



Makale / Research Paper

Toprak Alkali Kaynağı Hammaddelerin Vitrikiye Sırlarında Ergimeye Olan Etkisinin İncelenmesi

Zahide BAYER ÖZTÜRK^{1a}, Asım CAN^{1,2b}, Dinçer YARIMÇAM^{2c}

¹Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü. 050300 Nevşehir/TÜRKİYE

²Turkuaz Seramik San.Tic.A.Ş., Kayseri /TÜRKİYE
z.ozturk@nevsehir.edu.tr

Received/Geliş:22.10.2020

Accepted/Kabul: 01.12.2020

Öz: Bu çalışmada vitrikiye sırlarında kullanılan toprak alkali oksit içeren hammaddelerin sırların erime davranışına olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla toprak alkali oksit kaynaklı yeni hammaddeler Seger hesaplamasına dâhil edilmiştir ve farklı sır reçeteleri hazırlanmıştır. Hazırlanan sırlar ince ateş kili bünyelere pistole ile uygulanmıştır ve 1200-1250°C’de endüstriyel pişirime tabi tutulmuştur. Sırların erime davranışları fiziksel akma boyu numuneleriyle incelenmiştir. Sır bileşimlerine tane boyutu analizi, sırlanmış numunelere genleşme testi, Harkort testi, L -a*-b* renk ölçümü ve lekelenme direnci testleri uygulanmıştır. Sonuçlar, toprak alkali oksit bazlı hammadde değişiminin, yüzey kalitesini düşürmeden sırların fiziksel akış uzunlukları ve ısıl genleşme katsayıları üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Seramik sağlık gereci, sır, ergime, toprak alkali oksit

The Investigation of Influence of Alkaline Earth Source Raw Materials on Melting Behavior of Ceramic Sanitaryware Glazes

Abstract: In this study, the effect of raw materials based of alkaline earth oxides used in ceramic sanitaryware glazes was investigated on the melting behavior of the glaze. For this purpose, new raw materials based of alkaline earth oxide were included in the Seger formulation and different glaze recipes were prepared. Prepared glaze compositions were applied on fine fire clay bodies with pistole and fired at 1200-1250°C in industrial firing regime. Melting behavior of glazes were investigated with physical flow test samples. The particle size analysis for glaze compositions, thermal expansion test, Harkort test, L *- a *- b * color measurement and stain resistance tests were applied on all glazed samples. The results showed that the variation of raw material based of alkaline earth oxides has a significant influence on the physical flow lengths and thermal expansion coefficients of glazes without degrading surface quality.

Keywords: Sanitaryware, glaze, melting, alkaline earth oxide

1. Giriş

Seramik sağlık gereçleri, kir tutmayan, kolay temizlenebilir yüzeye ve estetik görünümüne sahip, su, mekanik ve kimyasal etkilere karşı dayanıklı, uzun kullanım ömrüne sahip seramik sektörünün önemli malzemelerindendir [1]. Bu ürünler, %0,5’in altında su emme oranına sahip, lavabo, rezervuar, bide, pisuar ve duş teknesi gibi sırlı ürünleri kapsamaktadır [2]. Üzerine kaplandığı bünye ile fiziksel ve kimyasal bağ kuran, mekanik, termal, korozyon etkilere karşı dirençli, uygulandıkları bölgede suyu geçirmez, temizliği kolay ve estetik açıdan güzel bir görünüm veren pişme sonrasında cam yapıya benzer yapı oluşturan karışımlara “sır” denir [3, 4]. Seramik sırlar üzerine yapılan bir çalışmada, bazik oksit miktarları sabit tutulup Al₂O₃ - SiO₂ oranları üzerinden

Bu makaleye atıf yapmak için

Öztürk, Z. B., Can, A., Yarımçam, D., “Toprak Alkali Kaynağı Hammaddelerin Vitrikiye Sırlarında Ergimeye Olan Etkisinin İncelenmesi” El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi 2021, 8(1); 195-201.

How to cite this article

Öztürk, Z. B., Can, A., Yarımçam, D., “The Investigation of Influence of Alkaline Earth Source Raw Materials on Melting Behavior of Ceramic Sanitaryware Glazes” El-Cezeri Journal of Science and Engineering, 2021, 8(1); 195-201.

ORCID ID: *0000-0001-8069-06949; *0000-0003-0568-7852; *0000-0003-4613-8956

yapılan değişiklikler ile sırların ergime sıcaklıkları üzerindeki etki ele alınmıştır [5]. Partyka ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada vitrikiye sırlarının yüzey iyileştirmelerinin sağlanabilmesi için öğütme aralığı ve değirmene eklenecek olan hammaddelerin tane boyutlarının belirlenmesinin önemli olduğu tespit edilmiştir [6]. Yeşilay ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada ise kalsiyum oksitin çatlaklı sır bileşimlerindeki yüzde oranının artmasının sinterleme sıcaklığını arttırdığı belirtilmiştir [7]. Yeşilay'ın bir diğer çalışmasında mat sır bileşiklerinde kullandığı mermer atığının bileşikteki CaO oranını arttırdığını ve bu atıkların sıran beyazlık derecesine ve sıran ergiticiliğine olan etkisi araştırılmıştır [8]. Kronberg ve Hupa'nın ham sırların ergime davranışını inceledikleri çalışmalarında çinko oksit, dolomit ve wollastonitin ergime davranışına önemli etkisi olduğu tespit edilmiştir. Çinko oksit, sinterleme başlangıcından erime sıcaklığına kadar tüm sıcaklıklarda düşüşe, dolomit ve wollastonit ise sinterlemenin başlangıcında arttıran, diğer sıcaklıklarda ise düşürücü etkiye sahip bulunmuştur [9]. Lesniak ve arkadaşlarının $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ sisteminde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranının cam seramik sırlarının opaklığı ve faz kompozisyonu arasındaki ilişkisini incelemişlerdir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranının artışı sır opaklığını azaltmıştır, yüksek alümina oranında transparant sır elde edilmiştir [10]. Hızlı pişirim sürecinde mat yüzeyli ham sırlara kontrollü wollastonit ve dolomit ilavesinin etkisinin değerlendirildiği çalışmada %9-39 wollastonit ve %0-16 dolomit miktarı etkisi incelenmiştir. Mikroyapıda oluşan wollastonit kristallerinin mat yüzey dayanımını azaltırken, diyopsit kristallerinin dayanıklı mat yüzey sağladığı tespit edilmiştir [11].

Literatür incelendiğinde, toprak alkali oksit içeren hammaddelerin sağlık gereci sırlarında ergime davranışı üzerine etkilerinin incelendiği çalışma sınırlıdır. Bu çalışmada toprak alkali kaynağı olan wollastonit, kalsit, dolomit ve baryum karbonatın seramik sağlık gereci sırlarının erime davranışlarına olan etkisi incelenmiştir. Numune hazırlama ve analizler, endüstriyel koşullarda Kayseri'de bulunan Turkuaz Seramik San. Tic. A.Ş. Ar-Ge Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir.

2. Deneysel Çalışmalar

Toprak alkali kaynaklı hammaddeler ile hazırlanan yeni reçeteler ve referans reçete Tablo 1'de, sır bileşimleri için kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz oranları Tablo 2'de sunulmuştur. Tablo 1'de değişen hammaddeler verilmiş olup, reçetelerde feldispat, kaolen, kuvars, zirkon, frit ve çinko oksit miktarları sabit tutulmuştur. Kodlamalarda R:Reçete, Referans sırası R-R ve diğer reçeteler R-1/R-5 ile gösterilmiştir. Sırların Seger hesaplamaları Tablo 3'dedir. Referans reçetesinde kalsit-dolomit-wollastonit ve baryum karbonat oranları verilmiştir. R-1 baryum karbonatın olmadığı kalsit içeriğinin yüksek olduğu reçete iken, R-2 dolomit ve wollastonit içeriğinin yüksek olduğu reçete, R-3 wollastonitin olmadığı dolomit içeriğinin yüksek olduğu reçete, R-4 dolomitin olmadığı wollastonit içeriğinin yüksek olduğu reçete ve R-5 kalsit miktarının biraz düşük dolomit ve wollastonit miktarının yüksek tutulduğu reçetelerdir.

Tablo 1. Reçetelerde değişen sır hammaddelerinin yüzde oranları

Hammadde (%)	R-R	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5
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

Sır reçeteleri, alümina bilyelerin içinde olduğu ve yaklaşık 500 gram hammadde alabilen porselen bir kavanozda 11 dakika boyunca jet değirmende öğütülmüştür. Öğütme sonrasında, ortaya çıkan sır kompozisyonları 45 µm'lik eleklerden geçirilmiştir. Sırlar, litre ağırlığı ölçümleri yapılarak standart bir şekilde 10-15 gram CMC (karboksi metil selüloz) ve 1735-1750 g/litre ağırlığına gelecek şekilde su ilave edilerek 15 dakika boyunca 550 rpm dönüş hızındaki açıcılarda karıştırılmıştır. Bünyelere sır atımından önce 6 mm çapında akışı olan Ford viskozite kabı ile 20-35 saniye

aralığında olacak şekilde viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sır hammaddelerinin su katılarak öğütülmesiyle ortaya çıkan bileşiklerden alınan örneklerin tane boyutu analizi Malvern Mastersizer 3000 E marka cihazı ile yapılmıştır. Sır bileşimlerinin hazırlanması sonrası Şekil 1’de grafiği verilen tane boyutu değerlerinin Dv(10; 50 ve 90) tüm sır bileşimlerinde birbirine benzer olduğu Tablo 4’de görülmektedir.

Tablo 2. Sır hammaddelerinin kimyasal analizi

Oksitler (%)	R-R	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5
Ateş zaiyatı	6,2	6,3	7,5	9,1	4,8	6,2
SiO ₂	60,2	60,2	58,6	56,7	61,9	60,2
Al ₂ O ₃	10,9	10,9	10,9	10,8	10,9	10,9
Na ₂ O	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
K ₂ O	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
ZrO ₂	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
Toplam	99,1	99,2	99,2	99,1	99,1	99,1

Bu çalışmada 8-10 mm kalınlığında olan ince ateş kili bünyelerine, 0,8-1 mm sır kalınlığı ve homojen bir yüzey tabakası olacak şekilde sırlar basınçlı hava pistolesi vasıtasıyla uygulanmıştır. Sırlanan numuneler 15-20 dakika aralığında kurutulduktan sonra endüstriyel tünel fırında 1200-1250°C’de pişirilmiştir.

Tablo 3. Sırların Seger oranları

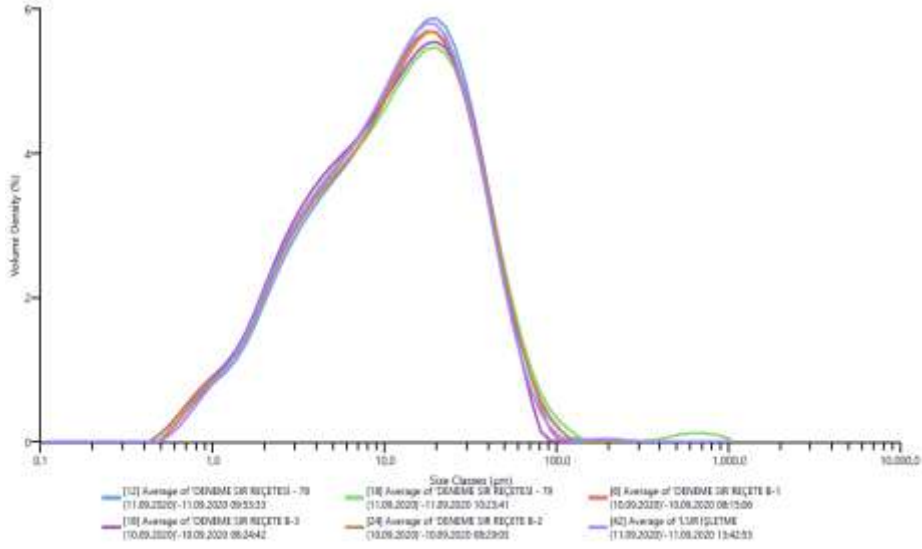
Oranlar	R-R	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	4,3	4,2	4	3,7	4,6	4,2
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	9,3	9,3	9,1	8,8	9,6	9,3
Na ₂ O+K ₂ O	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Na ₂ O/K ₂ O	9,2	9,2	9,2	9,2	9,2	9,1
MgO+CaO	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
MgO/CaO	0,1	0,1	0,2	0,3	0,03	0,2

Sır örneklerinin ergime davranışlarının belirlenmesi için fiziksel akma boyu numunelerinde ölçüm yapılmıştır. Öğütülen sırlar referans reçeteye göre litre ağırlıkları ve viskozite değerleri ayarlanmasından sonra temizlenmiş alçı plakalar üzerine bir miktar dökülmüş ve yaklaşık 15 dakika boyunca suyun emilmesi beklenmiştir. Buradan alınan örnekler 7 gram olacak şekilde tartılmış olup, Şekil 2’deki fiziksel akma boyu numunesinin delikli kısmına yerleştirilmiştir. Bu ürünler 1200-1250°C’de pişirilerek, fırın çıkışı akma boyu uzunlukları ölçülmüştür.

Tablo 4. Tane boyutu analiz sonuçları.

	R-R	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5
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

Sırlı ürünlerin kimyasal lekelerle karşı nokta dirençleri ise kimyasal kirletici olarak potasyum permanganat, gümüş nitrat, metilen mavisi çözeltisi, tentür ve mavi mürekkebin damlacık halinde ürünlerin üzerine uygulanması ile 14-16 saat sonrasında herhangi bir temizleyici kullanılmadan su vasıtasıyla temizlenme sonrası iz değerlendirmesi yapılarak test edilmiştir.



Şekil 1. Sır bileşimlerinin tane boyutu analiz grafiği



Şekil 2. Fiziksel akma boyu numuneleri

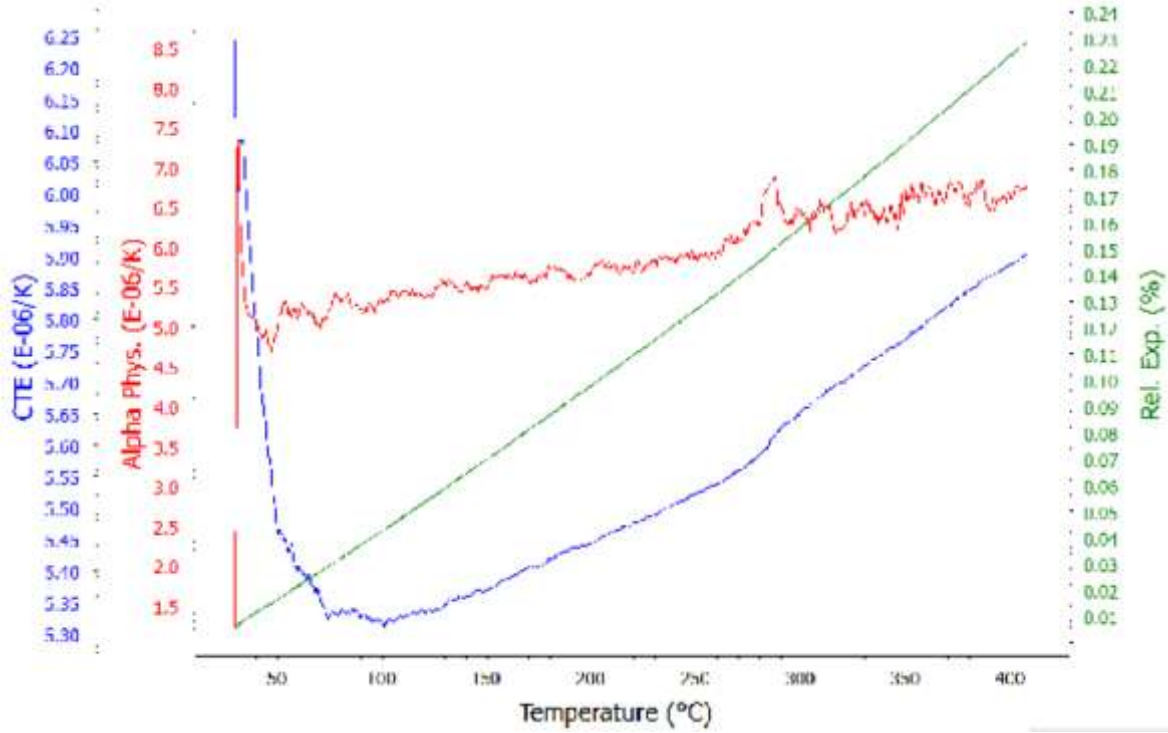
Sinterleme sonrası sırlı numuneler Harkort testine tabi tutulmuştur. Bu amaçla, numuneler etüvde 200-215°C sıcaklığa çıkartıldıktan sonra aniden 18-20 °C aralığındaki suya atılarak şoklama uygulanmıştır. Yüzeyde oluşabilecek çatlak tayini, kuvvetli kimyasal olan malahit yeşili çözeltisinin yüzeye uygulanması ile tespit edilmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Malahit yeşili çözeltisinin yüzeye uygulanması

3. Sonuçlar ve Değerlendirme

Jet değirmende öğütülmüş olan sıra kompozisyonlarından alınan örnekler 1200-1250°C’de tünel fırında pişirim sonrasında, Linseis L75 Platinum Series marka dilatometre cihazı ile termal genişleme ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Referans numunenin termal genişleme grafiği Şekil 4’de, tüm numunelerin termal genişleme katsayıları ölçümleri Tablo 5’de sunulmuştur. Tüm sıra bileşimlerinde termal genişleme katsayılarının benzer olduğu görülmektedir.



Şekil 4. Referans sıranın dilatometre ölçümü referans grafiği

Numunelerde üçüncü ve dördüncü reçete olan sırların genişleme katsayıları yüksektir. R-3 numaralı sıranın Tablo 2’de verilen MgO miktarının ve R-4 numaralı sıranın Tablo 3’de verilen SiO₂/Al₂O₃ ve CaO miktarının diğer sırlara göre daha yüksek olması genişleme katsayısının yüksek çıkmasına neden olmuştur. Tablo 6’da verilen sonuçlara göre Reçete 3 ve 2’nin akma boyu da diğer reçetelere göre daha uzundur. Nedeni Tablo 3’de sunulan MgO/CaO oranının daha yüksek olmasıdır. MgO, CaO’dan eriyik viskozitesini düşürmede daha etkindir. Toprak alkali oksit miktarı arttığında camsı fazın miktarı artar, özellikle MgO miktarı artışı azalan viskozite ile hammaddelerin çözünmesine yardımcı olarak yoğunlaşma üzerinde etkin rol oynamaktadır [11-12].

Tablo 5. Sırların termal genişleme katsayıları

Genleşme Katsayısı (E ⁻⁶ /K) 400°C					
R-R	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5
58,8	58,6	58,6	59,1	59,2	58,3

Tablo 6. Sırların akma boyu ölçüm sonuçları

R-R	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5
7,40	7,72	9,05	9,65	6,05	6,64

Sırlı numunelerin renk parametreleri Tablo 7’de verilmiştir. Ölçümleri yapılan sırlı numunelerin renk değerleri standartlar içerisinde ve birbirine yakın çıkmıştır. L* parametresinin yüksek bulunduğu R-2, R-3 ve R-5 numunelerinde Tablo 3’de sunulan MgO/CaO oranına göre artan MgO

oranının hızlı ergime davranışı sağlayarak daha parlak yüzey oluşumuna katkı sağladığı düşünülmektedir [9].

Tablo 7. L*a*b* renk ölçüm değerleri

Renk Parametreleri	R-R	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5
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

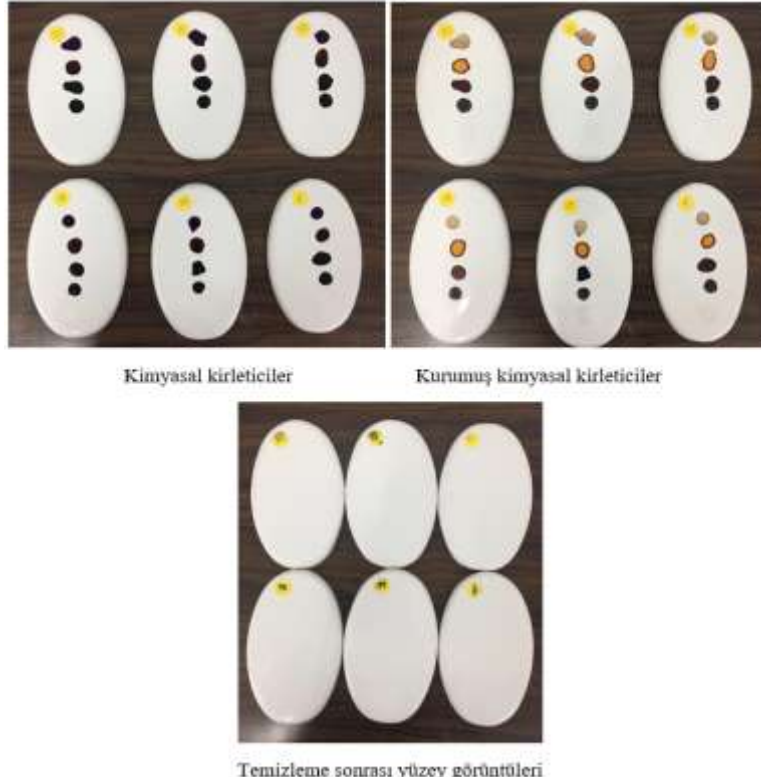
Sırlı yüzeylere uygulanan kimyasal kirleticilerin, 14-16 saat sonrasında herhangi bir temizleyici kullanılmadan su vasıtasıyla temizlenme sonrası kontrolleri Şekil 7’de ve Tablo 8’de verilmiş olup, hazırlanan ürünlerde herhangi bir kimyasal lekeye rastlanmadığı tespit edilmiştir.

Tablo 8. Sırlı kimyasallara karşı dayanım testi

Çözeltiler	Sırlı Nokta Direnci					
	R-R	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5
KMnO ₄ Çözeltisi (10 g/L)	-	-	-	-	-	-
AgNO ₃ Çözeltisi (10 g/L)	-	-	-	-	-	-
Metilen Mavisi (5 g/L)	-	-	-	-	-	-
Jodine Tentür (13 g/L)	-	-	-	-	-	-
Mavi Mürekkep	-	-	-	-	-	-

Leke var : + Leke yok : -

Harkort testi sonrası, yüzeyine malahit yeşili uygulanan ve su ile temizlenen yüzeylerde çatlak oluşumunun olup/olmadığının gözlendiği yüzeylerde referans ve R-1, R-2 ve R-5 numuneleri olumlu sonuçlar vermiştir. R-3 numunesinde Tablo 2’de verilen alümina içeriğinin bir miktar düşük olmasının yüzey direncine olumsuz yönde etkisi olabileceği düşünülmektedir [13].



Şekil 7. Sırlı yüzeylerin kimyasallara direnci

R-4 numunesinde ise Tablo 3’de sunulan ve diğer numunelere göre farklılık gösteren düşük MgO/CaO oranı nedeniyle camsı faz viskozitesine bağlı hammadde çözünmesinin sağlanamadığı, bu yüzden yüzeyde lekelenme direncini zayıflattığı düşünülmektedir [11].

4. Sonuç

Toprak alkali oksit kaynaklı hammaddelerin (dolomit, wollastonit, kalsit, baryum karbonat) vitrifiye sırlarında termal genişleme katsayısı ve sır akma boyuna etkisi incelenmiştir. Özellikle MgO içeren hammaddelerin ergime ve yoğunlaşmayı etkilemeleri nedeniyle daha uzun akma boyu verdiği gözlenmiştir. Hazırlanan sırların termal genişleme katsayıları, sırlanan yüzeylerin L-a*-b* renk ölçümleri ve lekelenme dayanımları benzer çıkmıştır. Harkort sonuçlarına göre referans sır reçetesinin yanında R-1, R-2 ve R-5 reçetelerinde çatlak oluşumu gözlenmemiştir. Endüstriyel üretim gerçekleştiren firmalar için R-1, R-2 ve R-5 reçetelerinin kullanılabilceği tespit edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışmada hammadde, üretim koşulları, standart testler için desteğini eksik etmeyen Turkuaz Seramik San.Tic.A.Ş. Yönetim Kurulu ÖZKAYA ailesine sonsuz teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar

- [1]. Kaplan, A.E., Binal, G., “Vitrifiye Seramik Beyaz Opak Sırlarda Zirkonyum Silikat Miktarının Azaltılması”, Bilecik Şeyh Edebali Ün.v., Fen Bilimleri Dergisi, 2017, 4(1): 1-8.
- [2]. Domenico Fortuna, “Sanitaryware”, Faenza Editrice, Italy, 2010.
- [3]. Kaplan, A.E., “Vitrifiye Seramik Beyaz Opak Sırlarında Zirkonyum Silikat Miktarının Kalsine Kaolin Kullanılarak Azaltılması”, Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalı, 2017.
- [4]. Sacmi, “Seramik Teknolojisi”, Sacmi İmola S.C., Çeviri Editörü, Serin M.A., S. 101, İtaly, 2010.
- [5]. Taçyıldız, E., “Alümina - Silis Miktar ve Oranının Sır Özelliklerine Etkileri”, Yıldız Journal of Art And Design, 2015, 2(1): 19-25.
- [6]. Partyka J., Lis J., “The Influence of the Grain Size Distribution of Raw Materials on the Selected Surface Properties of Sanitary Glazes”, Ceramics International, 2011, 37: 1285–1292.
- [7]. Yeşilay, S., Çakı, M., Çakır Arianpour, A., “Kalsiyum Oksitin (CaO) Çatlaklı Sır Bileşimlerindeki Etkilerinin Araştırılması”, Gazi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 2018, 4(1): 25-38.
- [8]. Yeşilay, S., “Mermer Atığı İlavesi İle Mat Sır Bileşimlerinin Üretimi” Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 2018, 26(3): 123-131.
- [9]. Kronberg T., Hupa, L., “Melting Behaviour of Raw Glazes”, Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39: 4404-4416.
- [10]. 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, 2016, 1126: 240-250.
- [11]. 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, 2020, 40: 3327-3337.
- [12]. Bayer Ozturk, Z., Ay, N., “An Investigation of the Effect of Alkaline Oxides on Porcelain Tiles Using Factorial Design”, Journal of Ceramic Processing Research, 2012, 13(5): 635-640.
- [13]. Karasu, B., Dolekcekiç, E., Ozdemir, B., “Compositional Modifications to Floor Tile Glazes Opacified with Zircon”, British Ceramic Transactions, 2001, 100(2): 81-85.