısı vürtsite benzer. Zn hegzagonal sıkı paketlenme gösterir ve her bir oksijen Zn iyonlarının yer aldığı terahedralar içinde yer alır.

Önemli miktarda yalnız kontakt metamorfik kayalarda ABD (Franklin ve New Jersey)'deki çinko yataklarında, beyaz veya pembe kalsit ile birlikte bulunur. Çinko cevheri olarak, özellikle de beyaz çinko üretiminde kullanılır [3].

2.5. Karbonatlar

2.5.1. Kalsit (CaCO_3)

Triklinik yapıda olan kalsitin, sertliği 3, yoğunluğu $2,71 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Rengi çoğunlukla beyazdır, fakat safsızlıklar nedeniyle oldukça çeşitli renkler alabilmektedir.

Kalsit üç şekilde oluşabilir:

- a) **Kayaç yapıcı mineral olarak:** Kalsit oldukça bol bulunan yaygın bir mineraldir. Kireçtaşlarından sedimanter kayalarda tek mineral hâlde bol bulunur. Kristalin kireçtaşı mermerdir. Tebeşir, kalsiyum karbonatın toz halde ince taneli çökeltisidir. Kalsit kalkerli kum taşlarının en önemli bileşenidir. Kireçtaşlarının büyük bir çoğunluğu deniz tabanında çok büyük derinliklerdeki organizmaların iskelet ve kabuklarındaki kalkerli malzemeden meydana gelmiştir. Bu kayaların küçük bir kısmı kalsiyum karbonatın doğrudan çökmesiyle olur.

- b) **Boşluk dolgusu şeklinde:** Kireçtaşı boşluklarında CaCO_3 taşıyan suların buharlaşmasıyla CaCO_3 sık sık sarkıt, dikit ve benzeri şekillerde çökler. Böyle çökeltiler çoğunlukla yarı saydamdır, açık sarı renklidir ve genellikle güzel görünümüdür. Sıcak ve soğuk kalkerli sular traverten olarak bilinen kalsit hücreli çökeltileri oluştururlar.
- c) **Silisli kalsitler:** Kalsit kristalleri önemli miktarlarda (% 60'dan fazla) kuvars kumu içerebilirler.

Magmatik kayalarda kalsit karbonat kayalarla magmanın buluşması sonucu birincil mineral olarak oluşur. Lavların boşluklarında geç kristalizasyonla oluşur. Ayrıca hidrotermal damarlarda ve sülfid cevherleri ile birlikte yaygın olarak bulunur.

Kalsit çimento yapımında, kireç eldesinde önemli miktarlarda kullanılır. Kireçtaşının en büyük tüketimi çimento yapımında olmaktadır. Kireçtaşı ayrıca kimya endüstrisinde de kullanılmaktadır. İnşaat sektöründe kireçtaşı ve mermer dekoratif amaçlarla da kullanılır [3].

2.5.2. Dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)

Hegzagonal yapıda olan dolomitin sertliği 3,5-4, yoğunluğu $2,85 \text{ g/cm}^3$ 'tür.

Dolomit kimyasal özellikleri nedeniyle birçok alanda kullanılmaktadır. İnşaat sektöründe (yapı ve süslemede, özel çimento üretiminde), kimya sanayiinde (magnezyum tuzları ve şeker üretiminde), demir-çelik sanayiinde, yüksek sıcaklık fırınlarında refrakter malzeme ve cüruf artııcı madde olarak, boya vb. alanlarda dolgu malzemesi, metalik magnezyum eldesinde ve transformatörlere astar hazırlanmasında kullanılır.

Dünyadaki en güzel dolomit kristalleri İtalya'dadır. Türkiye'deki önemli dolomit oluşumları: Sipela deresi (Gümüşhane), Torbalı, Çeşme, Karaburun, Cumaovası (İzmir), Gebze (Kocaeli), Kurucaşile, Alaplı, Bartın (Zonguldak), Eskipazar (Çankırı), Fethiye (Muğla), Hekimhan (Malatya), Yunak (Konya), Gülnar, Aydıncık (İçel), Marmara Adası (Balıkesir) ve Kafçaz ve Derköy (Kırklareli) bölgelerindedir [3].

2.6. Nitratlar

2.6.1. Niter (KNO_3)

Çoğunlukla ince partiküller veya iğnemsî kristaller hâlinde olan KNO_3 ortorombik yapıdadır. Sertliği 2, yoğunluğu $2,09-2,14 \text{ g/cm}^3$ 'tür.

Kireçtaşı oyuklarındaki gevşek topraklarda bulunur. Topraklar içerisinde İspanya, İtalya, Mısır, Arabistan, Filistin ve Hindistan'da çeşitli yörelerde bulunmuştur. Nitrojen bileşikleri için kullanılır [3].

3. FİRİT ÜRETİMİNDE KULLANILAN BİLEŞİKLER

3.1. Silika (SiO_2)

Silika bütün sırlarda ve fritlerde kullanılan, cam kompozisyonunun temel hammaddesidir. Ergiticilerin etkisiyle, çok geniş bir sıcaklık aralığında camlaşabilme yeteneğine sahiptir. Saf kuvars, % 46,7 silisyum ve % 53 oksijenden oluşur. Sertliği 7, yoğunluğu $2,65 \text{ gr/cm}^3$ dür.

Silika, oksitlerle (özellikle bazik olanlarla) reaksiyona girerek karmaşık silikatları oluşturur. Bu silikatlar sırlarda istenen optik ve mekanik özellikleri sağlarlar. Ayrıca gazlar, su, pek çok asit ve alkali çözeltilerine karşı da yüksek dayanım gösterirler.

Sır ve frit içerisindeki silika miktarının artması ergime sıcaklığını yükseltir, akışkanlığı azaltır, ısıl genişleme katsayısını düşürür, sertliği ve dayanımı artırır. Bu etkilerin şiddeti, bileşimdeki diğer elemanların (örneğin CaO , MgO , ZrO_2 gibi) miktarına da bağlıdır.

Firit yapımında silika kaynağı olarak, başlıca, kuvars, kaolen, kil ve feldispat kullanılmaktadır. Ekonomik olması nedeniyle kullanılan kuvarsın, % 95' in üzerinde SiO_2 içermesi, tane boyutunun $100 \mu'$ un altında olması istenir [5-6].

3.2. Alümina (Al_2O_3)

Alümina hem asidik, hem de bazik özelliği nedeniyle, silika veya bazik oksitlerle reaksiyona girebilir. Sır ve frit bileşimi içindeki alümina ve silika oranları oldukça önemlidir. Tridimit oluşumunu engellemek için bileşim içindeki $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 10 : 1$ dengesi korunmalıdır.

Alümina, reçeteye genellikle kil, kaolen ve feldispatlardan girer. Saf alümina kullanıldığında, % 99,5 Al_2O_3 içermesi istenir. Tek başına ergime sıcaklığı $2050\text{ }^{\circ}C$ olduğu için, sır yapısının ergime sıcaklığını artırma özelliği vardır. Ayrıca ısıl genişleme katsayısını düşürür. Sıcaklığa dayanım, mukavemet, sertlik, viskozite, opaklık, asit ve bazlara karşı dayanım artar. Alümina, belli miktara kadar kristalleşmeyi engeller [5-7].

3.3. Alkali Metal Oksitler

Sır ve firit bileşimleri içinde ergitici olarak kullanılırlar. Sırın ve firitin ergime sıcaklıklarını düşürürler. Bileşime nitratlar, klorürler, karbonatlar ve feldispatlar olarak katılırlar.

3.3.1. Potasyum oksit (K_2O)

Başlıca potasyum oksit kaynağı feldispatlardır. Bunun yanında K_2CO_3 ve KNO_3 'tan da potasyum kazanılır. Potasyumun sıra ve firitte kazandırdığı başlıca özellikler, parlaklık, viskozite artışı, ergime noktasını düşürmesi, çizilmeye karşı dayanımın artması ve genişleme katsayısının düşmesidir [5-7].

3.3.2. Sodyum oksit (Na_2O)

Ergime gücü çok yüksek olan sodyum oksit, bütün bazlar içinde en fazla ısıl genişleme katsayısına sahip olan bir alkali metal oksittir. Başlıca kaynağı feldispatlar ve Na_2CO_3 'dır. Sırda ve firitte Na_2O içeriği arttıkça, çekme dayanımı ve elastiklik azalır, yumuşama noktası düşer [5-7].

3.4. Toprak Alkali Metal Oksitler

3.4.1. Kalsiyum oksit (CaO)

Kalsiyum oksit firit üretimi esnasında diğer oksitlerle birleşerek cam oluşumuna yardımcı olur. Özellikle B_2O_3 ile birleşmesi sonucu sert firitler meydana gelir. Bunun dışında B_2O_3 'in firitlerde oluşturduğu örtücülüğü de artırıcı rol oynar.

CaO'in firitte kazandırdığı bazı özellikler şunlardır;

- Yüksek sıcaklıklarda ergiyen firitte viskozite değerini düşürür.
- Mekanik sertliği artırır, aşınmaya karşı direnç sağlar.
- Asidik, zayıf asidik ve inorganik asitlere karşı direnci artırır.
- Alkalilere oranla çökme dayanımını artırırken, ısıl genleşme katsayısını daha çok düşürür.
- Diğer toprak alkalilere göre en önemli farkı, ışık kırınımını arttırmadığı için parlaklık üzerine fazla etkili olmamasıdır.

Başlıca CaO kaynakları kalsiyum karbonat, kalsine kireç, kalsiyum florür, kalsiyum fosfat, vollastonit ve kalsiyum sülfattır [5-6].

3.4.2. Magnezyum oksit (MgO)

Başlıca kaynağı magnezyum karbonattır. Ergimesinin zorluğu nedeniyle firit bileşiminde dolomit veya talk tercih edilmelidir. Düşük sıcaklıklarda refrakter gibi davranan ancak yüksek sıcaklıklarda güçlü bir ergitici olan MgO, akışkanlığı büyük miktarda artırır. Diğer bazlara oranla genleşme katsayısını büyük ölçüde azaltır, ancak yüzey gerilimini artırır. Belli koşullar altında firitli sıra opaklık verir. Ayrıca büyük oranlarda kullanıldığında firitli sıranın pişme sıcaklığını artırır [5-6].

3.5. Opaklaştırıcı Oksitler

Firitli sırların renklerinin beyazlatılması istendiğinde, ışık geçirgenliğinin giderilmesi gerekmektedir. Bu amaçla opaklaştırıcı oksitler kullanılır. Bunlar ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2 'dir. Opasite, opaklaştırıcı oksitlerin konsantrasyonuna, tane büyüklüğüne, ışık kırınımına, cam ve opak faz arasındaki kırınım indisi farkına ve firitli sırn kalınlığına göre değişmektedir. Sırların ve firitlerin opaklaştırılması kristalizasyon yüzeyinin matlaşması, camsı faz içinde çözünmeyen elementin ilâvesi, bu çözünmeyen katı fazın soğuma esnasında camsı fazdan ayrılması yöntemleriyle sağlanır [7].

3.5.1. Zirkonyum dioksit (ZrO_2)

Zirkonyum bileşikleri firitli sırda temel opaklaştırıcı olarak kullanılır. Ayrıca modern seramik pigmentlerinin önemli bir hammaddesidir. Renkleri dengeleme kapasitesine sahiptir. Zirkonyum bileşiklerinin en önemlileri, zirkonyum oksit (ZrO_2), zirkonyum silikat ($ZrO_2.SiO_2$) ve bazı ikili zirkonyum tuzlarıdır. Zirkonyum silikatlar her tür sırda kullanılabilir. Zirkonyum, kalay kadar olmasa da iyi bir opaklaştırıcıdır. Ancak ZrO_2 daha ucuzdur ve endüstride en fazla kullanılan opaklaştırıcıdır. Firitli sır içine katılan zirkonyumun bir kısmı ergirken, büyük bir kısmı da ilk hâlinde kalır. Eriyik içinde kalan kısmı sırn çatlamaya karşı direncini artırır. CaO , BaO , kurşun ve alümina, zirkonyumun opaklaştırıcı etkisini artırır. ZrO_2 , firitli sırn ergime sıcaklığını yükseltir [6-8].

3.6. Diğer Oksitler

3.6.1. Kurşun oksit (PbO)

Firitli sırların hazırlanışında başta ucuzluk olmak üzere bir çok özelliği nedeniyle kullanılan en yaygın ergiticilerden biridir. Çok güçlü bir ergitici olan kurşun oksit, kırınım indisinin yüksekliğinden dolayı firitli sıra iyi bir parlaklık verir. Sırn yoğunluğunu artırır, viskozitesini düşürür ve alkalilerle

karşılaştırıldığında sırım genişleme katsayısını azaltır. Sağlık açısından kurşun oksit içeren sırların, sıcak suda ve seyreltilmiş asetik asitte çözünmeleri nedeniyle yiyecek taşıyan seramik ürünlerde kullanılmaları sakıncalıdır. Ayrıca toksiktir. Kurşun sıcaklık artışıyla buharlaşır ve solunum yoluyla insan vücuduna girebilir [6-8].

3.6.2. Bor oksit (B_2O_3)

Sır bileşiminde kullanılan bütün hammaddeler için son derece kuvvetli bir ergiticidir. Sıra parlaklık verir. Firitli sırlarda viskoziteyi, genişleme katsayısını düşürür. Fazla oranlarda kullanıldığında beyaz örtücülük ortaya çıkar. Bu örtücülük sırda ZnO ve CaO'in bulunması ile birlikte "Bor tülü" adı altında çok bilinen bir beyazlığa sahiptir. Cam yapıcı yeteneği açısından, silika yerine kullanılabilen tek oksittir. Suda çözünmeleri nedeniyle, bor oksit ve tuzları daima firitleştirilerek kullanılır.

Firit yapımında kullanılan başlıca bor bileşikleri boraks ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), borik asit (H_3BO_3), kolemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$) ve üleksit ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$)'dir [7-8].

3.6.3. Çinko oksit (ZnO)

Dünyanın beş kıtasında bulunan çinkonun önem ve miktar sırasına göre doğada bulunuş şekilleri; çinkoblend (ZnS), zinkit (ZnO), simitsonit ($ZnCO_3$), villemmit (Zn_2SiO_4), kolamin ($Zn_2 \cdot SiO_4 \cdot H_2O$), franklinit [$(Zn, Mn)O \cdot Fe_2O_3$] tir. Çinko oksit amfoteriktir, çevresine göre ya bazik olarak veya asidik olarak davranır. Bu nedenle çinko oksit, bir sırda veya firitte iki ayrı işlev görür. Normal sırlarda % 16'dan fazla çinko oksit kullanılmamalıdır, ortalaması % 10'dur. Çinko oksit, orta ve yüksek sıcaklık bölgelerinde yoğun olarak kullanılan bir ergiticidir. Büyük oranlarda ortama katıldığında matlık oluşturur. Çinko oksit sırlarda az miktarda ve Seger konisi 0,1'in altında kullanılır. Çünkü düşük sıcaklıklarda çok fazla ve etkili bir ergitme özelliği yoktur.

Yüksek sıcaklıklarda viskoziteyi düşürmede çok etkilidir. Öte yandan sır ve firit bünyesine girme oranı iyi hesaplanmalıdır. Aksi taktirde beklenmeyen yönleri de ortaya çıkacaktır. Çinko oksidin kullanımıyla yüksek sıcaklık sırlarının pişirilme aralığı da uzayacaktır. Genleşme katsayısını düşürürken bazı bileşimler kimyasal kararlılığını da sağlamaktadır. Ayrıca çinko oksidin kullanılması daha az sır hatalarının ortaya çıkmasını, sertliğin artmasını ve aşınmaya karşı direnci beraberinde getirir.

Çinko oksidin neden camsı ve yarı camsı sırlarda yer aldığı şöyle açıklanmaktadır. Çinko oksit renkleri daha iyi göstermekte, sıra parlaklık vermekte, yumurta kabuğu oluşumunu önlemekte, sırn çatlamasını engellemekte, sırda uzun sıcaklık aralığı sağlamakta, ergiticilik bakımından mükemmel bir yardımcı olmakta, ayrıca sır altı dekorasyonunda renk eldesi içinde kullanılmaktadır [6-8].

Dekoratif yönden sağladıkları görsel etkiler açısından kristal sırların seramikteki önemi yadsınamaz. Özellikle çinko içeren yumuşak porselen sırlarında sırn bileşiminde bulunan renklendirici oksitler çinkonun absorpsiyonu sayesinde göz alıcı ebru efektleri sağlamaktadır [9]. Porselen üretiminde dekoratif görünüm kadar, mukavemet, bünyenin geçirimsizliği, korozyon ve çizilme dayanımı, parlaklık ve sırn mekanik dayanımı gibi sır ve bünyenin diğer özellikleri de oldukça önemlidir [10]. Kristalin sırlar, özellikle süs eşyası olarak kullanılacak olan porselenlerin çekiciliklerini arttırmak için sıklıkla tercih edilmektedirler. Bu sırlar ham veya firitleştirilmiş olarak kullanılabilirler. Eğer sır bileşimi suda çözünebilen hammadde içermiyorsa ham olarak kullanılması, olgunlaşma süresinin daha kısa ve maliyetinin daha düşük olmasından dolayı firitleştirilmiş olarak kullanılmasından daha avantajlıdır. Aynı zamanda bunların oluşumu için uygun bir pişirim rejimi gerekmektedir. Bazı uygulamalarda sırn, ergime noktasından oldukça yavaş bir şekilde oda sıcaklığına düşürülmesi gerekmektedir. Sonuç olarak, sırn kimyasal kompozisyonu ve uygulanacak ısıl işlem seçimi, sırda ne zaman, nasıl ve ne tür bir kristal oluşum istendiğine göre yapılmalıdır [11].

Firit bileşimine giren oksitlerin hammaddeleri ve o hammaddelerden elde edilen oksitler, formülleri, mol ağırlıkları Çizelge 3.1' de görülmektedir.

Çizelge 3.1:Firit üretiminde kullanılan hammaddeler ve firit bileşimine giren bileşikler [5-14]

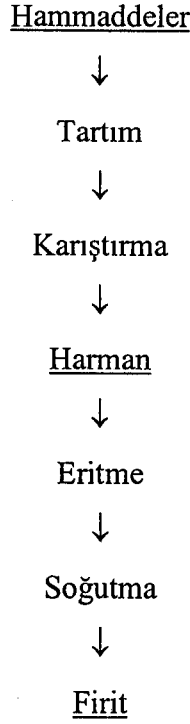
Hammadde Adı	Formül	Mol Ağırlığı (gr/mol)	Firit Bileşimine Giren Oksitler
Kaolen	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	258	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
Baryum Karbonat	$BaCO_3$	197	BaO
Baryum Silikat	$BaO \cdot SiO_2$	213	$BaO \cdot SiO_2$
Kalsiyum Borat	$CaO \cdot B_2O_3 \cdot 6H_2O$	234	$CaO \cdot B_2O_3$
Kristal Boraks	$Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$	382	$Na_2O \cdot 2B_2O_3$
Kalsine Boraks	$Na_2O \cdot 2B_2O_3$	202	$Na_2O \cdot 2B_2O_3$
Borik Asit	$B_2O_3 \cdot 3H_2O$	124	B_2O_3
Çinko Borat	$ZnO \cdot 2B_2O_3$	221	$ZnO \cdot 2B_2O_3$
Pandermit	$2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$	376	$2CaO \cdot 3B_2O_3$
Kolemanit	$2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$	412	$2CaO \cdot 3B_2O_3$
Üleksit	$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 12H_2O$	739	$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3$
Mermer	$CaCO_3$	100	CaO
Tebeşir	$CaCO_3$	100	CaO
Dolomit	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$	184	$CaO \cdot MgO$
Vollastonit	$CaO \cdot SiO_2$	116	$CaO \cdot SiO_2$
Potas	K_2CO_3	138	K_2O
Potasyum Nitrat	KNO_3	101	K_2O
Potasyum Feldspat (Ortoklaz)	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	556	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
Lityum Karbonat	Li_2CO_3	74	Li_2O
Lityum Silikat	$Li_2O \cdot SiO_2$	90	$Li_2O \cdot SiO_2$
Lityum Alüminat	$Li_2O \cdot Al_2O_3$	132	$Li_2O \cdot Al_2O_3$

Çizelge 3.1: (Devam) Firit üretiminde kullanılan hammaddeler ve firit bileşimine giren bileşikler
[5-14]

Spodümen	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	372	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$
Petalit	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{SiO}_2$	1256	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{SiO}_2$
Magnezit	MgCO_3	84	MgO
Talk	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	378	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$
Kristal Soda	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	286	Na_2O
Kalsine Soda	Na_2CO_3	106	Na_2O
Şili Güherçilesi	NaNO_3	85	Na_2O
Sodyum Feldspat (Albit)	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	524	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
Üstübeç	PbO	223	PbO
Kurşun Karbonat	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	775	PbO
Sülyen	Pb_3O_4	685	PbO
Kuvars	SiO_2	60	SiO_2
Kalay Oksit	SnO_2	151	SnO_2
Titan Oksit	TiO_2	80	TiO_2
Çinko Oksit	ZnO	81	ZnO
Çinko Karbonat	ZnCO_3	125	ZnO
Çinko Borat	$\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	221	$\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$
Zirkonyum Oksit	ZrO_2	123	ZrO_2
Zirkon	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	183	$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$
Stronsiyum Karbonat	SrCO_3	148	SrO

4. FİRİT ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

Seramik işletmeleri büyük miktarlarda tükettikleri firitleri kendileri üretilmektedirler. Üretimde kullanılan hammaddeler işlenmiş olarak reçetede doğrudan kullanılabilir şekilde piyasadan temin edilir ve firit eldesi Şekil 4.1'deki akım şemasına göre yapılır.



Şekil 4.1. Firit üretim akım şeması

Hammadde üreticilerinden öğütülmüş olarak alınan hammaddeler reçeteye göre tartılır ve uygun bir karıştırıcıda karıştırılarak homojen hâle getirilir. Yapılan işlem “harman hazırlama” elde edilen karışım “harman” olarak adlandırılır. Homojenleştirme işlemi firitin homojenliğini doğrudan etkilediği için itinalı bir şekilde yapılmalıdır. Bunun için iyi bir karıştırıcının yanı sıra hammadde tane boyut dağılımı ve nemi de önemli derecede rol oynamaktadır. Bileşenlerin tane boyutu farklılıkları fazla olmamalıdır. % 3-4 dolaylarında nem hem toz oluşumunu azaltır, hem karıştırmayı kolaylaştırır ve hem de harmanın erime davranışlarını olumlu yönde etkiler. İnce taneler ($< 100 \mu\text{m}$) toz

oluşumunu artırır dolayısıyla, hem teknik açıdan hem de çalışma ortamı açısından sorunlara sebep olur. Karıştırma işlemi kesikli çalışan mekanik karıştırıcılarla yapılır. Hammadde karışımı kazan şeklindeki haznenin içine doldurulur. Kazanın üst tarafında bulunan tahrik sistemi vasıtasıyla hareket ettirilen ve tabana paralel pervaneler içeren aks vasıtasıyla karıştırma işlemi gerçekleştirilir. Taneler üç yöne doğru hareket ettirilir. Eirich zıt yönlü karıştırıcılar kullanılan en etkili makinelerdendir.

Küçük karıştırıcılar büyüklere göre daha hızlı bir şekilde dönerek hammaddeyi onlara doğru hareket ettirirler. Hazne ile ana karıştırıcılar arasındaki dönme hızları oranı 1:5 şeklindedir. Döndürme hızları uygun seçilmediği takdirde hatalar oluşur. Hızlı döndürme ayrışmalara, yavaş döndürme verimsiz bir karıştırmaya sebep olabilir. Bu karıştırıcılarla bir karıştırma işlemi çok kısa sürelerde gerçekleşebilir.

Reçetelerdeki miktarlara göre hassas bir şekilde tartılan hammaddeler, iyi bir karışıma tabii tutulduktan sonra üretim yapılan fırınlara beslenirler. Belirli bir süre sonra cam fazına geçen firit reçetesi, tam ergimiş hâl alır almaz; su dolu bir havuza akıtılır. Su ile karşılaşan, yüksek sıcaklığa sahip viskoz sıvı, şoka uğrayıp ufak sert cam parçaları hâline dönüşür [10].

5. FİRİT ÜRETİM FIRINLARI

Firit üretim fırınları, sırcalaştırılması gereken sırların camsı elemanı olan firitin elde edildiği fırınlardır. Firit üretimi, döner fırın ve sürekli üretim yapan yatay alevli fırınlarda gerçekleştirilir [1].

5.1. Döner Fırın

Ergitilecek olan firit reçetesine ısının daha kolay ulaşması ve ergitmenin daha ekonomik olmasını sağlamak amacı ile ekseni etrafında döner hâle getirilmiş silindirik fırın tipidir. Hazırlanmış karışım, fırına kapak kısmından doldurulur ve ergitme işlemi fırın dönerken yapılır. Ergime gerçekleşince viskoz haldeki eriyik suya boşaltılarak parçalar hâlinde sertleştirilir.

Günlük kapasiteleri, silindirik fırının hacmine ve üretimi yapılacak firitin ergimesine bağlı olmak üzere 4 - 7 ton arasında değişmektedir. Fırına beslenecek reçetenin ergimesi için gerekli enerji, sıvı veya gaz yakıtlar yardımıyla elde edilmektedir. Fırının içinde mükemmel bir yanmanın gerçekleşmesi için fırın içine giren gaz / hava oranının çok iyi ayarlanması gerekir. Genelde 1 : 10 oranlarda olan değer, firit cinsine ve üretim şekline bağlı olarak değişikliğe uğrayabilir.

Fırın içi sıcaklık, üretimi yapılan firit reçetesinin ergime sıcaklığına göre ayarlanır. Genelde 1400–1450 °C arasında üretim gerçekleştirilir. Mükemmel bir ergimenin elde edilmesi için yüksek sıcaklığın yanında tartılan malzemenin fırın içinde kalma süresi de oldukça önemlidir. Firitin cinsine göre fırın içinde kalma süresi 2–3,5 saat arası değişmektedir. Ergimenin tamamlanmasından sonra devam eden ergitme işlemi aşındırma yoluyla fırın iç çeperine zarar verecektir. Aynı şekilde ergimenin tamamlanmaması; yani fırın içinde kalma süresinin kısa tutulması, fırın içi sıcaklığın yeterli olmaması, firit içerisinde kalacak ergimemiş parçaların cam faza geçmeyerek firitin kalitesini düşürmesi ve firitten istenen özelliklerin sağlanamaması gibi durumlar ortaya çıkacaktır [11].

5.2. Sürekli Fırın

Firitleştirilecek sıvı hammaddeler birbirine homojen olarak karıştırılmış şekilde fırın içine sürekli olarak beslenir. Bu tip fırınların, döner fırından farkı devamlı bir hammadde girişine ve ergimiş sıvının çıkışına sahip olmalarıdır.

Doğal olarak üretim kapasiteleri, döner fırın kapasitesinin oldukça üzerindedir. Üretimi yapılan firit cinsine ve sahip olduğu boyutlara göre günlük kapasiteleri 10-15 ton arasında değişen sürekli fırınları 1450-1550 °C arasında çalışmaktadırlar. Döner fırına göre daha fazla brülörü ve sıcaklık dağılımını daha iyi sağlamak, sıcaklık kontrollerini daha iyi yapabilmek için, ısı çiftleri vardır. Sürekli fırınlarda cam fazına geçiş çok daha iyi olmakta bu da firit kalitesini artırmaktadır [11].

6. FIRİT ÇEŞİTLERİ

6.1. Mat Firitler

Sırda cam fazına gömülmüş hâlde kristallerin bulunması ile veya erimiş sıranın soğurken küçülmesiyle yüzeyin düzgün olmamasından sır yüzeyine gelen ışınlar kırılırlar veya difüze olurlar. Böylece matlık meydana gelir.

Tüm firit karakterlerini tek bir grup altında toplarsak nicelik bakımından temelde hepsi cam gibi parlak ve camsı özelliktedir. Firit içerisinde kalsiyum, baryum, çinko ve titan matlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Çinko, titan, kalsiyum ve baryumlu mat firitler hem ergiyip yüzeyi kaplayan örtücü, hem de viskoziteyi ayarlayıcı rol oynar.

Mat firitler de genelde ZnO, CaO, BaO, TiO₂ gibi ergime derecesi yüksek bazik oksitler kullanılır. Çinko matı firitler güçlü ergitici kurşun oksitle birlikte (PbO % 25-30) yarı örtücüdürler. Titan oksitli mat firitlerin ergime sıcaklık dereceleri daha yüksektir. Kurşun oksitle birlikte, daha örtücü ve daima sarımsı renkte olurlar. Firit normalde kullanıldığında mat sırlarda bünyede düzenleyici etki gösterdiği gibi bir çok mat sır yapımında gerekli değildir.

Mat firitlerin sırda kullanılma sıcaklıkları çok önemlidir. Isı farklılıklarından dolayı şeffaf ya da gelişmeden kalabilirler. Hata oranı fazladır. Yüzey gerilimi diğerlerine göre daha farklıdır. Bu yüzden fırın ısılarına karşı çok hassastırlar.

Mat firit için; kuvars, manyezit, mermer, baryum karbonat, çinko oksit, asit borik gibi hammaddeler kullanılır. Yarı mat firitler de ise; kuvars, mermer, baryum karbonat, boraks, asit borik kullanılır.

6.2. Opak Firit

Sırda opaklık, cam fazında erimeyen ve değişik kırılma indisine sahip maddelerin varlığından ileri gelir.

Bu firitler opaklığı nedeniyle diğer gruptan ayrılırlar. Opaklaştırmak için zirkonyum silikat ve 8-14 ayrı malzeme reçeteye uygun olarak harmanlanır. Kullanılan beyaz parlak firit, doğal olarak yüksek ısıya dayanıklı sır bileşimini yardımcı hammaddelerle birlikte dikkate değer bir şekilde düşürür. Bu yüzden beyaz bir sır çeşidi olarak da kullanılır.

Opak firitlerde $ZrSiO_4$, firitin özelliklerini iyileştirir ve opaklık kazandırır. Az miktarda zirkon yapıda sağlamlık ve renklerle uyum sağlar. Aynı zamanda zirkonun tane iriliğinin firit yapısında değişiklik gösterdiği gözlenir ve bu dikkat edilmesi gereken bir husustur.

Opak firitler örtücülük ve iyi özellik sağlayıp, yapıya da sağlamlık verirler. Renklerle uyum sağlarlar. Opak firit için; boraks, asit borik, üleksit, kuvars, zirkon, albit gibi hammaddeler kullanılır.

Günümüzde en çok kullanılan sır türlerinden biri opak sırlardır. Bu sırlarda örtücülük katkı maddesi olarak ZrO_2 veya $ZrSiO_4$ kullanılır. Kurşuna yer verilmeyen bu sırların yapısını bol alkali ZnO , B_2O_3 , Al_2O_3 ve SiO_2 oluşturur.

Camlaşmış sırn içinde, camınkinden başka ve çeşitli kırınım indislerine sahip parçacıklar varsa bunlar ışığı kırıp difüzyona sebep olurlar. Difüzyon arttıkça opaklık artar. Bu yüzden sır içinde dağılan parçaların kırınım indisleri ne kadar yüksekse opaklık o derece iyidir. Bu parçalar erimiş sırn içinde çözünmeyen maddeleri kapsar. SnO_2 , ZrO_2 , CaF_2 özellikle daha önce firitte hazırlanmış ise en etkili opaklaştırıcı maddelerdir.

Sırın opak oluşunun sebebi, ışığın sır bünyesine girişini önleyecek bazı oksitlerin bünyede kullanılmasıdır. Sır yüzeyinden gelen paralel ışınların cam yapıya geçerken kırılmaları veya yansımaları opaklık sebebidir [13].

6.3. Transparant (Saydam) Firit

Cam fazını meydana getiren, erime derecesi düşük firit çeşididir. Saydam firitlerde erimenin tam olabilmesi için Seger formülündeki $Al_2O_3 : SiO_2$ oranı 1:10 olması gerekmektedir. Borlu sırlarda $SiO_2 : B_2O_3$ oranı 2:1 veya yarından az olmalıdır.

Kurşunlu saydam sırlara B_2O_3 'in katılması sırın kimyasal ve fiziksel özelliklerini iyileştirir. Bu şekilde kurşunlu sırlarda ekseriya görülen hafif sarılık tamamen kaybolarak su gibi renksiz ve saydam, sıcaklık değişimlerine ve çizilmeye dayanıklı, elastik ve fevkalade parlak düşük sıcaklıkta gelişebilen sırlar oluşur. Borlu sırlar bu özelliklerinden başka geniş bir erime aralığı, düşük genleşme katsayısına sahiptir. Borik asidin, genleşme katsayısını küçültmesi diğer bütün cam oluşturan maddelerden daha fazladır. Bunun sebebi eritici etkisinin fazla oluşu ve bundan dolayı genleşme katsayısı büyük olan alkalilerin azaltılabilmesidir [14-15].

Kurşunsuz, talk bakımından zengin olan sırların saydam olması isteniyorsa, Al_2O_3 miktarını oldukça yüksek tutmak gerekir (0,1-0,5 mol). Bu kadar yüksek Al_2O_3 kurşunlu sırlarda saydamlığı kaldırır.

Firit yapımında SiO_2 % 50-60 oranlarında kullanılırken, akışkanlığı sağlamak için % 20-25 dolaylarında Na_2O , K_2O , PbO , B_2O_3 kullanılır. Diğer bir şeffaf firit çeşidinde SiO_2 oranı % 35-50 gibi azaltılırken, Na_2O , K_2O , PbO , B_2O_3 , Li_2O oranı yükseltılarak (% 30-40 gibi) akışkanlık artırılabilir [16].

Hazırlanmış şeffaf fritlerin genelde en büyük kullanım amacı, çözünürlüğü önlemek ve yüksek sıcaklıktaki sır derecelerini düşürmektir. Firitli sırlar 1100 °C'de tam olarak gelişmektedir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Kullanılan Hammaddeler

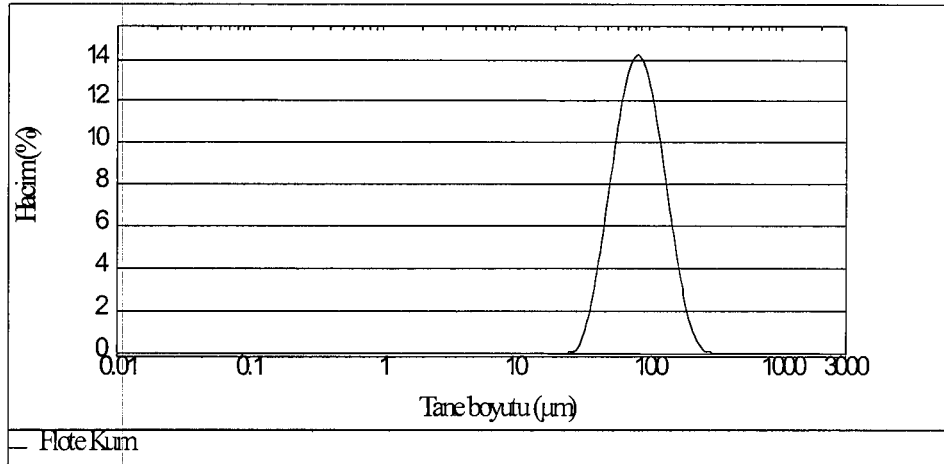
- Flote kum (SiO_2)

SiO_2 kaynağı olarak kullanılan Flote kum Esan A.Ş. firit işletmelerinden temin edilmiştir. Kimyasal bileşimi Çizelge 7.1.'de, tane boyut dağılımı ise Şekil 7.1.'de görülmektedir.

Çizelge 7.1. Flote kumun (SiO_2) kimyasal bileşimi

Bileşim	Miktar (%)
SiO_2	98,2
K.K.	1,8

* K.K: Kızdırma Kaybı



Şekil 7.1. Flote kum'un tane boyut dağılım grafiği

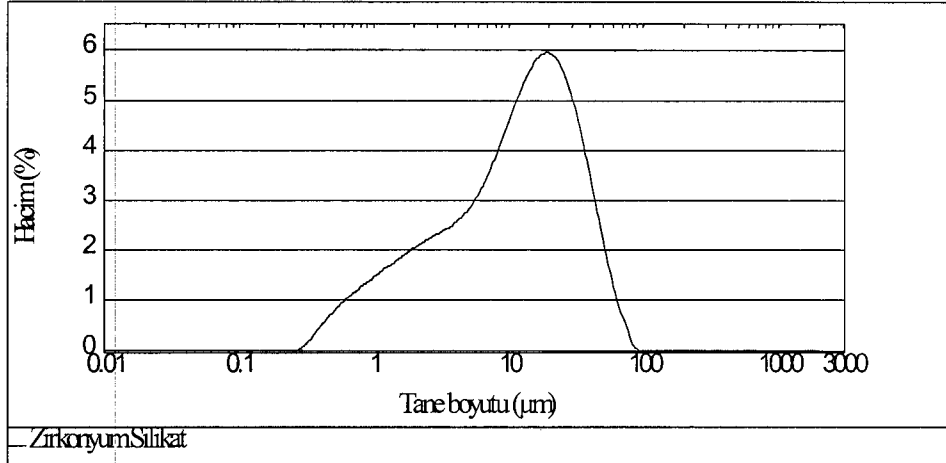
- Zirkonyum Silikat ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)

Esan A.Ş. firit işletmelerinden alınan ve ZrO_2 ve SiO_2 kaynağı olarak kullanılan zirkonyum silikatın kimyasal bileşimi Çizelge 7.2.'de, tane boyut dağılımı ise Şekil 7.2.'de görülmektedir.

Çizelge 7.2. Zirkonyum silikatın ($ZrO_2.SiO_2$) kimyasal bileşimi

Bileşim	Miktar (%)
SiO_2	34,55
ZrO_2	64,55
K.K.	0,9

* K.K: Kızdırma Kaybı



Şekil 7.2. Zirkonyum silikatın tane boyut dağılım grafiği

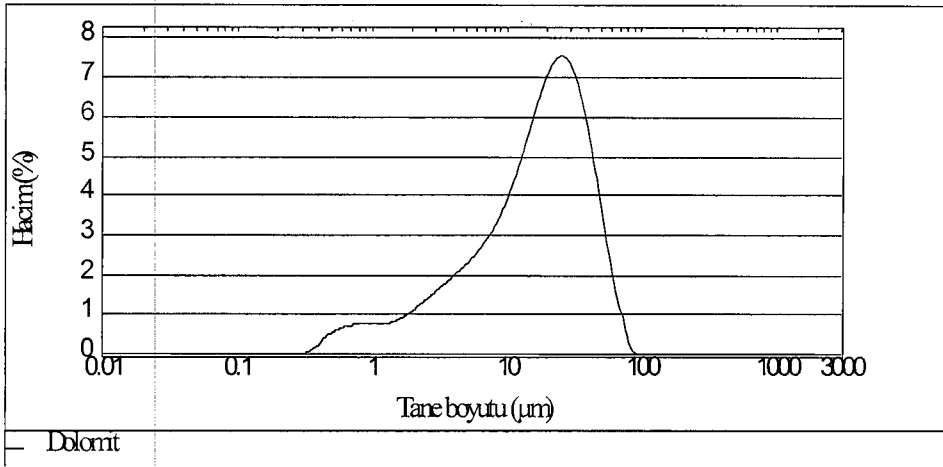
- **Dolomit ($CaCO_3.MgCO_3$)**

Esan A.Ş. frit işletmelerinden alınan dolomit CaO ve MgO kaynağı olarak kullanılmıştır. Dolomitin kimyasal bileşimi Çizelge 7.3.'de, tane boyut dağılımı ise Şekil 7.3.'de görülmektedir.

Çizelge 7.3. Dolomitin ($CaCO_3.MgCO_3$) kimyasal bileşimi

Bileşim	Miktar (%)
CaO	33,5
MgO	21,0
K.K.	45,5

* K.K: Kızdırma Kaybı



Şekil 7.3. Dolomitin tane boyut dağılım grafiği

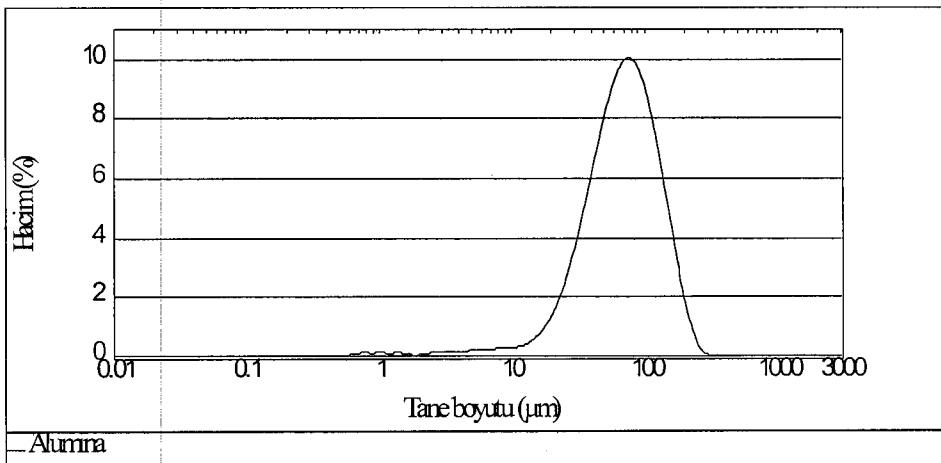
- **Alümina (Al_2O_3)**

Esan A.Ş. firit işletmelerinden alınan alümina, Al_2O_3 kaynağı olarak kullanılan alüminanın kimyasal bileşimi Çizelge 7.4.'de, tane boyut dağılımı ise Şekil 7.4.'de görülmektedir.

Çizelge 7.4. Alüminanın (Al_2O_3) kimyasal bileşimi

Bileşim	Miktar (%)
Al_2O_3	98,5
K.K.	1,5

* K.K: Kızdırma Kaybı



Şekil 7.4. Alüminanın tane boyut dağılım grafiği

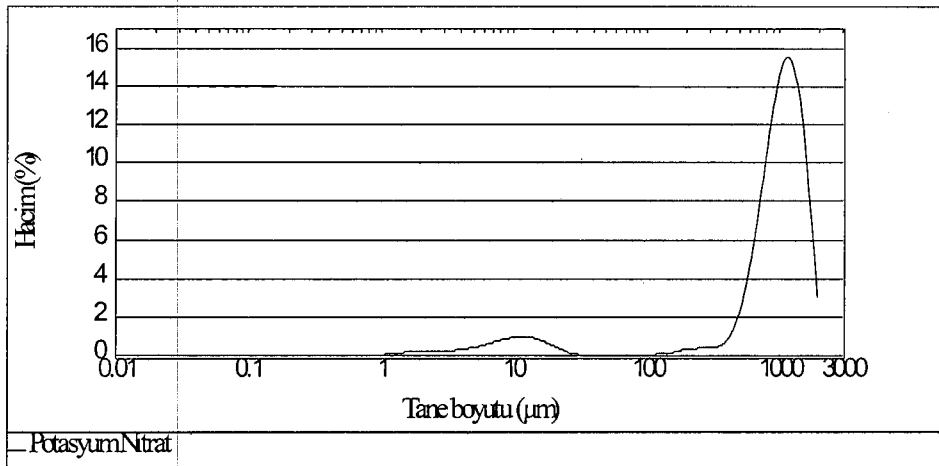
- **Potasyum nitrat (KNO_3)**

Esan A.Ş. firit işletmelerinden alınan potasyum nitrat, K_2O kaynağı olarak kullanılmıştır. Potasyum nitratın kimyasal bileşimi Çizelge 7.5.'de, tane boyut dağılımı ise Şekil 7.5.'de görülmektedir.

Çizelge 7.5. Potasyum nitratın (KNO_3) kimyasal bileşimi

Bileşim	Miktar (%)
K_2O	46,5
K.K.	53,5

* K.K: Kızdırma Kaybı



Şekil 7.5. Potasyum nitratın tane boyut dağılım grafiği

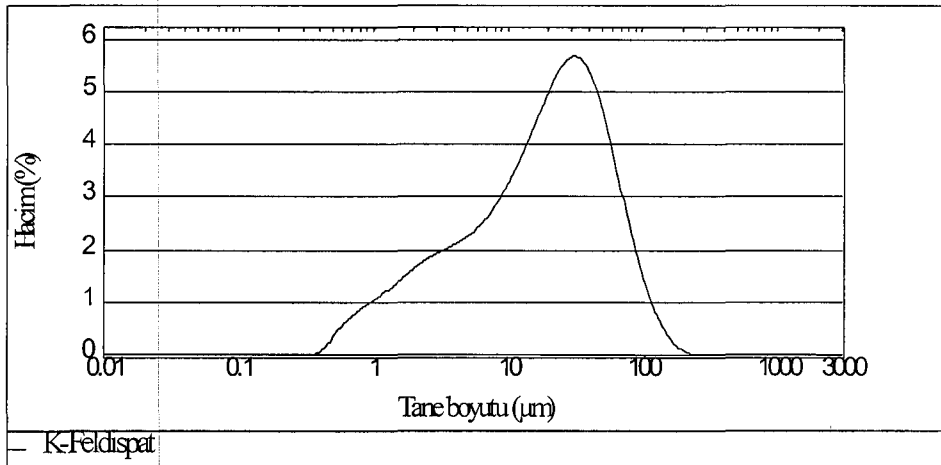
- **Potasyum feldispat ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)**

Esan A.Ş. firit işletmelerinden temin edilen ve K_2O , SiO_2 , Al_2O_3 kaynağı olarak kullanılan potasyum feldispatın kimyasal bileşimi ve tane boyut dağılımı sırasıyla Çizelge 7.6 ve Şekil 7.6'da görülmektedir.

Çizelge 7.6. Potasyum feldispatın ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) kimyasal bileşimi

Bileşim	Miktar (%)
K_2O	9,34
Na_2O	2,69
SiO_2	69,2
Al_2O_3	17,4
CaO	0,5
MgO	0,2
Fe_2O_3	0,16
K.K.	0,51

* K.K: Kızdırma Kaybı



Şekil 7.6. K-Feldispatın tane boyut dağılım grafiği

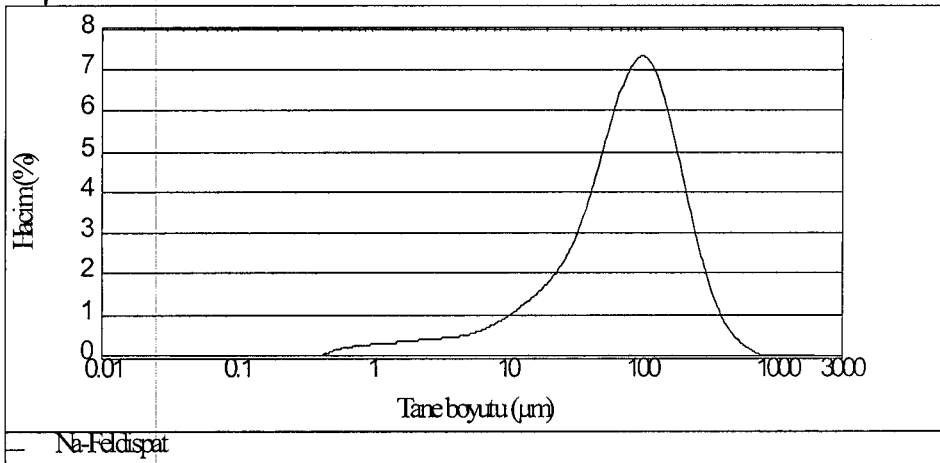
- Sodyum feldispat ($Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$)

Esan A.Ş. firit işletmelerinden temin edilen sodyum feldispat, Na_2O , SiO_2 , Al_2O_3 kaynağı olarak kullanılmıştır. Sodyum feldispatın kimyasal bileşimi Çizelge 7.7'de ve tane boyut dağılımı ise Şekil 7.7'de görülmektedir.

Çizelge 7.7. Sodyum feldispatın ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) kimyasal bileşimi

Bileşim	Miktar (%)
K_2O	0,25
Na_2O	9,77
SiO_2	70,0
Al_2O_3	18,3
CaO	0,4
MgO	0,1
Fe_2O_3	0,05
TiO_2	0,05
K.K.	0,4

* K.K: Kızdırma Kaybı



Şekil 7.7. Na-Feldispatın tane boyut dağılım grafiği

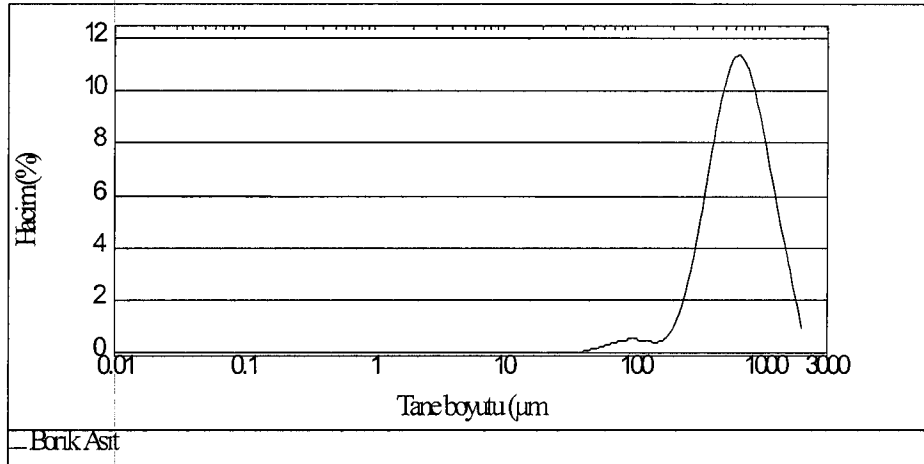
- **Borik asit ($\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)**

Esan A.Ş. firit işletmelerinden temin edilen borik asit, B_2O_3 kaynağı olarak kullanılmıştır. Kullanılan borik asidin kimyasal bileşimi ve tane boyut dağılımı sırasıyla Çizelge 7.8 ve Şekil 7.8'de görülmektedir.

Çizelge 7.8. Borik asidin ($\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) kimyasal bileşimi

Bileşim	Miktar (%)
B_2O_3	56,0
K.K.	44,0

* K.K: Kızdırma Kaybı



Şekil 7.8. Borik asidin tane boyut dağılım grafiği

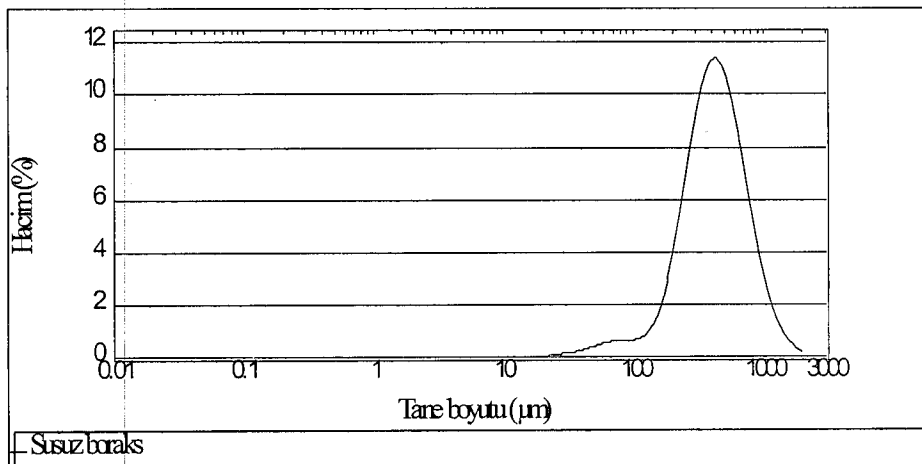
- **Susuz Boraks ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$)**

Esan A.Ş. firit işletmelerinden temin edilen boraks, B_2O_3 ve Na_2O kaynağı olarak kullanılmıştır. Boraksın kimyasal bileşimi Çizelge 7.9'da ve tane boyut dağılımı da Şekil 7.9'da görülmektedir.

Çizelge 7.9. Susuz Boraksın ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$) kimyasal bileşimi

Bileşim	Miktar (%)
B_2O_3	48,5
Na_2O	22,0
K.K.	29,5

* K.K: Kızdırma Kaybı



Şekil 7.9. Susuz boraksın tane boyut dağılım grafiği

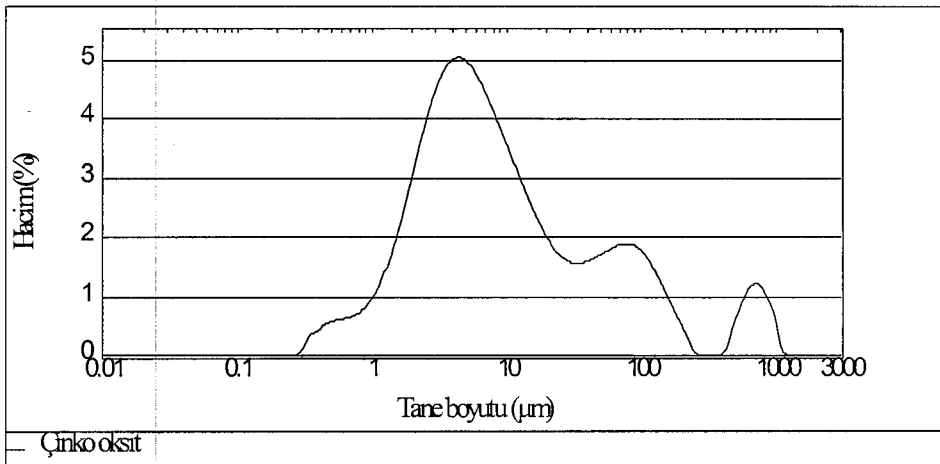
- **Çinko oksit (ZnO)**

Esan A.Ş. firit işletmelerinden temin edilen çinko oksit, ZnO kaynağı olarak kullanılmıştır. Kimyasal bileşimi Çizelge 7.10'da, tane boyut dağılımı ise Şekil 7.10'da görülmektedir.

Çizelge 7.10. Çinko oksit (ZnO) kimyasal bileşimi

Bileşim	Miktar (%)
ZnO	99,5
K.K.	0,5

* K.K: Kızdırma Kaybı



Şekil 7.10. Çinko oksidin tane boyut dağılım grafiği

- **Sodyum karbonat (Na₂CO₃)**

Esan A.Ş. firit işletmelerinden temin edilen sodyum karbonat, Na₂O kaynağı olarak kullanılmıştır. Çizelge 7.11'de kimyasal bileşimi görülmektedir.

Çizelge 7.11. Sodyum karbonat (Na₂CO₃) kimyasal bileşimi

Bileşim	Miktar (%)
Na ₂ O	58,0
K.K.	42,0

c

- Üleksit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)

Esan A.Ş. firit işletmelerinden sağlanan üleksit, B_2O_3 , Na_2O , CaO kaynağı olarak kullanılmıştır. Kimyasal bileşimi Çizelge 7.12’de görülmektedir.

Çizelge 7.12. Üleksitin ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) kimyasal bileşimi

Bileşim	Miktar (%)
B_2O_3	35,0
Na_2O	5,5
SiO_2	3,0
Fe_2O_3	0,05
CaO	17,0
K.K.	39,45

* K.K: Kızdırma Kaybı

7.2. Kullanılan Cihazlar ve Yapılan Deneyler

Hammaddeler karıştırılıp porselen krözeler içerisine konularak Protherm marka firit ergitme fırınında $1450\text{ }^\circ\text{C}$ ’de ergitilip su içine dökülerek firit hâline getirilmiştir. Elde edilen firitlerden Rigaku (Ragaiw-Rint-2200) marka x ışınları difraktometre cihazı ile difraktomlar alınarak firitleşmeleri kontrol edilmiş ve yine numunelerin Leica marka ısı mikroskobu ile ergime davranışları incelenmiştir. Elde edilen firitlerden sırlı hazırlanarak astarlanmış duvar karosu üzerine uygulanmıştır. Laboratuvar ölçeğinde hazırlanan sırlı karolar Nabertherm marka hızlı pişirim fırınında $1130\text{ }^\circ\text{C}$ ’de 1 saatte pişirilmiştir. Pişmiş karoların Minolta marka spektrofotometre cihazı ile renk ölçümleri yapılmış ve Minolta marka parlaklık ölçüm cihazı ile yüzeylerin parlaklığı tespit edilmiştir. Shimadzu HVM-2000 marka mikro sertlik cihazında numunelerin sertlik ölçümleri yapılmış ve kırılma tokluk değerleri hesaplanmıştır.

7.3. Firitlerin Hazırlanışı

Üzerlerinde çalışılacak olan firitlerin hazırlanmasında yığın hazırlama ve ergitme süreci izlenmiştir.

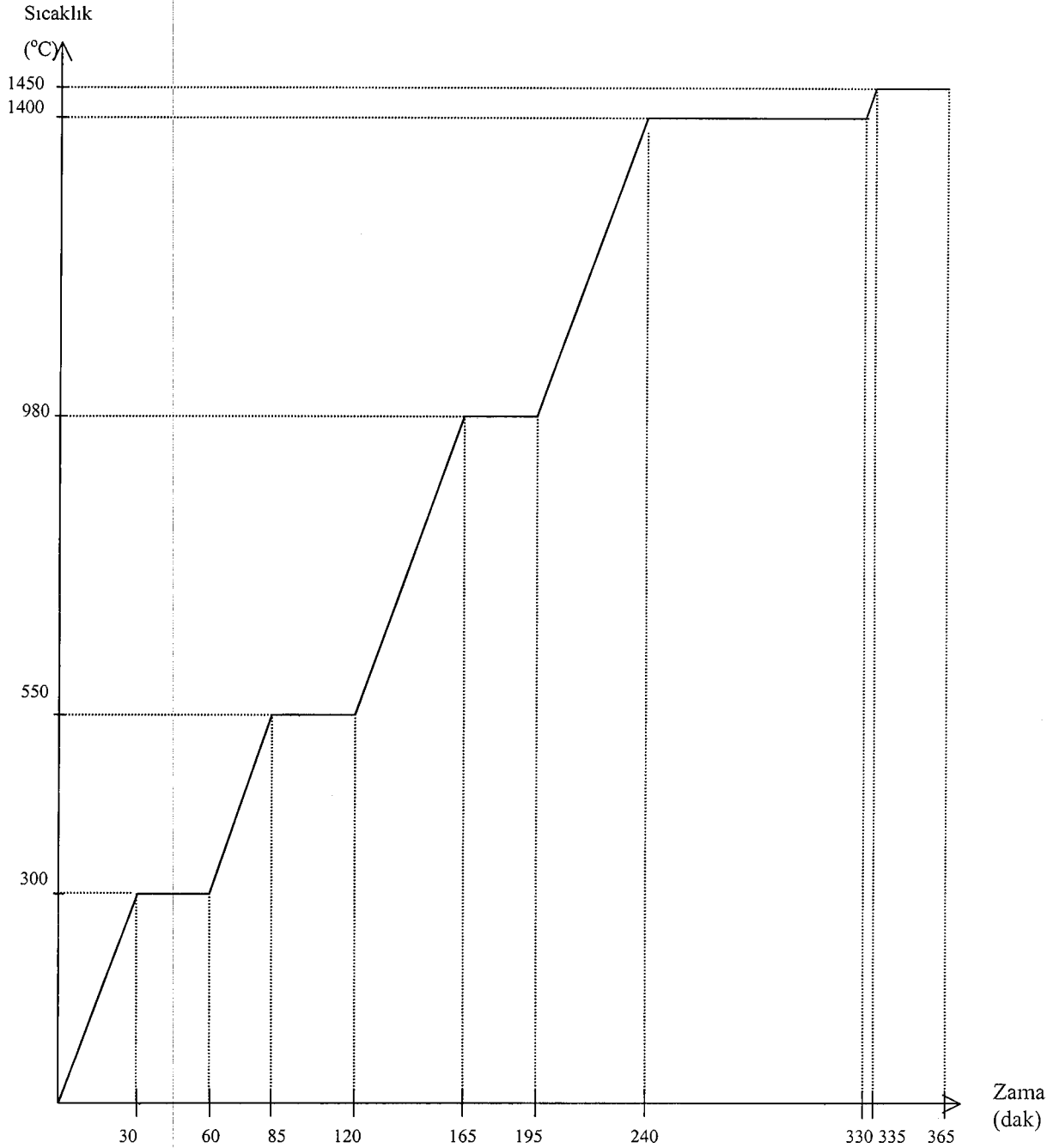
- **Yığın hazırlanması**

Yığın hazırlama firit üretiminde çok dikkat edilmesi gereken hassas bir aşamadır. Bu esnada yapılacak bir hata firitin özelliklerini doğrudan etkilemektedir.

Yığında kullanılacak uygun hammaddeler gerekli miktarlarda, 100 gr'lık firit üretilebilecek şekilde tartılmıştır. Tartım sonrası yığın tartım kabı içinde, yığın homojen oluncaya kadar 10 dakika elle karıştırılmıştır.

- **Ergitme**

Firit ergitmesinde laboratuvarında 120 g K-feldispat, 150 g kuvars, 30 g kil ve 300 g kaolen reçetesine göre hazırlanan porselen krözeler kullanılmıştır. Krözeler Nabertherm marka porselen pişirim fırınında 2 °C/dak hızla 1270 °C'de pişirilmiştir. Hazırlanan yığın, porselen krözeye konulduktan sonra Protherm marka firit ergitme fırınına yerleştirilmiştir. 1450 °C'lik ergitme sıcaklığında çalışılmış olup toplam ergitme süresi 6 saat 5 dakikadır (Şekil 7.13). Firit eriyiği daha sonra firit eldesi için su içerisine dökülmüştür. Elde edilen firitlerin 100 °C'de etüvde bekletilerek kuruması sağlanmıştır.



Şekil 7.11. Firitlerin ergitilmesinde uygulanan fırın rejimi

7. 4. Firitlerin Isı Mikroskobunda Analizi

Kurutulan fritlerin belli tane boyut aralığında ısı mikroskobunda incelenebilmesi için Retsch marka motorlu agat havanında 63 μm altına öğütülmüştür. Toz hâline getirilen (63 μm altı) fritlerin sıcaklıkla değişimi, deformasyon sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı ve küreleşme sıcaklığının tespiti

amaçlanmıştır. Ölçümlerde Leica-Leitz marka ısı mikroskopundan faydalanılmıştır. Kullanılan ısıtma rejimi ise dakikada 40 °C ile 1200 °C'ye çıkılması şeklindedir.

7. 5. X-ışını Kırınım (XRD) Analizi

Ergitme sonrası firitlerin karakterizasyonlarının yapılması için kullanılan cihaz Rigaku Rint 2000 serisi XRD'dir ve inceleme 20-70° arasında dakikada 2° hızla $\text{CuK}\alpha$ ışınları $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

7. 6. Tane Boyut Analizi

Yığın hazırlamada kullanılan Esan A.Ş. firit işletmelerinden alınan hammaddeler Malvern Mastersizer 2000 tane boyut analiz cihazı ile analiz edilmiştir.

7. 7. Firitlerin Sır İçinde Kullanımı

Elde edilen firitlerden 85 g firit, 5 g kaolen ve 80 g su değirmende öğütülerek sır hazırlanmış ve astarlanmış duvar karoları üzerine pistole ile uygulanmıştır. Sırlı karolar Nabertherm marka hızlı pişirim fırınında 1130 °C'de 1 saatte pişirilmiştir.

Shimadzu HMV-2000 marka mikro sertlik cihazında vickers ucu ile sertlikleri 1,96 N yük 20 saniye uygulanarak her bir numunede beş ölçüm yapılarak belirlenmiştir. Aynı cihaz ile 9,8 N yük 20 sn uygulanarak her bir numunede üç ölçüm yapılarak belirlenen çatlak boyları yardımıyla kırılma tokluğu değerleri hesaplanmıştır.

7.8. Firit Reçeteleri

Duvar karosu şeffaf sır firiti için Çizelge 7.8.1'de görülen reçete standart olarak seçilmiştir. Reçetedeki B_2O_3 , Na_2O ve K_2O farklı hammaddelerden elde

hammaddelerden elde edilerek yeni reçeteler hazırlanmış ve incelenmiştir. Hazırlanan reçeteler bor oksit kaynağına göre kodlanarak belirlenmiştir. Reçetelerde kullanılan B_2O_3 , Na_2O ve K_2O kaynakları Çizelge 7.14'de yer almaktadır.

Çizelge 7. 13 : Standart olarak seçilen firitin bileşimi

Firit Kodu : Ü1										
SEGER										
K ₂ O	0.09	Al ₂ O ₃	0.19	SiO ₂	2.73	ZnO	0.34	ZrO ₂	0.14	
CaO	0.36			B ₂ O ₃	0.43	MgO	0.12			
NaO	0.08									
	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂	%
%	2.9	1,81	1.61	6.77	9.23	6.74	54.86	10.17	5.91	100.00

Çizelge 7.14: Numunelere ait B_2O_3 , Na_2O ve K_2O kaynakları

Üleksitli Reçeteler (Ü)				Borakslı Reçeteler (B)			Borik Asitli Reçeteler (BA)		
Ü1 (Standart)	Ü2	Ü3	Ü4	B1	B2	B3	BA1	BA2	BA3
Üleksit	Üleksit	Üleksit	Üleksit	Boraks	Boraks	Boraks	Borik Asit	Borik Asit	Borik Asit
Ortoklaz	KNO ₃	KNO ₃	KNO ₃	KNO ₃	Ortoklaz	KNO ₃	KNO ₃	KNO ₃	Ortoklaz
KNO ₃	-	Na ₂ CO ₃	Albit	-	-	-	-	Albit	-

Hazırlanan fritlerin kimyasal bileşimleri ve Segerleri Çizelge 7.15 – 7.23'de görülmektedir.

Çizelge 7.15 : Ü2 firitinin bileşimi

Firit Kodu : Ü2

SEGER					
K ₂ O	0,095	Al ₂ O ₃	0,201	SiO ₂	2.787
ZnO	0,348			ZrO ₂	0.146
CaO	0.366			B ₂ O ₃	0.442
MgO	0.122				
Na ₂ O	0,07				

	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂	%
%	2.9	1,43	1.61	6.73	9.23	6.74	54.85	10.17	5.91	100.00

Çizelge 7.16 : Ü3 firitinin bileşimi

Firit Kodu : Ü3

SEGER					
K ₂ O	0,093	Al ₂ O ₃	0,201	SiO ₂	2.745
ZnO	0,342			ZrO ₂	0.144
CaO	0.36			B ₂ O ₃	0.435
MgO	0.12				
Na ₂ O	0,084				

	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂	%
%	2.9	1,76	1.61	6.73	9.23	6.84	54.85	10.17	5.91	100.00

Çizelge 7.17 : Ü4 firinin bileşimi

Firit Kodu : Ü4

SEGER					
K ₂ O	0,092	Al ₂ O ₃	0,196	SiO ₂	2.72
ZnO	0,339			ZrO ₂	0.143
CaO	0.36			B ₂ O ₃	0.432
MgO	0.122				
Na ₂ O	0,086				

	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂	%
%	2.9	1,81	1.63	6.77	9.23	6.73	54.85	10.17	5.91	100.00

Çizelge 7.18: B1 firinin bileşimi

Firit Kodu : B1

SEGER					
K ₂ O	0,079	Al ₂ O ₃	0,173	SiO ₂	2.389
ZnO	0,11			ZrO ₂	0.131
CaO	0.315			B ₂ O ₃	0.39
MgO	0.315				
Na ₂ O	0,184				

	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂	%
%	2.9	4,61	4.74	6.77	9.23	6.74	54.85	10.17	5.91	100.00

Çizelge 7.19 : B2 firitinin bileşimi

Firit Kodu : B2

SEGER					
K ₂ O	0,080	Al ₂ O ₃	0,120	SiO ₂	2.340
ZnO	0,080			ZrO ₂	0.170
CaO	0.310			B ₂ O ₃	0.370
MgO	0.310				
Na ₂ O	0,230				

	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂	%
%	2.9	5,45	4.69	6.77	2.52	6.74	54.85	10.17	5.91	100.00

Çizelge 7.20 : B3 firitinin bileşimi

Firit Kodu : B3

SEGER					
K ₂ O	0,075	Al ₂ O ₃	0,159	SiO ₂	2.331
ZnO	0,275			ZrO ₂	0.116
CaO	0.292			B ₂ O ₃	0.138
MgO	0.287				
Na ₂ O	0,070				

	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂	%
%	2.9	1,81	4.74	6.77	9.23	6.74	57.91	3.99	5.91	100.00

Çizelge 7.21 : BA1 firitinin bileşimi

Firit Kodu : BA1

SEGER					
K ₂ O	0,083	Al ₂ O ₃	0,176	SiO ₂	2.437
ZnO	0,2			ZrO ₂	0.128
CaO	0.323			B ₂ O ₃	0.387
MgO	0.317				
Na ₂ O	0,077				

	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂	%
%	2.9	1,81	4.74	6.77	6.11	6.74	54.85	10.17	5.91	100.00

Çizelge 7.22 : BA2 firitinin bileşimi

Firit Kodu : BA2

SEGER					
K ₂ O	0,083	Al ₂ O ₃	0,176	SiO ₂	2.444
ZnO	0,203			ZrO ₂	0.128
CaO	0.323			B ₂ O ₃	0.388
MgO	0.313				
Na ₂ O	0,078				

	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂	%
%	2.9	1,81	4.69	6.77	6.16	6.74	54.85	10.17	5.91	100.00

Çizelge 7.23 : BA3 firitinin bileşimi

Firit Kodu : BA3										
SEGER										
K2O	0,084	Al2O3	0,178	SiO2	2.464					
ZnO	0,24			ZrO2	0.13					
CaO	0.326			B2O3	0.391					
MgO	0.313									
Na2O	0,038									
	K2O	Na2O	MgO	CaO	ZnO	Al2O3	SiO2	B2O3	ZrO2	%
%	2.9	0,84	4.63	6.77	7.19	6.74	54.85	10.17	5.91	100.00

Çizelge 7.24: Oksitler ve yüzey gerilme faktörleri* [12]

Metal Oksit	Yüzey – Gerilme Faktörü (din/cm)
MgO	6,6
Al ₂ O ₃	6,2
CaO	4,8
ZnO	4,7
Li ₂ O	4,6
Fe ₂ O ₃	4,5
MnO	4,5
NiO	4,5
CoO	4,5
ZrO ₂	4,1
CaF ₂	3,7
BaO	3,7
SiO ₂	3,4
TiO ₂	3,0

Çizelge 7.24: (Devam) Oksitler ve yüzey gerilme faktörleri* [12]

Metal Oksit	Yüzey – Gerilme Faktörü (din/cm)
Na ₂ O	1,5
PbO	1,2
B ₂ O ₃	0,8
K ₂ O	0,1
V ₂ O ₅	6,1

* Faktörler 900°C içindir. Yüzey gerilimi sıcaklığa bağlı olarak bir miktar düşüş gösterdiği için 900°C'den itibaren, hesaplanan değerden her 100°C için 4 birim düşürülerek sonuç elde edilir [12].

Yüzey gerilimi teorik olarak şu şekilde hesaplanabilir:

$$\sigma = f_1.M_1 + f_2.M_2 + \dots(\text{dyn/cm}) \quad (1)$$

M = Oksitin kimyasal bileşimindeki ağırlığı (% olarak)

f = Oksite ait yüzey gerilim katsayısı

Çizelge 7.24 kullanılarak fritlerin yüzey gerilimleri hesaplanmış ve değerleri Çizelge 7.25'de verilmiştir.

Çizelge 7.25: Hazırlanan fritlerin yüzey gerilim (σ) değerleri

Numune	σ	σ
	(900°C) (din/cm)	(1450°C) (din/cm)
Ü1	350,161	320,161
Ü2	349,391	319,391
Ü3	350,506	320,506
Ü4	350,223	320,223
B1	347,187	317,187
B2	344,408	314,408
B3	376,271	346,271

Çizelge 7.8.13: (Devam) Hazırlanan fritlerin yüzey gerilim (σ) değerleri

Numune	σ (900°C) (din/cm)	σ (1450°C) (din/cm)
BA1	356,147	326,147
BA2	356,052	326,052
BA3	359,042	329,042

Yüzey gerilimi düşük sırlar rahat, yüksek olanlar ise zor yayılabilirler. Bu özellikten faydalanarak düşük yüzey gerilimli sırların üstüne yüksek yüzey gerilimli sırlar atmak suretiyle dekor amaçlı etkiler elde edilebilmektedir. Çünkü yüzey gerilimli sır toplanır ve yer yer alttaki sır görülür. Genel olarak Na_2O , K_2O , B_2O_3 , PbO yüzey gerilimini düşürür. Al_2O_3 ve özellikle MgO yüzey gerilimini yükseltir. Sırın erime aralığı önemli derecede viskoziteyle bağlantılıdır. Bileşimin erimeye başladığı sıcaklık ile tamamen erimenin gerçekleştiği sıcaklık aralığı erime aralığı olarak tanımlanır. Dar bir erime aralığına sahip olan sır pratik açıdan pek tercih edilecek bir sır değildir. Çünkü dar aralıklı bir sır pişirme prosesi esnasında meydana gelecek sıcaklık farklılıklarından dolayı çabuk hatalı yüzey oluşumuna sebep olabilmektedir. Erime sıcaklığının biraz üzerine çıkılması kaynamaya götürebilir. Buna karşın geniş aralıklı bir sır yüksek sıcaklık farklılıklarında bile düzgün bir yüzey oluşturur [10].

8. SONUÇLAR

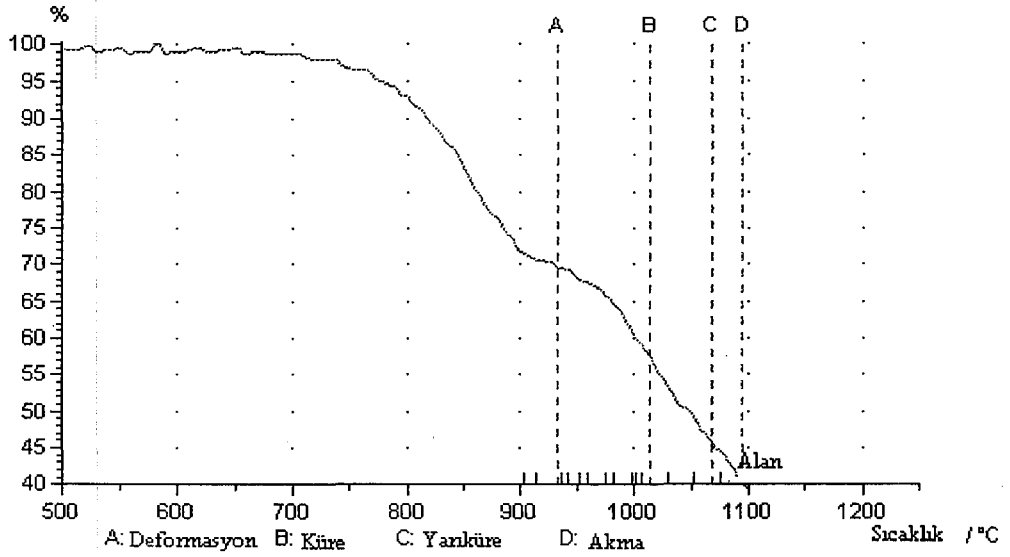
Üleksitli, borakslı, borik asitli ve farklı sodyum oksit, potasyum oksit hammaddeleri kullanılarak hazırlanan fritlerin ısı mikroskobu sonuçları Çizelge 8.1'de verilmiştir.

Isı mikroskobu sonuçlarına göre, standart Ü1 reçetesine kıyasla Ü2'de deformasyon sıcaklığı T_D değerinin ve ergime sıcaklığı T_E değerinin yüksek olması sebebiyle daha geniş bir aralıkta ergidiği gözlenmektedir. Ü3 reçetesinde ise Na_2O kaynağı olarak Na_2CO_3 kullanıldığı için yapıdaki üleksit miktarı azalmıştır. Ü4'te ise azalan üleksit miktarıyla sisteme alınan Na-feldispat, Na_2O kaynağı olarak kullanılmış ve bu sayede Ü3'ten daha düşük deformasyon ve ergime sıcaklıkları elde edilmiştir. Ü4 reçetesinde standart reçetelerden çok büyük farklılıklar olmamasına rağmen Ü4 friti ile sırlanan karonun parlaklık değeri içerdiği üleksit miktarının azalmasından dolayı oldukça düşüktür. Borakslı reçeteler incelendiğinde ise, B1 reçetesinde üleksit yerine kullanılan boraks, Na_2O miktarının artışına neden olmuş aynı zamanda deformasyon sıcaklığını düşürmüştür. B1 fritinin standart Ü1 fritine göre daha yüksek oranda Na_2O ve MgO içermesi B1 fritiyle sırlanan karonun sertlik ve tokluk değerini etkilemiş ve en düşük değerlerin elde edilmesine neden olmuştur. B2 reçetesinde, artan Na_2O miktarına karşılık potasyum kaynağındaki değişiklik deformasyon sıcaklığını düşürüp ergime sıcaklığını arttırmıştır. Böylece elde edilen fritler içerisinde en düşük deformasyon ve en yüksek ergime sıcaklıklarına sahip frit eldesine neden olmuştur. B2 fritiyle sırlanan karo, diğer karolar içerisinde reçetedeki azalan ZnO miktarı nedeniyle renk ölçümleri sonucunda en yüksek parlaklık değerini vermiştir (Çizelge 8.2). Yine B2 fritiyle sırlanan karo en yüksek sertlik ve tokluk değerlerini vermiştir (Çizelge 8.3). B3 reçetesinde ise boraks Na_2O kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu da diğer boraks kaynaklı fritlere göre daha yüksek bir deformasyon sıcaklığının elde edilmesinde etken olmuştur. Borik asitli reçetelerde ise, BA1 reçetesinde kullanılan borik asidin deformasyon sıcaklığını düşürdüğü buna karşılık ergime sıcaklığını yükselttiği gözlenmiştir. BA2 reçetesine Na_2O kaynağı olarak giren Na-feldispatın yine diğer bir borik asitli

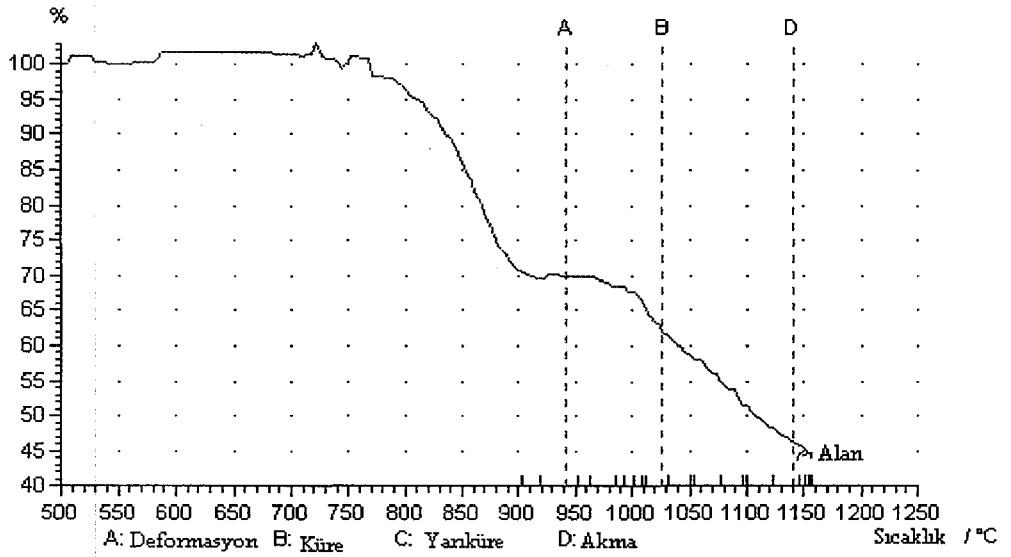
firit olan BA1 firitine göre deformasyon sıcaklığını yükselttiği, standart Ü1 firiti ile karşılaştırıldığında düşük deformasyon ve yüksek ergime sıcaklığına sahip olduğu görülmektedir. BA3 reçetesinde ise hem Na₂O hem de K₂O kaynağı olarak K-feldispat kullanılmış böylece deformasyon ve ergime sıcaklıklarında oldukça yüksek bir artış gözlenmiştir (Çizelge 8.2). BA3 firitinde azalan Na₂O ve artan ZnO miktarı sonucunda standart firitle sırlanmış karonun parlaklığına oldukça yakın bir parlaklık değeri elde edilmiştir. BA3 firitinden elde edilen ısı mikroskobu sonucunda ergime noktası değeri elde edilememiştir. Bu da ısı mikroskobunda uygulamak için tercih ettiğimiz rejimin BA3 firiti için yetersiz olduğunu göstermektedir.

Çizelge 8.1: Firitlere ait ısı mikroskobu sonuçları

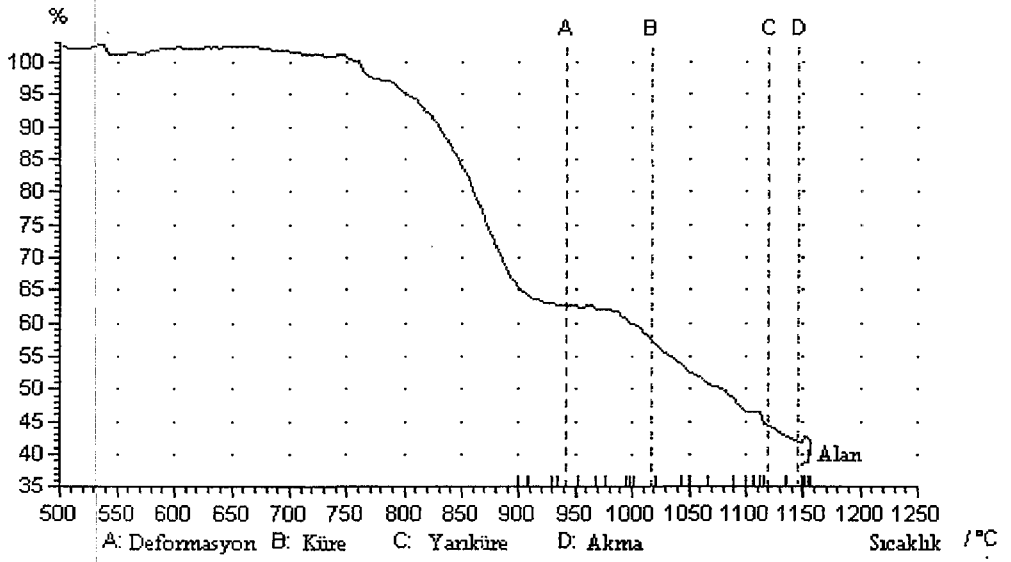
Numune	Deformasyon Sıcaklığı T _D (°C)	Küre Sıcaklığı (°C)	Yarıküre Sıcaklığı (°C)	Ergime Noktası T _E (°C)
Ü1	933	1014	1068 -	1095
Ü2	941	1027	-	1140
Ü3	942	1017	1120	1146
Ü4	936	1027	1155	1123
B1	819	-	-	1036
B2	743	1018	1125	1156
B3	963	1081	1158	1121
BA1	859	1015	1126	1153
BA2	919	995	1105	1136
BA3	1010	1093	1156	-



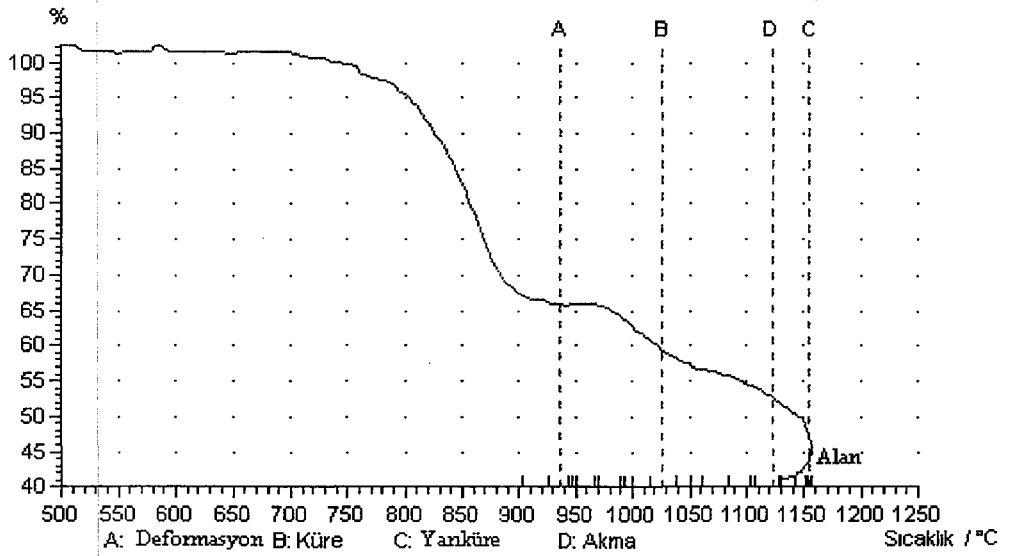
Şekil 8.1. Ü-1 firitinin ısı mikroskobu sonucu



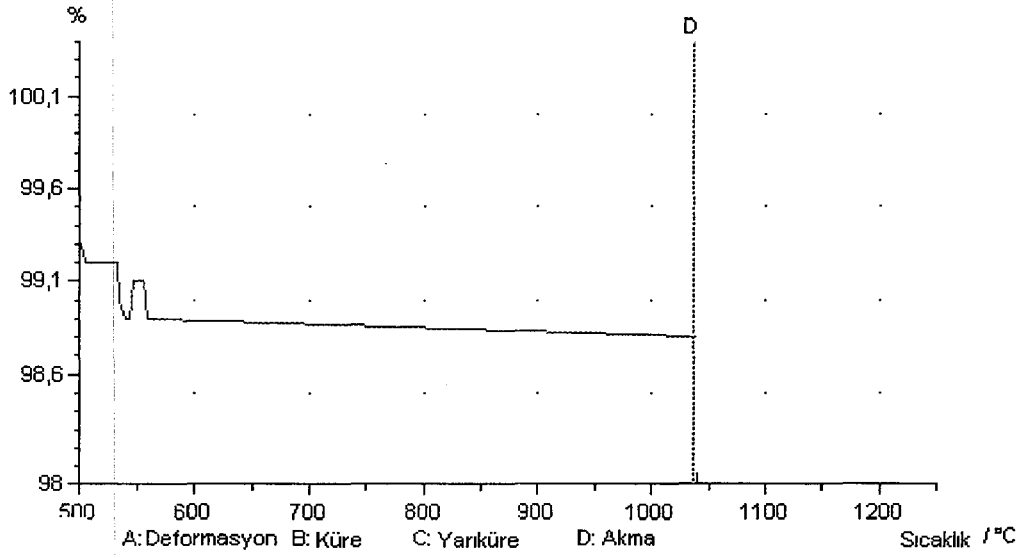
Şekil 8.2. Ü-2 firitinin ısı mikroskobu sonucu



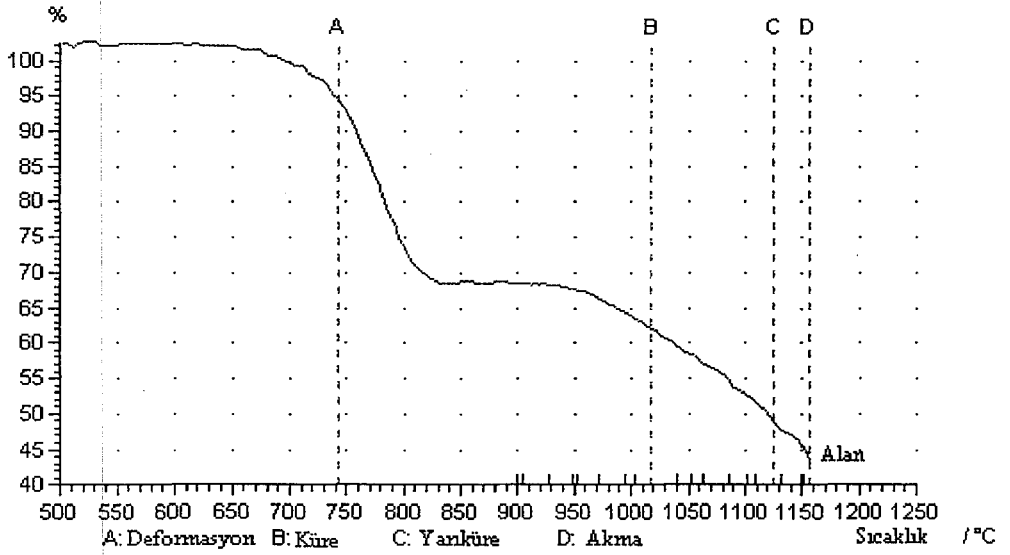
Şekil 8.3. Ü-3 fritinin ısı mikroskobu sonucu



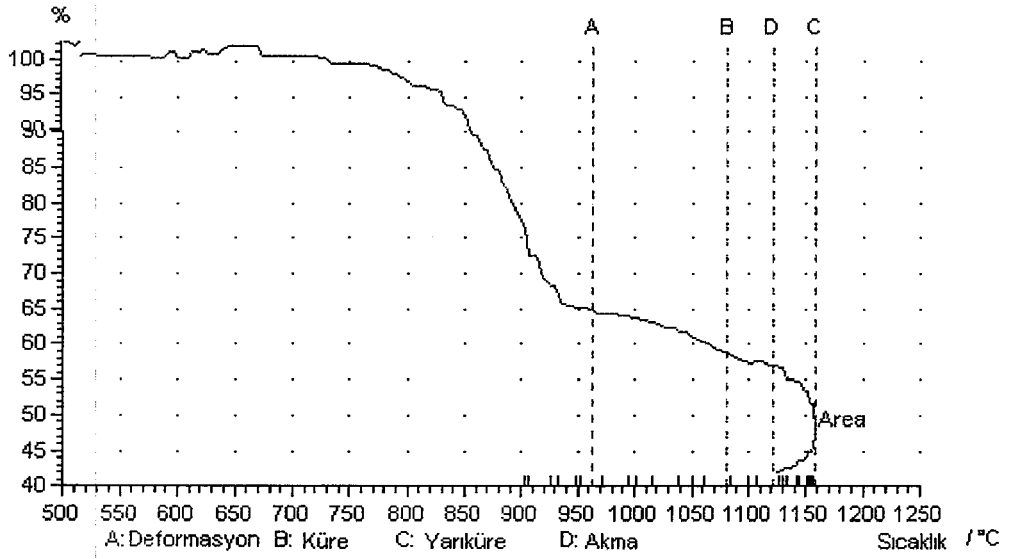
Şekil 8.4. Ü-4 fritinin ısı mikroskobu sonucu



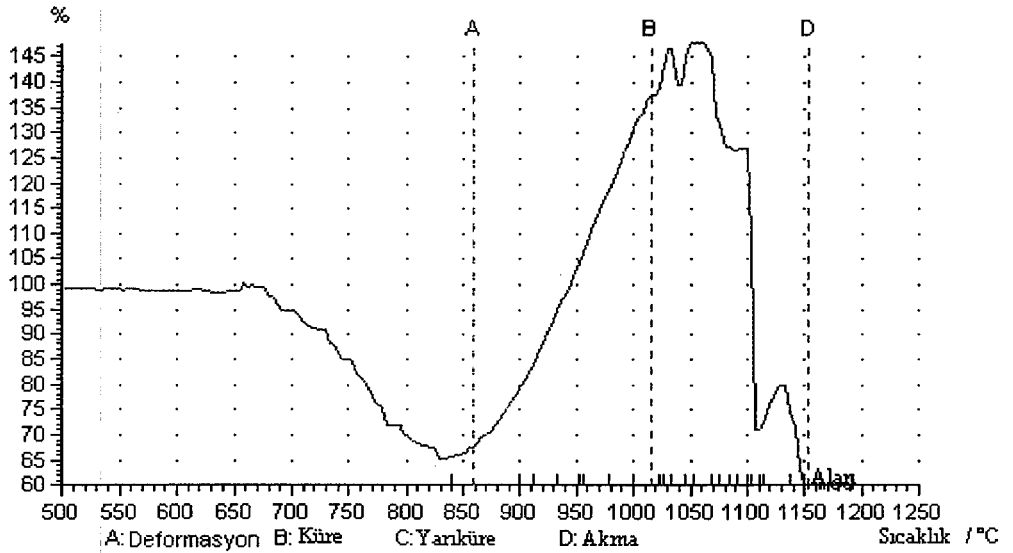
Şekil 8.5. B-1 firinin ısı mikroskobu sonucu



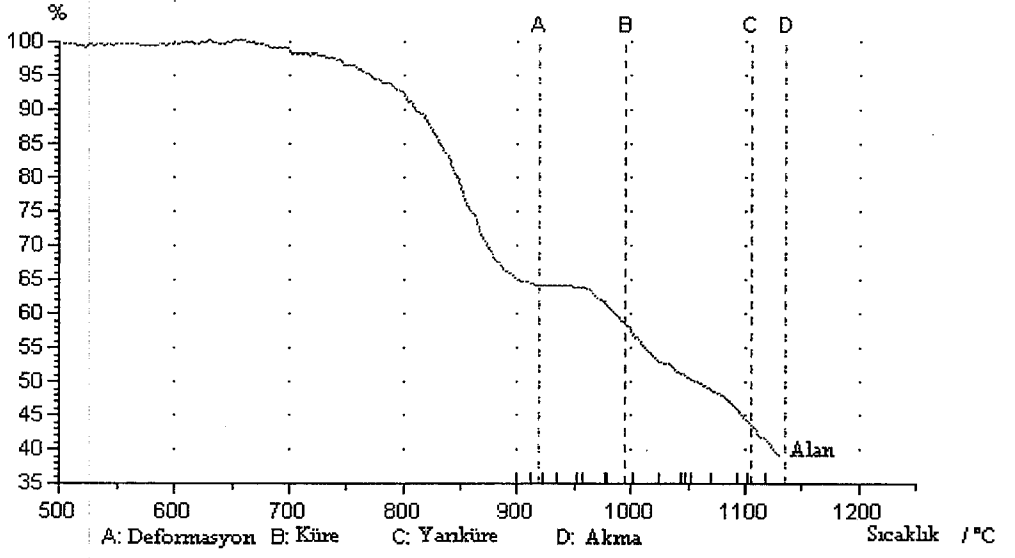
Şekil 8.6. B-2 firinin ısı mikroskobu sonucu



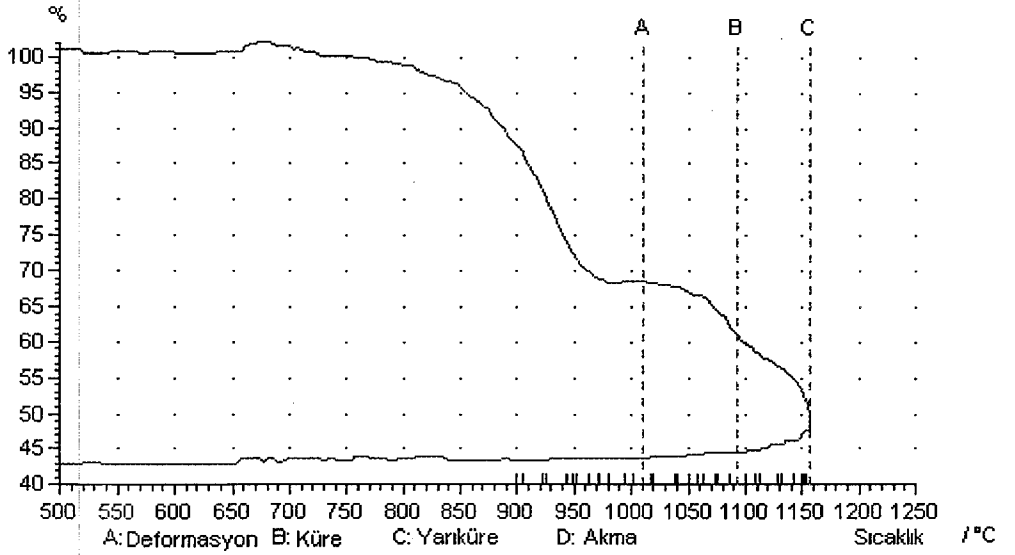
Şekil 8.7. B-3 fritinin ısı mikroskobu sonucu



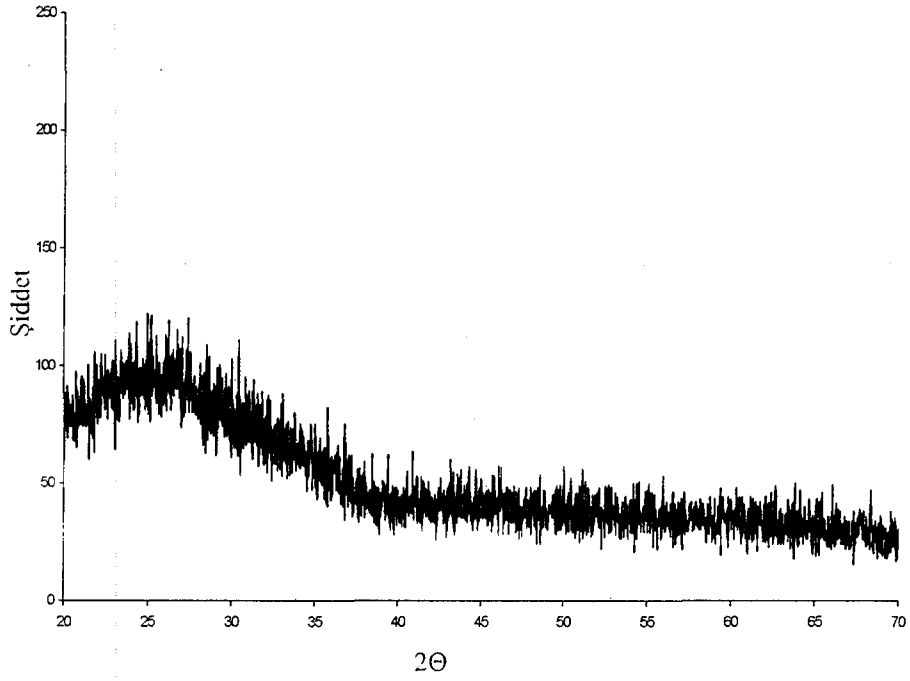
Şekil 8.8. BA-1 fritinin ısı mikroskobu sonucu



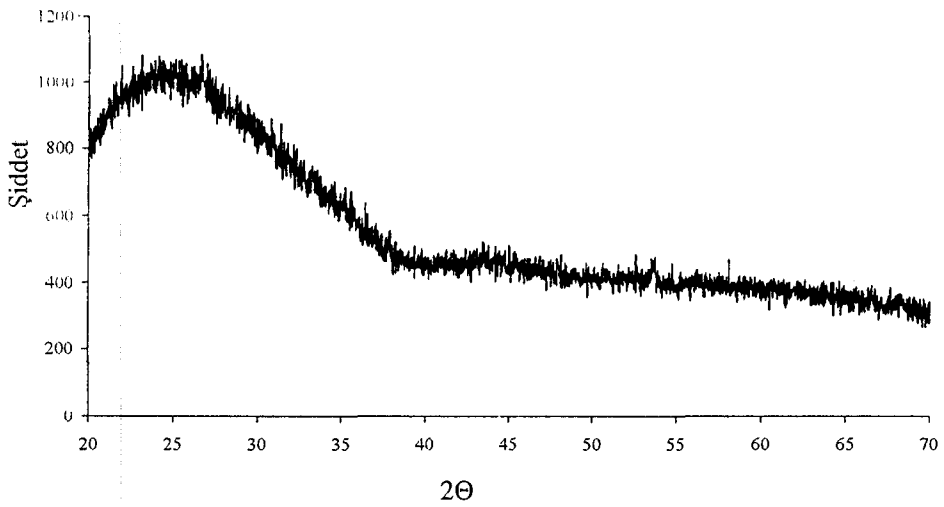
Şekil 8.9. BA-2 firinin ısı mikroskobu sonucu



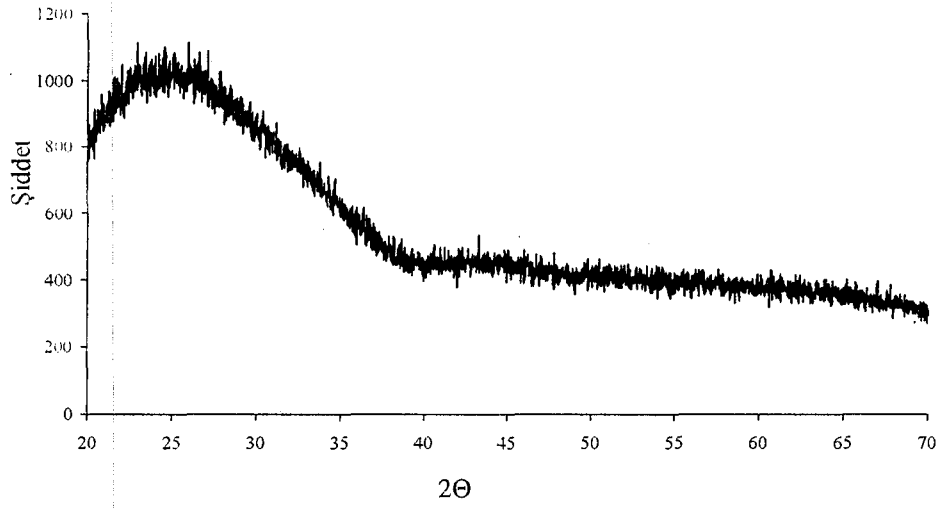
Şekil 8.10. BA-3 firinin ısı mikroskobu sonucu



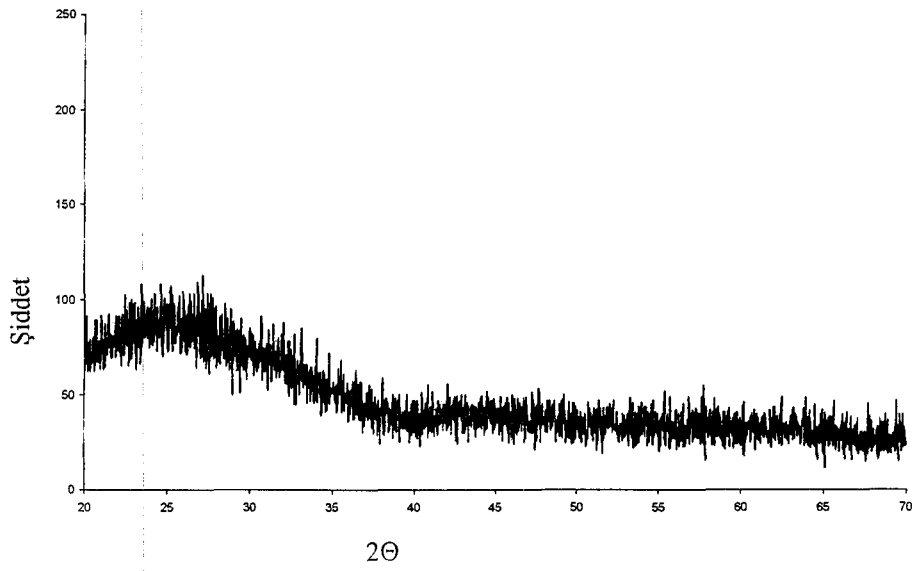
Şekil 8.11. Ü-1 fritinin XRD sonuçları



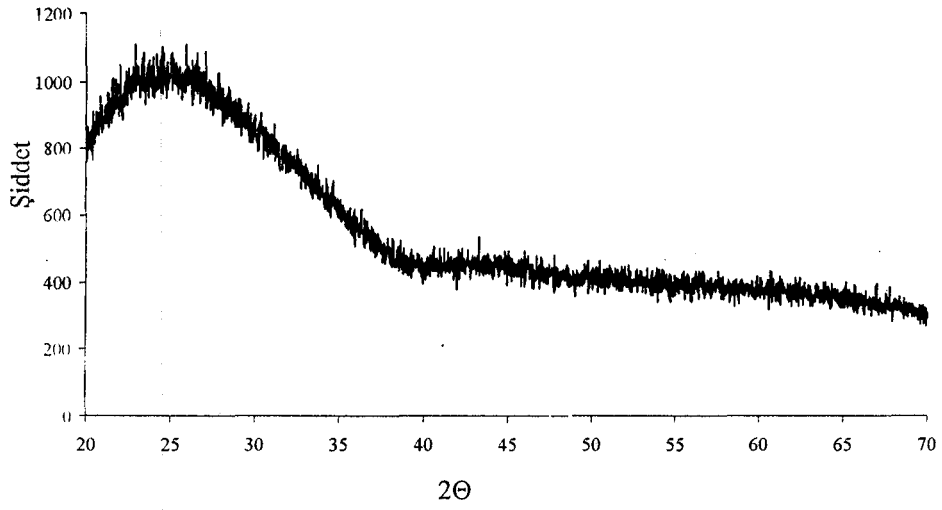
Şekil 8.12. Ü-2 fritinin XRD sonuçları



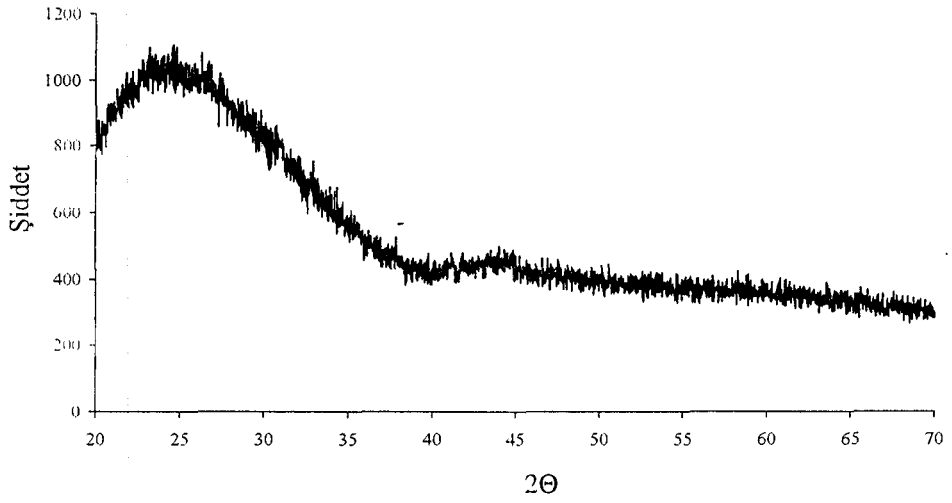
Şekil 8.13. Ü-3 fritinin XRD sonuçları



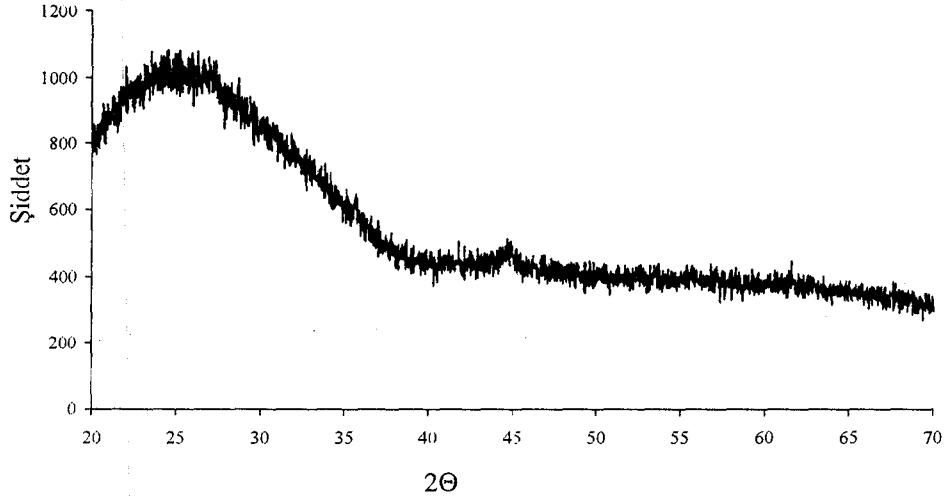
Şekil 8.14. Ü-4 fritinin XRD sonuçları



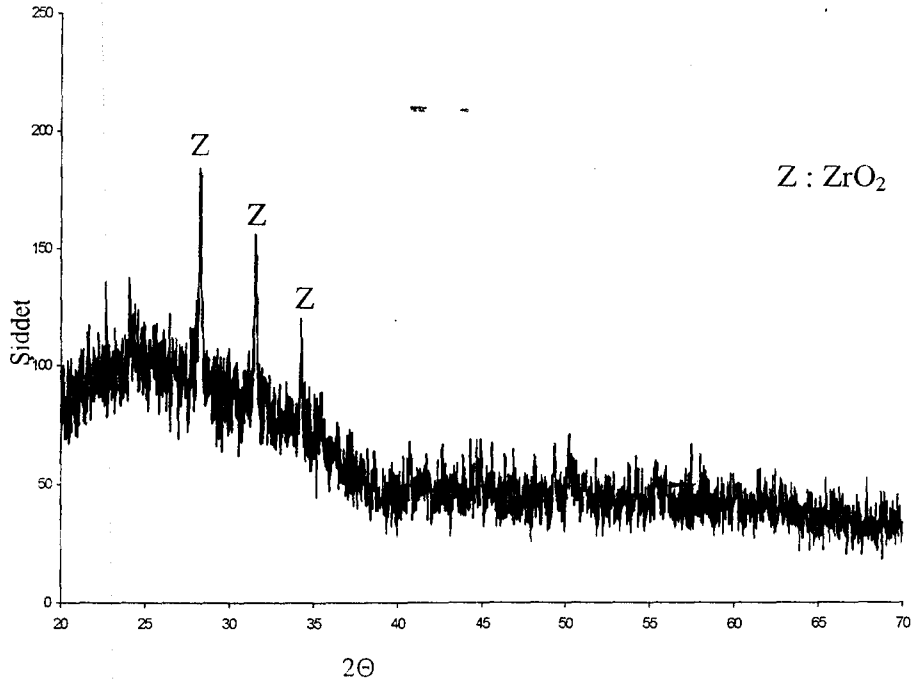
Şekil 8.15. B-1 firinin XRD sonuçları



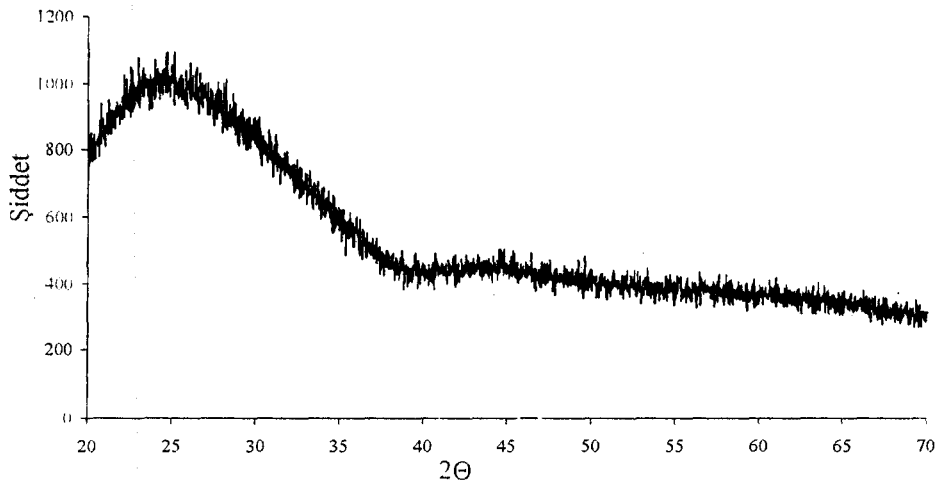
Şekil 8.16. B-2 firinin XRD sonuçları



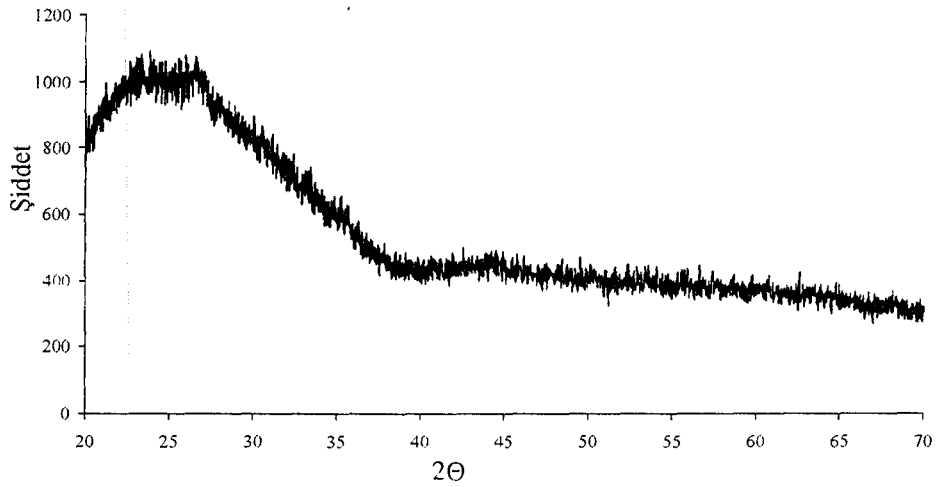
Şekil 8.17. B-3 firininin XRD sonuçları



Şekil 8.18. BA-1 firininin XRD sonuçları



Şekil 8.19. BA-2 firinin XRD sonuçları



Şekil 8.20. BA-3 firinin XRD sonuçları

Daha önce yapılan XRD analizleri sonucunda Ü1-B3 ve BA1 kodlu firinlerimizde K-feldispat olarak tanımlanan kristal pikler olduğu görülmüştür. Bu nedenle analizler tekrar edilmiş ve bu piklerin kaybolduğu görülmüştür. İlk çekimlerde görülen bu piklerin, tozların çekim için hazırlanırken kullanılan numune tutucunun kirli olduğu ve bu kristal piklerin bundan dolayı oluştuğu anlaşılmıştır. Tekrarlanan XRD analizleri sonucunda sadece BA1 kodlu firitte

badelleyit formunda ZrO_2 kristal pikleri görülmüştür. Bu kristal piklerin, ZrO_2 'in hızlı kristallenebilme özelliğinden dolayı, firitin ergitme sonrası fırından su kazanına dökülürken geçen süreden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sır içinde kullanılan fritler, astarlı duvar karosu üzerine uygulanıp pişirildiğinde karoların astarın renginden dolayı beyaz renkli oldukları görülmektedir. Firitlerin karolardaki renk ve parlaklıklardaki etkileri tespit edilmiş ve sonuçlar Çizelge 8.2'de verilmiştir.

Çizelge 8.2. Pişmiş karoların renk ve parlaklık değerleri

Numune	L	a	b	Parlaklık (60° için)	ΔE^*ab
Ü1	93,64	-1,09	-0,14	78,1	0,79
Ü2	94,20	-0,88	0,53	73,9	0,54
Ü3	95,54	-0,72	0,34	66,2	1,80
Ü4	94,75	-0,96	0,02	52,2	1,15
B1	91,97	-0,76	1,28	64,5	1,96
B2	90,09	-0,63	1,52	83,7	3,81
BA1	93,45	-0,77	-0,19	77,8	0,74
BA2	89,77	-0,82	-1,29	54,7	4,35
BA3	95,94	-0,99	1,47	78,0	2,45

Renk ölçümleri için dünya genelinde kullanılan standart Ulusal Renk Ölçüm Komisyonu tarafından belirlenen CIE standardıdır. Bu standarda göre L, a, ve b değerleri olarak isimlendirilen renk dağılımları mevcuttur. L değeri, rengin açıklığını (siyahtan beyaza doğru) belirtmekte, a değeri rengin yeşil kırmızı arasındaki değişimini (-a yeşil, +a kırmızı) göstermektedir. b değeri de rengin sarı ve mavi arasındaki değişimi (-b mavi, +b sarı) göstermektedir. ΔE^*ab değeri ise L, a ve b değerlerindeki toplam değişimi göstermektedir.

Çizelge 8.2’de verilen renk sonuçları incelendiğinde firit uygulanan tüm karoların renklerinin beyaz olduğu ve renk değerlerinde büyük bir farklılığın olmadığı gözlenmiştir. Standart olarak kabul ettiğimiz Ü1 reçetesine göre değişen parlaklık değerleri incelendiğinde ise meydana gelen farklılığın kullanılan hammaddelerden kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca parlaklık değerleri yüzey topografyası hakkında bilgi verdiği için parlak olan firitlerden hazırlanan sırların uygulandığı karoların yüzeylerinin daha düzgün olduğu anlaşılmaktadır.

Karoların yüzey özelliklerinin tespiti için uygulanan sertlik ölçümü ve hesaplanmış olan tokluk değerleri sonuçları Çizelge 8.3’de görülmektedir.

Çizelge 8.3: Pişmiş karoların sertlik ve tokluk değerleri

Numune	Sertlik (H_v)	$P/c^{3/2}$ (MPa.m ^{1/2})
Ü1	736	29,5
Ü2	619	20,7
Ü3	625	24,1
Ü4	669	25,7
B1	602	13,4
B2	783	31,6
BA1	625	25,2
BA2	621	19,4
BA3	777	28,3

9. GENEL SONUÇLAR

Yapılan çalışma sonucu aşağıda verilen sonuçlar elde edilmiştir.

- Isı mikroskobu sonuçlarına göre, bor kaynağı olarak üleksit yerine borik asit kullanıldığında daha düşük bir deformasyon sıcaklığı elde edilmiştir.
- Bor kaynağı olarak yapıya üleksit yerine boraks girdiğinde ise yine borik asitli firit reçetesinde olduğu gibi düşük bir deformasyon sıcaklığı elde edilmiştir.
- Yapıya Na_2O kaynağı olarak giren, Na-feldispatın hem deformasyon sıcaklığını hem de ergime sıcaklığını düşürdüğü tespit edilmiştir.
- Yapıda $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ oranı arttıkça deformasyon ve ergime sıcaklıklarının yükseldiği gözlenmiştir.
- $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ oranının küçük olması ise yine yapıda deformasyon sıcaklığının gözle görülür bir düşüş göstermesine sebep olmuştur.
- Firit bileşiminde feldispatın varlığında ise, daha geniş aralıkta ergime gerçekleşirken firitin deformasyon sıcaklığında azalma belirlenmektedir.
- Farklı hammaddelerin firit bileşiminde kullanılmaları sonucunda uygulandıkları astarlı duvar karosu bünyesinde belirgin renk değişikliklerine neden olduğu gözlenmiştir.
- Firit bileşimindeki K-feldispatın sırım sertliğini ve tokluğunu arttırıcı yönde etkili olduğu belirlenmiştir.

- SiO_2 'in artan miktarıyla erime sıcaklığını ve B_2O_3 'e göre yüzey gerilimini arttırdığı görülmüştür.
- B_2O_3 'in erime sıcaklığını ve yüzey gerilimini düşürdüğü dolayısıyla eriticiliği arttırdığı sonucuna varılmıştır.

10. KAYNAKLAR

1. GÜNEŞ, K., *Firit üretiminde boraks şlamının kullanılabilirliğinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (1999).
2. DOĞAN, Ş., *Açıklamalı seramik teknolojisi*, İstanbul, Türkiye (1985).
3. ÇELİK, M. ve KARAKAYA, N., *Sistemik mineraloji*, bizim büro Yayınevi, Konya, Türkiye (1998).
4. ÜŞENMEZ, Ş., *Mühendisler için jeoloji*, İleri Matbaacılık, Yozgat, Türkiye (1996).
5. SINGER., F. ve SINGER, S.S., *Industrielle keramik*, Champman and Hall Ltd., London, 97-282 (1963).
6. STEFONOV, S. ve BATSCHWAROV, S., *Ceramic glazes*, Bauverlag, Wiesbaden und Berlin, 56-200 (1988).
7. PINCUS, A. G. ve DAVIES, D. H. *Raw Materiels in the Glass-Industry*, (Part 1) Ashhe Publishing Co. Inc., N. Y., 107-249 (1983).
8. PARMELEE, C.W., *Ceramics glazes*, The Maple Press Company, London, 28-361 (1973).
9. KARASU, B., *Çeşitli renklendirici oksitlerin yumuşak porselen çinko kristal surlarında makroyapı harmonisi*, Türk Seramik Derneği Dergisi, 33-35 (2001).

10. KARASU, B., TURAN, S. ve ÇAKI, M., *The effect of heat treatment on the crystal development of zinc in the soft porcelain glazes*, 10. Uluslararası Metallurji ve Malzeme Kongresi, Mayıs, İstanbul, Türkiye (2000).
11. KARASU, B., TURAN, S. ve ÇAKI, M., *The development and characterisation of zinc crystal glazes used for Amakusa-like soft porcelains*, Journal of the European Ceramic Society 20, 2225-2231 (2000).
12. KARTAL, A., *Sır ve sırlama tekniği*, Çizgi Matbaacılık, (1998).
13. MAZZACANI, P. ve BIFFI, G., *handbook for the technician of ceramics production*, Gruppo Editoriale, Sassulolo, 35-108 (1997).
14. TANIŞAN H. H. ve METE, Z., *Seramik teknolojisi ve uygulaması*, Birlik Matbaası, Söğüt, Türkiye, 156-157 (1988).
15. BUDNIKOV, P. P., *the technology of ceramics and refractories*, The Massachusetts Ins. of Technology, 109-364 (1964).
16. *Didier refractory techniques*, Didier- Werke AG, Weisboden, 18-94 (1971).
17. LEHNHAUSER, W., *Glasuren und ihre farben*, W. Knoop, Düsseldorf (1973).
18. İŞMAN, F., *Seramik teknolojisi*, Y.T.Ü.G.S.Y.O. Grafik Sanatları Bölümü, İstanbul, Türkiye (1972).