

164645

**MONOPOROZA FIRİTLERİNİN  
MALİYETLERİNİN AZALTILMASI**

Şengün Melda GÖLPEK  
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü  
Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı  
Eylül-2002

**‘Bu çalışma Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu’nca kabul edilen 010210 No’lu ve Seramik Araştırma Merkezi P2001/5 No’lu projeler kapsamında desteklenmiştir.’**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**Şengün Melda GÖLPEK'in Monoporoza Firitlerinin Maliyetlerinin Azaltılması** başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 19.09.2002 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Servet TURAN (Doç. Dr.)	
Üye	: Ferhat KARA (Doç. Dr.)	
Üye	: Bekir KARASU (Doç. Dr.)	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26.09.2002. tarih ve 33/10. sayılı kararıyla onaylanmıştır.

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

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### MONOPOROZA FİRİTLERİNİN MALİYETLERİNİN AZALTILMASI

ŞENGÜN MELDA GÖLPEK

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr.Servet TURAN

2002, 93 sayfa

Bu çalışmada, monoporoz duvar karosu sır reçetelerinde kullanılan fritlerin maliyetlerinin azaltılması ve bu fritlerin içerdiği oksitlerin, fritin ısı ve fiziksel özelliklerine etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın başlangıcında, endüstriyel bir monoporoz duvar karosu opak frit reçetesi standart olarak kabul edilmiştir. Temel alınan  $K_2O-CaO-ZnO$  üçlü sisteminde belirli bileşimlerde fritler üretilmiştir. Söz konusu fritlerin ısı mikroskobunda ısı davranışları incelenmiş, bu açıdan standart frite benzeyen ve maliyeti düşük olanlar monoporoz duvar karosu friti olarak denenmiştir. Bu denemeler sonucu elde edilen karoların \*L \*a \*b, parlaklık değerleri ve genişleme katsayıları belirlenmiştir. Elde edilen verilerden, maliyeti yüksek oksitler yerine maliyeti düşük oksitler kullanılarak, temel alınan frit özelliklerine benzer özellikte ve maliyeti düşük fritlerin üretilebileceği tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Frit, Maliyet, Isı Mikroskobu, Duvar Karosu

## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

### **DECREASING THE COST OF MONOPOROSA FRITS**

**ŞENGÜN MELDA GÖLPEK**

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

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Servet TURAN**

**2002, 93 pages**

In this study, the effect of oxides, on the physical and thermal properties of wall tile glazes was studied and ultimately reduction of frit cost was aimed. An industrial wall tile frit composition was used as a standard frits in various compositions in a ZnO-K<sub>2</sub>O-CaO phase diagram were prepared and their behaviour in a heat-stage microscope was determined. The behaviour of new frits were compared with standard frit and the frits whose behaviour matching the standard and which is also cheaper than standard were selected to be used for glazing wall tiles. \*L, \*a, \*b values of these frits were measured and it is found that a frit with a similar properties but cheaper than monoporosa frit can be produced by varying the oxide content.

**Keywords:** Frit, Cost, Heat-Stage Microscope, Wall Tile

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince hoşgörü ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Servet TURAN başta olmak üzere,

İhtiyacım olduğunda beni geri çevirmeyen tüm Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği ve Seramik Araştırma Merkezi personeline,

Bu güne kadar koşulsuz destek ve sevgileri ile daima yanımda olan aileme,

Sonsuz ilgi ve desteği ile bana moral kaynağı olan dostum, eşim Mustafa Kemal GÖLPEK'e

Tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. FİRİT VE ÜRETİM TEKNOLOJİSİ .....	2
2.1. Firit Üretimi.....	2
2.1.1. Harman Hazırlama.....	4
2.1.2. Eritme.....	5
3. FİRİT ÜRETİMİNDE KULLANILAN OKSİTLER VE ÖZELLİKLERİ.8	
3.1. Asidik ve Anfoter Özellikteki Oksitler .....	10
3.1.1. Silisyum dioksit.....	10
3.1.2. Alüminyum dioksit .....	11
3.2. Alkali Metal Oksitleri.....	12
3.2.1. Lityum Oksit .....	12
3.2.2. Sodyum Oksit ve Potasyum Oksit.....	13
3.3. Toprak Alkali Metal Oksitler.....	14
3.3.1. Kalsiyum Oksit.....	14
3.3.2. Magnezyum Oksit .....	15
3.3.3. Baryum Oksit .....	16
3.4. Diğer Metal Oksitler .....	16
3.4.1. Çinko Oksit.....	16
3.4.2. Bor Oksit .....	17
3.4.3. Zirkonyum Oksit .....	18
3.4.4. Titan Oksit .....	19
3.4.5. Kalay Oksit .....	19

## İÇİNDEKİLER (DEVAM)

### Sayfa No

3.4.6. Kurşun Oksit.....	20
<b>4. SON YILLARDA FIRIT İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR. ....</b>	<b>21</b>
<b>5. ÇALIŞMANIN AMACI.....</b>	<b>28</b>
<b>6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>29</b>
6.1. Kullanılan Hammaddeler .....	29
6.2. Çalışma Sırasında Kullanılan Cihazlar .....	29
6.3. Firit Hazırlama .....	29
<b>7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>32</b>
7.1. K <sub>2</sub> O-CaO-ZnO Sistemi İçinde Yapılan Denemeler (F Serisi).....	32
7.1.1. K <sub>2</sub> O Miktarı Seger'de 0.2 mol Sabit İçin .....	33
7.1.2. K <sub>2</sub> O Miktarı Seger'de 0.1 mol Sabit İçin .....	35
7.2. K <sub>2</sub> O-CaO-ZnO Sistemi İçinde MgO İlâvesi İle Yapılan Denemeler (F-A Serisi).....	36
7.2.1. K <sub>2</sub> O Miktarı Seger'de 0.2 mol Sabit İçin .....	37
7.2.2. K <sub>2</sub> O Miktarı Seger'de 0.1 mol Sabit İçin .....	39
7.3. K <sub>2</sub> O ve ZnO'in Etkisi .....	41
7.4. MgO ve CaO'in Etkisi .....	49
7.5. MgO-CaO-ZnO Sistemi İçinde Yapılan Denemeler .....	59
7.5.1. MgO-CaO-ZnO Sistemi İçinde Yapılan C Serisi Denemeler	60
7.5.2. MgO-CaO-ZnO Sistemi İçinde Yapılan D Serisi Denemeler	62
7.6. ZnO ve MgO'in Etkisi.....	63
7.7. SiO <sub>2</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Oranı Değiştirilerek Yapılan E Serisi Denemeler .....	68
7.8. Şeffaf Denemeler .....	71
7.9. ZrO <sub>2</sub> 'un Etkisi .....	73
<b>8. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....</b>	<b>78</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>79</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
2.1. Firit üretim akım şeması.....	3
2.2. Firit üretiminde kullanılan kuvarsın arzu edilen tane boyut dağılımı	4
2.3. Firit üretiminde kullanılan Eirich zıt yönlü karıştırıcılar.....	5
2.4. Firit üretiminde kullanılan ergitme fırınları.....	6
5.1. Çalışmanın hesaplamalarının yapıldığı Excel programı.....	23
6.1. Bu çalışmada ergitilen firitlerin Seger formülünden hareketle maliyetinin hesaplandığı 'Excel programına bir örnek .....	30
6.2. Sıcaklığın fonksiyonu olarak alan değişimine örnek bir grafik.....	31
7.1. K <sub>2</sub> O- CaO-ZnO üçlü sistemi ve yapılan F serisi denemeler.....	32
7.2. K <sub>2</sub> O miktarı Seger'de 0.2 mol sabit iken F-31, F-32, F-33, F-34 numunelerinin ve standart firitin sıcaklıkla alan değişimi.....	33
7.3. K <sub>2</sub> O miktarı Seger'de 0.2 mol sabit iken F-31, F-32, F-33, F-34 numunelerinin ve standart firitin maliyetlerinin karşılaştırılması.....	34
7.4. K <sub>2</sub> O miktarı Seger'de 0.1 mol sabit iken F-39, F-40, F-41, F-42, F-43 numunelerinin ve standart firitin sıcaklıkla alan değişimi.....	35
7.5. K <sub>2</sub> O miktarı Seger'de 0.1 mol sabit iken F-39, F-40, F-41, F-42, F-43 numunelerinin ve standart firitin maliyetlerinin karşılaştırılması.....	36
7.6. K <sub>2</sub> O- CaO-ZnO üçlü sistemi ve yapılan F-A serisi denemeler.....	37
7.7. K <sub>2</sub> O miktarı Seger'de 0.2 mol sabit iken F-31A, F-32A, F-33A, F-34A numunelerinin ve standart firitin sıcaklıkla alan değişimi.....	38
6.8. K <sub>2</sub> O miktarı Seger'de 0.2 mol sabit iken F-31A, F-32A, F-33A, F-34A numunelerinin ve standart firitin maliyetlerinin karşılaştırılması.....	39
7.9. K <sub>2</sub> O miktarı Seger'de 0.1 mol sabit iken F-39A, F-40A, F-41A, F-42A, F-43A numunelerinin ve standart firitin sıcaklıkla alan değişimi.....	40
7.10. K <sub>2</sub> O miktarı Seger'de 0.1 mol sabit iken F-39A, F-40A, F-41A, F-42A, F-43A numunelerinin ve standart firitin maliyetlerinin karşılaştırılması.....	40



## ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

	<u>Sayfa No</u>
7.11. CaO miktarının Seger'de 0.3 mol sabit olduğu bölgedeki F-31 ve F-39 firitlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	42
7.12. CaO miktarının Seger'de 0.4 mol sabit olduğu bölgedeki F-32 ve F-40 firitlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	43
7.13. CaO miktarının Seger'de 0.5 mol sabit olduğu bölgedeki F-33 ve F-41 firitlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	44
7.14. CaO miktarının Seger'de 0.6 mol sabit olduğu bölgedeki F-34 ve F-42 firitlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	45
7.15. CaO ve MgO toplam miktarının Seger'de 0.3 mol sabit olduğu bölgedeki F-31A ve F-39A firitlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	46
7.16. CaO ve MgO toplam miktarının Seger'de 0.4 mol sabit olduğu bölgedeki F-32A ve F-40A firitlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	47
7.17. CaO ve MgO toplam miktarının Seger'de 0.4 mol sabit olduğu bölgedeki F-33A ve F-41A firitlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	48
7.18. CaO ve MgO toplam miktarının Seger'de 0.5 mol sabit olduğu bölgedeki F-34A ve F-42A firitlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	49
7.19. Seger'de K <sub>2</sub> O'in 0.2 mol ve ZnO'in 0.5 mol sabit olduğu bölgedeki F-31 ve F-31A firitlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	50
7.20. Seger'de K <sub>2</sub> O'in 0.2 mol ve ZnO'in 0.4 mol sabit olduğu bölgedeki F-32 ve F-32A firitlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	51
7.21. Seger'de K <sub>2</sub> O'in 0.2 mol ve ZnO'in 0.3 mol sabit olduğu bölgedeki F-33 ve F-33A firitlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	52

## ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

### Sayfa No

7.22.	Seger'de $K_2O$ 'in 0.2 mol ve $ZnO$ 'in 0.2 mol sabit olduğu bölgedeki F-34 ve F-34A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	53
7.23.	Seger'de $K_2O$ 'in 0.1 mol ve $ZnO$ 'in 0.6 mol sabit olduğu bölgedeki F-39 ve F-39A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	54
7.24.	Seger'de $K_2O$ 'in 0.1 mol ve $ZnO$ 'in 0.5 mol sabit olduğu bölgedeki F-40 ve F-40A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	55
7.25.	Seger'de $K_2O$ 'in 0.1 mol ve $ZnO$ 'in 0.4 mol sabit olduğu bölgedeki F-41 ve F-41A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	56
7.26.	Seger'de $K_2O$ 'in 0.1 mol ve $ZnO$ 'in 0.3 mol sabit olduğu bölgedeki F-42 ve F-42A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	57
7.27.	F-34, F-42, F-43, F-34A, F-42A ve F-43A fritleri ile yapılan sıradenemeleri.....	58
7.28.	F-42, F-43, F-42A ve F-43A denemelerinin ve standart fritin renk değerlerinin karşılaştırılması.....	58
7.29.	MgO-CaO-ZnO üçlü sistemi ve bu sistemde yapılan C ve D serisi denemeler.....	59
7.30.	C serisi numunelerinin, F-42A numunesinin ve standart fritin sıcaklıkla alan değişimi.....	61
7.31.	C serisi numunelerinin, F-42A numunesinin ve standart fritin maliyetlerinin karşılaştırılması.....	61
7.32.	D serisi numunelerinin, F-43A numunesinin ve standart fritin sıcaklıkla alan değişimi.....	63
7.33.	D serisi numunelerinin, F-43A numunelerinin ve standart fritin maliyetlerinin karşılaştırılması.....	63

## ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

### Sayfa No

7.34.	Seger'de $K_2O$ 'in 0.1 mol ve $CaO$ 'in 0.1 mol sabit olduğu bölgedeki C-1 ve D-1 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	64
7.35.	Seger'de $K_2O$ 'in 0.1 mol ve $CaO$ 'in 0.2 mol sabit olduğu bölgedeki C-2 ve D-2 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	65
7.36.	Seger'de $K_2O$ 'in 0.1 mol ve $CaO$ 'in 0.4 mol sabit olduğu bölgedeki C-4 ve D-4 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	66
7.37.	Karo üzerine uygulanarak değerlendirilen D serisi fritlere ait parlaklık değerlerinin karşılaştırılması.....	67
7.38.	F-43A, D-6 ve standart firitte ait karşılaştırılmalı XRD sonuçları.....	67
7.39.	E serisi numunelerinin ve standart firitin sıcaklıkla alan değişimleri	69
7.40.	E serisi numunelerinin ve standart firitin maliyetlerinin karşılaştırılması.....	69
7.41.	E-3, E-5 ve E-6 kodlu fritlere ait renk, parlaklık değerlerinin karşılaştırılması.....	70
7.42.	E-6 ve standart firitte ait karşılaştırılmalı XRD sonuçları.....	71
7.43.	T serisi numunelerinin sıcaklıkla alan değişimi.....	72
7.44.	T-Serisi numunelerinin maliyetlerinin karşılaştırılması.....	72
7.45.	F-STD ve T-STD fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	73
7.46.	F-42 ve T-42 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	74
7.47.	F-42A ve T-42A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	75
7.48.	F-43 ve T-43 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	75
7.49.	F-43A ve T-43A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması.....	76
7.50.	T-STD, T-43 ve T-43A fritlerine ait renk değerlerinin karşılaştırılması.....	77

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
2.1. Firit bileşimine giren oksitlerin sınıflandırılması.....	8
2.2. Sırlarda ve fritlerde oksit kaynağı olarak kullanılan hammaddeler..	9
5.1. Standart frit reçetesinin Seger formülü.....	29
7.1. $K_2O$ miktarı Seger'de 0.2 mol sabit grubumdaki frit bileşimlerinin ve standart fritin Seger formülleri ve ton başına maliyetleri.....	33
7.2. $K_2O$ miktarı Seger'de 0.1 mol sabit grubumdaki frit bileşimlerinin ve standart fritin Seger formülleri ve ton başına maliyetleri.....	35
7.3. $K_2O$ miktarı Seger'de 0.2 mol sabit grubumdaki frit bileşimlerinin ve standart fritin Seger formülleri ve ton başına maliyetleri.....	38
7.4. $K_2O$ miktarı Seger'de 0.1 mol sabit grubumdaki frit bileşimlerinin ve standart fritin Seger formülleri ve ton başına maliyetleri.....	39
7.5. CaO miktarı 0.3 mol sabitken F-31 ve F-39 fritlerinin Seger formülleri.....	41
7.6. CaO miktarı 0.4 mol sabitken F-32 ve F-40 fritlerinin Seger formülleri.....	42
7.7. CaO miktarı 0.5 mol sabitken F-33 ve F-41 fritlerinin Seger formülleri.....	43
7.8. CaO miktarı 0.6 mol sabitken F-34 ve F-42 fritlerinin Seger formülleri.....	44
7.9. CaO ve MgO toplam miktarı 0.3 mol sabitken F-31A ve F-39A fritlerinin Seger formülleri.....	45
7.10. CaO ve MgO toplam miktarı 0.4 mol sabitken F-32A ve F-40A fritlerinin Seger formülleri.....	46
7.11. CaO ve MgO toplam miktarı 0.5 mol sabitken F-33A ve F-41A fritlerinin Seger formülleri.....	47
7.12. CaO ve MgO toplam miktarı 0.6 mol sabitken F-34A ve F-42A fritlerinin Seger formülleri.....	48
7.13. Seger'de $K_2O$ 0.2 mol ve ZnO 0.5 mol sabitken F-31 ve F-31A fritlerinin Seger formülleri.....	50

## ÇİZELGELER DİZİNİ (DEVAM)

### Sayfa No

7.14.	Seğer'de $K_2O$ 0.2 mol ve $ZnO$ 0.4 mol sabitken F-32 ve F-32A fritlerinin Seger formülleri.....	50
7.15.	Seğer'de $K_2O$ 0.2 mol ve $ZnO$ 0.3 mol sabitken F-33 ve F-33A fritlerinin Seger formülleri.....	51
7.16.	Seğer'de $K_2O$ 0.2 mol ve $ZnO$ 0.2 mol sabitken F-34 ve F-34A fritlerinin Seger formülleri.....	52
7.17.	Seğer'de $K_2O$ 0.1 mol ve $ZnO$ 0.6 mol sabitken F-39 ve F-39A fritlerinin Seger formülleri.....	53
7.18.	Seğer'de $K_2O$ 0.1 mol ve $ZnO$ 0.5 mol sabitken F-40 ve F-40A fritlerinin Seger formülleri.....	54
7.19.	Seğer'de $K_2O$ 0.1 mol ve $ZnO$ 0.4 mol sabitken F-41 ve F-41A fritlerinin Seger formülleri.....	55
7.20.	Seğer'de $K_2O$ 0.1 mol ve $ZnO$ 0.3 mol sabitken F-42 ve F-42A fritlerinin Seger formülleri.....	56
7.21.	MgO-CaO-ZnO üçlü sisteminde yapılan C serisi denemelerin, F-42A'nın ve standart fritin Seger formülleri ve maliyetleri.....	60
7.22.	MgO-CaO-ZnO sisteminde yapılan D serisi denemelerin F-43A'nın ve standart fritin Seger formülleri ve maliyetleri.....	62
7.23.	Seğer'de $K_2O$ 0.1 mol ve $CaO$ 0.1 mol sabitken C-1 ve D-1 fritlerinin Seger formülleri.....	64
7.24.	Seğer'de $K_2O$ 0.1 mol ve $CaO$ 0.2 mol sabitken C-2 ve D-2 fritlerinin Seger formülleri.....	65
7.25.	Seğer'de $K_2O$ 0.1 mol ve $CaO$ 0.4 mol sabitken C-4 ve D-4 fritlerinin Seger formülleri.....	65
7.26.	E Serisi denemelerin Seger formülleri ve ton başına maliyetleri.....	68
7.27.	Şeffaf denemelerin Seger formülleri ve ton başına maliyetleri.....	71
7.28.	F-STD ve T-STD fritlerinin Seger formülleri.....	73
7.29.	F-42 ve T-42 fritlerinin Seger formülleri.....	74
7.30.	F-42A ve T-42A fritlerinin Seger formülleri.....	74

## 1. GİRİŞ

Seramik inorganik bileşiklerin oluşturduğu karışımların, çeşitli yöntemlerle şekillendirildikten sonra, sırlı veya sırsız pişirilmesi sonucu elde edilen ürüne verilen isim; bu ürünlerin üretimi ile ilgilenen bilim ve teknoloji dalıdır.

Seramik ürünlerin çoğu sırlanarak kullanıma sunulmaktadır. Sırlar, seramik ürünleri kaplamak için tasarlanmış; öğütülmüş uygun bileşimli seramik hammaddelerin seramik bünye üzerinde pişirme sonucu cam yapıya benzer bir yapı oluşturabilen karışımlardır.

Seramik ürünleri sırlamanın sebepleri vardır;

- i. Genelde gözenekli ve mikro seviyede pürüzlü bir yüzeye sahip olan seramik bünyenin dış yüzeyini gözeneksiz ve düz bir sır tabakasıyla kaplayarak daha hijyenik, daha rahat temizlenebilir bir duruma getirmek,
- ii. Estetik açıdan güzel bir görünüm oluşturmak ve yüzeyin dekorlama olanaklarını artırmak,
- iii. Ürün mukavemetini ve çoğu zaman yüzey sertliğini arttırmak,
- iv. Kimyasal dış etkilere karşı dayanımı arttırmaktır. Yüzeyin kullanım koşullarına dayanıklılığı, uygun bileşimde sır reçetesi yapılarak ayarlanabilir.

Sır bileşiminde kullanılan başlıca oksitler;  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Li_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $ZnO$ ,  $B_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  ve  $PbO$  'tir. Bu oksitlerin kendine has özellikleri vardır. Bular; oluşturulan sır kompozisyonundan, bileşim ve miktarından etkilenmektedir. Böylece sır bileşiminde bu oksitlerin belirli oranlarda kullanılmasıyla arzu edilen sonuçlara ulaşılır.

Seramik bünye ile sır tabakası arasındaki bağ özelliklerini etkileyen parametreler; yüzey gerilimi, viskozite ve ergime aralığıdır. Isıl genleşme, seramik bünye ile sır uyumunu belirleyen en önemli parametredir. Bu özelliklerin belirlenip istenilen hale getirilmeleri kimyasal bileşimde yapılacak değişikliklerle sağlanabilir. Oksitlerin sahip olduğu değişik ısıl genleşme, yüzey gerilimi ve erime davranışlarından faydalanarak bu özellikler değiştirilebilir.

## 2. FIRİT VE ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

Firit, öğütülüp toz hale getirilmiş seramik hammaddelerin bir reçeteye göre tartılıp karıştırıldıktan sonra eritilmesi ve eriyiğın hızlı bir şekilde soğutulması neticesinde ortaya çıkan cam yapılı ara üründür. Firitler; sır bileşeni olarak, özel bağlayıcı eleman şeklinde aşındırıcılarda, dekorasyon v.b. ikincil pişirim sürecinde eritici olarak, elektronik esaslı parçaların kaplanmasında kullanılmaktadır.

Yer ve duvar karoları 1200 °C'nin altında pişirilmektedir. Bu sıcaklıklara uygun sırn elde edilmesi için hem erime sıcaklıkları düşük hem de eriticilik özellikleri yüksek hammaddeler kullanılmalıdır. Dolayısıyla bileşimde mutlaka bor ve/veya kurşun bileşiklerinin bulunması kaçınılmazdır. Ancak bu hammaddeler ham olarak kullanılmaları halinde bir takım sorunlar ortaya çıkardıkları için firitleştirilmek zorundadırlar.

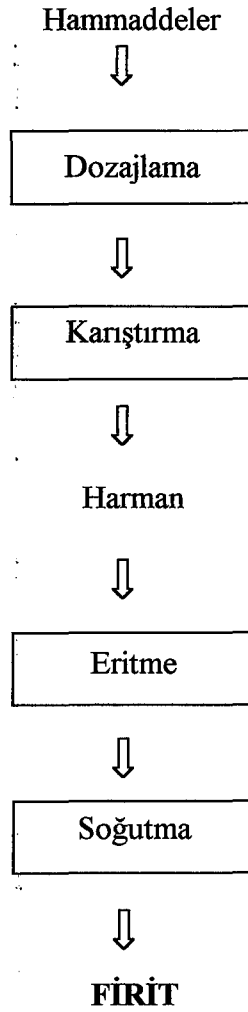
Kurşun bileşikleri toksik özellik gösterirler. Silikatlar ile eritilerek bağlanmaları sonucunda çözünmez hale gelirler. Bunun için kurşun bileşikleri firitleştirilerek sır bileşimine alınmaktadır. Ama yine de gıda maddeleri ile etkileşecek ürünlerin sınırlarında kullanılmamaktadırlar.

Bor bileşiklerinin hepsi yüksek oranda kristal suyu içerirler. Sır yapımında temizlik bakımından en uygun olan borik asit ve boraks ayrıca suda çözünme özelliğine de sahiptirler. Yurdumuzda da cevher olarak üretilen kolemanit ve üleksit sırda ham olarak kullanılmaları durumunda akışkanlığı kötüleştirir ve içerdikleri kristal suyunun pişirime esnasında ani uzaklaşması tabaka bozulmaları ve çatlamalara neden olmaktadır. Dolayısıyla bu hammaddeler de düzgün bir sır tabakası elde etmek için firitleştirilmektedir (Taylor ve Bull 1986 ve Kartal 1998).

### 2.1. Firit Üretimi

Seramik işletmeleri büyük miktarlarda tükettikleri fritleri kendileri üretmektedirler. Küçük miktarlarda tükettikleri özel fritleri ise firit üreticilerinden satın alırlar. Üretimde kullanılan hammaddeler işlenmiş olarak direkt reçetede kullanılabilir şekilde piyasadan sağlanır ve firit üretimi sırasında Şekil 2.1'deki üretim akım şeması kullanılır.

Öğütülmüş olarak alınan hammaddeler reçeteye göre tartılarak dozajlanır. Daha sonra uygun karıştırıcılarda homojen olarak karıştırılarak harman elde edilir. Karıştırma işlemi için Eirich karıştırıcılar kullanılabilir. Hazırlanan harman eritmek üzere döner veya sürekli fırınlara yüklenir. Erime yeterince gerçekleştikten sonra eriyik suda veya suyla soğutulan iki silindir arasında soğutulur. Tüm bu işlemler sonrası elde edilen ara ürün firit esaslı sır yapımında kullanılmak üzere nakledilir (Kartal 1998).



Şekil 2.1. Firit üretim akım şeması

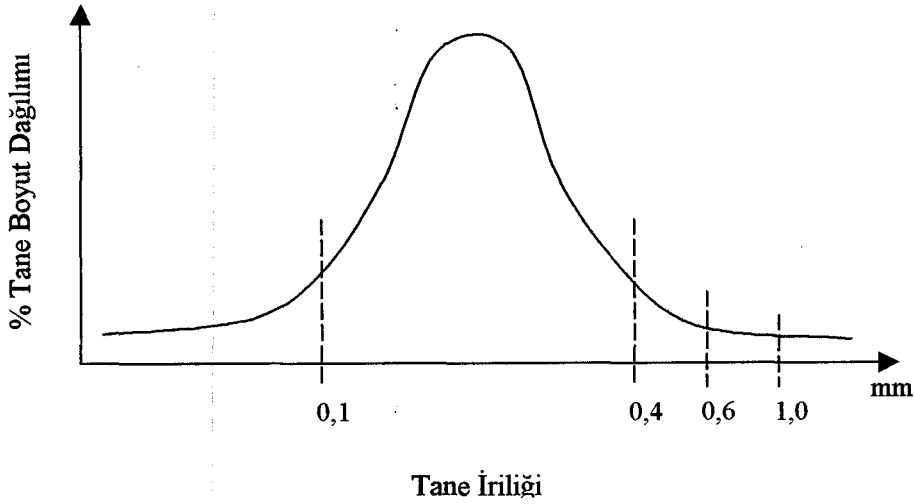


### 2.1.1. Harman Hazırlama

Harmanın homojenleştirme işlemi, elde edilecek fritin homojenliğini de etkilediği için itinalı bir şekilde yapılmalıdır. Bunun için hammaddelerin özellikleri (kimyasal, fiziksel ve kristalografik) ve iyi bir karıştırma derecesinin yanı sıra hammadde tane büyüklüğü, dağılımı ve nemi de harmanın homojenleştirilmesinde önemli derecede rol oynamaktadır.

Bileşenlerin tane büyüklükleri fazla farklı olmamalıdır. Hammaddelerin istenilen sınırların dışına taşma miktarı ya hammaddelerde önemli kayıplara, süreç zorluklarına veya son üründe önemli hatalara neden olabilir. İnce taneler (<100  $\mu\text{m}$ ) toz oluşumunu artırır ve dolayısıyla hem teknik hem de çalışma ortamı açısından sorunlara yol açar.

Örnek olarak frit üretiminde kullanılan kuvarsın tane boyut dağılımı Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Frit üretiminde kullanılan kuvarsın arzu edilen tane boyut dağılımı (Özaslan, 1993)

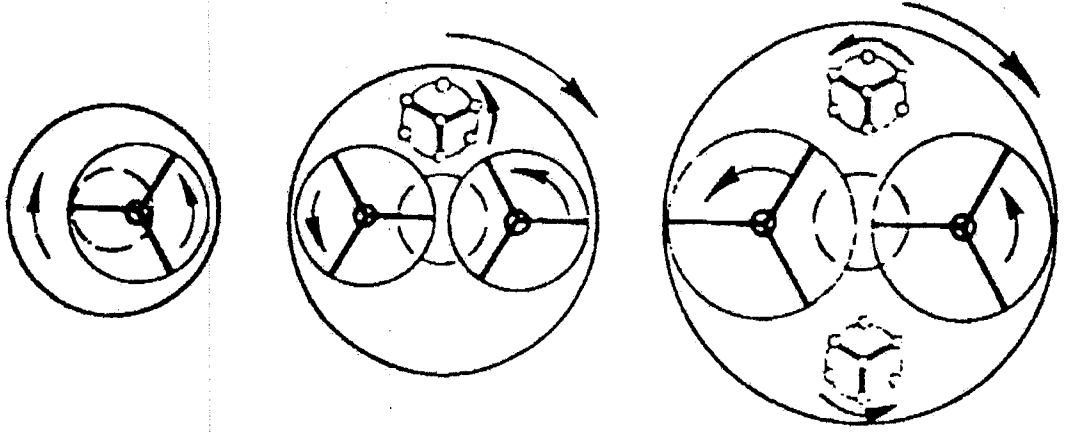
Kuvarsın tane boyut dağılımında,

- < 0.1 mm ..... Tozuma, homojensizlik ve hammadde kaybına neden olur.
- 0.1-0.4 mm ..... Eritme için en uygun tane iriliğidir.
- 0.4-0.6 mm ..... Ayrışma ve homojensizliğe neden olur.
- > 1.0 mm ..... Şiddetli ayrışma ve harman taşlarına yol açar.

% 3-4 dolaylarındaki nem hem hem tozuma oluşumunu azaltır hem karıştırmayı kolaylaştırır hem de harmanın erime davranışlarını olumlu yönde etkiler.

Karıştırma işlemi kesikli çalışan mekanik karıştırıcılarda yapılır. Hammadde karışımı kazan şeklindeki haznenin içine doldurulur. Kazanın üst tarafında bulunan tahrik sistemi vasıtasıyla hareket ettirilen ve tabana paralel pervaneler içeren aks ile karıştırma işlemi gerçekleşir. Taneler üç yöne ve birbirlerine doğru hareket ettirilir. Eirich zıt yönlü karıştırıcılar, kullanılan en etkili makinelerdendir. Bu cihazlar Şekil 2.3’de görüldüğü gibi bir veya birden fazla karıştırma düzeneği içerir.

Karıştırıcılarda dönme hızları uygun seçilmediği takdirde hatalar oluşur. Hızlı döndürme ayrışmalara, yavaş döndürme ise verimsiz bir karıştırmaya neden olabilir (Taylor ve Bull 1986).

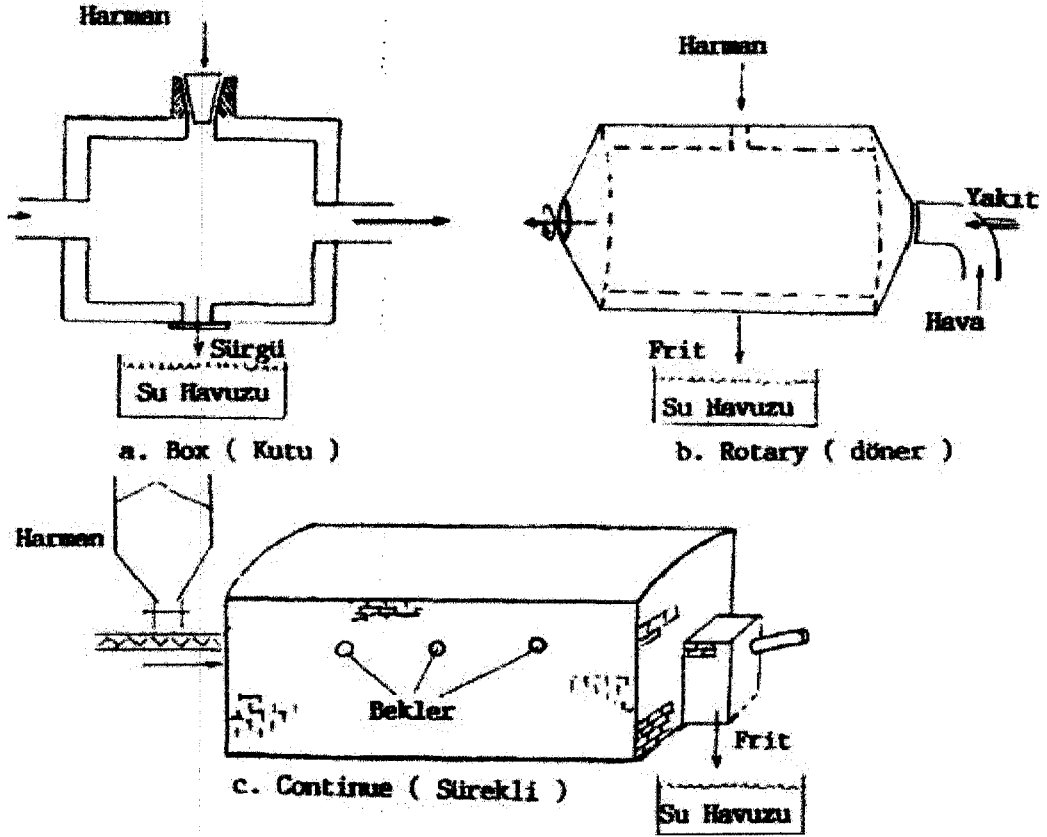


Şekil 2.3. Firit üretiminde kullanılan Eirich zıt yönlü karıştırıcılar (Kartal,1998)

### 2.1.2. Eritme

Firit eritme işlemlerinde kutu, döner ve sürekli fırınlar en çok kullanılan fırın tipleridir (Şekil 2.4). Kutu ve döner fırınlara hazırlanan harman doldurulur, eritme işlemi tamamlandıktan sonra eriyik boşaltılır ve bir sonraki eritme işlemi için fırın tekrar doldurulur. Az miktarda ve değişik bileşimlerde firit üretimi için uygundur (Kartal 1998).

Sürekli çalışan tiplerde bir taraftan sürekli besleme yapılırken diğer taraftan sürekli frit alınır. Bu fırınlarda büyük miktarda frit üretimi ekonomik olarak yapılabilmektedir.



Şekil 2.4. Frit üretiminde kullanılan ertitme fırınları (Kartal, 1998)

Kutu fırınlar refrakter bir hazneden ve brülör sisteminden oluşur. Hazne üst tarafta dolun ve alt tarafta boşaltım ağzına sahiptir. Çalışma esnasında alttaki sürgüyle ve üstteki kapakla kapatılır. Bir taraftan ateşleme yapılırken diğer taraftan atık gazlar bacaya verilir.

Döner fırınlar uç kısımları konik, gövde kısmı silindirik şeklinde dış yüzeyi çelik mantıyla iç yüzeyi refrakter masse ile kaplı bir hazneden oluşur. Silindirin orta kısmında dolun ve boşaltmanın yapıldığı bir delik bulunur. Fırın bu delik üst tarafta olacak şekilde durdurulur dolun yapılır ve daha sonra delik refrakter masseye veya kaliteli plastik kaolinle kapatılır. Fırının bir ucundan ateşleme

yapılır diğer ucundan atık gazlar bacaya verilir. Ateşleme yapıldıktan bir süre sonra fırın önce kesikli sonra düzenli şekilde döndürölür. Erime işleml tamamlanmasıyla kapak kısmı alt tarafa gelecek şekilde fırın durdurulur. Kapak kırılıp kenara alındıktan sonra boşaltma işleml genelde soğuk suyun içine yapılır. Bileşimin tam eriyip erimeğiği atık gazların çıktığı uç kısımdan bir metal çubuk yardımıyla çekilen cam telinde düğüm bulunup bulunmadığı kontrol edilerek tespit edilir. Telde düğüm varsa erime tam gerçekleşmemiş demektir. Fırın içindeki sıcaklık pirometrelerle takip edilir.

Sürekli fırınlar akışı çıkış ağzına doğru sağlayacak şekilde eğimli bir tabana sahip tünel şeklindeki bir hazneden oluşur. Bir uçtan harman sürekli içeri beslenir ve diğer uçtan sürekli bir şekilde çıkan eriyik suyun içine verilir veya suyla soğutulan iki silindir arasından geçirilerek soğutulur. Ateşleme yan taraftan yapılır, atık gazlar çıkış ağzına yakın bir yerde üstten fırını terk eder. Yüksek bir sıcaklığa sahip bu gazlar çoğu fırın sistemlerinde özellikle cam üretiminde atmosfere verilmeden önce soğutma kamaralarına (Rejeneratör veya Reküperatör) gönderilir. Uygun refrakterlerden mümkün olduğu kadar geniş bir yüzey oluşacak şekilde yapılmış olan bu kamaralarda (Rejeneratörler) atık gazdaki ısı refraktere geçer. Daha sonra atık gaz başka bir kamaraya gönderilir ve ısınan kamaraya ısıtmak ve sonrasında yakmada kullanılmak üzere temiz hava gönderilir.

Fırınların içi firit eriyiklerinin ve atık gazların korozyon etkisine ve mekanik aşınmaya karşı dayanabilen refrakterlerle kaplıdır. Kullanılan refrakterlerin firit bileşimini rahatsız edici bir şekilde etkilenmemeleri gerekir. Döner fırınlar yüksek oranda (> % 90) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren bir harçla kaplanır. Fırın sıradan elemanlarla rahatlıkla yenilenebilir. Sürekli çalışan fırınlarda ise konuma göre uygun tipte refrakter kullanılır. Yani burada farklı bölgelerde farklı etkiler söz konusudur. Alt kısımda eriyiğin; üst kısımda buharlaşan oksitleri de içeren gazın; giriş kısmında tozun, buharın ve sürekli değişen sıcaklığın; çıkış kısmında aşınma; brölörlerin etrafında yüksek sıcaklık, ısıl şok, toz ve buhar etkisi görülür. Firit fırınında kullanılan başlıca refrakterler; korund, korund-zirkon, müllit, silika, zirkon silikat, silimanit ve şamot'bazlıdır (Taylor ve Bull 1986 ve Kartal 1998).

### 3. FİRİT ÜRETİMİNDE KULLANILAN OKSİTLER VE ÖZELLİKLERİ

Firit ve sır bileşiminde kullanılan oksitleri üç grupta incelemek mümkündür (Kartal 1998 ve Karasu ve Ay 2000).

- i. Kafes gevşetenler
- ii. Kafes oluşturanlar
- iii. Anfoter özellik gösteren oksitler

Sır bünyesinde camlaştırıcı ana mineral olarak silis kullanılır. Bunun yanı sıra başlıca birçok oksit kullanılmaktadır. Bunun nedeni;

1.  $\text{SiO}_2$  çok yüksek sıcaklıkta erir ( $\approx 1720$  °C).
2. Isısal genleşme katsayısı çok düşüktür. Yani ani ısı değişimlerine karşı dayanıklıdır. Bununla uyum içindeki masseyi oluşturmak zordur.
3. Kimyasal ve mekanik özellikler göz önünde tutulmalıdır. Her oksidin sıra ayrı bir etkisi vardır. Bir oksit sıranın bir özelliğini iyileştirirken diğerini kötüleştirebilir.

Çizelge 2.1. Firit bileşimine giren oksitlerin sınıflandırılması

KAFES GEVŞETEN	ANFOTER	KAFES OLUŞTURAN
$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
$\text{K}_2\text{O}$		$\text{B}_2\text{O}_3$
$\text{CaO}$		$\text{ZrO}_2$
$\text{MgO}$		$\text{TiO}_2$
$\text{SrO}$		$\text{SnO}_2$
$\text{BaO}$		
$\text{ZnO}$		
$\text{PbO}$		

Kafes gevşetenler grubundaki oksitler eritici özelliklerinden dolayı düşük sıcaklıkta erir ve diğerlerini de eritir. Bir ve iki değerlikli oksitler bu gruptadır ve bazik karakterlidirler.

Kafes oluşturan grubundaki oksitler dört ve beş değerliklidir. Yüksek sıcaklıkta erirler. Teknik ve mekanik özellikleri genelde iyidir. Asidik karakterlidirler.

Bu oksitleri diğer bir şekilde şöyle sıralayabiliriz ( Sacmi 1990).

- Camlaştırıcı olarak : Bor bileşikleri, SiO<sub>2</sub>
- Ergitici olarak : Alkali metal oksitleri (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O), PbO ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Kararlılık sağlayıcı olarak : Toprak alkali metal oksitleri (CaO, BaO, MgO), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, ZnO
- Opaklaştırıcı olarak : Zirkonyum silikat, zirkonyum oksit, kalay oksit, titan oksit
- Kristallendirici olarak : Çinko oksit, toprak alkali metal oksitleri, titan oksit.

Sırlarda ve fritlerde oksit kaynağı olarak kullanılan bazı hammaddeler izelge 2.2’de verilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Sırlarda ve fritlerde oksit kaynağı olarak kullanılan bazı hammaddeler (Kartal 1998)

Hammaddeler	Hammaddeyi oluşturan ana mineraller	Molekül Ağırlığı (gr/mol)
Çinko Oksit	ZnO	81.4
Alümina	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101.9
Kuvars	SiO <sub>2</sub>	60
Borik asit	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	123.7
Zirkon	SiO <sub>2</sub> .ZrO <sub>2</sub>	183.3
Kalsit	CaCO <sub>3</sub>	100
Manyezit	MgCO <sub>3</sub>	84.3
Dolomit	CaCO <sub>3</sub> .MgCO <sub>3</sub>	183.4

### 3.1. Asidik ve Anfoter Özellikteki Oksitler

#### 3.1.1. Silisyum dioksit (SiO<sub>2</sub>)

Molekül ağırlığı 60.1 gr olan SiO<sub>2</sub> sır bileşimine; kuvars kumu, feldispatik kum, feldispat ve kaolin hammaddelerinden girer. Ekonomik olması nedeniyle kullanılan kuvarsın % 95 'in üzerinde SiO<sub>2</sub> içermesi; tane boyutunun 100 µm 'nin altında olması istenir. Bu kuvarlar demir ve titan içermemelidir; aksi takdirde sarı renklenme meydana gelir.

Silika bütün sırlarda ve fritlerde kullanılan, cam kompozisyonunun temel hammaddesidir. Ergiticilerin etkisiyle, çok geniş bir sıcaklık aralığında camlaşabilme yeteneğine sahiptir. Saf kuvars % 46.7 Si, % 53 oksijenden oluşmaktadır. Sertliği 7, yoğunluğu 2.65 g/cm<sup>3</sup> 'tür. Erime noktası 1720 °C 'dir.

SiO<sub>2</sub> 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. Düşük sıcaklık sırlarında silisin eritici oksitlere oranı 2:1 (mol), yüksek sıcaklık sırlarında ise 10:1 (mol) olmalıdır.

SiO<sub>2</sub> düşük olan genişleme katsayısından faydalanılarak, sırlarda ortaya çıkan sır çatlaklarının giderilmesinde de kullanılır. Bu önlem alınırken kuvarsın sır içine en ince şekli ile katılması gerektiği de göz önünde tutulmalıdır.

Sır ve frit bileşiminde bulunan diğer oksitlerin miktarlarına bağlı olmakla beraber, silisin yüksek oranda kullanımı sırda matlığa neden olurken, az miktarda kullanımı da kaynamaya yol açar.

Sırların ve fritlerin itme mukavemeti SiO<sub>2</sub> ilavesi ile yükseltilir. Kurşun sırlarında kurşun çözünürlüğü, artan SiO<sub>2</sub> miktarı ile azaltılır. Sırların asit özelliği de SiO<sub>2</sub> miktarından etkilenir. SiO<sub>2</sub> oranına bağlı olarak değişik sır etkenleri ve sır renkleri meydana gelebilir.

Sır ve frit içinde silika miktarının artması :

- Ergime sıcaklığını yükseltir,
- Akışkanlığı azaltır,
- Isıl genişleme katsayısını düşürür,
- Sertliği ve dayanımı artırır.

Bu etkilerin şiddeti, bileşimdeki diğer elemanların örneğin CaO, MgO, ZrO<sub>2</sub> vb. miktarına bağlıdır (Taylor ve Bull 1986, Sacmi 1990, Bozdoğan 1993 ve Eppler 1998).

### 3.1.2. Alüminyum oksit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Molekül ağırlığı 101.94 olan alümina, sırlarda kullanılan temel oksitlerdendir. Doğada bulunan kaolin, nefelinli siyenit, feldispat cevherleri alümina içerir. Alümina esasen yüksek bir refrakterdir ve 2050 °C 'lik ergime sıcaklığı vardır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eritkenlere (örneğin PbO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O) ilave edildiğinde önce karışımın ergime sıcaklığında azalma görülür, daha sonra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi devam ederse ergime sıcaklığı tekrar artar. Saf alümina kullanılacağında alümina oranının %99.5 olması istenir.

Alümina hem asidik, hem de bazik özelliği nedeniyle silika ve bazik oksitlerle reaksiyona girebilir. Sır ve frit bileşimi içindeki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve silika oranları oldukça önemlidir. Tridimit oluşumunu engellemek için bileşim içindeki SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 10:1 dengesi korunmalıdır. Alüminanın silise oranı 1:10 olursa saydam sır, 1:2 olursa bazik bir mat sır elde edilir.

Alümina sırlara ilave edildiği zaman genelde erime sıcaklığını yükseltir. En önemli faktör alüminanın ergime aralığını şiddetli büyütmesidir. Bu özellik sır ve frit konusunda çok önemlidir. Viskozite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile yüksek sıcaklıkta çok etkin bir şekilde artar. Böylece silika ile doğru bir oranda karıştırılırsa (R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile de) kristalizasyon (bor tülü) engellenir. Buna karşın kristal sır üretilmek istenirse Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı mümkün olduğu kadar az tutulmalıdır. Sır ve frit kompozisyonu içinde ne kadar az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mevcut ise, kristal sırn gelişmesi de o kadar elverişli olur.

Sırda kullanılacak alümina miktarı tane boyutuna bağlıdır. Tane boyutu küçüldükçe sıra ve frite katılacak alümina miktarı azalır.

Alümina sırların ve fritlerin,

- Erime sıcaklığında viskozitesini arttırır,
- Refrakterliğini arttırır,
- Erime aralığını genişletir,
- Belli miktarlara kadar kristallenme eğilimini azaltır,



- Genleşme katsayısını düşürür,
- Mukavemetini artırır,
- Asit ve bazlara karşı dayanımını artırır,
- Opaklığını artırır (Taylor ve Bull 1986, Sacmi 1990, Bozdoğan 1993 ve Eppler 1998).

### 3.2. Alkali Metal Oksitleri

Alkali metal oksitleri lityum, sodyum ve potasyum; doğada suda çözünmez kaya formunda veya suda çözünebilen tuzlar halinde bulunmaktadır. Genel olarak sının ergime noktasını düşürüp, oluşum sıcaklığında akıcılığını arttırmalar.

#### 3.2.1. Lityum Oksit ( $\text{Li}_2\text{O}$ )

Molekül ağırlığı 38.9 olan  $\text{Li}_2\text{O}$ , alkali grubuna dahil olup, alkalilerin aynı özelliklerine sahiptir. Ama karbonatı, floriti ve fosfatları çok az suda çözüdüğünden ham sırlarda kullanılabilirler.  $\text{Li}_2\text{O}$  alkali metaller içinde akışkanlaştırma özelliği en iyi olan oksittir. Lityum oksit içeren hammaddeler spodümen ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ), petalit ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ), ve lityum karbonattır ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Lityum bileşikleri sodyum, potasyum, rubidyum, sezyum gibi maddeler de içerirler. Erime noktası  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  olmasına karşın sırlarda çok kuvvetli bir ergitici olarak etkisini gösterir.

$\text{Li}_2\text{O}$  genleşme katsayısını beklendiğinden daha değişik etkilemektedir. Esasen  $\text{Li}_2\text{O}$ 'in genleşme katsayısını yükseltmesi gerekir, ama küçük moleküler ağırlığından dolayı eşit kalan mol miktarında  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  yerine geçtiğinde, alkalilerin ağırlık olarak toplam miktarı azalır. Bunun dışında  $\text{Li}_2\text{O}$  ihtiva eden sırlar  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  sırlarına karşın biraz daha fazla  $\text{SiO}_2$  çözerler. Böylece bir  $\text{Li}_2\text{O}$  sınının genleşme katsayısını ona uygun olan  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  sırlarına nazaran daha düşüktür. Lityum ilaveli sırların parlaklık değerlerinde lityum içermeyen sırlara göre artış görülür.

Lityumlu sırların asitlere karşı direnci yüksektir. Renk veren oksitlerin etkilerini artırır. Lityum iyonlarının difüzyon katsayısının yüksek olmasıyla sırda homojenliğe yardım ettiği bilinmektedir. Diğer alkalilere oranla lityum oksit

genleşme katsayısının düşüklüğü ve erimeye karşı önemli etkisinden dolayı tercih edilmektedir. Fakat fiyatlarının yüksek olması kullanımını zorlaştırmaktadır.

Lityum oksit sırn mekanik dayanımını artırır, az miktarda ilavesinde bile ergimeyi kolaylaştırır, viskoziteyi düşürür. Sırlara yüksek oranda katılırsa kristalleşme sağlar. Isıl şoka ve kimyasallara karşı dayanıklı, pürüzsüz yüzeyli sırlar oluşturur. Diğer önemli bir özelliği ise  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  yüzey gerilimini düşürürken  $\text{Li}_2\text{O}$  yüzey gerilimini artırır.

Sır bünyesinde bulunan  $\text{PbO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  yerine  $\text{Li}_2\text{O}$  kullanıldığında sırn yüzey sertliği artar. Sırn yumuşama sıcaklığı  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  yerine  $\text{Li}_2\text{O}$  kullanıldığında düşer (Taylor ve Bull 1986, Sacmi 1990, Bozdoğan 1993 ve Eppler 1998).

### 3.2.2. Sodyum Oksit ve Potasyum Oksit ( $\text{Na}_2\text{O}$ ve $\text{K}_2\text{O}$ )

Alkali oksitler grubundan olan  $\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  'ın molekül ağırlıkları sırasıyla 62 ve 94.2 'dir. Sır bileşimine nitratlar, kloritler, karbonatlar ve feldispatlar ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ -ortoklaz,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ -albit) olarak katılır.

$\text{Na}_2\text{O}$  ve  $\text{K}_2\text{O}$  bazik oksitlerdendir. Sırlarda eritici olarak büyük rol oynarlar. Kurşun okside göre bazı avantajları vardır. Zehirsiz ve ucuz oluşları nedeniyle çok caziptirler. Yalnız fazla miktarlarda kullanıldıkları zaman hatalar meydana gelir. Bu yüzden kullanımları sadece sınırlı bir ölçüde mümkündür. Zehirsiz, renksiz ve ucuz olma avantajlarına karşın çok yüksek genleşme katsayılarından dolayı kullanıldıkları sırlar çatlak oluşumuna her zaman meyillidirler.  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  'e göre daha tehlikelidir. Sırların bileşiminde en önemli olan ölçü bünyeyi iyi kaplaması ve bünyeye uyumlu olmasıdır. Bu özelliklerin sağlanması için bünye ve sırn fiziksel özelliklerinin, öncelikle ısıl genleşmesinin birbiri ile uyum içinde olması gerekmektedir.

Alkaliler, sırlarda ve fritlerde eriyiğin viskozitesini düşürür. Viskozitesi düşük olan sırlar daha kolay erirler ancak eğimli alanlarda akmaya ve aşağı kenarlarda budak oluşturmaya sebep olurlar. Bazı durumlarda sırn akmasıyla ürün alt tabakaya (pişirme yardımcısı) yapışır. Potasyum oksit içeren sırlar sodyum oksit içeren sırlara göre daha yüksek sıcaklıklarda erir.

Tüm  $K_2O$  ve  $Na_2O$  tuzları suda çözüldüğünden, ne soda ( $Na_2CO_3$ ) ne potas ( $K_2CO_3$ ) ne de potasyum ve sodyum güherçile direk olarak sır içine katılabilir. Cam suyu kullanımında (sodyum silikat ve potasyum silikat) dahi çok itina gösterilmelidir. Çünkü su ile kolay parçalanırlar. Bu yüzden bu hammaddeler frit halinde kullanılabilir. Böylece suda çözünmez hale getirilmiş olurlar. Bu bileşiklerin yerine feldispatlar kullanılabilir.

Potasyum oksidin sıra ve frite kazandırdığı özellikler:

- Parlaklık verir.
- Viskoziteyi artırır.
- Çizilmeye karşı dayanımı artırır.
- Genleşme katsayısını düşürür.

Sodyum oksidin sıra ve frite kazandırdığı özellikler:

- Ergime noktasını düşürür.
- Isıl genleşme katsayısını yükseltir (Taylor ve Bull 1986, Sacmi 1990, Bozdoğan 1993 ve Eppler 1998).

### 3.3. Toprak Alkali Metal Oksitleri

Toprak alkali metal oksitleri alkali silikat camının kimyasal dayanımını iyileştirir. Sertliğini artırır ve ısıl genleşme katsayısını düşürür.

#### 3.3.1. Kalsiyum oksit ( $CaO$ )

Molekül ağırlığı 56.1 olan  $CaO$ , sırlarda kullanılan temel oksitlerden biridir. Sırlara ve fritelere  $CaO$  katmak için genellikle kalsit ( $CaCO_3$ )'ten faydalanılır. Kireç taşı ve tebeşir gibi kayalar da bu oksidi içerirler. Bunların yanı sıra bileşime  $CaO$  katmak için kalsiyum borat, dolomit, kalsiyum florür (zehirlidir), kemik külü [ $Ca_3(PO_4)_2$ ] ve vollastonit kullanılabilir.

$CaO$ 'in en belirgin özelliği  $CaO$  içeren bünyelerin üzerindeki sırla kolayca reaksiyona girerek, sır içindeki silis aracılığıyla ara tabaka oluşturmasıdır. Daha ergime başlamadan önce bünyenin  $SiO_2$ 'i ile bir reaksiyon meydana gelir. Eğer sır eriyik halde ise bünyenin yüzeyinde bulunan kireç de sır tarafından çözülür. Reaksiyon anında bünye ile sır arasında bir ara tabaka oluşur ve her ikisi beraber iç içe büyür.

Sır içindeki  $\text{SiO}_2$  ile bünyedeki  $\text{CaO}$  arasındaki bu ara tabaka, sır ve bünye arasındaki düşük gerilim farklarını dengeler. Gerilim farkları çoğunlukla bünye ile sırnın farklı genleşme katsayıları nedeniyle ortaya çıkar ve sır çatlaklarına sebebiyet verir. Ara tabakanın oluşumu ile sır çatlakları da önenebilir; en azından azaltılır.

$\text{CaO}$ , firit üretimi esnasında diğer oksitlerle birleşerek cam oluşumuna yardımcı olur. Özellikle  $\text{B}_2\text{O}_3$  ile birleşmesi sonucu sert firitler meydana gelir. Bunun dışında  $\text{B}_2\text{O}_3$  'in firitlerde oluşturduğu örtücülüğü de (bor tülü) arttırıcı rol oynar.

$\text{CaO}$ ,  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  üzerinde çok iyi bir eritkendir. Düşük sıcaklıklarda küçük miktarlarda ergimeyi kolaylaştırır. Bileşimde fazla  $\text{CaO}$  kullanıldığında sırnın ve firitin, refrakterliği ve kristallenme eğilimi artar. Bu, özellikle mat sır yapımında kullanılan bir metottür.

$\text{CaO}$  'in firitte ve sıra kazandırdığı özellikler şunlardır:

- Mekanik sertliği arttırır, aşınmaya karşı direnç sağlar.
- Asidik, zayıf asidik ve inorganik asitlere karşı direnci arttırır.
- Alkalilere oranla çekme dayanımını arttırırken, ısıl genleşme katsayısını da düşürür.
- Diğer toprak alkalilerine göre en önemli farkı, ışık kırınımını arttırmadığı için parlaklık üzerinde fazla etkili olmamasıdır (Taylor ve Bull 1986, Sacmi 1990, Bozdoğan 1993 ve Eppler 1998).

### 3.3.2. Magnezyum Oksit ( $\text{MgO}$ )

Molekül ağırlığı 40.3 olan  $\text{MgO}$  sır bileşimine magnezit, dolomit ve talktan girer. Özellikle sırlarda ve firitlerde  $\text{CaO}$  ile kullanılan  $\text{MgO}$  'in  $\text{CaO}$  gibi yüksek sıcaklıklarda eritkenliği fazladır.  $1170\text{ }^\circ\text{C}$  'den sonra akışkanlaştırma özelliği gösterir. Bu sıcaklıkların altında opaklaştırıcı etkisi vardır. Ergimesinin zorluğu nedeniyle firit bileşiminde dolomit ve talk tercih edilmektedir. Sırla bünye arasındaki tabakanın oluşumunu arttırıcı etkisi de mevcuttur.

Düşük sıcaklıklarda refrakter gibi davranan  $\text{MgO}$ , yüksek sıcaklıklarda güçlü bir eriticidir. Buna bağlı olarak akışkanlığı da önemli derecede arttırır.  $\text{MgO}$  'in bileşimdeki oranı arttıkça firitli sırnın pişme sıcaklığı da artar.

MgO sıra ve firitte az miktarda katıldığında parlaklaştırıcı etki yapar. Katkı oranı arttıkça sır giderek matlaşır. Düşük genleşme katsayısı nedeniyle sır çatlağını önlemede yardımcı olur. MgO 'in büyük bir yüzey gerilimine sahip olması ile artistik toplanmalı sır elde edilir.

MgO sıranın ve firitin mekanik mukavemetini ve elastikliğini de arttırıcı rol oynar (Taylor ve Bull 1986, Sacmi 1990, Bozdoğan 1993 ve Eppler 1998).

### **3.3.3. Baryum Oksit (BaO)**

Molekül ağırlığı 153.4 olan BaO toprak alkali metal oksitleri grubundandır. Diğer toprak alkali metal oksitlere göre daha kuvvetli bir eritkendir. Beyaz renktedir. Bünyeye baryum karbonat, baryum nitrat, baryum sülfat, baryum karbür olarak da katılabilir. Ancak baryum sülfat hariç diğer baryum bileşikleri zehirlidir. Baryum karbonat baryum sülfattan sentetik olarak elde edilir.

Baryum oksit ile sıranın yoğunluğu artar ve sıra beyazlık sağlar. Korozif etkisi nedeniyle firit fırınlarının refrakter tuğlalarını aşındırabilir. Yüksek oranda kullanıldığında sıranın sertliğini artırır ve kristallenmeye yol açar. Sırı ve firiti sertleştirmesine karşılık kimyasal dayanımı azaltır. Yüksek oranda kullanıldığında sır matlaştırır. Uygun koşullar sağlandığında kuvvetli bir ergiticidir.

Baryumlu firitler kalsiyumlu firitlere göre daha akıcıdır, viskoziteleri düşüktür. Aynı pişirim sıcaklığında BaO içeren sırlar kurşunlu firitler gibi davranarak ışık kırınımını artırır (Sacmi 1990, Eppler 1998, Taylor ve Bull 1986 ve Bozdoğan 1993).

## **3.4. Diğer Metal Oksitler**

### **3.4.1. Çinko Oksit (ZnO)**

Molekül ağırlığı 81.4, ergime sıcaklığı 1800 °C olan çinko oksit beyaz renklidir. Alkalilerle birlikte kullanıldığında daha fazla eriyebilir. En önemli cevheri çinko sülfittir. Çinko sülfitin oksitlenmesiyle ZnO elde edilir. Ticari ölçekte bakır, demir, sülfat, kurşun ve kadmiyum içeriklerine göre çeşitli saflıklarda çinko oksit bulunmaktadır.

Sır bileşimindeki etkisi az veya çok oranlara göre değişik özellikler verir. Bileşimde az miktarda bulunduğu takdirde özellikle mavi ve yeşil renklerin gelişimini

sağlar. Beyazlığı arttırır. Ayrıca PbO ve BaO gibi parlaklık verir. Fazla miktarda bulunduğu matlaşmaya sebep olur. Öte yandan sır ve firit bünyesine girme oranları iyi hesaplanmalıdır. ZnO anfoteriktir. Çevresine göre ya bazik ya da asidik olarak davranır. Bu nedenle ZnO, bir sırda veya fritte iki ayrı işlev görür. Normal sırlarda % 16 'dan fazla ZnO kullanılmamalıdır. Ortalaması % 10 'dur. ZnO'nin kullanımıyla yüksek sıcaklık sırlarının pişirme aralığı da uzayacaktır.

1100 °C 'nin üstünde akışkanlaştırıcı etkisi yüksektir. Bileşimde diğer ergitici oksitler de yer alıyorsa bu etki daha da kuvvetlenir.

Bileşimde çok fazla miktarda bulunduğu, sırnın soğuma evresinde ( $Zn_2SiO_4$ ) çinko silikat villemite kristalleri oluşur. Bunlar oluşurken, sır bünyesindeki pigment veya renk verici oksitleri bünyesinde toplayarak, yüzeye dekoratif özellik verir.

ZnO 'nun bir özelliği de borlu sırlarda CaO gibi bor tülü oluşumunu hızlandırmasıdır.

ZnO 'in firitte ve sırda kazandırdığı özellikler şunlardır:

- Sırnın esnekliğini arttırır.
- Sahip olduğu düşük genleşme katsayısı nedeniyle sırlarda çatlağı önleyici rol oynar.
- Aşınmaya karşı direnci arttırır.
- Sırnın serliğini arttırır (Taylor ve Bull 1986, Sacmi 1990, Bozdoğan 1993 ve Eppler 1998).

### 3.4.2. Bor Oksit ( $B_2O_3$ )

Bor oksit, düşük sıcaklıkta eriyebilen ve bileşimdeki diğer oksitleri de etkileyerek eritebilen bir oksittir. Kolemanit ( $2CaO.3B_2O_3.5SiO_2$ ), tinkal ( $Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$ ), üleksit ( $Na_2O.2CaO.B_2O_3.16H_2O$ ), sentetik olarak elde edilmiş boraks ve borik asit ile bileşime getirilebilir. Kolemanit ve üleksit cevherleri bileşimlerinde önemli oranda kil, kireç taşı, marn ve tuf ihtiva ettiklerinden dolayı kullanılmamaktadır. Bunların yerine pahalı da olsa sentetik olan boraks ve borik asit kullanılır.

Cam yapıcı yeteneği açısından, silika yerine kullanılabilen tek oksittir. Isısal genleşmeyi düşürür. Bu özelliği nedeniyle sır çatlaklarının giderilmesinde

az miktarda  $B_2O_3$  katkısı olumlu sonuç vermektedir. Ancak çok fazla kullanıldığı zaman (kimyasal bileşime göre % 10-15  $B_2O_3$ ) sırlar tekrar çatlama gösterirler.

Bor oksit sırlar da kuvvetli eritken olarak görev yapar ve düşük sıcaklıklarda eriyen tüm sırlarda (1100 °C 'ye kadar) mevcuttur. Fazla oranda kullanıldığı zaman beyaz örtücülük ortaya çıkar. Bu örtücülük sırda ZnO ve CaO 'in de bulunmasıyla birlikte "bor tülü" adı altında çok bilinen bir beyazlığa sahiptir.

Bor oksit bileşimde kullanılmak istendiğinde, minerallerin suda çözünmelerinden dolayı sırlarda ancak fritleştirildikten sonra kullanılmaktadır.

Bor oksit ve CaO sır bileşiminde birlikte yer aldığına iyi özellikler sağlar. Örneğin, çizilmeye karşı dirençli, parlak yüzeyli ve geniş bir erime aralığına sahip olunması gibi.

Bor oksit sırlara ve fritlere şu özellikleri de kazandırmaktadır.

- Isısal genleşmeyi düşürür.
- Özellikle asitlere karşı dayanımı artırır.
- Viskoziteyi düşürerek sırn yayılmasını sağlar.
- Yüzeye parlaklık kazandırır.
- $B_2O_3$  sırlarda ve fritlerde ara tabaka oluşumunu da kolaylaştırır (Taylor ve Bull 1986, Sacmi 1990, Bozdoğan 1993 ve Eppler 1998).

### 3.4.3. Zirkonyum Oksit ( $ZrO_2$ )

Zirkonyum bileşikleri fritli sırda temel opaklaştırıcı olarak kullanılır. Ayrıca modern seramik pigmentlerinin önemli bir hammaddesidir. Zirkonyum bileşiklerinin en önemlileri  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2.SiO_2$  ve bazı ikili zirkonyum tuzlarıdır.  $ZrO_2$  'nin ergime noktası 2690 °C 'dir.  $ZrO_2$  ilavesi ile sırların ergime noktası yukarıya çekilir.

Zirkonyum dioksit  $SiO_2$  ile yer değiştirerek cam yapıcı rol üstlenebilir. Ama kendi başına cam oluşturamazlar.

$ZrO_2$  düşük sıcaklıklarda erimez, yüksek sıcaklıklarda erir ve soğutmayla tekrar kristalleşerek opaklık sağlar. Fritli sır içine katılan zirkonyanın bir kısmı erirken, büyük bir kısmı da ilk halinde kalır. Eriyik içinde kalan kısım sırn çatlamaya karşı direncini artırır. CaO, BaO kurşun ve alümina zirkonyumun

opaklaştırıcı etkisini artırır.  $ZrO_2$  fritli sırn ergime sıcaklığını yükseltir.  $ZrO_2$ , sırların kimyasal dayanımını artırır

$ZrO_2$  iyi bir opaklaştırma etkisinin yanı sıra zor erir. Bu durum zirkonyum oksidin frit haline getirilmesi ile birlikte yok edilebilir. Diğer bir ilginç durum ise  $ZrO_2$  içeren beyaz sırlarda  $Al_2O_3$  miktarının artırılması ile mevcut olan iğne deliklerinin azaltılmasıdır. Zirkon oksidin çözünürlüğü kuvars miktarının artırılması ile azaltılabilir. (Taylor ve Bull 1986, Sacmi 1990, Bozdoğan 1993 ve Eppler 1998).

#### 3.4.4. Titan Oksit ( $TiO_2$ )

Titan oksit doğada rutil veya anatase olarak görülür. Sırlarda ya saf suni hazırlanmış  $TiO_2$  veya rutil kullanılır. Titan oksit,  $SiO_2$  gibi asit özelliği gösterir. Opaklık kazandırır.

$TiO_2$ ,  $SiO_2$ 'nin yerine geçerek kafes değiştiricileri ile beraber cam oluşturabilir. Ancak kendi başına cam yapmaz.

$TiO_2$  ısı işlem sırasında tamamen erir. Fakat soğutma esnasında kristalleştiği için yüzeye örtücülük özelliği kazandırır. Ancak  $TiO_2$  eriyik içinde kalay çözüldüğü için özellikle borik asit içeren sırlarda opaklık engellenir.  $TiO_2$ 'nin opaklığı  $SnO_2$  ve  $CaO$  ilaveleri ile önemli derecede kuvvetlendirilebilir.

$TiO_2$  genelde emayedde kullanılır. Beyaz emaye fritleri yüksek oranda  $TiO_2$  içerirler.

$TiO_2$  ile iyi bir opaklık sağlanabilmesi için mümkün olduğu kadar ince boyutta kullanılmalıdır.  $TiO_2$ 'nin fritli sırn rengi üzerinde de etkisi vardır. Fritli sırn kimyasallara ve çatlama karşı direncini artırır (Taylor ve Bull 1986, Sacmi 1990, Bozdoğan 1993 ve Eppler 1998).

#### 3.4.5. Kalay Oksit ( $SnO_2$ )

Kalay oksit çok yüksek erime sıcaklığına sahiptir. Erime sıcaklığı çok yüksek olduğundan pişirme sıcaklıklarında erimez. Cam fazı içinde ince dağıtılmış parçacıklar olarak kalır. Böylece fritli sıra opaklık verir. Opaklaştırma kapasitesi; oksidin saflığına, tane boyutuna ve eklendiği cam fazın yapısına bağlıdır.



Kalay oksit de  $\text{SiO}_2$ 'nin yerine geçerek kafes değiştiricileri ile cam oluşturabilir. Ancak kendi başına cam yapmaz.

Kalay oksit yüksek sıcaklıklarda pişirilen ürünlerin sırlarında, özellikle de porselen sırlarında kullanılır.  $\text{SnO}_2$  ile hemen hemen her sıcaklıkta beyaz sırlar elde edilebilir. Sağlık açısından zararsızdır, zehirli değildir (Taylor ve Bull 1986, Sacmi 1990, Bozdoğan 1993 ve Eppler 1998).

### 3.4.6. Kurşun Oksit ( $\text{PbO}$ )

Firitli sırların hazırlanışında, başta ucuzluk olmak üzere birçok özelliği nedeniyle en yaygın kullanılan ergiticilerden biridir. Özellikle silikat karışımları içinde çok iyi bir ergiticilik görevi yapan  $\text{PbO}$ 'in renk veren oksitlerde de iyi bir çözücü olması dikkat çeker.  $\text{PbO}.\text{SiO}_2$  kurşun silikatlarını oluşturur.

Çok kuvvetli bir ergitici olan  $\text{PbO}$ , kırım indisinin yüksekliğinden dolayı firitli sıra iyi bir parlaklık verir. Sırın yoğunluğunu artırır. Viskoziteyi dūřürür, alkalilerle karışılaştırıldığında sırın genleşme katsayısını azaltır, sıru yumuşatarak esneklik sağlar. Ayrıca kurşun oksidin sır çözünürlüğünde de etkisi vardır.  $\text{ZnO}$  ve  $\text{SiO}_2$  ile beraber kullanıldığında çözünürlüğü artar. Ca bileşikleri ise çözünürlüğünü azaltır.

Kurşun oksidin insan sağlığı açısından önemli dezavantajları vardır. Kurşun oksit içeren sırların firitleştirilmiş olsalar bile sıcak suda ve seyreltik asitte çözünmeleri nedeniyle yiyecek taşıyan seramik ürünlerde kullanılmaları sakıncalıdır. Kurşun oksidin toksik özelliği de vardır. Sıcakta buharlaşan  $\text{PbO}$ , solunum yollarına karışabilir ve insan sağlığı açısından kullanımını sınırlandırılmıştır. Tozu teneffüs edilmemelidir (Taylor ve Bull 1986, Sacmi 1990, Bozdoğan 1993, Eppler 1998 ve Karasu ve Sertkaya 2001).

#### 4. SON YILLARDA FIRİT İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Burzacchini ve ark. (1997) hızlı pişirim firit ve sırları için farklı ısıtma rejimlerinde ısı mikroskobu kullanımı çalışması yapmışlardır. Isı mikroskobu ile yapılan analizler karo endüstrisine uygun monoporoza, geleneksel çift pişirim, geleneksel hızlı pişirim ve hızlı tek pişirim gibi farklı pişirme koşullarında pişirilen şeffaf ve beyaz fritlere uygulanmıştır. Her bir analiz 10 K/dak., 30 K/dak. ve 50 K/dak. gibi üç farklı ısıtma rejiminde yapılmıştır. Bu çalışmada monoporoza ve geleneksel çift pişirim çevrimleri için dört firit aralarında (beyaz ve şeffaf) karşılaştırılmıştır. Monoporoza fritleri alkali ve bor bileşenlerince zengindir, fakat yüksek CaO ve ZnO bileşeni içeren fritler geleneksel çift pişirim için uygundur. Monoporoza fritlerde sinterleme ve yumuşamalarının mümkün olduğunca geciktirilmesi bünyeden gazın sızmasına izin vermek için zorunluluktur. Amaç mümkün olduğunca kristalizasyondan kaçınmak veya faz ayrışması sırasında hızlı pişirim yapmak, ulaşılan yüzeyde gaz kabarcıklarından kaçınmak için uygun yüzey gerilimi ve uygun viskoziteye sahip olmak böylece proses sonunda pürüzsüz yüzeye sahip olmaktır. Bu önemli gereksinimler farklı pişirme rejimleri uygulanmış tek bir firitin birbirleri ile karşılaştırılması sırasında iki firitin fiziksel davranışlarını açıklayan ısı mikroskobunun verileri vasıtasıyla izlenebilir, gözlenebilir ve davranışları tahmin edilebilir.

Isı mikroskobu ile firit araştırmaları Paganelli (1997a) tarafından yapılmış ve bu çalışmaya göre yüksek sıcaklık aralığına maruz bırakılan firitten elde edilen görüntülerin otomatik analizi, firitin pek çok davranışları üzerindeki bir çok bilgi ısı mikroskobu vasıtasıyla verilebilir. Bu datalar test parçalarının geometrik şekil parametreleri esas alınarak yapılan hesaplamalardan dolayı olarak elde edilebilir. Isı mikroskobu ısıtmaya uğratılmış firit test parçasının bu parametrelerinin değerlendirilmesi için kullanılabilir tek analitik tekniktir. Bu operasyonlar şimdi ısı mikroskobunda tamamen otomatikleştirilmiş olarak yapılabilmektedir. Mikroskop tarafından kaydedilen bütün görüntüler karakteristik noktaların analizi için otomatik olarak analiz edilir. Yükseklik, genişlik, kontak açısı gibi boyutsal parametreler de ölçülür. Bütün bilgiler testten hemen sonra grafik formunda elde edilir. Sinterlenme eğrisi ısıtma çevrimi sırasında test parçasının boyutlarındaki

değişimi tanımlar. Karakteristik noktaların sıcaklıklarını otomatik olarak verir. Belirli ısıtma rejimi için fritin davranışları sinterlenme eğrisinden türetilmiş çizimi (sinterlenme eğrisinin türevinin diyagramı) ile belirlenebilir. Negatif bölgedeki pikler maksimum sinterlenme sıcaklığını göstermektedir. Fritin kontak açısındaki değişim fritin davranışlarının anlaşılması için önemli bilgiler verebilir (Küresel şekle ulaştığında kontak açısı minimum, yarı küre şekline ulaştığında kontak açısı 90°, daha sonra kontak açısı giderek yükselir). Test parçasının yüksekliği ve genişliği arasındaki oranına (B/A: test parçasının en yüksek noktası ile segmenin daha geniş merkezi arasındaki mesafenin test parçasının maksimum genişliğine oranı) göre kullanılabilir yüzey gerilimi tespit edilebilir. Yarı küre ile küre arasındaki tüm aralık boyunca 1'e eşit kalır ve kullanılabilir yüzey gerilimi elde edilir. Daha geniş aralık daha yüksek yüzey gerilimi demektir. Viskozite diyagramı ile fritin viskozite değişimi incelenir. Isı mikroskobu vasıtasıyla elde edilen bazı ekstrapolasyonlar yapan ve dilatometreden elde edilen veriler birlikte kullanılır. Tüm sıcaklık aralıkları altında çalışma boyunca fritin viskozitesi -matematiksel olarak- hesaplanabilir.

Paganelli'ye (1997b) ait ısı mikroskobu ile ilgili diğer bir çalışmaya göre ısı mikroskobu ile aynı fritin pişirme sürecinin görüntüleri ve bütün kritik aşamalarının görüntülerini aynı anda monitörden izlemek mümkündür. Ayrıca test parçasının yüzeyinin pişirim sırasında direk gözlemlenmesi ile pinhol ve küçük kraterler gibi bünyeden kaynaklanabilecek birçok yüzey hatalarının nedenini anlayabilmeye yardımcı da olabilir.

Bou ve ark. (2002) bazı seramik yer ve duvar karosu sırlarının mat görünümünün nelerden etkilendiği ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada kalsiyum mat, çinko mat ve baryum mat sırları farklı partikül boyutlarında, farklı soğutma rejimlerinde ve farklı pişirim sıcaklıklarında incelenmiş ve şu sonuçlar elde edilmiştir. Çalışılan mat sırların görünümleri, pişirme sırasında kristalin türde ve kristobalitin oluşumu vasıtasıyla kalsiyum mat halinde elde edilmiştir. Sırn parlaklığı ile karşılaştırılan yüzey düzgünlüğünü arttıran selsiyen ve baryum ortoklas baryum mat halinde üretilmiştir. Baryum mat sırları çalışılırken pişirim sırasında kristallerin fazla miktarından dolayı pürüzlü yüzeyin yumuşamaması ile kalsiyum mat sırlarına göre daha az parlaktır. Sır

kompozisyonunun hazırlanmasında kullanılan kristalin türün oluşumunun ana sebebi olan firitin, çalışılan üç sır içinde de bulunduğu dikkat edilmelidir. Baryum mat sırları için kompozisyonda nefelinin bulunması selsiyanın veya baryum ortoklasın oluşumunu kolaylaştırır. Sırın partikül boyutu azaldığında pişirim sırasındaki kristalin türünün boyutu küçülmüş ve parlaklık artmış, bu fark kalsiyum mat sırları için çok sert olmuştur. Test edilen üç sırın tümü için soğutma aralığı değişimi ile parlaklıkta dikkate değer bir değişim elde edilmemiştir. Isıtma sırasında üç sırın formunda kristalin türü bulunmuştur. Maksimum pik sıcaklığında kısmen erime ve soğutma sırasında yeniden kristalleşme meydana gelmiştir. Kalsiyum mat sırları maksimum pik sıcaklığı değiştirildiğinde parlaklığı önemli fark gösteren bir sırdır. Soğutma sırasında kristobalit ve vollastonitin oluşumunu engelleyen, yüksek sıcaklıklarda ( $>1040$  °C) yeni kristalin türlerinin oluşması (zirkonyum ve kalsiyum çift silikat) çalışmaları olumlu yönde etkilemiştir. Maksimum sıcaklıkta bekletme süresini değiştirmekle çalışılan üç sırın parlaklığında önemli olmayan bir değişim meydana gelmiştir. Her bir sırın içindeki kristallerin miktarı soğutma aralığı ile kontrol edilir.

Decker (1993) bor/silika oranının hızlı pişirim firitleri üzerindeki etkisini incelemiştir. Bu çalışmada 4 sır ile ayrı kompozisyonlar ve pişirme sıcaklıkları seçilmiştir. 4 sırın 3'ü ticari uygulamalar için, kalan diğer sır prototip olarak geliştirilmiştir. A sırlarında baryum ve çinko yüksektir. Bu sırda baryum birincil olarak sıra katılan firitten gelir. Sır sistemine ilave edilen firit bilhassa firitin içerdiği elementler sebebiyle sistemin en agresif parçasıdır. Bu sebepten sır içinde akışkanlaştırıcı olarak hareket ederler. Firitler için hesaplamada en önemli oran bor:silika oranıdır. Nispeten korozif olmayan bir firit olan A firiti ortalama 1:4 oranına sahiptir. Bu özel firit için baryum ve çinko bileşenleri de eritici davranışa katılmaktadır. İlave oranı sırın, tepkimeye girecek alümina:silika oranını tespit etmek açısından önemlidir. Bu oran pişirildiğinde sırın ne kadar refrakter olacağını belirler. Sırın arzu edilen parlaklıkta elde edilmesi için gerekli pişirme sıcaklığı bu oran ile doğrudan doğruya bağlantılıdır. Genellikle Al:Si oranı yükseldikçe çevrimde maksimum pik sıcaklığı da yükselir. A sırlarının relatif parlaklık değeri  $60^\circ$ 'li parlaklık ölçüm cihazına göre 49.5'tir ve diğer üç sır ile karşılaştırıldığında eriyiğin viskozitesini düşürür. B sırları hem sır hem de B

firitinden gelen CaO'ü yüksek bir sırdır. B firiti yüksek B:Si oranına sahiptir ve korozif etki göstermemektedir. B firitinin Al:Si oranı hemen hemen 1:6 oranındadır. Bu arzu edilen parlaklığı geliştirmek için daha yüksek fırın sıcaklığına ihtiyaç duyulacağını göstermektedir. Bu sırn parlaklık değeri 60°li parlaklık ölçüm cihazına göre 69.5'tir. Firitin yüksek Al:Si ve yüksek B:Si oranı nedeniyle daha uzun pişirim ve daha yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulmuştur. C sırnın B:Si ve Al:Si oranının her ikisi de yüksektir. Bunların yüksek oranı ile daha düşük pişirim sıcaklığı birleştirildiğinde C sırn için 60°li parlaklık ölçüm cihazına göre parlaklık değeri 8.4 gibi çok daha düşüktür. D firiti yüksek bor oranındadır (B:Si oranı hemen hemen 1:1). Bu firiti çok korozif yapmıştır. Korozif firit, düşük Al:Si oranı ve yüksek pişirim sıcaklığı D sırnı dört sırn tamamının test sonuçlarına göre en korozif ve en az refrakter yapmıştır. Bu sırn için parlaklık ve değeri 60°li parlaklık ölçüm cihazına göre 6.5'tir, aynı zamanda tüm sırlar içinde en düşüktür.

Moreno ve ark. (2000) ZnO'in granül boyutunun firitin erime davranışlarına etkisini incelemiştir. Bu çalışmada değişik granül boyutlarına sahip ZnO belirli bir firit bileşimi içinde kullanılmış ve şu sonuçlar elde edilmiştir. Ortalama granül boyutu  $\geq 350$   $\mu\text{m}$  ZnO kullanıldığında, bu hammadde firit üretim prosesinde köpük oluşumuna ve cam faz içinde ZnO'in birleşmesinin yavaşlatmasının sonucu olarak erimemiş görünüme neden olmuştur. Gecikmenin nedeni düşük ZnO bileşeni nedeniyle cam fazın viskozitesinin belirli sıcaklıklarda daha yüksek olması, gazın giderilmesi ve erimeyen materyallerin çözünmesinin daha yüksek sıcaklıklarda olmasıdır. Ortalama granül boyutu  $\leq 200$   $\mu\text{m}$  kullanıldığında firitin üretim sürecinde veya meydana gelmiş sırn özelliklerinde herhangi bir gözle görülür değişme olmamıştır. ZnO granülleri 700  $\mu\text{m}$ 'den devamlı büyük olduğunda eritme prosesi sırasında elde edilen ilk cam fazın çinko oksitçe epey zengin olanı diğer fazdan aşıkarak ayrılabilir.

Baldi ve ark. (1995) karo sırn uygulamaları için yeni cam seramiklerde diopsit kristalizasyonuna çekirdekleştirici katkıların etkisini incelemiştir. Bu çalışmada CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> sistemindeki cam seramiklerde TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ilavesi ile sağlanan kristalizasyon etkisi, yapısal ve ısıl teknikler kullanılarak çalışılmıştır. Çekirdekleşme prosesi ısıl işlemden bağımsız olmuştur. Çalışmadan

şu sonuçlar elde edilmiştir. İncelenen tüm camlı sistemler, çok yüksek pişirim hızlarında bile kristalin faz olarak sadece diopsit ( $MgCa(SiO_3)_2$ ) kristalleşmesi için yüksek bir eğilim göstermektedir. Endüstriyel karo üretiminde kullanılan pişirim çevrimleri bu çalışmada kullanılan tek aşamalı ısıl işleme çok benzerdir. Bu nedenle katkısız ve katkılı bileşenleri olarak kullanım için uygundur. Çekirdekleştirici oksitler elde edilen cam seramik malzemelerin morfolojisini ve mikroyapısını değiştirebilir. Diopsit fazı için çekirdekleştirici olarak davranan  $TiO_2$ , hem kristalizasyon hem de aktivasyon enerjisi katkısız sistemden daha düşük değerler gösterdiği için kristalizasyon işlemini destekler.  $ZrO_2$  ve  $P_2O_5$  katkısız sistemle karşılaştırıldığında kristalizasyon işlemini geciktirir, fakat P-camı aynı zamanda az miktarda volastonit fazı oluşturur. Bu son etki diopsit ve volastonit kristalizasyon işlemleri aynı zamanda olduğu için, P-camının Zr-camı ile karşılaştırıldığında yüksek aktivasyon enerji değerini açıklamaktadır. Bununla beraber, volastonit fazı diopsit fazının çekirdekleşmesini engeller, böylece daha az çekirdek oluşur ve diopsit kristalleri SEM ile gösterildiği gibi daha büyük boyuta sahip olur. Ti-cam seramiği P-cam seramikten daha küçük kristaller oluşturarak kristalleşir, çünkü çekirdekleştirici katkı daha çok sayıda kristalin çekirdekleştirici oluşturur.  $ZrO_2$ 'nin etkisi kararsızdır. Bu cam seramik sistemleri önemli miktarda kristalleşme göstermektedir.

Güneş (1999) bor bileşiklerinin cevherden kazanılması sürecinde atık malzeme olarak ortaya çıkan boraks şlamından seramik sektöründe faydalanabilme olasılığını araştırmıştır. Belirli bir kimyasal bileşime sahip frit reçetesi içindeki bor bileşikleri yerine atık malzeme olan boraks şlamı kullanılarak aynı özellikleri gösteren yeni bir frit reçetesi geliştirilmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda frit üretiminde bor bileşikleri yerine boraks şlamı kullanılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Aynı kimyasal yapıya sahip fritler hem bor bileşikleri kullanılarak hem de atık bir malzeme olan boraks şlamı ile üretilmiş ve aralarında herhangi bir fark olmadığı gözlenmiştir. Boraks şlamı kullanımı kazandıracığı ekonomik faydanın yanı sıra çevreye de dost hale gelecektir. Sekiz aylık dilimde gözlenen, kimyasal analizdeki sabitlikle, şlam kullanımının işletme şartlarında herhangi bir problem yaratmayacağı söylenebilir.

Karasu (1999) zirkonla opaklaştırılmış yer karosu sırlarında zirkon kullanımını azaltıcı bir çalışma yapılmıştır. Geleneksel olarak hazırlanan ve tek pişirime tabi tutulan yer karoları üzerinde kullanılmak üzere B şeklinde kodlanan opak fritli ve C olarak adlandırılan şeffaf fritli iki başlangıç sır bileşimi hazırlanmıştır. Gerek opak fritli (B) gerekse (C) iki ayrı grup sırn başlangıç Seger formülündeki diğer bileşenleri sabit tutularak alümina:silika oranı 0.28'e çıkarılmış, bu alümina artışıyla yüksek refrakterlikten dolayı istenilen yüzey dokusu elde edilememiştir. Sır bileşiminde alüminanın sabit tutulup silikanın artırılması veya azaltılması mevcut opaklığı hemen hemen değiştirmemiştir. Buna karşılık silikanın sabit tutulup alüminanın artırıldığı sır örneklerinde opaklaşmanın iyileştirilebildiği görülmektedir. Ancak sırn refrakterliği de yükseltildiği için yüzeyler donuktur. Maksimum alümina miktarının belirlenmesi için yapılan bileşim değişiklikleri sonucu optimum değer olarak 0.26 alümina:silika oranı bulunmuştur. Fakat beklenildiği üzere yüksek refrakterlikten kaynaklanan mat görünümlü bir yüzey dokusu elde edilmiştir. Yüzey parlaklığının arttırılması için potasyum oksidin etkilerine bakılmıştır. Sonuçta B sırında iyi bir opaklığın yanı sıra nispeten daha parlak yüzeyler elde edilmiştir. Bu değişiklik yüksek alüminadan kaynaklanan refrakterliğin azaltılmasında da etkili olmuştur. Bununla beraber geliştirilen B27 sırnın b değeri sarılıktan maviliğe doğru kaymış ve orijinal örneğin beyazlık değeri de yakalanmıştır. B serisiyle yapılan benzer çalışmalar kristalleşme mekanizmasının açığa çıkarılabilmesi için şeffaf fritin kullanıldığı C serisinde de denenmiştir. Alümina: silika oranıyla ilgili yorumların bu seri içinde geçerli olduğu kanısına varılmıştır. C serisi için gerçekleştirilen benzer uyarlanan istenilen opaklığı vermemiştir. X-ışını analizlerine göre sırdaki ana kristalin fazların sırasıyla zirkon ( $ZrSiO_4$ ), anortit ( $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ ), serbest silika, serbest alümina, zirkon konsantrasyonu yüksek oranda düşürüldüğünde zirkon fazının yerine zirkonya ve son olarak da  $ZnAlO_4$ -gahnit olduğu tespit edilmiştir. Standart ve geliştirilen B27 sırn fabrika şartlarında hazırlanmış, sırlama ve ardından da pişirim sonucunda elde edilen numuneler otoklav, harkort ve kuru aşınma testlerine tabi tutulmuşlardır. Otoklav testinde her iki sırda aynı pozitif sonucu vermiştir. Harkort testinde her iki numunenin de ancak 225 °C 'de çatladığı, B27'deki çatlakların aralığının standarda göre daha sık olduğu

görülmüştür. Bu sonuca göre B27 sır standarda göre daha serttir. Yapılan kuru aşınma test sonuçları her iki sır içinde hemen hemen aynıdır. Neticede B27 özellikleri açısından standardı yakalamış görünmektedir. B serisiyle yapılan çalışmalar sonucu standart sıradaki zirkon oranı tamamen sıfıra düşürüldüğü halde (B27) opaklık kötüleştirilmemiştir. Başlangıç ile nihai sır gerek görünüm gerekse standart testler açısından hemen hemen aynı sonuçları göstermektedir. Bununla beraber sonuç olarak birim sır maliyetinde ~%15-18'lik bir azalma sağlanmıştır.

Turan (2000) firit kompozisyonlarında maliyet azaltıcı önlemler üzerine bir çalışma yapmışlardır. Seramik sektöründe yüksek miktarda firit tüketilmekte ve kullanılan firitin bir kısmı yurt dışı firmalarından sağlanmaktadır. Taşıma maliyetlerine rağmen yabancı firitlerin fiyatlarının yerli firitlerden daha pahalı olduğu belirtilmektedir. Dolayısıyla, bu çalışmada yerli ve yabancı firitler arasında maliyet farklılıkları belirlenerek bu farkları oluşturan nedenlerin (hammadde, enerji vs.) araştırılması amaçlanmıştır. Genelde yerli ve yabancı firitlerin hammadde reçeteleri bilinmediği için kompozisyonlardan hareketle hammadde reçete maliyetlerini hesaplayabilmek için excel programı yazılmıştır. Bu program ile eşde edilen muadil yerli ve yabancı firmaların firit maliyetleri (yabancı firit maliyetleri yerli firmaların hammadde alış fiyatları ile hesaplanmıştır.) karşılaştırıldığında aralarında önemli farklılıklar olmadığı ve firit kompozisyonlarının benzer olduğu görülmüştür. Ayrıca, yerli ve yabancı firmaların enerji maliyetleri de benzerdir. Sonuç olarak ; enerji ve hammadde maliyetlerinin ve firit kompozisyonlarının benzer olması nedeniyle yabancı firmaların firitlerini yerli firmalara göre daha ucuza mal edebilmesi için hammaddelerini yerli firmalardan daha ucuza tedarik ettikleri düşünülmektedir. İtalya ve İspanya'da seramik endüstrisinin yapılanması ülkemizden farklıdır. Bu ülkelerde, firit üretimleri işi sadece firit üretmek olan firmalar tarafından gerçekleştirilmektedir. Dolayısıyla, firit üretimleri çok büyük miktarlarda olduğu için özellikle zirkon, ZnO ve KNO<sub>3</sub> gibi pahalı hammaddeleri daha avantajlı koşullarda tedarik etmeleri olasıdır.



## 5. ÇALIŞMANIN AMACI

Firitler, mamullerin pişirimi sırasında düşük sıcaklıklarda eriyerek düzgün bir yüzey oluşturması açısından 1200 °C'nin altında pişen mamuller için oldukça avantajlıdır. Seramik sektöründe yer ve duvar karolarının üretiminde firitin bu özelliğinden faydalanılmaktadır. Ancak firit üretimi sırasında hammaddelerin yüksek sıcaklıklarda eritilip tekrar soğutulması nedeniyle karo sektörü için ilave bir maliyet getirmektedir. Firitin üretimini kolaylaştırmak için kullanılan bazı hammaddelerin fiyatlarının da yüksek olması firitin maliyetini daha da arttırmaktadır. Dolayısıyla firit maliyetini minimuma indirmek işletmeler için endüstriyel açıdan oldukça önemli bir konudur ve endüstriyel firitlerin maliyetini düşürmek için çalışmalar devam etmektedir.

Firit üretiminde firitin ergimesini kolaylaştırılması açısından kullanılan  $K_2O$ , firit bileşimine giren  $Na_2O$  miktarını azaltmak amacıyla potasyum feldispat yerine  $KNO_3$ 'ten; firitin ergime sıcaklığını düşürmek amacıyla kullanılan  $B_2O_3$  ise asit borikten sağlanmaktadır. Ayrıca firitin ergimesini kolaylaştırmak ve renk özelliklerini iyileştirmek amacıyla  $ZnO$  firit bileşimine alınmaktadır. Özellikle bu üç hammaddenin yüksek fiyatları firitin maliyetinde önemli bir yer tutmaktadır (Turan 2000).

Bu çalışmada yer ve duvar karoları sır reçetelerinde kullanılan firitlerin içerisinde bulunan oksitlerin firitin (buna bağlı olarak da sırn) ısıl ve fiziksel özelliklerine etkilerinin belirlenmesi ve pahalı oksitlere alternatif olabilecek oksitlerin belirlenmesi ile seramik endüstrisinde kullanılan firitlerin maliyetlerinin düşürülmesi amaçlanmıştır.

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1. Kullanılan Hammaddeler

Denemeleri yapılan firit reçetelerinde Eczacıbaşı Karo Seramikten temin edilmiş olan dolomit, mermer, kuvars, çinko oksit, potasyum nitrat, asit borik, zirkosil, alümina, magnezit, potasyum feldispat ve sodyum feldispat hammaddeleri kullanılmıştır. Bu hammaddelerin kimyasal analizleri ve maliyetleri daha önceki çalışmada verilmiştir (Turan 2000).

### 6.2. Kullanılan Cihazlar

Denemeleri yapılan fritlerin hazırlanması ve analizleri sırasında çeşitli cihazlardan faydalanılmıştır. Firit reçetelerine göre hazırlanmış olan harmanların ergitilmesi işleminde 1500 °C'lik Protherm marka Laboratuvar Fırını, elde edilen fritlerin ergime davranışlarının incelenmesinde Leitz marka Isı Mikroskobu, fritlerin parlaklık ve renk değişimlerinin tespit edilmesi ve birbirleri ile karşılaştırılabilmesi için Minolta CM 3600 d marka spektrofotometre cihazı, fritlerin yapısal değişikliklerinin belirlenmesi amacıyla Rigaku Rint 2000 serisi XRD cihazı, fritlerin ısı genleşmelerinin tespit edilmesi için Linseis L75 tipi dilatometre cihazı kullanılmıştır.

### 6.3. Firit Hazırlama

Seramik endüstrisinde kullanılan fritlerde oksitlerin etkisinin belirlenmesi ve maliyetlerinin düşürülmesi için, Seger formülü Çizelge 6.1'de verilmiş olan reçete standart reçete olarak kabul edilmiştir.

Çizelge 6.1. Standart firit reçetesinin Seger Formülü

	CaO	K <sub>2</sub> O	ZnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
STN	0.37	0.10	0.37	0.16	0.12	2.16	0.18	0.15

Çalışmaya başlarken öncelikle reçete ve maliyet hesaplamaları için bir Excel programı hazırlanmıştır. Çalışmada kullanılan tüm reçeteleri hesaplamakta

kullanılan Excel programına, istenilen fritin Seger formülü girildiğinde bu fritin elde edilmesi için gerekli reçete, fritin kompozisyonu ve maliyeti elde edilmektedir. Reçetesi ve Seger formülü bilinen fritlerde yapılan denemelerde Seger formülleri girilerek reçeteler hesaplanmış ve hesaplanan reçetelerin kullanılan reçetelere oldukça benzer olduğu görülmüştür (Turan 2000). Dolayısıyla hesaplamalarda güvenilir bir şekilde kullanılabilir. Şekil 6.1.'de örnek bir hesaplama görülmektedir.

FİRİN KOMPZİSYONU									
	K2O	MgO	CaO	ZnO	Al2O3	SiO2	B2O3	ZrO2	Toplam
%	7.58	1.34	4.90	16.33	4.85	52.16	5.22	7.61	100.00

FİRİN REÇETESİ VE HAREKETLİ MALİYETİ				
	Reçete	150kg =	100kg =	100kg =
Dolomit	4.90	5.00	4.90	10.00
Kvar	16.33	16.33	16.33	16.33
Mermer	4.85	4.85	4.85	4.85
ZnO	16.33	16.33	16.33	16.33
KNEB	4.85	4.85	4.85	4.85
ASİ çarkı B2O3	5.22	5.22	5.22	5.22
ZrO2	7.61	7.61	7.61	7.61
Alümin	4.85	4.85	4.85	4.85
Toplam	70.04	70.04	70.04	70.04
				536.500 Dolar

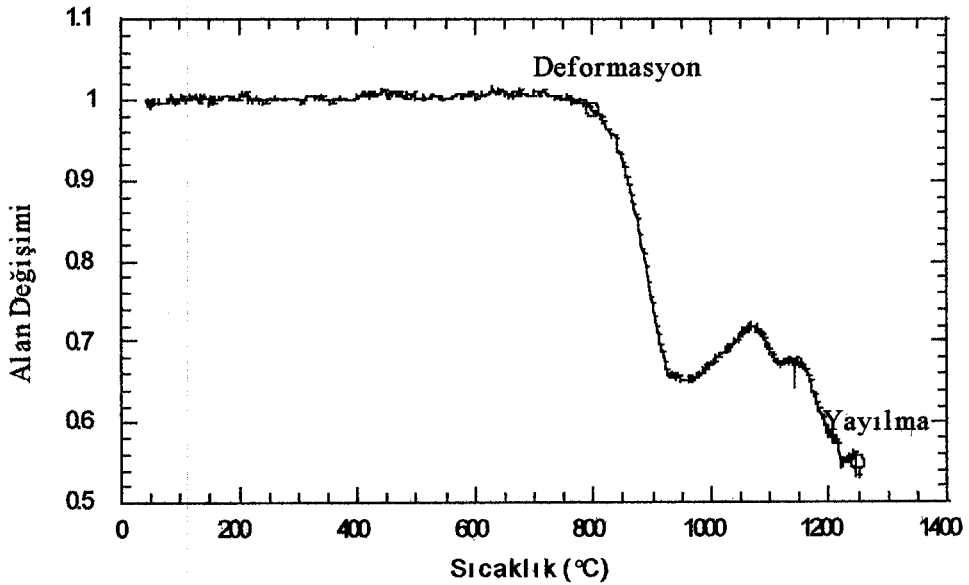
Şekil 6.1. Bu çalışmada ergitilen fritlerin Seger formülünden hareketle maliyetinin hesaplandığı Excel programına bir örnek

Hesaplanmış reçetelere uygun olarak hammaddeler tartıldıktan sonra porselen havanda karıştırılmış, daha sonra bir poşet içinde sallanarak karışımın homojen hale gelmesi sağlanmıştır.

Homojen hale getirilen harmanlar tarafımızdan üretilen alüminyum silikat potalara konarak yaklaşık 20°C/dk'lık ısıtma hızı ile 1500°C'lik Protherm Laboratuvar Fırını'nda 1450°C'de ergitilmiştir. Eriyen karışım potayla beraber direk soğuk suya atılarak soğutulmuştur.

Isı mikroskobundan en verimli sonucun nasıl alınacağını belirlemek için öncelikle çeşitli firmalara ait değişik fırıtların erime davranışları incelenmiştir. Çalışma sonucunda ısı mikroskobu fırın rejimi olarak 1000°C'ye kadar 20 °C/dak, 1300°C'ye ise 5°C/dak ısıtma hızı ile çıkılması benimsenmiştir.

Isı mikroskobunda her bir çekimde çok sayıda farklı data elde edilmekte ve bu datalar sıcaklığın fonksiyonu olarak grafik haline getirilebilmektedir. Elde edilen bu datalar alan değişimi, yükseklik değişimi, genişlik değişimi, köşe açısı değişimi, taban açısı değişimidir. Fırıtların karşılaştırılması için ise en uygun verinin sıcaklıkla alan değişimi olduğuna karar verilmiştir. Şekil 6.2'de sıcaklığın fonksiyonu olarak alan değişimi gösterilmiştir ve bu grafik üzerinde önemli noktalar belirtilmiştir.



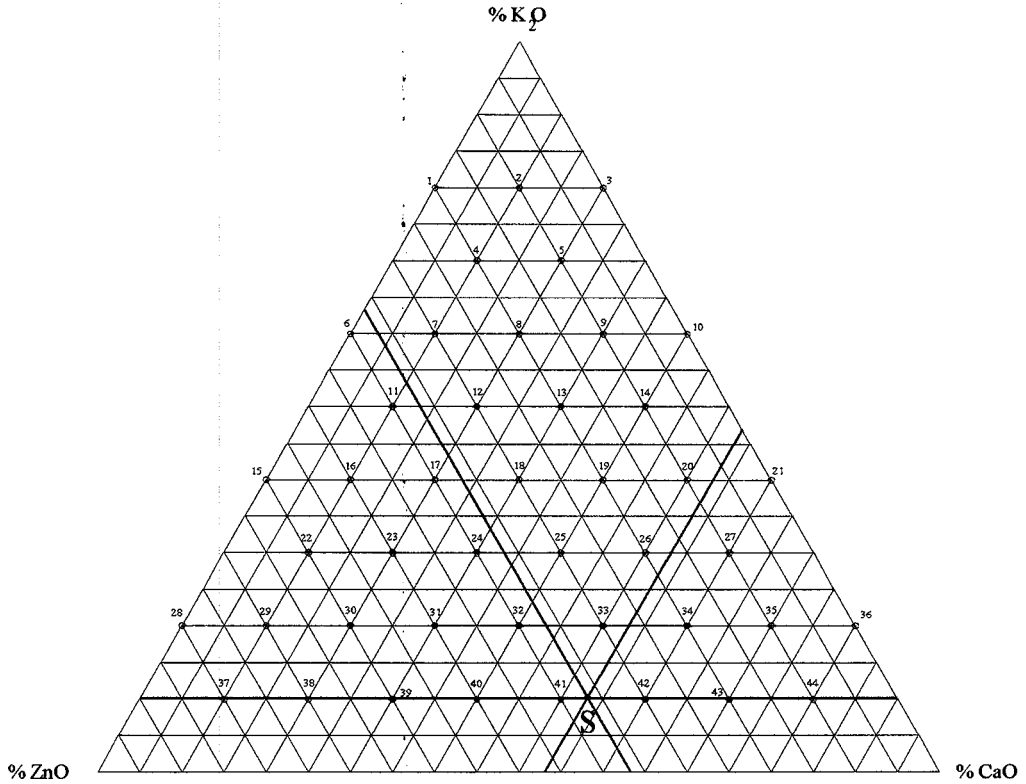
Şekil 6.2. Sıcaklığın fonksiyonu olarak alan değişimine örnek bir grafik

## 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 7.1. $K_2O$ -CaO-ZnO Sistemi İçinde Yapılan Denemeler (F Serisi)

Standart reçeteden Seger formülündeki MgO çıkarılarak CaO'e eklenmiş ve Şekil 7.1'de gösterilen  $K_2O$ -CaO-ZnO sisteminde belirli noktadaki reçeteler ve reçetelerin maliyetleri hesaplanmıştır. Bu aşamada elde edilen firit reçeteleri "F Serisi" olarak adlandırılmıştır. Üçlü faz diyagramı üzerindeki her bir nokta denenmesi planlanan bir bileşimi temsil etmektedir. Diyagramdaki "S" standart reçetenin üçlü diyagramdaki yerini ifade etmektedir.

Denemelere standart bileşime yakın olan bir bölgede, Şekil 7.1'de belirlenmiş alan içerisinde F-31, F-32, F-33, F-34, F-39, F-40, F-41, F-42, F-43 reçeteleri ile başlanmış; dizayn edilen diğer reçeteler ergitmeler sırasında yüksek  $KNO_3$  miktarından dolayı köpürme meydana geldiğinden tamamlanmamıştır.



Şekil 7.1.  $K_2O$ -CaO-ZnO üçlü sistemi ve yapılan F serisi denemeler. S; standart firitin üçlü sistemdeki yerini göstermektedir

Şekil 7.1'deki üçlü faz diyagramına göre analizler iki grup altında toplanmıştır. Gruplar  $K_2O$  miktarının sabit olarak kabul edildiği bölgelere göre

belirlenmiştir. Bu gruplar içinde, F serisi için  $K_2O$  miktarı Seger'de 0.2 mol sabit olan F-31, F-32, F-33, F-34 denemeleri;  $K_2O$  miktarı Seger'de 0.1 mol sabit olan F-39, F-40, F-41, F-42, F-43 denemeleri yer almaktadır.

### 7.1.1. $K_2O$ Miktarı Seger'de 0.2 mol Sabit İçin

Bu aşamada denemeleri yapılan firit bileşimlerinin ve standart firitin Seger formülleri ile maliyetleri Çizelge 7.1'de verilmiştir.

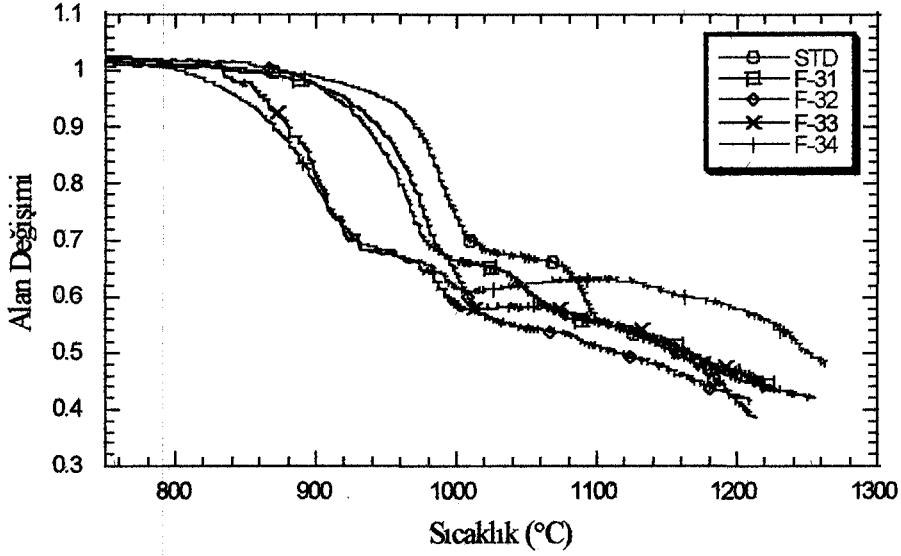
Çizelge 7.1.  $K_2O$  miktarı Seger'de 0.2 mol sabit grubundaki firit bileşimlerinin ve standart firitin Seger formülleri ve ton başına maliyetleri (USD/Ton)

	CaO	$K_2O$	ZnO	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$B_2O_3$	$ZrO_2$	Maliyet
STN	0.37	0.10	0.37	0.16	0.12	2.16	0.18	0.15	302
F-31	0.30	0.20	0.50	-	0.12	2.26	0.19	0.16	378
F-32	0.40	0.20	0.40	-	0.12	2.26	0.19	0.16	334
F-33	0.50	0.20	0.30	-	0.12	2.26	0.19	0.16	302
F-34	0.60	0.20	0.20	-	0.12	2.26	0.19	0.16	269

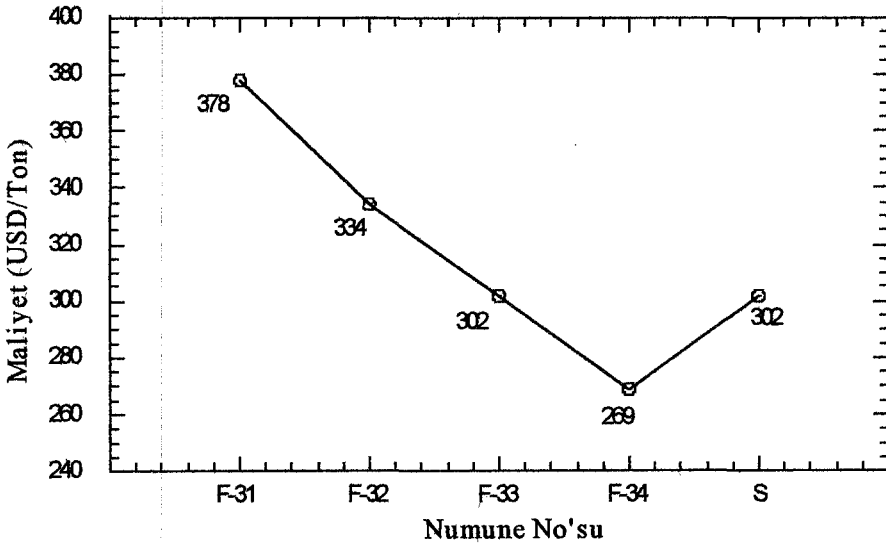
$K_2O$  miktarı Seger'de 0.2 mol sabitken, grafiklerde numune no'su arttıkça ZnO miktarı azalırken, CaO miktarı artmaktadır.  $K_2O$  miktarının Seger'de 0.2 mol sabit olduğu bölgedeki denemelerin ve standart firitin erime davranışları Şekil 7.2'de görülmektedir. Beklenildiği gibi CaO miktarı arttıkça ve ZnO miktarı azaldıkça sinterlenme ve deformasyon sıcaklığı azalmaktadır. F-31 numunesi standart firitte en yakın ısıl davranışı göstermesine rağmen, maliyeti bu grup içindeki diğer reçetelerin maliyetine ve standart firitin maliyetine göre oldukça yüksektir.

Şekil 7.3' de  $K_2O$  miktarının Seger'de 0.2 mol sabit olduğu bölgedeki denemelere ait numunelerin maliyetleri karşılaştırılmaktadır. Beklenildiği gibi ZnO miktarı azalıp CaO miktarı artarken firit maliyeti de düşmektedir. Bu grafiğe göre F-34 denemesinin maliyetinin standart firitin maliyetinden daha düşük olduğu göze çarpmaktadır. Ancak ısıl davranışı standart firitte göre daha kötüdür. Ayrıca bu firitin bünye üzerine uygulaması yapılmış ve yüksek miktarda pinhol

oluşumu gözlenmiştir. F-34 firiti ısı mikroskobu analizlerine göre diğer firitlerden daha düşük deformasyon sıcaklığına sahip olduğundan sırn gaz çıkışına izin vermemiş ve pinhol oluşumuna neden olmuştur.



Şekil 7.2.  $K_2O$  miktarı Seger'de 0.2 mol sabit iken F-31, F-32, F-33, F-34 numunelerinin ve standart firitin sıcaklıkla alan değişimi, numune no'su arttıkça CaO miktarı artarken ZnO miktarı azalmaktadır.



Şekil 7.3.  $K_2O$  miktarı Seger'de 0.2 mol sabit iken F-31, F-32, F-33, F-34 numunelerinin ve standart firitin maliyetlerinin karşılaştırılması

$K_2O$  miktarının Seger'de 0.2 mol sabit olduğu bölgedeki denemeler genel olarak değerlendirildiğinde, ısıl davranışları ve maliyet açısından bu grup içinde hiçbir numune endüstriyel açıdan değerlendirilebilir değildir.

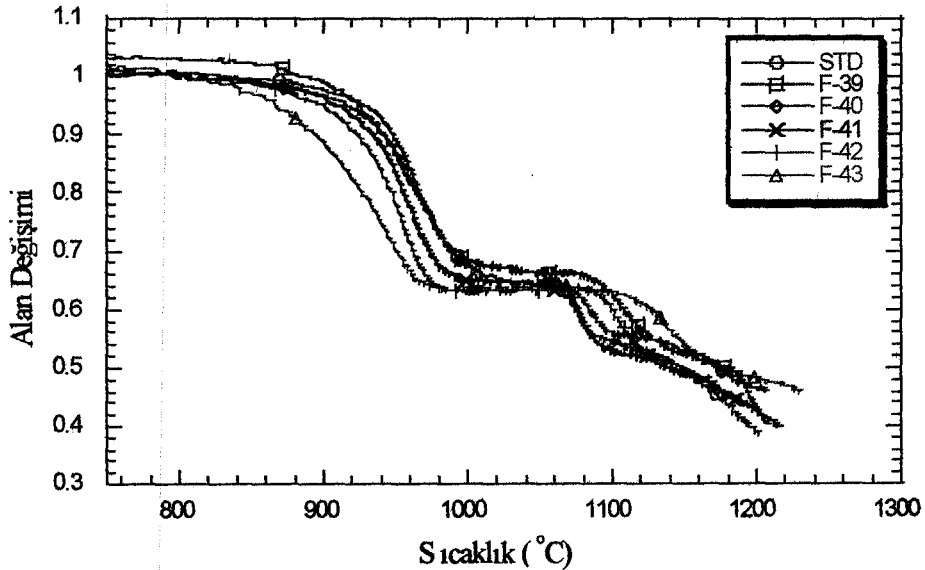
### 7.1.2. K<sub>2</sub>O Miktarı Seger'de 0.1 mol Sabit İçin

Bu aşamada denemeleri yapılan firit bileşimlerinin ve standart firitin Seger formülleri ile maliyetleri Çizelge 7.2'de verilmiştir. K<sub>2</sub>O miktarı Seger'de 0.1 mol sabitken, grafiklerde numune no'su arttıkça ZnO miktarı azalırken, CaO miktarı artmaktadır.

Çizelge 7.2. K<sub>2</sub>O miktarı Seger'de 0.1 mol sabit grubundaki firit bileşimlerinin ve standart firitin Seger formülleri ve ton başına maliyetleri (USD/Ton)

	CaO	K <sub>2</sub> O	ZnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Maliyet
STN	0.37	0.10	0.37	0.16	0.12	2.16	0.18	0.15	302
F-39	0.30	0.10	0.60	-	0.12	2.26	0.19	0.16	368
F-40	0.40	0.10	0.50	-	0.12	2.26	0.19	0.16	337
F-41	0.50	0.10	0.40	-	0.12	2.26	0.19	0.16	305
F-42	0.60	0.10	0.30	-	0.12	2.26	0.19	0.16	273

K<sub>2</sub>O miktarının Seger'de 0.1 mol sabit olduğu bölgedeki denemelerin ve standart firitin erime davranışları Şekil 7.4'de görülmektedir.

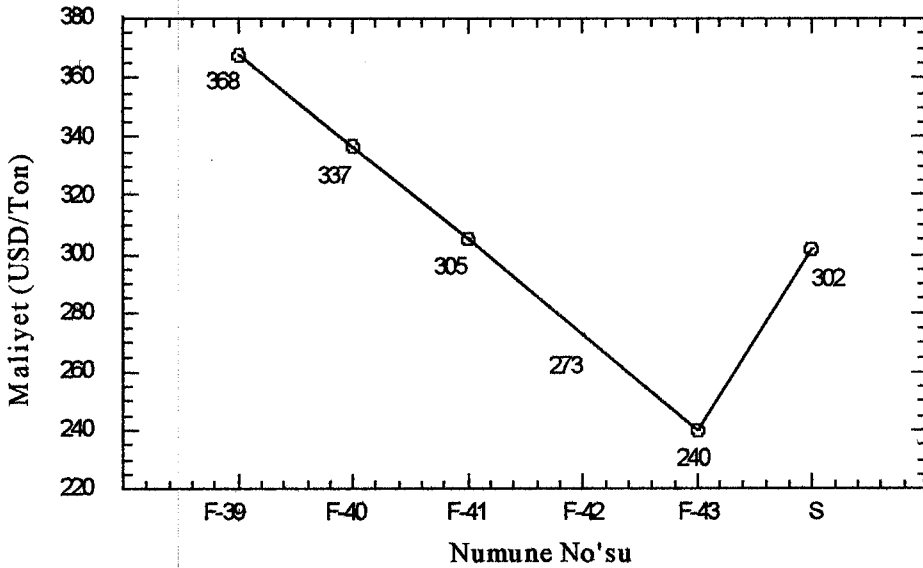


Şekil 7.4. K<sub>2</sub>O miktarı Seger'de 0.1 mol sabit iken F-39, F-40, F-41, F-42, F-43 numunelerinin ve standart firitin sıcaklıkla alan değişimi; numune no'su artarken CaO miktarı artıyor ve ZnO miktarı azalıyor



Grafikte numune no'su arttıkça ZnO miktarı azalırken ve CaO miktarı artarken genel olarak deformasyon sıcaklığının düştüğü görülmektedir.

Şekil 7.5' de  $K_2O$  miktarının Seger'de 0.1 mol sabit olduğu bölgedeki denemelere ait numunelerin maliyetleri karşılaştırılmaktadır. F-40 numunesinin standart firitte yakın ısıl davranış göstermesine rağmen maliyeti, standart firitin maliyetine göre oldukça yüksektir. Şekil 7.5'e göre F-42 ve F-43 denemelerinin maliyetleri standart firitin maliyetinden daha düşüktür. Bu iki numuneden ısıl davranışı standart firitte en çok benzeyen numune Şekil 7.4'e göre F-43 denemesidir.

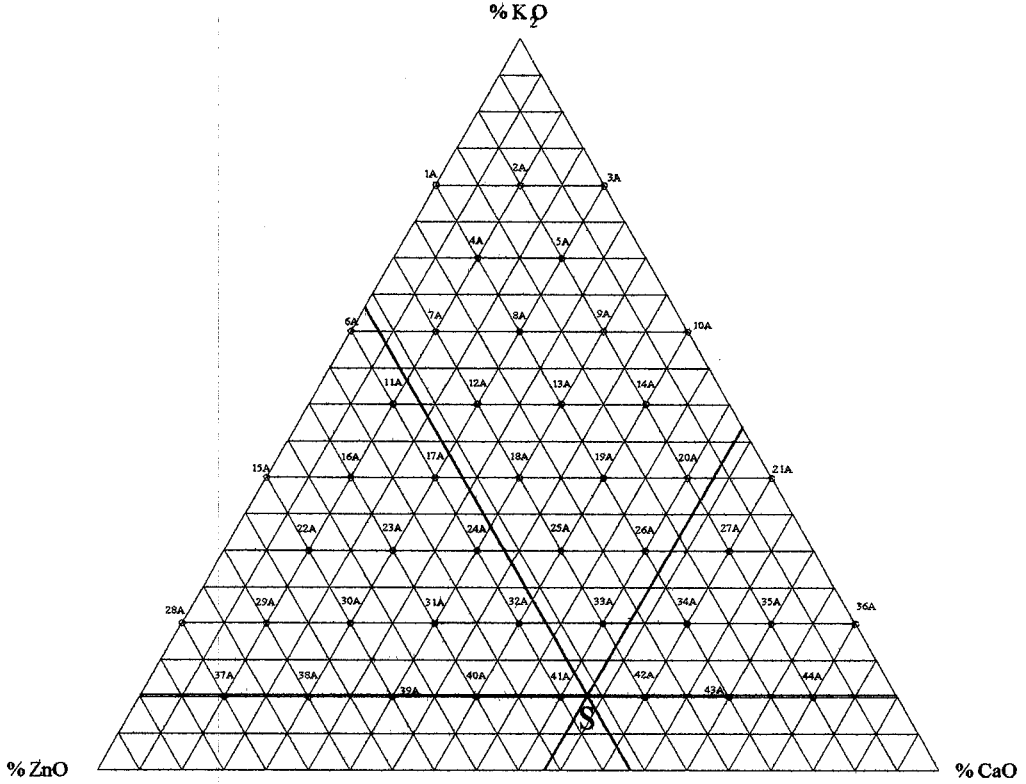


Şekil 7.5.  $K_2O$  miktarı Seger'de 0.1 mol sabit iken F-39, F-40, F-41, F-42, F-43 numunelerinin ve standart firitin maliyetlerinin karşılaştırılması

## 7.2. $K_2O$ -CaO-ZnO Sisteminde MgO İle Yapılan Denemeler (F-A Serisi)

Standart denemenin kimyasal formülünde bulunan CaO:MgO oranına bağlı olarak MgO katkılı bileşimler ve maliyetleri hesaplanmıştır. Bu aşamada elde edilen firit reçetelerine "F-A Serisi" ismi verilmiştir.  $K_2O$ -CaO-ZnO sisteminde yapılan F-A serisi denemelerinin üçgen diyagram üzerindeki yerleri Şekil 7.6'da gösterilmektedir. Bu aşamada denemeleri yapılan firit bileşimleri F-31A, F-32A, F-33A, F-34A, F-39A, F-40A, F-41A, F-42A, F-43A isimleri ile kodlanmıştır.

Şekil 7.6'daki üçlü diyagrama göre analizler iki grup altında yorumlanmıştır. Gruplar  $K_2O$  miktarının sabit olarak kabul edildiği bölgelere göre belirlenmiştir. Bu gruplar içinde, F serisi için  $K_2O$  miktarı Seger'de 0.2 mol sabit olarak F-31A, F-32A, F-33A ve F-34A denemeleri;  $K_2O$  miktarı Seger'de 0.2 mol sabit olan F-39A, F-40A, F-41A, F-42A ve F-43A denemeleri yer almaktadır.



Şekil 7.6.  $K_2O$ -CaO-ZnO üçlü sistemi ve bu sistemde yapılan F-A serisi denemeler

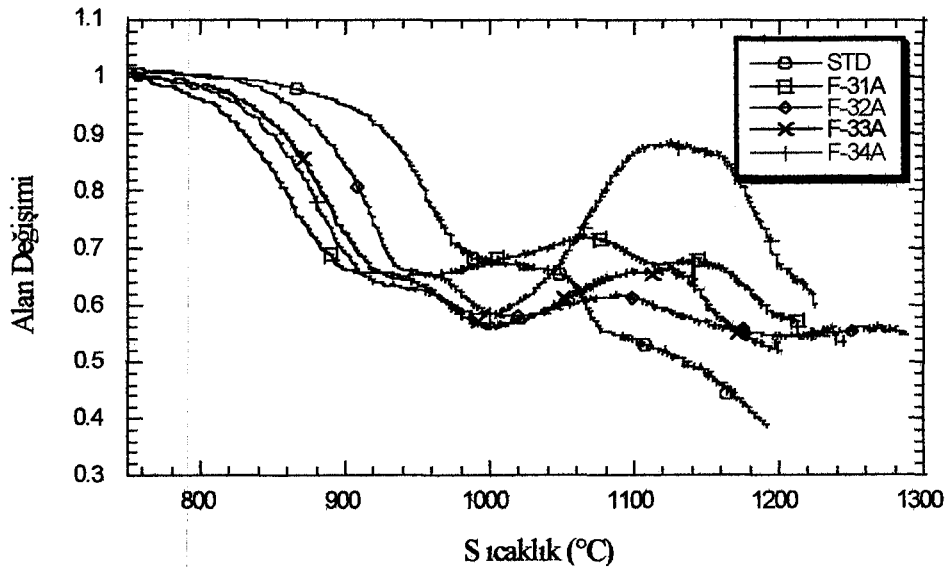
### 7.2.1. $K_2O$ Miktarı Seger'de 0.2 mol Sabit İçin

Bu aşamada denemeleri yapılan firin bileşimlerinin ve standart firin Seger formülleri ile maliyetleri Çizelge 7.3'de verilmiştir.  $K_2O$  miktarı Seger'de 0.2 mol sabitken, grafiklerde numune no'su arttıkça ZnO miktarı azalırken, CaO ve MgO miktarı artmaktadır.

$K_2O$  miktarının Seger'de 0.2 mol sabit olduğu bölgedeki denemelerin ve standart firin erime davranışları Şekil 7.7'de görülmektedir.

**Çizelge 7.3.** K<sub>2</sub>O miktarı Seger’de 0.2 mol sabit grubundaki firit bileşimlerinin ve standart firitin Seger formülleri ve ton başına maliyetleri (USD/Ton)

	CaO	K <sub>2</sub> O	ZnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Maliyet
<b>STN</b>	0.37	0.10	0.37	0.16	0.12	2.16	0.18	0.15	302
<b>F-31A</b>	0.21	0.20	0.50	0.09	0.12	2.16	0.18	0.15	374
<b>F-32A</b>	0.28	0.20	0.40	0.12	0.12	2.16	0.18	0.15	351
<b>F-33A</b>	0.35	0.20	0.30	0.15	0.12	2.16	0.18	0.15	309
<b>F-34A</b>	0.42	0.20	0.20	0.18	0.12	2.16	0.18	0.15	275

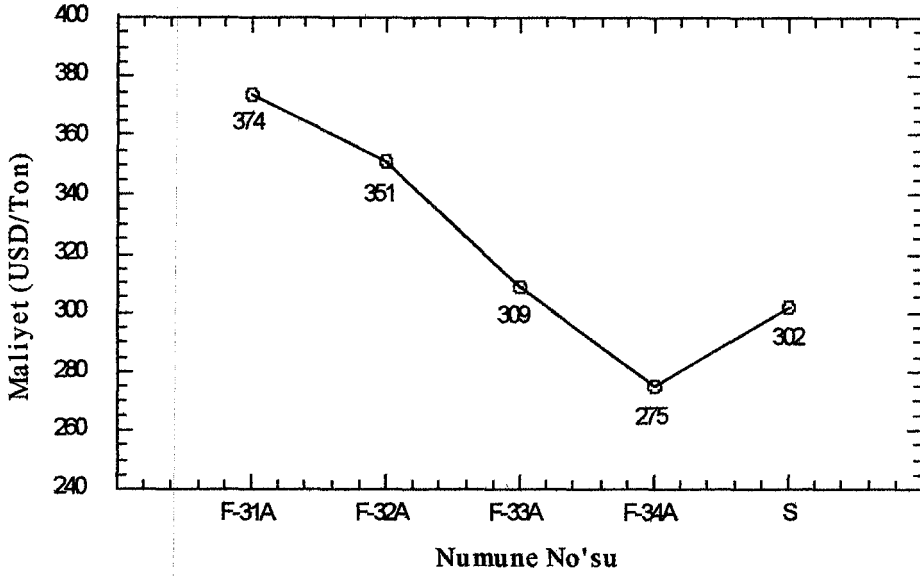


**Şekil 7.7.** K<sub>2</sub>O miktarı Seger’de 0.2 mol sabit iken F-31A, F-32A, F-33A, F-34A numunelerinin ve standart firitin sıcaklıkla alan değişimi; numune no’su artarken CaO miktarı artıyor ve ZnO miktarı azalıyor

Bu grafiğe göre bu gruptaki denemelerin erime davranışları birbirine ve standart denemeye benzemektedir. Genel olarak CaO ve MgO miktarı arttıkça ve ZnO miktarı azaldıkça sinterlenme sıcaklığı ve deformasyon sıcaklığı önce düşmüş, sonra artmış ve tekrar düşmeye devam etmiştir. Bu grupta standart firitin erime davranışına en benzer davranışı F-32A göstermektedir.

K<sub>2</sub>O miktarının Seger’de 0.2 mol sabit olduğu denemelere ait maliyetler Şekil 7.8’de karşılaştırılmıştır. Bu grafiğe göre sadece F-34A reçetesinin maliyeti standart firit ve diğer numunelerin maliyetinden daha düşüktür. Dolayısıyla bu

grupta F-34A firiti maliyet açısından; F-32A firiti erime davranışı standart frite en benzeyen numune olması açısından dikkat çekmektedir (Şekil 7.7).



Şekil 7.8.  $K_2O$  miktarı Seger'de 0.2 mol sabit iken F-31A, F-32A, F-33A, F-34A numunelerinin ve standart firitin maliyetlerinin karşılaştırılması

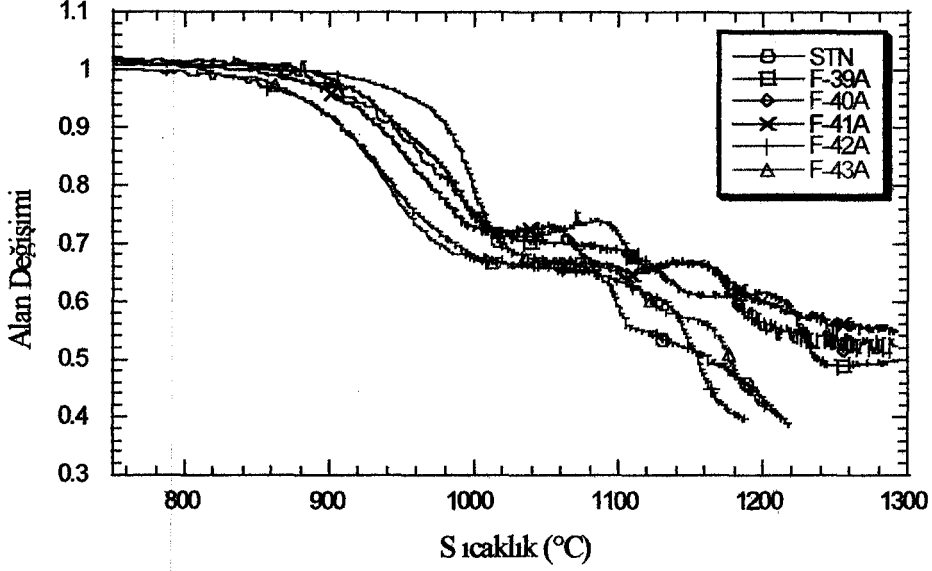
### 7.2.2. $K_2O$ Miktarı Seger'de 0.1 mol Sabit İçin

Bu aşamada denemeleri yapılan firit bileşimlerinin ve standart firitin Seger formülleri ile maliyetleri Çizelge 7.4'de verilmiştir.  $K_2O$  miktarı Seger'de 0.1 mol sabitken, grafiklerde numunenin no'su büyüdükçe ZnO miktarı azalırken, CaO ve MgO miktarı artmaktadır.

Çizelge 7.4.  $K_2O$  miktarı Seger'de 0.1 mol sabit grubundaki firit bileşimlerinin ve standart firitin Seger formülleri ve ton başına maliyetleri (USD/Ton)

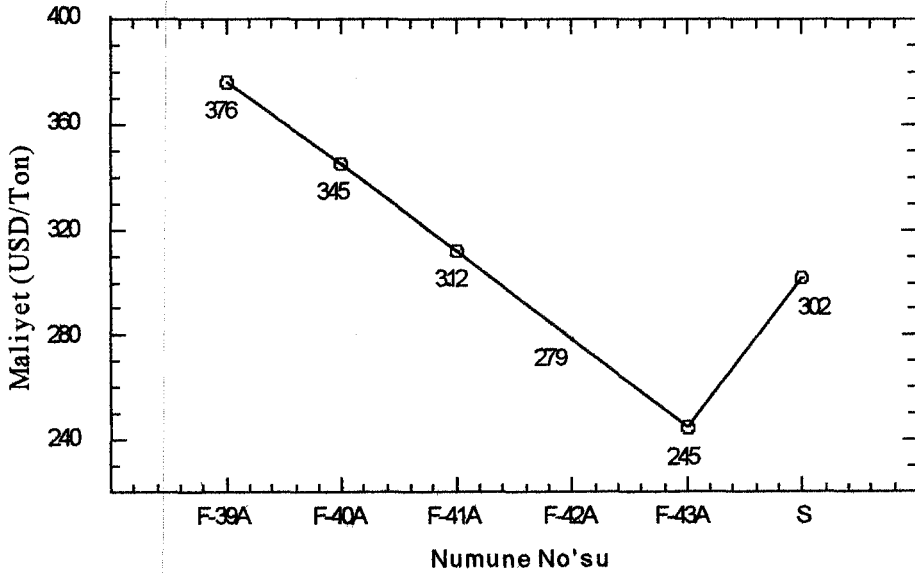
	CaO	$K_2O$	ZnO	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$B_2O_3$	$ZrO_2$	Maliyet
STN	0.37	0.10	0.37	0.16	0.12	2.16	0.18	0.15	302
F-39A	0.21	0.10	0.60	0.09	0.12	2.16	0.18	0.15	376
F-40A	0.28	0.10	0.50	0.12	0.12	2.16	0.18	0.15	345
F-41A	0.35	0.10	0.40	0.15	0.12	2.16	0.18	0.15	312
F-42A	0.42	0.10	0.30	0.18	0.12	2.16	0.18	0.15	279

$K_2O$  miktarının Seger'de 0.1 mol sabit olduğu grup içindeki denemelerin erime davranışları Şekil 7.9'da görülmektedir. Bu grafiğe göre standart frite en yakın davranışı F-39A denemesi göstermektedir. Ancak bu firitin maliyeti standart firitin maliyetinden ve bu gruptaki diğer denemelerin maliyetinden daha yüksektir.



Şekil 7.9.  $K_2O$  miktarı Seger'de 0.1 mol sabit iken F-39A, F-40A, F-41A, F-42A, F-43A numunelerinin ve standart firitin sıcaklıkla alan değişimi; numune no'su artarken CaO miktarı artıyor ve ZnO miktarı azalıyor

$K_2O$  miktarının Seger'de 0.1 mol sabit olduğu grup içindeki denemelere ait maliyetler ise Şekil 7.10'da karşılaştırılmıştır.



Şekil 7.10.  $K_2O$  miktarı Seger'de 0.1 mol sabit iken F-39A, F-40A, F-41A, F-42A, F-43A numunelerinin ve standart firitin maliyetlerinin karşılaştırılması

Bu grafiğe göre F-42A ve F-43A denemelerinin maliyetleri standart denemenin maliyetinden daha düşüktür. Aynı dolayısıyla bu iki deneme özellikle F-43A denemesi erime davranışları ve maliyetleri itibariyle endüstriyel açıdan değerlendirilebilir firitlerdir.

K<sub>2</sub>O miktarının Seger'de 0.1 mol sabit olduğu bölgedeki denemeler genel olarak değerlendirildiğinde, ısıl davranışları ve maliyet açısından bu grup içinde F-43A numunesi dikkat çekmektedir. Ayrıca K<sub>2</sub>O miktarının Seger'de 0.1 mol sabit olduğu noktalardaki numunelerin sinterlenme ve deformasyon sıcaklıklarının, K<sub>2</sub>O miktarının Seger'de 0.2 mol sabit olduğu noktalardaki numunelerden daha yüksek ve maliyetlerinin daha düşük olduğu görülmektedir.

### 7.3. K<sub>2</sub>O ve ZnO'in Etkisi

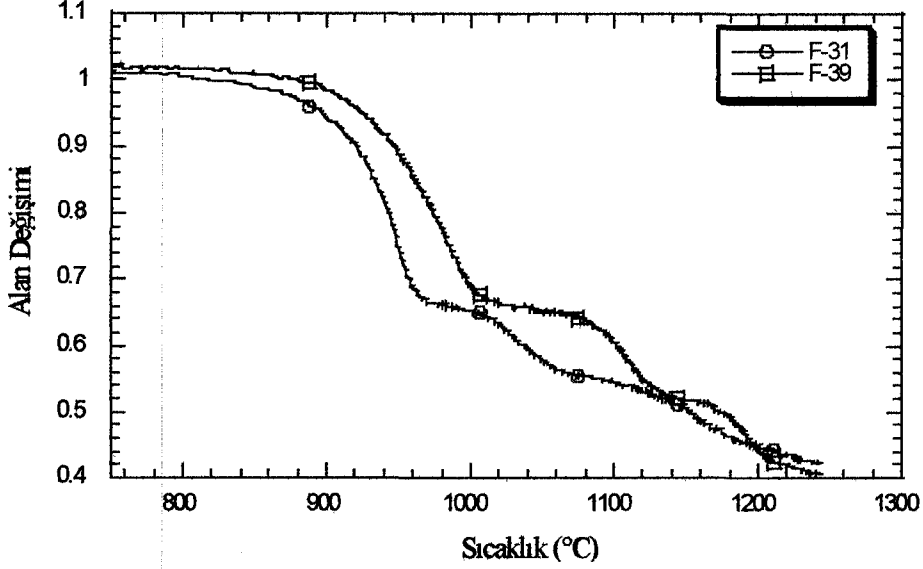
K<sub>2</sub>O-CaO-ZnO üçlü sisteminde CaO oranı sabitken K<sub>2</sub>O ve ZnO'in etkisini incelemek için CaO miktarı Seger'de 0.3 mol sabitken F-31 ve F-39, CaO miktarı Seger'de 0.4 mol sabitken F-32 ve F-40, CaO miktarı Seger'de 0.5 mol sabitken F-33 ve F-41, CaO miktarı Seger'de 0.6 mol sabitken F-34 ve F-42, CaO ve MgO toplam miktarı Seger'de 0.3 mol sabitken F-31A ve F-39A, CaO ve MgO toplam miktarı Seger'de 0.4 mol sabitken F-32A ve F-40A, CaO ve MgO toplam miktarı Seger'de 0.5 mol sabitken F-33A ve F-41A, CaO ve MgO toplam miktarı Seger'de 0.6 mol sabitken F-34A ve F-42A denemeleri kendi aralarında ayrı ayrı incelenmiştir.

F-31 ve F-39 firitlerinin bileşimleri Çizelge 7.5'de görülmektedir. CaO miktarı 0.3 mol sabitken, numune no'su arttıkça K<sub>2</sub>O miktarı azalırken ZnO miktarı artmaktadır.

Çizelge 7.5. CaO miktarı 0.3 mol sabitken F-31 ve F-39 firitlerinin Seger formülleri

	CaO	K <sub>2</sub> O	ZnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
F-31	0.30	0.20	0.50	-	0.12	2.26	0.19	0.16
F-39	0.30	0.10	0.60	-	0.12	2.26	0.19	0.16

CaO miktarının Seger'de 0.3 mol sabit olduğu bölgedeki F-31 ve F-39 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.11'de görülmektedir. Bu grafiğe göre K<sub>2</sub>O miktarı azalıp ZnO miktarı arttığında deformasyon sıcaklığı artmaktadır.



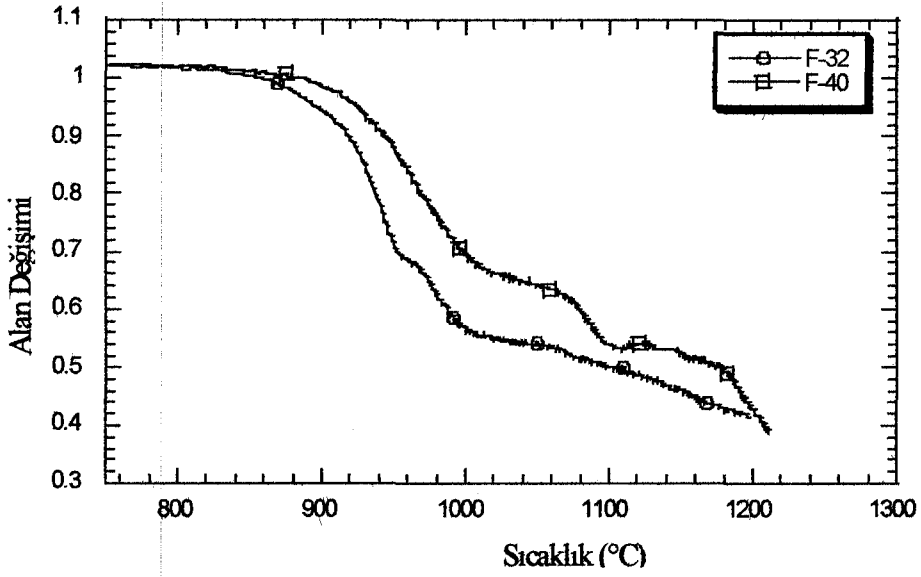
Şekil 7.11. CaO miktarının Seger'de 0.3 mol sabit olduğu bölgedeki F-31 ve F-39 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması numune no'su arttıkça K<sub>2</sub>O miktarı azalırken ZnO miktarı artmaktadır

F-32 ve F-40 fritlerinin bileşimleri Çizelge 7.6'da görülmektedir. CaO miktarı 0.4 mol sabitken, numune no'su arttıkça K<sub>2</sub>O miktarı azalırken ZnO miktarı artmaktadır.

Çizelge 7.6. CaO miktarı 0.4 mol sabitken F-32 ve F-40 fritlerinin Seger formülleri

	CaO	K <sub>2</sub> O	ZnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
F-32	0.40	0.20	0.40	-	0.12	2.26	0.19	0.16
F-40	0.40	0.10	0.50	-	0.12	2.26	0.19	0.16

CaO miktarının Seger'de 0.4 mol sabit olduğu bölgedeki F-32 ve F-40 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.12'de görülmektedir. Bu grafiğe göre K<sub>2</sub>O miktarı azalıp ZnO miktarı arttığında deformasyon sıcaklığı artmaktadır.



Şekil 7.12. CaO miktarının Seger'de 0.4 mol sabit olduğu bölgedeki F-32 ve F-40 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması numune no'su arttıkça K<sub>2</sub>O miktarı azalırken ZnO miktarı artmaktadır

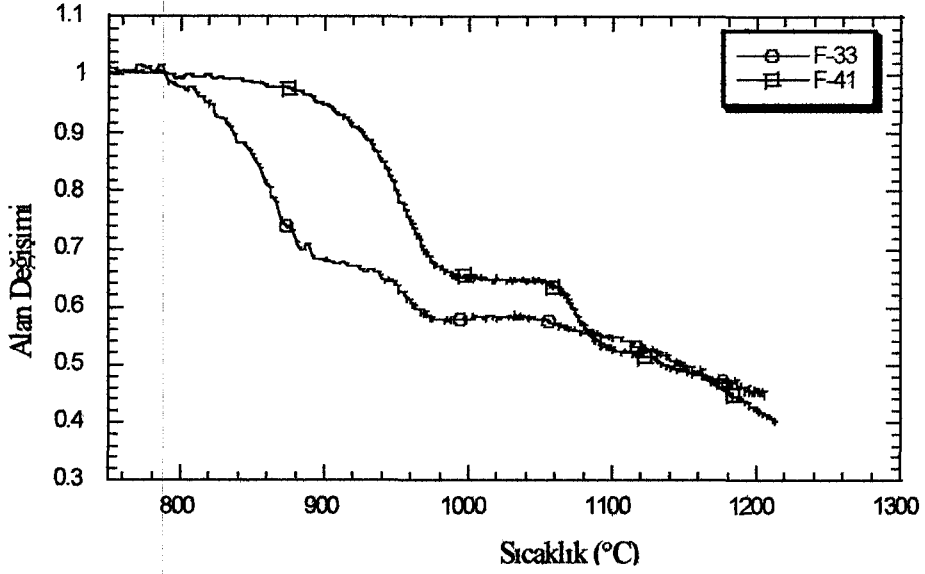
F-33 ve F-41 fritlerinin bileşimleri Çizelge 7.7'de görülmektedir. CaO miktarı 0.5 mol sabitken, numune no'su arttıkça K<sub>2</sub>O miktarı azalırken ZnO miktarı artmaktadır.

Çizelge 7.7. CaO miktarı 0.5 mol sabitken F-33 ve F-41 fritlerinin Seger formülleri

	CaO	K <sub>2</sub> O	ZnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
F-33	0.50	0.20	0.30	-	0.12	2.26	0.19	0.16
F-41	0.50	0.10	0.40	-	0.12	2.26	0.19	0.16

CaO miktarının Seger'de 0.5 mol sabit olduğu bölgedeki F-33 ve F-41 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.13'de görülmektedir. Bu grafiğe göre K<sub>2</sub>O miktarı azalıp ZnO miktarı arttığında deformasyon sıcaklığı artmaktadır.





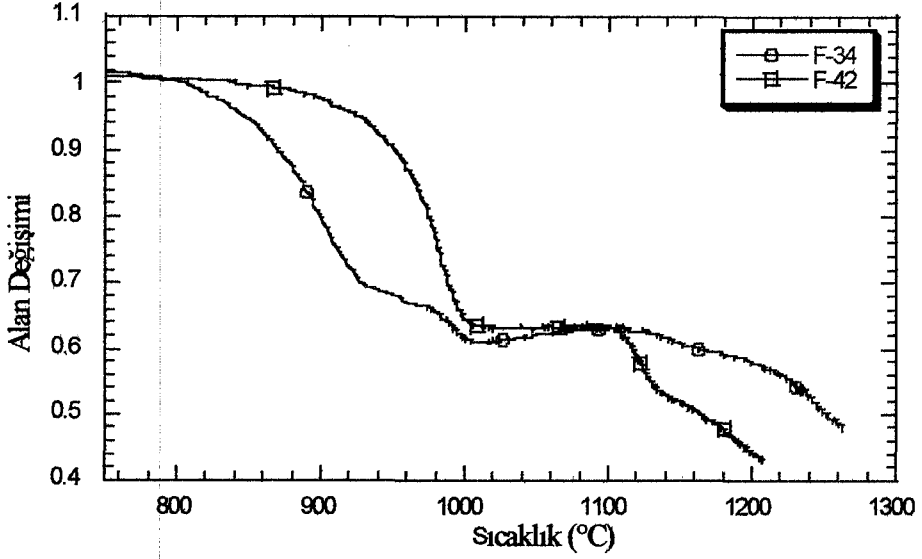
Şekil 7.13. CaO miktarının Seger'de 0.5 mol sabit olduğu bölgedeki F-33 ve F-41 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması numune no'su arttıkça K<sub>2</sub>O miktarı azalırken ZnO miktarı artmaktadır

F-34 ve F-42 fritlerinin bileşimleri Çizelge 7.8'de görülmektedir. CaO miktarı 0.6 mol sabitken, numune no'su arttıkça K<sub>2</sub>O miktarı azalırken ZnO miktarı artmaktadır.

Çizelge 7.8. CaO miktarı 0.6 mol sabitken F-34 ve F-42 fritlerinin Seger formülleri

	CaO	K <sub>2</sub> O	ZnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
F-34	0.60	0.20	0.20	-	0.12	2.26	0.19	0.16
F-42	0.60	0.10	0.30	-	0.12	2.26	0.19	0.16

CaO miktarının Seger'de 0.6 mol sabit olduğu bölgedeki F-34 ve F-42 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.14'de görülmektedir. Bu grafiğe göre K<sub>2</sub>O miktarı azalıp ZnO miktarı arttığında deformasyon sıcaklığı artmaktadır.



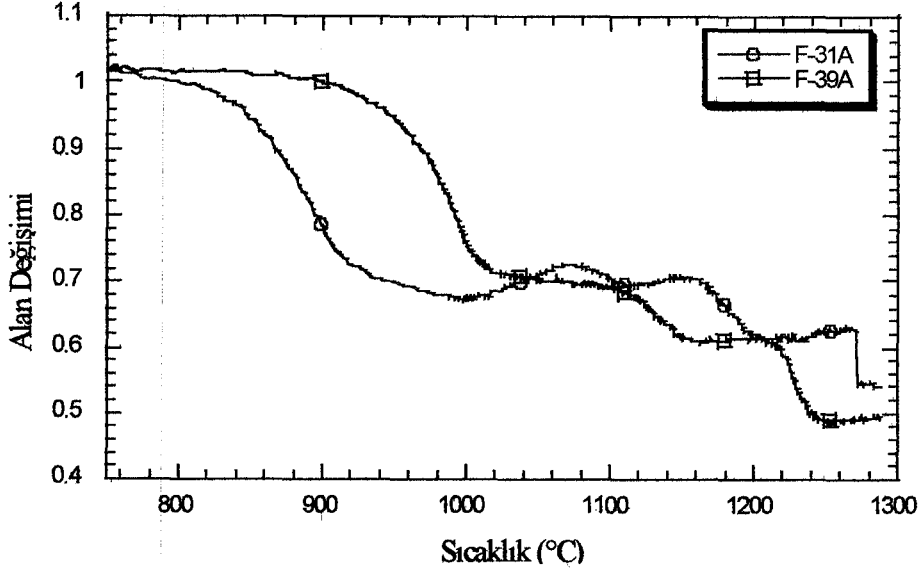
Şekil 7.14. CaO miktarının Seger'de 0.6 mol sabit olduğu bölgedeki F-34 ve F-42 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması numune no'su arttıkça  $K_2O$  miktarı azalırken ZnO miktarı artmaktadır

CaO ve MgO toplam miktarı Seger'de 0.3 mol sabitken F-31A ve F-39A fritlerinin bileşimleri Çizelge 7.9'da görülmektedir. CaO ve MgO toplam miktarı 0.3 mol sabitken, numune no'su arttıkça  $K_2O$  miktarı azalırken ZnO miktarı artmaktadır.

Çizelge 7.9. CaO ve MgO toplam miktarı 0.3 mol sabitken F-31A ve F-39A fritlerinin Seger formülleri

	CaO	$K_2O$	ZnO	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$B_2O_3$	$ZrO_2$
F-31A	0.21	0.20	0.50	0.09	0.12	2.26	0.19	0.16
F-39A	0.21	0.10	0.60	0.09	0.12	2.26	0.19	0.16

CaO ve MgO toplam miktarının Seger'de 0.3 mol sabit olduğu bölgedeki F-31A ve F-39A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.15'de görülmektedir. Bu grafiğe göre  $K_2O$  miktarı azalıp ZnO miktarı arttığında deformasyon sıcaklığı artmaktadır.



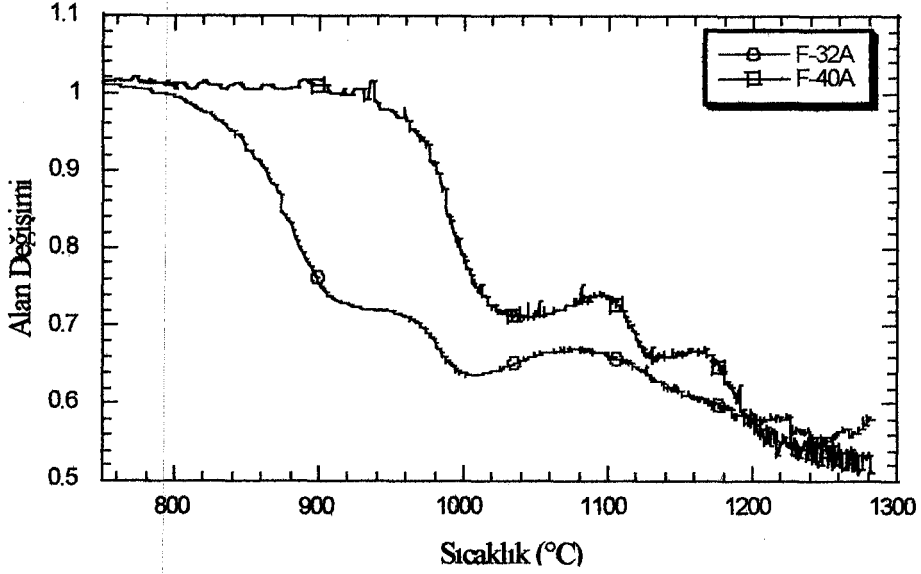
**Şekil 7.15.** CaO ve MgO toplam miktarının Seger'de 0.3 mol sabit olduğu bölgedeki F-31A ve F-39A firtilerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması numune no'su arttıkça K<sub>2</sub>O miktarı azalırken ZnO miktarı artmaktadır

CaO ve MgO toplam miktarı Seger'de 0.4 mol sabitken F-32A ve F-40A firtilerinin bileşimleri Çizelge 7.10'da görülmektedir. CaO ve MgO toplam miktarı 0.4 mol sabitken, numune no'su arttıkça K<sub>2</sub>O miktarı azalırken ZnO miktarı artmaktadır.

**Çizelge 7.10.** CaO ve MgO toplam miktarı 0.4 mol sabitken F-32A ve F-40A firtilerinin Seger formülleri

	CaO	K <sub>2</sub> O	ZnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
F-32A	0.28	0.20	0.40	0.12	0.12	2.26	0.19	0.16
F-40A	0.28	0.10	0.50	0.12	0.12	2.26	0.19	0.16

CaO ve MgO toplam miktarının Seger'de 0.4 mol sabit olduğu bölgedeki F-32A ve F-40A firtilerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.16'da görülmektedir. Bu grafiğe göre K<sub>2</sub>O miktarı azalıp ZnO miktarı arttığında deformasyon sıcaklığı artmaktadır.



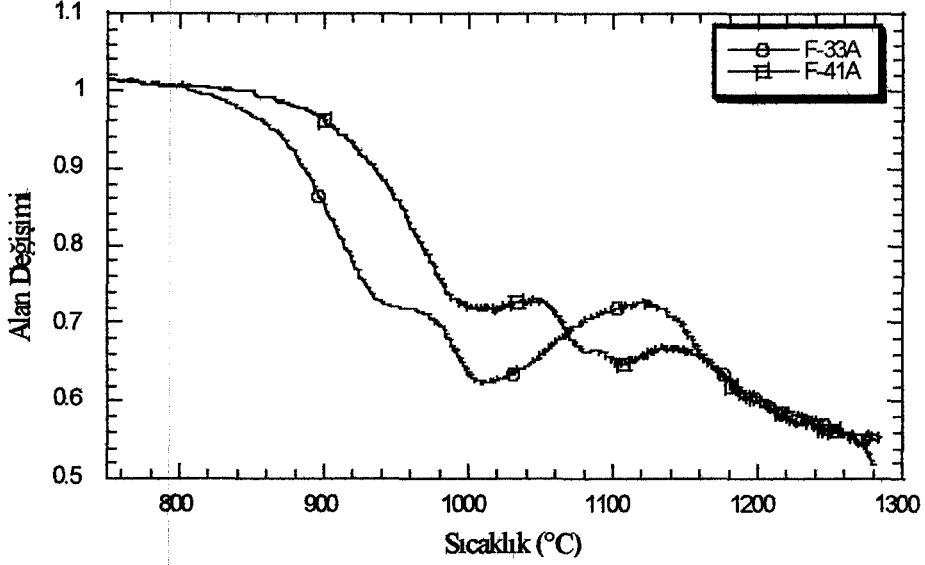
Şekil 7.16. CaO ve MgO toplam miktarının Seger'de 0.4 mol sabit olduğu bölgedeki F-32A ve F-40A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması numune no'su arttıkça K<sub>2</sub>O miktarı azalırken ZnO miktarı artmaktadır

CaO ve MgO toplam miktarı Seger'de 0.5 mol sabitken F-33A ve F-41A fritlerinin bileşimleri Çizelge 7.11'de görülmektedir. CaO ve MgO toplam miktarı 0.5 mol sabitken, numune no'su arttıkça K<sub>2</sub>O miktarı azalırken ZnO miktarı artmaktadır.

Çizelge 7.11. CaO ve MgO toplam miktarı 0.5 mol sabitken F-33A ve F-41A fritlerinin Seger formülleri

	CaO	K <sub>2</sub> O	ZnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
F-33A	0.35	0.20	0.30	0.15	0.12	2.26	0.19	0.16
F-41A	0.35	0.10	0.40	0.15	0.12	2.26	0.19	0.16

CaO ve MgO toplam miktarının Seger'de 0.5 mol sabit olduğu bölgedeki F-33A ve F-41A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.17'de görülmektedir. Bu grafiğe göre K<sub>2</sub>O miktarı azalıp ZnO miktarı arttığında deformasyon sıcaklığı artmaktadır.



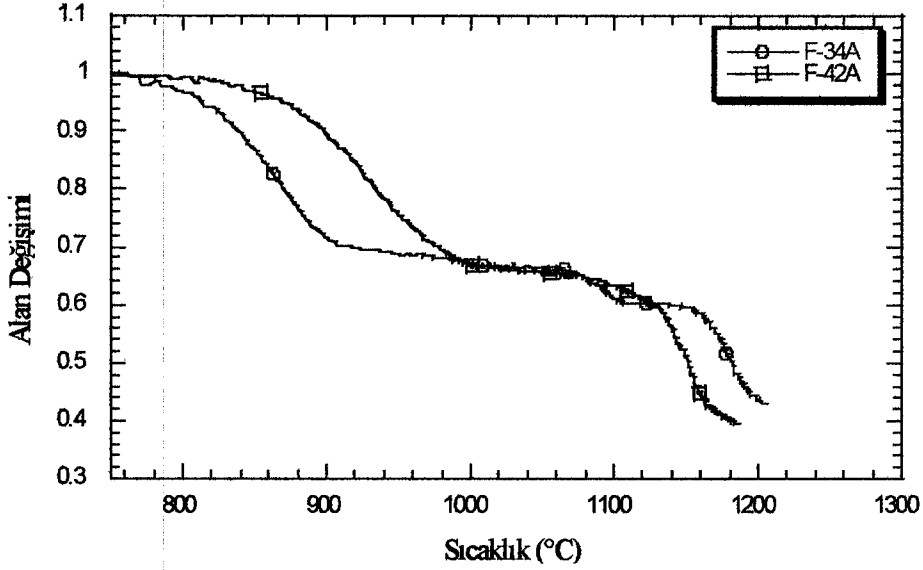
Şekil 7.17. CaO ve MgO toplam miktarının Seger'de 0.4 mol sabit olduğu bölgedeki F-33A ve F-41A firtilerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması numune no'su arttıkça  $K_2O$  miktarı azalırken ZnO miktarı artmaktadır

CaO ve MgO toplam miktarı Seger'de 0.6 mol sabitken F-34A ve F-42A firtilerinin bileşimleri Çizelge 7.12'de görülmektedir. CaO ve MgO toplam miktarı 0.6 mol sabitken, numune no'su arttıkça  $K_2O$  miktarı azalırken ZnO miktarı artmaktadır.

Çizelge 7.12. CaO ve MgO toplam miktarı 0.6 mol sabitken F-34A ve F-42A firtilerinin Seger formülleri

	CaO	$K_2O$	ZnO	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$B_2O_3$	$ZrO_2$
F-34A	0.42	0.20	0.20	0.18	0.12	2.26	0.19	0.16
F-42A	0.42	0.10	0.30	0.18	0.12	2.26	0.19	0.16

CaO ve MgO toplam miktarının Seger'de 0.6 mol sabit olduğu bölgedeki F-34A ve F-42A firtilerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.18'de görülmektedir. Bu grafiğe göre  $K_2O$  miktarı azalıp ZnO miktarı arttığında deformasyon sıcaklığı artmaktadır.



Şekil 7.18. CaO ve MgO toplam miktarının Seger’de 0.5 mol sabit olduğu bölgedeki F-34A ve F-42A firtilerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması numune no’su arttıkça K<sub>2</sub>O miktarı azalırken ZnO miktarı artmaktadır

Bu grafikler genel olarak değerlendirildiğinde yüksek CaO ve düşük ZnO için K<sub>2</sub>O’in 0.1 mol ve 0.2 mol olduğu durumlarda F-33, F-34 ile F-41 ve F-42 karşılaştırıldığında; K<sub>2</sub>O’in artan oranıyla deformasyon sıcaklığını düşürücü etkisi açık bir şekilde görülmektedir. K<sub>2</sub>O miktarı Seger’de 0.2 molden 0.1 mole düştüğünde deformasyon sıcaklığı ~100-150 °C kadar artmaktadır.

#### 7.4. MgO ve CaO’in Etkisi

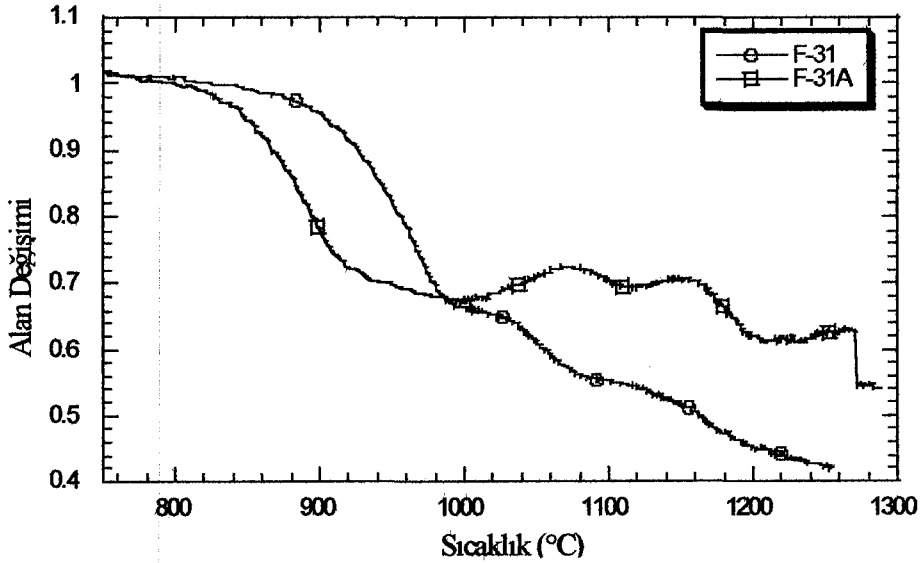
K<sub>2</sub>O-CaO-ZnO üçlü sisteminde K<sub>2</sub>O ve ZnO oranı sabitken MgO ve CaO’in etkisini incelemek için; Seger’de K<sub>2</sub>O 0.2 mol ve ZnO 0.5 mol sabitken F-31 ve F-31A, Seger’de K<sub>2</sub>O 0.2 mol ve ZnO 0.4 mol sabitken F-32 ve F-32A, Seger’de K<sub>2</sub>O 0.2 mol ve ZnO 0.3 mol sabitken F-33 ve F-33A, Seger’de K<sub>2</sub>O 0.2 mol ve ZnO 0.2 mol sabitken F-34 ve F-34A, Seger’de K<sub>2</sub>O 0.1 mol ve ZnO 0.6 mol sabitken F-39 ve F-39A, Seger’de K<sub>2</sub>O 0.1 mol ve ZnO 0.5 mol sabitken F-40 ve F-40A, Seger’de K<sub>2</sub>O 0.1 mol ve ZnO 0.4 mol sabitken F-41 ve F-41A, Seger’de K<sub>2</sub>O 0.1 mol ve ZnO 0.3 mol sabitken F-42 ve F-42A denemeleri kendi aralarında ayrı ayrı incelenmiştir.

Seger’de K<sub>2</sub>O 0.2 mol ve ZnO 0.5 mol sabitken F-31 ve F-31A firtilerinin bileşimleri Çizelge 7.13’de görülmektedir.

**Çizelge 7.13.** Seger’de  $K_2O$  0.2 mol ve  $ZnO$  0.5 mol sabitken F-31 ve F-31A fritlerinin Seger formülleri

	CaO	$K_2O$	ZnO	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$B_2O_3$	$ZrO_2$
F-31	0.30	0.20	0.50	-	0.12	2.26	0.19	0.16
F-31A	0.21	0.20	0.50	0.09	0.12	2.26	0.19	0.16

Seger’de  $K_2O$ ’in 0.2 mol ve  $ZnO$ ’in 0.5 mol sabit olduğu bölgedeki F-31 ve F-31A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.19’da görülmektedir. Bu grafiğe göre CaO miktarı azalıp MgO miktarı arttığında deformasyon sıcaklığı azalmaktadır.



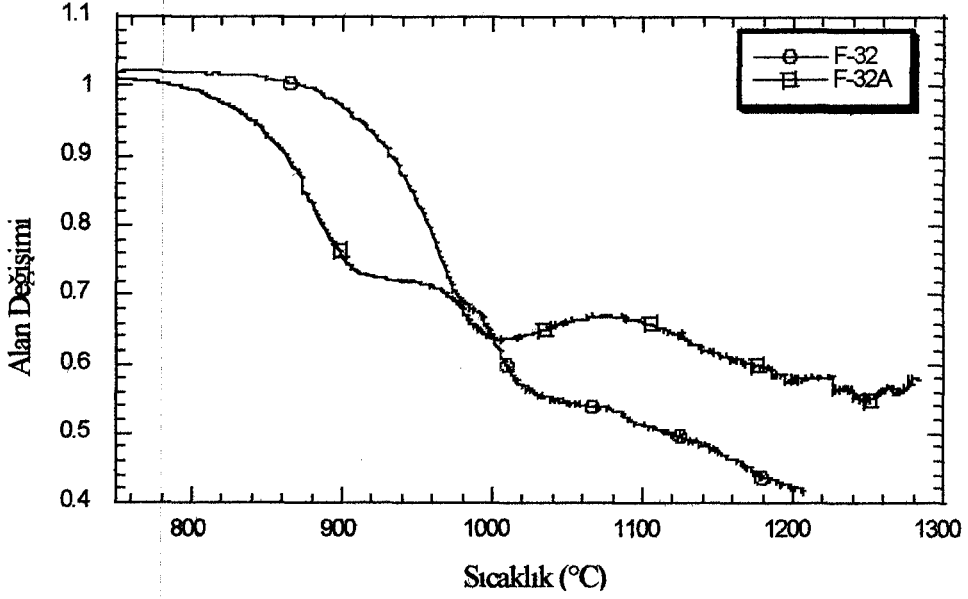
**Şekil 7.19.** Seger’de  $K_2O$ ’in 0.2 mol ve  $ZnO$ ’in 0.5 mol sabit olduğu bölgedeki F-31 ve F-31A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması

Seger’de  $K_2O$  0.2 mol ve  $ZnO$  0.4 mol sabitken F-32 ve F-32A fritlerinin bileşimleri Çizelge 7.14’de görülmektedir.

**Çizelge 7.14.** Seger’de  $K_2O$  0.2 mol ve  $ZnO$  0.4 mol sabitken F-32 ve F-32A fritlerinin Seger formülleri

	CaO	$K_2O$	ZnO	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$B_2O_3$	$ZrO_2$
F-32	0.40	0.20	0.40	-	0.12	2.26	0.19	0.16
F-32A	0.28	0.20	0.40	0.12	0.12	2.26	0.19	0.16

Seğer'de  $K_2O$ 'in 0.2 mol ve  $ZnO$ 'in 0.4 mol sabit olduğu bölgedeki F-32 ve F-32A firitlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.20'de görülmektedir. Bu grafiğe göre CaO miktarı azalıp MgO miktarı arttığında deformasyon sıcaklığı azalmaktadır.



Şekil 7.20. Seger'de  $K_2O$ 'in 0.2 mol ve  $ZnO$ 'in 0.4 mol sabit olduğu bölgedeki F-32 ve F-32A firitlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması

Seğer'de  $K_2O$  0.2 mol ve  $ZnO$  0.3 mol sabitken F-33 ve F-33A firitlerinin bileşimleri Çizelge 7.15'de görülmektedir.

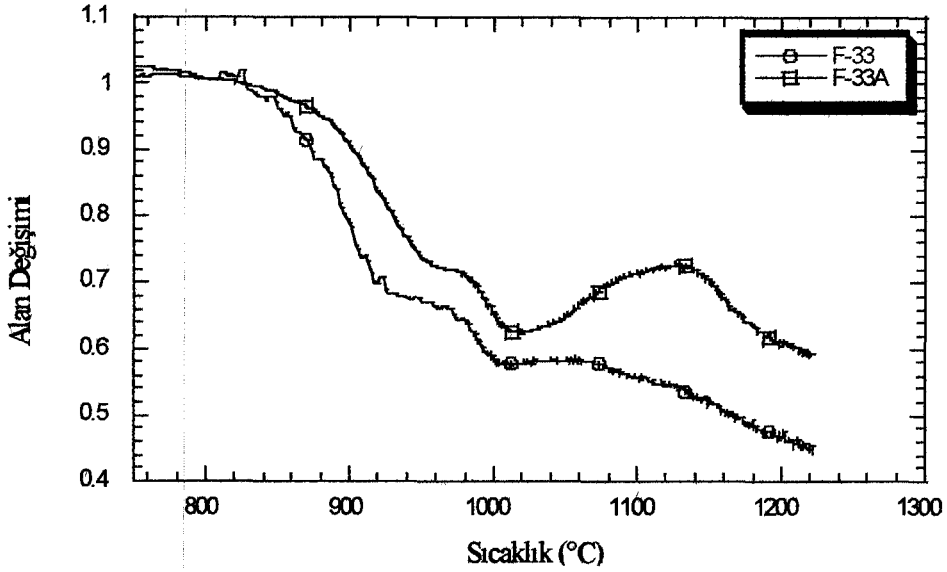
Çizelge 7.15. Seger'de  $K_2O$  0.2 mol ve  $ZnO$  0.3 mol sabitken F-33 ve F-33A firitlerinin Seger formülleri

	CaO	$K_2O$	ZnO	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$B_2O_3$	$ZrO_2$
F-33	0.50	0.20	0.30	-	0.12	2.26	0.19	0.16
F-33A	0.35	0.20	0.30	0.15	0.12	2.26	0.19	0.16

Seğer'de  $K_2O$ 'in 0.2 mol ve  $ZnO$ 'in 0.3 mol sabit olduğu bölgedeki F-33 ve F-33A firitlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.21'de



görülmektedir. Bu grafiğe göre CaO miktarı azalıp MgO miktarı arttığında deformasyon sıcaklığı artmaktadır.



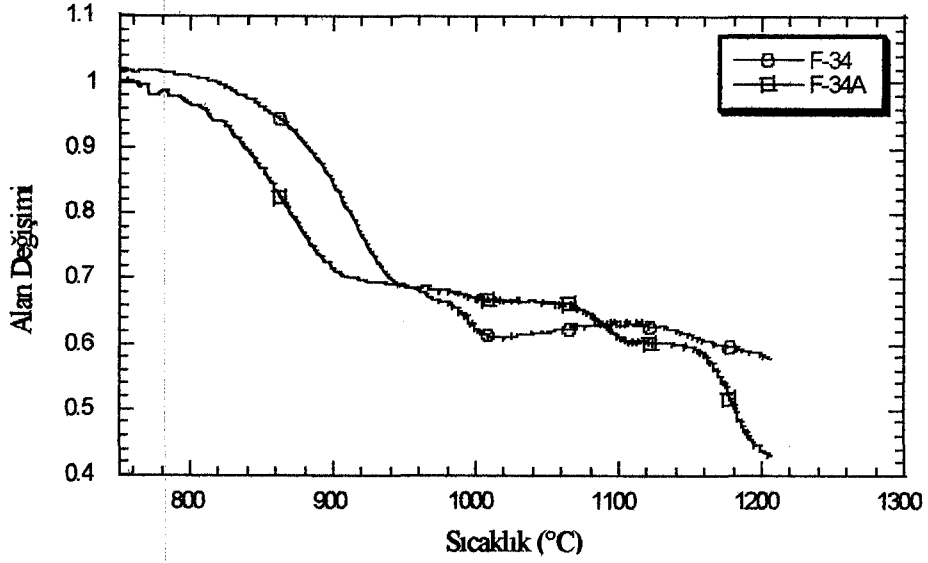
Şekil 7.21. Seger'de  $K_2O$ 'in 0.2 mol ve  $ZnO$ 'in 0.3 mol sabit olduğu bölgedeki F-33 ve F-33A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması

Seger'de  $K_2O$  0.2 mol ve  $ZnO$  0.2 mol sabitken F-34 ve F-34A fritlerinin bileşimleri Çizelge 7.16'da görülmektedir.

Çizelge 7.16. Seger'de  $K_2O$  0.2 mol ve  $ZnO$  0.2 mol sabitken F-34 ve F-34A fritlerinin Seger formülleri

	CaO	$K_2O$	ZnO	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$B_2O_3$	$ZrO_2$
F-34	0.60	0.20	0.20	-	0.12	2.26	0.19	0.16
F-34A	0.42	0.20	0.20	0.18	0.12	2.26	0.19	0.16

Seger'de  $K_2O$ 'in 0.2 mol ve  $ZnO$ 'in 0.2 mol sabit olduğu bölgedeki F-34 ve F-34A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.22'de görülmektedir. Bu grafiğe göre CaO miktarı azalıp MgO miktarı arttığında deformasyon sıcaklığı azalmaktadır.



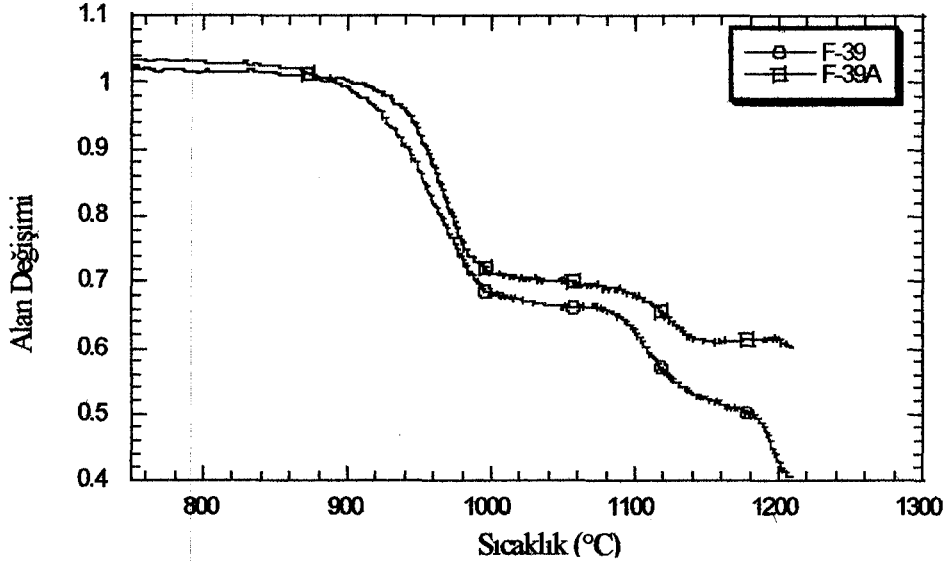
Şekil 7.22. Seger'de  $K_2O$ 'in 0.2 mol ve  $ZnO$ 'in 0.2 mol sabit olduğu bölgedeki F-34 ve F-34A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması

Seger'de  $K_2O$  0.1 mol ve  $ZnO$  0.6 mol sabitken F-39 ve F-39A fritlerinin bileşimleri Çizelge 7.17'de görülmektedir.

Çizelge 7.17. Seger'de  $K_2O$  0.1 mol ve  $ZnO$  0.6 mol sabitken F-39 ve F-39A fritlerinin Seger formülleri

	CaO	$K_2O$	ZnO	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$B_2O_3$	$ZrO_2$
F-39	0.30	0.10	0.60	-	0.12	2.26	0.19	0.16
F-39A	0.21	0.10	0.60	0.09	0.12	2.26	0.19	0.16

Seger'de  $K_2O$ 'in 0.1 mol ve  $ZnO$ 'in 0.6 mol sabit olduğu bölgedeki F-39 ve F-39A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.23'de görülmektedir. Bu grafiğe göre CaO miktarı azalıp MgO miktarı arttığında deformasyon sıcaklığı az da olsa artmıştır.



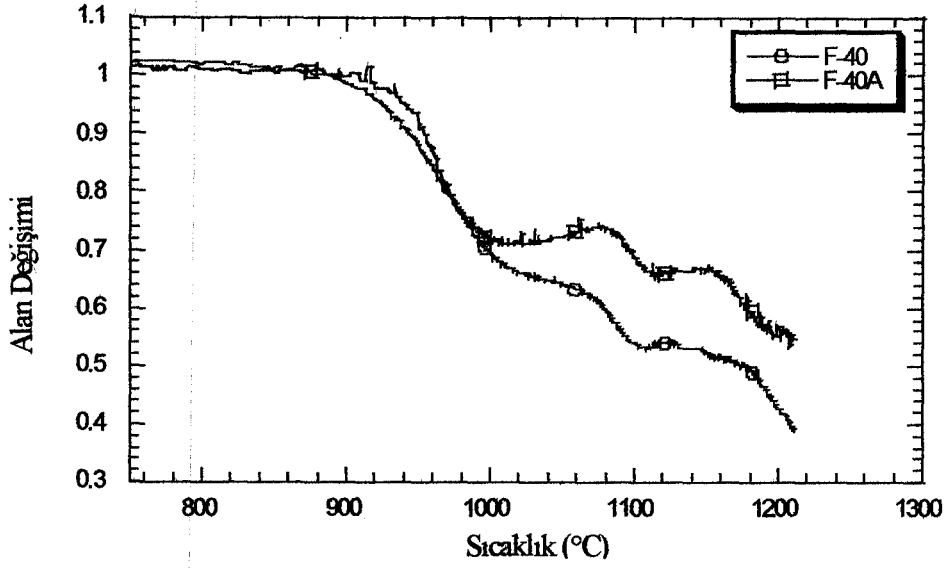
Şekil 7.23. Seger'de  $K_2O$ 'in 0.1 mol ve  $ZnO$ 'in 0.6 mol sabit olduğu bölgedeki F-39 ve F-39A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması

Seger'de  $K_2O$  0.1 mol ve  $ZnO$  0.5 mol sabitken F-40 ve F-40A fritlerinin bileşimleri Çizelge 7.18'de görülmektedir.

Çizelge 7.18. Seger'de  $K_2O$  0.1 mol ve  $ZnO$  0.5 mol sabitken F-40 ve F-40A fritlerinin Seger formülleri

	CaO	$K_2O$	ZnO	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$B_2O_3$	$ZrO_2$
F-40	0.40	0.10	0.50	-	0.12	2.26	0.19	0.16
F-40A	0.28	0.10	0.50	0.12	0.12	2.26	0.19	0.16

Seger'de  $K_2O$ 'in 0.1 mol ve  $ZnO$ 'in 0.5 mol sabit olduğu bölgedeki F-40 ve F-40A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.24'de görülmektedir. Bu grafiğe göre CaO miktarı azalıp MgO miktarı arttığında deformasyon sıcaklığı az da olsa artmıştır.



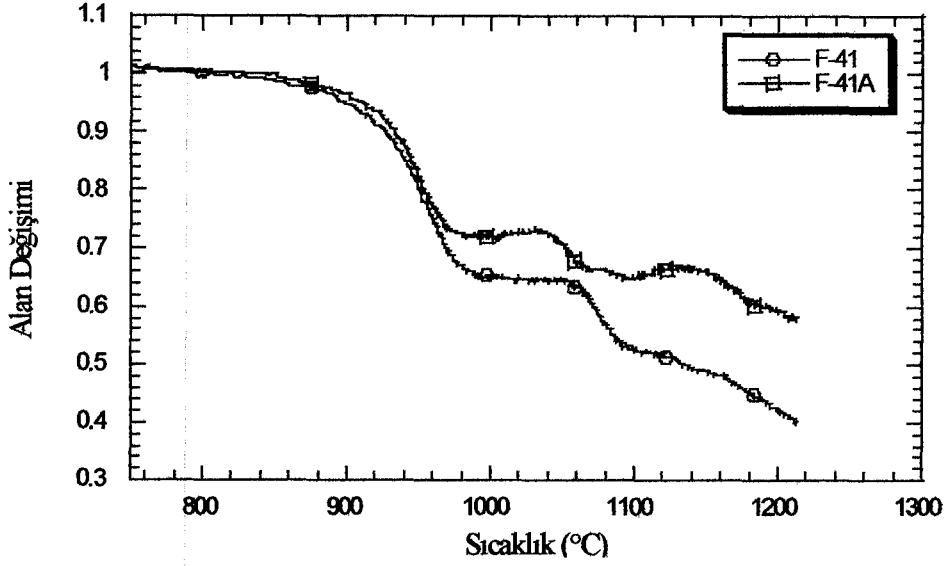
Şekil 7.24. Seger'de  $K_2O$ 'in 0.1 mol ve  $ZnO$ 'in 0.5 mol sabit olduğu bölgedeki F-40 ve F-40A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması

Seger'de  $K_2O$  0.1 mol ve  $ZnO$  0.4 mol sabitken F-41 ve F-41A fritlerinin bileşimleri Çizelge 7.19'da görülmektedir.

Çizelge 7.19. Seger'de  $K_2O$  0.1 mol ve  $ZnO$  0.4 mol sabitken F-41 ve F-41A fritlerinin Seger formülleri

	CaO	$K_2O$	ZnO	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$B_2O_3$	$ZrO_2$
F-41	0.50	0.10	0.40	-	0.12	2.26	0.19	0.16
F-41A	0.35	0.10	0.40	0.15	0.12	2.26	0.19	0.16

Seger'de  $K_2O$ 'in 0.1 mol ve  $ZnO$ 'in 0.4 mol sabit olduğu bölgedeki F-41 ve F-41A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.25'de görülmektedir. Bu grafiğe göre CaO miktarı azalıp MgO miktarı arttığında F-41 ve F-41A fritlerinin deformasyon sıcaklığı hemen hemen aynıdır.



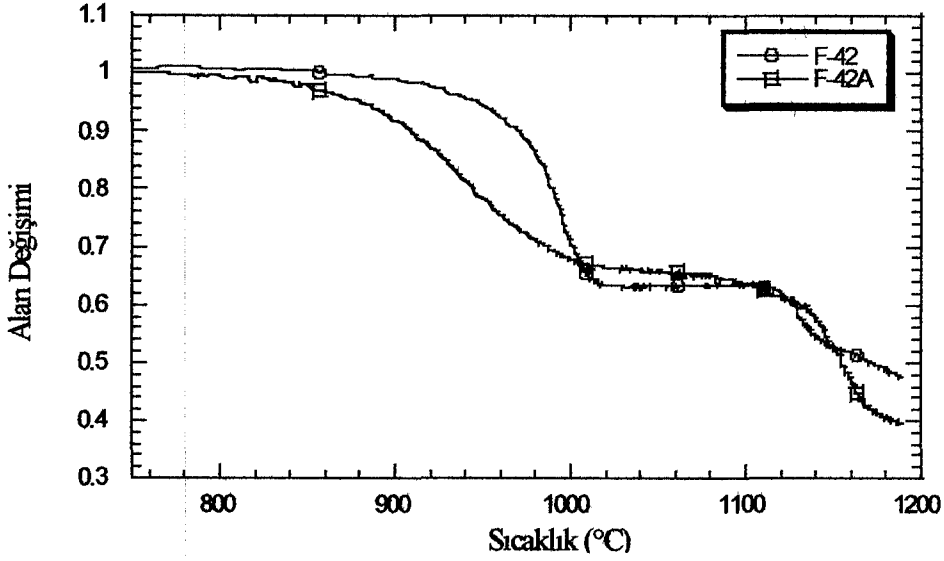
Şekil 7.25. Seger'de  $K_2O$ 'in 0.1 mol ve  $ZnO$ 'in 0.4 mol sabit olduğu bölgedeki F-41 ve F-41A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması

Seger'de  $K_2O$  0.1 mol ve  $ZnO$  0.3 mol sabitken F-42 ve F-42A fritlerinin bileşimleri Çizelge 7.20'de görülmektedir.

Çizelge 7.20. Seger'de  $K_2O$  0.1 mol ve  $ZnO$  0.3 mol sabitken F-42 ve F-42A fritlerinin Seger formülleri

	CaO	$K_2O$	ZnO	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$B_2O_3$	$ZrO_2$
F-42	0.60	0.10	0.30	-	0.12	2.26	0.19	0.16
F-42A	0.42	0.10	0.30	0.18	0.12	2.26	0.19	0.16

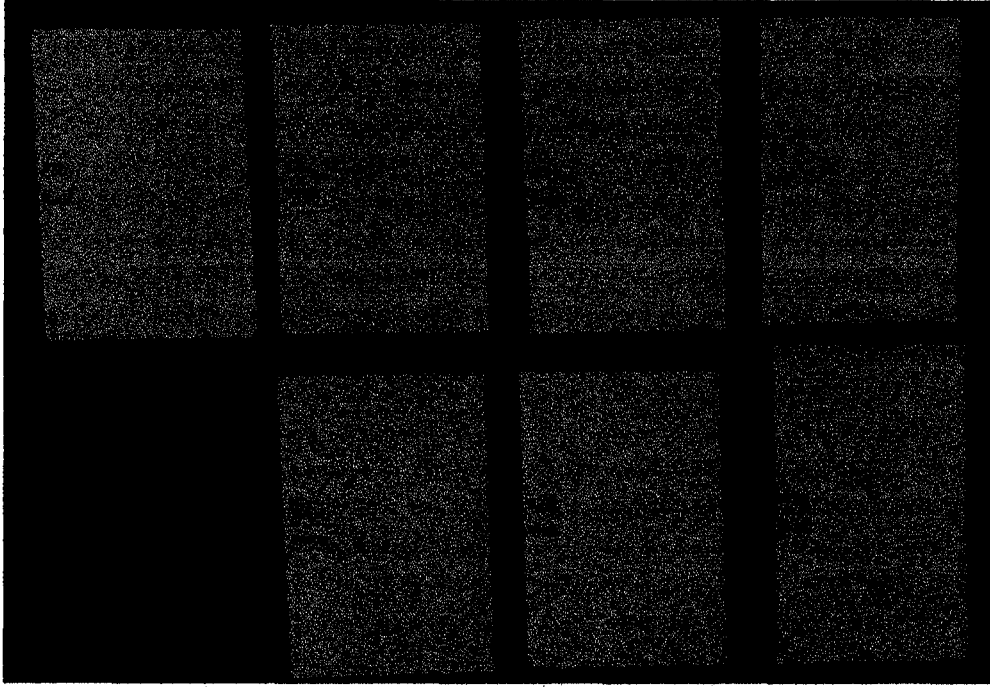
Seger'de  $K_2O$ 'in 0.1 mol ve  $ZnO$ 'in 0.3 mol sabit olduğu bölgedeki F-42 ve F-42A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.26'da görülmektedir. Bu grafiğe göre CaO miktarı azalıp MgO miktarı arttığında deformasyon sıcaklığı düşmüştür.



Şekil 7.26. Seger'de  $K_2O$ 'in 0.1 mol ve  $ZnO$ 'in 0.3 mol sabit olduğu bölgedeki F-42 ve F-42A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması

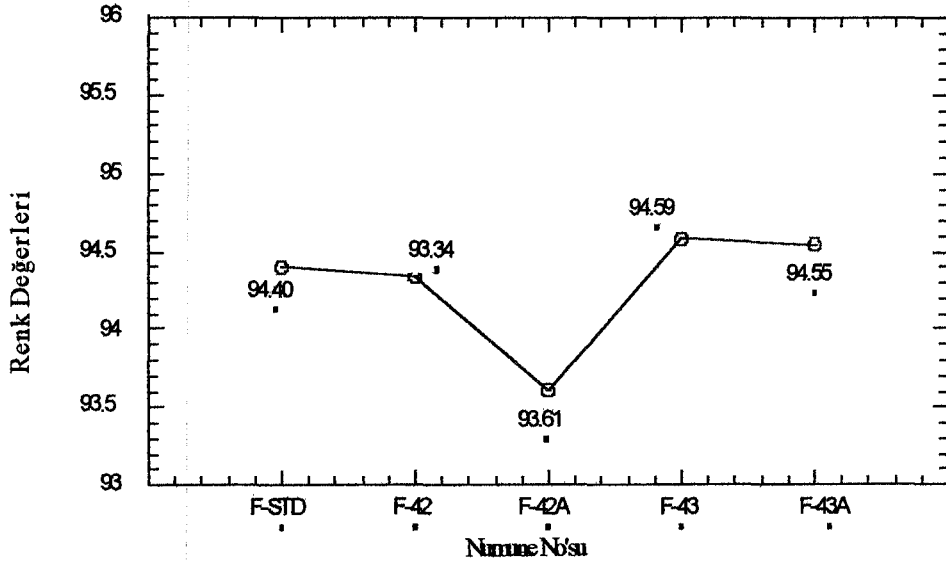
Bu grafikler genel olarak değerlendirildiğinde  $K_2O$ 'in 0.1 mol olduğu durumlarda  $MgO$  oranı yükseldikçe genel olarak deformasyon sıcaklığı önce  $\sim 50^\circ C$  kadar düşmüş, sonra  $MgO$  Seger'de 0.15 mol iken artmış, daha sonra tekrar düşmüştür.  $K_2O$ 'in 0.2 mol olduğu durumlarda ise deformasyon sıcaklığı önce az miktarda artmış, sonra yine  $MgO$  Seger'de 0.15 mol iken biraz düşmüş ve bu düşüş daha sonra da devam etmiştir. Burada da  $K_2O$  miktarı Seger'de 0.2 molden 0.1 mole düştüğünde deformasyon sıcaklığının arttığı göze çarpmaktadır.

Bu aşamaya kadar yapılan denemelerden F-34, F-42, F-43, F-34A, F-42A ve F-43A fritleri karo üzerinde denenmiştir. Bu fritlere ait sırlar Şekil 7.27'de görülmektedir. Bu şekile göre bünyedeki gaz çıkışı tamamlanmadan erimiş olan F-34, F-43A ve F-43 sırlarında pinhol görülmektedir. F-34 fritiyle yapılan sırda F-34A fritiyle yapılan sıra göre daha çok pinhol görülmektedir. Bunun sebebi F-34A fritine ilave edilen  $MgO$  yüksek sıcaklıkta viskoziteyi düşürmüş, F-34A fritiyle yapılan sıra göre daha erken erimiş ve gaz çıkışı bittikten sonra yayılmaya devam etmiştir. F-43A fritiyle yapılan sırda ilave edilen  $MgO$  ile beraber sırlın erime sıcaklığı yükselmiş ve bünyeden gaz çıkışı tamamlandıktan sonra sır olgunlaştığından pinhol oluşumu ortadan kalkmıştır.



Şekil 7.27. F-34, F-42, F-43, F-34A, F-42A ve F-43A firitleri ile yapılan sıvı denemeleri

Karo üzerine uygulanan F-42, F-43, F-42A ve F-43A denemelerinin ve standart firitin renk ve parlaklık değerleri ölçülmüştür. Bu denemelere ait renk değerlerinin karşılaştırılması Şekil 7.28’de verilmiştir.

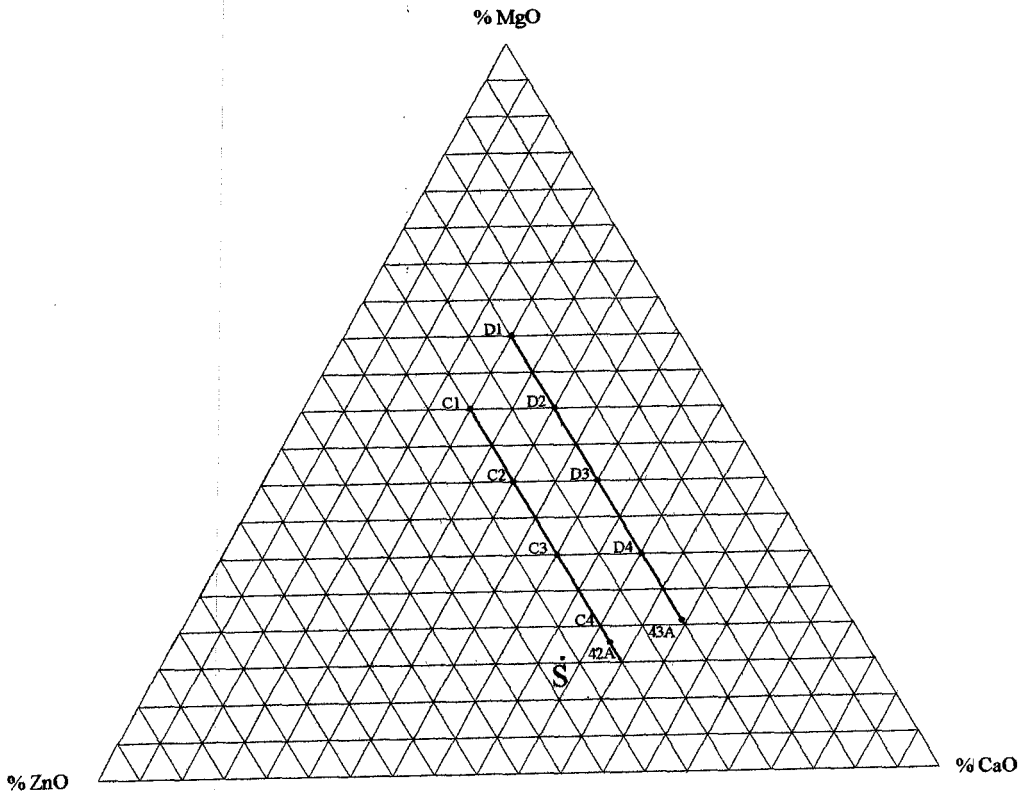


Şekil 7.28. F-42, F-43, F-42A ve F-43A denemelerinin ve standart firitin renk değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 7.28'deki renk değerlerine göre F-42A ve F-43A numunelerinin beyazlık değeri diğerlerinden yüksektir. Dolayısıyla frit bileşimine ilave edilen MgO sınır beyazlık değerini arttırmaktadır.

### 7.5. MgO-CaO-ZnO Sistemi İçinde Yapılan Denemeler

MgO-CaO-ZnO sisteminde, daha önce standart ile beraber en iyi sonuçların alındığı F-42A ve F-43A kodlu bileşimlerinde, CaO-MgO değişimi incelenmek üzere yeni kompozisyonlar ve maliyetlerinin hesaplamaları yapılmıştır. MgO-CaO-ZnO sisteminde yapılan denemelerin üçgen diyagram üzerindeki yerleri Şekil 7.29'da gösterilmektedir.



Şekil 7.29. MgO-CaO-ZnO üçlü sistemi ve bu sistemde yapılan C ve D serisi denemeler

Şekil 7.29'daki üçgen diyagrama göre analizler iki grup altında yorumlanmıştır. F-42A kodlu reçeteden hesaplanan ve Seger'de  $K_2O$  0.1 mol ve  $ZnO$  0.3 mol sabit iken yeni bileşimler C serisi olarak (C-1, C-2, C-3, C-4); F-43A



kodlu reçeteden hesaplanan Seger'de  $K_2O$  0.1 mol ve  $ZnO$  0.3 mol sabit iken yeni bileşimler D serisi olarak (D-1, D-2, D-3, D-4, D-5, D-6, D-7 ve D-8) adlandırılmışlardır. D-6 denemesindeki alümina miktarı düşürülerek D-7 ve D-8 kodlu fritlerin reçeteleri ve maliyetleri hesaplanmıştır. D serisi numunelerine ait grubun içinden D-1, D-2, D-3 ve D-4 kodlu fritlerin erime davranışları incelenmiş; diğer 4 frit (D-5, D-6, D-7 ve D-8) karo üzerine uygulanarak karoların renk, parlaklık değerleri ve yüzey özelliklerine göre sonuçlar değerlendirilmiştir.

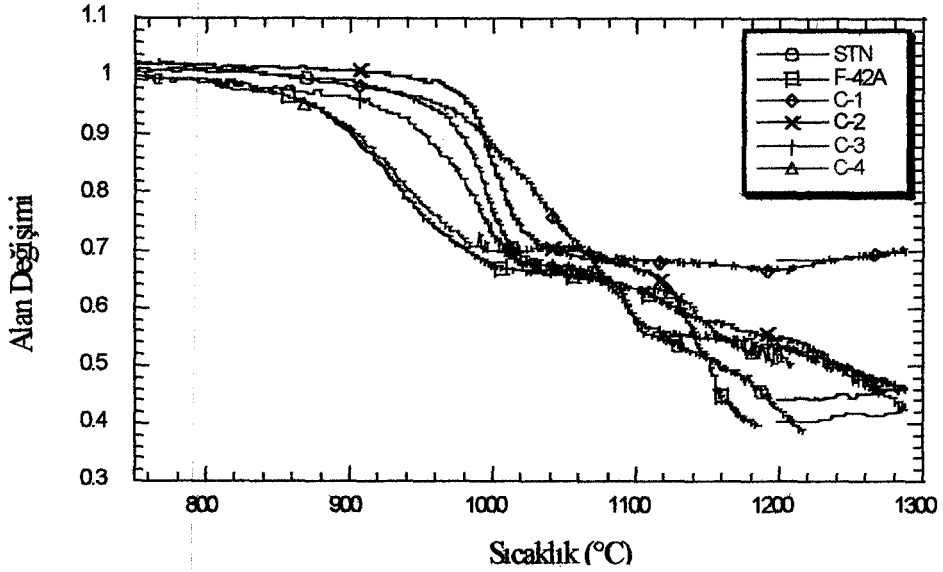
### 7.5.1. MgO-CaO-ZnO Sistemi İçinde Yapılan C Serisi Denemeler

Bu aşamada denemeleri yapılan C-1, C-2, C-3, C-4 kodlu frit bileşimlerinin Seger formülleri ve maliyetleri Çizelge 7.21'de verilmiştir.

**Çizelge 7.21.** MgO-CaO-ZnO üçlü sisteminde yapılan C serisi denemelerin, F-42A numunesinin ve standart fritin Seger formülleri ve ton başına maliyetleri (USD/Ton)

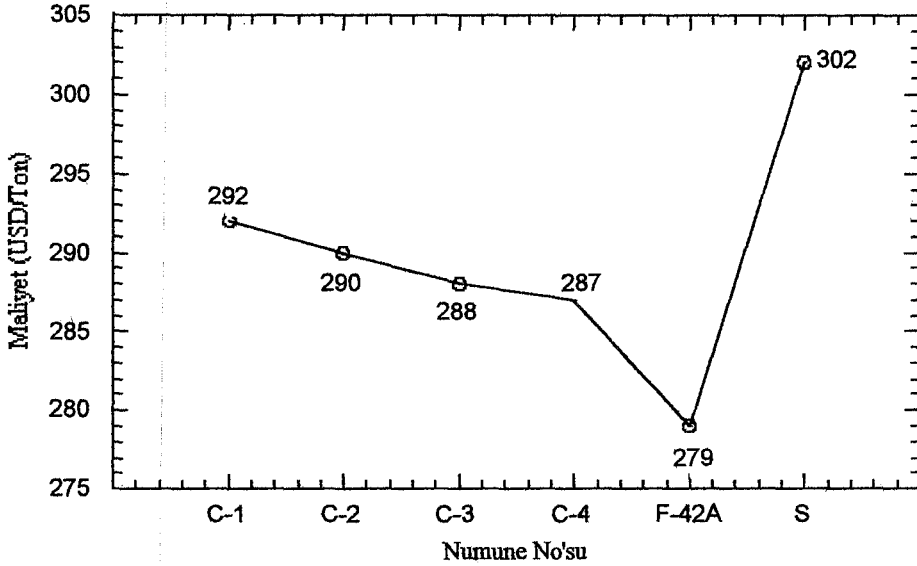
	CaO	$K_2O$	ZnO	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$B_2O_3$	$ZrO_2$	Maliyet
<b>STN</b>	0.37	0.10	0.37	0.16	0.12	2.16	0.18	0.15	302
<b>F-42A</b>	0.42	0.10	0.30	0.18	0.12	2.16	0.18	0.15	279
<b>C-1</b>	0.10	0.10	0.30	0.50	0.12	2.16	0.18	0.15	292
<b>C-2</b>	0.20	0.10	0.30	0.40	0.12	2.16	0.18	0.15	290
<b>C-3</b>	0.30	0.10	0.30	0.30	0.12	2.16	0.18	0.15	288
<b>C-4</b>	0.40	0.10	0.30	0.20	0.12	2.16	0.18	0.15	287

C serisi denemelerinin erime davranışları Şekil 7.30'da görülmektedir. Şekil 7.30'a göre C-2 numunesinin erime davranışı standart fritin ve F-42A numunesinin erime davranışından daha iyidir. Ancak C-1 ve C-2 denemesi hiç yayılmamış, C-3 denemesi ise soğurken yayılmıştır. Bunun nedeni Seger formüllerindeki MgO değerinin yüksekliğine bağlanmıştır. MgO değeri yükseldikçe fritin refrakterliği artmış ve erime davranışı analizi sırasında uygulanan sıcaklık fritlerin yayılmaları için yeterli gelmemiştir.



Şekil 7.30. C serisi numunelerinin, F-42A numunesinin ve standart firitin sıcaklıkla alan değişimi

C serisi denemelerine ait maliyetler Şekil 7.31'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 7.31. C serisi numunelerinin, F-42A numunesinin ve standart firitin maliyetlerinin karşılaştırılması

Bu grafikte görüldüğü gibi C serisi numunelerinin tamamının maliyeti standart firitin maliyetinden daha düşüktür. Ancak bu firitlerin erime davranışı standart firitin erime davranışına benzememektedir. Bu açıdan bu seri içinde endüstriyel açıdan değerlendirilebilir reçete olmadığı düşünülmektedir.

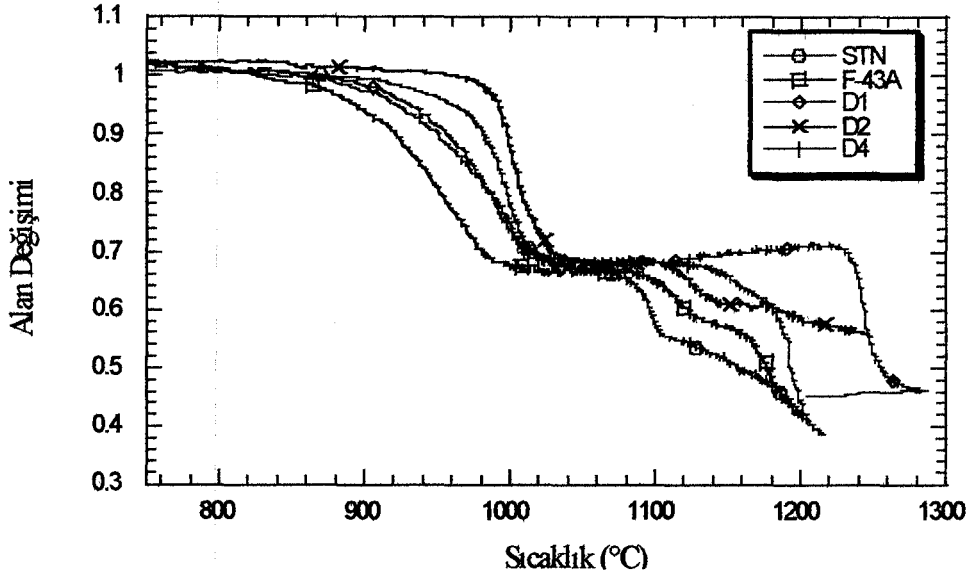
### 7.5.2. MgO-CaO-ZnO Sistemi İçinde Yapılan D Serisi Denemeler

Bu aşamada denemeleri yapılan D-1, D-2, D-3, D-4, D-5, D-6, D-7 ve D-8 kodlu frit bileşimlerinin Seger formülleri ve maliyetleri Çizelge 7.22'de verilmiştir. D serisi numunelerine ait grubun içinden D-1, D-2, D-3 ve D-4 kodlu fritlerin erime davranışları incelenmiş; diğer 4 frit (D-5, D-6, D-7 ve D-8) karo üzerine uygulanarak karoların renk, parlaklık değerleri ve yüzey özelliklerine göre sonuçlar değerlendirilmiştir.

Çizelge 7.22. MgO-CaO-ZnO sisteminde yapılan D serisi denemelerin F-43A'nın ve standart fritin Seger formülleri ve ton başına maliyetleri (USD/Ton)

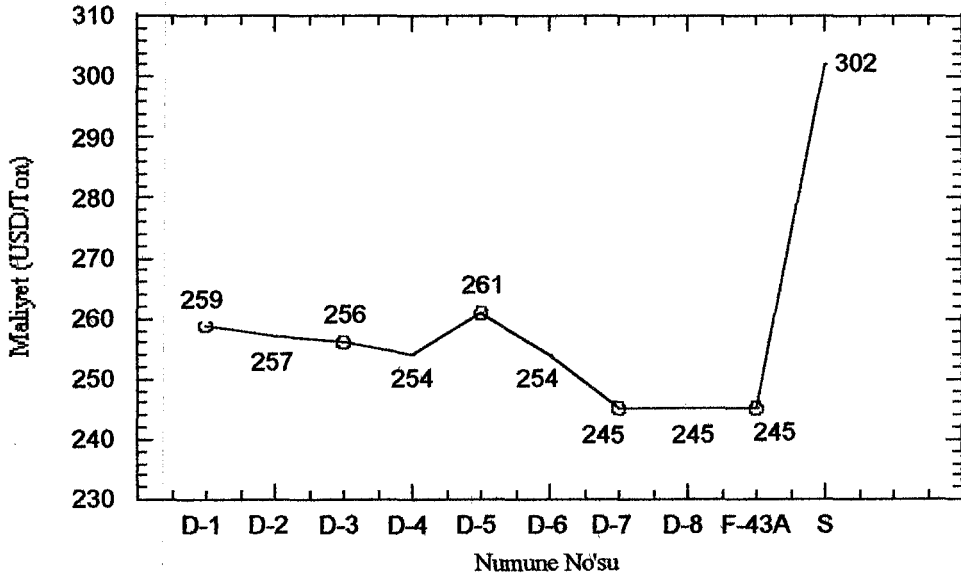
	CaO	K <sub>2</sub> O	ZnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Maliyet
<b>STN</b>	0.37	0.10	0.37	0.16	0.12	2.16	0.18	0.15	302
<b>D-1</b>	0.10	0.10	0.20	0.60	0.12	2.16	0.18	0.15	259
<b>D-2</b>	0.20	0.10	0.20	0.50	0.12	2.16	0.18	0.15	257
<b>D-3</b>	0.30	0.10	0.20	0.40	0.12	2.16	0.18	0.15	256
<b>D-4</b>	0.40	0.10	0.20	0.30	0.12	2.16	0.18	0.15	254
<b>D-5</b>	0.47	0.12	0.20	0.21	0.12	2.16	0.18	0.15	261
<b>D-6</b>	0.45	0.10	0.20	0.25	0.12	2.16	0.18	0.15	254
<b>D-7</b>	0.45	0.10	0.20	0.25	0.11	2.16	0.18	0.15	245
<b>D-8</b>	0.45	0.10	0.20	0.25	0.10	2.16	0.18	0.15	245

D serisinde yalnızca erime davranışları incelenen denemelerin, F-43A numunesinin ve standart fritin erime davranışları Şekil 7.32'de görülmektedir. Şekil 7.32'ye göre D-2 denemesinin erime davranışı, standart ve F-43A fritlerinin erime davranışından daha iyidir. D-1 denemesi hiç yayılmamıştır. Bunun nedeni Seger formüllerindeki MgO değerinin yüksekliğine bağlanmıştır. MgO değeri yükseldikçe fritin refrakterliği artmış ve erime davranışı analizi sırasında uygulanan sıcaklık fritin yayılması için yeterli gelmemiştir.



Şekil 7.32. D serisi numunelerinin, F-43A numunesinin ve standart firinin sıcaklıkla alan değişimi

D serisi denemelerine ait maliyetler Şekil 7.33'de karşılaştırılmıştır. Şekil 7.33'de görüldüğü gibi D serisi içinde denenen tüm numunelerin maliyetleri standart firinin maliyetinden daha düşük, F-43A numunesinin maliyetinden az da olsa daha yüksektir.



Şekil 7.33. D serisi numunelerinin, F-43A numunelerinin ve standart firinin maliyetlerinin karşılaştırılması

## 7.6. ZnO ve MgO'in Etkisi

MgO-CaO-ZnO üçlü sisteminde  $K_2O$  ve CaO oranı sabitken ZnO ve MgO'in etkisini incelemek için; Seger'de  $K_2O$  0.1 mol ve CaO 0.1 mol sabitken

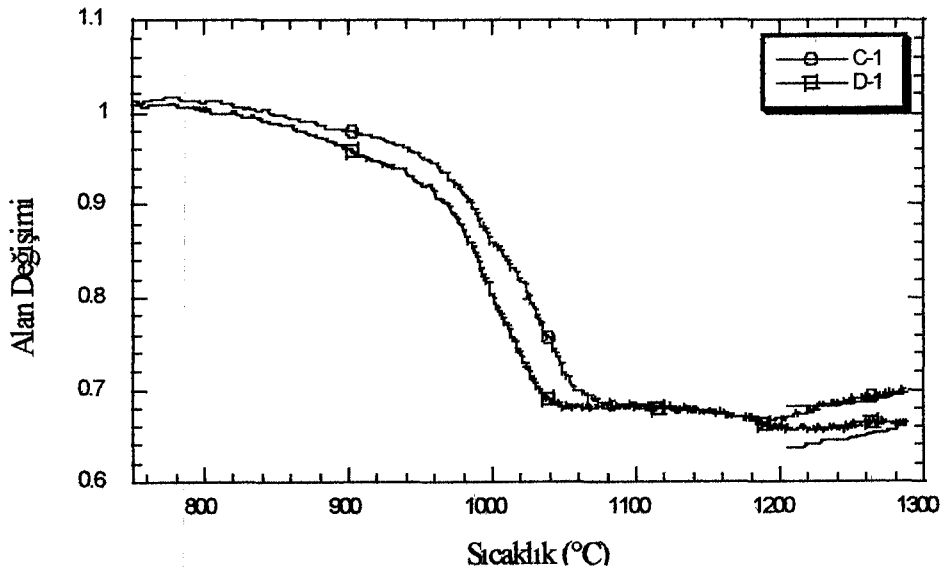
C-1 ve D-1, Seger'de  $K_2O$  0.1 mol ve  $CaO$  0.2 mol sabitken C-2 ve D-2, Seger'de  $K_2O$  0.1 mol ve  $CaO$  0.3 mol sabitken C-3 ve D-3, Seger'de  $K_2O$  0.1 mol ve  $CaO$  0.4 mol sabitken C-4 ve D-4 denemeleri kendi aralarında ayrı ayrı incelenmiştir.

Seger'de  $K_2O$  0.1 mol ve  $CaO$  0.1 mol sabitken C-1 ve D-1 fritlerinin bileşimleri Çizelge 7.23'de görülmektedir.

**Çizelge 7.23.** Seger'de  $K_2O$  0.1 mol ve  $CaO$  0.1 mol sabitken C-1 ve D-1 fritlerinin Seger formülleri

	CaO	$K_2O$	ZnO	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$B_2O_3$	$ZrO_2$
C-1	0.10	0.10	0.30	0.50	0.12	2.26	0.19	0.16
D-1	0.10	0.10	0.20	0.60	0.12	2.26	0.19	0.16

Seger'de  $K_2O$  0.1 mol ve  $CaO$  0.1 mol sabit olduğu bölgedeki C-1 ve D-1 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.34'de görülmektedir. Bu grafiğe göre ZnO miktarı azalıp MgO miktarı arttığında deformasyon sıcaklığı azalmaktadır.



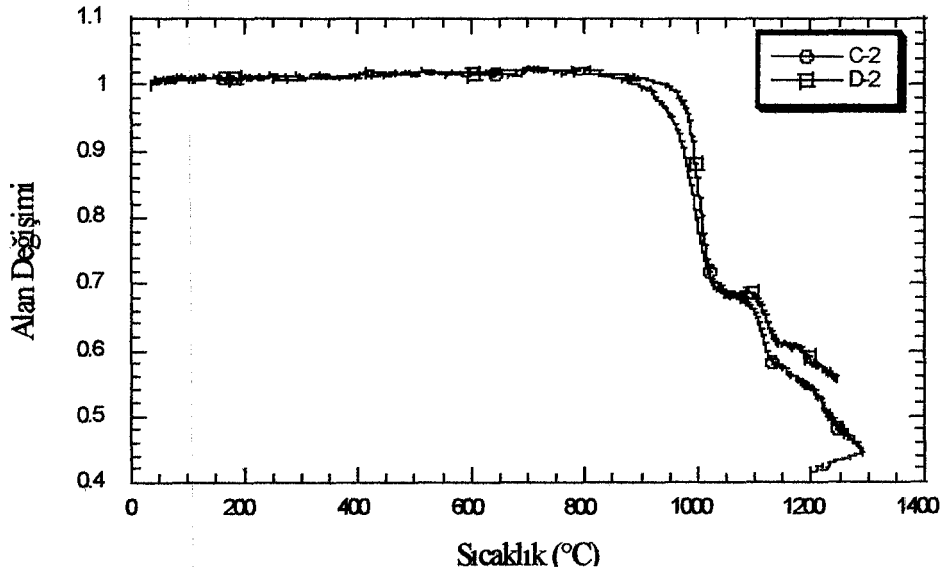
**Şekil 7.34.** Seger'de  $K_2O$ 'ün 0.1 mol ve  $CaO$ 'ün 0.1 mol sabit olduğu bölgedeki C-1 ve D-1 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması

Seger'de  $K_2O$  0.1 mol ve  $CaO$  0.2 mol sabitken C-2 ve D-2 fritlerinin bileşimleri Çizelge 7.24'de görülmektedir.

**Çizelge 7.24.** Seger’de  $K_2O$  0.1 mol ve  $CaO$  0.2 mol sabitken C-2 ve D-2 fritlerinin Seger formülleri

	CaO	$K_2O$	ZnO	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$B_2O_3$	$ZrO_2$
C-2	0.2	0.10	0.30	0.40	0.12	2.26	0.19	0.16
D-2	0.2	0.10	0.20	0.50	0.12	2.26	0.19	0.16

Seger’de  $K_2O$  0.1 mol ve  $CaO$  0.2 mol sabit olduğu bölgedeki C-2 ve D-2 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.35’de görülmektedir. Bu grafiğe göre ZnO miktarı azalıp MgO miktarı arttığında deformasyon sıcaklığı artmaktadır.



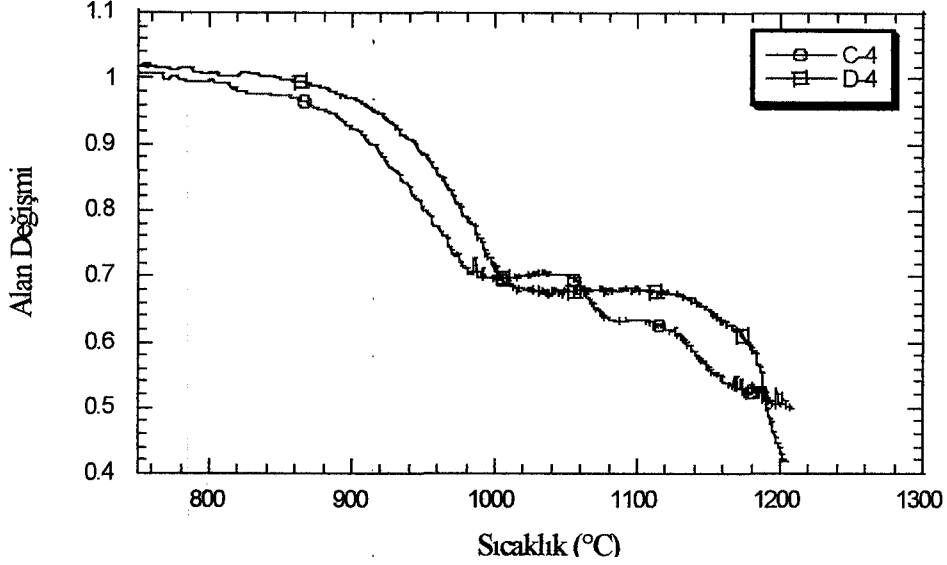
**Şekil 7.35.** Seger’de  $K_2O$ ’in 0.1 mol ve  $CaO$ ’in 0.2 mol sabit olduğu bölgedeki C-2 ve D-2 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması

Seger’de  $K_2O$  0.1 mol ve  $CaO$  0.4 mol sabitken C-4 ve D-4 fritlerinin bileşimleri Çizelge 7.25’de görülmektedir.

**Çizelge 7.25.** Seger’de  $K_2O$  0.1 mol ve  $CaO$  0.4 mol sabitken C-4 ve D-4 fritlerinin Seger formülleri

	CaO	$K_2O$	ZnO	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$B_2O_3$	$ZrO_2$
C-4	0.4	0.10	0.30	0.20	0.12	2.26	0.19	0.16
D-4	0.4	0.10	0.20	0.30	0.12	2.26	0.19	0.16

Seger'de  $K_2O$  0.1 mol ve  $CaO$  0.4 mol sabit olduğu bölgedeki C-4 ve D-4 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.36'da görülmektedir. Bu grafiğe göre  $ZnO$  miktarı azalıp  $MgO$  miktarı arttığında deformasyon sıcaklığı azalmaktadır.

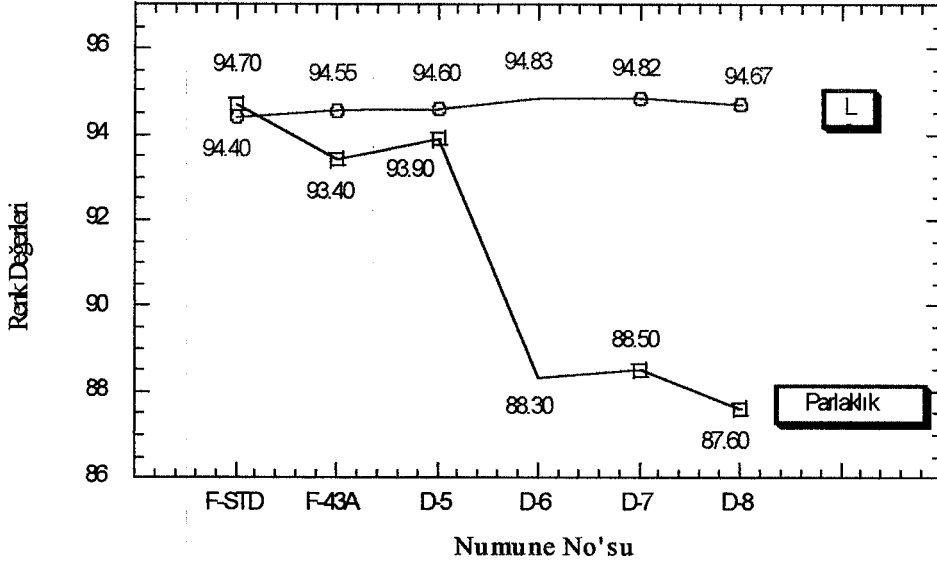


Şekil 7.36. Seger'de  $K_2O$ 'in 0.1 mol ve  $CaO$ 'in 0.4 mol sabit olduğu bölgedeki C-4 ve D-4 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması

Bu grafikler değerlendirildiğinde  $ZnO$  miktarı azalıp  $MgO$  miktarı arttığında genel olarak deformasyon sıcaklığı düşmektedir.

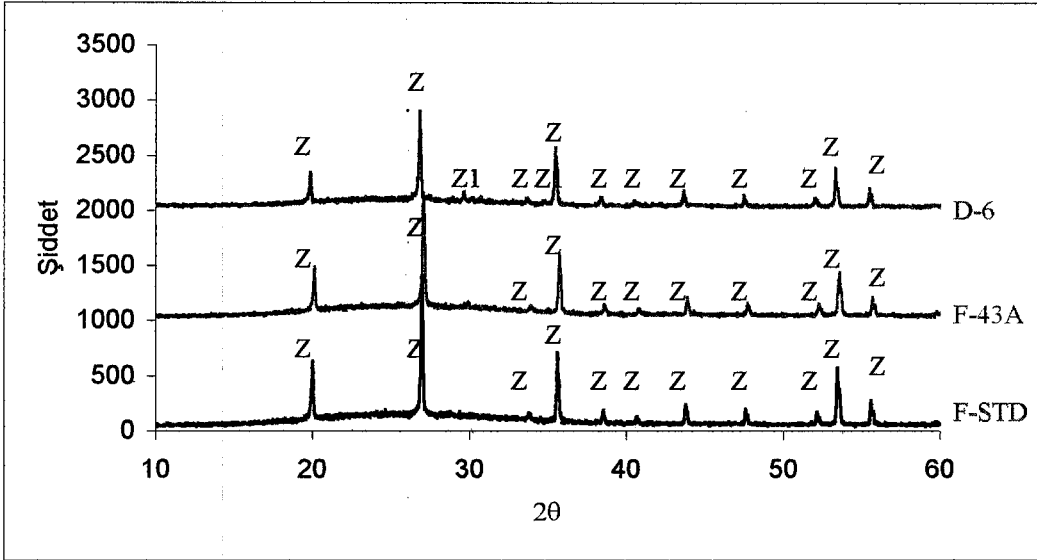
Karo üzerine uygulanarak değerlendirilen D-5, D-6, D-7 ve D-8 kodlu fritlere ait renk, parlaklık değerlerinin karşılaştırılması Şekil 7.37'de verilmiştir. Bu değerlere göre karo üzerinde denenmiş D serisine ait fritlerin beyazlıkları  $MgO$ 'in etkisiyle F-43A ve standart fritlerine göre artmış, ancak parlaklıkları genelde azalmıştır. Karo üzerinde denenmiş fritlerden en iyi sonuç D-6 fritinden elde edilmiştir. D-6 fritinin maliyeti standart firitten düşük ancak F-43A fritinden biraz yüksektir. Dolayısıyla D-6 fritinin maliyeti, renk ve parlaklık değerleri ile endüstriyel açıdan değerlendirilebilir olduğu düşünülmektedir.

Şekil 7.37'ye göre  $CaO$  miktarı azalıp  $K_2O$  miktarı arttığında parlaklık artmaktadır. Azalan  $Al_2O_3$  miktarıyla beyazlık azalmaktadır.



Şekil 7.37. Karo üzerine uygulanarak değerlendirilen D serisi firitlere ait renk, parlaklık değerlerinin karşılaştırılması

F-43A, D-6 ve standart firitte ait XRD sonuçları Şekil 7.38'de görülmektedir.



Şekil 7.38. F-43A, D-6 ve standart firitte ait karşılaştırılmalı XRD sonuçları (Z: Zirkon, Z1:  $ZrO_2$ )

Şekil 7.38'e göre F-STD ve F-43A firitleri tamamen zirkon içermektedir. D-6 firiti ise zirkondan farklı olarak  $ZrO_2$  içermektedir. D-6 firitinde MgO miktarının artması ve CaO oranının azalması ile serbest  $ZrO_2$  oluştuğu görülmektedir.



### 7.7. SiO<sub>2</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Oranı Değiştirilerek Yapılan E Serisi Denemeler

Bu aşamada, standart denemenin ısı davranışları değiştirilmeden maliyeti daha fazla azaltmak için SiO<sub>2</sub> miktarı artırılıp B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı azaltılarak E-1, E-2, E-3, E-4, E-5 ve E-6 kodlu reçeteler ve maliyetleri hesaplanmıştır.

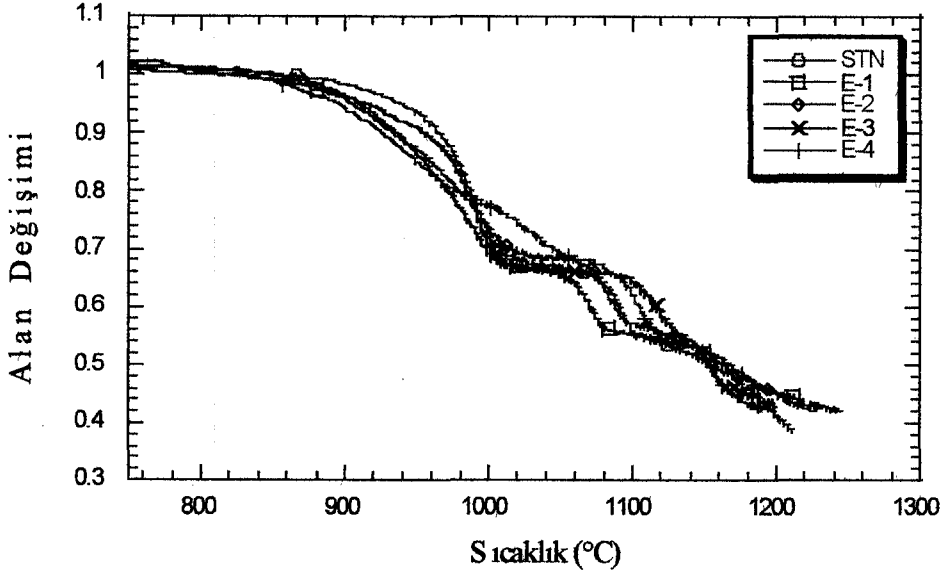
E serisi numunelerine ait grubun içinden E-1, E-2, E-3 ve E-4 kodlu fritlerin erime davranışları incelenmiş; diğer 2 frit (E-5 ve E-6) karo üzerine uygulanarak karoların renk, parlaklık değerleri ve yüzey özelliklerine göre sonuçlar değerlendirilmiştir. Parlaklık değerleri 60°'li parlaklık ölçüm cihazına göre ölçülmüştür. Değerlendirmede numuneler standart frit ile karşılaştırılmıştır.

E serisi içindeki numunelerin Seger formülleri ve maliyetleri Çizelge 7. 26'da verilmiştir. E-5 friti, D-6 ve ısı davranışı standart frite en çok benzeyen E-3 fritlerinin kombinasyonudur. Aynı zamanda alümina miktarı da düşürülmüştür. E-6 friti, F-43A ve E-3 fritinin kombinasyonudur.

Çizelge 7.26. E Serisi denemelerin Seger formülleri ve ton başına maliyetleri (USD/Ton)

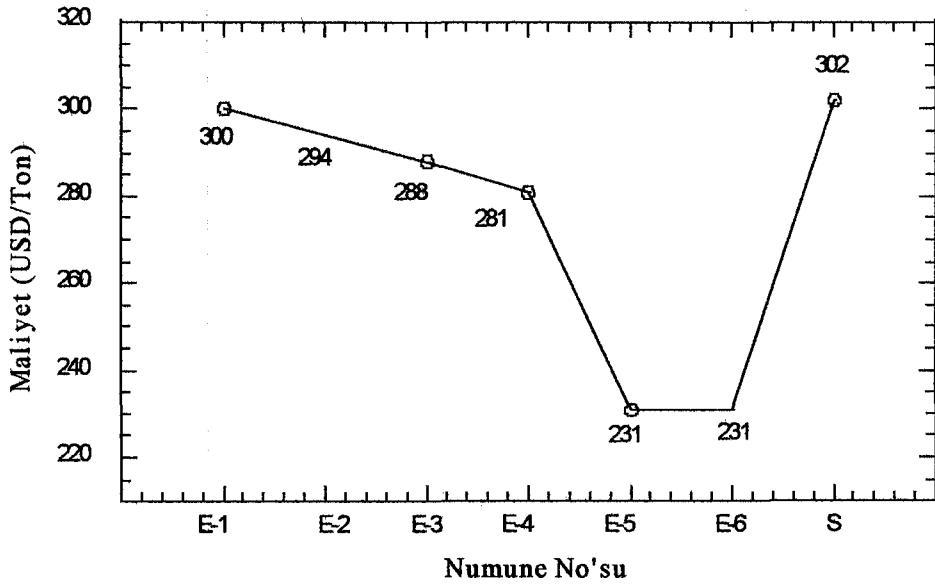
	CaO	K <sub>2</sub> O	ZnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Maliyet
<b>STN</b>	0.37	0.10	0.37	0.16	0.12	2.16	0.18	0.15	302
<b>E-1</b>	0.37	0.10	0.37	0.16	0.12	2.20	0.19	0.15	300
<b>E-2</b>	0.37	0.10	0.37	0.16	0.12	2.24	0.15	0.15	294
<b>E-3</b>	0.37	0.10	0.37	0.16	0.12	2.28	0.12	0.15	288
<b>E-4</b>	0.37	0.10	0.37	0.16	0.12	2.32	0.10	0.15	281
<b>E-5</b>	0.45	0.10	0.20	0.25	0.10	2.28	0.12	0.15	231
<b>E-6</b>	0.49	0.10	0.20	0.21	0.1180	2.28	0.12	0.15	231

E serisi denemelerin erime davranışlarının karşılaştırılması Şekil 7.39'da görülmektedir. Şekil 7.39'daki grafiğe göre E serisindeki tüm denemelerin ısı davranışları birbirine ve standarda benzemektedir. Standart numuneye en yakın davranışı E-3 numunesi göstermektedir.



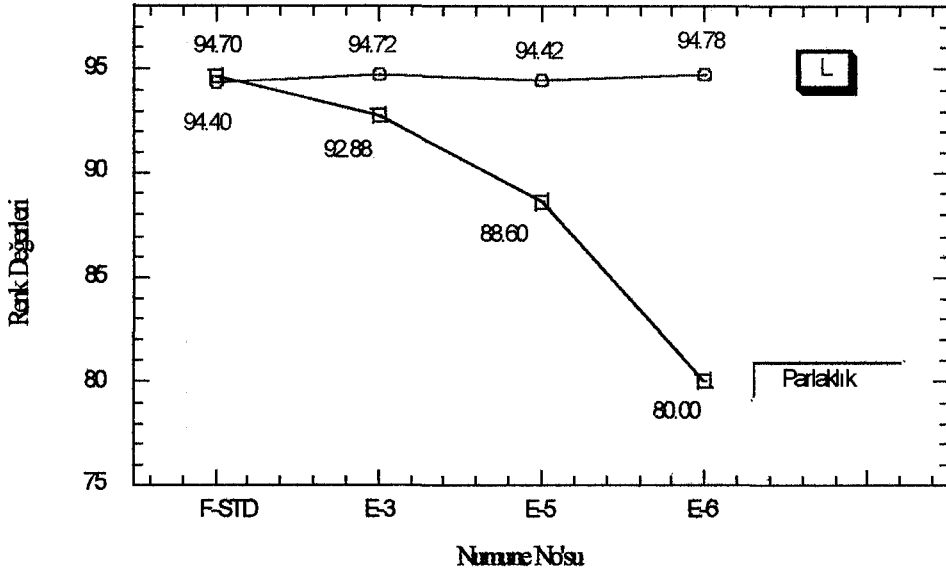
Şekil 7.39. E serisi numunelerinin ve standart firitin sıcaklıkla alan değişimleri

E serisi denemelere ait maliyetlerin karşılaştırılması Şekil 7.40'da verilmiştir. Bu grafikte E serisine ait tüm numunelerin maliyetlerinin standart numunenin maliyetinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu seri içinde maliyeti en düşük olan numune E-4 numunesidir. Ancak E-3 denemesinin erime davranışı da göz önünde tutulduğunda bu seri içinde E-3 numunesi dikkat çekmektedir.



Şekil 7.40. E serisi numunelerinin ve standart firitin maliyetlerinin karşılaştırılması

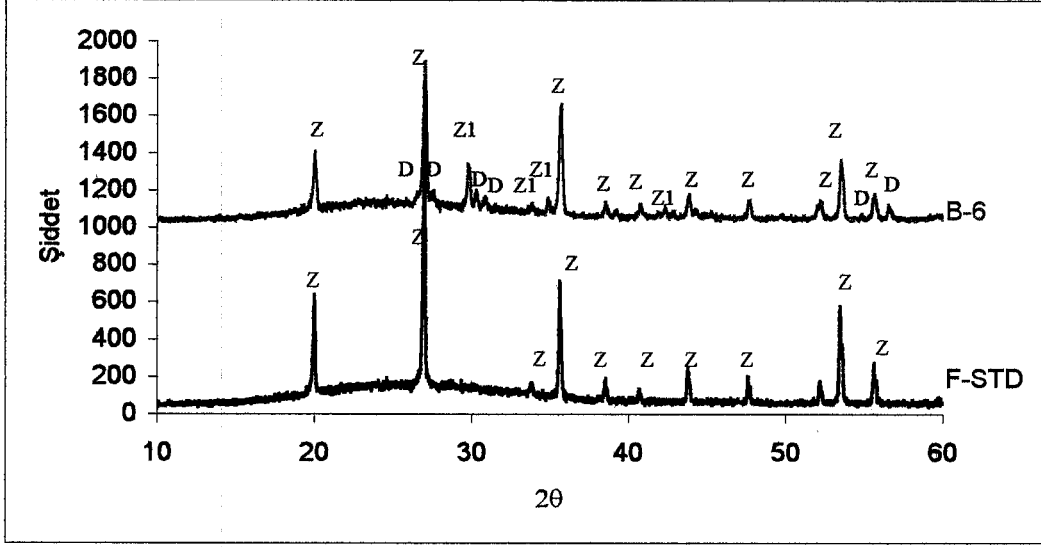
Karo üzerine uygulanarak değerlendirilen E-3, E-5 ve E-6 kodlu firitlere ait renk, parlaklık değerlerinin karşılaştırması Şekil 7.41’de verilmiştir.



Şekil 7.41. E-3, E-5 ve E-6 kodlu firitlere ait renk, parlaklık değerlerinin karşılaştırması

Bu değerlere göre karo üzerinde denenmiş E serisine ait firitlerin standart firitte göre beyazlıkları artmış, ancak parlaklıkları azalmıştır. E-3 firitinin beyazlığı artmış, parlaklığı bir miktar azalmıştır. E-5 ve E-6 firitlerin maliyetlerinin düşük olmasına rağmen B-5 firitinin beyazlığı; E-6 firitinin parlaklığı azalmıştır. Ayrıca bu iki firitin yüzeyinde ondülasyon oldukça belirgindir. E-3 firitinin maliyeti; E-5 ve E-6 firitleri ise yüzey özelliklerinin kötü olması sebebiyle endüstriyel açıdan değerlendirilebilir değildir.

E-6 ve standart firitte ait XRD sonuçları Şekil 7.42’de görülmektedir. Bu şekle göre F-STD firiti tamamen zirkon içermektedir. E-6 firiti ise zirkondan farklı olarak  $ZrO_2$  içermektedir. E-6 firitide standart firitte göre  $B_2O_3$  miktarının azalmış ve  $SiO_2$  miktarının artmış olması nedeniyle  $ZrO_2$  oluşumu gözlenmektedir.



Şekil 7.42. E-6 ve standart firitte ait karşılaştırılmalı XRD sonuçları (Z: Zirkon, Z1: ZrO<sub>2</sub>, D: Diopsit)

### 7.8. Şeffaf Denemeler

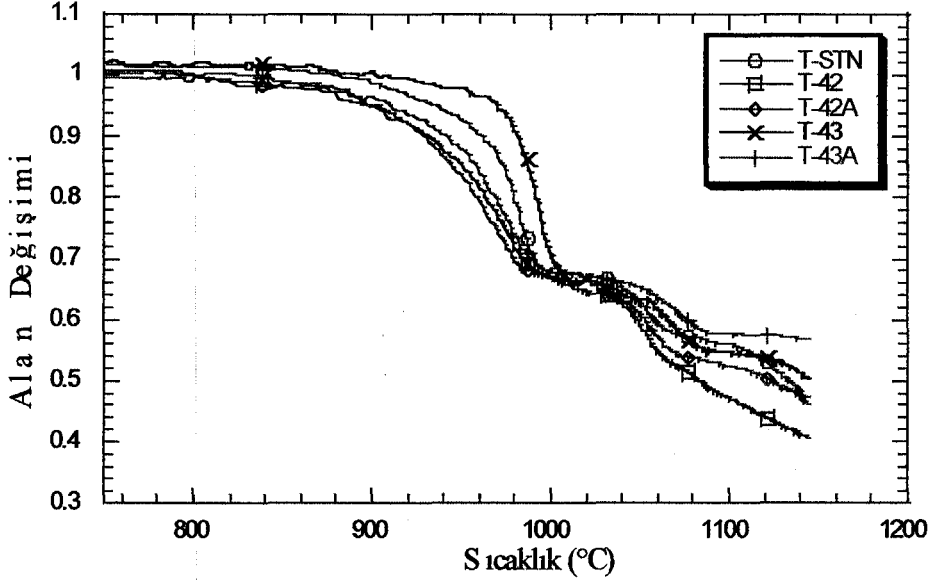
F serisi ve F-A serisi içinde ısıl davranış ve maliyet açısından iyi sonuçlar veren F-42, F-42A, F-43, F-43A denemeleri şeffaf firitlere uygulanarak yeni reçeteler ve maliyetleri hesaplanmıştır.

Bu aşamada hazırlanan denemeler T-STD, T-42, T-42A, T-43, T-43A isimleri ile kodlanmıştır. Yapılan bu denemelerin Seger formülleri ve maliyetleri Çizelge 7.27’de verilmiştir.

Çizelge 7.27. Şeffaf denemelerin Seger formülleri ve ton başına maliyetleri (USD/Ton)

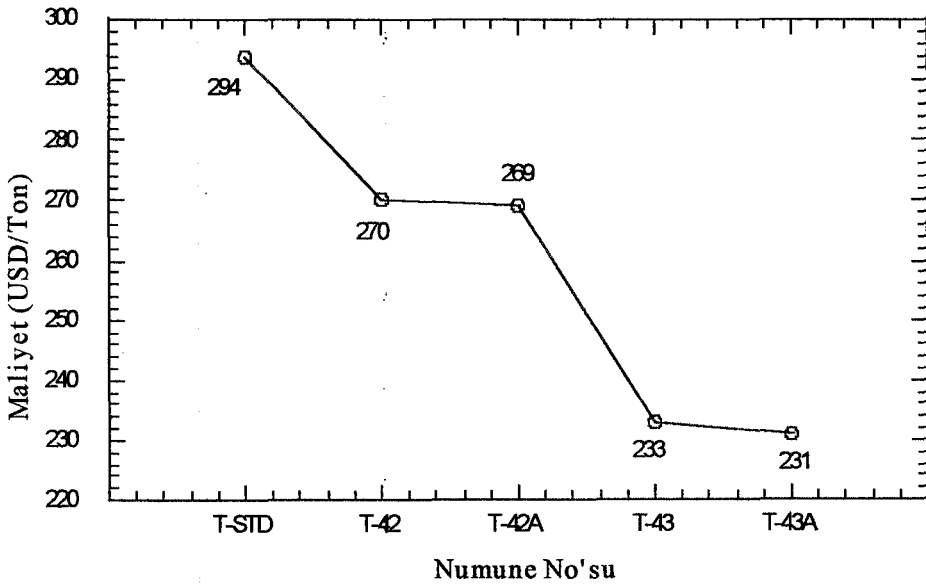
	CaO	K <sub>2</sub> O	ZnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Maliyet
<b>T-STN</b>	0.35	0.10	0.37	0.18	0.12	2.00	0.19	-	244
<b>T-42</b>	0.60	0.10	0.30	0.00	0.12	2.10	0.19	-	213
<b>T-42A</b>	0.42	0.10	0.30	0.18	0.12	2.00	0.18	-	218
<b>T-43</b>	0.70	0.10	0.20	0.00	0.12	2.10	0.19	-	179
<b>T-43A</b>	0.50	0.10	0.20	0.21	0.12	2.00	0.18	-	183

T serisi numunelerinin erime davranışları Şekil 7.43'de görülmektedir. Şekil 7.43'e göre tüm numunelerin erime davranışları birbirine ve şeffaf standart firite benzemektedir. Bu seri içinde T-43 denemesinin erime davranışının şeffaf standart firitten daha iyi olduğu söylenebilir.



Şekil 7.43. T serisi numunelerinin sıcaklıkla alan değişimi

T serisi denemelerinin maliyetleri Şekil 7.44'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 7.44. T-Serisi numunelerinin maliyetlerinin karşılaştırılması

Bu grafiğe göre T serisi içinde maliyeti en düşük olan numune T-43 numunesidir. Erime davranışı ve maliyeti itibarıyla bu seri içinde T-43 denemesi dikkat çekmektedir.

### 7.9. ZrO<sub>2</sub>'un Etkisi

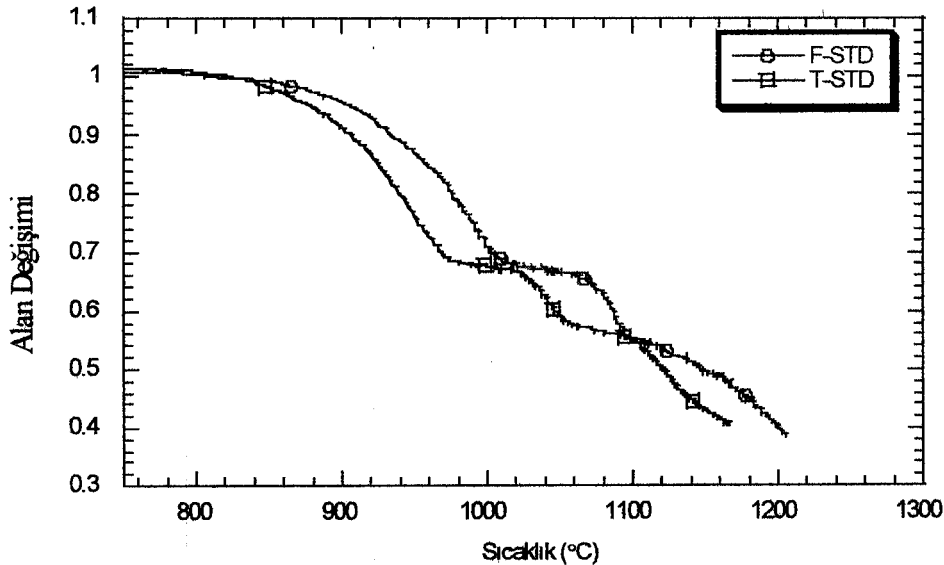
ZrO<sub>2</sub>'un frittteki etkisini incelemek için bu grup içinde denemeleri yapılan ZrO<sub>2</sub>'li ve ZrO<sub>2</sub>'siz fritler kendi aralarında karşılaştırılmıştır.

F-STD ve T-STD fritlerinin bileşimleri Çizelge 7.28'de görülmektedir.

Çizelge 7.28. F-STD ve T-STD fritlerinin Seger formülleri

	CaO	K <sub>2</sub> O	ZnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
F-STD	0.37	0.10	0.37	0.16	0.12	2.16	0.18	0.15
T-STD	0.35	0.10	0.37	0.18	0.12	2.00	0.19	-

F-STD ve T-STD fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.45'de görülmektedir. Bu grafiğe göre ZrO<sub>2</sub> miktarı azaldığında deformasyon sıcaklığı azalmaktadır.



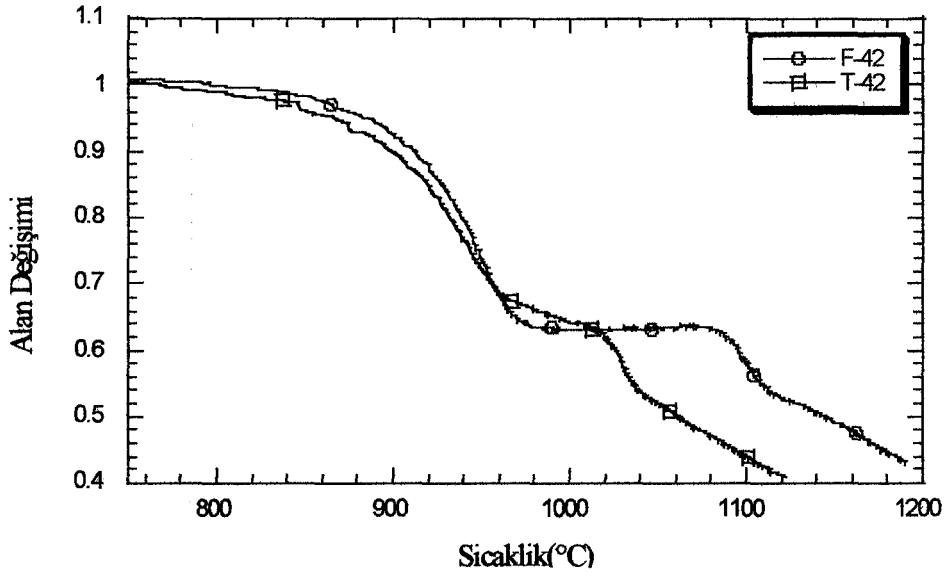
Şekil 7.45. F-STD ve T-STD fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması

F-42 ve T-42 fritlerinin bileşimleri Çizelge 7.29'da görülmektedir.

Çizelge 7.29. F-42 ve T-42 fritlerinin Seger formülleri

	CaO	K <sub>2</sub> O	ZnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
F-42	0.60	0.10	0.30	-	0.12	2.26	0.19	0.16
T-42	0.60	0.10	0.30	-	0.12	2.10	0.19	-

F-42 ve T-42 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.46'da görülmektedir. Bu grafiğe göre ZrO<sub>2</sub> miktarı azaldığında deformasyon sıcaklığı azalmaktadır.



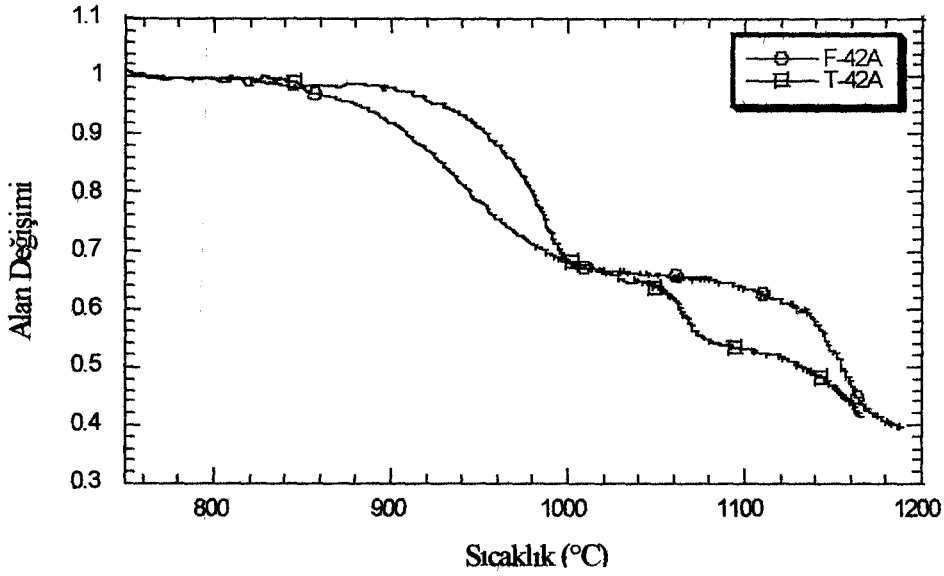
Şekil 7.46. F-42 ve T-42 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması

F-42A ve T-42A fritlerinin bileşimleri Çizelge 7.30'da görülmektedir.

Çizelge 7.30. F-42A ve T-42A fritlerinin Seger formülleri

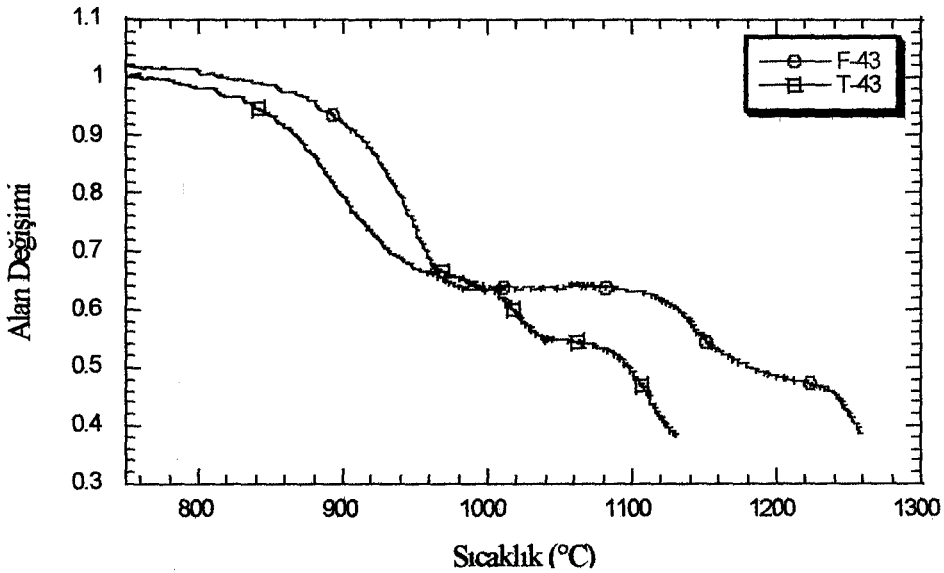
	CaO	K <sub>2</sub> O	ZnO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
F-42A	0.42	0.10	0.30	0.18	0.12	2.16	0.18	0.15
T-42A	0.42	0.10	0.30	0.18	0.12	2.00	0.18	-

F-42A ve T-42A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.47’de görölmektedir. Bu grafiğe göre  $ZrO_2$  miktarı azaldığında deformasyon sıcaklığı artmaktadır.



Şekil 7.47. F-42A ve T-42A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması

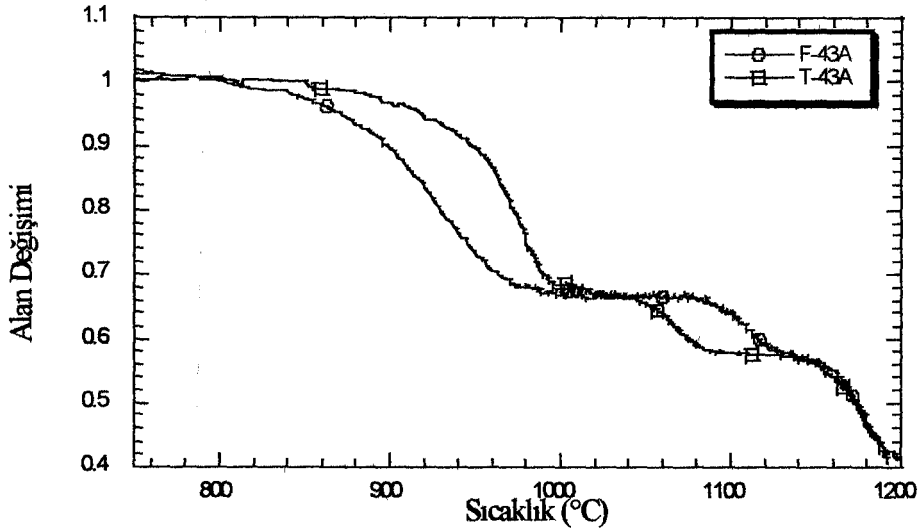
F-43 ve T-43 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.48’de görölmektedir. Bu grafiğe göre  $ZrO_2$  miktarı azaldığında deformasyon sıcaklığı azalmaktadır.



Şekil 7.48. F-43 ve T-43 fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması



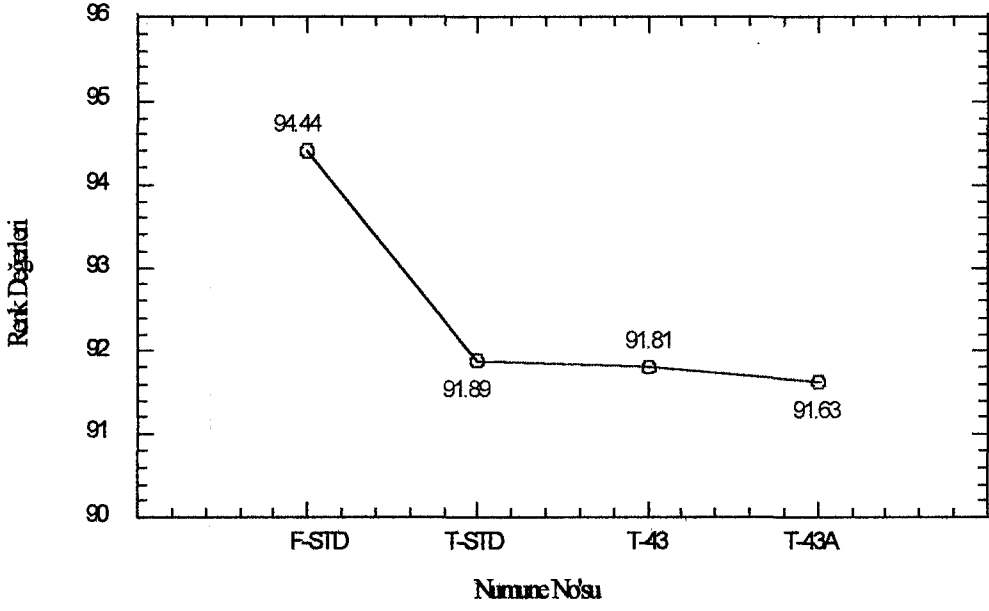
F-43A ve T-43A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 7.49'da görülmektedir. Bu grafiğe göre  $ZrO_2$  miktarı azaldığında deformasyon sıcaklığı artmaktadır.



Şekil 7.49. F-43A ve T-43A fritlerinin sıcaklıkla alan değişimlerinin karşılaştırılması

Bu grafiklere göre bileşimden  $ZrO_2$ 'in çıkarılmasıyla genellikle numunelerin deformasyon sıcaklığının düştüğü görülmektedir. MgO ilaveli olan F-42A ile T-42A ve F-43A ile T-43A fritlerinde  $ZrO_2$  miktarının düşmesiyle deformasyon sıcaklığı yükselmektedir. MgO'siz fritlerde ise (F-42 ile T-42 ve F-43 ile T-43)  $ZrO_2$  miktarının düşmesine paralel olarak deformasyon sıcaklığı da düşmektedir.

Bu fritlerden T-STD, T-43 ve T-43A fritleri karo üzerine uygulanarak renk değerleri ölçülmüştür. Şekil 7.50'de bu fritlere ait renk değerleri görülmektedir. bu grafiğe göre  $ZrO_2$  bileşimden çıkarıldığında sırn beyazlık değerleri fark edilir derecede düşmüştür. Ayrıca sırların örtücülük özelliği gözle görülebilir derecede azalmıştır.



Şekil 7.50. F-STD, T-STD, T-43, T-43A firtilerine ait renk değerleri

## 8. GENEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada temel alınan ve seramik endüstrisinde tek pişirim duvar karosu opak frit olarak kullanılan firitteki maliyeti yüksek olan ZnO'in miktarı azaltılıp yerine MgO ve CaO'in miktarı artırılarak endüstriyel firitin özellikleri değiştirilmeden maliyeti düşürülebilmektedir.

Çalışma süresince elde edilen verilerden ayrıca aşağıdaki sonuçlar da çıkarılmıştır.

K<sub>2</sub>O'in artması ile maliyet ve parlaklık artmakta, deformasyon aralığı ve deformasyon sıcaklığı azalmaktadır.

CaO oranı arttıkça maliyet düşmekte, deformasyon sıcaklığı ve sırın beyazlığı artmaktadır.

MgO oranı arttıkça maliyet düşmekte, sırın beyazlığı artmaktadır. Ayrıca MgO belirli bir orana kadar artırıldığına deformasyon sıcaklığı düşmekte, miktarı daha da arttırılmaya devam edilirse deformasyon sıcaklığını arttırıcı yönde rol oynamaktadır.

ZrO<sub>2</sub> artan oranıyla maliyeti arttırmaktadır. Ayrıca ZrO<sub>2</sub> sırlarda örtücülüğü sağlamaktadır.

ZnO artan oranıyla maliyeti oldukça arttırmakta, bununla birlikte deformasyon sıcaklığını arttırmaktadır.

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı arttıkça maliyet ve parlaklık artmakta, deformasyon sıcaklığı ise düşmektedir.

## KAYNAKLAR

BALDI, G., GENERALLI, E., LEONELLI, C., MANFREDINI, T., PELLACANI, G.C. ve SILIGARDI, C., *Effects of nucleating agents on diopside crystallization in new glass-ceramics for tile-glaze application*, Journal of Material Science, **30**, 3251-3255 (1995)

BOU, E., BORDERS, M.C., FELÍU, C., GRAZULA, M. F., FERRER, F. ve PASÍES, G., *Variables that determine the matt appearance of some ceramic floor and wall tile glazes*, VII. World Congress on Ceramic Tile Quality, Castellón, Spain, 349-364 (2002)

BOZDOĞAN, İ., *Sır hammaddeleri ve sır kompozisyonu üzerindeki etkileri*, Seramik Sırları Semineri Bildiriler Kitapçığı ( Ed: ÇAVUŞOĞLU A.), Türk Seramik Derneği Yayınları, Eskişehir, Türkiye No: 7, 13-24 (1993)

BURZACCHINI, B., PAGANELLI, M. ve CHRIST, H.G., *Examination of fast-fire frits and glazes using a hot stage microscope at different heating rates*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **17**, 60-66 (1996)

DECKER, C.T., *A study of boron to silica rations in fast-fire frits and their effects on color development*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **14**, 155-162 (1993)

EPPLER, R.R., *Glazes and glaze coatings*, Am. Cer. Soc., Ohio (1998)

GÜNEŞ, K., *Firit üretiminde boraks şlamının kullanılabilirliğinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (1999)

KARASU, B., *Zirkonla opaklaştırılmış yer karosu sırlarında zirkon kullanımını azaltıcı önlemler*, Seramik Araştırma Merkezi Raporu, No: P1999/07, Eskişehir (1999)

KARASU, B. ve AY, N., *Cam teknolojisi ders kitabı*, Milli Eğitim Basımevi, Ankara, Türkiye (2000)

KARASU, B. ve SERTKAYA, A., *Seramik sektöründe karşılaşıla belli başlı sağlık problemleri, nedenleri ve alınması gereken tedbirler I-II*, Seramik Sanayi Bilim ve Teknoloji Dergisi, Türk Seramik Derneği, **13-14**, 22-24,26-29 (2001)

KARTAL, A., *Sır ve sirlama tekniği*, Çizgi Matbaacılık, Banaz, Türkiye (1998)

MORENO, A., BOU, E., BORDERS, M.C., NAVARRO, M.C., DERAEDT, J., LERUSSE, A. ve COURSIER, A., *Effect of zinc oxide granule size on melt behavior in fritting*, VI. World Congress on Ceramic Tile Quality, Castellón, Spain, 27-40 (2000)

ÖZASLAN, B., *Sır hammaddeleri ve sır kompozisyonu üzerindeki etkileri*, Seramik Sırları Semineri Bildiriler Kitapçığı (Ed: ÇAVUŞOĞLU A.), Türk Seramik Derneği Yayınları, Eskişehir, Türkiye No: 7, 26-31 (1993)

PAGANELLI, M., *Studying frits with the heating microscope*, Ceramic World Review, **24**, 149-151 (1997-a)

PAGANELLI, M., *New research prospects in the traditional ceramic sector: in situ observation of the sintering process*, Ceramic World Review, **24**, 108-111 (1997-b)

SACMI, *From technology trough machinery to kilns for sacmi*, Italy (1990)

TAYLOR, J.R. ve BULL, A.C., *Ceramic glaze technology*, by Pergamon Press, New York (1986)

TURAN, S., *Firit kompozisyonlarında maliyet azaltıcı önlemler*, Seramik Araştırma Merkezi Raporu, No: P2000/7, Eskişehir (2000)