

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İNCE ATEŞ KİLİ BÜNYELER İÇİN VİTRİFİYE
SIRLARININ TEKNİK ÖZELLİKLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ**

**Tezi Hazırlayan
Asım CAN**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Zahide BAYER ÖZTÜRK**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

Haziran 2021

NEVŞEHİR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimi ve tez çalışması boyunca tüm bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, endüstriyel çalışma dönemim boyunca desteğini esirgemeyen ve tez çalışmamda büyük emeği olan, aynı zamanda sektör bilgisi olarak da sürekli katkıda bulunan Sayın HOCAM Doç. Dr. Zahide BAYER ÖZTÜRK'e,
Erciyes Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fakülte Sekreteri BABAM Sami CAN'a,
Maddi, manevi olarak her zaman beni destekleyen ANNEM'e,
Canımın diğer yarısı Bilim Uzmanı KARDEŞİM Emine CAN'a,
Aile büyüklerimden AMCAM Prof.Dr. Yusuf CAN'a, Bilim Uzmanı KUZENİM Nilüfer ZENGİN'e, HALA'larım, KUZEN'lerime,
Bölüm hocalarım Prof.Dr.Bülent KURT'a, Doç.Dr.Cemal ÇARBOĞA'ya, Dr.Öğr.Üyesi Nilüfer KÜÇÜKDEVECİ ve Arş.Gör.Dr.Serkan DAL'a,
Çalışmalarımdayki hammadde, üretim koşulları, standart testler için desteğini esirgemeyen Turkuaz Seramik San. Tic. A.Ş.

- Yönetim Kurulu Sn. ÖZKAYA AİLESİ'ne,
- Üretim Müdürü Sn. Fatih TAT'a,
- Araştırma Geliştirme Merkezi Müdürü Sn. Dinçer YARIMÇAM'a,
- Fırınlara Uzmanı Sn. Mehmet GÖKALP'e,
- İnsan Kaynakları Uzmanı Sn. Figen ÇİDEM'e,
- Sırlama Uzman Yardımcısı Sn. Derviş KARALÖK'e,
- Çamur ve Sır Hazırlama Uzman Yardımcısı Sn. Fatih TORUNOĞLU'na,
- Çamur ve Sır Hazırlama Birimi Personeline,

Yardımlarından dolayı Seramik Araştırma Merkezi Sn. Pervin DAĞ GENÇOĞLU'na,
Desteklerinden dolayı Teknobims firması Sn. Gökhan BAHADIR'a,
Teknik ve idari yardımlarından dolayı;

- Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Rektörlüğü'ne ve BAP Birimi'ne,
- Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dekanlığı'na,
- Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na

Sonsuz Teşekkürlerimi Sunarım.

**İNCE ATEŞ KİLİ BÜNYELER İÇİN VİTRİFİYE SIRLARININ TEKNİK
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**
(Yüksek Lisans Tezi)

Asım CAN

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Haziran 2021

ÖZET

Bu çalışmada, seramik sağlık gereci ürünlerinin parlaklık, beyazlık, pürüzsüzlük, çatlamaya dayanım gibi teknolojik özelliklerini kapsayan ve ürün üzerine uygulanan sır, sır bileşimi ve sırnın özellikleri incelenmiştir. Bu sebeple çalışmada seramik sağlık gereci ürünleri için sır bileşiminde değişen alkali/toprak alkali oksitlerin, farklı hammaddelerin etkileri ve buna bağlı değişen sır karışımının reolojik parametreleri (viskozite-litre ağırlığı), pişme sonrası renk parametreleri, ısıl özellikleri (genleşme katsayısı, akma boyu değerleri ölçümleri), harkort testi, lekelenme direnci gibi teknolojik özellikleri incelenmiştir. Teknolojik özellikleri iyi çıkan numunelerin SEM-EDX ve XRD faz analizleri ile özellikleri incelenmiştir. Tez çalışmasında sonuçların değerlendirilmesi üç kısımda incelenmiştir. İlk kısımda teknolojik özelliklere uygun geliştirilmesi planlanan sır çalışmaları ve sonuçları verilmiştir. İkinci kısımda toprak alkali oksit hammadde kaynağı değişiminin teknolojik özellikler üzerine etkisi ve son kısımda Nevşehir ilimizde oldukça yüksek oranda bulunan ve seramik sağlık gereci sır karışımlarında araştırmalara göre kullanımı daha önce denenmeyen mikronize pomza hammaddesinin vitrifiye sır bileşiminde etkisinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Hazırlama aşamasında ortak olan çalışmalar, yeni sır karışımlarının uygulanabilmesi için ince ateş kili bünyelerin oluşturulması, sır hammaddelerinin karakterizasyonu, sır reçetelerinin ayarlanması ve standart testlerin yapılmasıdır. Sonuç olarak; İlk bölümde akma boyu testi sonuçlarına göre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar oranının 8,9-9,0 ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ molar oranının 6,5-7,5 arasında referans standardına uygun akma boyu elde edilebileceği tespit edilmiştir. İkinci bölümde ise toprak alkali kaynağı hammaddelerin

sır bileşimlerdeki yüzde miktar değişimleri sonucunda ergimeye olan etkileri araştırılmıştır. Bunun sonucunda MgO miktarı yüksek olan bileşiklerin akma boylarının uzun olduğu anlaşılmıştır. Üçüncü bölümde, L*-a*-b* renk parametrelerine göre parlaklık değerinin artışı mikronize pomzanın olumlu etkisinin olduğu tespit edilirken, diğer sır bileşimlerinin referans sır ile benzer değerler sergilediği tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Sır, Vitrifiye, İnce Ateş Kili.

Tez Danışman: Doç. Dr. Zahide BAYER ÖZTÜRK

Sayfa Adeti: 101



DEVELOPMENT OF TECHNICAL PROPERTIES OF VITRIFIED GLAZES FOR FINE FIRE CLAY BODIES

(M. Sc. Thesis)

Asım CAN

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

June 2021

ABSTRACT

In this study, the glaze, glaze composition and properties of the glaze applied on the product, covering the technological properties of ceramic sanitary ware products such as brightness, whiteness, smoothness, resistance to cracking, were examined. For this reason, in this study, the effects of alkali/alkaline earth oxides and different raw materials in glaze composition for ceramic sanitary ware products and the technological properties such as the rheological parameters (viscosity-liter weight) of the changing glaze mixture, the color parameters after firing, thermal properties (expansion coefficient, yield length values measurements), harkort test, and staining resistance were investigated. The properties of the samples with good technological properties were examined by SEM-EDX and XRD phase analysis. Evaluation of the results in the thesis study was examined in three parts. In the first part, glaze studies planned to be developed in accordance with technological features and their results are given. In the second part, it is aimed to evaluate the effect of the change in the source of the alkaline earth oxide raw material on the technological properties and in the last part, the effect of the micronized pumice raw material, which is quite high in Nevşehir and has not been used in ceramic sanitary ware glaze mixtures before, on the vitrified glaze composition. Common studies in the preparation phase are the creation of fine fire clay bodies for the application of new glaze mixtures, the characterization of glaze raw materials, the adjustment of glaze recipes and standard tests. As a result; According to the yield length test results in the first part, it has been determined that the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of 8.9-9.0 and the $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ molar ratio between 6.5-7.5

can be obtained in accordance with the reference standard. In the second part, the effects of alkaline earth source raw materials on melting as a result of percentage changes in glaze compositions were investigated. As a result, it was understood that the yield lengths of the compounds with high MgO content were long. In the third section, it was determined that micronized pumice had a positive effect on the increase of the gloss value according to the color parameters $L^*-a^*-b^*$, while other glaze compositions showed similar values with the reference glaze.

Keywords: Glaze, Vitrified, Fine Fire Clay.

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Zahide BAYER ÖZTÜRK

Page Number: 101

İÇİNDEKİLER

ONAY:	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	viii
KISALTMALAR ve SİMGELER	xiii
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİLLER LİSTESİ	xvi
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRETİMİ	3
2.1. Çamur Hazırlama	3
2.1.1. Vitreous China (VC)	4
2.1.2. Fire Clay (FC)	4
2.1.3. Fine Fire Clay (FFC).....	5
2.2. Döküm ve Kurutma İşlemleri.....	5
2.2.1. Döküm.....	5
2.2.1.1. Geleneksel Döküm.....	5
2.2.1.2. Basınçlı Döküm.....	6
2.2.2. Kurutma	8
2.3. Sırlama	9
2.4. Fırınlama (Pişirim).....	9

2.4.1. Kamara Fırın	12
2.4.2. Tünel Fırın.....	12
2.5. Kalite Kontrol.....	13
BÖLÜM 3.	15
VİTRİFİYE SIRLARI.....	15
3.1. Sır Nedir?	15
3.2. Sır Yapımında Kullanılan Hammaddeler.....	16
3.2.1. SiO ₂ = Silis (Kuars)	16
3.2.2. Al ₂ O ₃ = Alümina	17
3.2.3. Na ₂ O ve K ₂ O = Sodyum ve Potasyum Oksitler	17
3.2.4. CaO = Kalsiyum Oksit.....	18
3.2.5. MgO = Magnezyum Oksit	19
3.2.6. BaO = Baryum Oksit.....	19
3.2.7. ZnO = Çinko Oksit.....	19
3.2.8. ZrO ₂ = Zirkonyum Oksit	20
3.2.9. Frit.....	21
3.2.10. Sır İçin Katkılar.....	21
3.3. Hermann Seger ve Formülü	23
3.4. Sır Hazırlama	24
3.5. Sır Uygulama Teknikleri.....	26
3.5.1. Sırlama Öncesi Kontrol.....	26
3.5.2. Elektrostatik Sırlama.....	27
3.5.3. Robotla Sırlama.....	27
3.5.4. Manuel Sırlama	29
3.5.5. İç Yüzeylerin Sırlanması.....	29

3.5.6. Glasting	30
3.6. Sırlı Ürün Pişirimi	31
3.7. Sır Hataları	32
3.7.1. Sır Akması.....	32
3.7.2. Düzgün Olmayan Sır Yüzeyi	32
3.7.3. Pul Pul Kabarma	33
3.7.4. Lekeler.....	34
3.7.5. Pinhol	35
3.7.6. Sırın Küçülmesi (Toplanması)	36
3.7.7. Matlık	37
3.7.8. Sır Çatlağı	38
4. BÖLÜM	39
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
4.1. İnce Ateş Kili Bünyelerin Oluşturulması	39
4.2. Sır Hammaddeleri ve Kimyasal Oranları	41
4.3. Sır Reçete Hazırlanması ve Uygulaması	43
4.4. Sır Reçetelerinin Tane Boyutu Analizleri	46
4.5. Sır Reçetelerinin Fiziksel Akma Boyu Ölçümleri	47
4.6. Sırlı Ürünlere Uygulanan Harkort Testi.....	47
4.7. Pişme Sonrası Renk Parametrelerinin Ölçümü	49
4.8. Termal Genleşme Katsayısı Tespiti	49
4.9. Pürüzlülük Ölçümü	51
4.10. Kimyasal Lekelere Karşı Direnç Testi	51
4.11. X-Işını Kırınım (XRD) cihazı ile Faz Analizi	51
4.12. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Mikroanaliz (SEM-EDX)	51

BÖLÜM 5	52
DENEYSEL ÇALIŞMANIN BÖLÜMLERİ.....	52
5.1. Genel Teknolojik Özellikleri Sağlayan Sır Geliştirme Çalışmaları.....	52
5.1.1. Teknolojik Özelliklere Uygun Sır Reçete Kimyasallarının Hesaplanması.....	52
5.1.2. Teknolojik Özelliklere Uygun Sır Reçete Seger Hesaplaması	54
5.1.3. Sır Reçetelerinin Tane Boyutu Analizleri	56
5.1.4. Sır Reçetelerinin Fiziksel Akma Boyu Sonuçları	58
5.1.5. Reçetelerin Harkort Test Sonuçları	60
5.1.6. Reçetelerin L*a*b* Renk Ölçüm Sonuçları.....	61
5.1.7. Reçetelerin Genleşme Test Sonuçları	63
5.1.8. Pürüzlülük Test Sonuçları	64
5.1.9. Sır Reçetelerinin Seger Optimizasyonu	66
5.1.9.1. Kimyasal Lekelere Karşı Direnç Testi Sonuçları.....	68
5.1.9.2. XRD Test Sonuçları	69
5.1.9.3. SEM-EDX Test Sonuçları.....	72
5.2. Toprak Alkali Kaynağı Hammaddelerin Sır Bileşiklerine Olan Etkisi.....	76
5.2.1. Toprak Alkali Kaynağı Olan Hammaddeler	76
5.2.2. Sır Reçeteleri, Kimyasal Oksit ve Seger Oranları.....	77
5.2.3. Sır Reçetelerin Tane Boyutu Analiz Sonuçları	79
5.2.4. Sır Reçetelerin Fiziksel Akma Boyu Ölçümleri.....	80
5.2.5. Sır Reçetelerin Harkort Test Sonuçları	80
5.2.6. Sır Reçetelerin Renk Ölçümleri	81
5.2.7. Sır Reçetelerin Genleşme Test Sonuçları.....	82
5.2.8. Kimyasal Lekelere Direnç Testi.....	82
5.3. Mikronize Pomza Hammaddesinin Sır Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi Çalışmaları	84

5.3.1. Mikronize Pomza Ve Vitrikiye Sırlarında Kullanımı.....	84
5.3.2. Pomzalı Sır Reçeteleri, Kimyasal Oksitleri ve Seger Oranları	86
5.3.3. Tane Boyutu Analiz Sonuçları	87
5.3.4. Fiziksel Akma Boyu Ölçümleri	88
5.3.5. Harkort Test Sonuçları	89
5.3.6. L*a*b* Renk Ölçümü Sonuçları	90
5.3.7. Termal Genleşme Katsayısı Tespit Sonuçları	91
5.3.8. Kimyasal Kirleticilere Karşı Direnç Testi.....	92
5.3.9. XRD Analizi	93
5.3.10 SEM_EDX Analizi.....	95
BÖLÜM 6	99
DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI	99
6.1. Genel Teknolojik Özellikleri Sağlayan Sır Geliştirme Çalışmalarının Genel Sonuçları	99
6.2. Toprak Alkali Kaynağı Hammadde Değişiminin Sır Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi Çalışmalarının Genel Sonuçları	99
6.3. Mikronize Pomza Hammaddesinin Sır Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi Çalışmalarının Genel Sonuçları	100
BÖLÜM 7	101
GENEL SONUÇLAR	101
KAYNAKÇA	102
ÖZGEÇMİŞ	109

KISALTMALAR ve SİMGELER

°C	Santigrat Derece
Al₂O₃	Alümina
Si₂O	Silika
Na₂O	Sodyum Oksit
K₂O	Potasyum Oksit
MgO	Magnezyum Oksit
CaO	Kalsiyum Oksit
FFC	Fine Fire Clay
CMC	Karboksi Metil Selüloz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Dağılımlı Spektroskopi
XRD	X-Işını Difraktometresi
XRF	X-Işını Floresans

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. Seramik Sağlık Gereci İhracatında İlk 10 Ülke (Milyon \$)	2
Tablo 3.1. Seramik Sağlık Gereçleri Sırlarında Ana Bileşenler	16
Tablo 3.2. Seramik sağlık gereci sırlarında kullanılan hammaddeler ve bunların sağladığı oksitler	16
Tablo 3.3. Seramik Sağlık Gereçleri Beyaz Sır Kompozisyonları	23
Tablo 3.4. Seger Formülüne Göre Beyaz Sır Kompozisyonları	24
Tablo 4.1. Sır Hammaddeleri ve Kimyasal Oranları.....	42
Tablo 5.1. Hazırlanan sır reçetelerin kimyasal oksit yüzdeleri.....	53
Tablo 5.2. Hazırlanan sır reçetelerin Seger oranları.....	55
Tablo 5.3. Tane boyutu ölçüm sonuçları.....	57
Tablo 5.4. Fiziksel akma boyu ölçüm sonuçları (cm).....	59
Tablo 5.5. Harkort test sonuçları. (Harkort Yok : - Harkort Var : +).....	60
Tablo 5.6. Sırlı ürün renk ölçüm sonuçları.....	61
Tablo 5.7. Sır reçetelerin (E^{-6}/K) 400°C' de termal genişleme katsayıları.....	64
Tablo 5.8. Pürüzlülük test sonuçları.....	65
Tablo 5.9. Reçetelerde değişen hammadde yüzde oranları.....	78
Tablo 5.10. Sır hammaddelerin kimyasal oksit yüzdeleri.....	78
Tablo 5.11. Reçetelerin Seger oranları.....	79
Tablo 5.12. Reçetelerin tane boyutu ölçüm sonuçları (μm).....	79
Tablo 5.13. Reçetelerin akma boyu ölçüm sonuçları (cm).....	80
Tablo 5.14. Reçetelerin harkort test sonuçları.....	81
Tablo 5.15. Reçetelerin renk ölçüm değerleri.....	81
Tablo 5.16. Sır reçetelerin (E^{-6}/K) 400°C'deki termal genişleme katsayıları.....	82
Tablo 5.17. Sırlı yüzeylerin kimyasal kirleticilere karşı dayanım test sonuçları (Leke yok : - Leke var: +).....	83

Tablo 5.18. Pomzalı reçete kimyasal oksit yüzde oranları.	86
Tablo 5.19. Pomzalı reçetelerin Seger oranları.	87
Tablo 5.20. Pomzalı reçete hammadde oranları.	87
Tablo 5.21. Reçetelerin tane boyutu ölçüm sonuçları.	88
Tablo 5.22. Reçetelerin fiziksel akma boyu ölçüm sonuçları (cm).	89
Tablo 5.23. Sırlı yüzeylerin renk ölçüm sonuçları.	90
Tablo 5.24. Reçetelerin 400°C'deki termal genişleme katsayısı (E^{-6}/K)	91
Tablo 5.25. Yüzeğe maruz bırakılan kimyasal kirleticilerin leke sonuçları.	93

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Seramik Sağlık Gereci Üretim Prosesinde Ortaya Çıkan Emisyon Türleri	1
Şekil 2.1. Seramik Sağlık Gereçleri Pişirim Prosesi	11
Resim 3.1. Toz halindeki karboksi metil selüloz maddesinin suda çözündürülmesi.	22
Resim 3.2. (a) 6mm çapında akışı olan ford viskozite kabı (b) 100cc hacimli piknometre.....	25
Resim 3.3. Endüstriyel sır değirmeni.....	26
Resim 3.4. Robot sırlama bandı.....	28
Resim 3.5. Pistole.....	29
Resim 3.6. Sifon Sırlama Makinesi.....	30
Resim 3.7. Düzgün Olmayan Sır Yüzeyi.....	33
Resim 3.8. Sır Yüzey Hatası.....	33
Resim 3.9. Sır Yüzeyi Lekesi.....	34
Resim 3.10. Pinhol Hatası.....	36
Resim 3.11. Sır Toplanması Hatası.....	37
Resim 3.12. Yüzeyde Matlık.....	38
Resim 3.13. Sır Çatlağı Hatası.....	38
Resim 4.1. Dökümü yapılan FFC çamur bünye.....	41
Resim 4.2. Kurutulmuş FFC çamur bünye.....	41
Resim 4.3. (a) Krozeler içersine alınan sır hammaddeleri (b) Sır hammaddelerin pişme renkleri.....	42
Resim 4.4. (a) Yükleme yapılan değirmen (b) Alümina bilye yüklü poselen kap (c) Jet değirmen.....	44
Resim 4.5. (a) 100 cc hacimli Piknometre (b) Ford viskozite kapı (c) Açıcı cihaz... ..	44
Resim 4.6. (a) Hazırlanan sır bileşikleri (b) Havalı pistole.....	45
Resim 4.7. (a) Pişirimi gerçekleştirilen sırlı ürünler (b) Atımı gerçekleştirilen sır kalınlığı.....	45

Resim 4.8. Tane boyutu ölçüm cihazı.....	46
Resim 4.9. (a) Fiziksel akma boyu döküm kalıbı (b) FFC bünye fiziksel akma boyu numunesi.....	47
Resim 4.10. (a) Endüstriyel ısıtıcı, Etüv (b) Termal kamera.....	48
Resim 4.11. (a) Malahit yeşili çözeltisinin uygulanması (b) Harkortlu ürün.....	48
Resim 4.12. (a) Malahit yeşili çözeltisinin uygulanması (b) Harkortsuz ürün.....	49
Resim 4.13. Sırlı ürün renk ölçümü.....	49
Resim 4.14. (a) Krozeler içerisinde pişirilen sır bileşikleri (b) Ölçüm için kesilen sır bileşikleri.....	50
Resim 4.15. Dilatometre cihazı.....	50
Resim 5.1. Fiziksel akma boyu ölçüm numuneleri.....	59
Resim 5.2. Referans reçete termal genleşme grafiği.....	63
Resim 5.3. Reçete 9 ve Reçete 82 termal genleşme grafiği.....	63
Resim 5.4. Pürüzlülük ölçümü yapılan sırlı seramik ürünler.....	65
Resim 5.5. Pürüzlülük ölçümü yapılan R33 reçetesi.....	66
Resim 5.6. Belirlenen sırlı seramik ürünler.....	67
Resim 5.7. (a) Çeşitli kimyasalların sırlı yüzeye damlatılması (b) Belirli bir süre yüzeye uygulanan kimyasalların maruz bırakılması (c) Temizlenen sırlı yüzeyler...	68
Resim 5.8. Reçete referansın XRD analizi.....	70
Resim 5.9. Reçete 27 XRD analizi.....	70
Resim 5.10. Reçete 31 XRD analizi.....	70
Resim 5.11. Reçete 32 XRD analizi.....	71
Resim 5.12. Reçete 33 XRD analizi.....	71
Resim 5.13. Reçete 80, 81, 82 ve 83 XRD analizi.....	71
Resim 5.14. Reçete referans yüzey görüntüleri.....	72
Resim 5.15. Reçete referans kesit görüntüleri.....	72

Resim 5.16. Reçete 27 yüzey görüntüleri.	72
Resim 5.17. Reçete 27 kesit görüntüleri.	73
Resim 5.18. Reçete 31 yüzey görüntüleri.	73
Resim 5.19. Reçete 31 kesit görüntüleri.	73
Resim 5.20. Reçete 32 yüzey görüntüleri.	73
Resim 5.21. Reçete 32 kesit görüntüleri.	74
Resim 5.22. Reçete 33 yüzey görüntüleri.	74
Resim 5.23. Reçete 33 kesit görüntüleri.	74
Resim 5.24. Reçete 80 yüzey görüntüleri.	74
Resim 5.25. Reçete 80 kesit görüntüleri.	75
Resim 5.26. Reçete 81 yüzey görüntüleri.	75
Resim 5.27. Reçete 81 kesit görüntüleri.	75
Resim 5.28. Reçete 82 yüzey görüntüleri.	75
Resim 5.29. Reçete 82 kesit görüntüleri.	76
Resim 5.30. Reçete 83 yüzey görüntüleri.	76
Resim 5.31. Reçete 83 kesit görüntüleri.	76
Resim 5.32. Tane boyutu ölçüm grafikleri.....	79
Resim 5.33. Fiziksel akma boyu ölçüm görseli.	80
Resim 5.34. Renk ölçüm cihazı.	81
Resim 5.35. (a) Genleşme ölçüm yapılacak olan sır numunesi. (b) Termal genleşme katsayısı grafiği.	82
Resim 5.36. (a) Kimyasal kirleticilerin damlatılması (b) Kimyasal kirleticilerin sır yüzeyinde kuruması (c) Kimyasal kirleticilerin suyla temizlenmesi.	83
Resim 5.37. (a) toz halindeki mikronize pomza görseli. (b) Pişmiş mikronize pomza görseli.....	85
Resim 5.38. Reçetelerin tane boyutu ölçüm grafikleri.....	88

Resim 5.39. Fiziksel akma boyu ölçüm numuneleri.	89
Resim 5.40. (a) Harkort görülmeyen sırlı yüzey (b) Harkort görülen sırlı yüzey.....	89
Resim 5.41. (a) Reçete 3 (b) Reçete 4 (c) Reçete 61 (d) Reçete 62 renk ölçümleri. .	90
Resim 5.42. Reçetelerin termal genleşme katsayısı.	91
Resim 5.43. (a) Damlatılan kimyasal kirleticiler. (b) Kurutulan kimyasal kirleticiler. (c) Yüzeyi temizlenen sırlı ürünler.	92
Resim 5.44. Referans sır reçetesi XRD analiz sonuçları.	93
Resim 5.45. Reçete 61-63-64 XRD analiz sonuçları.	94
Resim 5.46. Reçete 65-67-68 XRD analiz sonuçları.	94
Resim 5.47. Reçete referans yüzey görüntüleri.	95
Resim 5.48. Reçete referans kesit görüntüleri.	95
Resim 5.49. Reçete 61 yüzey görüntüleri.	95
Resim 5.50. Reçete 61 kesit görüntüleri.	96
Resim 5.51. Reçete 63 yüzey görüntüleri.	96
Resim 5.52. Reçete 63 kesit görüntüleri.	96
Resim 5.53. Reçete 64 yüzey görüntüleri.	96
Resim 5.54. Reçete 64 kesit görüntüleri.	97
Resim 5.55. Reçete 65 yüzey görüntüleri.	97
Resim 5.56. Reçete 65 kesit görüntüleri.	97
Resim 5.57. Reçete 67 yüzey görüntüleri.	97
Resim 5.58. Reçete 67 kesit görüntüleri.	98
Resim 5.59. Reçete 68 yüzey görüntüleri.	98
Resim 5.60. Reçete 68 kesit görüntüleri.	98

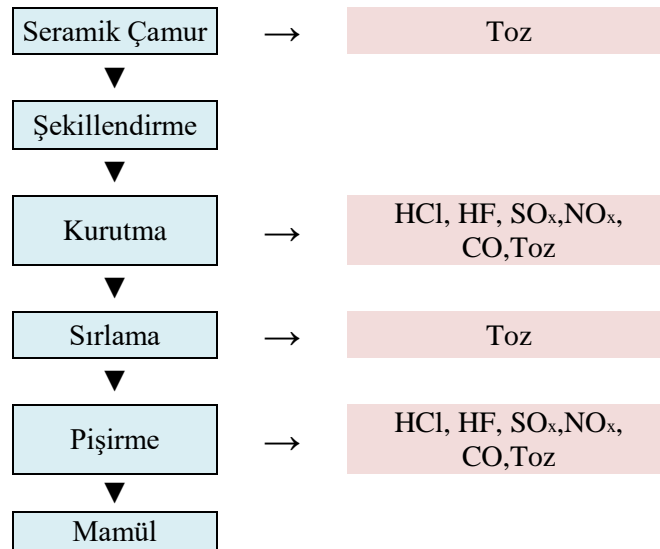
BÖLÜM 1

GİRİŞ

Seramik, çeşitli hammadde karışımlarının öğütülmesi ve karıştırılması sonrasında şekillendirilerek sırlı veya sırsız bir halde çeşitli sıcaklık değerlerinde ısıtılıp sonrasında soğutulularak elde edilen ürünlerdir. Fiziksel olarak sert ve kırılğan yapıda olan seramiklerin süneklikleri ve toklukları da düşüktür. Ayrıca yüksek erime sıcaklıklarına sahip olup, korozyona karşıda dayanıklıdır [1].

Anadolu'da 8000 yıldır var olan seramik sanatı, 70 yıldır sanayi sektöründe kullanılmaya başlanmıştır. Bu sektörlerden biri de seramik sağlık gereçleri sektörü olup, ülkemiz, sahip olduğu hammadde ve teknoloji, araştırma geliştirme ve inovasyona verdikleri değerle, müşteri memnuniyetine öncelik vermesiyle dünya seramik sağlık gereci üretiminde ilk onda yer almaktadır [2]. Seramik sağlık gereçleri, kil, kuvars ve feldspat hammaddelerin karışımından elde edilir. Genel olarak, seramik sağlık gereci üretimi, hammaddeler ve karışımından elde edilen çamur, şekillendirme, kurutma, sırlama, pişirim ve kalite kontrol aşamalarından oluşur [1].

Üretim akış şeması ve ortaya çıkan emisyon türleri Şekil 1.1.'de verilmiştir.



Şekil 1.1. Seramik Sağlık Gereci Üretim Prosesinde Ortaya Çıkan Emisyon Türleri [1].

Seramik sağlık gereçlerinde Türkiye'nin üretim kapasitesi çok hızlı bir şekilde artmıştır. Bu sektör her geçen zaman diliminde kendini ve ürünlerini geliştirmekte, ürün çeşitliliğini arttırmaktadır [2]. Seramik sağlık gereçleri ihracatı 2019 yılında ülkemiz dünya genelinde 5.sırada yer almıştır. Ülkemiz ihracatta %4,8 artış göstererek dünya genelinde %2,3 değerinde yer bulmaktadır. Seramik sağlık gereci ihracatını arttırarak ülkemize rakip olan ülkeler ise Çin, İtalya, İspanya, Polonya, Rusya, Hindistan, İran ve Mısır olarak gösterilmektedir [3].

Seramik sağlık gereci ihracatında ilk sırada yer alan ülkeler ve yıllara göre ihracat payları Tablo 1.1.'dedir.

Tablo 1.1. Seramik Sağlık Gereci İhracatında İlk 10 Ülke (Milyon \$) [3].

ÜLKE	2015	2016	2017	2018	2019	Dünya Toplamındaki Pay 2019 (%)	2018-2019 Değişim (%)
ÇİN	4,622	3,370	4,493	5,878	7,984	68.0	35.8
MEKSİKA	513	465	463	497	471	4.0	-5.3
ALMANYA	356	405	437	463	457	3.9	-1.3
İTALYA	257	247	266	303	282	2.4	-6.9
TÜRKİYE	198	212	231	259	271	2.3	4.8
TAYLAND	170	173	182	214	205	1.7	-4.2
POLONYA	132	134	142	163	159	1.4	-2.3
VİETNAM	95	98	118	137	155	1.3	13.4
PORTEKİZ	152	167	175	170	154	1.3	-9.4
HİNDİSTAN	79	101	109	130	139	1.2	6.9
İLK 10 ÜLKE TOPLAMI	6,573	5,372	6,615	8,213	10,277	87.6	25.1
DÜNYA	8,025	6,768	8,105	9,821	11,734	100.0	19.5

BÖLÜM 2

SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ ÜRETİMİ

2.1. Çamur Hazırlama

Seramik sağlık gereci üretiminde kullanılmak üzere çeşitli hammaddelerin uygun tane boyutuna getirilmesi gerekir. Burada hammadde içerisinde bulunabilecek zararlı maddeler de ayrıştırılacaktır. Uygun öğütme işlemi gerçekleştirildikten sonra karıştırma işlemi uygulanır. Karıştırma işlemi ile istenilen reolojik değerlerin karşımın her kısmında homojen bir şekilde oluşması sağlanır. Döküm ile şekillendirilecek olan çamur bileşiklerinin her kısmında aynı fiziksel ve kimyasal özellikleri göstermesi, kurutma ve pişme sonrasında oluşabilecek hataların önüne geçecektir. Çamur hazırlamada karıştırma işlemiyle hazırlanan bileşiklerin viskozite değerinin ve bileşiğin kuru veya sulu olması gibi faktörleri kontrol altına alınır [4].

Karışımların reolojisi önemlidir. Reoloji, katı maddelerin deformasyon özelliklerini, sıvı maddelerin ise akış özelliklerini etkileyen bir faktördür. Hazırlanan hammaddelerin karıştırılma aşamasındaki değerleriyle akış özelliklerinin kontrol edilmesinde reolojinin etkisi büyüktür. Viskozite ise sıvının akış yönüne karşı göstermiş olduğu direnç anlamına gelir. Viskozite değeri azaldıkça direnç azalır ve akış aynı oranda hızlanır [5].

Seramik sağlık gereci üretiminde kullanılacak olan hammaddelerin ve oluşturulacak çamur bileşiklerin kullanılabilirliğinin araştırıldığı bir dizi testler yapılmaktadır. Gerçekleştirilen bu testler şu şekilde sıralanabilir [4].

- Pişme rengi
- Ateş zaiyatı
- Nem tayini
- Elektrolit kontrolü
- Elek analizi
- Kuru, pişme ve toplu küçülme testleri
- Deformasyon ölçüm testi
- Kalınlık testi

- Su emme testi
- Mukavemet testi
- Tane boyutu testi
- Genleşme testi
- Diferensiyal termal analiz (DTA) testi
- Kimyasal analiz testi
- Çamur viskozitesi
- Çamur sıcaklığı
- Çamur litre ağırlığı
- Çamur PH değeri

Çamuru oluşturmada hammaddelerin önemli bir rolü vardır. Alümina, kaolin ve feldspat hammaddeleri ile oluşturulan porselen karışımının 1230-1400°C aralığında pişirildiği, gözeneklilik ve ısıl genleşme katsayılarının incelendiği bir çalışmada 1400°C'ye ulaşan pişirim sıcaklıklarının yüksek küçülme miktarına yol açtığı tespit edilmiştir. Porselen bünyelerin termal genleşme katsayısı tespitinde ise pişirim sıcaklıklarından çok bileşik içeriğinin önemli olduğu belirlenmiştir [6].

Seramik sağlık gereci çamur bünyesi için üç çeşit bileşikten bahsedilebilir. Bunlar Vitreous China (VC), Fire Clay (FC) ve Fine Fire Clay (FFC) olarak sıralanacaktır.

2.1.1. Vitreous China (VC)

Belirli reolojik değerlerde kil, kuvars, feldspat gibi hammaddelerin karışımıyla elde edilen bileşiklerdir. Bu bileşikler şekillendirilir, kurutulur ve sırlanır. Endüstriyel fırınlarda pişirimi gerçekleştirildikten sonra oluşan seramiklerin su emme değerinin %5'in altında olması istenir [7].

2.1.2. Fire Clay (FC)

Ateş kili anlamına gelen bu bileşikler, şamotlu vitrifiye ürünlerini oluşturmaktadır. Kil veya kaolen hammaddesinin pişirilmesiyle elde edilen şamot maddesiyle birlikte kil, kaolen, kuvars gibi hammaddelerin karışımından elde edilir. Bu bileşikler uygun tane boyutlarına ulaşmaya kadar öğütülmektedir. Şekillendirme işlemi yapılır ve kurutulur. Yüzeyin pürüzsüz bir hal alması için ise bünye üzerine sır hammaddelerinin farklı oranlarda kullanılmasıyla elde edilen angop ara tabakası uygulanır. Sır ile bünye

arasında ara bir katman olan bu işlemden sonra normal sırlama işlemi gerçekleştirilir ve endüstriyel tünel fırın aracılığıyla pişirilir. Fırın çıkışında ortaya çıkan seramik ürününün su emme değerinin %13'den az olması istenir [7].

2.1.3. Fine Fire Clay (FFC)

İnce ateş kili anlamına gelen bu bileşiklerde şamot maddesi kullanılmaktadır. Kil veya kaolen hammaddesinin yüksek sıcaklık altında ısıtılarak safsızlıklarından ve bazı maddelerinden ayrıştırılmasıyla elde edilen şamot maddesiyle birlikte kil, kaolen ve kuvars karışımlarıyla oluşan bileşiklerdir. Şekillendirilecek olan bu bileşik uygun tane boyutu değerlerine gelene kadar öğütülmektedir. Hazırlanan çamur karışımlara şekillendirme işlemi gerçekleştirilir, kurutulur ve sırlanır. Endüstriyel fırınlarda 1200-1280°C derecelerde pişirilir ve ortaya çıkan ürünün su emme değerlerinin %9'un altında olması istenir [7].

2.2. Döküm ve Kurutma İşlemleri

2.2.1. Döküm

Seramik sağlık gereci üretiminde döküm yöntemi ile üç boyutlu ve karmaşık şekillerde ürünler elde edilmektedir. Üretimi yapılacak olan ürünün tasarımı ve kalıp özelliklerinin döküm sürecine yön vermesinin yanında çamurun reolojik değerlerinin değişkenlik göstermesi de etkili olmaktadır. Dökümün yüksek ve düşük basınçlı yapılabilir olmasıyla, reçine veya alçı kalıpların da önemli bir etken olduğu anlaşılmaktadır. Dökümden kaynaklı hataların geneli ise çamur bileşiklerinin özelliklerine, kalıbın durumuna ve üretim koşullarının şartlarına bağlamak mümkündür [8].

2.2.1.1. Geleneksel Döküm

Geleneksel döküm süreci düşük basınç ile yapılan bir işlemi ifade etmektedir. Bu süreç; kalıp hazırlama, kalıba çamur doldurma, kalınlık alma, fazla çamurun boşaltılması, katılaşma, kalıp açma, çapak temizliği, kalıptan ürünü alma ve ilk rötuş olarak sıralanabilir [7]. Döküm yöntemiyle şekillendirmede çok parçalı alçı kalıplar kullanılır. Alçı kalıplar içlerine dökülen çamurun suyunu emerek şekillendirme işlemini yaptığından gözenekli bir yapıya sahiptir. Belli bir süre kalınlık alması

beklenen çamur daha sonra geri dönüş kuyularına boşaltılır. Alçı kalıplar içerisinde barındırdığı suyu emilmeye devam eden çamur, şeklini aldıktan sonra kalıptan çıkartılırken yeterince sertliğe ulaşmış olacaktır.

Döküm süreci, üretim tezgâhları üzerine dizilen 20-50 adet alçı kalıptan oluşan bloklarla yapılan işlemdir. Bu süreçte en önemli nokta dökümü gerçekleştirilecek olan çamurun yapısıdır. Çamur bileşiklerini oluşturacak olan hammaddelerin fiziksel olarak tane boyutu, kimyasal yapısı olarak bileşim oranları, mineralojik olarak barındırdığı mineraller ve reolojik özellikleri açısından da akışkanlık özellikleri dikkate alınmalıdır. Çamur bileşiklerine katılacak olan suyun ve elektrolitin oranının yanında bu bileşiklerin öğütme ve karıştırma süreleri de önemlidir. Hazırlanan bileşiklerin litre ağırlığı ve viskozitesi ölçülerek döküme hazır edilir [4].

2.2.1.2. Basınçlı Döküm

Basınçlı döküm süreci yüksek basınç altında yapılan bir işlemi ifade etmektedir. Bu süreç kısaca; kalıba çamur doldurma, kalınlık alma, fazla çamurun boşaltılması, katılma, kalıp açma, kalıptan ürün alınması ve kalıbı yeni döküme hazırlama prosesi şeklindedir. Bu süreç basınç altında çamurun kalıba aktarılmasını ve suyun çamurdan kontrollü bir şekilde uzaklaştırılmasını kapsamaktadır. Kalınlık alma süresi basıncın çamura uygulanma şiddetiyle değişkenlik gösterebilir.

Basınçlı dökümün bazı özellikleri şu şekilde sıralanabilir [7].

- Çok sayıda döküm süreci döngüsü,
- Daha az insan gücü,
- Birim ürün başına gerekli olan kalıp alanının daha az olması,
- Az rötuş ihtiyacı,
- Yapısal anlamda standart halde şekillendirilmiş ürün,
- Su içeriği daha düşük ve hemen rötuşlanması,
- Kalıpların kurutma süresinin hızlı ve pratik olması,
- İlk yatırım ve kalıp maliyetlerinin fazla olması gibi.

Ürünlerin tasarımı ve şekline göre boş ve masif olarak iki çeşit dökümden bahsedilebilir. Kalıp içerisinde kalınlık alma süresinin belirlendiği ve daha sonra çamur boşaltılarak kalıp yüzeyinde katılma kısmının dışında kalan bölümün boş olması

işlemi boş dökümü anlatmaktadır. Masif döküm ise kalıp duvarlarının birbirine çok yakın olup buraya dolan çamurun katılması işlemidir. Döküm süreci sonunda kalıplar düzgün şekilde açılmalıdır. Çıkarılacak olan ürün rötuş ve delik açma işlemleri için gerekli plastiklik yapısına sahip olmalıdır [7].

Döküm sürecinde dikkat edilmesi gereken noktalar göz ardı edilirse bazı problemlerle karşılaşılacaktır. Örneğin çamur bileşiminin içerisinde fazla miktarda su bulunursa şekil alacak yapının kalıptan çıkma süresi uzar, kalıp ıslanır ve şekil alan yapı kalıp içerisinde çatlayabilir. Bu noktada suyun vereceği akışkanlık özelliğini elektrolit dediğimiz bir maddenin bileşik taneciklerinin elektrik yüklerine etki ederek hareketlendirmesiyle sağlanır.

Döküm sürecinde kullanılacak olan çamur bileşikleri için önemli olan bir diğer nokta ise tiksotropi değerleridir. Tiksotropi, akışkan yapıda olan çamur bileşiklerinin durdurulduktan sonra özelliklerini kaybedip, tekrar karıştırıldığı zaman ise eski yapısına dönme olayıdır. Tiksotropi değerleri yüksek olan çamur bileşikleri akışkanlığını yitirecek ve boşaltımı zorlaşacaktır. Bir diğer açıdan bakıldığında hiç tiksotropi değeri olmayan çamur bileşiği de çok zor kalınlık alacaktır.

Döküm süreci için önemli olan noktalardan biri de çamur bileşiklerinin litre ağırlığıdır. Litre ağırlığı, hammadde ile su oranının belirlendiği ve uygunluk kontrolünün gerçekleştirildiği bir ölçümdür. Gram olarak belirlenen bu değer balon jöje bir kabın içerisinde ölçülecek olan çamur bileşiklerinin doldurulması ile ölçülür.

Döküm sürecine etki eden çeşitli parametreler vardır. Bunlar her dökümden önce kontrol edilir. Gerektiğinde önlemler alınır ve döküm süreci bu değerler ışığında başlar. Ayrıca her dökümden önce alçı kalıplar kurutulmalıdır. Kalıplar ıslak kaldığında, gözenekleri dolu olacak ve döküm sırasında kalınlık alma süreleri uzayıp süreçte sorunlara sebep olacaktır [4].

Seramik sağlık gereci üretiminde karşılaşılan deformasyon probleminin önlenmesi için geliştirilen bir diğer yöntem ise şekillendirilmiş ürünler için geliştirilen aparatlardır. Bu aparatlar ile seri üretime alınmamış ve deneme sürecinde olan yeni ürünlerin deformasyona uğramadan kalmaları sağlanmaktadır. Aparatların ürünün deformasyon problemini çözdüğü veya azalttığı görüldükten sonra teksir kalıbı yapılır

ve kullanım için çoğaltılır. Bu aparatların malzemesi poliüretan olup ürün alma ceket, yarı ürün destek parçası, yatırma ceket, düzeltme mastarı gibi çeşitli kullanımları gözlenmiştir. Aparat kullanılan ürünlerde deformasyonların azaltıldığı ve firesiz ürünlerin daha fazla olduğu tespit edilmiştir [9].

2.2.2. Kurutma

Kurutma işlemi seramik sağlık gereci üretiminin en önemli aşamalarından biridir. Şekillendirilen çamur bileşiklerinin yaş rötuşlanmasından sonra sıcak hava ile kurutma yapan cihazlara yerleştirilir. Kaliteli ve firesiz ürün elde etmenin yolu yeterli kurutma yapılmasına bağlıdır. Kurutma aşaması aynı zamanda üretim tesisinin enerji kullanım miktarını da artırmaktadır. Bunun için kaliteli yüzey elde ederken aynı zamanda enerji tasarruflarına da dikkat edilmelidir. Genel anlamda kurutma, çamur bileşiklerinin, içerisinde barındırdığı nemin ve çeşitli sıvıların atılması işlemidir. Seramik sağlık gereçleri üretiminde kullanılan kurutma şekli ise genelde sıcak hava yardımıyla bünyeden nemin atılması şeklindedir. Sıcak hava yardımıyla yapılan bu işlemin amacı ise yarı mamül ürünlerine herhangi bir deformasyona uğratmadan buharlaştırdığı nemi egzoz fanlarıyla tahliye edilmesidir.

Yarı mamül ürünleri kurutma yapılmadan pişirim işlemine tâbi olursa, fırın içerisindeki şekillendirilmiş ürünlerde aşırı miktarda nem atımı gerçekleşeceğinden kırılma ve çatlama gözlemlenir. Çamur bileşiklerinin içerisinde bulunan sular, alçı kalıplarda emilmesine karşın kalıptan çıkan ürünlerde belli miktarlarda su hapsedmeye devam eder. Fazla olan bu su miktarı kurutma periyodunu arttıracak gibi enerji kullanımının da fazla olmasına sebep olacaktır. Çamur bileşiklerinin içerisinde bulunan su miktarının istenilenden az olduğu durumda ise başka sorunlarla karşılaşılacaktır. Ürün kalitesinin bozulmasına, çatlamalara ve döküm için gerekli olan enerjinin artmasına sebebiyet verecektir [10].

Rötuş döküm kalıplarından ya da sıcak havayla kurutma cihazlarından çıkartılan ürünlere yapılan düzeltme işlemidir. Şekillendirilen ürünler kalıptan ya da kurutmadan çıktıktan sonra yüzeylerinde oluşabilecek hataları ve/veya pürüzleri düzeltmek, yüzey kalitesini arttırmak, yuvarlak ve keskin köşeleri temizlemek ve sırlama öncesi ürünleri

hazırlamak için rötuşlama işlemi yapılır. Yaş ve kuru rötuş olmak üzere iki aşamalı işlem gerçekleştirilir.

Yaş rötuş, alçı ya da reçine kalıplardan çıkartılan ürünlerin döküm izleri, kalıp birleşim noktalarında oluşan izler kesici aletlerle temizlenerek düzeltilir. Ürün üzerinde tasarım ve modelleri gereği açılması gereken delikler şablonlarla oluşturulur. Bu bölgelerde oluşan çapaklar alınır ve müdahale edilen bölgeler ıslak sünger aracılığıyla silinir. Burada amaç mücadele edilen bölgelerde kılcal çatlak oluşumunu engellemek ve daha pürüzsüz bir yüzey elde etmektir.

Kuru rötuş, sıcak hava ile yapılan kurutma işleminden sonra ürün yüzeylerinde su ile birlikte çok ince taneler ve çözünen tuzlar ortaya çıkacaktır. Yüzeyde bulunan bu maddeler yüzeyi pürüzlü hale getirir. Bunları temizlemek ve yüzey bozukluklarını gidermek için kurutulmuş ürünlere rötuşlama işlemi uygulanır. Zımpara yardımı ile temizlenen ve keskin noktaları yuvarlanan yüzey kısımlardan çıkan toz taneleri basınçlı hava ile uzaklaştırılır.

Rötuşlama işlemleri biten ve kurutmadan çıkan ürünler sırlama işleminden önce olası çatlakların tespiti için yüzeye gaz yağı sürülerek kontrolleri gerçekleştirilir [11].

2.3. Sırlama

Seramik sağlık gereçlerinde sırlama işlemi ürün estetiği ve kalitesi açısından önemli bir işlemdir. Sır bileşiklerinin çamur bünyelerine düzgün uygulanması, sır ile bünyenin uyumu, kirleticilerden uzak ve uygun pişirim sürecinde camlaşması istenir. Sırlama işleminin hassas ve dikkatli yapılması, fırın çıkışında nihai ürün haline gelen seramik sağlık gereci ürünlerinin kalitesini etkilemektedir. Estetik ve ticari değeri açısından olumsuz bir etki yaratmamak adına sır çamur bünyeye homojen bir şekilde uygulanmalıdır. Bunun için sırlama öncesi ürün kontrolü çok önemlidir. Rötuşlama işleminin uygun şekilde yapılması, sırlama öncesinde hatalı ve pürüzlü yüzeylerin tespiti, pişirim sonucu ortaya çıkabilecek firelerin önüne geçecektir [7].

2.4. Fırınlama (Pişirim)

Seramik sağlık gereçleri üretimi için son aşama olan pişirim süreci, dökümü yapılmış, kurutulmuş ve sırlanmış olan yarı mamül ürünlerinin belli bir ısıtma/soğutma periyodu

altında geçirdiği süredir. Bu süre içerisinde yarı mamüllerde hacimsel ve yüzeysel değişimler gözlenirken bünye içerisinde bulunan bazı minerallerin önce sıcaklıkla erimesi soğutma periyodunda ise camlaşması gözlenir. Pişirim sürecinde ayrıca çeşitli faz dönüşümleri ve kristal yapı değişiklikleri olur. Ayrıca ortaya çıkan seramik sağlık gereci ürünlerinde su emme değerleriyle mukavemet değerlerinde değişimler gerçekleşir [7]. Pişirim sıcaklıklarıyla seramik sağlık gereci bünyelerinin fiziksel özelliklerinin değişiminin incelendiği bir çalışmada pişirim sürecindeki değişimin porozite ve su emme değerlerinin artışına veya azalışına etki ettiği tespit edilmiştir [12].

Pişirim sürecinde kullanılan fırın çeşitlerinin fazla olmasına rağmen pişirim süreçleri benzerdir. Fırına ürün beslemesi, ön ısıtma, sürekli ısıtma, maksimum sıcaklıkta pişmesi, soğutma ve fırından ürün alınması şeklinde gerçekleşen bir süreçtir [7].

Sıcaklık (°C) Gerçekleşen Süreçler

25-150 Kimyasal olmayan su buharlaşır. (Max.Gradyan“/h”:130)

150-500 Ürüne hızlı ısıtma yapılabilir. (Max.Gradyan“/h”:300)

500-700 Kimyasal su uzaklaştırılır. Karbonatlı bileşikler parçalanır ve gaz çıkışları olur. 573°C’de kuvars dönüşümü gerçekleşeceğinden çok yavaş geçilmelidir. Burada ürün genişler. (Max.Gradyan“/h”:300)

700-900 Ürüne hızlı ısıtma yapılabilir. Karbonlar yanar. (Max.Gradyan“/h”:300)

900-1100 Yavaş ısıtma yapılmalıdır. Bünye homojen sıcaklık şiddetine maruz kalarak eşit şekilde pişme küçülmesi olacaktır. Sülfatlar parçalanacaktır. Bünyede bulunan çeşitli gazlar burada atılmalıdır. (Max.Gradyan“/h”:300)

1100-1200 Bünyenin sırlanmamış alanlarından oluşacak gazlar atılmalıdır. Çamurda camsı tabaka oluşur ve sır en uygun yapıdadır. Pişme küçülmesi devam eder. (Max.Gradyan“/h”:120)

1200-1205 Çok yavaş ısıtma ile çamurdaki vitrifikasyon ve küçülme aşamaları tamamlanır. Aynı zamanda burada sırdaki reaksiyonlar da tamamlanır. (Max.Gradyan“/h”:10)

1205-1200 Soğutma aşamasının başladığı noktadır. Burada da oluşan gaz kabarcıklarının bünyeden uzaklaşmasını için yavaş geçilmelidir. (Max.Gradyan“/h”:10)

1200-700 Camlaşma için hızlı soğutma yapılmalıdır. Ürün rijitleşir ve hacimsel değişiklik olmaz. (Max.Gradyan“/h”:500)

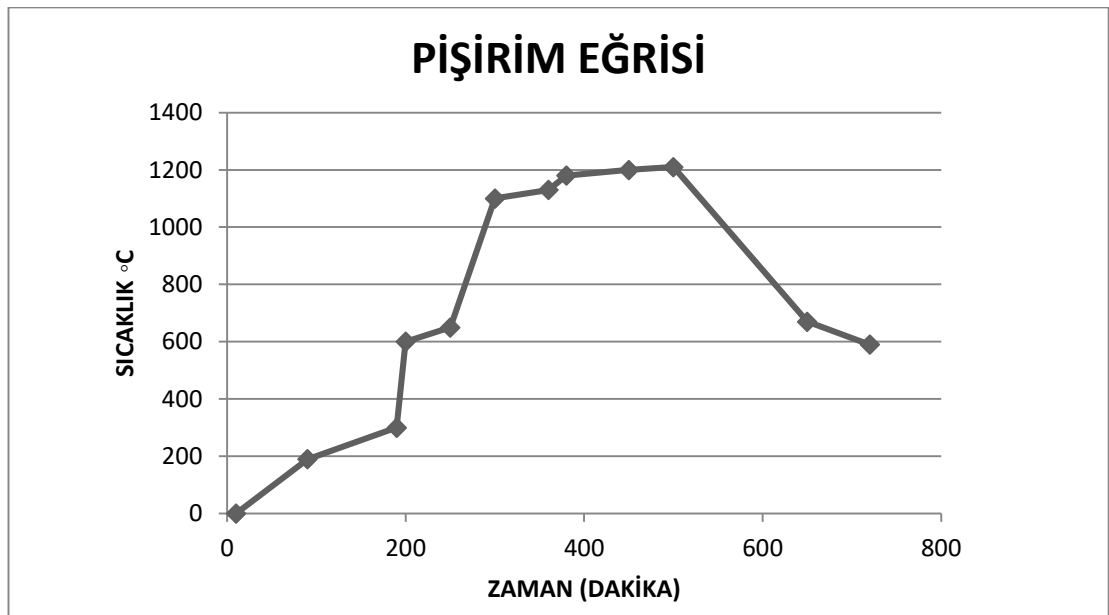
700-600 Kuvars dönüşümünden önce homojen bir soğutma aşamasının olması için burayı yavaş geçmek gerekmektedir. 650°C civarında sırt sertleşir ve artık çamur bünye tarafından sıkıştırılmaya başlar. (Max.Gradyan“/h”:100)

600-540 Bünye üzerinde oluşan şok hatalarının genelini gerçekleştirdiği yerdir. 573°C’de oluşan kuvars dönüşümü nedeniyle çok yavaş soğutulmalıdır. Bünye içerisinde bulunan kuvars miktarı ve tane boyutu fırın çıkışındaki şok çatlaklarının oranı açısından önemlidir. (Max.Gradyan“/h”:60)

540-490 Çamur bünye üzerinde bazı noktaların sıcaklıkları 573°C olabilme ihtimaline karşı hızlı geçilebilir. (Max.Gradyan“/h”:100)

490-290 Bünyeye güvenli şekilde hızlı soğutma yapılabilir. (Max.Gradyan“/h”:200)

290-25 Ürünler doğal ortamda soğutmaya bırakılabilir.



Şekil 2.1. Seramik Sağlık Gereçleri Pişirim Prosesi [7].

Ürünlerin pişirilmesinde kullanılan fırınlardaki çeşitliliğin sebebi ise çalışma prensipleri, fırının tasarım şekli, yakıcı cihaz türleri ve yakıt cinsinden kaynaklanmaktadır. Seramik sağlık gereçleri için tipik bir pişirim eğrisi Şekil 2.1.'de verilmiştir. Deneysel çalışmaların yapıldığı üretim tesisinde kamara ve tünel fırın çeşitleri bulunmaktadır. Bu yüzden bu iki çeşit fırın ele alınmıştır [7].

2.4.1. Kamara Fırın

Kamara fırınlar periyodik olarak çalışırlar. Pişirilecek ürünler doldurulur, ısıtılır, maksimum sıcaklığa ulaşır, soğutma gerçekleşir ve pişen ürünler alınır. Bu periyotta gerçekleşen işlemde belirli sayıda ürünler pişirilir. Yeni ürünlerin pişirimleri için ise yeni bir periyotta kamara fırınları çalıştırılır. Kamara fırınlarının çalışma şekli ilk zamanlarda tabandan yanma işlemi gerçekleşmesi ve sıcak havanın yarı mamüllerin arasından geçerek fırının üstünde bulunan bacalar vasıtasıyla atılması şeklindeydi. Günümüzde ise kamara fırınlarının çalışma şekli, brülörlerin yandan ateşlenmesiyle ve atık gazların tabandan emiş yapan egzoz fanlarıyla gerçekleştirildiği dikdörtgen şeklindeki cihazlarla yapılmaktadır. Deneysel çalışma yapılan üretim tesisindeki kamara fırınlar ise doğalgaz ile çalışmaktadır [4].

2.4.2. Tünel Fırın

Tünel fırınların çalışma şekli kamara fırınlardan farklıdır. Sürekli bir yanma işlemi gerçekleştiğinden devamlı yarı mamül beslemesi yapılır. Kamara fırınlarda ürün sabit pişirim süreci hareketli olduğundan çalışma şekli periyodik halde yapılmaktaydı. Tünel fırınlarda ise ürün hareketli pişirim süreci sürekli ve sabit olduğundan her zaman doldurma ve boşaltma işlemi yapılmaktadır.

Tünel fırın, düz kanallar halinde ve 200 metreye kadar uzayabilen bir yapıdadır. Fırın içerisindeki ürünlerin pişirim süreci, raylar üzerinde hareket halinde olan fırın vagonlarıyla yapılmaktadır. Seramik sağlık gereci ürünleri ateşe dayanıklı olan refrakter plakaları üzerine konularak pişirilir. Pişirim süreci ve sıcaklığı, gerçekleşecek olan çeşitli dönüşümler tamamlanana kadar yavaş yavaş gerçekleştirilir. Maksimum sıcaklığa ulaşan ürünler artık soğutma aşamasına geçerek fırın çıkışına kadar devam eder. Tünel fırınlar sürekli, hızlı, verimli ve ekonomik olmalarından dolayı tercih

edilmektedirler. Deneysel çalışma yapılan üretim tesisindeki kamara fırınlar ise doğalgaz ile çalışmaktadır [4] [7].

2.5. Kalite Kontrol

Ürünlerin test edildiği kalite kontrol süresinde, belirli standartlarda kalite kontroller gerçekleştirilir. Seramik sağlık gereçleri ürünleri elle, gözle, ölçüm aletleriyle, cihazlar ile kontrollere girmekte ve kabul olanlara kalite verilmektedir. Bu kontrollerden bazıları; ayna düzlemi, taban deformasyonu, dalgalı / ince / kalın sır, kılcal çatlak, pinhol, leke, şok, kavlama, penç hatası, çökme, çapak, boyutsal hatalar, gözenekler, delik hataları gibi kalite standartları dışında kalan ürünler sıcak/soğuk tamire verilir ya da fire olarak kırıcıya gönderilmektedir. Belirli tolerans aralıkları dışında standartlara uygun olmayan ve hataları olan ürünler kalite alamazlar. Kalite kontrollerden tam olarak geçen ürünler ise etiketlemeleri yapılmakta ve paketlemeye gönderilmektedir.

Kalite noktasında yapılan bazı kontroller ve onların bağlı olduğu standartlar şu şekildedir.

Yapılacak Kontrolün Adı

Standart Değeri / Kontrol Noktası

Kalite Ürün yüzey kusurları, çatlak ve şok kontrolü, kanal kontrolü, deformasyon, delik kontrolü

Boyutsal kontrol – Lavabo

TS EN 31

Boyutsal kontrol – Klozet

TS EN 33

Boyutsal kontrol – Hela taşı

TS 799

Boyutsal kontrol – Pisuvar

TS EN 80

Boyutsal kontrol – Rezervuar

TS EN 14055

Boyutsal kontrol – Bide

TS EN 35

Koku tutma su seviyesi

(y) değeri en az 50 mm

Hazne temizlenmesi Talaş deneyi, iç yüzeyin en az 50 cm² kısmı temizlenmiş olmalı

Tuvalet kağıdı temizlenmesi

4/5 oranında 12 parça tuvalet kağıdı haznedan

atılmalı

50 top testi atılması	5 testin sonunda en az %85 oranında topların	
Su sıçraması deneyi	Yıkama suyunun hazne kenarından sıçramamalı	
Bağırsak deneyi	TS EN 997	
Su emme testi	Su emmesinin ortalama %0.5'i geçmemeli	
Statik yük testi dayanıklı olması	Kalıcı hasara uğramadan 4,00±0,05 kN'luk yüke 1 saat boyunca	
Radyoaktivite testi rastlanmamalı	Üründe veya hammaddede radyoaktiviteye	
Vana güvenliği	TS EN 997	
Sıcaklık değişimlerine direnç olmamalı	Test sırasında herhangi bir çatlak, şok, solma	
Su göllenmesi testi	5 tam yıkama sonunda yüzeydeki katı maddeler giderilmeli	
Son kalite kontrol laboratuvarında pişmiş ürünlerin Avrupa ve Ulusal Standartlarına uygun olup olmadığı tespit edilir. Bu standartlar;		
TS EN 14688	TS EN 997	TS EN 14528
TS EN 13407	TS EN 14055	TS EN 799
TS EN 31	TS EN 33	TS EN 35
TS EN 36	TS EN 80	

BÖLÜM 3

VİTRİFİYE SIRLARI

3.1. Sır Nedir?

Sır, belirli bir kalınlıkta uygulandıkları bünyelere kazandırdıkları fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri olan camsı bir yapı anlamındadır. Sırların fritli, fritsiz, optik, saydam, parlak, mat, çatlaklı, akıcı, toplanmalı sırlar gibi türleri vardır [13].

Sır, yapısı itibarıyla cam olup seramik çamur bünye üzerine ince bir katman olarak uygulanır. Sır ve uygulandığı çamur bünye aynı pişirim sürecine tabi oldukları için birbirine yakın özellikler göstermelidir. Sır hatalarının kökeni olarak sır ile çamur bünye arasındaki gerilim farklılıkları gösterilebilir. Sır, seramik çamur bünyeden genel olarak daha düşük erime noktalarına sahiptir. İyi bir sır katmanı çatlama, kavlama, dalgalanma ve bozulma gibi hatalar göstermeden seramik çamur bünye üzerinde kalmalıdır [4]. Banyo ve yemek ürünlerinin sağlıklı ve temiz olmasını seramik bünye üzerine kaplanan sırlar sağlamaktadır. Sırlar çeşitli özelliklere sahiptir. Bunlar şu şekildedir:

- Mikroorganizmaların barınmasına müsaade etmez,
- Seramik çamur bünyeyi çeşitli sıvı maddelerden korur,
- Çeşitli mekanik güçlere karşı seramik çamur bünyeye destek sağlar,
- Pürüzsüz bir yüzeye sahiptir,
- Renkli, parlak ve estetik açıdan güzel özellikler katar.

Sırlar oksit karışımlarından elde edilir. Çeşitli hammaddelerin belirli oranlarda tartılarak oluşturduğu bileşikler, öncelikle öğütülür. Öğütme işlemi tamamlanan bu bileşiklere yapılan ilk işlem ise seperatörler aracılığı ile demir içerikleri ayrıştırılır. Demir fırın çıkışı sır yüzeylerinde lekelere sebebiyet vermektedir. Bağlayıcılar ile hazır hale getirilen sırlar çeşitli yöntemler ile seramik bünyeye uygulanır. Pişirim sürecinde sır her noktada yavaş yavaş erime göstererek bünye üzerine serilerek camsı bir yapı oluşturur. Sırların sertleştirilme işlemi ise sıcaklığın düşürülerek katı hale dönüşmesiyle oluşmaktadır [14] [4].

3.2. Sır Yapımında Kullanılan Hammaddeler

Seramik sağlık gereçleri ürünlerinin estetik ve sağlık açısından kaliteli olması için sırlar çok önemlidir. Sır hammaddelerini ve hammaddelerin özelliklerini bilmek ürün kalitesi için gereklidir [7]. Seramik sağlık gereçleri sırlarında ana bileşenler Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Seramik sağlık gereci sırlarında kullanılan hammaddeler ve bunların sağladığı oksitler Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Seramik Sağlık Gereçleri Sırlarında Ana Bileşenler [7].

SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ SIRLARINDA ANA BİLEŞENLER					
Camlaştırıcılar	SiO ₂	Al ₂ O ₃			
Stabilleştirici Oksitler	CaO	BaO	MgO	Al ₂ O ₃	ZnO
Akıcılar	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO
Opaklaştırıcılar	ZrO ₂				
Amorf Camlaşma	ZnO	BaO	MgO	CaO	

Tablo 3.2. Seramik sağlık gereci sırlarında kullanılan hammaddeler ve bunların sağladığı oksitler [7].

HAMMADDELER	SAĞLADIĞI OKSİTLER
Kuvars	SiO ₂
Kaolen	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
Feldspatik Mineraller	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , K ₂ O, Na ₂ O
Wollastonit	SiO ₂ , CaO
Kalsiyum Karbonat	CaO
Dolomit	CaO, MgO
Talk	SiO ₂ , MgO
Baryum Karbonat	BaO
Çinko Oksit	ZnO
Zirkonyum Silikat	ZrO ₂ , SiO ₂

3.2.1. SiO₂ = Silis (Kuvars)

Seramik sağlık gereci sırlarının temel maddelerinden biri kuvarsdır. Genel olarak sır kompozisyonu içinde kuvars yüzdesinin artmasıyla genişlemenin oluşum aralığı

düzenlenir. Kuvars, asitlerde direnci ve sertliği sağlama ve termal genleşme katsayısını düşürmede etkilidir. Erimiş camda viskoziteyi artırmakta, daha yüksek bir erime noktası sağlamaktadır [7].

Kuvars hammaddesinin değişen tane boyutunun seramik sır üzerindeki etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada beyaz opak sır kompozisyonları, 8,33-0,27 mm arasında değişen farklı tane boyutlarında kuvars hammaddesi ile hazırlanmıştır. Kuvars tane boyutunun, sır yapısını ve sır faz bileşimini etkilediği tespit edilmiştir [15].

3.2.2. Al_2O_3 = Alümina

Silika ile benzer kapasitede etkili olan temel bir oksittir. Daha çok stabilizasyon için etkilidir. Alüminanın sır içinde miktarının artırılmasıyla sırların mekanik mukavemeti artar. Kimyasal aşınmaya karşı sırn direncini artırır ve camlaşmada serbest kristaller olma meyillini azaltır. Sırn erime noktasını, erimiş sırn viskozitesini ve erimiş sırda yüzey gerilimini artırır [7].

Kim ve ark. (2018), yapmış olduğu bir çalışmalarında yüksek kalitede yüzey sertliği elde etmek için yeni bir sır bileşiği geliştirmiştir. Bu bileşikte kullanılan Al_2O_3 ve Na_2O oksit miktarları neredeyse standart sırdakinden iki kat daha fazladır. Bileşik içeriğinde yapılan değişiklik sonucu ortaya çıkan yeni sır içeriği ile %30'dan fazla seramik ürünün sertliğini arttırdığını tespit etmişlerdir [16]. Alüminanın etkisini inceleyen bir başka çalışmada, yer karosu sırlarında alümina ve beyaz ergimiş alüminanın transparan yer karosu sırlarının estetik, termal ve mikroyapısal özellikleri ticari sır ile kıyaslanmıştır. Alüminanın, beyaz ergimiş alüminaya kıyasla sırların opaklığını arttırdığı, parlaklığını azalttığı tespit edilmiştir [17].

3.2.3. Na_2O ve K_2O = Sodyum ve Potasyum Oksitler

Na_2O ve K_2O bazik oksit olup alkaliler sınıfına girmektedir. Bu oksitler, sıra sodyum ve potasyum feldspat olarak katılır ve ergitici rolünü alırlar. Fazla kullanımları genleşmeye yani sırlı yüzeyde çatlamalara sebep olacağından optimum değerleri belirlenmelidir []. Sodyum ve Potasyum Oksit miktarının artması ile sırlara olan etkisi, erimiş sırda viskoziteyi düşür ve düşük erime noktasına sahiptir. Termal genleşme katsayısını ve yüzey gerilimini artırır [7].

Dumitrache ve Volceanov (2007) yapmış olduğu bir çalışmada, feldspatlı porselen sırları için çeşitli bir oksit aralıklarını içeren yeni sır reçeteleri geliştirilmiştir. Bazik ve asit oksit konsantrasyonu, $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ molar oranının, erime sıcaklıkları, yüzey gerilimindeki değişimleri, sırların çözünme yeteneğinin azalması veya artması, sırların mekanik mukavemeti ve sır faz dengesi gibi özellikleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda Őeffaf bir porselen sır bileşimi oluşturmak için oksit aralıkları ve her oksidin değişim aralıkları tespit edilmiştir [18].

3.2.4. CaO = Kalsiyum Oksit

Sır bileşiklerine kalsiyum oksit katmak için genelde mermer, tebeşir ve kalk taşından faydalanılır. Kalsiyum oksit bir stabilizerdir. Yüksek sıcaklıklarda erime noktası ile kendi başına silikat oluşturur. Seramik sağlık gereçleri pişirme sıcaklıklarında kolayca reaksiyona girer ve aynı zamanda iyi bir akıcılık özelliğine sahiptir. Kalsiyum oksitin yüksek yüzdesi vitrifikasyonu etkilemektedir. Eğer doğru oranlarda kullanılırsa stabil bir durum sağlanmaktadır. Sırların gövdeye iyi yapışması ile birlikte mekanik mukavemeti de arttırmaktadır. Ayrıca kalsiyum oksit sırdaki termal genleşmeyi düşürmekte ve yüzey gerilimi arttırmaktadır. Kalsiyum oksit normalde sır reçetesine kalsiyum karbonat, dolomit ve wollastonit konularak katılır. Wollastonitin kullanılmasıyla pişirim sırasında ortaya çıkan karbon dioksit gazının çıkışı olmamaktadır [7].

Kronber ve Hupa (2020) yapmış olduğu bir çalışmada wollastonit ve dolomit hammaddelerinin bulunduğu mat ham sır bileşimi, endüstriyel bir fırında 1215°C 'de pişirilmiş ve bu hammaddelerin kimyasal dayanıklılığa olan etkisi incelenmiştir. Hazırlanan sırlar, seramik karolar üzerine uygulanmış ve çeşitli kalite standartlarına göre değerlendirilmiştir. Sır bileşimleri SEM/EDX ve XRD analizleri ile karakterize edilmiş ve wollastonit kristalleri bulunan sırlarda kimyasal dayanıklılığın azaldığı, diyopsit bazlı kristallerin bulunduğu sırlarda ise kimyasal dayanıklılığın fazla olduğu gözlenmiştir. Yüksek CaO ve MgO içerikli sır bileşikleri, asidik zeltiller tarafından zarara uğramaktadır. Çalışmada, yüksek SiO_2 içerikli sır bileşiklerin daha fazla kimyasal dayanıma sahip olduğu önerilmektedir [19]. Kalsiyum oksit etkisinin sır yapısına etkilerinin incelendiği başka bir çalışmada, sır bileşiminin opaklık, renk ve

yüzey pürüzlülükleri incelenmiştir. CaO miktarının artmasıyla çeşitli fazların elde edildiği ve sinterlenme sıcaklıklarının arttığı gözlenmiştir [20].

3.2.5. MgO = Magnezyum Oksit

MgO, yüksek sıcaklıklarda şiddetli bir akıcıdır. Kalsiyum oksitten farklı olarak çok viskoz bir camsı yapı sağlamaktadır. Sırların pişirme sıcaklığını yükselttiğinden yüksek yüzdelerde kullanılmazlar. Magnezyum oksit sırda genelde termal genleşme katsayısını düşürme etkisi göstererek düzenlemek için kullanılır. Erimiş sirlarda yüzey gerilimini arttırmaktadır [7]. Magnezyum oksit hammadde olarak dolomitten ve talktan alınmaktadır, çok nadir olarak da magnezyum karbonat olarak reçetede kullanılmaktadır.

Vitrifiye sırlarında kullanılan toprak alkali oksit içeren hammaddelerin sırn erime davranışına olan etkisinin incelendiği bir çalışmada, kalsit, dolomit, wollastonit ve baryum karbonat kullanılmıştır. Toprak alkali bazlı hammadde değişiminin, yüzey kalitesini düşürmeden sırların fiziksel akış uzunlukları ve ısıl genleşme katsayıları üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir [21].

3.2.6. BaO = Baryum Oksit

Seramik sağlık gereçleri pişirim sıcaklıklarında kalsiyum ve magnezyumdan daha fazla akıcılık sağlamaktadır. Sırın yoğunluğunu, ateşe dayanıklılığını ve parlaklığını arttırdığından dolayı genellikle reçetelerde baryum karbonat olarak kullanılmaktadır. Genellikle vitrifikasyonu azalttığından reçetede az kullanılır [7].

J. Partyka yapmış olduğu çalışmada baryum oksitin bulunduğu sır bileşiklerindeki değişimler incelenmiştir. Standart SiO₂, Al₂O₃, Na₂O ve K₂O ilavelerinin olduğu sır bileşiklerine değişik oranlarda BaO ilavesi yapılmıştır. Yüzde olarak değişik oranlarda BaO eklenmesi, sırların kristal fazlarında ve sır bileşiklerinin erime sıcaklarında değişimlere sebep olmuştur [22].

3.2.7. ZnO = Çinko Oksit

Baryum karbonat gibi çinko oksitte sırn parlaklığını arttırmaktadır. Pişirim sıcaklığında anahtar rolü vardır. Sırın erime sıcaklığını ve viskozitesini düşürmektedir. Yüksek yüzdelerde kullanılmaz. Çinko oksit düşük genleşme katsayısı sağlar ve erimiş

materyalin yüzey gerilimini artırır. Çinko oksit direk olarak sıra katılır [7]. Zirkon oksit gibi opaklaştırıcı özellikte olan hammaddelerin yerine sır bileşiklerinde çinko oksit miktarların artırılarak kullanımının incelendiği bir çalışmada, çinko oksitin yüzde ağırlık miktarlarının artmasıyla sır bileşiklerinin opaklığının arttığı SEM ve XRD analizleri ile gösterilmiş ve sır beyazlığının ise spektrofotometre parlaklık değerleri ölçülerek arttığı tespit edilmiştir [23].

Tulyaganov ve ark. (2007) yapmış olduğu bir çalışmada, çinko oksit içeren bir sır bileşiğinin çeşitli özelliklere etkileri araştırılmıştır. Çinko oksitin uygun şekilde eklenmesiyle sır bileşiğinin daha hızlı yoğunlaştığı ve sıranın pişirim sıcaklıklarının azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca çinko oksit, sıra gelişmiş mekanik özellikler katmış, sır daha uzun olgunlaşma sürecine sahip olmuş, beyazlık değerleri yükselmiş, termal şoklara karşı da daha yüksek direnç sağladığı belirlenmiştir [24].

3.2.8. ZrO₂ = Zirkonyum Oksit

Zirkon oksit, beyaz sır üretimi için ihtiyaç duyulan bir elementtir. Zirkondaki opak oksitler sayesinde sirlara beyaz rengi verir. Sırların bünyede transparan olmasını önlemektedir. Bu sayede ışık sır tabakasından geçemez ve bu yüzden opak görünür. Zirkonyum oksit genellikle reçetede zirkonyum silikat olarak konulmaktadır. Zirkonyum silikat kısmen vitrifiye çamur bünye ile reaksiyona girer ve şu özellikleri gösterir [7];

- Sırların ateşe dayanıklılığını artırır.
- Ergimiş materyallerin viskozitesini artırır.
- Sıranın mekanik mukavemetini artırır.
- Sırda kimyasal aşınmaya karşı direnç sağlar.
- Termal genleşme katsayısını düşürür.

Karaveli ve ark. (2008), oldukça maliyetli olan zirkonyum içeren frit ile duvar karosu sırlarının üretim maliyetlerini düşürmek için çalışmalar yapmış ve düzgün bir yüzey dokusu, yüksek parlaklık ve beyazlığa sahip seramik yapılar elde etmek istemişlerdir. Uygun endüstriyel çalışma koşullarında uygulanacak olan sır yapısı Seger hesaplaması ile CaO / MgO oranı optimize edilerek sırda opaklık elde edilmesi amaçlanmıştır. Sırların karakterizasyonu, x-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu

(SEM) ve enerji dağıtıcı x-ışını (EDX) teknikleriyle yapılmış, renk analizi spektrofotometresiyle, parlaklık analizleri ise parlaklık ölçer ile yapılmıştır. Yapılan çalışmanın sonunda zirkonyum içermeyen sır yapısıyla opaklık elde edilmiş ve maliyetler düşürülmüştür [25].

Atkinson ve ark. (2012) yapmış olduğu çalışmada, farklı oranlarda kullanılan zirkon hammaddesinin tek pişirimli sır bileşiklerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada SEM ve X ışını kırınımı analizleri ile zirkonyum silikat kristallerinin varlıkları tespit edilerek, hazırlanan numunelerin L*a*b* renk ölçüm analizleriyle birlikte çeşitli özellikleri arasındaki ilişkisi incelenmiştir. ZrSiO₄'ün varlığı, incelenen sırların kimyasal stabilitesini iyileştirmiştir ve opak sırların yüksek açıklık değerine (L *) ulaşmasını sağlamıştır [26].

3.2.9. Frit

Frit, sır bileşiminde camsı yapısı sayesinde seramik yüzeyini kaplamak için kullanılmaktadır. Frit hazırlanmasında çeşitli hammaddelerin bir formül ile tartımı gerçekleştirilerek bir karışım elde edilmektedir. Belirli bir süre ve sıcaklık altında pişirimi gerçekleştirildikten sonra aniden soğutulmasıyla camsı bir yapı oluşmaktadır. Elde edilen bu yapı frit maddesini oluşturmaktadır [27].

Fritin sır reçetesinde kullanılması yumuşama ve erime sıcaklık değerlerinin daha geniş aralıklarda olması sağlar. Bu sayede yüzeylerdeki hataların çoğunlukla azalmasına sebep olacaktır. Frit katılmış sırlarda ham sırlara göre parlak yüzeyler oluşur. Sırdan ya da bünyeden gelebilecek hatalar azalır ve sır bileşiminin içinde homojenliği sağlayacaktır [28].

3.2.10. Sır İçin Katkılar

Bağlayıcılar; seramik sağlık gereçlerinde yaygın olarak kullanılan bağlayıcı karboksil metil selüloz (CMC)'dur. Bunlar suda çözüldüğünde selülozdan kaynaklanan polimer organik bağlar oluşturmaktadır. Genel kullanımı toz halinde olup, bir karıştırıcı yardımı ile suda çözünür ve sırlar kullanılmadan önce ilave edilir. CMC'ler ısınma değişimine uğrarlar. Bu sebepten dolayı sırların öğütme işleminden sonra kullanılmaktadırlar. Fırının ön ısıtma noktasında iz bırakmadan bünyeyi terk eder.

Hazırlanan sır bileşiklerin akışkanlığını ve sırlama sırasındaki bekleme süresi boyunca kararlı halde kalabilmesi için karboksi metil selüloz kullanılmaktadır. Sırların viskozite değerleri bu katkı maddesiyle azalmaktadır [29].

Resim 3.1.'de suda çözünen karboksi metil selüloz bağlayıcı maddesi verilmiştir. Homojen bir dağılım sergilemesi için yeterli bir süre karıştırılması gerekmektedir.



Resim 3.1. Toz halindeki karboksi metil selüloz maddesinin suda çözündürülmesi.

Akışkanlaştırıcılar; sırların viskozitesini düşürme fonksiyonuna sahiptirler. Çok bilenenleri sodyum veya amonyum polisakkaritlerdir. Bunlar belli limitlerde kullanılır. Aksi halde kuru sır bileşiklerinin çökmesine sebep olur. Elle sırlama ve robotla sırlama şartları dikkate alınarak kullanıma sunulur.

Vitrifiye ürünlerinin üretiminde kullanılan sırlar genellikle beyazdır. Beyaz sır kompozisyonlarında hammaddelerin kullanım aralıkları Tablo 3.3'de verilmiştir [7].

Tablo 3.3. Seramik Sağlık Gereçleri Beyaz Sır Kompozisyonları [7].

SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ BEYAZ SIR KOMPOZİSYONU	
Kaolen	% 5-15
Yüksek Safılıkta Sodyum / Potasyum Feldspat	% 20-40
Nefelin	% 0-15
Kuvars	% 15-30
Mermer (Kalsiyum Karbonat)	% 0-22
Wollastonit (CaSiO ₃)	% 0-26
Dolomit	% 0-16
Magnezyum Karbonat	% 0-5
Baryum Karbonat	% 0-6
Talk	% 0-6
Çinko Oksit	% 0-4
Zirkonyum Silikat	% 8-15

3.3. Hermann Seger ve Formülü

1870'li yıllarda Hermann Seger, fırın sıcaklıklarını ölçmekle başladığı çalışmalarının sonunda Seger formülünü bulmuştur. Sır reçeteleri hazırlanırken hammaddeler yerine sağladıkları oksit oranlarına göre hesaplamalar yapılmıştır.

Seger formülünün bize sağladığı faydalar şu şekilde sıralanabilir. Sır reçetelerindeki problemlerin tespiti ve giderilmesinde çeşitli yöntemler belirlenebilir. İstenilen özelliklerde yeni sır reçetelerin hazırlanmasında yardımcı olur. Alternatif hammadde tedarikinde yol gösterir. Belirlenen sır reçetelerinin karşılaştırılmasında ve aralarındaki farklılıkların görülmesinde kolaylık sağlar.

Seger formülasyonu sır reçeteleri hazırlanmasında kılavuz olarak kullanılmalıdır. Teorik olarak hazırlanan reçetelerin uygulanmasıyla doğrulanması gerekmektedir. Seger formülünün kullanımında hammaddelerin kimyasal analizlerinin bilinmesi gerekmektedir. Asidik, amfoterik ve bazik oksitler olarak 3 sütundan oluşmakta ve bazik oksitlerin mol sayılarının toplamı 1 olmaktadır [30].

Pevenage ve ark. (2015) yapmış olduğu çalışmada, tarih öncesi sır bileşimlerinin incelemesinde seger formülasyonundan yararlanılmıştır. Geçmiş ve farklı zamanlarda üretilen sır bileşimlerinin benzer ve farklı yönlerini ortaya koymak için yapılan bu

çalışmada seger formülasyonunun kullanılmasıyla sır bileşikleri yorumlanabilmiştir [31].

Seger formülüyle oksitlerin aralıkları Tablo 3.4.'deki gibidir.

Tablo 3.4. Seger Formülüne Göre Beyaz Sır Kompozisyonları [7].

SEGER FORMÜLÜNE GÖRE BEYAZ SIR KOMPOZİSYONU	
Na ₂ O + K ₂ O	0.10-0.30
MgO	0.00-0.20
BaO	0.00-0.15
CaO	0.30-0.70
ZnO	0.00-0.20
SiO ₂	2.75-4.5
Al ₂ O ₃	0.30-0.45
ZrO ₂	0.15-0.30

Sır sadece metal oksit ve SiO₂'den oluşuyorsa; RO.SiO₂'dir. RO olarak belirtilen simgeler ise bazik oksitleri kapsamaktadır. Bazik oksitler; PbO, K₂O, Na₂O, CaO, ZnO, BaO, MgO, SrO, Li₂O'dir. Renkli sırlar yapımında ise bu oksitlere ek; CoO, CuO, FeO, NiO, MnO, CdO gibi oksitler eklenerek renklendirmeler yapılır. RO olarak belirtilen bazik oksitler, kendi içlerinde mol sayılarının toplamı 1,0 olacak şekilde bir araya gelirler.

Seger amfoter ve asit oksitleri de gruplandırmıştır.

R₂O₃ : Amfoter Oksitler; Al₂O₃, Fe₂O₃, Sb₂O₃, Mn₂O₃, Cr₂O₃'dür.

RO₂ : Asit Oksitler; SiO₂, SnO₂, ZrO₂, B₂O₃, TiO₂, UO₂, CeO₂'dür.

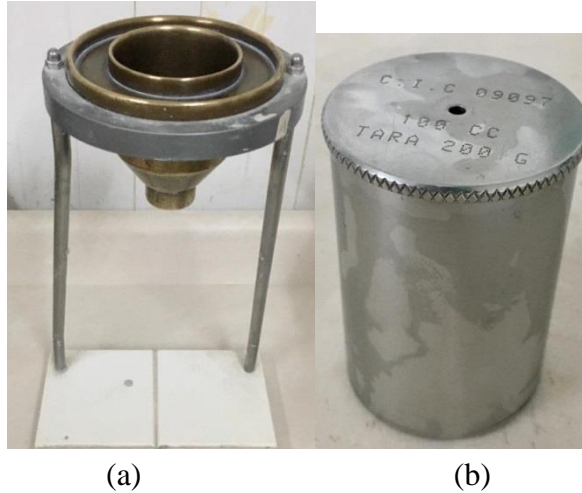
Eğer bir seger formülü yazılmak istenirse; "1,0. RO. xR₂O₃. yRO₂" şeklinde yazılır [4].

3.4. Sır Hazırlama

Sır hazırlama süreci, reçetesi belli olan bir bileşiğin hammaddelerinin tartımı ve alümina bilya yüklü değirmenlere konulmasıyla başlar. Hammadde yükü ve su miktarı değirmen kapasitesine göre belirlenir. Büyük çaplı üretimden önce muhakkak numune üretimleri olur ve sırların uygulama denemeleri yapılır.

İşletme içerisinde kullanılacak olan hammaddelerin tamamı testlerden ve denemelerden geçirilerek üretime alınırlar. Yeni gelen sır hammaddelerinin tamamının laboratuvar ortamında nem tayini, elek bakiyesi, tane boyutu büyüklüğü, kimyasal analiz sonuçları gibi değerleri kontrol edilir. Sırların reolojik özelliklerini etkileyen faktörlerin incelenmesi ve kontrol edilmesi gerekmektedir. Kaliteli ürün üretmek ve firelerin azaltılması için oldukça dikkat edilmesi gerekmektedir. Çeşitli test ve denemelerden geçen hammaddelerin reçeteleri çıkartılır. Reçetede bulunan hammaddelerin tartımları, nem miktarına göre değişiklik gösterebilmektedir.

Üretim için hazırlanan sırlar hazırlanmadan önce ilk olarak laboratuvar ortamında denemeler yapılır. Jet değirmen içine alınan hammaddeler alümina bilyeler sayesinde öğütülür. İstenilen reolojik değerlere ulaşması için litre ağırlığı, viskozite ve tane boyutu gibi değerleri ayarlanır. Daha sonra sırlar eleklerden geçirilerek mıknatis yardımıyla manyetik partiküllerden ayrılır. Sır ve çamur bünyesini bağlayıcı özelliği olan peptapon (CMC türevi bağlayıcı) eklenerek, viskozite ve litre ağırlığı ölçümleri tekrar gerçekleştirilir. Gerekli şartları sağlayan sır bileşikleri uygulama yapılarak fırına verilir. Yüzey bölgesi kalite kontrol şartlarını sağladığı takdirde işletme şartlarında üretim gerçekleştirilir. Resim 3.2.'de hazırlanan sır bileşiklerinin viskozite ve litre ağırlığı için kullanılan ölçüm aletleri verilmiştir. Viskozite ölçümü Ford viskozite kabında, litre ağırlığı ölçümü ise 100cc olan piknometre kabıyla yapılmaktadır.



Resim 3.2. (a) 6mm çapında akışı olan ford viskozite kabı (b) 100cc hacimli piknometre.

Laboratuvar ölçekli denemeleri tamamlanan sır hammaddeleri, alümina bilyelere sahip büyük değirmenlere yüklenir ve belirlenen süre boyunca öğütülür. Daha sonra eleklerden geçirilerek çeşitli partiküllerden ayrıştırılır. Manyetik filtreleme cihazında demir esaslı metalik partiküllerden de ayrılır. Stok tanklarında belirli devirde karışmaya devam eden sırlara belirli oranlarda geri dönüşüm sır bileşikleri de eklenerek, bağlayıcı özelliği olan maddelerle çözündürülür. Litre ağırlığı, viskozitesi ve tane boyutu standartlaştırılan bileşikler işletmeye verilir. Resim 3.3.'de içerisinde çeşitli boylarda alümina bilya dolu endüstriyel sır değirmeni görseli verilmiştir.



Resim 3.3. Endüstriyel sır değirmeni.

3.5. Sır Uygulama Teknikleri

Sırlama, seramik sağlık gereçleri ürününün dış yüzeyinin sır ile kaplandığı süreci ifade eder. Sırlama kontrol sonrası yapılır ve fırın vagonuna yüklemeye önceki son üretim aşamasıdır. Bu nedenle sırlamanın hassas ve kapsamlı olması gerekir. Aksi halde kusur ve hatalar ürünün kalitesini etkileyebilir. Bunu engellemek için ise sır tüm seramik yüzeye homojen bir şekilde uygulanmalıdır. Yarı mamullerin fırına gönderilmeden önce ve gönderim sırasında yüzeyinin korunması önemlidir.

3.5.1. Sırlama Öncesi Kontrol

Yarı mamullerin sırlamadan önce hatalı veya hasarlı yerlerinin sırlama ve pişirim öncesi düzeltilmesi gereken küçük kusurların giderilmesidir. Sırlama öncesi rötuş

işlemlerini yaptıklarında ürettikleri tozu gidermek gerekmektedir. Kontrolcü, hasarlı bölümlerin onarımı için uygun aletlerle düzeltme yaptıktan sonra basınçlı hava yardımı ile ürün yüzeyindeki kir ve tozların giderilmesini sağlar. Bu işlemle üründe sırlamaya uygun olmayan yüzeysel hatalar görsel olarak aranır ve kontrol tamamlanır.

3.5.2. Elektrostatik Sırlama

Bu sistem birçok püskürtme tabancasına bağlanmış ve yapının dikey hareketiyle monte edilmiş bağlama ile oluşur. Seramik çamur bünyeleri ceketler (yarı ürün alma kalıpları) üzerinde döndürülür, böylece de sır akışı tüm yüzeye uygulanmış olur. Sırlar yaklaşık 100.000 volt ile şarj edilir. Bu şarjın zıttı ürün yüzeyindedir. Ürün bu sayede püskürtülen tanecikleri çeker ve sır tüm yüzeye homojen şekilde dağılmış olur. Ürünler bir konveyör üzerinde hareket eder ve kabin içine sürekli beslendiğinden üretim sayısı yüksektir.

Püskürtme tabancasının hareketi sınırlı olduğundan geometrik derinlikleri olan ürünlere sırlar ulaşamadığından kullanımı uygun değildir. Farklı modeller için ve her yeni çalışma için yeni bir ayarlama gerekmektedir [7].

3.5.3. Robotla Sırlama

Sırlama işlemine uygun robotlar kullanılmaktadır. Basit hareket kabiliyeti sağlamak için ince yapılı ve düşük ağırlıklıdır. Kıvrak hareketlere uygun yapıda ve kendi kendine öğrenebilme özelliği vardır. İnsan gücü beklenmediğinden seri halde çalışmaktadır. Yüksek nemli bir ortamda olduğundan su yalıtımı ve parça izolasyonu gerekmektedir. İnsan tarafından öğretmesi yapılan bu hareketli robotların kolları birden fazla eksene sahip şekilde tasarlanmıştır. Bu özelliğiyle kompleks ürünlerin bütün noktalarına ulaşma imkanı vermektedir. Robotlar kendine hizmet veren çeşitli sistemlerin yardımı ile çalışırlar. Bunlar;

- Otomatik turnikeli sır kabini
- Çok pozisyonlu pistole kafası
- Bünye kontrolü
- Konveyör sistemleri

Robot üzerindeki sprej tabancalar uzman bir sırlamacıyla taşınır. Tekrarlanabilir yörüngeleri çizmek için bünye üzerindeki noktalardan geçerek bu hareketler yazılım

tarafından kaydedilir. Ürünün dijitalleşmesiyle çevrimdışı robot programlaması mümkün olmaktadır. Üretilen yazılım daha sonra robot içine girilir ve pürüzsüz doğrusal hareket sağlamak için optimize edilir. Sırlama robotu paslanmaz çelik kabini içerisinde çalışır.

Islak kabin tipinin filtreleme noktası en alt kısımda bulunur. Tanktan akan su kabinin en üstünden gelip alttaki haznede toplanır. Bu toplama sistemi şamandıra, pompa, besleme suyu, sirkülasyon sistemi ile donatılmıştır. Döner tabla sayesinde seramik çamur bünyesi turniteye yerleştirilir. Hareketli sistem vasıtasıyla kabin içine aktarılır. Ezberlemesi yapılan robot kolları hava basıncını ayarlanmış şekilde, püskürtme uzaklığını dikkate alarak ve böylece farklı mesafelerdeki ürün kısımlarına tamamen erişerek sırlama işlemini gerçekleştirmektedir.

Teslim edilen ürün dış bükey/iç bükey parçalardaki sırlama oranı ayarlanmış şekilde uygulanır ve yeterli kalınlıkta homojenliği sağlanmasına yardımcı olur.

Etkili sırlama ile operasyonların hepsi sorunsuz gerçekleştirilir. Bu durum portakal kabuğu gibi yüzey etkisi, dalgalanmaları ve aşırı sırlama gibi ortak kusurları ortadan kaldırır [7]. Robot sırlama bandı Resim 3.4.'de verilmiştir.



Resim 3.4. Robot sırlama bandı.

3.5.4. Manuel Sırlama

Elle kullanılan püskürtme tabancaları (pistole) yardımıyla seramik çamur bünyesinin sır ile kaplanmasını içerir. Pistoleler, pnömatik ya da çift diyaframlı pompalarla çalıştırılabilir. Pistole Resim 3.5.'deki gibidir.



Resim 3.5. Pistole.

Pistole, sır çıkışını ve bünye üzerindeki sır kalınlığını optimize etmek için uç kısımdaki hava miktarını ve basıncını ayarlanmasına olanak sağlamaktadır. Manuel şekilde yapılan sırlama işlemi ile karmaşık şekiller bile rahatlıkla sırlanabilir. Sırlama işlemi hareketli bant üzerinde elle yönlendirilen turnetlerde gerçekleşir. Sır uygulaması için kullanılan kabinlerde operatörler tarafından birkaç kat sır uygulanır. Bant boyunca sırayla yerleştirilen ürünlere personeller tarafından uygulama yapıldığında verimlilik yükselmektedir [7].

3.5.5. İç Yüzeylerin Sırlanması

Bir klozetin iç bölümlerinin sırlanması özel bir işlemdir. Sifon içinin ve çıkış bölümünün komple sırlanması şu şekilde gerçekleştirilir: Sırlanacak ürün sisteme yerleştirilir, hazne sır beslenecek kısma sıkıştırılır ve sabitlenir. Hazne daha sonra döner ünite vasıtasıyla dikey konumda döndürülerek iç kısım sırlanır. Sır sifon bölgesi boyunca bu sayede uygulanmaktadır. Fazla uygulanan sır, haznenin kenarlarına yanlardan akar ve iç yan yüzeylerde sır ile kaplanmış olur. Aşırı sır akışından biriken sır sifon çıkışından özel bir depoda toplanır. Bu sayede tüketim ve israfı en aza indirmek için sır tekrar kullanılmaktadır [7].

Manuel sistemle karşılaştırıldığında;

- Sır geri dönüşümü sayesinde daha az kullanım gerektirir.
- Mükemmel sırlama performansı olur.
- Özel ayar cihazlarıyla çeşitli modellere adaptasyonu sağlar.
- Sistem daha az insan gücü gerektirir.

Resim 3.6.'da sifon sırlama makinesi verilmiştir.



Resim 3.6. Sifon Sırlama Makinesi.

3.5.6. Glasting

Bu işlem, yüksek basınçlı veya düşük basınçlı döküm sırasında vitrifiye ürünün iç yüzeyini sırlamak için kullanılır. Sır, döküm çamuru gibi işlenmiştir. Çamur dökümünde kalınlık oluşturma fazından ve sertleştirme fazının bir bölümünden sonra, şekil almış parçanın boşlukları yaklaşık 1 milimetrelik bir sır kalınlığı oluşturmak üzere yaklaşık 13 bara kadar basınçlandırılmış sır ile doldurulur. Glasting işleminde kullanılacak olan sır kompozisyonu, uygulama yöntemine uyacak şekilde ayarlanmalıdır.

Glasting işleminin, estetik ve hijyenik şartları sağlaması açısından önemli bir rolü vardır. Sifon bölgesini düzgün şekilde sırlanmasını önemli ölçüde geliştirir. Su akışı ile temas halinde olacak olan tüm kısımlar sırlanmış haldedir. Bu durum neticesinde kalıp büyümesini önlenir, verimlilik artar ve homojen bir sırlama yapılmış olur. Glasting işlemi daha az insan gücü gerektirir ve ayrıca ekstra olarak sifon sırlama sistemlerini gereksiz hale getirir [7].

3.6. Sırlı Ürün Pişirimi

Temel anlamda seramik ürünlerin kimyasal ve minerolojik dönüşümlerinin gerçekleştiği sıcaklıkları üreten fırınlarda gerçekleşir. Minerolojik reaksiyonlar ise, 573°C kuvars dönüşümü, 870°C’de kuvarsın tiridimite kristal dönüşümü, simektit su kaybı, klorit su kaybı, kaolinit su kaybı, neoformasyon mineral fazları oluşarak gerçekleşir. Sırlı ürün oluşumu için fırına giren seramik ürünler maksimum sıcaklığa ulaşana kadar yavaş yavaş ısıtılırlar. Pişirim sıcaklıkları ve süresi, ihtiyaç duyulan kimyasal ve minerolojik reaksiyonları tamamlanmasına kadardır. Soğutma işlemi ise fırın çıkışına kadar kademeli olarak devam etmektedir.

Sırlı pişirim şu şekilde bölümlere ayrılmıştır. Fırına giren malzemeler ön ısıtma aşamasında yaklaşık 800°C’ye kadar ısıtılırlar. 100°C’ye kadar emilen su buharlaşır. 800-1200°C arası ise pişme öncesi son aşamadır. 1200-1260°C arası sıcaklıklarda ise maksimum noktaya ulaşır ve pişirme burada gerçekleşir. Daha sonra maksimum sıcaklıktan 650°C’ye kadar ise ani soğutma yapılarak, sırlar üzerinde camsı yapının oluşmasına olanak sağlanır. 650-480°C arasında ise yavaş soğuma gerçekleştirilir. Buradaki amaç hızlı soğutma ile oluşabilecek çatlamların önüne geçmektir. Son olarak ise ortam sıcaklığına kadar ürünlerin kendi kendine soğumasını kapsamaktadır [7].

Pişirim sürecinde sırların erime davranışına etki eden birçok etken vardır. Bunlardan biri erime sıcaklığına ulaşım süresidir. Optimum sürede erime sıcaklık değerlerine ulaşmak, hem sırların gelişimi hem de seramik çamur bünyenin pişirilmesinde önemlidir. Aksi durumda ürün yüzey ve bünye kalitesinde hatalara sebebiyet verecektir.

Ayrıca sırların öğütülme sürelerinin de en ideal değerlerde olması gerekmektedir. Fazla öğütülen sır bileşikleri daha az öğütülenlere göre erken erime gösterecektir.

Sırların kimyasal yapısı ve oksit içerikleri de erime sıcaklıklarına etki etmektedir. Burada alkaliler ile silikat oluşturan sırlar, Al_2O_3 içeriğince zengin olan sırlara oranda daha erken erime göstereceklerdir. Bu yapıların ayrıca viskozite değerleri de daha düşük olacaktır.

Seramik çamur bünye üzerine yapılan sır uygulamaları da sır katman kalınlığına göre erimesine etki eden faktördür. Kalın ya da ince sır katmanı, sır erime süresine ve yüzey kalitesine etki edecektir [4].

3.7. Sır Hataları

Sırlama işlemi manuel ya da robotlu şekilde uygulanabilir. Ancak hataların birçoğu insan kaynaklı oluşmakta ve kontrolü zor olabilmektedir. Sırlama işlemi robotlar tarafından yapıldığında kusurların sebepleri tespit edildikten sonra tekrarlanmaması adına çözüm üretilir. Daha sonra yapılan düzeltmeler neticesinde sır uygulamaları özel kalite kontrol denemeleri gerektirebilir [7].

3.7.1. Sır Akması

Sır bazı sebeplerden dolayı normalden fazla akarsa, estetik kalite açısından uygun olmayan birikintiler oluşturabilir. Bunlar sırların uygulanması sırasında yüzeye fazla tatbik edilmesinden dolayı oluşabilir. Seramik sırlar hazırlanırken değirmende düzgün öğütülmemesinden, ergime sıcaklığı düşük olmasından, yeterli bağlayıcı kullanılmamasından, yetersiz sır yoğunluğundan veya yetersiz viskoziteye sahip sır kullanılmasından dolayı böyle hatalar oluşabilir [7].

3.7.2. Düzgün Olmayan Sır Yüzeyi

Sır yüzeyi pürüzlü, dalgalı veya düzensiz olabilir. İlk tabaka sırn üstüne yeterli süre kurumaması gerçekleşmeden bir kat daha sır uygulanması olabilir. Yapılan bu işlem sonucu ilk sır tabakası deforme edilir. Püskürtülmesini sağlayan basınçlı hava, sulu bir şekilde olabilir veya aşırı kullanılmasından dolayı düzgün hasarlı çalışabilir. Sır çok yoğun veya bağlayıcı içeriği çok düşük olursa da bu tip sır yüzey hataları oluşturabilir. Düzgün olmayan sır yüzeyi Resim 3.7.'deki gibidir.



Resim 3.7. Düzgün Olmayan Sır Yüzeyi.

3.7.3. Pul Pul Kabarma

Sır tabakası seramik çamur bünyesinin dışına çıkma eğilimi gösterir. Bu da seramik çamur yüzeyinin yanlış temizlenmesinden kaynaklı olabilir. Bu durum sırnın düzgün şekilde çamur bünyesine yapışmasına izin vermez. Düşük miktarda bağlayıcının olması da sırnın yüzeye yapışmasını azaltır ve kabarmalar meydana getirebilir [7]. Meydana gelebilecek sır yüzey hatası Resim 3.8.'de verilmiştir.

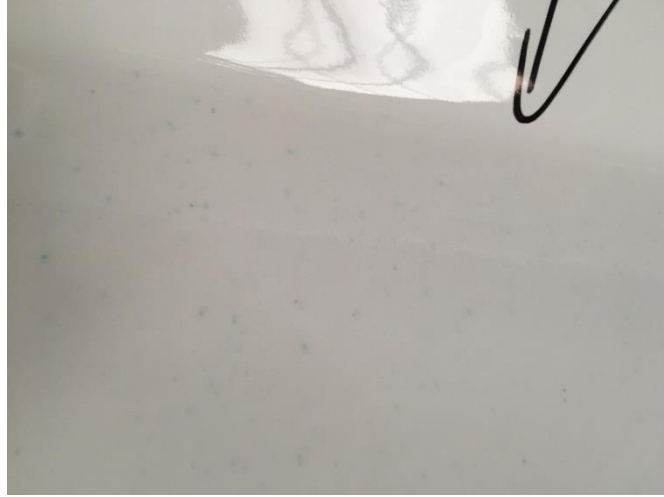


Resim 3.8. Sır Yüzey Hatası.

3.7.4. Lekeler

Meydana gelebilecek hatalar genellikle metal kirliliklerden kaynaklanabilmektedir. Resim 3.9.'da kaynaklanabilecek sır yüzeyi lekesi verilmiştir. Lekelerin renkleri de kirleticinin cinsine bağlı olarak değişmektedir. Lekelerin sebepleri şu şekilde ele alınabilir:

- Sırlanmış bünyelerin pişirim öncesi uzun süre uygun şartlarda saklanmaması nedeniyle yüzeyinin kirlenmesiyle lekeler oluşabilir. Sırlanmış ürün stok alanı metal tozuna maruz kalan bir yer olabilir.
- Sırrı oluşturan bileşen hammaddelerinin kirlenmesi; sır genellikle elenip kullanılmadan önce mıknaştan geçirilir. Fakat bazı kirleticiler manyetik davranış göstermemektedir. Potansiyel kirleticiler olarak geri dönüşüm sırlarında kirlen madde olabilmektedir. Geri dönüşüm sırlarının ortamı da kontrol edilerek göz önüne alınmalıdır. Sırdaki leke yapan metalik parçacıkların bir başka kaynağı ise aşınmış değirmen olabilir. Değirmenin iç kısmından sır içerisine kirleticiler parçacıklar düşebilir.
- Pişirim sırasındaki kirlenmeler; atık gazlar okside edildiğinde, oksit tozlar fırın atmosferine geri düşebilir ve ürün yüzeylerinde birikerek leke kaynağı oluşturabilir. Ayrıca fırında bulunan brülör kaynaklı lekelenmelerde sık görülen sebeplerdendir [7].



Resim 3.9. Sır Yüzeyi Lekesi.

3.7.5. Pinhol

Sır yüzeyinde görülürler. Estetik olarak görsel olarak da fark edilebilecek küçük boşluklar veya iğne başları oluşabilir. Resim 3.10.'da oluşabilecek pinhol hatası verilmiştir. Genellikle masif döküm yapılan parçalarda yaygın olarak görülür. Oluşan bu hatanın genel olarak sebebi seramik çamur bünyesinden çıkan ve sır tabakasından geçen gazların, sırrın ergimeye başladığı noktada, sır tabakası içerisinde sıkışması ve atılamamasıdır. Pinholün çeşitli sebepleri vardır;

- Aşırı pişirim; sır bileşiminden dolayı yumuşama sıcaklığı çok düşük ise pişirim sırasında çıkan gazların serbest bırakılmasıyla sır tabakası içerisinde sıkışması sonucu oluşmaktadır. Ayrıca bu durum fırında bulunan brülör alevlerine çok yakın olan ürünlerde de görülebilir.
- Aşırı miktarda alkali bileşenler; sır formülünde bazik alkali fazlalığı, lityum, potasyum ve sodyum gibi bileşenlerin fazla olması pinhol oluşumunu tetikleyebilir.
- Sır kompozisyonunda bulunan serbest katyonların varlığı; bu durumda oksitler oluşarak, uçucu hale gelirler. Bu elementlerin reçete oranı artarsa sırlı yüzeyin üzerinde kabarcıklanma miktarı o kadar büyük olur.
- Gaz üreten reaksiyonlar; sır hammaddelerinde kalsiyum ve baryum karbonat varlığı karbondioksit üretebilir. Kalsiyum karbonatın reaksiyon sıcaklığı 850°C civarındadır. Seramik sırların ergimesi sırasında bu reaksiyondan etkilemesi önlenmelidir. Baryum karbonat ergime sıcaklığı 1400°C'dir. Ancak sırla birlikte uygun sıcaklıklarda ergimesine olanak sağlayan durumlar oluşabilir.
- Kirleticilerin varlığı nedeniyle gaz üreten reaksiyonlar; dış kaynaklar veya hasarlı değirmen iç yüzeyinden dolayı oksitlenebilir kaynakların varlığı sır içine girerler ve pişirim sırasında oksitler oluştururlar. Oksitler daha sonra serbest kalır ve iğne delikleri oluştururlar.
- Kullanılan sır viskozitesinin uygun şartlarda olmaması veya değirmenin aşırı öğütmesi sebebiyle ince tane boyutuna sahip bir sır kompozisyonu var ise, sırda küçülme artar ve pinhol hatasına sebebiyet verebilir [7].



Resim 3.10. Pinhol Hatası.

3.7.6. Sırın Küçülmesi (Toplanması)

Sırlanmış bölge, seramik çamur bünyesinin bir kısmını tamamen açık bırakarak küçülür. Bundan dolayı etkilenen alan hiç sırlanmamış gibi görünmektedir. Başlıca sebepler şunlardır;

- Seramik çamur bünye kirliliği ise; sır tabakasının bünyeye yapışmasını engelleyerek pişirme sırasında küçülür ve o kirliliği kısımlarda sırsız bölge oluşur.
- Çok fazla sır uygulanması; pişmemiş çamur bünye yüzeyinde küçük çatlaklar meydana gelir. Bu çatlama bölgesinde toplanma oluşur.
- Sırın aşırı öğütülmesi; sır hazırlanırken değirmen süresi uzun tutulup tanecik boyutu çok düşük olduğunda artan yüzey geriliminden pişmemiş ürün yüzeyi bünyeye olan birleşmeyi kaybeder. Yetersiz bağlayıcı; sır uygulanmadan önce içerisine yeterli miktarda bağlayıcı kullanılmamışsa, sır küçülür ve küçülme hatası oluşur.
- Bir diğer sebepler ise; sırların ergime noktası çok yüksektir ya da sır ve çamur küçülme katsayıları arasındaki önemli bir fark var demektir [7].

Sır toplanma hatası Resim 3.11.'deki gibidir.



Resim 3.11. Sır Toplanması Hatası.

3.7.7. Matlık

Renkli sırlarda oluşan saydamlık ve heterojen gölgeleme, genellikle bir veya daha fazla brülörün doğru çalışmaması sonucu dengesiz yanma sebebiyle oluşmaktadır. Soğutma işlemi çok yavaş yapıldığında mineral mikro yapıların oluşumuna sebep olur ve vitrifikasyon oluşmamaktadır. Çamur bünyede bulunan sülfatlar, sır içerisindeki kalsiyum karbonatlar ile reaksiyona girerek kalsiyum sülfat oluşturur. Bu durum yumuşama sıcaklığını yükseltir ve istenilen parlaklığı yakalayamazlar. Bu da istenmeyen bir matlığa sebep olmaktadır [7]. Yüzeyde oluşabilecek matlık Resim 3.12.'de verilmiştir.



Resim 3.12. Yüzeyde Matlık.

3.7.8. Sır Çatlağı

Sır tabakasında oluşur ve bünyede görünmezler. Fırından çıktıktan sonra bir süre bekleyince görülür. Çatlama, havadaki nemi emerek çamurun büyümesi ile aşırı basınçla oluşan kusurdur. Sır çatlağı hatası Resim 3.13.'deki gibidir. Sır çatlaması, uygun olmayan bir sır-çamur dilatometrik durumundan oluşur. Seramik sağlık gereçlerinde sırnın çamurdan daha düşük genleşme katsayısına sahip olması gerekir [7].



Resim 3.13. Sır Çatlağı Hatası.

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Seramik sağlık gereci ürünlerinin parlaklık, beyazlık, pürüzsüzlük, çatlama dayanım gibi teknolojik özellikleri üzerinde ürün üzerine uygulanan sır, sır bileşimi ve sırn özellikleri oldukça önemlidir. Bu sebeple çalışmada seramik sağlık gereci ürünler için sır bileşiminde değişen alkali/toprak alkali oksitlerin, farklı hammaddelerin etkileri ve buna bağlı değişen sır karışımının reolojik parametreleri (viskozite-litre ağırlığı), pişme sonrası renk parametreleri, ısıl özellikleri (genleşme katsayısı, ısı mikroskobu ile sıcaklık değerleri ölçümleri), harkort testi, lekelenme direnci gibi teknolojik özellikleri incelenmiştir. Teknolojik özellikleri iyi çıkan numunelerin SEM-EDX ve XRD faz analizleri ile özellikleri incelenmiştir. Tez çalışmasında sonuçların değerlendirilmesi üç kısımda incelenmiştir. İlk kısımda teknolojik özelliklere uygun geliştirilmesi planlanan sır çalışmaları ve sonuçları verilmiştir. İkinci kısımda toprak alkali oksit hammadde kaynağı değişiminin teknolojik özellikler üzerine etkisi ve son kısımda Nevşehir ilimizde oldukça yüksek oranda bulunan ve seramik sağlık gereci sır karışımlarında araştırmalara göre kullanımı daha önce denemeyen mikronize pomza hammaddesinin vitrifiye sır bileşiminde etkisinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Hazırlama aşamasında ortak olan çalışmalar, yeni sır karışımlarının uygulanabilmesi için ince ateş kili bünyelerin oluşturulması, sır hammaddelerinin karakterizasyonu, sır reçetelerinin ayarlanması ve standart teknolojik testlerin yapılmasıdır.

4.1. İnce Ateş Kili Bünyelerin Oluşturulması

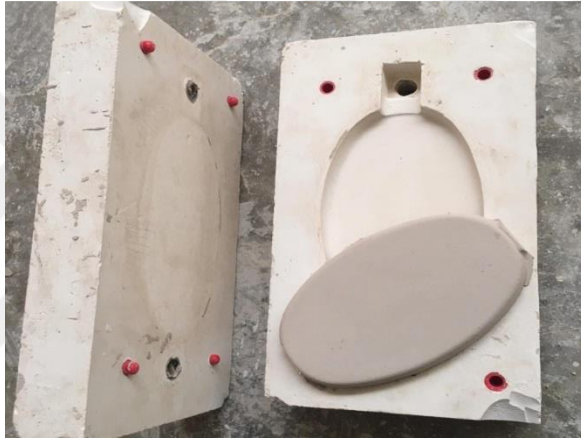
İnce ateş kili (Fine fire clay-FFC) çamur bileşiklerinin yüksek mukavemetli olması ve deformasyon değerlerinin daha düşük olmasından dolayı lavabo üretimlerinde yüksek oranlı şamot maddesi içeren bu çamur bileşikleri kullanılmaktadır [32]. Sırlı bileşiklerin çamur bünyeye uygulanması için laboratuvar ölçekli ince ateş kili “FFC” çamuru uygun üretim şartlarında hazırlanmıştır. Bileşiği oluşturacak hammaddeler uygun şekilde tartılmış, jet değirmende uygun tane boyutuna gelecek şekilde hammaddeler öğütülmüş ve su içerisinde çözünen hammaddelerin eklenmesiyle açıcılar vasıtasıyla gerekli olan litre ağırlığına gelecek şekilde çamur bileşik karıştırılmıştır. 24 saat boyunca dinlendirilen laboratuvar ölçekli FFC çamuru, alçı

kalıplara döküm öncesi uygun tiksotropi aralıkları, viskozite değerleri, litre ağırlığı ve sıcaklıkları ayarlanmıştır. Çamur plakaların oluşturulması için hazırlanan alçı kalıplara döküm gerçekleştirilmiş ve döküm süresi sonunda uygun sıcaklık ve nem şartlarında kurutmaya bırakılan plakalar daha sonra endüstriyel etüv aracılığı ile neminden arındırılması için kurutulmuştur.

Bu çalışmanın tamamı Turkuaz Seramik San.Tic.A.Ş. entajerli lavabo fabrikasında gerçekleştirilmiş ve sabit reolojik değerine sahip ince ateş kili çamur bünyesi kullanılmıştır. Yapılacak olan sır çalışmalarının uygulanabilmesi için ince ateş kili bünyeleri oluşturulmuştur. Seramik sağlık gereci üretiminde kullanılan çamur bünyelerin belirli bir şekil alması ve kullanılabilmesi için alçıdan oluşturulan kalıplarda dökümü gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar esnasında şekilleri açısından iki farklı çamur bünye oluşturulmuştur. Bunlardan ilki dikdörtgen yapılı çamur bünye, diğeri ise oval yapılı çamur bünyedir. Laboratuvar ölçekli hazırlanan ve referans olarak alınan ince ateş kili çamurlar, belirli viskozite, tiksotropi ve litre ağırlığına sahiptirler. Bu çamurlar şekil almaları için alçı kalıpların içerisine yavaşça dökülmektedir. Standart bir şekilde iki saat boyunca alçı kalıp içerisinde şekil ve mukavemet alan çamurlar, içerisinde barındırdıkları suyun emilimi sağlanmaktadır. Resim 4.1.'de görüldüğü gibi iki saatin sonunda açılan alçı kalıplardan çamur bünyeler alınıp yaş rötuşlanmaktadır. Ayrıca uygun ortam şartlarında 4-6 saat kurutmaya bırakılan bu bünyeler daha sonra endüstriyel ısıtıcılarda 10-12 saat aralığında 70°C'de kurutulmaya bırakılmıştır. Resim 4.2.'de görülen bünye endüstriyel laboratuvar tipi ısıtıcılardan alınan üründür. Kurutulmuş olan bünye sırlanmadan önce kuru rötuşlanmaktadır.



Resim 4.1. Dökümü yapılan FFC çamur bünye.



Resim 4.2. Kurutulmuş FFC çamur bünye.

Bu çalışmada sabit bir endüstriyel tünel fırın rejimi kullanıldığından sabit Seger oranına sahip ince ateş kili bünyeler tercih edilmiştir.

4.2. Sır Hammaddeleri ve Kimyasal Oranları

Çalışmalar boyunca 12 çeşit hammaddeden yararlanılmıştır. Bu hammaddeler Feldspatlar, Kaolenler, Kuvars, Zirkon, Frit, Kalsit, Dolomit, Wollastonit, Çinko Oksit, Baryum Karbonat'dır. Frit maddesi sır bileşiklerinin içerisine hazır şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca hammaddeler içerisinde barındırdıkları nemlerden arındırılarak kullanılmıştır. Resim 4.3.'de görüldüğü gibi hammaddeler krozeler içerisine alıp, standart şekilde endüstriyel tünel fırında pişme renklerine ve ateş zaiyatlarına bakılmıştır. Tablo 4.1.'de kullanılan hammaddelerin yaklaşık yüzde oksit değerleri verilmektedir.

Tablo 4.1. Sır Hammaddeleri ve Kimyasal Oranları

Bileşen (%)	Feldspat 1	Feldspat 2	Kuvars	Kalsit	Zirkon	Kaolen 1	Kaolen 2	Dolomit	Wollastonit	ZnO	BaCO ₃	Frit
Na ₂ O	10-11	2-3	0-1	0-1	0	0-1	0	0-1	0	0	0-1	3-5
MgO	0	0	0-1	0	0	0-1	0-1	20-22	1-2	0	0	0-1
Al ₂ O ₃	19-20	17-19	1-2	0-1	0-1	36-38	37-39	0	0-1	0	0-1	13-15
SiO ₂	68-70	68-70	97-99	0-1	34-36	48-50	47-49	0-1	50-52	0-1	0-1	68-70
ZrO ₂	0	0	0	0	62-65	0	0	0	0	0	0	0-1
K ₂ O	0-1	10-12	0-1	0	0	2-3	0-1	0	0	0	0	3-5
CaO	0-1	0-1	0-1	55-57	0-1	0-1	0-1	35-27	44-45	0	0-1	10-12
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	72-74	0
ZnO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	98-99	0	0-1
A.Z.	0-1	0-1	0	43-45	0-1	11-12	13-15	43-45	2-3	0-1	25-27	0



(a)

(b)

Resim 4.3. (a) Krozeler içerisinde alınan sır hammaddeleri (b) Sır hammaddelerin pişme renkleri.

Pişme rengi ve ateş zayıyatı ölçümleri öncesinde kullanılacak olan krozelerin tartı vasıtasıyla daraları alınarak sır hammaddeleri eklenmiştir. Burada bir numara kuvarsın, iki numara feldspat 1'in, üç numara kaolen 2'nin, dört numara karboksil metil selülozun, beş numara feldspat 2'nin, altı numara kaolen 1'in, yedi numara dolomitin, sekiz numara zirkonun, dokuz numara baryum karbonatın, on numara çinko

oksitin ve on bir numara ise frit hammaddesinin sinterleme sonucu ortaya çıkan pişme renklerini göstermektedir.

4.3. Sır Reçete Hazırlanması ve Uygulaması

Sır hammaddelerin kimyasal oksit içeriklerinin bilinmesiyle farklı hammaddelerin sırlı bileşik içerisindeki etkisinin görülmesi amacıyla referans reçetenin kimyasal oksit ve Seger oranları değiştirilerek, birbirinden farklı reçeteler hazırlanmıştır. Çalışma boyunca 83 adet reçete hazırlanmış ve bünyelere uygulanmıştır.

Turkuaz Seramik A.Ş. bünyesinde yapılan bu çalışmalarda referans bir sır reçetesi belirlenmiştir. Bu reçetenin kimyasal oksit ve Seger oranları hesaplanarak referans bir değer ortaya çıkartılmıştır. Yapılacak olan çalışmalarda Seger oranları göz önüne alınmış ve daha pürüzsüz, bünyede daha fazla tutunan ve yüzey kalitesi daha iyi olan reçetelerin araştırılmasının yanında toprak alkali oksit içeriklerinin referans alınan reçeteye oranla sır reçetelerine yapmış olduğu etki ve pomza hammaddesinin referans reçetesi içerisine eklenerek kullanılabilirliği incelenmiştir.

Sır hazırlamak için gerekli olan ekipmanların kullanım kapasiteleri bilinmelidir. Hammaddelerin Seger formülü ile hesaplanması ve kullanılacak olan hammaddelerin yüzdelerinin belirlenmesinin ardından, yükleme yapılacak olan Resim 4.4.'de değirmenin kapasitesine göre hammadde miktarları ayarlanmıştır. Bu çalışmada standart olarak 190-210 gr aralığında su ile toplam 500 gram hammaddeleri bir araya getirerek seramik sır bileşimleri Resim 4.4.'de alümina bilya dolu değirmenlerde öğütülmesiyle gerçekleştirilmiştir. Reçetelerin yüzde hammadde oranları gram cinsinden hesaplanmış ve hassas terazi vasıtasıyla $\pm 0,03$ gram sapma ile tartılmıştır. Tartımı gerçekleştirilen hammaddeler porselen bir kaba yüklenerek, Resim 4.4.'de Ref-San marka jet değirmen ile gerekli olan tane boyutuna ulaşabilmesi için alümina bilyeler vasıtasıyla öğütülmüştür.

İstenilen yaklaşık tane boyutuna göre öğütülen hammaddeler sır bileşiklerini oluşturmaktadır. Daha sonra olası zararlı katı partiküllerden arındırılması için sır bileşikleri 180 μm 'luk eleklerden geçirilmiş ve mıknatıs yardımıyla manyetik zararlı partiküllerden arındırılmıştır. Sır ve çamur bünyeyi bağlayıcı özelliği olan karboksil metil selüloz (CMC), tüm sır bileşiklerine standart şekilde yaklaşık 10-15 gram

eklenerek, Resim 4.5.'de açıcılar vasıtasıyla belirlenen rpm dönüş hızında ve yaklaşık 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. Tüm sırt bileşiklerin reolojik değerleri 1735-1750 gr/lt litre ağırlığı, 35-50 sn viskozite değerinde olacak şekilde ayarlanmıştır. Litre ağırlığı ölçümleri Resim 4.5.'de 100 cc hacimli piknometre yardımıyla ölçülürken, viskozite ölçümleri Resim 4.5.'de 6 mm çapında akışa sahip Ford viskozite kabı ile gerçekleştirilmiştir. Piknometre ölçümleri; hassas terazide darası alındıktan sonra kabın iç kısmı tamamen sırt bileşiği ile doldurularak yapılan ölçüm sonucu alınan değerdir. Bu litre ağırlığı ölçümü her değirmen sonunda ve her sırt atımı öncesinde gerçekleştirilmiştir. Ford viskozite kabı ile ölçümler; akış ağızı kapatılan kabın içerisi tamamen sırt kompozisyonu ile doldurularak bir kronometre yardımıyla akış yönü açılarak ve saniyede geçen akışın ölçümü yapılarak alınan değerdir. Viskozite ölçümü her sırt atımı öncesinde gerçekleştirilmiştir.



(a)

(b)

(c)

Resim 4.4. (a) Yükleme yapılan değirmen (b) Alümina bilye yüklü poselen kap (c) Jet değirmen.



(a)

(b)

(c)

Resim 4.5. (a) 100 cc hacimli Piknometre (b) Ford viskozite kabı (c) Açıcı cihaz.

Gerekli şartları sağlayan Resim 4.6.'da sır bileşikleri Resim 4.6.'da havalı pistole yardımıyla çamur bünye yüzeylerine uygulanmıştır. Sır kalınlığı Resim 4.7.'de 0,8-1 mm aralığında olacak şekilde standart bir şekilde ince ateş kili çamur bünye üzerine atımı gerçekleştirilmiştir. Sır atımı gerçekleştirilen yarı mamüller sırlama bölümü şartlarında kurutmaya bırakılmıştır.

Sırlanmış çamur bünyenin pişirimleri, standart şekilde endüstriyel tünel fırında gerçekleştirilmiştir. Her bir numune belirli vagon ağırlığı olan, kilogram başına düşen enerji miktarı sabit olan ve ısı halkaları vasıtasıyla sıcaklık ölçümleri gerçekleştirilerek standart bir şekilde aynı yere yüklenmiştir. Pişirimleri gerçekleştirilen Resim 4.7.'de sırlı ürünlerin maruz kaldıkları maksimum sıcaklık değeri yaklaşık 1200-1250 °C'dir.



Resim 4.6. (a) Hazırlanan sır bileşikleri (b) Havalı pistole.

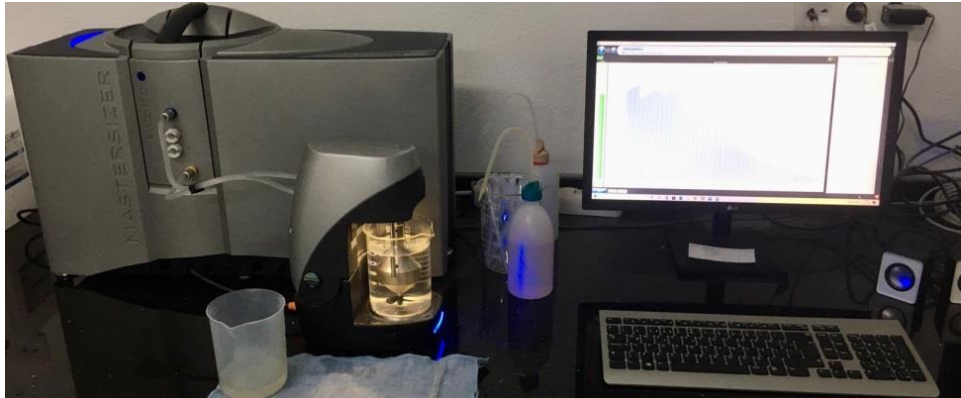


Resim 4.7. (a) Pişirimi gerçekleştirilen sırlı ürünler (b) Atımı gerçekleştirilen sır kalınlığı.

4.4. Sır Reçetelerinin Tane Boyutu Analizleri

Sır yüzeylerinin ve sırlı ürünün kalitesinin belirlendiği en önemli noktalardan biri de öğütülmüş olan sır bileşiklerinin tane boyutudur. Yapılan çalışmalarda sır tane boyutunun düşük olması viskoziteyi azaltmasının yanında sinterleme sırasında gaz çıkışlarının kolay olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca daha pürüzsüz bir sırlı ürün yüzeyine imkan sağlamaktadır. Seramik sağlık gereci sırlarında kullanılan; kuvars, feldspatlar, zirkonyum silikat ve geri kalan hammaddelerin tane büyüklüğünün uygun boyutlara getirilmesiyle, beyazlığın ve parlaklığın iyileştirilmesine ve ayrıca yüzey pürüzlülüğünün azalmasına yol açtığı gösterilmiştir. Sır bileşiklerinin tane boyutunun çok düşük olması çeşitli sorunlara neden olmaktadır. Düşük tane boyutuna sahip bileşiklerin sinterleme sırasındaki küçülmeyi arttıracak ve harkort çatlaklarına sebebiyet verebileceği anlaşılmıştır. Bu nedenle bünyeye uygulanacak olan sır bileşiklerinin optimum tane boyutuna sahip olması beklenmektedir [33] [34].

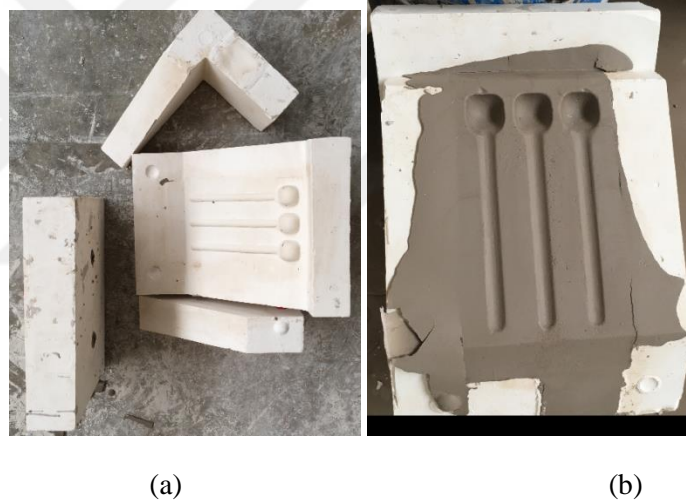
Hazırlanmış yeni sır reçetelerindeki hammaddelerin tartımı gerçekleştirilmekte, porselen kap içerisinde su katılarak öğütülmektedir. Ortaya çıkan bileşiklerden alınan numunelerin tane boyutu ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Alınan örneklerin tane boyutu analizi Resim 4.8.'deki Malvern Mastersizer 3000 E marka cihazı ile yapılmıştır. Sır bileşimlerinin uygun tane boyutu aralıklarında olması gerekmektedir. Referans alınan tane boyutu değerleri dışında kalan bileşiklerin bünyeye uygulanması çeşitli sorunlara sebebiyet verebilmektedir. Grafikleri verilen tane boyutu ölçümlerinin $D_v(10; 50; 90$ ve $97)$ değerleri tüm sır bileşimleri için verilmiştir.



Resim 4.8. Tane boyutu ölçüm cihazı.

4.5. Sır Reçetelerinin Fiziksel Akma Boyu Ölçümleri

Çalışmanın tamamında her bir sır bileşiğinin Seger ve kimyasal oksit oranları belirlenmiş ve bu reçetelerin fiziksel akma boyu sonuçları değerlendirilmiştir. Yapılan bu çalışmalarda $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranlarının sır bileşiklerinde erime üzerine etkileri fiziksel akma boyu numunesiyle araştırılmıştır. Resim 4.9.'da hazırlanan fiziksel akma boyu ölçüm numuneleri ince ateş kili çamur bünyeye sahiptir. Burada ince ateş kili çamur bünyesine uygulanan sır bileşiklerinin, sabit fırın rejimi altında gösterdikleri akma boyu ölçümleri santimetre cinsinden alınmıştır. Bağlayıcı madde eklenen sır bileşikleri açıcılarda karıştırıldıktan sonra alçı kalıp üzerine dökülerek barındırdığı suyun emilimi sağlanmış ve uygun boyutları alması için standart 7 gram alınarak 45°lik numune içerisindeki deliklere yerleştirilmiştir.



4.6. Sırlı Ürünlere Uygulanan Harkort Testi

Endüstriyel tünel fırından alınan sırlı ürünlere harkort testi uygulanmaktadır. Bu test, belirli bir sıcaklık değerine çıkartılan sırlı ürünlerin soğuk su içerisine daldırılarak sır yüzeyinde oluşabilecek çatlakların gözlenmesidir [35]. Sırlı ürünler Resim 4.10.'da endüstriyel ısıtıcı olan etüvde yaklaşık Resim 4.10.'da gösterilen 200-220°C sıcaklıklara çıkartılarak 15 dakika boyunca bekletilmektedir. Etüvden alınan sırlı numuneler yaklaşık 18-20°C sıcaklıkta olan suya aniden bırakılarak şoklanmaktadır. Daha sonra Resim 4.11.'de sulu malahit yeşili çözeltisi fırça yardımıyla uygulanarak

yüzeyde oluşabilecek çatlaklar gözlenmiştir. Harkort çatlaklarının olduğu sırlı ürün ve harkort çatlağının olmadığı ürün Resim 4.12.'de gösterilmiştir.



(a)

(b)

Resim 4.10. (a) Endüstriyel ısıtıcı, Etüv (b) Termal kamera.



(a)

(b)

Resim 4.11. (a) Malahit yeşili çözeltisinin uygulanması (b) Harkortlu ürün.



(a)

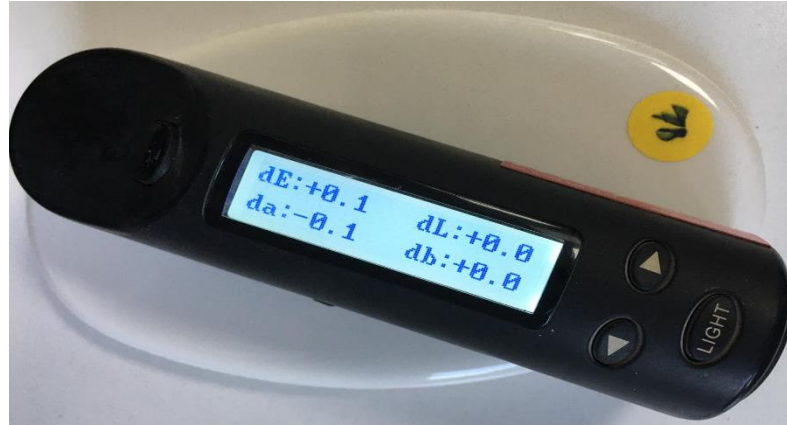
(b)

Resim 4.12. (a) Malahit yeşili çözeltisinin uygulanması (b) Harkortsuz ürün.

4.7. Pişme Sonrası Renk Parametrelerinin Ölçümü

Sırlı ürünlerin renk değerlerinin sayısal karşılıkları TCD-100 marka renk ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. CIE sisteminde L^* yüzey beyazlığı, a^* artı yönde kırmızılığı, eksi yönde yeşilliği, b^* ise artı yönde sarılığı, eksi yönde maviliği ifade etmektedir [36].

Çalışmaların tamamında tüm Resim 4.13.'de sırlı ürünleri $L^*a^*b^*$ renk ölçümleri gerçekleştirilmiş ve referans sırlı ürünle karşılaştırılmıştır.



Resim 4.13. Sırlı ürün renk ölçümü.

4.8. Termal Genleşme Katsayısı Tespiti

Sır bileşiklerinin 400°C 'de termal genleşme katsayısı tespiti yapılmaktadır. Sır ile çamur bünye arasında belirli bir genleşme farkı olmaktadır. Sırın genleşme katsayısı çamur bünyeninkinden düşük olması beklenmektedir. Bu durumda soğutma esnasında

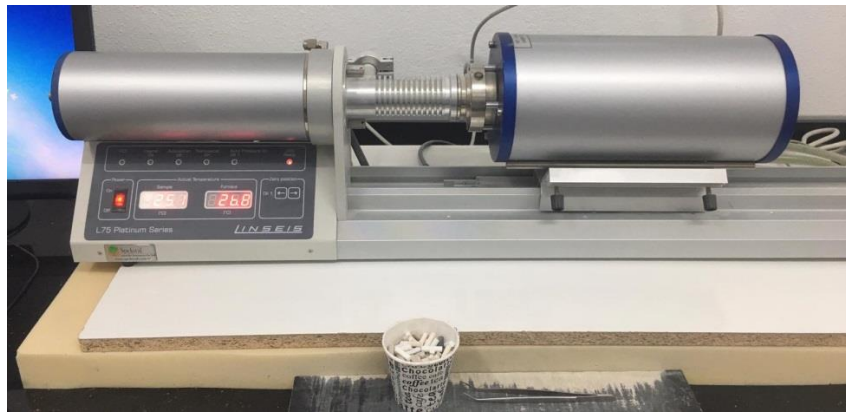
oluşabilecek termal şok dayanıklılığında artış görülecektir [37]. Jet değirmende öğütülmüş olan sır kompozisyonlarından alınan örnekler endüstriyel tünel fırında sabit rejim altında 1200-1250°C derecede Resim 4.14.'de krozeler içerisinde pişirimi gerçekleştirilmiştir. Pişirimi gerçekleştirilen bileşiklerin bulunduğu krozeler Resim 4.14.'de gösterildiği gibi kesilmiştir. Kesilen bu örnekler standart boyutlarda ve kalınlıkta olup, Resim 4.15.'deki Linseis L75 Platinum Series marka dilatometre cihazı ile termal genişleme katsayıları belirlenmiştir. Bazı reçetelere uygulanan bu ölçümler, Seger ve kimyasal oksit oranları bilinen çalışmaların termal genişleme katsayılarını ortaya çıkartmaktadır. İnce ateş kili çamur bünyeler ile sır bileşiklerinin genişleme katsayılarının birbirine uyumlu olması, sinterleme sırasında sırlı ürünlerde oluşabilecek hataları önlemiş olacaktır.



(a)

(b)

Resim 4.14. (a) Krozeler içerisinde pişirilen sır bileşikleri (b) Ölçüm için kesilen sır bileşikleri.



Resim 4.15. Dilatometre cihazı.

4.9. Pürüzlülük Ölçümü

Sırlı ürünlerin yüzey pürüzlülük değerlerinin sayısal karşılıkları seçilen numuneler üzerinde yapılan testlerin sonucunda belirlenmiştir. Sırlı ürün yüzeylerinin taranmasıyla gerçekleştirilen bu işlem, belirli bir açıya sahip iğnemsî bir uçla yüzey pürüzlülüğünü ortaya çıkartmaktadır. Bu değer belirlenirken 5 ölçüm gerçekleştirilir ve ortalama Ra değeri μm cinsinden tespit edilir [38].

4.10. Kimyasal Lekelere Karşı Direnç Testi

Sırlı seramik ürünlerin kimyasal lekelerle karşı nokta dirençlerinin ölçümü gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde kimyasal kirletici olarak metilen mavisi, tentür, mavi mürekkep, gümüş nitrat çözeltisi ve potasyum permanganat çözeltisi sırlı yüzeye damlacık halde uygulanmıştır. Yaklaşık 14-16 saat aralığında sırlı yüzeye maruz bırakılan bu kimyasal kirleticiler, su vasıtasıyla temizlenmiştir. Herhangi bir temizleyici kullanılmadan kirleticilerden arınması beklenen sırlı yüzeylerin tamamen lekesiz kalması beklenmektedir.

4.11. X-Işını Kırınım (XRD) cihazı ile Faz Analizi

Malzemelerin karakterizasyonunda yaygın şekilde kullanılan bu analiz, seçilen numuneler üzerine çeşitli açılarda önceden bilinen dalga boyunun Bragg kanununa göre kırınımına uğratılması sonucu malzemelerin içerdiği fazların belirlendiği bir yöntemdir. Bu analiz ile malzemenin yapısı, kristalin yapısı ve mineralojik analizi, latis parametreleri gibi bazı özellikler belirlenebilmektedir [39].

4.12. Taramalı Elektron Mikroskobu ve Mikroanaliz (SEM-EDX)

Taramalı elektron mikroskopları ve mikroanaliz üniteleri ile yapılan bu analizlerde, alınan katı numunelerin yüzey ve kesit bölgelerinin nanometre boyutlarda incelenmesi sonucunda taranan bölgenin özelliklerini veya o bölgedeki olası hataların tespitini kimyasal analiz, çizgi ve kristalografik analiz, faz tespiti, tane boyutu dağılımı gibi analizlerle ortaya koymaktadır [39].

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMANIN BÖLÜMLERİ

5.1. Genel Teknolojik Özellikleri Sağlayan Sır Geliştirme Çalışmaları

Seramik sağlık gereci sır reçetesi araştırmalarını kapsayan bu çalışma ile yeni ve teknolojik özellikleri daha iyi sır reçetesi araştırmaları yapılmaktadır. Kullanılacak olan farklı sır hammaddelerinin değişik oranlarda kullanımından yararlanılarak yeni sır reçeteleri oluşturmak istenmektedir. Seramik sağlık gereçlerine uygun, yüksek kimyasal dayanımı olan yeni pürüzsüz yüzeyle ürünler sunmak, çatlamaya ve genişmeye karşı dirençli, teknik özellikleri açısından olumlu sonuçlar veren sır kompozisyonları üretmek amaçlanmıştır. Seramik sağlık gereçlerinin sinterlenmesi sırasında akma gösteren sır kompozisyonunun bünyede daha fazla tutunmasını sağlanarak yeni sır kompozisyonu ile standart seramik sağlık gereci ürünlerinin kalitesini kıyaslamak amacıyla bu bölümdeki çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

5.1.1. Teknolojik Özelliklere Uygun Sır Reçete Kimyasallarının Hesaplanması

Referans reçete ile hazırlanan reçetelerin kıyaslanması için kimyasal oksit miktarlarının bilinmesi gerekmektedir. Her bir hammaddenin sahip olduğu oksit yüzde miktarları Tablo 4.1.'de verilmiştir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ miktarlarının etkisinin, beyazlık değerine etkinin değerlendirilmesi, sırn ergime derecesine etkisi olacak hammaddelerin miktarlarının değişimleri ile 56 farklı sır reçetesi oluşturularak, en uygun sır bileşiminin belirlenebilmesi amaçlanmıştır. Reçeteler oluşturulurken, sır bileşiklerinde ergime sıcaklıklarına olan etkisi, karbonatlı bileşik içermesi ve opak sır bileşiklerinde beyazlık, parlaklık, renk gibi özelliklere etkisi düşünülerek oluşturulmuştur. Yeni sır bileşiklerinin oksitlerin yüzdeleri hesaplanmıştır ve Tablo 5.1.'de sunulmuştur.

Tablo 5.1. Hazırlanan sır reçetelerin kimyasal oksit yüzdeleri.

	A.Z.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	ZrO ₂
Referans	6,29	60,22	10,92	0,35	9,17	0,86	3,93	0,65	0,99	6,28
1	9,18	56,80	9,66	0,00	9,78	0,71	3,06	0,74	2,98	6,73
2	7,97	58,25	11,60	0,00	8,07	1,08	2,98	2,05	0,02	7,55
5	7,67	58,53	9,25	1,74	9,96	0,76	2,54	1,13	1,99	6,04
6	7,96	59,00	12,07	0,00	7,90	1,07	3,30	1,98	0,01	6,29
7	6,29	60,47	10,91	0,35	8,93	0,86	3,93	0,65	0,99	6,28
8	7,92	58,70	11,92	0,00	8,11	1,07	3,60	1,32	0,02	6,92
9	7,67	58,59	9,25	1,74	9,90	0,76	2,54	1,16	1,96	6,04
10	7,65	57,24	10,77	0,36	10,20	1,01	3,37	1,09	1,00	6,92
11	6,72	59,86	11,90	0,00	7,77	0,91	3,27	1,88	1,00	6,29
12	7,94	58,66	11,86	0,00	8,10	1,08	3,38	1,63	0,02	6,92
13	7,11	58,76	10,44	0,36	9,58	0,84	3,28	1,48	1,00	6,76
14	7,84	57,72	10,92	0,36	8,84	1,21	3,40	1,39	1,01	6,92
15	6,89	58,93	10,82	0,36	9,49	0,96	3,51	0,86	1,00	6,76
16	8,10	56,93	11,07	0,36	8,97	1,11	3,11	1,36	1,01	7,55
17	7,12	58,41	10,75	0,36	10,06	0,97	3,50	0,84	1,00	6,61
18	6,91	59,14	10,30	0,00	9,57	0,84	3,15	1,79	1,00	6,92
19	6,52	59,93	11,03	0,00	8,62	0,82	3,91	0,87	1,00	6,92
20	5,08	61,71	11,04	0,00	8,92	0,16	3,91	0,87	1,00	6,92
21	6,55	59,20	10,79	0,00	7,70	1,65	3,48	1,35	2,00	6,92
22	7,94	58,25	11,60	0,00	8,07	1,08	2,98	2,08	0,02	7,55
23	7,11	59,27	11,61	0,00	8,25	0,70	2,98	2,08	0,02	7,55
24	5,88	60,80	11,62	0,00	8,51	0,13	2,98	2,08	0,02	7,55
25	6,99	60,18	11,51	0,00	8,27	0,69	3,38	1,63	0,02	6,92
26	5,75	61,70	11,52	0,00	8,54	0,13	3,38	1,63	0,02	6,92
27	7,54	58,61	11,66	0,00	7,63	0,87	3,04	2,02	0,01	8,18
28	7,70	58,04	11,60	0,50	7,61	1,01	3,63	1,41	1,00	7,11
29	8,01	58,18	11,73	0,26	7,37	1,09	3,76	1,34	0,76	7,11
30	9,12	55,39	11,33	0,51	8,66	1,22	3,28	1,30	1,01	7,76
31	6,54	59,90	11,24	0,29	8,23	0,86	3,78	0,96	0,95	6,89
32	6,69	60,21	11,83	0,33	7,49	0,74	3,75	1,10	0,95	6,54
33	6,49	59,89	11,34	0,35	8,77	0,85	3,65	1,03	0,99	6,28
34	7,67	57,78	11,31	0,50	8,74	1,04	4,00	0,82	1,00	6,78
35	7,34	58,09	11,45	0,48	9,25	0,89	3,92	0,80	0,98	6,43
36	7,68	57,75	11,19	0,45	9,53	1,08	3,82	0,73	0,95	6,46
37	7,69	57,54	10,99	0,40	9,82	1,09	3,75	0,66	0,90	6,78
38	7,22	58,75	11,53	0,49	8,79	0,94	4,09	0,89	0,99	5,98
39	7,11	59,03	11,60	0,35	8,98	0,93	4,09	0,90	0,85	5,81
40	7,55	58,35	11,50	0,31	9,28	1,03	3,66	1,01	0,80	6,14

41	7,44	58,74	11,48	0,40	9,03	1,01	3,86	0,95	0,90	5,81
42	6,96	59,44	12,12	0,18	8,69	1,06	3,44	1,25	0,49	5,98
43	7,31	58,87	11,17	0,36	9,56	0,84	3,34	1,51	1,00	5,66
44	7,39	60,59	12,91	0,01	6,03	0,90	4,00	1,99	0,01	5,81
45	6,41	61,51	10,97	0,14	8,16	0,93	3,85	0,81	0,65	6,23
46	6,42	60,09	11,42	0,33	8,69	0,85	3,68	1,04	0,95	6,16
47	6,45	59,95	11,45	0,34	8,65	0,85	3,66	1,04	0,97	6,26
48	6,30	60,57	11,78	0,29	8,12	0,82	3,86	1,02	0,90	5,98
49	6,32	60,43	11,68	0,33	8,29	0,84	3,81	1,02	0,95	5,98
59	6,41	60,03	11,31	0,35	8,74	0,85	3,66	1,03	0,99	6,26
60	6,33	60,19	11,45	0,33	8,59	0,83	3,70	1,03	0,95	6,23
72	6,33	60,25	11,40	0,35	8,57	0,80	3,72	0,99	0,99	6,23
73	6,33	60,29	11,43	0,35	8,50	0,80	3,76	0,95	0,99	6,23
74	6,33	60,25	11,40	0,35	8,59	0,80	3,74	0,95	0,99	6,23
80	6,41	60,22	11,35	0,35	8,49	0,84	3,76	0,95	0,99	6,28
81	6,40	60,26	11,41	0,35	8,44	0,84	3,88	0,78	0,99	6,28
82	6,40	60,25	11,39	0,35	8,44	0,84	3,81	0,88	0,99	6,28
83	6,40	60,26	11,40	0,35	8,44	0,84	3,85	0,83	0,99	6,28

Sır hammaddelerinin kimyasal oksit içeriklerine ve hammaddelerin sır bileşiklerine yarattığı etkilere göre hazırlanan yeni reçetelerin, kimyasal içerik değişimleri ile sinterleme sonrası sır bileşiklerine yapmış olduğu etki bu çalışma ile araştırılmıştır. Reçetelerin ateş zayıyatı ve çeşitli oksit içerikleri, hammadde değişim miktarlarına göre farklılık göstermektedir. Bu çalışmada sır hammaddelerinin oransal değişimlerinin sır reçetelerindeki etkileri araştırılmıştır.

5.1.2. Teknolojik Özelliklere Uygun Sır Reçete Seger Hesaplaması

Bu çalışmanın amacı Seger oranları baz alınarak, sır yüzey pürüzsüzlüğü, ince ateş kili çamur bünyelerde sırların daha fazla tutunması ve sırlı ürün yüzey kalitesi açısından referans reçeteye oranla daha iyi sonuçların elde edilmek istenmesidir. Sır reçetelerin olumlu ve olumsuz etkileri Seger formülü ile belirlenerek, yeni çalışmalara bu oranlar ışığında yön verilmiştir.

Seger formülü ile $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ve MgO/CaO oranları ve $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ve $\text{MgO}+\text{CaO}$ Tablo 5.2.'de hesaplanarak, referans alınan reçetede ki Seger oranlarıyla karşılaştırılmıştır. Hammadde oransal değişimlerinin Seger

formülasyonunda yapmış olduğu etki, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ ve MgO/CaO oransal değişimlerinde daha net görülmektedir.

Tablo 5.2. Hazırlanan sır reçetelerin Seger oranları.

	$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO} + \text{CaO}$	MgO / CaO
Referans	9,379	4,313	9,205	0,273	0,719	0,131
1	9,999	4,142	6,284	0,228	0,765	0,102
2	8,538	4,462	2,201	0,287	0,704	0,187
5	10,755	4,228	3,394	0,239	0,753	0,138
6	8,309	4,509	2,527	0,304	0,687	0,190
7	9,418	4,403	9,205	0,278	0,715	0,135
8	8,373	4,454	4,145	0,293	0,698	0,185
9	10,745	4,328	3,354	0,231	0,771	0,127
10	9,039	3,846	4,691	0,239	0,753	0,138
11	8,547	4,717	2,639	0,307	0,684	0,165
12	8,408	4,458	3,136	0,293	0,699	0,186
13	9,566	4,119	3,353	0,261	0,731	0,123
14	8,988	4,119	3,709	0,268	0,724	0,191
15	9,259	4,159	6,193	0,252	0,740	0,142
16	8,745	4,151	3,464	0,254	0,737	0,173
17	9,239	3,974	6,312	0,241	0,751	0,136
18	9,761	4,122	2,667	0,265	0,728	0,123
19	9,235	4,450	6,852	0,291	0,702	0,134
20	9,502	4,781	6,848	0,304	0,687	0,063
21	9,325	4,352	3,896	0,281	0,711	0,299
22	8,535	4,456	2,170	0,288	0,703	0,187
23	8,680	4,646	2,169	0,296	0,695	0,119
24	8,898	4,951	2,168	0,308	0,682	0,021
25	8,887	4,669	3,141	0,300	0,691	0,118
26	9,106	4,972	3,139	0,313	0,678	0,020
27	8,544	4,735	2,287	0,306	0,685	0,159
28	8,504	4,577	3,893	0,311	0,681	0,185
29	8,430	4,606	4,250	0,318	0,675	0,207
30	8,312	4,074	3,811	0,263	0,730	0,197
31	9,057	4,591	5,993	0,294	0,697	0,146
32	8,654	4,941	5,155	0,319	0,672	0,138
33	8,991	4,441	5,369	0,280	0,712	0,135
34	8,683	4,181	7,428	0,285	0,709	0,166
35	8,622	4,140	7,407	0,275	0,718	0,135
36	8,773	3,998	7,944	0,258	0,735	0,158

37	8,897	3,922	8,570	0,248	0,745	0,155
38	8,665	4,242	6,996	0,293	0,701	0,150
39	8,648	4,209	6,887	0,290	0,704	0,145
40	8,625	4,124	5,487	0,265	0,728	0,155
41	8,697	4,187	6,166	0,277	0,716	0,157
42	8,337	4,389	4,161	0,272	0,718	0,171
43	8,957	4,133	3,363	0,265	0,727	0,124
44	7,977	5,225	3,054	0,394	0,599	0,209
45	9,534	4,691	7,175	0,293	0,699	0,159
46	8,944	4,473	5,382	0,283	0,709	0,137
47	8,897	4,480	5,362	0,282	0,709	0,138
48	8,743	4,672	5,738	0,304	0,687	0,141
49	8,793	4,609	5,667	0,297	0,694	0,141
59	9,024	4,456	5,383	0,281	0,711	0,135
60	8,939	4,515	5,463	0,286	0,706	0,136
72	8,987	4,544	5,698	0,287	0,704	0,131
73	8,964	4,565	5,982	0,289	0,702	0,131
74	8,988	4,536	5,991	0,286	0,705	0,131
80	9,017	4,545	6,023	0,288	0,703	0,138
81	8,980	4,563	7,507	0,290	0,701	0,139
82	8,993	4,564	6,538	0,290	0,701	0,139
83	8,986	4,563	7,019	0,290	0,701	0,139

Bu bölümde referans reçetenin Seger formülü üzerinden yapılan hesaplar sonucunda, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar oranının ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ molar oranının tespiti yapılmıştır. Yeni sır reçeteleri bu oranların değiştirilmesiyle elde edilmiştir.

5.1.3. Sır Reçetelerinin Tane Boyutu Analizleri

Hazırlanan reçeteler ile sır hammaddelerinin bir araya getirilerek öğütülmesi sonucu yapılan tane boyut analizi ile ölçüm sonucu ortaya çıkan değerlerinin $D_v(10; 50; 90$ ve $97)$ tüm sır bileşimlerinde birbirine benzer sonuçlar verdiği Tablo 5.3.'de görülmektedir. Benzer sonuçlar vermesi beklenen bir sonuç olup, sır karışımlarının endüstriyel üretim için standart reolojik özelliklere (yoğunluk- bağlayıcı ilave miktarı- viskozite-tiksotropi vs.) sahip olacak şekilde hazırlanmasından kaynaklı bu sonuç elde edilmiştir.

Tablo 5.3. Tane boyutu ölçüm sonuçları.

	R-R	R-1	R-2	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10
Dv(10)	2.31	1.99	2.13	2.16	2.18	2.25	2.18	2.12	2.23
Dv(50)	11.70	9.57	10.6	10.3	10.8	11	11.4	10.4	11.3
Dv(90)	37.20	33.8	38.3	34.2	38.4	37.7	41.2	36.8	36.9
Dv(97)	54.6	54.7	61.5	53.6	62	60.4	68.7	63.6	54.9

	R-R	R-11	R-12	R-13	R-14	R-15	R-16	R-17	R-18	R-19	R-20
Dv(10)	2.31	2.22	1.66	2.25	2.24	2.22	2.23	2.15	2.25	2.34	2.3
Dv(50)	11.70	11.4	10.2	11.3	11.9	11.1	11.2	11.1	11.1	11.2	11.4
Dv(90)	37.20	38.7	36.6	37.8	39.3	36.2	36.4	36.8	36.1	36.3	37.7
Dv(97)	54.6	60.9	57.8	60.7	61.8	56.3	58.8	57.9	55.6	57.6	60.7

	R-R	R-21	R-22	R-23	R-24	R-25	R-26	R-27	R-28	R-29	R-30
Dv(10)	2.31	2.24	2.16	2.18	2.19	2.21	2.26	2.11	2.24	2.21	2.23
Dv(50)	11.70	11	10.9	10.8	10.7	11	11.4	10.7	10.5	10.4	10.8
Dv(90)	37.20	36.3	37.3	36.1	36.8	37.5	38.9	36.8	35.3	34.5	38.9
Dv(97)	54.6	56.8	58.5	56.9	60.5	61.1	64.8	58.7	57.3	53.2	70.3

	R-R	R-31	R-32	R-33	R-34	R-35	R-36	R-37	R-38	R-39	R-40
Dv(10)	2.31	2.23	2.24	2.26	2.28	2.22	2.18	2.23	2.26	2.35	2.35
Dv(50)	11.70	11.3	11	11.1	11.4	10.7	10.3	11.1	11	11.6	11.3
Dv(90)	37.20	38.4	38	38.2	38.4	35.8	35.3	38.2	37.3	39.7	39.3
Dv(97)	54.6	60.6	60.8	62.6	60.2	55.5	52.3	61	59.1	64.1	67.5

	R-R	R-41	R-42	R-43	R-44	R-45	R-46	R-47	R-48	R-49	R-50
Dv(10)	2.31	2.41	2.37	2.42	2.32	2.22	2.42	2.44	2.46	2.41	2.38
Dv(50)	11.70	11.6	11.8	12.3	11.8	11.6	11.8	12	12.1	12	11.9
Dv(90)	37.20	39.1	41.1	42.9	40.8	38.9	39.2	39.5	39.7	35	39
Dv(97)	54.6	62	64	67.5	62.2	59.3	61.5	59.9	63.6	59	58.2

	R-R	R-51	R-52	R-53	R-54	R-55	R-56	R-57	R-58	R-59	R-60
Dv(10)	2.31	2.29	2.25	2.32	2.15	2.18	2.35	2.36	2.29	2.2	2.18
Dv(50)	11.70	11.1	10.2	12.2	10.2	10.9	10.6	10.9	10.8	11.5	11.6
Dv(90)	37.20	34.5	30.9	41.7	33.4	35.4	34	34.6	36	37.4	39.1
Dv(97)	54.6	51.5	44.5	68.5	52.5	53.4	52.7	54.4	55.7	52.5	56.2

	R-R	R-72	R-73	R-74	R-80	R-81	R-82	R-83
Dv(10)	2.31	2.33	2.27	2.29	2,3	2,22	2,3	2,27
Dv(50)	11.70	11	10.8	10.9	11,9	10,9	11,4	11,3
Dv(90)	37.20	38.1	36	36.7	41,1	35,3	36,4	37,5
Dv(97)	54.6	72.1	57.1	58.4	66,7	54,6	56,2	58,6

5.1.4. Sır Reçetelerinin Fiziksel Akma Boyu Sonuçları

Hazırlanan sır bileşiklerinin sabit fırın rejiminde ve endüstriyel üretim şartlarında sinterlenmesi sonucu ergime davranışlarının belirlenmesi için fiziksel akma boyu numunelerinde ölçüm yapılmıştır.





Resim 5.1. Fiziksel akma boyu ölçüm numuneleri.

Tablo 5.4. Fiziksel akma boyu ölçüm sonuçları (cm).

R-R	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10
8,55	10,00	6,65	7,75	9,9	12,00	7,3	9,8	6,6	12,00	10,3
R-R	R-11	R-12	R-13	R-14	R-15	R-16	R-17	R-18	R-19	R-20
8,55	7,15	6,2	9,8	8,8	9,1	8,7	10,00	9,6	8,45	8,1
R-R	R-21	R-22	R-23	R-24	R-25	R-26	R-27	R-28	R-29	R-30
8,55	8,45	5,75	6,55	6,00	7,2	6,00	5,00	6,6	6,3	7,7
R-R	R-31	R-32	R-33	R-34	R-35	R-36	R-37	R-38	R-39	R-40
8,55	7,3	6,2	8,15	8,35	8,3	8,95	9,25	8,2	8,9	7,6
R-R	R-41	R-42	R-43	R-44	R-45	R-46	R-47	R-48	R-49	R-50
8,55	8,25	5,8	9,5	2,00	6,4	6,65	7,15	5,85	6,25	8,55

R-R	R-51	R-52	R-53	R-54	R-55	R-56	R-57	R-58	R-59	R-60
8.55	8.55	8.55	8.55	8.55	8.55	8.55	8.55	8.55	7,55	7,5

R-R	R-72	R-73	R-74	R-80	R-81	R-82	R-83
8.55	7,6	7,85	7,65	5,3	7,1	7,15	7,1

İncelenen tüm sırların akma boyları Tablo 5.4.'de verilmiştir. En fazla akma gösteren R-1, R-10 ve R-13 reçeteleri incelendiğinde ZnO içeriklerinin referans reçeteye göre daha yüksek olması, R-5 ve R-9 reçeteleri incelendiğinde SiO₂/Al₂O₃ molar oranının referans reçeteye göre yüksek olması akma boyunun daha fazla olmasını açıklayabilir. Sır bileşiklerinde Silika Alümina oranının farklı sıcaklıklarda farklı etkileri olmaktadır [7] [40].

En az akma gösteren R2, R8, R12, R22, R23, R24, R25, R26, R27, R28, R29, R32, R42, R44, R45, R46, R48, R49 ve R80 reçeteleri incelendiğinde geneli itibariyle SiO₂/Al₂O₃ molar oranının ve Na₂O/K₂O molar oranının referans reçeteye göre daha az bir değere sahip olmasına dayandırılabilir. Diğer reçetelerin ise referans reçeteye benzer bir akma davranışı gösterdikleri gözlemlenmiştir.

5.1.5. Reçetelerin Harkort Test Sonuçları

Sırlı seramik ürünlere harkort testi yapılmıştır. Yüzeyde oluşabilecek çatlak tayini, kuvvetli kimyasal olan malahit yeşili çözeltisinin yüzeye uygulanması ile tespit edilmiştir.

Tablo 5.5. Harkort test sonuçları. (Harkort Yok : - Harkort Var : +)

Çözelti / Reçeteler	R-R	R-1	R-2	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10
Malahit Yeşili Çözeltisi (10 g/L)	-	-	+	-	+	-	+	-	-

Çözelti / Reçeteler	R-R	R-11	R-12	R-13	R-14	R-15	R-16	R-17	R-18	R-19	R-20
Malahit Yeşili Çözeltisi (10 g/L)	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-

Çözelti / Reçeteler	R-R	R-21	R-22	R-23	R-24	R-25	R-26	R-27	R-28	R-29	R-30
Malahit Yeşili Çözeltisi (10 g/L)	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-	-

Çözelti / Reçeteler	R-R	R-31	R-32	R-33	R-34	R-35	R-36	R-37	R-38	R-39	R-40
Malahit Yeşili Çözeltisi (10 g/L)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Çözelti / Reçeteler	R-R	R-41	R-42	R-43	R-44	R-45	R-46	R-47	R-48	R-49	R-50
Malahit Yeşili Çözeltisi (10 g/L)	-	-	+	-	+	+	+	-	+	+	-

Çözelti / Reçeteler	R-R	R-51	R-52	R-53	R-54	R-55	R-56	R-57	R-58	R-59	R-60
Malahit Yeşili Çözeltisi (10 g/L)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Çözelti / Reçeteler	R-R	R-72	R-73	R-74	R-80	R-81	R-82	R-83
Malahit Yeşili Çözeltisi (10 g/L)	-	-	-	-	-	-	-	-

Harkort testi yapılan tüm sırların sonuçları Tablo 5.5.'de verilmiştir. Harkort çatlakları gösteren R2, R6, R8, R12, R22, R23, R24, R25, R26, R27, R42, R44, R45, R46, R48, R49 reçetelerin geneli itibariyle içerdikleri Al_2O_3 miktarının referans reçeteye göre daha fazla bir yüzdeye sahip olması ve aynı zamanda Na_2O/K_2O oranının da referans reçeteye göre çok daha düşük bir oranda olmasıyla harkort çatlakları oluşmuştur [13] [40].

5.1.6. Reçetelerin L*a*b* Renk Ölçüm Sonuçları

Tablo 5.6. Sırlı ürün renk ölçüm sonuçları.

	R-R	R-1	R-2	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10
L* (+)	93.8	92.1	93.1	91.4	93.3	92.2	93.3	90.1	92.5
a* (-)	0.8	0.5	1.3	1.0	0.5	0.3	0.7	0.6	0.0
b* (+)	2.3	3.6	1.7	3.7	2.2	2.6	2.0	1.4	3.1
ΔE	+0	+0,1	+0,1	+0,0	+0,1	+0,0	+0,1	+0,0	+0,1

	R-R	R-11	R-12	R-13	R-14	R-15	R-16	R-17	R-18	R-19	R-20
L* (+)	93.8	93.1	93.8	93.5	94.0	93.4	94.0	93.4	92.6	93.3	93.5
a* (-)	0.8	0.0	0.4	0.5	0.7	0.8	0.7	0.8	0.1	0.0	0.5
b* (+)	2.3	2.7	2.0	2.3	2.1	2.2	1.8	2.2	2.4	2.2	2.0
ΔE	+0	+0,2	+0,1	+0,1	+0,0	+0,1	+0,2	+0,0	+0,1	+0,2	+0,1

	R-R	R-21	R-22	R-23	R-24	R-25	R-26	R-27	R-28	R-29	R-30
L* (+)	93.8	93.9	94.3	94.2	93.0	93.4	93.3	94.0	94.1	93.9	92.8
a* (-)	0.8	0.6	1.0	0.7	0.5	0.6	0.2	0.3	0.3	0.6	0.4
b* (+)	2.3	1.9	1.9	1.8	1.9	1.8	2.6	2.4	2.1	2.4	2.7
ΔE	+0	+0,2	+0,1	+0,0	+0,2	+0,1	+0,0	+0,0	+0,1	+0,2	+0,0

	R-R	R-31	R-32	R-33	R-34	R-35	R-36	R-37	R-38	R-39	R-40
L* (+)	93.8	93.2	93.6	93.6	93.3	92.5	92.9	93.4	93.0	92.7	92.1
a* (-)	0.8	0.8	0.6	0.8	0.7	0.5	0.8	0.5	0.8	0.6	0
b* (+)	2.3	1.9	2.2	2.2	2.3	2.2	2.8	2.8	2.5	2.8	3.8
ΔE	+0	+0,2	+0,1	+0,2	+0,0	+0,1	+0,1	+0,2	+0,1	+0,2	+0,1

	R-R	R-41	R-42	R-43	R-44	R-45	R-46	R-47	R-48	R-49	R-50
L* (+)	93.8	91.1	92.2	91.3	92.0	92.9	93.1	93.5	93	91.6	93.5
a* (-)	0.8	0.2	0	0	0.2	0.2	0.5	0.6	0.3	0	0.5
b* (+)	2.3	4.6	3.2	3.5	2.5	3.2	2.6	2.4	2.7	3.4	2.1
ΔE	+0	+0,2	+0,1	+0,2	+0,0	+0,1	+0,2	+0,0	+0,1	+0,0	+0,1

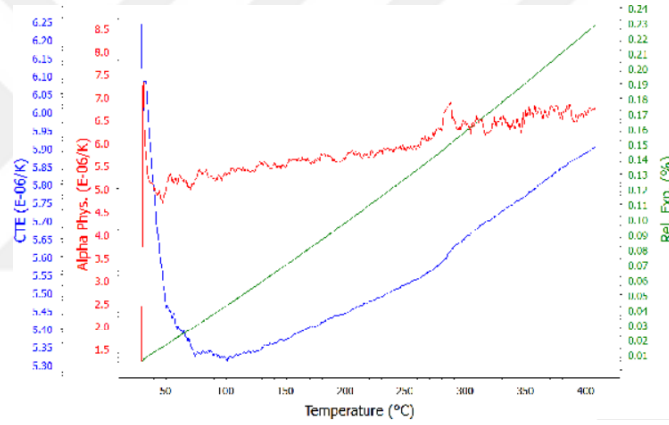
	R-R	R-51	R-52	R-53	R-54	R-55	R-56	R-57	R-58	R-59	R-60
L* (+)	93.8	92.8	93.5	93.5	93.2	93.1	93.1	93.1	93.3	93.3	93.2
a* (-)	0.8	0.5	0.6	0.9	0.5	0.7	0.8	0.8	0.5	1	1.3
b* (+)	2.3	2.0	2.3	2.7	2.3	2.4	2.6	2.2	2.4	2.4	2.3
ΔE	+0	+0,2	+0,1	+0,1	+0,0	+0,1	+0,1	+0,2	+0,0	+0,2	+0,1

	R-R	R-72	R-73	R-74	R-80	R-81	R-82	R-83
L* (+)	93.8	93.9	93.8	93.6	93.7	93,1	93,4	93,3
a* (-)	0.8	0.9	0.8	0.8	0.7	0,3	0,8	0,8
b* (+)	2.3	2.4	2.3	2.2	2.7	2,7	2,9	2,9
ΔE	+0	+0,1	+0,2	+0,0	+0,1	+0,1	+0,0	+0,1

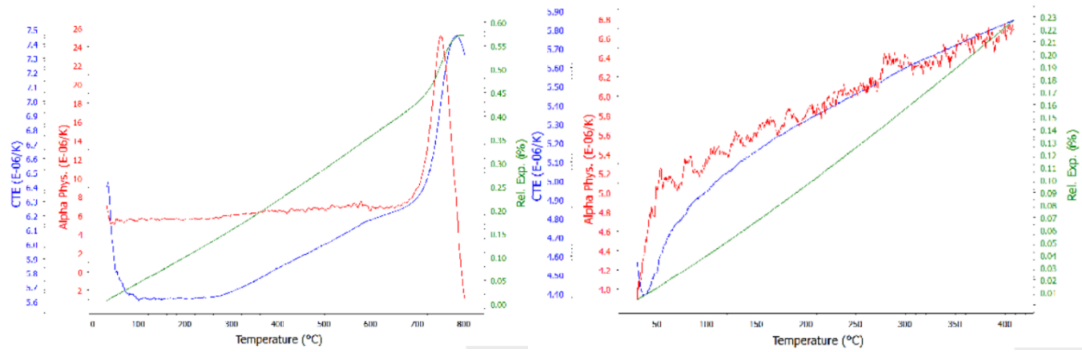
Sır reçeteleri ile hazırlanan sırlı seramik ürünlerin tamamına Renk Ölçüm Cihazı (TCD-100) ile $L^*a^*b^*$ renk ölçümleri yapılmıştır. Renk ölçümleri yapılan sırlı numunelerin L^* parlaklık değerleri en yüksek olan R14, R16, R22, R23, R27, R28 reçetelerinin içerdikleri ZrO_2 miktarının referans reçeteye oranla daha fazla olmasıyla açıklanabilir [41].

5.1.7. Reçetelerin Genleşme Test Sonuçları

Resim 5.2. ve Resim 5.3.'de örnek olarak referans, 9 ve 82 sır bileşiklerinin 400°C'deki termal genleşme davranış grafikleri verilmiş ve Tablo 5.7.'de de sır bileşimlerinin termal genleşme katsayıları sunulmuştur. Termal genleşme katsayısı tespitleri Seger oranları, fiziksel akma boyu ölçümleri, harkort ve tane boyutu ölçümleri sonucu olumlu sonuç veren Reçete 31, 32, 33, 34, 40, 47, 59, 72, 73, 74, 80, 81, 82, 83.'ün ve fiziksel akma boyu, harkort testleri sonucu olumsuz sonuç alınan 2, 9, 10, 27, 35, 38, 44, 45, 46, 58.'in termal genleşme katsayısı belirlenmek istenmiştir. Olumlu sonuç veren reçetelerin tamamının akma boyu referans reçeteye göre daha kısa, harkortsuz ve uygun tane boyutundadır. Olumsuz sonuç alınan reçetelerde ise fiziksel akma boyu referans reçeteye aynı ya da daha uzun ve harkort çatlağı görülmüştür.



Resim 5.2. Referans reçete termal genleşme grafiği.



Resim 5.3. Reçete 9 ve Reçete 82 termal genleşme grafiği.

Tablo 5.7. Sır reçetelerin (E^{-6}/K) $400^{\circ}C$ ' de termal genişleme katsayıları.

R-R	R-2	R-9	R-10	R-27	R-31	R-32
58,8	58,3	58,9	60,0	58,6	58,0	57,9

R-R	R-33	R-34	R-35	R-38	R-40	R-44
58,8	58,9	58,4	57,8	58,5	57,2	61,6

R-R	R-45	R-46	R-47	R-58	R-59	R-72
58,8	59,0	58,1	59,7	57,1	59,2	56,8

R-R	R-73	R-74	R-80	R-81	R-82	R-83
58,8	58,0	56,7	55,5	57,0	58,3	58,4

5.1.8. Pürüzlülük Test Sonuçları

Malvern Mastersizer 3000E modelli tane boyutu cihazı ile yapılan çalışma sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda, değirmen öğütme süresi arttırılan sır çalışmalarının daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğunu görülmektedir. Tane boyutu düşürülen sır denemelerine yapılan fiziksel akma boyu ölçümleri referans reçete ile aynı çıkmıştır. Sırların tane boyutunun artmasıyla yüzeyde oluşan pürüzlülük artmaktadır [42].

Referans reçete üzerinden yapılan bu çalışmada sır bileşiklerinin belirli tane boyutu değerlerine gelecek şekilde öğütülmesi sonucu Resim 5.4.'deki sırlı ürün yüzey kalitesine olan etkisi incelenmiştir. Burada tane boyutunun düşmesiyle sırlı yüzeyin daha pürüzsüz olmasına karşın, yapılan harkort testleri sonucunda 52.çalışmada beklendiği gibi çatlaklar gözlenmiştir. Sorunsuz bir yüzey kalitesi için ortalama tane boyutu değerinin 11,2-11,6 aralığı yerine 10,4-10,7 aralığında olması düşünülmüştür.

Tablo 5.8. Pürüzlülük test sonuçları.

Çalışma No	Tane Boyutu Analizi (Dv 50) (μm)	1.Ölçüm	2.Ölçüm	3.Ölçüm	4.Ölçüm	5.Ölçüm	Ortalama Değer (μm)
1. Çalışma	11.6	0.23	0.25	0.21	0.18	0.18	0.21
51. Çalışma	11.1	0.18	0.15	0.13	0.16	0.13	0.15
56. Çalışma	10.7	0.18	0.15	0.21	0.19	0.12	0.12
57. Çalışma	10.4	0.16	0.15	0.11	0.17	0.16	0.12
52. Çalışma	10.2	0.11	0.09	0.10	0.09	0.11	0.10



Resim 5.4. Pürüzlülük ölçümü yapılan sırlı seramik ürünler.



Resim 5.5. Pürüzlülük ölçümü yapılan R33 reçetesi.

Resim 5.5.'deki 33. reçete üzerinden yapılan pürüzlülük çalışmasında ise $Dv(50)$ tane boyutu değeri yaklaşık $10 \mu m$ olan sırlı ürünün 5 ölçüm sonucunda ortalama pürüzlülük değeri $0,12 \mu m$ iken, $Dv(50)$ tane boyutu değeri yaklaşık $11 \mu m$ olan sırlı ürünün ortalama pürüzlülük değeri $0,16 \mu m$ olarak belirlenmiştir. $Dv(50)$ tane boyutu değeri yaklaşık $12 \mu m$ olan sırlı ürünün ortalama yüzey pürüzlülük değeri ise $0,20 \mu m$ ortaya çıkmıştır.

5.1.9. Sır Reçetelerinin Seger Optimizasyonu

Çalışmalarda sırlı ürünlerin Seger ve kimyasal oksit oranları, pişme renkleri, litre ağırlığı ve viskozite değerleri, tane boyutu analizleri, fiziksel akma boyu ölçümleri, harkort testleri ve $L^*a^*b^*$ renk ölçüm değerlerine göre uygun olan seramik sırları üzerinden analizler detaylandırılmıştır. Seramik sağlık gereçleri üretiminde dikkat edilmesi gereken diğer analizler termal genleşme katsayısı tespiti ve optik dilatometre cihazı ile yapılan ergime sıcaklıkları tespit çalışmalarıdır.

Sırlı ürün pişirimi için kullanılan endüstriyel fırın rejiminin sabit olmasından dolayı belirlenecek olan sır reçetesinin kimyasal oksit içerikleri ve Seger oranı önem arz etmektedir. Sırlı yüzeyin hava boşlukları içermemesi, uygulanan sırların sorunsuz olgunlaşması ve FFC bünye üzerinde daha fazla tutunması amacı ile Seger optimizasyonuna ihtiyaç duyulmuştur. Viskozite ve litre ağırlık değerlerinin belirli aralık değerler altında yapılması, yüzey hatalarının minimum seviyede ve sır

bileşiklerinin gaz çıkışlarına toleranslı olması beklendiğinden, reçetelerin kimyasal oksit ve Seger oranları en uygun görülen çalışmalar arasından seçilmiştir.

Referans reçetenin yanında Reçete 31-32-33 ve Reçete 80-81-82-83 en uygun reçeteler olarak belirlenmiş ve bu reçetelere kimyasal lekelere direnç, XRD ve SEM-EDX analizleri gerçekleştirilmiştir.

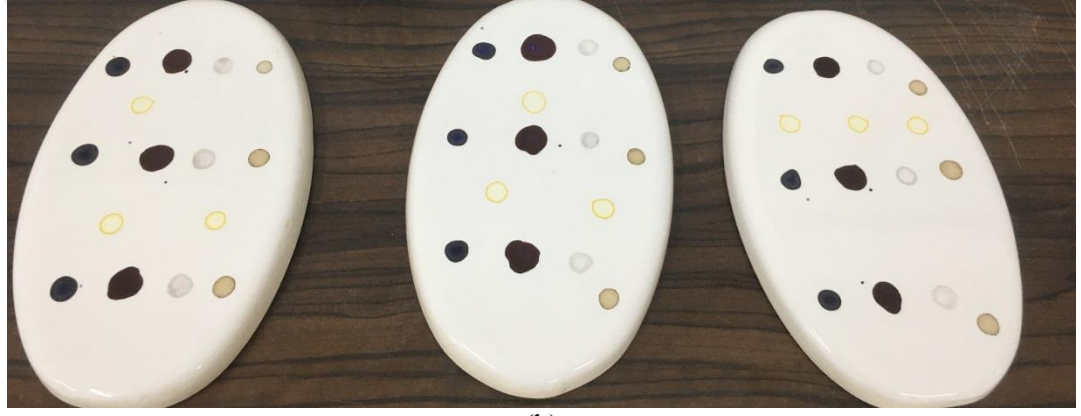


Resim 5.6. Belirlenen sırlı seramik ürünler.

5.1.9.1. Kimyasal Lekelere Karşı Direnç Testi Sonuçları



(a)



(b)



(c)

Resim 5.7. (a) Çeşitli kimyasalların sırlı yüzeye damlatılması (b) Belirli bir süre yüzeye uygulanan kimyasalların maruz bırakılması (c) Temizlenen sırlı yüzeyler.

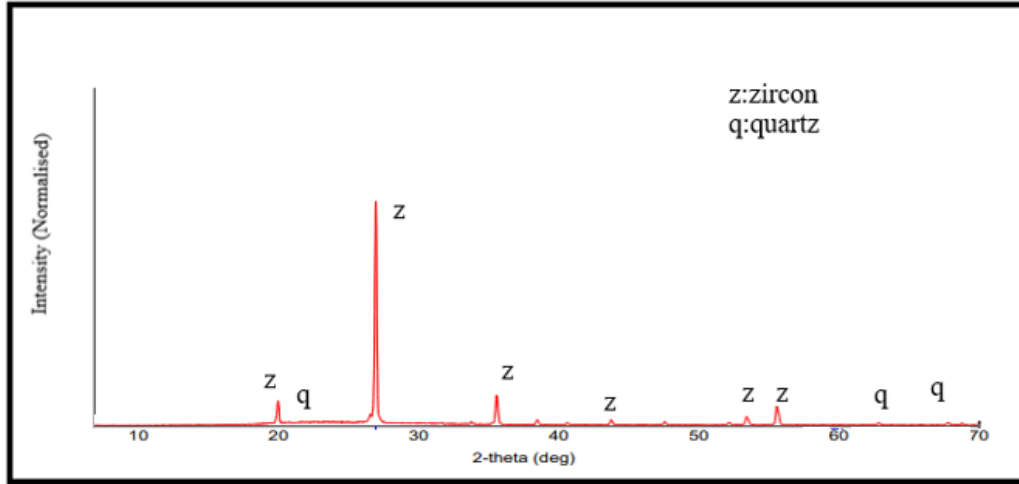
Belirlenen sırlı seramik ürünlerin yüzeyine bazı kimyasallar damlatılarak oluşabilecek lekeler gözlenmiştir. Resim 5.7.'de potasyum permanganat çözeltisi, gümüş nitrat çözeltisi, metilen mavisi çözeltisi, tentür ve mavi mürekkep uygulanarak yaklaşık 14 saat yüzeye maruz bırakılmıştır. Kurutulan kimyasallar su ve el yordamıyla temizlenerek yüzeyde leke bırakmadığı görülmüştür.

Janusz Partyka ve arkadaşının yapmış olduğu çalışmada seramik sağlık gereci ürünleri için kullanılan sır bileşiklerindeki kuvars ve diğer tüm hammaddelerin tane büyüklüğünün doğru seçiminin, kimyasal direnç ve sırların diğer yüzey parametrelerine önemli bir etkisi olduğu ortaya konmuştur. NaOH ve HCl sulu çözeltilerinin neden olduğu korozyonun, tane büyüklüklerindeki değişimle belirgin bir derecede kimyasal direnç iyileşmesine yol açtığı bu çalışma ile kanıtlanmıştır [43].

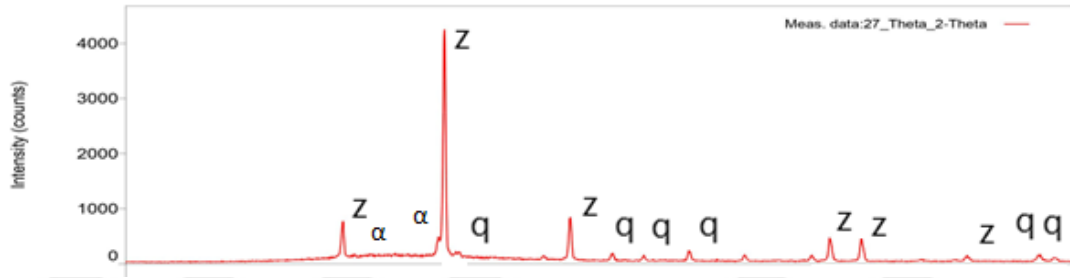
Kimyasal dayanım konusunda yapılan bir başka çalışmada Linda Fröberg ve arkadaşları ise, faz bileşimlerinin sır yüzeylerindeki korozyonlarda etkisinin olduğunu tespit etmiştir. Bu çalışmanın sonucu olarak, yüzeyde bulunan wollastonit tipi kristallere sahip olan sır bileşiklerinin daha az, diopsit, korundum ve kuvars kristallerinin bulunduğu sır karışımlarında ise daha fazla kimyasal dayanıklılığa sahip olduğunu belirlemişlerdir [44].

5.1.9.2. XRD Test Sonuçları

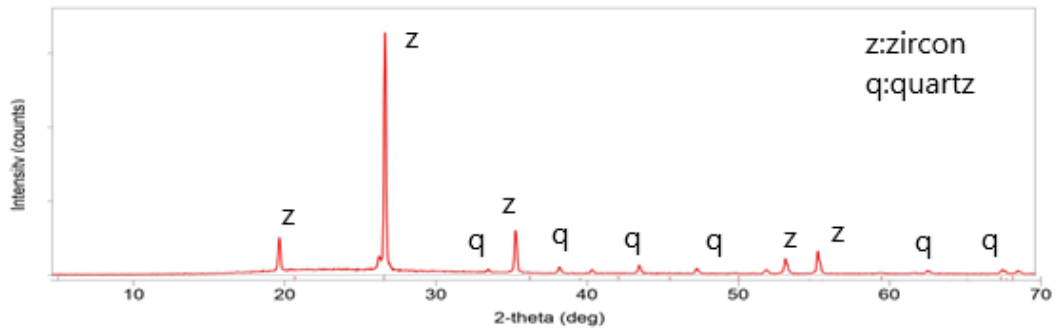
Sır bileşimlerinin (Referans, 27, 31, 32, 33, 80, 81, 82 ve 83) faz analizleri sonucunda kuvars ve zirkon fazlarının elde edildiği görülmektedir (Resim 5.8-5.13). XRD analiz sonuçlarına bakıldığında tüm sır bileşiklerinde kuvars ve zirkon piklerinin olduğu görülmektedir. Reçete 27'nin fazlarına bakıldığında ise alfa kuvars piklerinin de olması, R-27'yi diğer sır reçetelerinden ayırmaktadır.



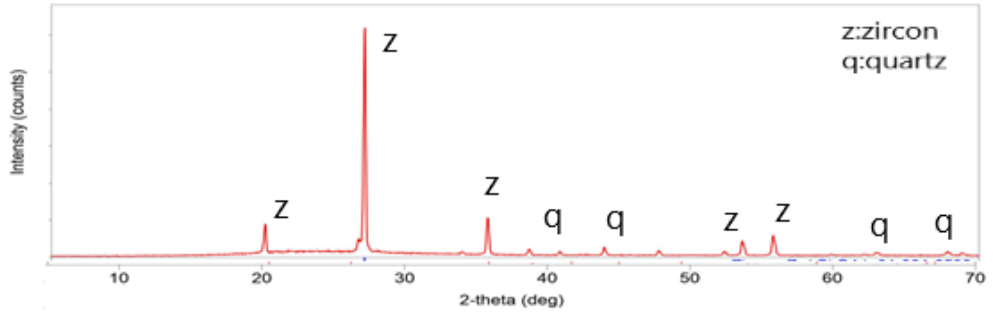
Resim 5.8. Reçete referansın XRD analizi.



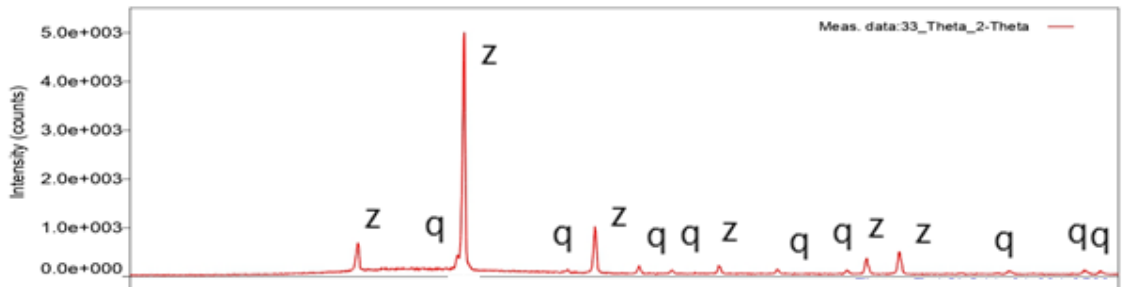
Resim 5.9. Reçete 27 XRD analizi.



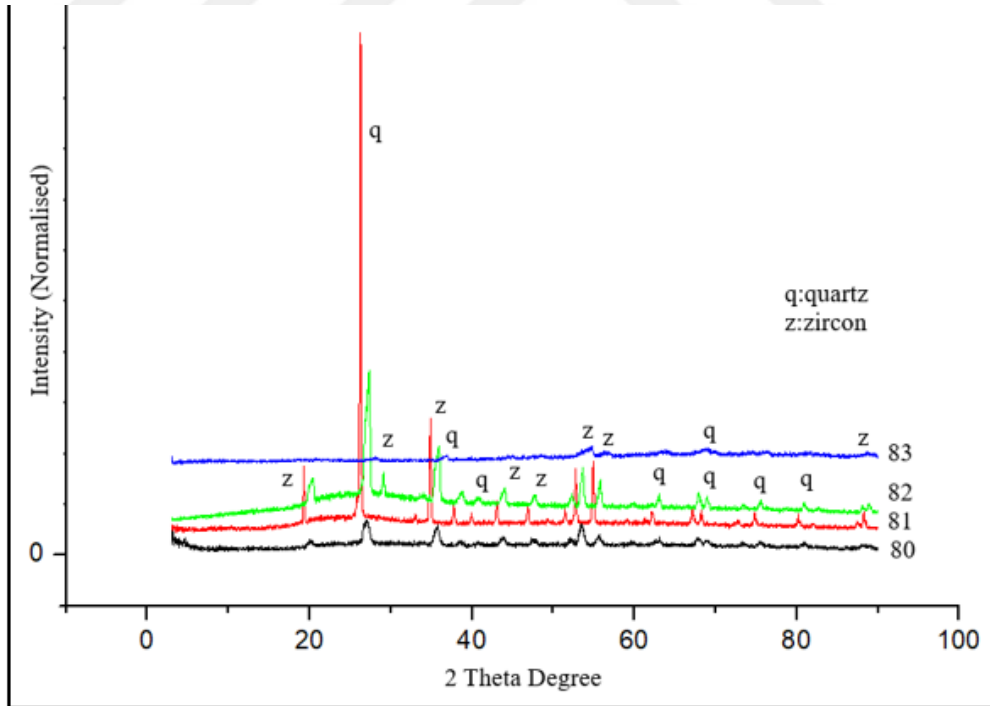
Resim 5.10. Reçete 31 XRD analizi.



Resim 5.11. Reçete 32 XRD analizi.



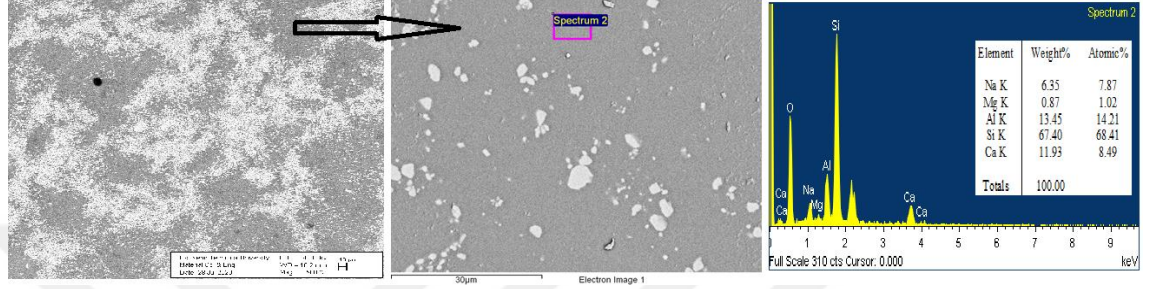
Resim 5.12. Reçete 33 XRD analizi.



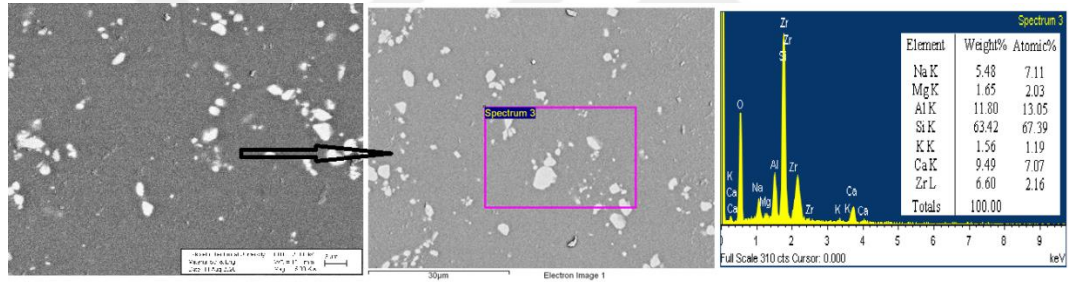
Resim 5.13. Reçete 80, 81, 82 ve 83 XRD analizi.

5.1.9.3. SEM-EDX Test Sonuçları

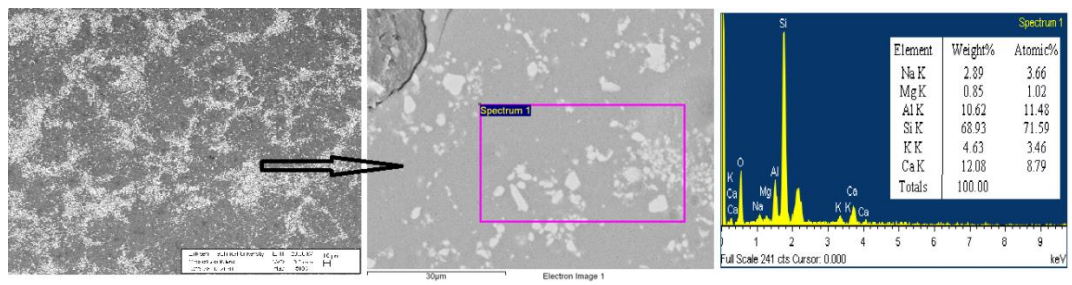
Seçilen sırlı yüzeylere uygulanan mikroyapı incelemeleri sonucunda XRD analizi ile tespit edilen zirkon fazının homojen bir dağılım sergilediği ve zirkona ait EDX analizinin de verildiği Şekil 5.14-5.31'deki görüntülerde zirkon fazı net olarak görülebilmektedir.



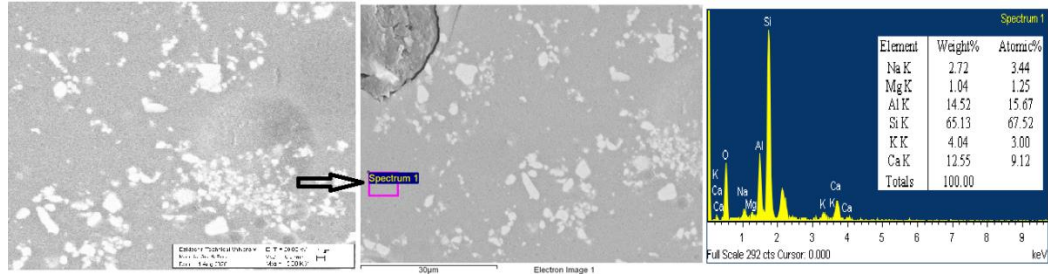
Resim 5.14. Reçete referans yüzey görüntüleri.



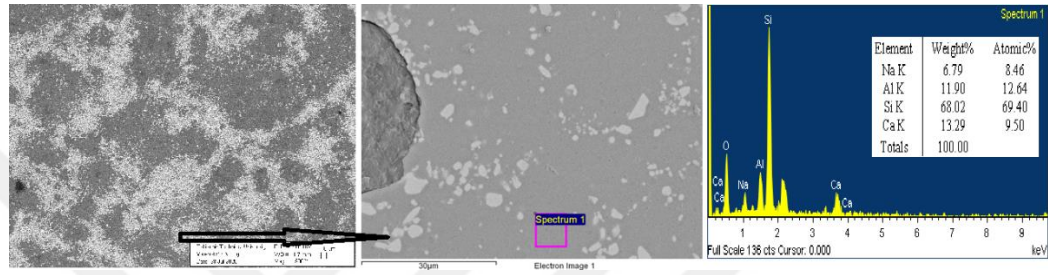
Resim 5.15. Reçete referans kesit görüntüleri.



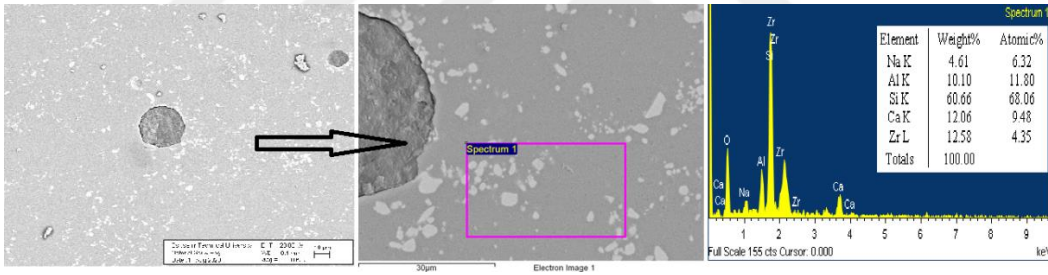
Resim 5.16. Reçete 27 yüzey görüntüleri.



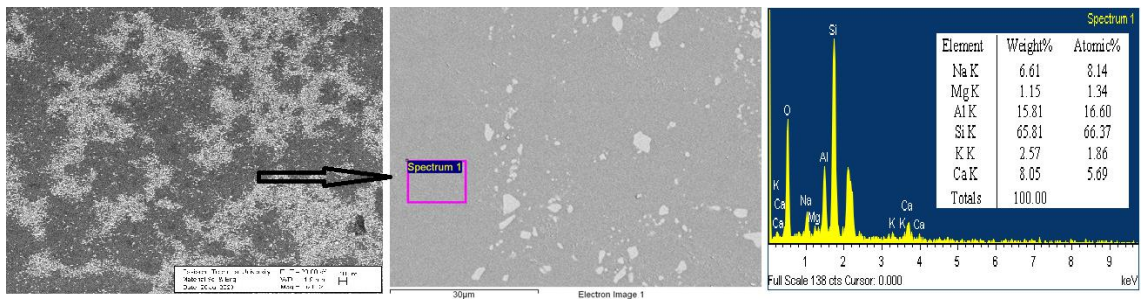
Resim 5.17. Reçete 27 kesit görüntüleri.



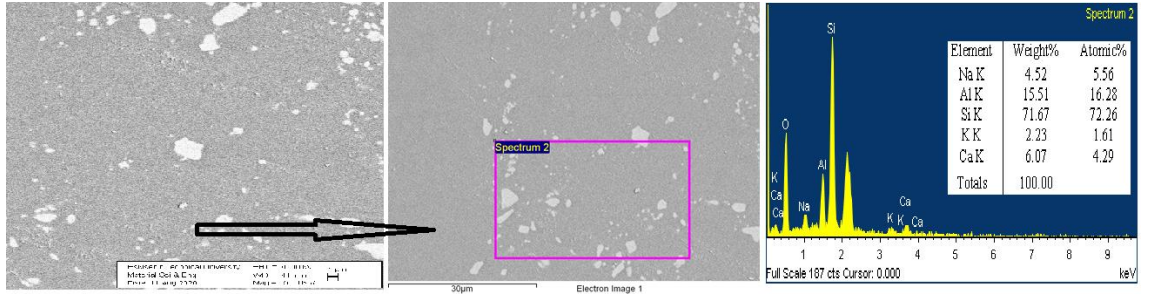
Resim 5.18. Reçete 31 yüzey görüntüleri.



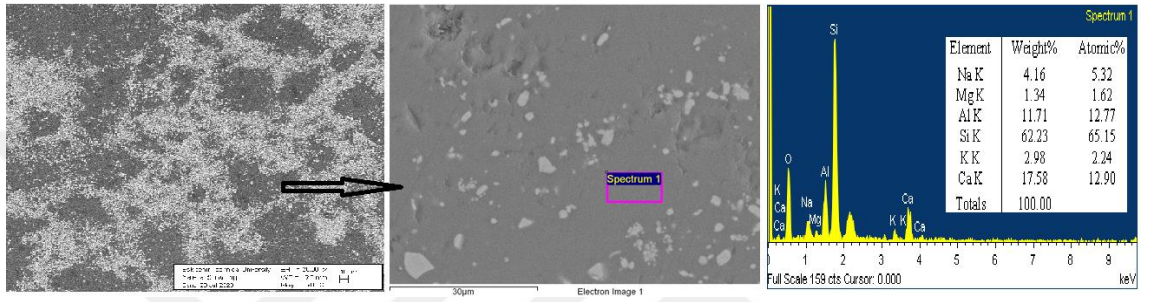
Resim 5.19. Reçete 31 kesit görüntüleri.



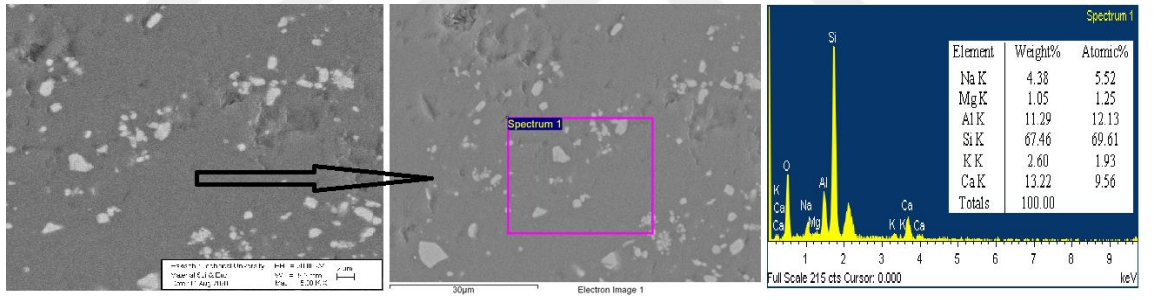
Resim 5.20. Reçete 32 yüzey görüntüleri.



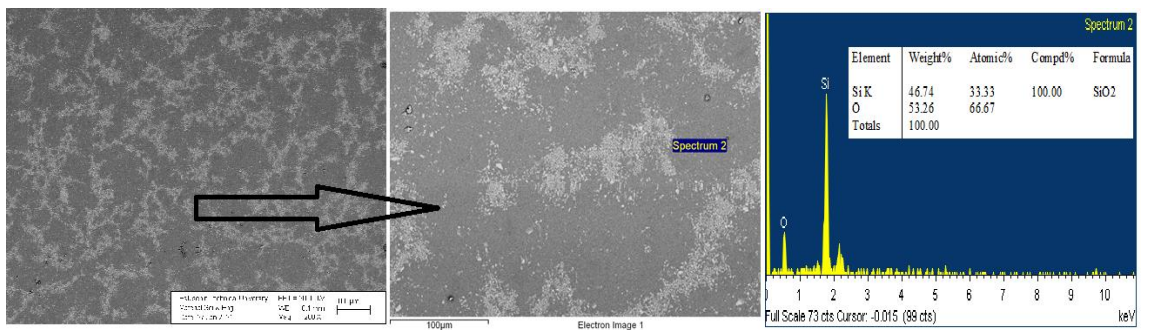
Resim 5.21. Reçete 32 kesit görüntüleri.



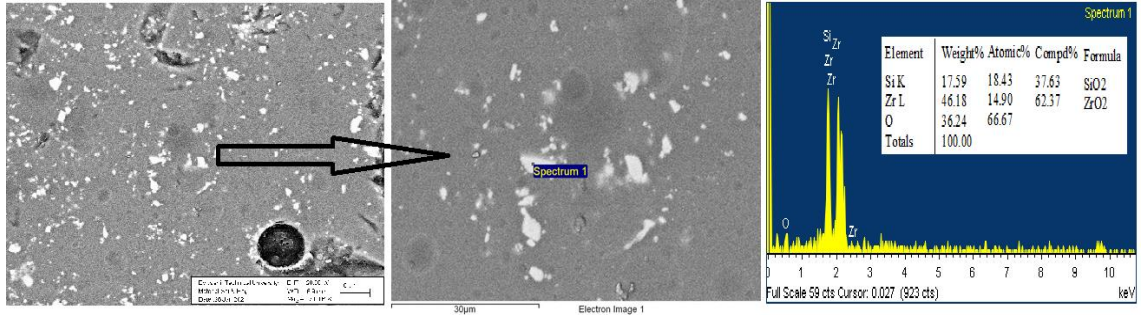
Resim 5.22. Reçete 33 yüzey görüntüleri.



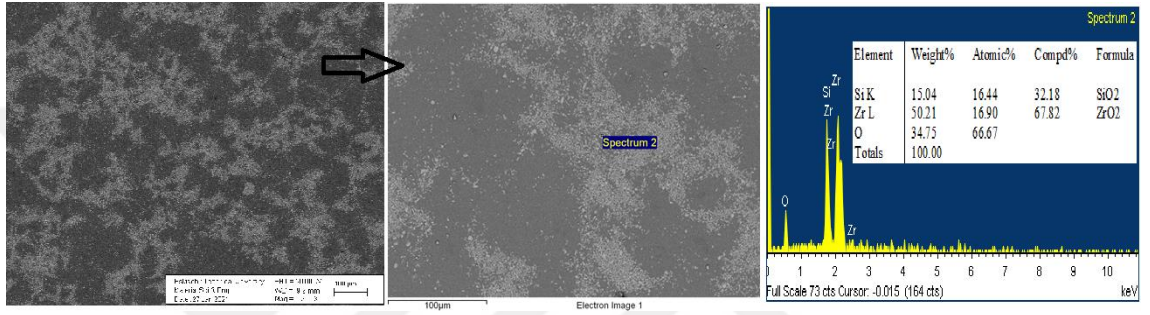
Resim 5.23. Reçete 33 kesit görüntüleri.



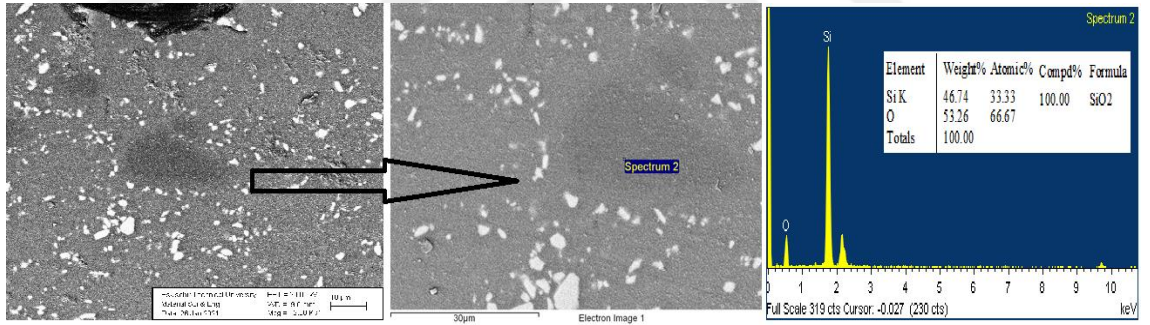
Resim 5.24. Reçete 80 yüzey görüntüleri.



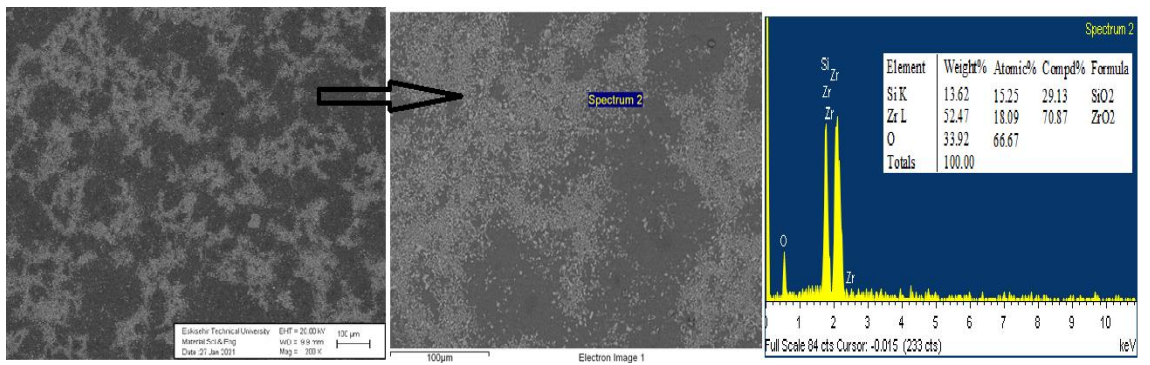
Resim 5.25. Reçete 80 kesit görüntüleri.



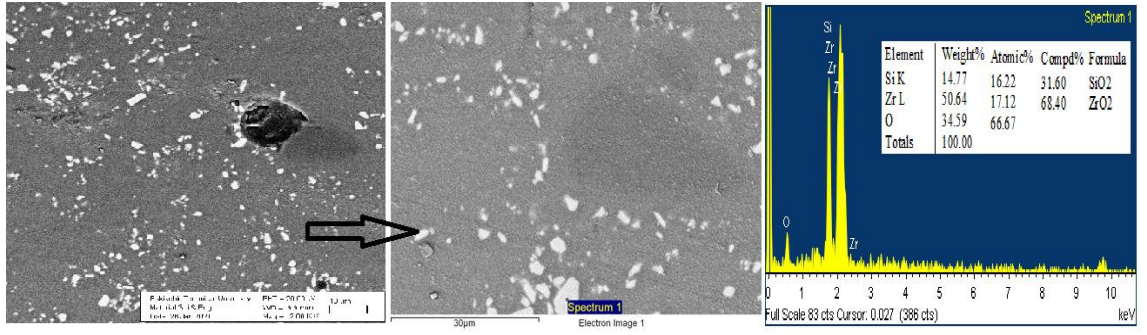
Resim 5.26. Reçete 81 yüzey görüntüleri.



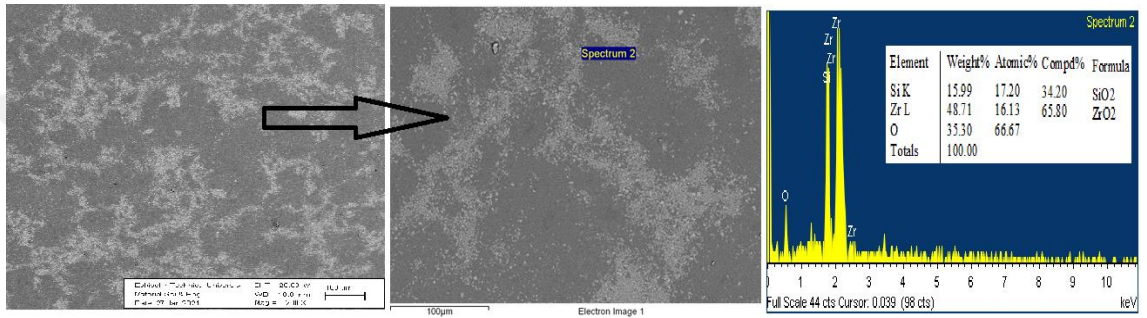
Resim 5.27. Reçete 81 kesit görüntüleri.



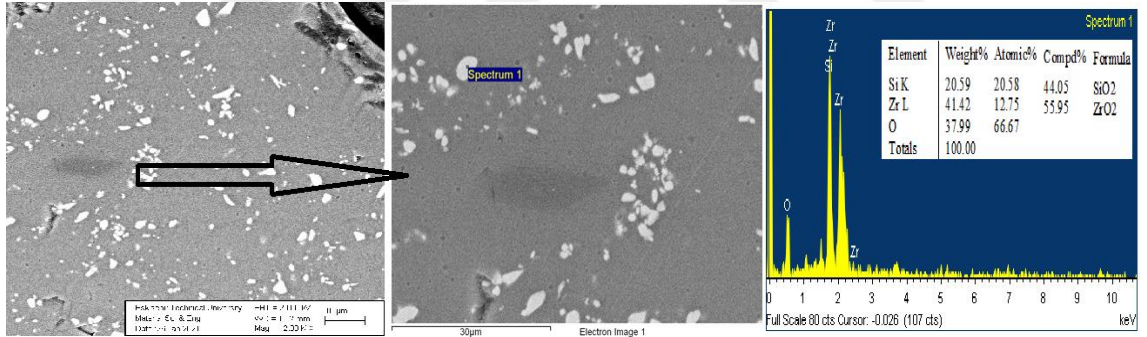
Resim 5.28. Reçete 82 yüzey görüntüleri.



Resim 5.29. Reçete 82 kesit görüntüleri.



Resim 5.30. Reçete 83 yüzey görüntüleri.



Resim 5.31. Reçete 83 kesit görüntüleri.

5.2. Toprak Alkali Kaynağı Hammaddelerin Sır Bileşiklerine Olan Etkisi

5.2.1. Toprak Alkali Kaynağı Olan Hammaddeler

Yeşilay ve arkadaşlarının çalışmasında çatlaklı sırlarda bulunan CaO yüzde oranı artışı ile sır bileşiklerinin erime sıcaklıklarının arttığı gözlenmiştir [20]. Yeşilay'ın diğer çalışmasında ise mermer atığının mat sır bileşiklerinde kullanımıyla artış gösteren kalsiyum oksit miktarının artışı gözlenmiş ve sırlı ürünlerdeki parlaklık ile sinterlenme sıcaklıklarına olan etkisi araştırılmıştır [45]. Kronberg ve Hupa'nın yapmış olduğu

çalışmada toprak alkali kaynağı olan dolomit, çinko oksit ve wollastonit hammaddelerinin ham sır bileşiklerinde sinterleme sıcaklarına olan etkisi incelenmiştir. Çinko oksit miktarı, sinterleme boyunca ve sırların erime gösterdiği sıcaklıklara kadar düşüşe sebebiyet verdiği, dolomit ve wollastonit hammaddelerin ise sinterleme başında artışa sebebiyet veren, daha sonraki sıcaklıklarda ise düşüşlere sebebiyet verdiği anlaşılmıştır [46]. Lesniak ve arkadaşları $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ içerikli sır bileşiminde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının sırlarda opaklığa ve fazları arasındaki bağlantısı incelemiştir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranının yükselmesiyle sırlı yüzeyin opaklığı azalmış, yükselen Al_2O_3 miktarıyla birlikte sırlı yüzeyin transparanlaştığı tespit edilmiştir [47]. Ham mat sır bileşiklerine yapılan dolomit ve wollastonit hammaddesi ilavesinin yapmış olduğu etkilerin incelendiği bu çalışmada, mikroyapıda görülen wollastonit kristallerinin sırlı yüzeyin dayanımına olumsuz bir etkide bulunduğu ve diyopsit kristallerinin ise sırlı yüzeyin dayanımını arttığı anlaşılmıştır [19].

Tezin bu bölümünde toprak alkali kaynağı olan hammaddelerinin vitrifiye sırlarına olan etkisi araştırılmıştır. Toprak alkali oksitlerin sır reçetelerindeki oransal değişimlerinin endüstriyel pişirim koşullarındaki etkisi referans alınan sır reçetesine göre kıyaslanmıştır.

5.2.2. Sır Reçeteleri, Kimyasal Oksit ve Seger Oranları

Belirlenen hammadde miktarının sır bileşime katılması sağlanmış ve farklı oranlarda reçeteler hazırlanmıştır. Feldspat, Kuvars, Kaolen, Zirkon, Frit, Çinko Oksit hammaddeleri sır bileşiklerine katılmış ve sabit oranda kullanılmıştır.

R:Reçete, Referans reçete R-R, hazırlanan reçeteler ise R-75/R-79 ile kodlanmıştır. Kalsit, dolomit, wollastonit ve baryum karbonat hammadde oranları referans alınan reçetede verilmiştir. 75.reçetede baryum karbonat hammaddesi çıkartılmış, kalsit hammaddesinin oranı arttırılmıştır. 76.reçetede dolomit ve wollastonit hammadde oranları arttırılmış, 77.reçetede wollastonit hammaddesi çıkartılmış ve dolomit hammadde oranı arttırılmıştır. 78.reçetede ise dolomit hammddesi çıkartılmış, wollastonit hammadde oranı arttırılmıştır. 79.reçetede kalsit hammadde oranı azaltılmış, dolomit ve wollastonit hammadde oranları arttırılmıştır.

Tablo 5.9. Reçetelerde değişen hammadde yüzde oranları.

Hammadde (%)	R-R	R-75	R-76	R-77	R-78	R-79
Kalsit	7-8	8-9	7-8	7-8	7-8	4-5
Dolomit	3-4	3-4	6-7	10-11	-	6-7
Wollastonit	6-7	6-7	3-4	-	10-11	6-7
Baryum Karbonat	0-1	-	0-1	0-1	0-1	0-1

Belirlenen hammaddelerin sır reçetelerindeki oransal değişimi Tablo 5.9.'da verilmiştir. Tablo 5.10.'da verilen reçetelerin kimyasal oksit miktarlarındaki değişim gösterilmektedir. Hazırlanan reçetelerinde ateş zaiyatı ve Si₂O içerikleri farklılık göstermektedir.

SiO₂/Al₂O₃, Na₂O/K₂O ve MgO/CaO oranları Tablo 5.11.'de Seger formülü ile hesaplanmış ve referans reçete ile kıyaslanmıştır. Toprak alkali kaynağı hammaddelerinin oransal değişimleri sonucu SiO₂/Al₂O₃ ve MgO/CaO oranlarında yapmış olduğu etki net görülmektedir.

Tablo 5.10. Sır hammaddelerin kimyasal oksit yüzdeleri.

Oksitler (%)	R-R	R-75	R-76	R-77	R-78	R-79
A.Z.	6.2	6.3	7.5	9.1	4.8	6.2
SiO₂	60.2	60.2	58.6	56.7	61.9	60.2
Al₂O₃	10.9	10.9	10.9	10.8	10.9	10.9
Na₂O	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
K₂O	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
ZrO₂	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2
CaO	9.1	9.4	8.9	8.5	9.4	8.5
ZnO	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
BaO	0.3	-	0.3	0.3	0.3	0.3
MgO	0.8	0.8	1.4	2.1	0.2	1.4

Tablo 5.11. Reçetelerin Seger oranları.

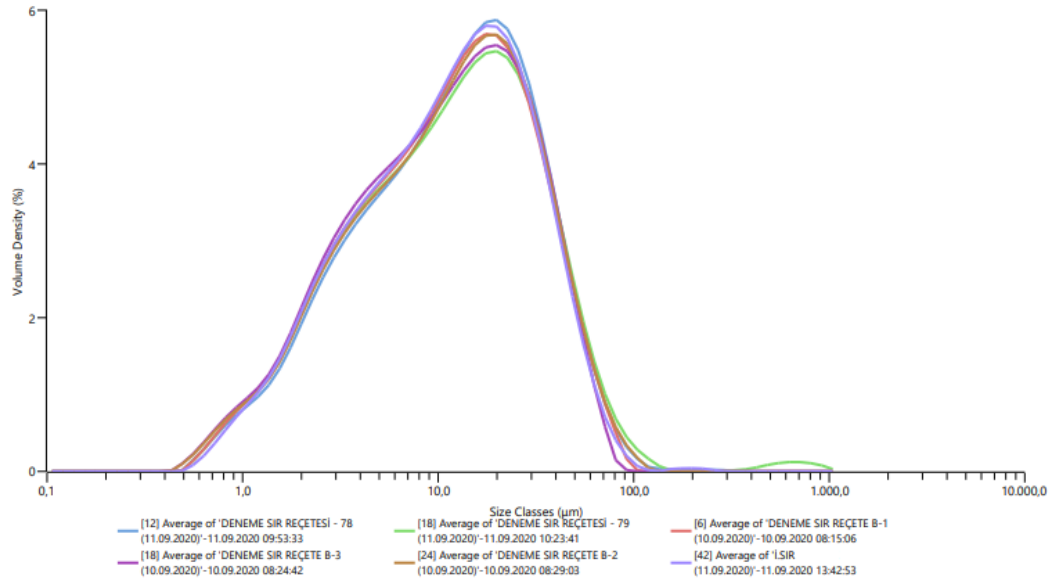
Oranlar	R-R	R-75	R-76	R-77	R-78	R-79
$\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$	4.3	4.2	4	3.7	4.6	4.2
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	9.3	9.3	9.1	8.8	9.6	9.3
$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.1
$\text{MgO}+\text{CaO}$	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
MgO/CaO	0.1	0.1	0.2	0.3	0.03	0.2

5.2.3. Sır Reçetelerin Tane Boyutu Analiz Sonuçları

Sır bileşiklerinden alınan örneklere yapılan analiz sonrası Resim 5.32.'de grafiğinde gösterilen tane boyutu dağılımı $D_v(10; 50; 90 \text{ ve } 97)$ hazırlanan reçetelerde birbirine benzer olduğu Tablo 5.12.'de görülmektedir.

Tablo 5.12. Reçetelerin tane boyutu ölçüm sonuçları (μm).

	R-R	R-75	R-76	R-77	R-78	R-79
Dv(10)	2.3	2.27	2.25	2.18	2.38	2.27
Dv(50)	12	11.5	11.8	11.2	12.3	11.9
Dv(90)	37	37.7	38.5	36.5	38.7	40.9
Dv(97)	55	55.9	57.8	51.7	58.1	65.7



Resim 5.32. Tane boyutu ölçüm grafikleri.

5.2.4. Sır Reçetelerin Fiziksel Akma Boyu Ölçümleri

Sır bileşiklerinin sabit rejime sahip endüstriyel fırında yapmış olduğu akmayı gösteren fiziksel akma boyu numuneleri Resim 5.33’de gösterilmiştir.

Tablo 5.13. Reçetelerin akma boyu ölçüm sonuçları (cm).

R-R	R-75	R-76	R-77	R-78	R-79
7.4	7.72	9.05	9.65	6.05	6.64



Resim 5.33. Fiziksel akma boyu ölçüm görseli.

Tablo 5.13.’de verilen sonuçlara göre Reçete 76 ve 77’nin göstermiş olduğu akma değerlerine göre daha fazladır. Bu reçetelerin daha fazla akma göstermesinin nedeni Tablo 5.11.’deki MgO/CaO oranının fazla olmasıdır. Magnezyum oksit miktarı, kalsiyum oksit miktarına göre eriyik viskozitesini düşürmekte etkilidir. Toprak alkali oksit miktarının artması sonucu camsı faz artar ve magnezyum oksit oranının artışıyla birlikte viskozitenin azalması görüleceğinden yoğunlaşma üzerinde etkisi gözlemlenecektir [48].

5.2.5. Sır Reçetelerin Harkort Test Sonuçları

Sırlı seramik ürünlerin endüstriyel fırında sabit rejimde pişirimi sonrası harkort testleri Tablo 5.14.’de yapılmıştır.

Tablo 5.14. Reçetelerin harkort test sonuçları.

R-R	R-75	R-76	R-77	R-78	R-79
Harkort Yok	Yok	Yok	Var	Var	Yok

Harkort testi sonrası, sırlı yüzeylerde referans ve R-75, R-76 ve R-79'da çatlaklar gözlenmemiştir. 77.reçetede Tablo 5.10.'de verilen Al_2O_3 içeriğinin diğer reçetelere göre düşük olması sonucu sırlı yüzeyin direncinin azalmasına ve çatlamasına neden olduğu düşünülmektedir [49].

5.2.6. Sırlı Reçetelerin Renk Ölçümleri

Resim 5.34.'de sırlı ürünlerin $L^*a^*b^*$ renk ölçümleri yapılmıştır.



Resim 5.34. Renk ölçüm cihazı.

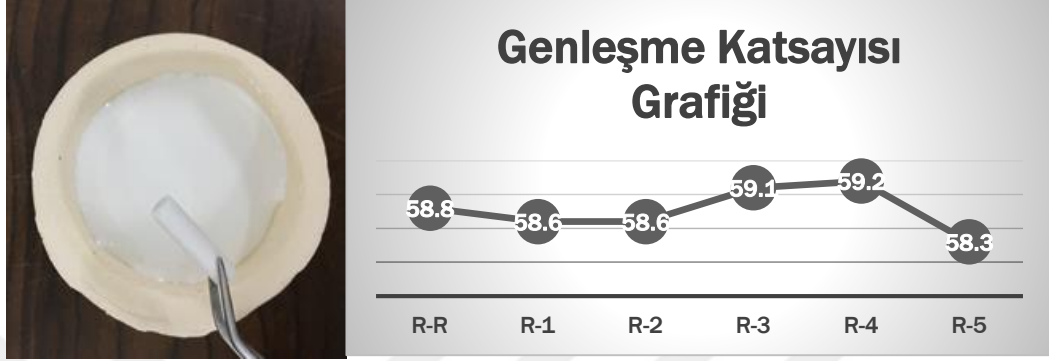
Tablo 5.15. Reçetelerin renk ölçüm değerleri.

	R-R	R-75	R-76	R-77	R-78	R-79
L*	+91,8	+93,6	+93,6	+93,7	+93,2	+93,5
a*	-0,4	-0,7	-0,5	-0,6	-0,4	-0,5
b*	+2,8	+2,4	+2,5	+2,4	+2,4	+2,5
ΔE	+0	+0,1	+0	+0	+0,1	+0,1

Sırlı ürünlerin renk ölçümleri Tablo 5.15.'de verilmiştir. İncelenen sırlı ürünlerin renk ölçümlerine bakıldığında referans değerlerine yakın olduğu anlaşılmıştır. L^* parlaklık değerlerinin daha fazla olduğu Reçete 76, 77 ve 79'da Tablo 5.11.'deki MgO/CaO oranına göre artış gösteren magnezyum oksit miktarının ergime üzerindeki etkisi sonucu daha parlak bir yüzeye sebebiyet verdiği düşünülmektedir [46].

5.2.7. Sır Reçetelerin Genleşme Test Sonuçları

Referans reçeteye birlikte diğer reçetelerinde termal genleşme katsayıları belirlenmiştir.



(a)

(b)

Resim 5.35. (a) Genleşme ölçüm yapılacak olan sır numunesi. (b) Termal genleşme katsayısı grafiği.

Tablo 5.16. Sır reçetelerin (E^{-6}/K) $400^{\circ}C$ 'deki termal genleşme katsayıları.

R-R	R-75	R-76	R-77	R-78	R-79
58.8	58.6	58.6	59.1	59.2	58.3

Resim 5.35.'deki gibi kesilen numunelere yapılan testler sonucu 77 ve 78.reçetelerin Tablo 5.16.'daki termal genleşme katsayı değerlerinin yüksek olduğu görülmüştür. 77.reçetede Tablo 5.10.'da verilen magnezyum oksit oranının yüksek olması ve 78.reçetede Tablo 5.11.'deki SiO_2/Al_2O_3 ve CaO oranlarının diğer reçetelere göre daha yüksek görülmesiyle genleşme katsayılarının artmasına sebebiyet vermiştir [19].

5.2.8. Kimyasal Lekelere Direnç Testi

Pişirim sonrası ortaya çıkan sırlı ürünlerin yüzeylerine çeşitli kimyasallar damlatılmıştır. Resim 5.36.'de damlacık halinde uygulanan kimyasallar belirli bir saate kadar kurumaya bırakılmıştır. Yüzeye uygulanan kimyasalların su ve el ile temizlenmesiyle Resim 5.36.'de gözle kontrolleri yapılmış ve Tablo 5.17.'deki kimyasal çözeltilerin oluşturduğu herhangi bir lekeye rastlanmamıştır.



(a)

(b)



(c)

Resim 5.36. (a) Kimyasal kirleticilerin damlatılması (b) Kimyasal kirleticilerin sırlı yüzeyinde kuruması (c) Kimyasal kirleticilerin suyla temizlenmesi.

Tablo 5.17. Sırlı yüzeylerin kimyasal kirleticilere karşı dayanım test sonuçları (Leke yok : - Leke var: +).

Çözeltiler / Reçeteler	R-R	R-75	R-76	R-77	R-78	R-79
KMnO₄ Çözeltisi (10 g/L)	-	-	-	-	-	-
AgNO₃ Çözeltisi (10 g/L)	-	-	-	-	-	-
Metilen Mavisi (5 g/L)	-	-	-	-	-	-
Jodine Tentür (13 g/L)	-	-	-	-	-	-
Mavi Mürekkep	-	-	-	-	-	-

5.3. Mikronize Pomza Hammaddesinin Sır Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi Çalışmaları

5.3.1. Mikronize Pomza Ve Vitrikiye Sırlarında Kullanımı

Volkanik faaliyetler sonucu yer kabuğunda oluşan ve maddi değeri olan hammaddeler arasında pomza önemli bir yere sahiptir. Pomza, yüksek sıcaklıkta olan magmanın barındığı gazların aniden bünyeyi terk etmesi ve soğumasıyla yapısında çok sayıda gözenek barındıran camsı bir maden olarak tanımlanabilmektedir. Dünyada, pomza hammaddesinin bulunduğu maden yatakları ABD, Türkiye ve İtalya olarak sıralanabilir. Dünya genelinde %15-16 civarı pomza yatağını barındıran ülkemiz yaklaşık 3 milyar ton civarında rezerve sahiptir [50].

Pomzanın kimyasal içeriği ve fiziksel özellikleri göz önüne alındığında, farklı kullanım alanları araştırılmakta ve bu alanlar giderek genişletilmektedir [51]. Türkiye bulundurduğu rezervler ve artan talepler neticesinde pomza ihracatında önemli bir noktadır. Kolay üretilebilir ve düşük maliyetiyle çeşitli kullanım alanına sahip olan pomza, gözenekli ve hafif yapısı sayesinde inşaat-yapı alanında daha fazla talep görmektedir. Sektörel kullanım alanları genişledikçe pomza cevherlerinin hazırlama yöntemleri de önem kazanmaktadır. Yapısı ve kimyasal içeriğine bakıldığında, istenilen tane boyutu ve hammadde kalitesi için uygun şartlarda elenmeli ve öğütülmelidir [52]. Pomza hammaddesinin sertlik değeri 5-6, özgül ağırlık değeri ise 1-2 gr/cm³'dür. Yüksek oranda SiO₂ içeriği ile aşındırıcı bir maden olan pomza, Al₂O₃ içeriği ile de ateşe ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklıdır. Bağlantısız gözenekli yapısı ile ısı ve ses yalıtımında yüksek performans sergilemektedir. Pomza, ayrıca tekstil, kimya, kompozit malzeme ve tarım sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [53] [54].

Literatürde pomzanın seramik sektöründe kullanımını ele alan çalışmalar sınırlıdır. Bu çalışmalardan birinde, duvar karosu bünyesinde pegmatit yerine pomza kullanımı faktöriyel deney tasarımı ile incelenmiştir. Pomzanın öğütme süresi ve miktarı arttıkça mikro yapıdaki anortit ve camsı faz miktarı artmış, porozite düşmüştür. Pomza kullanımı ile fırın sıcaklıklarında düşüş sağlanabileceği tespit edilmiştir [55]. Töre ve Civan stoneware ve duvar karosu sır kompozisyonunda feldispat yerine ergitici bileşen

olarak pomzanın kullanımını araştırmışlardır. Sertlik, pişme rengi, dilatometre, XRD ve mikro yapı incelemesi yapılan sırlarda pomzanın sır bileşeni olarak kullanılabilceği tespit edilmiştir [56]. Poyraz ve etc. Transparant kiremit sır bileşiminde Na-feldispat yerine alternatif bir ergitici olarak pomzanın kullanılabilirliğini araştırmışlardır. İstatistiksel karışım tasarımı kullanılarak hazırlanan kompozisyonlarda renk, parlaklık, sertlik ve sır ergime davranışı ağısından pomzanın Na-feldispat yerine kullanılabilceği belirlenmiştir [57]. Lardizabal-G ve ark. cam ve pomza-kalsit atık malzemelerini kullanarak dūřuk maliyetli cam-seramik kōpükleri sentezlemiştir. Soęuk presleme ile şekillendirilen peletler üzerinde farklı sıcaklık-zaman koşullarında sinterlenme sonrası optimum koşullar 800°C/ 20 dakika olarak belirlenmiştir. Cam ve pomza-kalsit kalıntıları iğeren karışım ile kōpük malzeme üretilebileceği tespit edilmiştir [58].

Literatürde pomzanın seramik sağlık gereci sırlarında kullanımına ilişkin ęalıřma araştırmalarımıza göre bulunmamaktadır. Bu ęalıřmada pomza hammaddesinin vitrifiye sırlarında alternatif bir hammadde olarak kullanımı araştırılmıştır. Seger hesabı yapılan sır reçetelerine mikronize pomza hammaddesi ęeřitli oranlarda eklenerek, standart endüstriyel üretim aşamaları uygulanmıştır. Sır reçetelerinde kullanılan mikronize pomzanın pişme öncesi ve sonrası görüntüsü Resim 5.37.'dadır.



(a)

(b)

Resim 5.37. (a) toz halindeki mikronize pomza görseli. (b) Pişmiş mikronize pomza görseli.

5.3.2. Pomzalı Sır Reçeteleri, Kimyasal Oksitleri ve Seger Oranları

Sır reçetesinde kullanılan mikronize pomza hammaddesinin ve diğer sır hammaddelerinin kimyasal analiz oranları Tablo 4.1.'de ve oluşturulan reçeteler Tablo 5.20.'de sunulmuştur. Değişen hammadde miktarları oranları verilmiş olup, reçetelerde zirkon, frit, çinko oksit, kalsit, dolomit, wollastonit, baryum karbonat hammadde miktarları sabit tutulmuştur. Numuneler, Referans Reçete R-R ve diğer reçeteler 3-4, 61-71 numaraları ile verilmiştir. Hazırlanan üçüncü ve dördüncü reçetelerin CaO, MgO ve K₂O miktarlarının ve Na₂O/K₂O, MgO/CaO oranlarının farklı değerler göstermesinden dolayı bu çalışmada değerlendirilmemiştir.

Referans reçetede bulunan feldspat – kaolen 1 – kaolen 2 ve kuvars hammaddeleri ile pomzanın yer değiştirmesi ile oluşturulan reçeteler bulunmaktadır. Hazırlanan sır kompozisyonlarının kimyasal analiz oranları aralıkları ise Tablo 5.18.'da, reçetelerin Seger hesaplamaları Tablo 5.19.'de verilmiştir.

Tablo 5.18. Pomzalı reçete kimyasal oksit yüzde oranları.

	A.Z.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	ZrO ₂
İşletme	6,29	60,22	10,92	0,35	9,17	0,86	3,93	0,65	0,99	6,28
3	7,50	59,35	10,50	0,00	8,11	1,10	3,18	2,23	0,02	7,55
4	7,93	57,40	10,40	0,00	8,20	1,09	3,37	1,94	2,98	6,29
61	5,97	61,24	9,93	0,35	9,19	0,85	4,09	0,73	0,99	6,28
62	6,13	60,73	10,42	0,35	9,18	0,86	4,01	0,69	0,99	6,28
63	5,91	61,24	9,94	0,35	9,19	0,86	4,09	0,79	0,99	6,28
64	6,10	60,72	10,43	0,35	9,18	0,86	4,01	0,72	0,99	6,28
65	6,37	59,66	11,16	0,35	9,18	0,86	4,02	0,73	0,99	6,28
66	6,44	59,18	11,37	0,35	9,19	0,86	4,09	0,81	0,99	6,28
67	6,37	60,31	10,75	0,35	9,17	0,86	3,80	0,74	0,99	6,28
68	6,45	60,40	10,58	0,35	9,17	0,86	3,66	0,83	0,99	6,28
69	5,60	62,26	8,95	0,35	9,20	0,86	4,25	0,87	0,99	6,28
70	5,76	61,75	9,44	0,35	9,19	0,86	4,17	0,83	0,99	6,28
71	5,79	61,75	9,44	0,35	9,20	0,86	4,17	0,80	0,99	6,28

Tablo 5.19. Pomzalı reçetelerin Seger oranları.

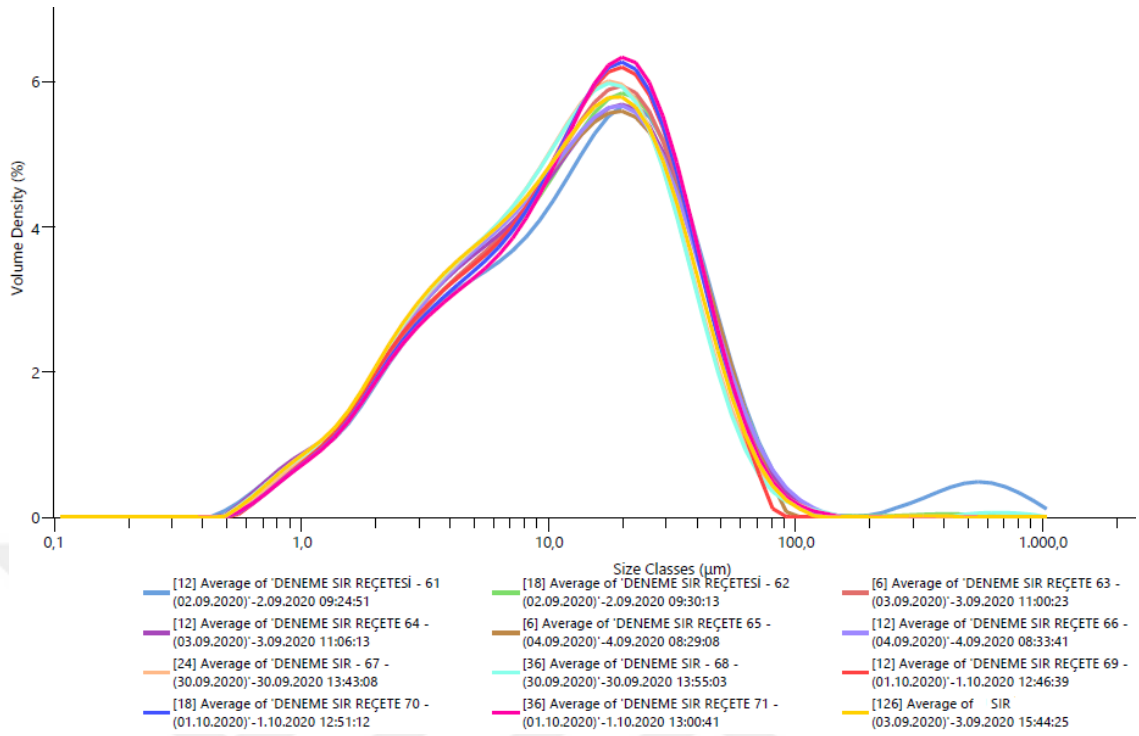
	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	SiO ₂ + Al ₂ O ₃	Na ₂ O / K ₂ O	Na ₂ O + K ₂ O	MgO + CaO	MgO / CaO
İşletme	9,379	4,313	9,205	0,273	0,719	0,131
3	9,604	4,365	2,160	0,300	0,689	0,190
4	9,383	4,212	2,630	0,299	0,691	0,185
61	10,485	4,274	8,503	0,282	0,709	0,130
62	9,904	4,293	8,834	0,277	0,714	0,131
63	10,477	4,263	7,857	0,283	0,707	0,131
64	9,895	4,288	8,473	0,278	0,713	0,131
65	9,086	4,234	8,290	0,279	0,712	0,131
66	8,846	4,169	7,665	0,283	0,705	0,131
67	9,539	4,323	7,818	0,269	0,721	0,132
68	9,704	4,334	6,731	0,265	0,723	0,132
69	11,826	4,225	7,396	0,292	0,697	0,130
70	11,115	4,244	7,616	0,288	0,702	0,131
71	11,119	4,249	7,902	0,287	0,703	0,130

Tablo 5.20. Pomzalı reçete hammadde oranları.

Hammadde (%)	R-R	R-61	R-62	R-63	R-64	R-65	R-66	R-67	R-68	R-69	R-70	R-71
Pomza		3-4	1-2	3-4	1-2	2-3	4-5	2-3	4-5	7-8	5-6	5-6
Feldspat	35-36	35-36	35-36	35-36	35-36	35-36	35-36	34-35	31-32	35-36	35-36	35-36
Kaolen 1	4-5	4-5	4-5		2-3	4-5	4-5	4-5	4-5			1-2
Kaolen 2	4-5		1-2	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5		1-2	
Kuvars	21-22	21-22	21-22	21-22	21-22	19-20	17-18	21-22	21-22	21-22	21-22	21-22

5.3.3. Tane Boyutu Analiz Sonuçları

Endüstriyel standartlara uygun viskozite ve litre ağırlığına getirilen sır kompozisyonları Resim 5.38’de benzer tane boyut dağılımı sergilemiştir. Tane boyutu değerlerinin Dv(10; 50; 90 ve 97) tüm sır bileşimlerinde birbirine benzer olduğu Tablo 5.21.’de görülmektedir.



Resim 5.38. Reçetelerin tane boyutu ölçüm grafikleri.

Tablo 5.21. Reçetelerin tane boyutu ölçüm sonuçları.

	R-R	R-61	R-62	R-63	R-64	R-65	R-66	R-67	R-68	R-69	R-70	R-71
Dv(10)	2.31	2.40	2.39	2.40	2.29	2.33	2.39	2.34	2.31	2.42	2.48	2.50
Dv(50)	11.70	13.8	12.7	12.5	12.1	11.9	12.1	11.6	11.5	12.5	13.0	13.3
Dv(90)	37.20	47.3	40.4	39.0	39.4	39.0	39.7	35.8	35.6	36.9	38.1	38.8
Dv(97)	54.6	303	61.4	57.8	58.8	56.4	60.3	54.2	54.2	51.7	56	56.9

5.3.4. Fiziksel Akma Boyu Ölçümleri

Sır bileşiklerinin Resim 5.39.'deki 45°C'lik fiziksel akma boyu numunesinin delikli kısmını dolduracak şekilde eşit ağırlıklarda alınıp yerleştirilmesi ve endüstriyel pişirim koşulları altında sabit fırın rejimi ile pişirilmesi sonucu elde edilen fırın çıkışı akma boyu uzunlukları Tablo 5.22.'de verilmiştir. Genel olarak incelenen sırların akma boyları standartlara uygun ve birbirine benzer davranış sergilemiştir. En uzun akma boyuna sahip olan reçeteler sırasıyla R66 - R70 –R62 - R61 reçeteleridir. Bu reçetelerden R70 - R62 - R61'de kaolen yerine pomza değişimi, R66 reçetesinde ise kuvars yerine pomza değişimi yapılmıştır. R66 reçetesi dışında diğer üç reçetede SiO₂ miktarı yüksek, Al₂O₃ miktarı düşüktür. Beş reçetenin de Na₂O oranı K₂O oranından

düşüktür. Literatürde camısı fazdaki Al³⁺ ve Si⁴⁺ iyonlarının yer değişimi ile oluşan yük dengesizliği alkali yâda toprak alkaliler ile dengelenmektedir. Al₂O₃ miktarının azalmasıyla aę düzenleyici iyonların etkisi artacaktır. Bu sayede yumuşama sıcaklıkları ve viskozite düşecektir [59] [60].



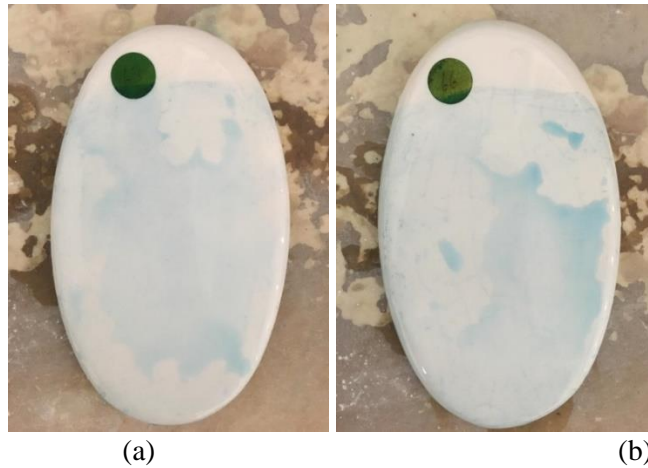
Resim 5.39. Fiziksel akma boyu ölçüm numuneleri.

Tablo 5.22. Reçetelerin fiziksel akma boyu ölçüm sonuçları (cm).

R-R	R-61	R-62	R-63	R-64	R-65	R-66	R-67	R-68	R-69	R-70	R-71
8,55	9,10	9,15	9,00	8,90	8,85	9,40	8,00	8,10	8,90	9,25	8,80

5.3.5. Harkort Test Sonuçları

Endüstriyel pişirim sonrası ortaya çıkan sırlı seramik ürünlere harkort testi yapılmıştır.



Resim 5.40. (a) Harkort görülmeyen sırlı yüzey (b) Harkort görülen sırlı yüzey.

Resim 5.40.'daki sırlı ürünlere yapılan harkort testi sonucu, su ile temizlenen yüzeylerde oluşabilecek çatlaklar gözlenmiştir. Sonuçlara göre R-R ve R-61, R-63, R-65, R-67 ve R-68 ürünlerinde herhangi bir çatlak gözlenmemiş ve olumlu sonuçlar alınmıştır.

5.3.6. L*a*b* Renk Ölçümü Sonuçları

Numuneler endüstriyel tünel fırında aynı sıcaklık ve rejim altında pişirilerek, fırın çıkışı akma boyu uzunlukları ölçülmüştür. Sırlı seramik ürünlerin Renk Ölçüm Cihazı (TCD-100) ile Resim 5.41.'de gösterildiği gibi renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



(a) (b) (c) (d)

Resim 5.41. (a) Reçete 3 (b) Reçete 4 (c) Reçete 61 (d) Reçete 62 renk ölçümleri.

Tablo 5.23. Sırlı yüzeylerin renk ölçüm sonuçları.

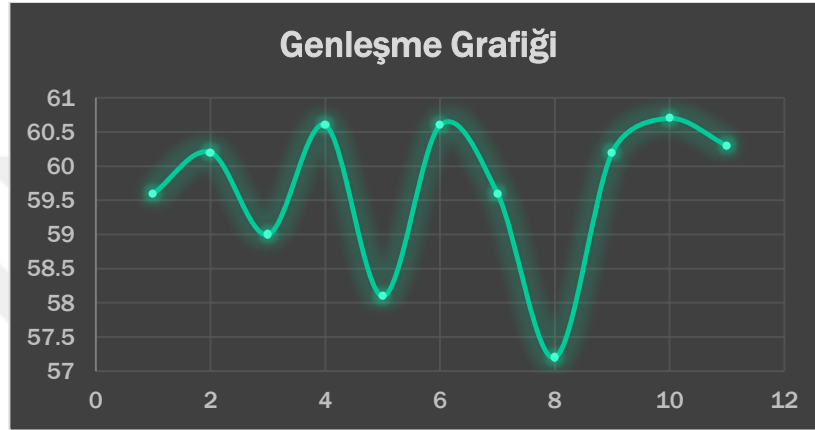
	R-R	R-61	R-62	R-63	R-64	R-65	R-66	R-67	R-68	R-69	R-70	R-71
L*	+91,8	+93,2	+92,3	+92,8	+92,3	+92,8	+92,3	+92,0	+93,2	+93,0	+92,9	+93,1
a*	-0,4	-1,6	-1,8	-1,5	-1,7	-1,7	-1,8	-1,8	-1,8	-1,7	-1,9	-2,0
b*	+2,8	+2,0	+2,5	+2,2	+2,5	+2,3	+2,7	+2,6	+2,2	+2,3	+2,0	+1,9
ΔE	+0	+0,2	+0,1	+0,2	+0,0	+0,1	+0,1	+0,0	+0,1	+0,2	+0,1	+0,2

Tablo 5.23.'de renk ölçümleri yapılan sırlı numunelerin b* ve ΔE renk değerleri standartlar içerisinde ve birbirine yakın çıktığı görülmektedir. Pomzanın sırlı numunelerin L* parlaklık değerlerini arttırdığı görülmektedir. Pomza içeren sırlarda alkali miktarı artışı ile sır içindeki zirkon miktarı ve dağılımı homojenliğinin etkisi

nedeniyle L* parametresinin arttığı düşünülmektedir. Sırın beyazlık derecesini zirkon kristalleri boyutu, dağılımı ve miktarı etkilemektedir [42] [61] [62].

5.3.7. Termal Genleşme Katsayısı Tespit Sonuçları

Resim 5.42.'deki referans numunenin ve pomza içeren yeni sır kompozisyonlarının (E^{-6}/K) $400^{\circ}C$ 'de termal genleşme katsayısı ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sonuçları Tablo 5.24.'de sunulmuştur.



Resim 5.42. Reçetelerin termal genleşme katsayısı.

Tablo 5.24. Reçetelerin $400^{\circ}C$ 'deki termal genleşme katsayısı (E^{-6}/K).

R-R	R-61	R-62	R-63	R-64	R-65	R-66	R-67	R-68	R-69	R-70	R-71
58,8	59,6	60,2	59,0	60,6	58,1	60,6	59,6	57,2	60,2	60,7	60,3

Sırların termal genleşme katsayılarının da benzer olduğu görülmektedir. Sır numunelerine yapılan testler sonunda R-62, R-64, R-66, R-69, R-70, R-71 numaralı reçetelerin genleşme katsayıları yüksektir. R-62, R-64 ve R-66 numaralı sır reçetelerinin Tablo 5.20.'de verilen SiO_2 miktarının ve R-69, R-70 ve R-71 numaralı sır reçetelerinin SiO_2/Al_2O_3 ve Tablo 5.19.'da verilen alkali oksitlerinde (Na_2O , K_2O) miktarının diğer sır reçetelerine göre daha yüksek olması nedeniyle genleşme katsayısının yüksek çıktığı görülmüştür. Bunun nedeni mikronize pomza ilavesiyle artan Na_2O , K_2O gibi ergitici alkalilerin artmasıyla açıklanabilir. Bu oksitler camsı faz viskozitesini düşürür, sır akıcılığını artırır [63] [64]. Bu nedenle, Resim 5.42. ve Tablo 5.24.'de verilen R64-R66-R69-R70-R71 sır bileşimlerinin genleşme katsayıları diğer sırlardan biraz yüksektir.

5.3.8. Kimyasal Kirleticilere Karşı Direnç Testi

Sırlı seramik ürünlerin kimyasal lekelerle karşı dayanımlarını ölçmek için nokta leke dirençleri analiz edilmiştir. Kimyasal kirletici olarak; potasyum permanganat çözeltisi, gümüş nitrat çözeltisi, metilen mavisi çözeltisi, tentür ve mavi mürekkep Resim 5.43.'de olduğu gibi damlacık halinde sırlı ürünlerin üzerine uygulanmıştır.

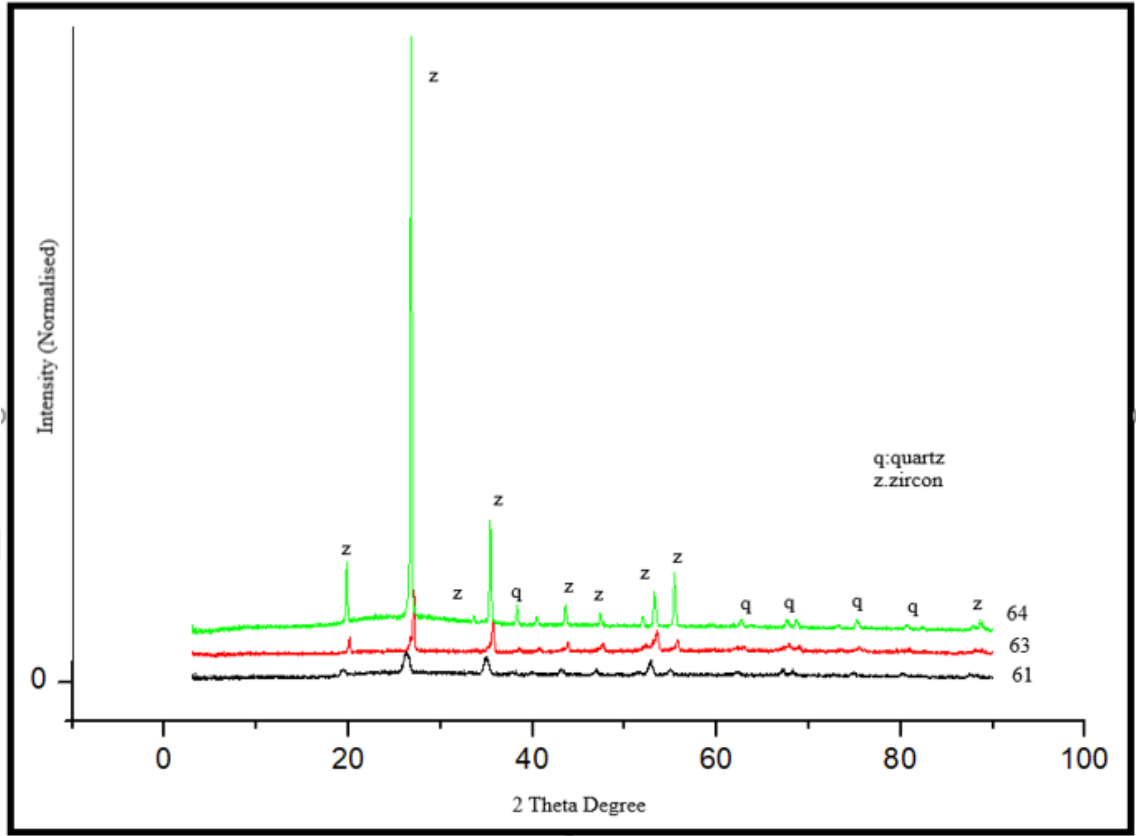


(a)

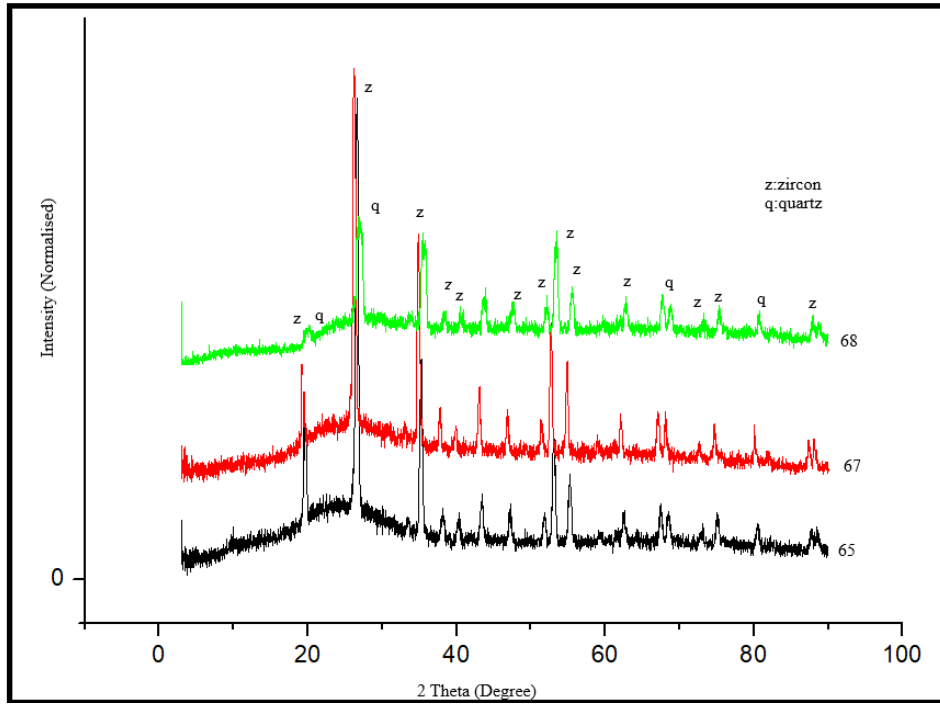
(b)

(c)

Resim 5.43. (a) Damlatılan kimyasal kirleticiler. (b) Kurutulmuş kimyasal kirleticiler. (c) Yüzeyi temizlenen sırlı ürünler.



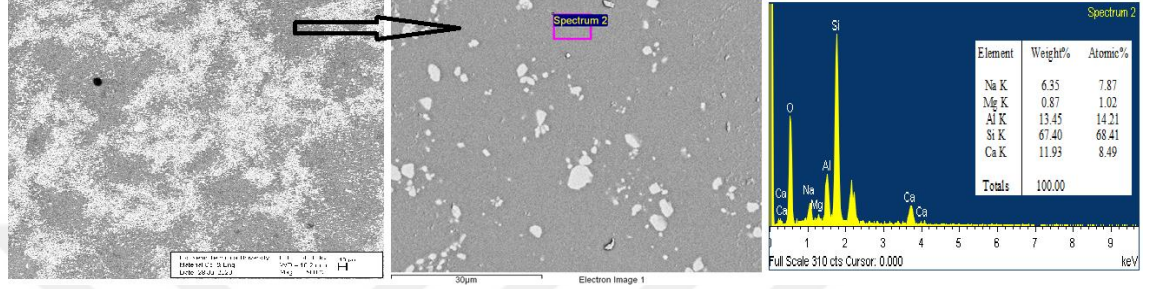
Resim 5.45. Reçete 61-63-64 XRD analiz sonuçları.



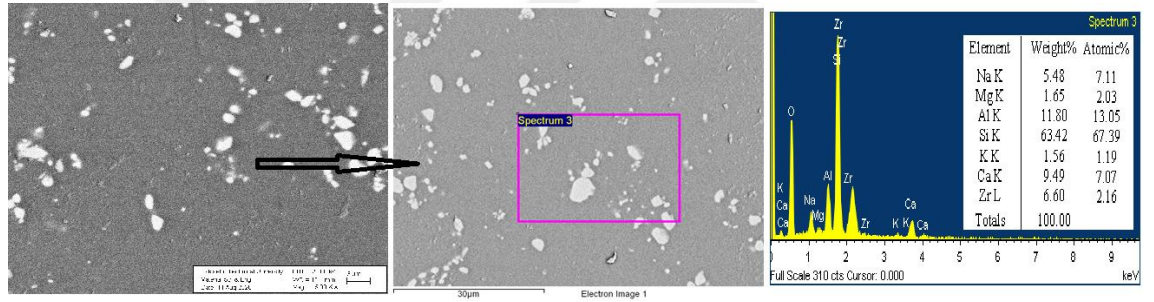
Resim 5.46. Reçete 65-67-68 XRD analiz sonuçları.

5.3.10 SEM_EDX Analizi

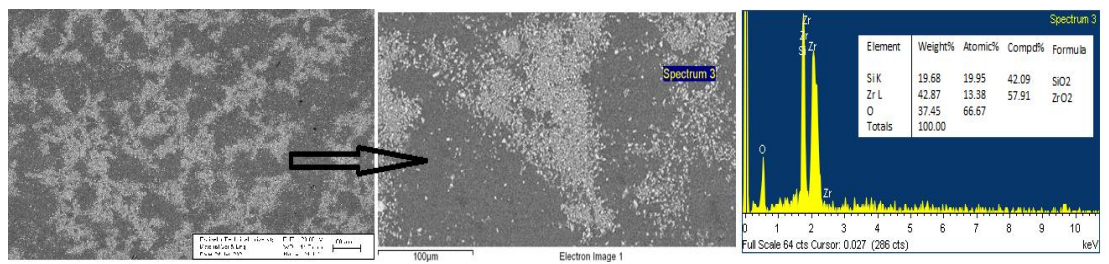
R-R, R-61, R-63, R-65, R-67 ve R-68 sırlarının SEM mikrografları Resim 5.47.-5.60.'da sunulmuştur. Resim 5.47.-5.60.'daki SEM / EDX analizleri, beyaz partiküllerin zirkona dönüştüğünü doğrulayarak, zirkon kristalleşmesini gösteren XRD desenleriyle uyumludur.



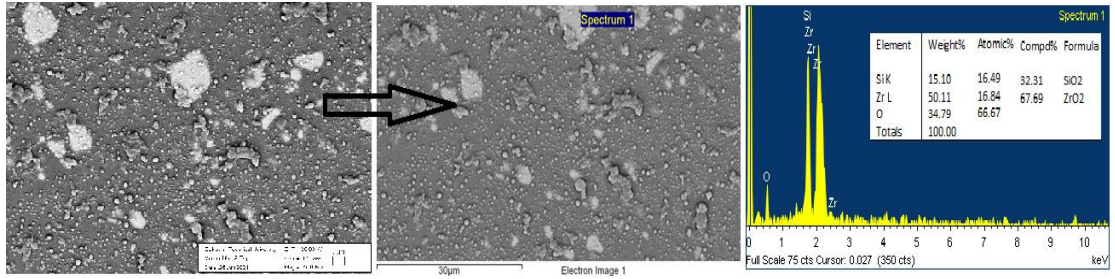
Resim 5.47. Reçete referans yüzey görüntüleri.



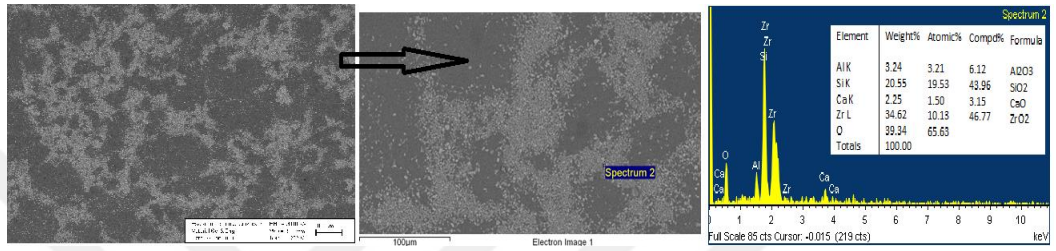
Resim 5.48. Reçete referans kesit görüntüleri.



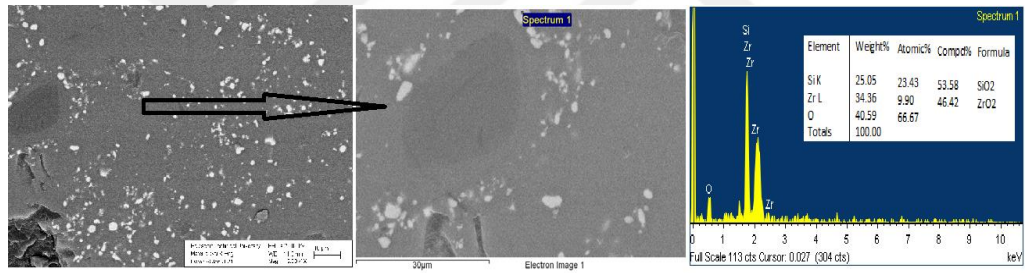
Resim 5.49. Reçete 61 yüzey görüntüleri.



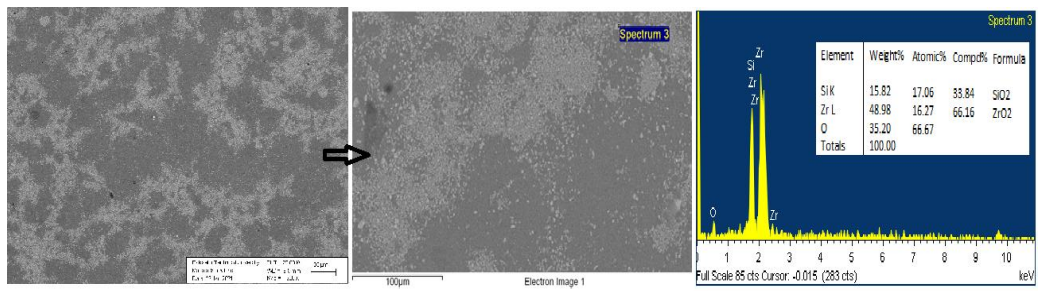
Resim 5.50. Reçete 61 kesit görüntüleri.



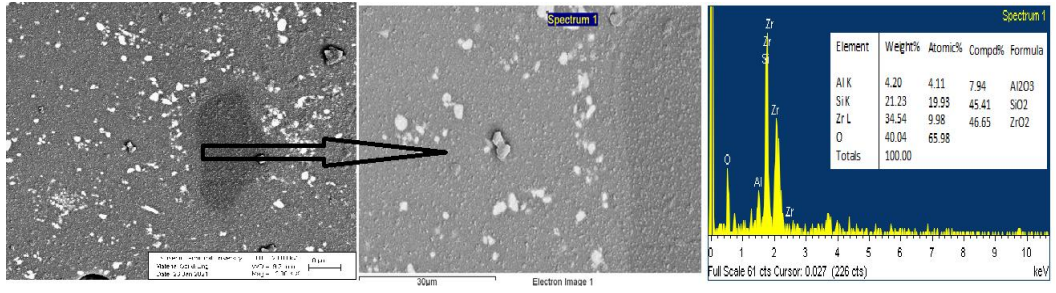
Resim 5.51. Reçete 63 yüzey görüntüleri.



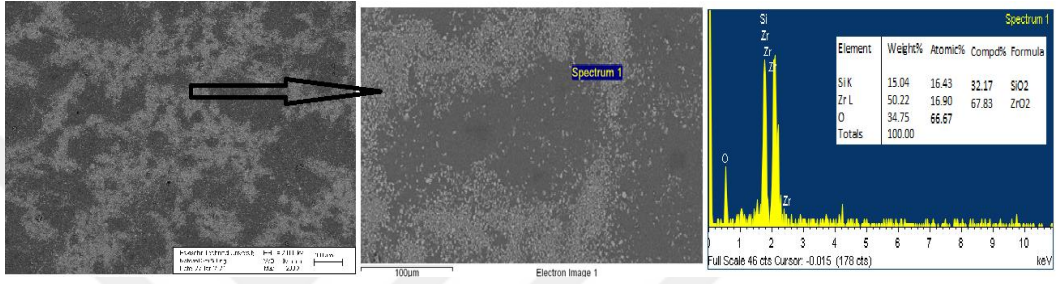
Resim 5.52. Reçete 63 kesit görüntüleri.



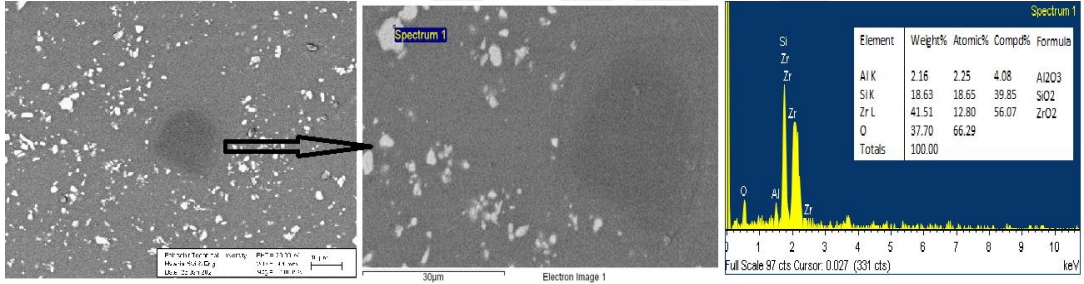
Resim 5.53. Reçete 64 yüzey görüntüleri.



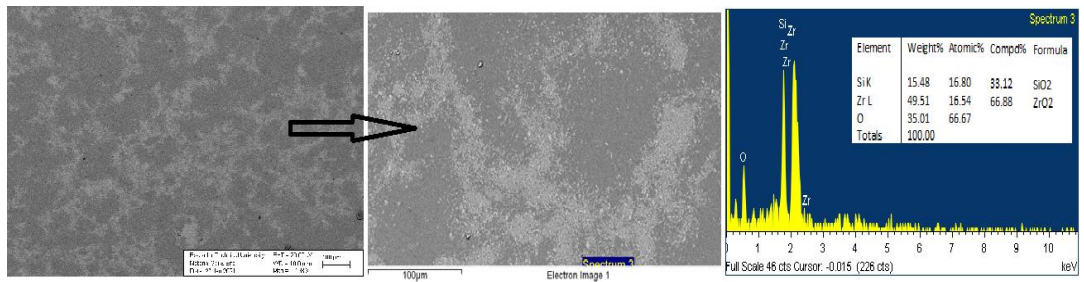
Resim 5.54. Reçete 64 kesit görüntüleri.



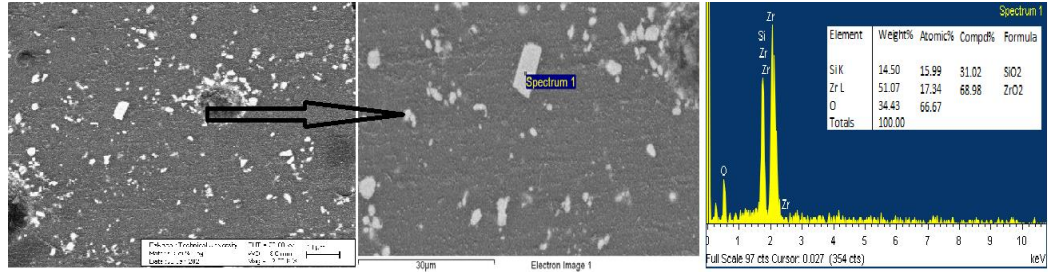
Resim 5.55. Reçete 65 yüzey görüntüleri.



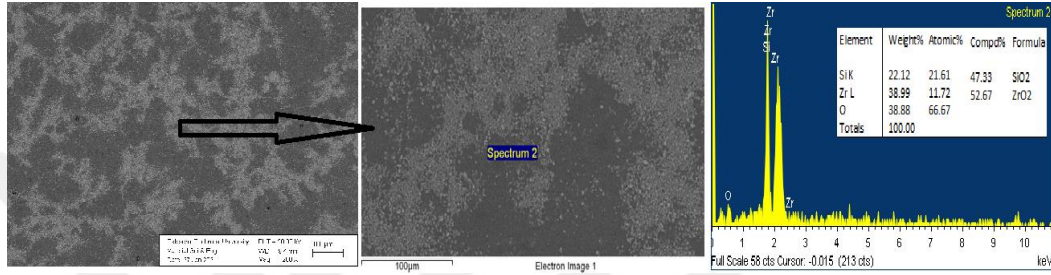
Resim 5.56. Reçete 65 kesit görüntüleri.



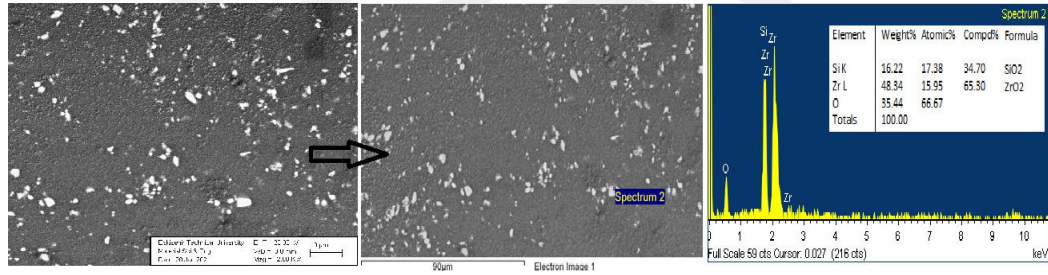
Resim 5.57. Reçete 67 yüzey görüntüleri.



Resim 5.58. Reçete 67 kesit görüntüleri.



Resim 5.59. Reçete 68 yüzey görüntüleri.



Resim 5.60. Reçete 68 kesit görüntüleri.

Mikroyapı analizleri harkort testinden çatlak oluşturmadan geçen R-R, R-61, R-63, R-65, R-67 ve R-68 numunelerine yapılmıştır. EDS analizinde yüzey görüntüsü alınan numunelerde zirkon kristallerinin dağılımı ve elementel analizinde de beyaz kristallerin zirkon olduğu tespit edilmiştir. Daha düşük silika içerikli seramik sırları başlangıçta zirkonyum oksit fazları üretme eğilimindeyken, daha yüksek silisli sırlar başlangıçta ısıtma sırasında zirkon kristalleri üretir [42] [65]. Yüzeyler incelendiğinde pomzanın sır reçetesine diğer hammaddeler yerine dahil olmasıyla SiO₂ miktarının artması sayesinde zirkonun yapıda ergimeden kaldığı, zirkon kristallerinin oluştuğu düşünülmektedir. Pomzalı sırların mikroyapılarında standarda kıyasla, yoğun bir zirkon dağılımı olduğu görülmektedir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI

6.1. Genel Teknolojik Özellikleri Sağlayan Sır Geliştirme Çalışmalarının Genel Sonuçları

Seramik sağlık gereci üretim tesisinde sır reçeteleri araştırmalarını kapsayan bu çalışma ile yeni ve teknolojik özellikleri daha iyi sır reçeteleri olarak 81,82 ve 83. reçeteler belirlenmiştir. Bu reçeteler ile;

- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranları 8,9-9,0 aralığında, $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ oranları 6,5-7,5 aralığında olan ve ince ateş kili çamur bünyelere uygun,
- 10,4-10,7 μm tane boyutundaki kompozisyonlarda daha çok pürüzsüz yüzeyli,
- Harkort çatlağı rastlanmayan ve $57,0\text{-}58,5 \text{ E}^{-6}/\text{K}$ termal genleşme katsayısına sahip,
- 7,1-7,15 cm ile ince ateş kili çamur bünyelerde sinterlenme sırasında daha az akma gösteren,
- Mikroyapı ve faz analizleri yapılan yeni sır kompozisyonları ile standart seramik sağlık gereci ürünlerine göre daha kaliteli yüzeyler elde edilerek endüstriyel kullanıma alternatifler sunulmuştur.

6.2. Toprak Alkali Kaynağı Hammadde Değişiminin Sır Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi Çalışmalarının Genel Sonuçları

Toprak alkali oksit kaynaklı hammaddelerin (dolomit, wollastonit, kalsit, baryum karbonat) vitrifiye sırlarındaki çeşitli etkileri incelenmiştir.

- Magnezyum oksit içerikli hammaddelerin sır bileşiklerinde ergimeye ve yoğunlaşmaya olan etkisi göz önüne alındığında sabit rejim altında yapılan endüstriyel pişirim sonrasında daha fazla akma gösterdiği gözlenmiştir.
- Bu çalışmadaki sır bileşiklerinin tane boyutları, genleşme katsayıları, renk ölçümleri ve kimyasal lekelenme dayanımları benzer çıkmıştır.
- Sırlı ürünlere yapılan harkort test sonuçlarına bakıldığında referans reçete ile Reçete 75, 76 ve 77’de sırlı yüzeylerde herhangi bir çatlama görülmemiştir.

- Toprak alkali oksit kaynağı hammaddelerin kullanım oranlarının değişimi ile yapılan bu çalışmada R-75, R-76 ve R-77 reçeteleri, referans reçeteye alternatif oluşturacağı anlaşılmıştır.

6.3. Mikronize Pomza Hammaddesinin Sır zelliklerine Etkisinin İncelenmesi alışmalarının Genel Sonuçları

- Bu çalışmanın sonucunda elde edilenler;
- Mikronize pomzanın sırn genleşme katsayısı değerlerini değiştirdiği tespit edilmiştir. Endüstriyel üretim koşullarında yapılan tane boyutu ölçümleri ve fiziksel akma boyu ölçümleri standart ile uygun aralıklardadır.
- $L^*-a^*-b^*$ renk ölçümleri sonucunda mikronize pomzanın sırlı ürünlerin parlaklık değerlerini homojen dağılımlı zirkon kristalleri ile arttırdığı tespit edilmiştir.
- Lekelenme direnci açısından standart ve pomzalı sırların lekelenme testinden geçtiği tespit edilmiştir.
- Sırlı ürünlere yapılan harkort test sonuçlarına göre R-R, R-61, R-63, R-65, R-67, R-68 reçeteleri kullanılabilir olarak değerlendirilmiştir.
- Harkort testinden geçen sırlı numunelerin faz analizi göre kuvars ve zirkon fazları elde edilmiştir. Zirkon kristali R-64, R-65, R-67 ve R-68 sırlarında yüksektir.
- EDS/SEM analizlerine göre beyaz zirkon kristallerinin homojen dağılım sergilediği, çatlak oluşumunun gözlenmediği tespit edilmiştir.

BÖLÜM 7

GENEL SONUÇLAR

Yapılan çalışmalar sonucunda;

- Fiziksel akma boyu testi sonuçlarına göre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar oranının 8,9-9,0 ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ molar oranının 6,5-7,5 arasında referans standardına uygun akma boyu elde edilebileceği tespit edilmiştir.
- Toprak alkali kaynağı hammaddelerin sır bileşimlerindeki yüzde miktar değişimleri sonucunda ergimeye olan etkileri araştırılmıştır. Bunun sonucunda MgO miktarı yüksek olan bileşiklerin akma boylarının uzun olduğu anlaşılmıştır.
- $L^*-a^*-b^*$ renk parametrelerine göre parlaklık değerinin artışında mikronize pomzanın olumlu etkisinin olduğu tespit edilirken, diğer sır bileşimlerinin referans sır ile benzer değerler sergilediği tespit edilmiştir.

İlk bölümde Reçete 81,82 ve 83'ün endüstriyel koşullarda kullanımının uygun olduğu belirlenmiştir.

İkinci bölümde geniş skalada değişen ergitici hammaddeler arasında seçim yapabilmek için sır üretiminde alkali- toprak alkali oksitlerin oranlarının belirlenmesi sağlanmıştır.

Son bölümde ise Nevşehir'de yüksek rezerv potansiyeline sahip pomza hammaddesinin, seramik sağlık gereci sırlarında alternatif bir hammadde olarak teknolojik özellikleri bozmadan kullanılabilir olduğu, kullanımı ile hem bölge ekonomisine, hem de bölgede üretim gerçekleştiren seramik firmalarına alternatif bir hammadde potansiyeli kazandıracığı belirlenmiştir.

KAYNAKÇA

1. İnternet Kaynağı 1 : Sanayiden Kaynaklanan Hava Kirliliğinin Belirlenmesi ve Azaltılmasına Yönelik Uygulamanın Kolaylaştırılmasının Sağlanması Projesi, Seramik Üretimi Sektörel Uygulama Kılavuzu, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara, 2020. URL : https://webdosya.csb.gov.tr/db/sanayihavarehberi/icerikler/23_seram-k-uret-m-20200103075114.pdf Son erişim tarihi : 13.06.2021.
2. İnternet Kaynağı 2 : Türkiye Seramik Sektörü Strateji Belgesi ve Eylem Planı 2012-2016, T.C. Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Ankara, 2012. URL : <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2013/01/20130125-35-1.pdf> Son erişim tarihi : 13.06.2021
3. İnternet Kaynağı 3 : Seramik Sağlık gereci Sektöründe Rakip Pazarlar, Çimento, Cam, Seramik ve Toprak ürünleri İhracatçılar Birliği Araştırma Raporu 2019. URL : <http://www.ccst.org.tr/arastirma/7caf8843-1959-413e-8edc-3a0139ce43d9.pdf> Son erişim tarihi : 13.06.2021
4. Arcasoy A., “Seramik Teknolojisi”, Marmara Üniversitesi Yayın No: 457, Güzel Sanatlar Fakültesi Yayın No : 2, İstanbul, 1983.
5. Çelebi N., “Reoloji, Modern Farmasötik Teknoloji”, Türk Eczacılar Birliği Eczacılık Akademisi Yayını, 391, Ankara, 2009.
6. Ghaffari M., Salahi E., Rajabi A., “Effect of Alumina Substitution on Porosity and Thermal Expansion of Triaxial Porcelain Like Bodies”, *Journal of Ceramic Science Technology*, Vol.05, No.04, 287-292, 2014.
7. Sacmi Imola S.C., “Seramik Sağlık Gereçleri Seramik Teknolojisi”, Çeviren: M. Atalay Serin, Seramik Sağlık Gereçleri Üreticileri Derneği SERSA, İstanbul, 2010.
8. Domenico Fortuna, “Seramik Sağlık Gereçlerinde Döküm”, Seramik Sağlık Gereçleri Üreticileri Derneği SERSA, İstanbul, 2017.
9. Canduran K., Ural M., “Seramik Sağlık Gereçleri Üretiminde Deformasyon Oluşumunu Önlemek İçin Kullanılan Aparatlar”, *Akademik Sanat; Sanat, Tasarım ve Bilim Dergisi*, 66-78, 2019.

10. Domenico Fortuna, “Seramik Sağlık Gereçlerinde Kurutma”, *Seramik Sağlık Gereçleri Üreticileri Derneği SERSA*, İstanbul, 2017.
11. İnternet Kaynağı 4 : Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi (MEGEP), “Seramik ve Cam Teknolojisi, Döküm Yolu İle Şekillendirme”, Ankara, 2007. URL : http://ismek.ist/files/ismekOrg/file/2013_hbo_program_modulleri/dokum_yolu_yla_sekillendirme.pdf Son erişim tarihi : 13.06.2021.
12. Eren Gültekin E., Sarı H., Kuruma S., “Seramik Sağlık Gereçlerinin Sinterleme Sıcaklığının Fiziksel Özelliklere ve Tahribatsız Muayene Yöntemine Etkisi”, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A- Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik*, Cilt: 17 Sayı: 3, 438 – 446, 2016.
13. Karasu B., Sarıcaoğlu B., “Aventurin Sırlarına Genel Bir Bakış”, *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, Cilt: 6, No: 1, 140-155, 2019.
14. Bengisu M., “Seramik Bilimi ve Mühendisliği”, *Nobel Yayın no: 895, Teknik Yayınlar Dizisi: 69*, Ankara, 538-540, 2006.
15. Partyka J., Gajek M., Gasek K., “Effects of Quartz Grain Size Distribution on the Structure of Porcelain Glaze”, *Ceramics International* 40, 12045–12053, 2014.
16. Kim H.J., Han Y.S., Park H.B., Park J., Na H., Choi S.C., “New Glaze Composition for Chemical Strengthening of Bone China”, *Journal of the Korean Ceramic Society*, Cilt 55, No. 3, 299-306, 2018.
17. Bayer Ozturk Z., Yıldız B., Kara A., “Effects of Alumina and White Fused Alumina Addition on Technological Properties of Transparent Floor Tile Glazes”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 142, 1215–1221, 2020.
18. Dumitrache R.L., Teoreanu I., Volceanov A., “Limit Molecular Formulas and Target Formulas Determination for Feldspar Porcelain Glazes”, *Journal of the European Ceramic Society* 27, 1697–1701, 2007.
19. Kronberg T., Hupa L., “The Impact of Wollastonite and Dolomite on Chemical Durability of Matte Fast-Fired Raw Glazes”, *Journal of the European Ceramic Society* 40, 3327–3337, 2020.

20. Yeşilay S., Çakı M., Çakır Arianpour A., “Kalsiyum Oksitin (CaO) Çatlaklı Sır Bileşimlerindeki Etkilerinin Araştırılması”, *Gazi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 4(1), 25-38, 2018.
21. Bayer Öztürk Z., Can A., Yarımçam D., “Toprak Alkali Kaynağı Hammaddelerin Vitrifiye Sırlarında Ergimeye Olan Etkisinin İncelenmesi”, *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt: 8, No: 1, 195-201, 2021.
22. Partyka J., “Effect of BaO Addition on the Structure and Microstructure of SiO₂–Al₂O₃–Na₂O–K₂O–MgO Glass–Ceramic Composites”, *Ceramics International*, 41, 14013–14020, 2015.
23. Gajek M., Partyka J., Leśniak M., Rapacz-Kmita A., Wójcik L., “Gahnite White Colour Glazes in ZnO–R₂O–RO–Al₂O₃–SiO₂ System”, *Ceramics International* 44, 15845–15850, 2018.
24. Tulyaganov D.U., Agathopoulos S., Fernandes H.R., Ferreira J.M.F., “The Influence of Incorporation of ZnO-Containing Glazes on the Properties of Hard Porcelains”, *Journal of the European Ceramic Society* 27, 1665–1670, 2007.
25. Karaveli K., Karasu B., Onal H.S., “Production of Zircon-Free Opaque Wall Tile Frits and Their Use in Ceramic Industry”, *The Proceeding Books of the Qualicer 2008*, 43-49, 2008.
26. Atkinson I., Smith M.E., Zaharescu M., “Examining Correlations Between Composition, Structure and Properties in Zircon-Containing Raw Glazes”, *Ceramics International* 38, 1827–1833, 2012.
27. Souza-Dal Bo G.C., Dal Bo M., Bernardin A.M., “Reuse of Laminated Glass Waste in the Manufacture of Ceramic Frits and Glazes”, *Materials Chemistry and Physics* 257, 123847, 2021.
28. Taylor, J. R., Bull, A. C., “Ceramics Glaze Technology”. *Pergamon Press, London*, 1980.
29. Yamık A., Uçar A., Nuhoglu İ., Akbaş M., “Eczacıbaşı Duvar Karosu Uygun Sır ve Renklendirme Çalışmaları”, *DPÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, sayı 5, 173-179, 2003.
30. İnternet Kaynağı 5 : Nermin Demirkol, Seramik Kimyası II, Seger Hesaplamaları, Kocaeli Üniversitesi, 2020. URL :

<http://www.nermindemirkol.com/resimler/2020-4/16/224928099.pdf> Son

erişim tarihi : 13.06.2021.

31. Van Pevenage J., Verhaeven E., Vekemans B., Lauwers D., Herremans D., De Clercq W., Vincze L., Moens L., Vandenabeele P., “Illustration of Compositional Variations Over Time of Chinese Porcelain Glazes Combining Micro-X-ray Fluorescence Spectrometry, Multi Variate Data Analysis and Seger Formulas”, *Spectrochimica Acta Part B*, 103–104, 106–111, 2015.
32. Kunduracı N., Binal G., Gamze Şimşek İ.N., “Seramik Sağlık Gereçleri Fine Fire Clay Ürünlerde Şamot Alternatifi Malzemelerin Kullanımının Araştırılması ve Sentezlenmesi”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* 17, 015703, 203-208, 2017.
33. Bernardin A.M., “The Influence of Particle Size Distribution on The Surface Appearance of Glazed Tiles”, *Dyes Pigment* 80, 121–4, 2009.
34. Partyka J., Lis J., “The Influence of The Grain Size Distribution of Raw Materials on The Selected Surface Properties of Sanitary Glazes”, *Ceramics International* 37, 1285–1292, 2011.
35. Karasu B., Çakı M., Kaya G., Aydaşgil A., “Termik Santral Uçucu Küllerinin Bazı Stoneware Sırlarında Değerlendirilmesi”, *Seramik Türkiye, Türkiye Seramik Federasyonu*, No:3, 66-69, 2004.
36. Şahinbaşkan T., “Renk Evren Modellerinin Matbaacılık Sektöründeki Kullanım Alanları”, *II. Uluslararası Matbaa Teknolojileri Sempozyumu*, 431-438, Ankara, 2007.
37. İnternet Kaynağı 6 : Meslekî Eğitim Ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi projesi, Seramik Ve Cam Teknolojisi, Sır Hazırlama, Ankara 2007. URL : http://ismek.ibb.gov.tr/ismek-el-sanatları-kursları/webedition/file/2013_hbo_program_modülleri/sır_hazırlama.pdf Son erişim tarihi : 13.06.2021
38. İnternet Kaynağı 7 : TS 6212 EN ISO 4288, 1999. Mamulün Geometrik Özellikleri (Gps)- Yüzey Yapısı: Profil Metodu- Yüzey Yapısının Değerlendirilmesi İçin Kurallar Ve İşlemler, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara. URL :

<https://intweb.tse.org.tr/Standard/Standard/Standard.aspx?08111805111510805>

1104119110104055047105102120088111043113104073100083111117105083119120120103052 Son erişim tarihi : 13.06.2021

39. İnternet Kaynağı 8 : URL: <http://seramikarastirma.com.tr/hizmetler/teknolojik-destek/> , Son erişim tarihi: 13.06.2021
40. Taçyıldız E., “Alümina - Silis Miktar Ve Oranının Sır Özelliklerine Etkileri”, *Yıldız Journal Of Art And Design*, Volume:2, Issue:1, 19-25, 2015.
41. Kaplan A.E., Binal G., “Vitrikiye Seramik Beyaz Opak Sırlarda Zirkonyum Silikat Miktarının Azaltılması”, *Bilecik Şeyh Edebali Üniv., Fen Bilimleri Dergisi*, 4(1): 1-8, 2017.
42. Baklacı S., Gençoğlu P., Kara A., “Seramik Sağlık Gereçlerinde Tane Boyut Dağılımının Yüzey Özelliklerine Etkisi”, *18. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi*, 28-31, İstanbul, 2016.
43. Partyka J., Lis J., “Chemical Corrosion of Sanitary Glazes of Variable Grain Size Composition in Acid and Basic Aqueous Solution Media”, *Ceramics International* 38, 553–560, 2012.
44. Fröberg L., Kronberg T, Törnblom S., Hupaa L., “Chemical Durability of Glazed Surfaces”, *Journal of the European Ceramic Society* 27, 1811–1816, 2007.
45. Yeşilay S., “Mermer Atığı İlavesi İle Mat Sır Bileşimlerinin Üretimi” *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 26(3), 123-131, 2018.
46. Kronberg T., Hupa L., “Melting Behaviour of Raw Glazes”, *Journal of the European Ceramic Society* 39, 4404-4416, 2019.
47. Lesniak M., Partyka J., Pasiut K., Sitarz M., “Microstructure Study of Opaque Glazes From SiO₂-Al₂O₃-MgO-K₂O-Na₂O System by Variable Molar Ratio of SiO₂/Al₂O₃ by FTIR and Raman Spectroscopy”, *Journal of Molecular Structure*, 1126, 240-250, 2016.
48. Bayer Ozturk Z., Ay N., “An Investigation of the Effect of Alkaline Oxides on Porcelain Tiles Using Factorial Design”, *Journal of Ceramic Processing Research*, 13(5), 635-640, 2012.
49. Karasu B., Dolekcekiç E., Ozdemir B., “Compositional Modifications to Floor Tile Glazes Opacified with Zircon”, *British Ceramic Transactions*, 100(2), 81-85, 2001.

50. Elmastaş N., “A Mine Becoming Increasingly Important For Economy of Turkey: Pumice”, *The Journal of International Social Research*, Volume:5, Issue: 23, 1307-9581, 2012.
51. Gündüz L., “Türkiye ve Dünyadaki Pomza Oluşumlarının Malzeme Karakteristiği Analizi”, *4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 175-188, İzmir, 2001.
52. Kılınç Aksay E., Akar A., Cöcen İ., “Pomza Cevherinin Hazırlanması ve Zenginleştirilmesi”, *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, 16, 025802, 384-390, 2016.
53. Tuncer G., Özkan Ş.G., “Pomza Madencilğine Genel Bir Bakış”, *Pamukkale University Engineering College Journal of Engineering Sciences*, 7 (2), 269-276, 2001.
54. Sahin U., Ors S., Ercişli S., Anapalı Ö., Esitken A., “Effect Of Pumice Amendment On Physical Soil Properties And Strawberry Plant Growth”, *Journal of Central European Agriculture*, Volume 6, No. 3, 361-366, 2005.
55. Bayer Ozturk Z., Eren Gultekin E., “Determination of the Effect of the Addition of Pumice on the Technological Properties of Wall Tile Using the Factorial Design Method”, *Advances in Ceramic Science and Engineering (ACSE)*, Volume 3, 1-10, 2014.
56. Tore İ., Civan L., “Evaluation of Pumice in Glaze Compositions for Ceramics”, *International Journal of Scientific and Technological Research*, Vol 1, No.3, 22-30, 2015.
57. Poraz H.B, Erginel N., Ay N. “The Use Of Pumice (Pumicite) in Transparentro Of Tile Glaze Composition”, *Journal of the European Ceramic Society* 26, 741–746, 2006.
58. Lardizábal-G.D., Estrada-Guelb I., Montesa J.A., Ramirez-Balderramab K.A., Soto-Figueroaa C., RuizSantos R., “Synthesis and Characterization of Low-Cost Glass-Ceramic Foams for Insulating Applications Using Glass and Pumice Wastes” *Journal of Applied Research and Technology*, 18, 44-50, 2020.
59. Mysen, B.O., Richet, P., “Silicate Glasses and Melts” *Properties and Structure*, Elsevier B. V., Amsterdam, 2005.

60. Sarı H., Kurama S., “Seramik Sağlık Gereçleri Bünyelerinde Camsı Faz Kompozisyonunun Pişirim Sıcaklıklarına Etkisi” *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, Vol 28, No 3, 445-454, 2013.
61. Casasola R., Ma Rinco'n J., Romero M., “Glass–Ceramic Glazes for Ceramic Tiles: A Review”, *J Mater Sci* 47, 553–582, 2012.
62. Kaplan A.E., Binal G., “Opak Beyaz Vitrikiye Sırlarında Zirkonyum Silikat Miktarının Azaltılması” *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, Cilt:4, Sayı:1, 2458-7575, 2017.
63. Ma J., Chen C.Z., Wang D.G., Shi J.Z., “Textural and Structural Studies of Sol–Gel Derived SiO₂–CaO–P₂O₅–MgO Glasses by Substitution of MgO for CaO”, *Materials Science Engineering: C*, Vol. 30, 886-890, 2010.
64. Bayer Ozturk Z., “Thermal Behavior of Transparent Wall Tile Glazes Containing Ulexite”, *Journal of The Australian Ceramic Society*, Volume 51:2, 69 – 74, 2015.
65. Castilone R.J., Sriram D., Carty W.M., “Crystallization of Zircon in Stoneware Glazes”, *Journal of American Ceramic Society*, 82:10, 2819–24, 1999.