

KOLEMANİTİN VİTRİFİYE SIRLARINDA FRİT YERİNE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Pınar ÖZDEMİR¹, Emel BERBER ÇETİN², Murat BALCI³, Ayşegül AŞKIN^{4*}, İlknur TATAR⁵

¹Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Batı Meşelik Yerleşkesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 26480 Eskişehir, ORCID No : <http://orcid.org/0000-0003-0967-1188>

²Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Batı Meşelik Yerleşkesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 26480 Eskişehir, ORCID No : <http://orcid.org/0000-0002-7195-4405>

³Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Batı Meşelik Yerleşkesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 26480 Eskişehir, ORCID No : <http://orcid.org/0000-0003-1297-1691>

⁴Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Batı Meşelik Yerleşkesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 26480 Eskişehir, ORCID No : <http://orcid.org/0000-0002-5781-3905>

⁵İlksem Mühendislik Ar-Ge Seramik Sanayi Ticaret LTD. ŞTİ., 26180 Eskişehir.
ORCID No : <http://orcid.org/0000-0002-7947-6532>

DOI : <http://dx.doi.org/10.31796/ogummf.455527>

Anahtar Kelimeler	Öz
Kolemanit, Vitrifiye, Bor, Sır	<i>Bu çalışmada, öğütülmüş kolemanitin vitrifiye sırasında frit yerine kullanılabilirliği araştırılmıştır. Böylece düşük derecede ergiyen vitrifiye sır reçetesinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla kolemanit, ticari bir vitrifiye sır reçetesinde farklı oranlarda kullanılmıştır. Kolemanit katkısı içeren farklı reçete uygulamaları kullanılarak hazırlanan sırlar, vitrifiye bünye üzerine akitma yöntemiyle aplik edilmiştir. 1180-1220 °C arasındaki farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelere uygulanan testler sonucunda kolemanitin frit kullanılmaksızın vitrifiye sır bileşiminde belli oranlarda kullanılabilmesi belirlenmiştir.</i>

THE INVESTIGATION OF THE USE OF THE COLEMANITE IN VITRIFICATION INSTEAD OF THE FRIT

Keywords	Abstract
Colemanite, Vitrified, Boron, Glaze.	<i>In this study, the use of milled colemanite in vitrification instead of the frit was investigated. Thus, it is aimed to develop low-grade melt glassy glaze recipe. For this purpose, colemanite has been used at different ratios on a commercial vitreous glaze. The glazes prepared by using different recipe applications containing colemanite additive were applied by flushing onto the vitrified body. It has been determined that colemanite can be used at certain ratios in the vitreous glaze composition without using frit as a result of the tests applied to the samples sintered at different temperatures between 1180-1220 °C.</i>

Araştırma Makalesi	Research Article
Başvuru Tarihi : 28.08.2018	Submission Date : 28.08.2018
Kabul Tarihi : 02.12.2018	Accepted Date : 02.12.2018

1. Giriş

Bor, Türkiye'nin sahip olduğu çok önemli, ancak yeterince değerlendirilemediği endüstriyel hammaddelerden biridir (Üncü ve Yerlikayalar, 2004). Türkiye toplam 3,3 milyar ton rezerv miktarı ile Dünya toplam bor rezervi sıralamasında %74'lük pay ile ilk sırada yer almaktadır (Enerji ve Tabii Kaynaklar

Bakanlığı, 2016). Türkiye'yi Rusya (%8), Amerika (%6.8), Şili (%3.5) ve Çin (%3.2) oranlarla takip etmektedir (Ediz ve Yurdakul, 2009).

Bor tabiiatta serbest olarak bulunmaz. Bor elementi, doğada 150'den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen; ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementleri ile hidrat

* Sorumlu yazar; e-posta : aaskin@ogu.edu.tr

bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunur. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları; Tinkal (Boraks) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Borasit ($\text{B}(\text{OH})_3$), Pandermit ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Szaybelit ($\text{MgBO}_2(\text{OH})$), Hidroborasit ($\text{CaMgBO}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)'tir (Gülyagüler, 2001).

Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3-24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır. Kolemanit, bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır (Bütüner, 2011). Sırlarda borun temel fonksiyonu, esas itibarıyla cam ve malzeme arasında ısısal açıdan uyum sağlamaktır. Sırların ısısal genişleme kat sayısını düzenlemektir. Sırlara, bor ilavesinin diğer bir sebebi, ergimenin ilk aşamalarında cam oluşumunu sağlamaktır. Bunların yanı sıra bor, kimyasalların ve suyun etkilerine karşı direnci artırır ve renklendiricilerin katılmasına taban oluştururlar (Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, 2018). Bor minerallerinin hemen hemen tamamı, cevher hazırlama aşamasından sonra tüketilmektedir. Bir element olarak bor çeşitli bileşikler yapma, nötron absorpsiyonu ve vitrifikasyon sıcaklığının azaltılması özellikleri nedeniyle vazgeçilmez endüstriyel hammaddelerden biridir (Öztürk, 2015). Bor mineralleri, sanayide sayısız denecek kadar çok çeşitli işlerde özellikle ısıya dayanıklı cam imalatı gibi pek çok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Nükleer yakıt teknolojilerinden motorlu taşıt yakıtlarına, hidrojen elde edilmesine, seramik ve ilaç sanayisine, deterjandan tekstile, cam endüstrisinden yüksek ısı transistörlerine, süper iletkenlere kadar sayısız alanda en az petrol kadar önemli bir üründür (Gülyagüler, 2001). Kolemanit minerali, frite gerek kalmadan sır bileşimine CaO ve B_2O_3 katkısı sağlamaktadır. Sağlık gereçlerinde kullanılan sırlarda bor ve türevleri genellikle frit üretiminde kullanılmaktadır. Frit üretiminde ise genellikle borik asit olarak kullanılmaktadır. Öğütülerek toz haline getirilmiş, seramik hammaddelerinin bir reçeteye göre tartılıp karıştırıldıktan sonra eritilmesi ve eriyiğin hızlı bir şekilde soğutulması neticesinde ortaya çıkan camsı yapılı ara mamüle frit denilmektedir (Gomez-Tena, Bou, Moreno, Cook ve Galindo 2009). Kolemanitin ham olarak kullanımı endüstriyel olarak yaygın değildir. Ancak Eti Bor İşletmesi son yıllarda öğütülmüş kolemanit ürünü piyasaya sürmüştür. Literatürde kolemanitin katkı maddesi olarak kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır. Kolemanit, fayans üretiminde Na feldspata alternatif ergitme ajanı olarak (Ediz ve Yurdakul, 2009), sert porselen üretiminde sinterleme yardımcı maddesi olarak (Akpınar, Evcin ve Ozdemir, 2017), duvar karosu üretiminde mermer yerine katkı maddesi olarak (Çelik, 2015) kullanılmıştır.

Bu çalışmada Eti Bor tesisi öğütülmüş kolemanitin vitrifiye sır reçetesinde kullanımı araştırılmıştır. Sağlık gereçlerinin sır reçete bileşimine, çeşitli kompozisyonlarda kolemanit katılıp, akıtma yöntemi ile

sırlama tekniği uygulanmıştır. Böylece sır reçetesi içinde kolemanit olan vitrifiye sırnın teknik ve estetik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca kolemanitin, seramik sırında kullanılması ile yenilikçi sır reçetelerinin uygulanabilirliği incelenmiştir.

Sağlık ürünleri, klozet, lavabo, küvet şeklinde tasarlanan vitrifiye çini veya ateş kili ürünleridir. Genellikle bünyesinde topak kili, çini kili veya ateş kili, kuvars kumu ve feldspat veya nefelin siyenit içeren vitrifiye çininin yüzeyi opak sır ile kaplanır. Sağlık ürünlerinde hijyen açısından su absorpsiyonunun minimum olması gerektiğinden, porozite oranının mümkün olduğunca düşük olması istenir (Özyeşilpınar, 2006).

Sağlık gereçleri üretimi, belirlenen çamur reçetesine göre çamurun hazırlanması süreçleriyle başlar. Çamur hammaddelerinden sert olanlar değirmende öğütülür, ardından karıştırıcılarda kil, kaolen ve çeşitli kimyasal katkılarla çamur haline getirilir. Hazırlanan çamur dinlendirildikten sonra dökümhaneye verilir. Şekillendirme sürecinin ardından kurutularak, sır uygulama bölümüne gönderilir. Burada da uygun sır reçetesine göre seçilen hammaddelerin öğütülmesi, sonrasında elenmesi ve miktattan geçirilmesi ile hazırlanan sır, ürün yüzeyine uygulandıktan sonra, sırlı bünyeler fırına yüklenir (Kısacık, 2007).

Bünye üzerine sır uygulanmadan önce yüzeyde toz, yüzey düzgünlüğünü negatif etkileyecek parça ya da herhangi bir yabancı malzeme bulunmamalıdır. Sır, bünye yüzeyine orijinal rengi örtecek kalınlıkta uygulanmalıdır. İnce uygulanması durumunda bünye rengi beyazlığı olumsuz yönde etkiler ve yüzeyde dalgalanma görülebilir. Kalın sır uygulanması durumunda ise, sır fırın rejimi etkisiyle akarak ürünün tabanında birikmelere neden olur. Hatta fırındaki refrakter plakalara yapışma riski ortaya çıkar (Kısacık, 2007).

Sırlı seramik malzemelerin yüzey özellikleri pratikte sırnın özellikleri ile eş değerde olduğu için seramik plakaları örten sırların kullanım alanlarına göre standartlarda öngörülen; yüzey düzgünlüğü, asit ve bazlara dayanıklılık, çizilme sertliği, aşınma dayanımı, ısıl şoka dayanıklılık, otoklav dayanımı ve leke tutma testi gibi özelliklerin asgari limitlerin üstünde olması istenmektedir. Yüzeyin kullanım koşullarına dayanıklılığı uygun bileşimde sır reçetesi yapılarak ayarlanabilir. İstenen bu özelliklerin beraberinde getirdiği teknolojik, estetik ve ekonomik şartlarda dikkate alındığında, uygun bir sır üretiminin ne kadar karmaşık olduğu daha iyi anlaşılmaktadır (Kartal, 1998).

Fritsiz sır reçetelerinde kolemanitin kullanımı ile ilgili yapılmış çalışmalar ağırlıklı olarak duvar ve yer karoları içindir. Örneğin; Öztürk (2015) duvar karosu üretiminde parlak ve şeffaf sır elde etmek için kullanılan ve borik asit içeren şeffaf fritlerde borik asit yerine

kolemanit kullanımını araştırmıştır. Yamık vd. (2001) yer karosu sır reçetelerinde kolemanit kullanımını araştırmıştır. Gomez-Tena vd. (2009) yaptıkları çalışmada, “tek kademedeki hızlı pişirilmiş karolar için fritsiz sır bileşimleri” üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmaları ile, sır bileşenlerinde frit kullanılmadan da istenilen teknik ve estetik özelliklerin sağlanabileceğini kanıtlamıştır (Gomez-Tena vd., 2009).

Yamık, Uçar, Nuhoğlu ve Akbaş (2004) “Eczacıbaşı duvar karosu uygun sır ve renklendirme çalışmaları” başlıklı bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada, Eczacıbaşı Karo Seramik Fabrikası çalışma koşullarına uygun olarak bünye üzerine şeffaf sır geliştirilmesi ve bu sırnın renklendirme çalışmaları yapılmıştır. Sır hatalarını önlemek, bünye ile uyumunu sağlamak için oluşturulan sır reçetelerinde Na -feldispat miktarı azaltılmış ve kuvars miktarı artırılmıştır. Böylece %22 Na-feldispat, %10 dolomit, %16 çinko oksit, %40 kuvars, %6 kil ve %6 manyezit içeriğiyle hazırlanan sır reçetesinde bünye ile uyum sağlanmış ve herhangi bir sır hatası da görülmemiştir. Bünye üzerine standartlara uygun olarak geliştirilen sırnın viskozite ve tiksotropi değerleri %0,3 CMC (Karboksi metil selüloz) ve %0,47 STPP (Sodyum tri polifosfat) 25 sn. olarak sağlanmış ve beş ana renkten oluşan boyalar ile renklendirilmiştir.

Kolemanitin fritsiz vitrifiye sırlarında kullanımı üzerine literatürde karşılaşılan tek çalışma Mazure ve Levitskii (2008) tarafından yapılmıştır. Yaptıkları çalışmada farklı hammaddelerle hazırladıkları fritsiz sır bileşimine, değişik oranlarda (%3-6 arasında) ilave ettikleri kolemanitin sırdaki etkisini incelemişlerdir. Sıra kolemanit ilavesi ile sıvı faza dönüşüm sıcaklığının 1150 °C’den 1000 °C’ye düştüğünü ve fritsiz opaklaştırılmış sır kaplamalarda gerekli olan fiziksel ve kimyasal özelliklerin sağlandığını göstermişlerdir.

Bu çalışmada, ticari olarak kullanılan sır reçetesine katılan kolemanit mineralinin endüstriyel vitrifiye bünyelerinin sırlanması üzerine etkileri araştırılmıştır. Reçetesinde kolemanit bulunan vitrifiye sırlarının teknik ve estetik özellikleri incelenmiş, sonuç olarak kolemanitin frit kullanılmaksızın ticari vitrifiye sır bileşiminde %8’e kadar kullanılabileceği belirlenmiştir. Ayrıca literatürdeki benzer çalışmalardan farklı olarak, maliyet analizi de yapılmış ve işletme şartlarında en uygun maliyeti veren kolemanit katkılı sır reçetesi önerilmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

Deneysel çalışmalarda kullanılan Kolemanit Eti Bor Kırka İşletme Müdürlüğünden, sodyum feldspat, potasyum feldspat ve kuvars, Kaltun Madencilikten(Çine-Milas), zirkon, çinko ve kaolen Sanovit Seramik’ten, kalsit ve dolomit ise İlksem Mühendislik’ten temin edilmiştir. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizi Tablo 1 de verilmiştir.

Tablo 1.

Hammaddelerin Kimyasal Analizi

Bileşen	Kaolin	Sodyum feldspat	Kuvars
SiO ₂	49,39	72,73	99,10
Al ₂ O ₃	35,67	16,70	0,59
Fe ₂ O ₃	0,86	0,01	0,13
TiO ₂	0,34	0,22	-
CaO	0,17	0,57	0,07
MgO	0,00	0,05	-
Na ₂ O	0,00	9,13	-
K ₂ O	0,49	0,20	-
KK*	12,85	0,19	0,11
Toplam	99,79	99,78	100,00

*Kızdırma kaybı

Na-feldispat, K-feldispat, kuvars, zirkon, kaolen, kalsit, dolomit, çinko oksit ve kolemanit hammaddelerinin farklı oranlarda kullanılması ile sırnın reçete bileşimleri oluşturulmuştur. Belli reçete bileşiminde hazırlanan sır karışımı, bilyalı değirmende %40 su ilavesi ve 45µm elek üstü sıfır olacak şekilde 2 saat süre ile yaş öğütme işlemine tabii tutulmuştur. Bilyalı değirmenden alınan öğütülmüş sır 125 µm elekten geçirilmiştir. Ticari sır değerleri dikkate alınarak, sırların litre ağırlıkları 1720 - 1740 g/L ve akma süreleri 18-24 sn (fordcup 4 mm viskozimetre) olarak ayarlanmıştır. Ayarlamalarda elektrolit olarak sodyum silikat kullanılmıştır. Hazırlanan vitrifiye sırları akıtma yöntemi ile seramik bünyenin üzerine uygulanmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan seramik bünyeler Sanovit A.Ş.’nin ticari döküm çamuru kullanılarak üretilmiştir. Bunun için temin edilen döküm çamuru önce mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra 5 cm çapında diskler şeklindeki alçı kalıplara dökülüp, şekillendirilmiştir. Kalıptan çıkarılan ham vitrifiye bünyeleri etüvde 80-100 °C arasındaki sıcaklıkta kurutulularak sırlama işlemine hazır hale getirilmiştir. Tablo 2’de verilen farklı reçete bileşimlerinde hazırlanan sırlar ile sırlanan numuneler 1180-1220 °C arasında değişen sıcaklıklara sinterlenmiştir.

Tablo 2.

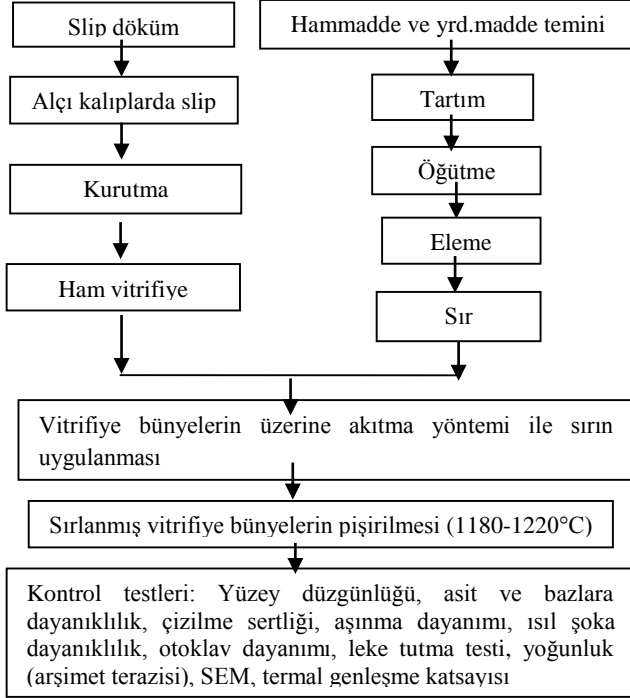
Vitrifiye Çamuru Ve Kolemanit Katkısıyla Hazırlanan Vitrifiye Sır Reçeteleri

Hammadde	R* (%)	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)
Hammadde 1	28	26	24	22
Hammadde 2	29	28	27	26
Diğer	43	42	41	40
Kolemanit	--	4	8	12

R, R1, R2, R3: Sır reçeteleri

*Frit içeren referans numune

İzlenen yöntem Şekil 1'de iş akım şemasında özetlenmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. İş Akım Şeması

Numunelerin yüzey düzgünlüğü, asit ve bazlara dayanıklılık, çizilme sertliği, aşınma dayanımı, ısıl şoka dayanıklılık, otoklav dayanımı ve leke tutma testi gibi özellikleri incelenmiştir. Yoğunluk ölçümleri Arşimet terazisi ile gerçekleştirilmiştir. Bunların yanı sıra %

porozite ve % su emme değerleri Eşitlik 1-3 den hesaplanmıştır.

Ayrıca yapılan testlere ait örnek hesaplamalar aşağıdaki gibidir.

$$\% \text{porozite} = \frac{(\text{yaş ağırlık} - \text{kuru ağırlık})}{(\text{yaş ağırlık} - \text{suda ağırlık})} \cdot (100) \quad (1)$$

$$\% \text{Su emme} = \frac{\text{yaş ağırlık} - \text{kuru ağırlık}}{\text{kuru ağırlık}} \cdot (100) \quad (2)$$

$$\text{Yoğunluk} = \frac{\text{kuru ağırlık}}{(\text{yaş ağırlık} - \text{suda ağırlık})} \quad (3)$$

3. Deneysel Sonuçlar

Bu çalışmada; vitrifiye bünyelerin sırlanması işleminde alışlagelmiş sır reçetesine, kolemanit minerali katılmıştır. Yapılan çalışmada vitrifiye bünyeleri sırlanması için sır reçetesine sırasıyla % 4-8-12 oranlarında kolemanit minerali ilave edilmiştir. Çeşitli reçete uygulamaları sonucu vitrifiye bünyesi yüzeyine akıtma yöntemiyle aplike edildikten sonra, 1180-1220°C arasındaki 3 farklı sıcaklıkta (1180°C, 1200°C, 1220°C) pişirilen numunelerin yüzey özellikleri incelenmiştir.

Sıcaklık azaldıkça yüzey parlaklığının arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca ulaşılan teknik ve estetik sonuçları görmek için asit-baz dayanıklılık testi, ısıl şoka dayanıklılık ve yoğunluk testleri yapılmıştır. Testlerin sonuçları Tablo 3'de toplu olarak verilmiştir.

Yoğunluk, porozite ve su emme test sonuçlarından elde edilen değerlerin referans numune olan (R) ile yakın olduğu böylece işletme standartlarındaki teknik özelliklerinin değişmediği görülmektedir.

Tablo 3.

Sır Reçeteleri İle Sırlanmış Örneklere Uygulanan Testlerin Sonuçları

Test	R	R1	R2	R3
Yüzey düzgünlüğü	Yüzeyde çatlaklık ve pürüzlülük gözlemlenmedi.	Yüzeyde çatlaklık ve pürüzlülük gözlemlenmedi.	Yüzeyde çatlaklık ve pürüzlülük gözlemlenmedi.	Yüzeyde çatlaklık ve pürüzlülük gözlemlenmedi.
Asit ve bazlara dayanıklılık	Yüzeyde bozulma olmadığı gözlemlendi.	Yüzeyde bozulma olmadığı gözlemlendi.	Yüzeyde bozulma olmadığı gözlemlendi.	Yüzeyde bozulma olmadığı gözlemlendi.
Isıl şoka dayanıklılık	180°C'de çatlak yok.	180°C'de çatlak yok.	180°C'de çatlak yok.	180°C'de çatlak yok.
Otoklav dayanımı	Çatlak yok.	Çatlak yok.	Çatlak yok.	Çatlak yok.
Akma testi (mm)	7	18	30	42
Yoğunluk (g/cm ³)	2,093	2,041	2,130	2,136
Porozite (% FFC bünye)	17,380	18,860	15,508	15,216
Su emme (% FFC bünye)	8,303	9,241	7,281	7,126

Kurutulup toz haline getirilen sır numuneleri küçük toplar haline getirildikten sonra Şekil 2’ de de yer alan oyuklara yerleştirilmiş ve fırında 1190 °C’de 60 dk boyunca pişirilmiştir. 45°’lik eğime sahip oluklu viskozimetre ile pişme esnasında akışkan hale gelen numunelerin akışkanlıkları akma boylarına göre belirlenmiştir. Akma testi sonuçlarında da görülebileceği gibi kolemanit miktarı arttıkça akma boyunda artış gözlenmiştir. Akışkanlığın artması ise daha düşük sıcaklıkta numunelerin pişirilmesi imkanını arttırmaktadır. Yani kolemanit miktarı arttıkça akma boyu artıp sıcak viskozitesi azalmıştır.



Şekil 2. Sırda Akma Testi

Her dört reçete için dilatometre sonuçları Şekil 3 de verilmiştir.

Dilatometre sonuçlarına göre, kolemanit içeren reçetelerde (R1, R2, R3) kolemanitte yer alan 10 mol su molekülünden dolayı 350 °C-500 °C sıcaklıkları arasında Şekil 3’den de görülebileceği gibi büyük genleşme değerleri gözlemlenmiştir (Şekil 3). Bundan dolayı 350 °C – 500 °C arasında daha yavaş bir pişirme hızı uygulanmalıdır. R1, R2, R3’e ait sırasıyla, ortalama genleşme değerleri, R1 için; $8,269 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (49.99-300 °C arasında), $240,001 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (300-400.01 °C arasında), $456,355 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (400.01-500 °C arasında) R2 için; $8,064 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (49.95-299,97 °C arasında), $561,746 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (299,97-400 °C arasında), $831,455 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (400-500,02 °C arasında), ve R3 için; $9,929 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (49,97-300,03 °C arasında), $403,059 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, (300,03-400 °C arasında), $604,262 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (400- 499,97 °C arasında) dir.

Kolemanit oranı %8’ in üzerine çıkması durumunda sır yüzeyinin toplanma eğilimi gösterdiği de gözlenmiştir. Yüzeydeki bu görünüm dilatometre sonuçlarıyla uyusmaktadır.

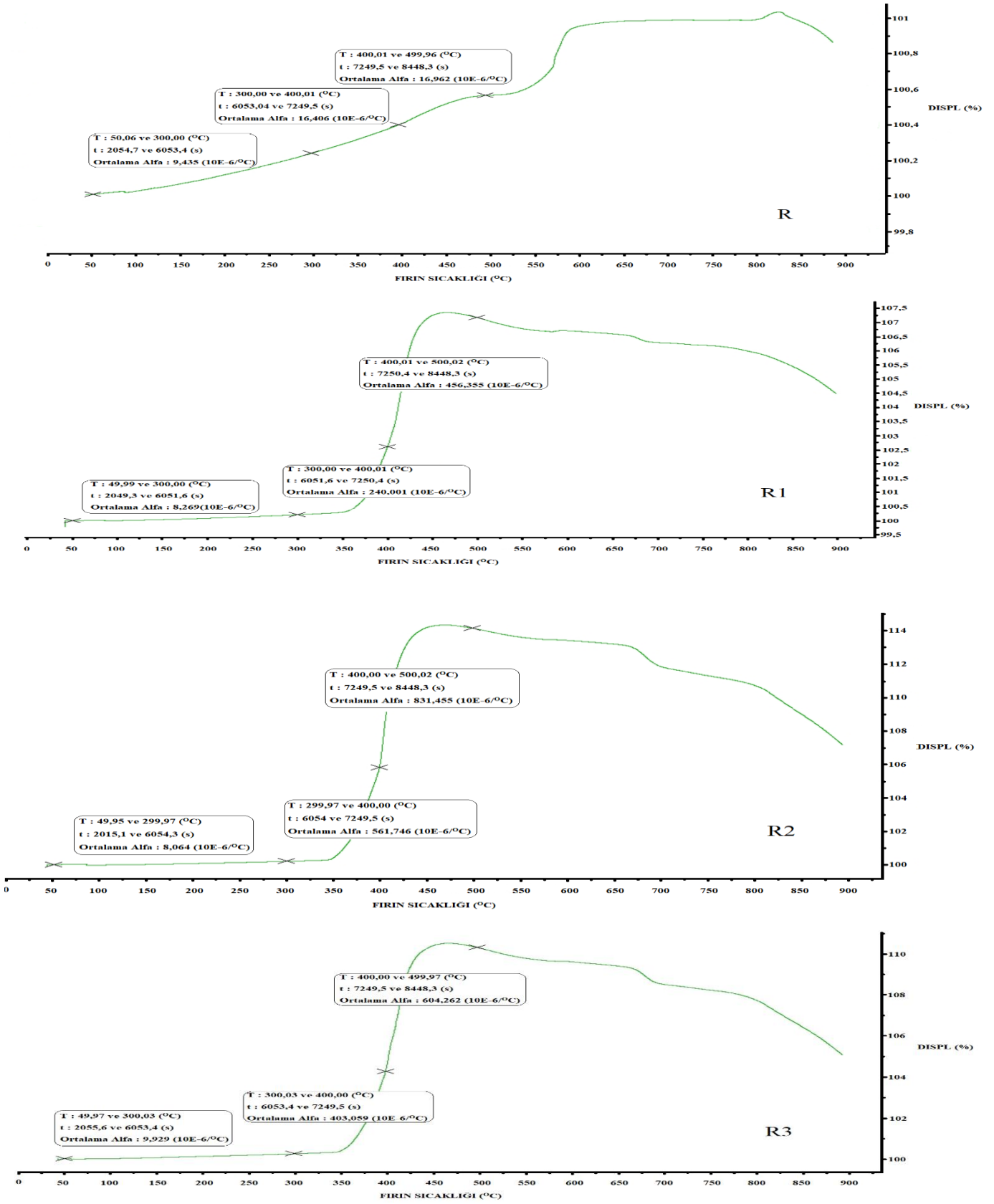
Sır numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 4 de verilmiştir (Şekil 4). R2 reçetesinin görsel olarak R reçetesine benzerliğini SEM görüntüleri de desteklemiştir. Bu sonuç ile R2 reçetesinin (%8 kolemanit katkılı reçetenin) geleneksel R reçete (fritli) gibi kullanılabilir olduğunu göstermektedir. Şekil 5 kalıplara dökülmüş vitrifiye çamuru ve pişirilmiş sırlı vitrifiye örneklerini göstermektedir. %12 kolemanit katkılı örnek yüzeyindeki bozulma şekilde de görülmektedir.

Çalışma sırasında kullanılan bileşenlere ait ton başına TL cinsinden birim fiyatları ve her bir reçetenin 1 Kg’ı için toplam maliyeler Tablo 4’ de verilmiştir. Kullanılan kolemanit miktarına bağlı birim maliyet değişimini gösteren grafik ise Şekil 6’ de yer almaktadır.

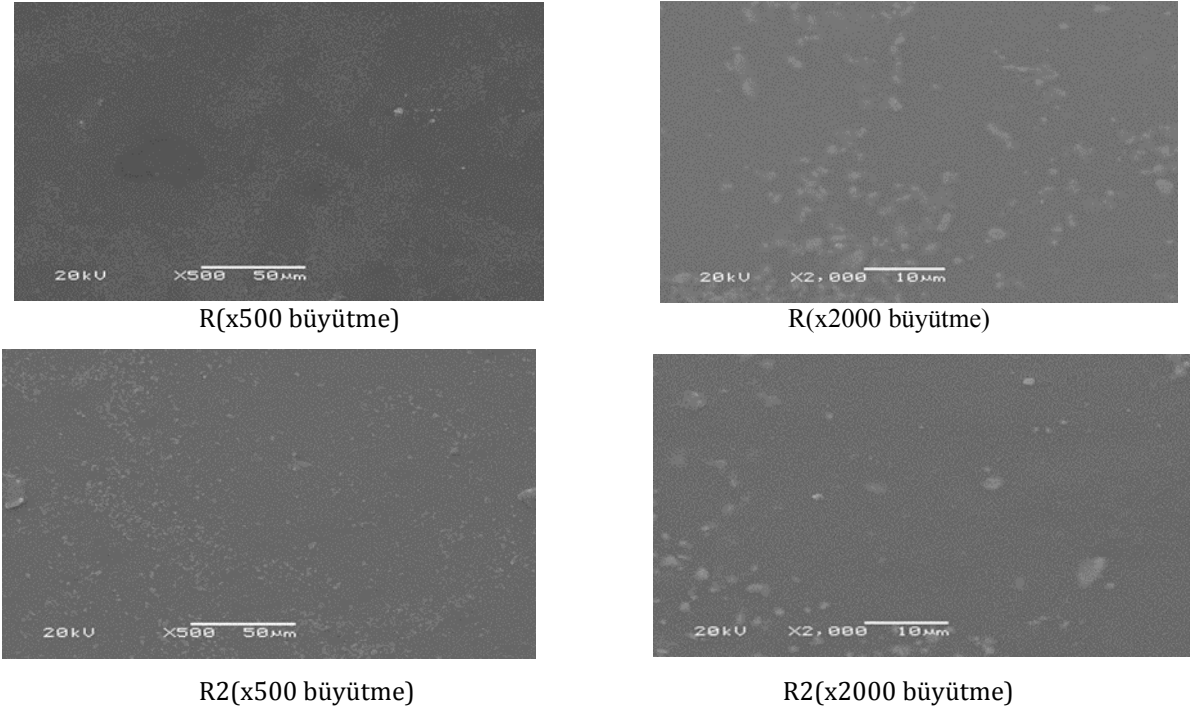
Tablo 4.

Hammaddelerin Birim Fiyatları Ve Sır Reçetelerinin Toplam Maliyetleri

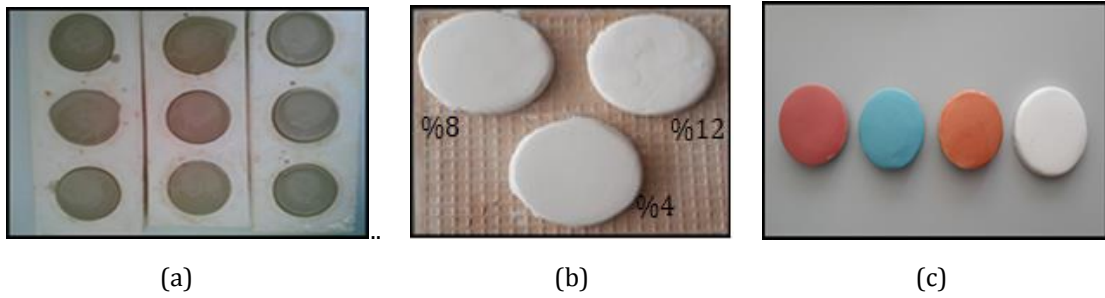
Bileşenler	Maliyet (TL/ton)	R	R1	R2	R3
Na-feldspat	304	↓	↓	↓	↓
K-feldspat	605	↓	↓	↓	↓
Kuars	295	↓	↓	↓	↓
Zirkon	11.000	↓	↓	↓	↓
K ₂	626	1 Kg’lık Reçeteler İçin Toplam Maliyetler			
Kalsit	52				
Dolomit	60	↓	↓	↓	↓
ZnO	15.360	↓	↓	↓	↓
Kolemanit	1102,3	↓	↓	↓	↓
Frit	7650	↓	↓	↓	↓
Toplam (TL/kg)		2,33	1,61	1,64	1,68



Şekil 3. Sır Reçetelerinin Dilatometre Ölçümleri

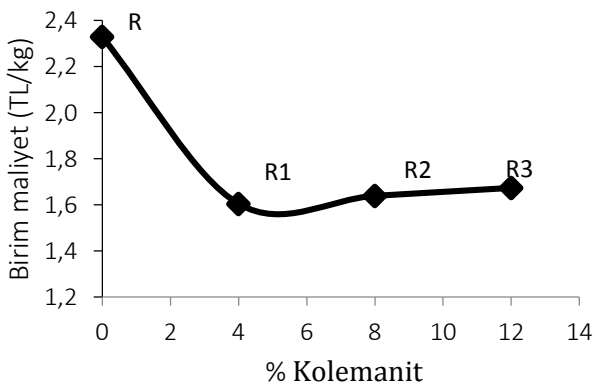


Şekil 4. R ve R2 Reçetesi İçin SEM Görüntüleri



Şekil 5. Sırlı Vitrikiye Örnekleri

a) Vitrikiye çamuru b) Farklı oranlarda kolemanit katkısıyla hazırlanan sırlı vitrikiye örnekleri c) %8 kolemanit katkılı renklendirilerek pişirilmiş örnekler



Şekil 6. Sır Reçetelerinde Kolemanit Miktarına Bağlı Birim Maliyet Değişimi

4. Sonuç

Bu çalışmada kolemanitin frit kullanılmaksızın ticari vitrikiye sır reçetelerinde kullanılabileceği gösterilmiş, ayrıca reçetelerdeki hammaddeler için maliyet analizi yapılmıştır.

Yapılan çalışmalar doğrultusunda en iyi teknik ve estetik sonuçları veren %8 kolemanit katkılı R2 reçetesi olmasına karşın, maliyet analizi sonuçlarında da görüldüğü gibi %4 kolemanit katkılı R1 reçetesinin en ekonomik olduğu belirlenmiştir. Kolemanitin, yapılmış olan bu çalışmada %8'e kadar kullanılabilir olduğu tespit edildiğinden dolayı %4 kolemanit içeren R1 reçetesi işletmeler için hem ekonomik hem de teknik ve estetik açıdan kullanılabilir.

Teşekkür

Bu çalışma, 2241/A TÜBİTAK Sanayi Odaklı Lisans Bitirme Tezi Destekleme Programı (2015/2. Dönem, Başvuru no: 1139B411500379) kapsamında desteklenmiştir. Çalışmalar sırasında lisans öğrencilerine yardımcı olan yüksek lisans öğrencisi Şule Kılınç'a teşekkür ederiz.

Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

Kaynaklar

Akpinar S., Evcin A. & Ozdemir Y. (2017). Effect of Calcined Colemanite Additions On Properties Of Hard Porcelain Body, *Ceramics International*, 43, 8364–8371. doi : <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.178>

Bütüner R. (2011). *Emet Bölgesi Düşük Tenörlü Kolemanit Stoklarının Değerlendirilebilirliğinin Araştırılması* (Doktora Tezi). Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

Çelik H. (2015). Recycling of Boron Waste to Develop Ceramic Wall Tile in Turkey, *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 74(2), 108-116. doi:<https://doi.org/10.1080/0371750X.2015.1005758>

Ediz N. and Yurdakul A. (2009). Development of Body Formulations Using Colemanite Waste İn Porcelain Tile Production, *Journal of Ceramic Processing Research*, 10(6), 758-769. Erişim adresi: http://jcp.r.kbs-lab.co.kr/file/JCPR_vol.10_2009/JCPR10-6/10.758-769.pdf

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. (2016), Erişim adresi: <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Bor>

Gomez-Tena M.P., Bou E. Moreno A., Cook S. & Galindo M. (2009). Fritless Compositions for Single Fast Fired Tiles. *Intercrem:International Ceramic Review*, 58(2-3), 78-84. Erişim adresi: https://www.researchgate.net/publication/282162344-Fritless_glaze_compositions_for_single_fast_fired_tiles

Güyağüler T. (2001, Ekim). *Türkiye Bor Potansiyeli*. 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumunda sunulmuş bildiri. İzmir.

Kartal A. (1998). *Sır ve Sırlama Tekniği*. Ankara: Çizgi Matbaacılık.

Kısacık Y. (2007). *Vitrifiye üretiminde pişmiş ürünlerin tamir sürecinde kullanılan sır kompozisyonlarının geliştirilmesi* (Yüksek Lisans Tezi) Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Mazura N.V. and Levitskii I.A. (2008). Use of colemanite for improving the quality of unfritted glazes, *Glass*

and *Ceramics*, 65(1-2), 19-22. doi: <https://doi.org/10.1007/s10717-008-9010-9>

Özyeşilpınar N. (2006). *Yeni geliştirilen anortit bazlı vitrifiye seramiği için sır bünyesi geliştirilmesi*. (Yüksek Lisans Tezi). Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

Öztürk Z.B. (2015). Usage of colemanite in transparent wall tile glazes. *Acta Physica Polonica A*, 127(4), 1079-1082. doi: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.127.1079>

Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü. (2018), Erişim adresi: <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/kullanim-alanlari/cam-ve-seramik-sanayi>

Üncü Ü. R. ve Yerlikayalar C. (2004, Eylül). *Küreselleşme Sürecinde Küresel Baronların Göz Diktiği Ulusal Maden Varlığımız Bor Pazarının Yapısı*, 2. Uluslararası Bor Sempozyumunda sunulmuş bildiri, Ankara.

Yamık A., Bentli İ., Karagüzel C., Çınar M. & Cengiz B. (2001, June). *The Application of Colemanite Addition to Floor Tile Glazes*. Paper presented at the 17th International Mining Congress and Exhibition of Turkey, Ankara.

Yamık A., Uçar A., Nuhoğlu İ. ve Akbaş M. (2004, Mayıs). *Eczacıbaşı Duvar Karosu Uygun Sır ve Renklendirme Çalışmaları*, 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumunda sunulmuş bildiri, İzmir.