

Metalik-Benek Dokulu Sanatsal Seramik Sırların Geliştirilmesi: Yüzey Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi

Nihan Ercioğlu Akdoğan^{1,*}, Elif Ubay²

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye

²Seranit Seramik Fabrikası, ARGE Merkezi, Eskişehir, Türkiye

Makale Tarihçesi

Gönderim: 23.06.2022

Kabul: 13.08.2022

Yayın: 15.12.2022

Araştırma Makalesi

Öz – Dekoratif amaçlı olarak kullanılan, seramik sırların ömrünü belirleyen faktörlerin başında sırn aşınma ve kimyasallara karşı direnci yer almaktadır. Sırın aşınma direnci, sır sertliğinin artırılmasıyla iyileştirilebilmektedir. Sırın sertliğini arttırmanın yollarından biri; camsı matristen daha sert kristal faz ya da fazların geliştirildiği uygun cam seramik sistemlerin oluşturulmasıdır. Geliştirilen metalik sırlı ürünlerin düşük konsantrasyonlu kimyasallara maruz bırakılmasından sonra yüzeylerinde leke tutma ve aşınma gibi yüzey hatalarının meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada, üretilen metalik yüzeyli ürünlerin yüzey hatalarına karşı dayanımlarını arttırmak için reçeteler geliştirilmesi amaçlanmıştır. Kullanılacak olan hammaddelerin kimyasal analizleri X-Ray flüoresans spektroskopisi ile analiz edilerek bileşenleri tespit edilmiş olup reçeteler bu bilgiler ışığında oluşturulmuştur. Oluşturulan sır reçetesinin karakteristik ergime davranışları, ısı mikroskobu analizi yapılarak tespit edilmiştir. Ticari firmalardan alınan metal oksit tozlarının (demir oksit, bakır oksit, mangan oksit) farklı oranlarda kullanılmasıyla oluşturulan reçetelerin aşınmaya ve metalik/artistik yüzey elde etmek üzerine davranışları araştırılmıştır. Elde edilen metalik sır reçetelerin asit/alkali dayanımlarını geliştiği ve buna ek olarak sitrik asit, ev kimyasalları ve yüzme havuzu tuzlarına dayanım sonuçlarının ise iyileştirildiği tespit edilmiştir. Aynı zamanda endüstriyel hızlı pişirim koşullarına uyumlu metalik görünümlü, benek efektli ve aşınmaya dirençli, duvar karo mat sırlar da geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler – Aşınma, benek efekt, metal oksit, seramik karo, seramik sır

Development of Metallic-Speck Textured Artistic Ceramic Glazes: Investigation of Surface Abrasion Properties

¹Department of Chemical Engineering, Engineering Faculty, Eskişehir Technical University, Eskişehir, Türkiye

²Seranit Granite Ceramic Factory, Research and Development Center, Eskişehir, Türkiye

Article History

Received: 23.06.2022

Accepted: 13.08.2022

Published: 15.12.2022

Research Article

Abstract – One of the factors determining the life of ceramic glazes used for decorative purposes is the glaze's resistance to abrasion and chemicals. The abrasion resistance of the glaze can be improved by increasing the hardness of the glaze. One of the ways to increase the hardness of the glaze is the creation of suitable glass-ceramic systems in which a harder crystalline phase or phases are developed from the glassy matrix. It has been determined that surface defects such as staining, and abrasion occur on the surfaces of the metallic glazed products produced after exposure to low-concentration chemicals. In the present study, it was aimed to develop recipe in an attempt to improve the resistance of the produced metallic surface products against surface defects. Chemical analysis of the used raw materials was done by X-Ray fluorescence spectroscopy and their components were determined, and recipes were created in the light of chemical components. The characteristic melting behaviours of the created glaze recipe were determined by performing heat microscopy analysis. The behaviour of the recipes containing different amount of metal oxide powders (iron oxide, copper oxide, manganese oxide) from commercial companies on abrasion and metallic/artistic surface obtainment were investigated. It was determined that the acid/alkali resistance of the obtained metallic glaze recipes, as well as the results of resistance to citric acid, household chemicals, and swimming pool salts were improved. Also, matte glazes for wall tiles with metallic appearance, speck effect, and abrasion-resistant, and compatible with industrial fast-firing conditions have been developed.

Keywords – Abrasion, speck effect, ceramic tile, metal oxide, ceramic glaze

¹ nihanercioglu@gmail.com

² elif.ubay@seranit.com.tr

*Sorumlu Yazar

1. Giriş

Öğütülmüş uygun bileşimli seramik hammaddelerden elde edilen ve seramik bünye üzerinde pişirme neticesinde cam yapıya benzer bir tabaka oluşturabilen harmanlara sır denilmektedir. Sır, terim anlamı olarak da malzemenin yüzeyini dış etkenlerden korumak veya dayanıklı bir boya ile kaplamak amacıyla yüzeye sürülen saydam veya mat camsı tabaka olarak da tanımlanabilmektedir (Trinitat Pradell, 2020; Kurt Strecker, 2014). Endüstriyel uygulamalarda kullanılmak üzere seramik sektöründe daha büyük boyutlar kazanmaktadır (Karmakar, 2017).

Günümüz seramiklerinde kullanılan modern sırlar birtakım niteliklere sahip olmak zorundadırlar (Karmakar, 2017; Hongjun Huang, 2020). Bu nitelikler; i) kullanım boyunca asit ve sularla temasında aşınmamak, ii) su geçirgenliğinin bulunmaması, iii) kılcal sır çatlamalarının olmaması, iv) pullanmalar ve diğer sır hatalarına karşı dayanıklı olmak, v) dekoratif uygulamalarda kristal sırlar gibi artistik sırların elde edilmesine yatkın olmak ve vi) işletme şartlarında belirlenen ısılarda ergimek, endüstriyel olarak sırların sahip olması gereken özelliklerdendir (Richard A. Eppler, 2000; Encarna Bou, 2006; Gizem Ustunel, 2021).

Artistik sırlar, endüstriyel üretimlerde kullanılması daha kısıtlı olması ile dekoratif uygulamalarda sanatsal seramik çalışmalarında renk ve doku elde etmek amacıyla kullanılarak geliştirilen sırlardır (Casasola, 2011; Leidy Johana Jaramillo Nievesa, 2020). Kullanıldıkları seramik formlara sanatsal değer kazandıran bu sırlar detaylı araştırmalar sonucu oluşturulurlar. Bazen rastlantı eseri meydana gelen sır hataları seramik yüzeylere sanatsal etki vermektedir (Leidy Johana Jaramillo Nievesa, 2020). Bu etkiyi bir kez daha elde etmek kimi zaman mümkün olmamaktadır. Kullanıldığı seramiklere sanatsal değer katan artistik sırlara örnek olarak krakle, toplanmalı, seladon sır, metalik, aventürin, kristal, bitkisel kökenli kül, temmoku, lüster ve raku sayılabilir (Brummel, 2020; Hamdzun Haron, 2014; --Pradell, 2006). Metalik sırlar seramik yüzeylerde metal etkisi gösteren mat/parlak yüzeyli sırlar olarak tanımlanmaktadır. Metalik sırlar genelde normal parlak bir sırn içerisinde renklendirici oksitlerin katkılanması sonucunda elde edilirler (Trinitat Pradell, 2020; Nergis Kiliç Mirdali, 2019) Renk verici oksitler sırlar içerisinde çözünerek sıra renk verirler. Çözünme, renk verici oksidin sıı oluşturan çözücü maddelerle birleşmesi sonucunda gerçekleşir ve oksidin cinsine ya da kullanım oranına göre değişmektedir. Sırdaki kullanım miktarı arttıkça çözünme hızı azalır ve sırn özelliği etkilenir. Buna örnek olarak, bakır oksit, demir oksit verilebilir. Bu oksitler, sır içerisinde çözünmezse metalik siyah renkleri oluştururlar (Pradell, 2006; Olga Opuchovic, 2015; Hongjun Huang, 2020).

Literatürde oksitlerin kullanımı ile çeşitli artistik sır çalışmaları yapılmıştır (Kamuran Özlem Sarnıç, 2007; Ozgu Gundeslioglu, 2016; Serap Ünal, 2020). Divitcioğlu ve ark (Gülşah Divitcioğlu, 2021), zeytinden elde ettikleri külü kullanarak sır elde etmişlerdir. Geliştirdikleri sır reçeteleri içerisinde renklendirici oksitleri (demir oksit, mangan oksit, krom oksit ve bakır oksit) ilave ederek renkli sırlar geliştirmişlerdir. Bu oksit türlerinden demir oksit, sırlarında en yaygın kullanılan oksit türüdür. Yüksek sıcaklıklarda pişen ve demir oksit ile renklendirilen sırlarda oldukça yumuşak renk geçişlerinin olduğu gözlenmiştir (Gülşah Divitcioğlu, 2021). Bu renk geçişleri, sırlarda yükseltgen ortamda açık sarıdan koyu kahverengiye kadar değişen renk tonlarını meydana getirmiştir (Zaide Bayer Ozturk, 2010; Gultekin, 2017). Kubat (Kubat, 2020), kestane kabuğu külünü kullanarak geliştirilen sır içerisinde bakır oksit ve kobalt oksit ilavesi ile renklendirme yapmışlardır. Sonuçları değerlendirildiğinde, külün cam oluşturuu etkisini kullanarak ve oksit ilavesi ile doku oluşumlarını tespit etmişlerdir. Güneş (Güneş, 2015), renk veren oksit katkılarının çeşitli renk ve yüzey etkilerini araştırmak amacıyla stoneware bünyeler üzerine farklı oranlarda uygulama yaparak stoneware sır geliştirmişlerdir. Kobalt oksit, sırlara çok küçük miktarlarda ilave edilse bile oldukça güçlü bir renklendirici olması sebebiyle renklendirme için yeterli olmuştur. Reçetede farklı oranlarda kullanımı farklı mavi tonlarını elde etmek mümkündür. Reçetelere %0,2 kobalt oksit katkısı ile lacivert renk elde edilirken, reçetede eritici miktarı azaltıldığında gök mavisine kadar değişen renk tonları elde edilebilmiştir (Güneş, 2015). Kobalt oksidin verdiği güçlü renk tonlarını diğer oksitleri de beraber kullanarak şiddetini azaltmak mümkündür. Trinitat ve ark (Pradell, 2006), sırların teknik özelliklerini, tarih boyunca süregelen keşifleri ve kullanımları ve dekoratif tekniklerin bir özetini sunmuşlardır. Bakır oksit, sırlarda özellikle yeşil tonlarını elde etmek en fazla kullanılan oksittir. Reçetelerde, %2- 5 oranlarında bakır oksit katkısı ile yeşil renk oluşurken, %0,2-0,5 bakır oksit katkısı ile su yeşilleri elde edilmektedir. Yüksek oranlarda kullanıldığında ise, (kullanım oranı %8'in üzerine çıktığında) renk siyaha doğru değişmektedir. Mangan dioksit katkılı sırlar ile krem/kahverengi tonları elde edilebilmektedir. Düşük sıcaklıklarda pişirilen sırlara %2 oranında mangan oksit ilavesi ile kahverengi tonları elde edilirken, yüksek sıcaklıklarda pişirilen sırlara %5 ve üzerindeki mangan oksit katkısı ile bu renkler elde edilebilmektedir. Aynı zamanda, düşük oranlarda %0,5-0,8 mangan oksit katkısı ile krem rengi elde

edilebilmektedir. Nikel oksit, yüksek sıcaklıklarda pişirilen sırlarda kullanıldığında (%1 ile %4 oranında) pembe rengini meydana getirmektedir (Trinitat Pradell, 2020; Olivier Bobin, 2003). Harmanlanarak kullanımı (nikel oksit, kobalt oksit ve bakır oksit) sonrasında, gri rengi elde edilebilmektedir. Bunun yanı sıra, nikel oksit katkılı sırların uygulanma miktarına (kalın ve ince uygulamalarla) göre farklı tonlar elde etmek mümkündür. Kalın uygulama yapılması halinde pembe renk meydana gelirken ince uygulanan yerlerde gri rengin oluştuğu görülmüştür (Güneş, 2015; Bakanlı, 2007).

Bu çalışmada, literatürde indirgen atmosfer veya elektrikli fırınlarda geliştirilebilen artistik sırların oluşturulması amaçlanmıştır. Böylece ürünlere katma değer sağlayacak endüstriyel hızlı pişirim koşullarına uyumlu metalik sırlar geliştirilmiştir. Bunun yanı sıra, metalik sırlı yüzeylerin aşınma davranışı incelenecek olup aynı zamanda sırlı yüzeylerin aşınmasını etkileyen parametreler açıklanmıştır. Bu kapsamda çeşitli metal oksitler kullanılarak; aşınma dayanımı yüksek duvar karosu sırlarının geliştirilmesi amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Sır Formülasyonunun Geliştirilmesi

Endüstriyel olarak kullanımı yapı ve teknik özellikler bakımından uygun olan, metalik özellikte, sır geliştirilmesi için reçetelerde kullanılacak malzemelerin seçimi gerçekleştirilmiştir. Üretimi planlanan metalik sır reçetesinde kullanılacak hammaddelerden, kaolin (Smalticeram Unicer S.P.A.), alümina (Industrie Bitossi Mineral San.A.Ş.), Nefelin (Industrie Bitossi Mineral San.A.Ş.) ve dolomit (Kızıldağ Madencilik Hafriyat Nak.İşt.San.Ve Tic.Ltd Şti.) farklı mevki/ocaklardan temin edilmiştir. Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş firmasından kuvars, zirkon ve potasyum feldspat hammaddeleri tedarik edilmiştir. Hammaddeler kullanılarak, farklı oranlarda olmak üzere 64 adet deneme yapılmıştır. Geliştirilen ve uygun bulunan reçete oranları Tablo 1’de verilmiştir. Reçetenin büyük bir bölümünü oluşturan frit, Torrecid S.A firmasından temin edilmiştir. Geliştirilen sır reçetelerinin reolojik özelliklerinin kontrol altında tutulmasını sağlayan reolojik ajanlardan STTP (Sodyum Tripolifosfat) Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş. firmasından, karboksimetil selüloz (CMC) Lamberti Kimya San. ve Tic. firmasından tedarik edilmiştir. Metalik özellikte sır elde etmek için gerekli oksit numuneleri (Demir oksit, mangan oksit, bakır oksit) Akcoat firmasından tedarik edilmiştir.

Tablo 1

Metalik sır elde etmek için geliştirilen sır kompozisyonu

	Frit	Nefelin	Kaolin	Feldspat	Zirkon	Kuvars	Alümina	Dolomit	Bentonit
R2609 (%)	58	9	9	7-10	3-5	4-6	4-5	4-6	0,5-1

2.2. Kimyasal Analiz

Hammaddelerin kimyasal analizleri Rigaku ZSX Primus marka ve model XRF cihazı ile eritiş yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Platin kroze içerisinde çıkarılan camlaştırılmış numuneler XRF cihazına yerleştirilerek analizleri gerçekleştirilmiştir. Bor’dan Uranyum’a kadar olan elementler için tarama yapılmıştır.

2.3. Isı Mikroskobu

Atık numunenin ergime davranışları Misura ODHT HSM 1600-80 marka ısı mikroskobuyla belirlenmiştir. Atık numune toz halde olduğu için doğrudan şekillendirme işlemine geçilmiştir. Numune hazırlama aparatıyla yaklaşık 2x3 mm² (çap x yükseklik) ebatlarında preslenen silindirik numuneler alümina altlık üzerinde cihaza yerleştirilip analizleri yapılmıştır. Numunenin karakteristik sıcaklık noktaları tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı, numunenin belirgin bir akışkan camsı faza sahip olana kadar boyutunun değişmediği sıcaklık aralığıdır. Bu sinterleme sıcaklığının değeri, cihaz tarafından numunenin belirli oranda (genelde %6) boyut değiştiği nokta olarak belirlenmektedir. İlk görüntü %100 düşünüldüğünde, buna göre %6 boyut değişimi bu ilk karakteristik sıcaklığı vermektedir. Yumuşama noktası sıvı fazın numune yüzeyinde görüldüğü noktadır. Küre sıcaklığında numune tamamen sıvı fazdan oluşur ve numunenin şekli yüzey gerilimi tarafından kontrol edilmektedir. Yarı küre sıcaklığı, numunenin yüksekliğinin, genişliğin yarısı olduğu duruma denilmektedir. Ergime sıcaklığı ise, numune ilk yüksekliğinin üçte birinin altına düştüğündeki noktadır (Paganelli & Sighinolfi, 2008; Z.Bayer Ozturk, 2020).

2.4. Otoklav Test

Bu test TS EN ISO 10545/11 numaralı standarda uygun olarak yapılmıştır. Testi yapılacak pişmiş numunelerin yüzeylerine malahit yeşili sürülerek yüzeylerinde çatlak, kopuk olup olmadığı kontrol edilmiştir. Numuneler otoklav içerisine yerleştirilerek çalıştırılmıştır. Cihaz otomatik olarak 5 atm basınçta 2 saat bekledikten sonra durarak kendini soğutmak için su sirkülasyonu yapmaktadır. 15 dakika soğutulmasından sonra cihazın buhar boşaltma vanası açılarak içerideki buhar boşaltılmıştır. Cihaz Kapağı açılarak numuneler alınmış ve sırlı yüzeylerine malahit yeşili sürülerek çatlak olup olmadığı kontrol edilmiştir. Yüzeylerinde çatlak olanlar ‘-’ çatlak olmayanlar ‘+’ işareti ile kontrol raporuna kaydedilmiştir.

2.5. Spektrofotometrik Analiz

Konica Minolta (CM-26dG) markalı spektrofotometre kullanılarak geliştirilen metalik sırların renk ve parlaklık ölçümleri yapılmıştır. Spektrofotometre vasıtası ile örneğe ışın gönderilerek yüzeyden yansıyan ışık spektral mod ile ölçülmüştür. Ölçüm değerleri L, a, b değerleri olarak kaydedilmiştir. ‘L’; açıklık ($L^*=100$) ve koyuluk ($L^*=0$) arasındaki farkı, ‘a’; yeşillik ($-a^*$) ve kırmızılık ($+a^*$) arasındaki farkı ve ‘b’; mavilik ($-b^*$) ve sarılık ($+b^*$) arasındaki farkı tanımlamaktadır.

2.6. Aşınma Direnci ve Yüzey Sertliği Kontrolü

Aşındırma testlerinde Ceramic Instruments Abrasimeter PEI 300/C markalı aşındırma cihazı kullanılarak TS EN ISO 10545/7 numaralı standart referans alınarak yapılmıştır. Aşınma testi kapsamında, numuneler 10x10 cm ebadında kesilmiştir. Kesilen numuneler cihaza yerleştirilerek kapak üzerindeki deliklerden her göze 20 ml saf su konulmuştur. Kapak üzerindeki deliklerden her göze 3'er gram korund ve aşınmada kullanılan bilyeler konularak kapak delikleri kapatılmıştır. Yüzey aşındırma cihazı sırası ile 600-1500-2100 devir sayılarına ayarlanarak çalıştırılmıştır. Her kademede devir sayısı tamamlandıktan sonra numune yüzeyleri kontrol edilmiştir. Aynı devir sayısında birden fazla numunede aşınma görülür ise ondan bir önceki devir sayısı ürünün aşınma direncini ve sınıfını belirlemektedir.

Yüzey sertliğinin ölçümü için; Şekil 1’de verilen Mohs sertlik setinde verilen mineraller numunenin sırlı yüzeyine hafifçe bastırılarak sürülmüştür. Uygulamaya küçük numaralı mineralden başlanarak, yüksek numaraya doğru devam etmiştir. Burada gösterilen 1 numaralı mineral ‘Talk’, 2 numaralı mineral ‘jips’, 3 numaralı mineral ‘kalsit’, 4 numaralı mineral ise ‘florit’ mineralleridir. Bu mineraller ile çizilen yüzeyler çakı ya da iğne ile çizilebilecek çizilme derecesine sahip numuneler olarak adlandırılır. Bunların yanı sıra, ‘Apatit’ minerali 5, feldspat minerali ise ‘6’ sertlik derecesine sahip olup bu değere sahip numuneler, sert çelikle çizilebilir yüzeyler olarak tanımlanırlar. Sertlik derecesi 7, 8 ve 9 olan mineraller ise sırasıyla; kuvars, beril ve korundum minerallerini göstermektedir. Bu sertlik derecesine sahip numuneler cam yüzeyini kuvvet ile çizebilir tanımlamasına uyan numuneler olarak adlandırılmıştır.



Şekil 1. Sertlik testinde kullanılan mineraller (The minerals using in the hardness test)

2.7. Lekelenmeye Dayanıklılık Kontrolü

Bu test TS EN ISO 10545/14 numaralı standarda uygun olarak yapılmıştır. Bu kontrolde 4 çeşit lekendirici kullanılmaktadır. Kullanılan bu lekendiriciler; ince yağ içinde yeşil renklendirici madde (%40 m/m Cr_2O_3 , %60 m/m Myritol 318), ince yağ içinde kırmızı renklendirici madde (%40 m/m Fe_2O_3 , %60 m/m Myritol 318), iyot (alkol içerisinde 13 g/l'te çözelti), zeytinyağıdır. Bu lekendirici malzemelerden numune yüzeyine 3-4 damla damlatılarak yayılması sağlanmıştır. Lekendirici malzeme numune yüzeyinde 24 saat bekletilmiştir. 24 saat bekleyen lekendiricilere temizleyici maddeler işlem sırasıyla uygulanmıştır. İşlem sırası; sıcak su (55 ± 5) °C sıcaklıkta uygulanmasından sonra zayıf temizleme maddesi (aşındırıcı içermeyen PH 6,5-7,5 aralığında ticari temizlik maddesi) sonrasında güçlü temizleme maddesi (aşındırıcı içeren PH 9-10 aralığında) ve uygun çözücüler (hidroklorik asit çözeltisi (%3'lük), potasyum hidroksit çözeltisi (200g/l), aeton) uygulanmıştır. Her işlem uygulandığında yüzey kurularak kontrolü yapılmıştır.

2.8. Kimyasal Maddelere Direnç Kontrolü

Bu test TS EN ISO 10545/13 numaralı standarda uygun olarak yapılmıştır. Nihai sır reçetelerinden elde edilen numuneler alınarak yüzeyleri temizlenmiştir. 8 cm çapında lastik contanın bir yüzü gres yağı ile hafifçe yağlanarak test edilecek numunenin temizlenen kısmına yapıştırılmıştır. Contanın iç kısmına 5 ml çözelti konularak yabancı maddeler giremeyecek şekilde contanın üstü kapatılmıştır. Kimyasal maddelerde direnç kontrolünde kullanılan çözelti cinsi ve kullanım konsantrasyonları Tablo 2'de verilmiştir. Numuneler, ev kimyasalları, yüzme havuzu tuzları ve düşük konsantrasyonlu çözeltiler içinde 24 saat bekletilmiştir. Süresi dolan test numunelerinin yüzeyleri temizlenerek, incelenmiştir.

Tablo 2

Kullanılan çözelti cinsi ve konsantrasyonları

Ev kimyasalları/ Yüzme havuzu tuzları	Amonyum klorür	100 g/l
	Sodyum hipoklorit	20 mg/l
	Asit ve alkaliler	%3 (v/v)
Düşük Konsantrasyonlu Çözeltiler	Hidroklorik asit	%3 (v/v)
	Sitrik asit	100 g/l
	Potasyum hidroksit	30 g/l

2.9. Optik Mikroskop

Yüzeyin makro görünümünün tespiti için Novel NSZ-606 Binocular Zoom stereo mikroskop kullanılmıştır. Mikroskop incelemeleri 50x büyütmede gerçekleştirilmiştir. Yüzeyde oluşan beneklerin boyutunun tespiti için Image-j programı kullanılmıştır. Beneklerin eninden ve boyundan olmak üzere ölçümler yapılmıştır. Bu ölçüm değerlerinin ortalaması hesaplanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Hammaddelerin Kimyasal Analizi

Kimyasal dayanıma sahip sır reçete oluşturulurken oksitlerin kimyasal analizi büyük önem taşımaktadır. Hammaddelerin yapısında bulunan bileşenler sır bazının fiziksel ve mekaniksel özelliklerine etki etmiştir. Reçetede %58 oranında kullanılan frit, reçete içerisinde bulunması planlanan fakat suda çözünmeleri sebebiyle kullanılamayan veya zararlı malzemelerin, camlaştırılıp yapıda çözünmez hale getirilerek homojen bir yapının oluşturulması için kullanılmıştır. Diğer hammaddelerden farklı olarak BaO , CaO , ZnO içeren frit, metalik renklerin ortaya çıkmasına avantaj sağlamak için kullanılmıştır. Sır bazı oluştururken kullanılan en önemli bileşen kimyasal dayanıma katkısıyla silisyum oksittir. Tablo 3'te görüldüğü gibi, silisyum oksit, frit ve kuvars içerisinde yüksek oranda bulunmasıyla SiO_2 bileşeninin kaynağını oluşturmuştur. Silisyum oksit, bazik oksitler ile uygun oranda karıştığında yapıda cam oluşumunu sağlamaktadır. Bu sayede sırnın mekanik dayanımı arttırmıştır. Kimyasal analiz sonucunda belirlenen, diğer bir önemli oksit bileşeni ise Al_2O_3 (alüminyum oksit)'tür. Alüminyumun yanı sıra, kaolin hammaddesi de alüminyum oksit kaynağı olarak kullanılmıştır. Isıl genleşmeyi azaltması sayesinde sırnın sıcaklık karşısında dayanımını artırır ve sırnın mekanik direncinin artmasını sağlar. Bunun yanı sıra, sır bazının içerisinde kullanılan diğer bir ergitici hammadde ise feldspattır. Feldspat

hammaddesi, yüksek silisyum oksit, alüminyum oksit ve sodyum oksit içeriğiyle dikkat çekmektedir. Sırın ergimesini sağlamıştır. Genleşme katsayısını yükseltmesi sebebiyle alüminyum oksidin termal genleşmeyi azaltma özelliğini dengelemek için kullanılmıştır. Alkali oranına katkı sağlayan diğer bir hammadde nefelindir. Reçetede, nefelin hammaddesi sodyum oksit (Na_2O) ve potasyum oksit (K_2O) içeriğiyle diğer hammaddelerden ayrılmıştır. Dolomit hammaddesi reçetede magnezyum oksit (MgO) ve kalsiyum oksit (CaO) kaynağı olarak kullanılmıştır. Dolomit kullanımı ile sırın termal şok çatlaklarının önlenmesini sağlamıştır. Zirkon hammaddesinin reçetede en önemli görevi yapıya zirkonyum dioksit (ZrO_2) bileşenini kazandırmasıdır. Yüksek aşınma dayanımına ve korozyon direncine sahip olması reçetede kullanımını kaçınılmaz kılmıştır. Kırılma tokluğunu arttırmasının yanı sıra, sırın fiziko-mekanik özelliklerinin gelişmesine katkı sağlamıştır. Diğer hammaddelerden farklı olarak, kimyasal analizinde, %1,37 oranında Hafniyum (IV) oksit tespit edilmiştir. Oksit özelliği açısından hafniyumun rolü elektriksel olarak yalıtkan olduğundan, yapıya da bu özelliği kazandırabilir. Bentonit hammaddesi sırın plastisitesini sağlayarak, sırın yüzeye yayılmasına yardım etmiştir. Böylece, sırda meydana gelebilecek yüzey hatalarının önüne geçilmiştir. Sırın reolojisini yüksek oranda etkilemesi sebebiyle reçetede düşük miktarda kullanılmıştır.

Tablo 3

Reçeteyi oluşturan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları

Kimyasal Bileşen (%)	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	BaO	ZnO	ZrO_2	HfO_2	A. Z
Frit	1,97	1,86	18,20	46,04	0,70	-	2,32	7,82	-	0,34	4,86	7,95	4,06	0,10	3,78
Nefelin	10,02	0,01	23,10	60,60	0,02	-	5,20	0,38	0,07	0,12	-	-	-	-	0,48
Kaolin	-	0,19	37,14	47,66	0,08	0,02	1,37	0,06	0,18	1,05	-	-	-	-	12,25
Feldspat	10,69	0,03	17,92	70,68	0,01	-	0,09	0,42	0,08	0,07	-	-	-	-	0,01
Zirkon	-	-	1,43	37,40	-	-	0,03	0,09	-	0,28	-	-	59,03	1,37	0,36
Kuvars	0,40	-	1,73	96,56	0,02	-	0,15	0,26	-	0,66	-	-	-	-	0,16
Alümina	-	-	99,39	0,31	-	-	-	0,03	-	0,14	-	-	-	-	0,13
Dolomit	0,10	16,87	-	0,51	0,01	-	-	37,68	-	0,10	-	-	-	-	44,72
Bentonit	0,97	4,16	14,43	69,85	0,03	0,03	0,83	1,91	-	1,28	-	-	-	-	6,51

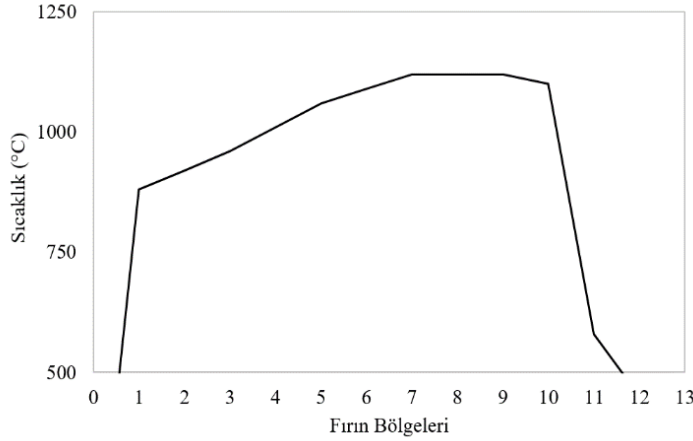
3.2. Sır Reçetesinin Hazırlanması

Farklı mevki ve ocaklardan alınan hammaddeler ve fritler ile denemeler yapılmıştır. Elde edilen kompoze sırlarda kurşun, bor ve alkalilik oranına göre oksitlerin meydana getirdiği renkler farklılık göstermiştir. Aynı zamanda geliştirilen birçok sırda, sırın ergimesinin düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi nedeniyle sırın yüzeyinde köpürme gibi yüzey hatalarının meydana geldiği görülmüştür. Bu sebeple R2609 kodlu reçete seçilmiştir. Hammaddeler, 500 gram olacak şekilde tartılarak jet değirmenler içerisine %45 oranında su ile ilave edilmişlerdir. Sır reolojisini dengede tutmak için CMC ve STPP; sırasıyla %0,18 ve %0,25 oranlarında ilave edilmiştir. Alümina bilyeli değirmenler 45 dakika boyunca 300 rpm’ de karışması sağlanmıştır. Öğütülen kompoze sırın elek bakiyesi 0-0,5 değer aralığında hesaplanmıştır. Sır bazı hazırlandıktan sonra demir oksit, bakır oksit ve mangan oksit farklı oranlarda (%0,5-1-2-5-10) ilave edilerek 5 dakika boyunca tekrar aynı şartlarda karıştırılmıştır. Hazırlanan metalik sır 15x30 cm² engoplu duvar karosu üzerine 20-25 gram olacak şekilde uygulanmıştır.

3.3. Sinterleme Prosesi

Geliştirilen sır reçetesi 15x30 cm² boyutlarında karo üzerine uygulandıktan sonra duvar karosu fırın rejiminde (1120°C-45dk) pişirilmiştir. Duvar karosu, sinterleme eğrisi Şekil 2’de verilmiştir. Şekilde verilen fırının içerisinde bulunan bölümler; kurutma (0-1), ön ısıtma (1-6), ateş bölgesi (6-9), kritik soğutma (9-10), dolaylı soğutma (10-11) ve son soğutma (11-12) olarak adlandırılmıştır. Kurutma bölgesinde, bünyede bulunan fiziksel olarak bağlı su uzaklaştırılmış ve malzemelerin suyun buharlaşma sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılması sağlanmıştır. Kurutma bölgesinden çıkan karo ön ısıtmaya girmiştir. Ön ısıtmada, karodaki kimyasal sular ve bünyedeki CO_3 ve SO_4 ’ler atılmıştır. Bu bölümde gerçekleşen en önemli olaylardan biri de α - β kuvars dönüşümüdür. Ateş bölgesi, fırının ortasında bulunmaktadır. Fırının altında ve üstünde brülörler vardır. Brülörlerden her tarafa dengeli sıcaklık dağılımı olmalıdır. Sır bu aşamada en yüksek sıcaklığa erişerek pişmiştir.

Ateş bölgesinden çıkan ürün kritik soğutma bölgesine gelerek, delikli borular ile soğutulmuştur. Dolaylı soğutma aşamasında ise bünye içerisinde β - α kuvars dönüşümü gerçekleşmiştir. Bu kısımda hacimce genleşme meydana geldiğinden dolayı dönüşümün yavaş olması gerekmektedir. Eğer hızlı bir soğutma sağlanırsa sır ve bünyenin genleşme farkından kaynaklı olarak şok çatlakları oluşacaktır. Son soğutma aşamasında karolar, soğutma fanları yardımı ile soğutularak fırından çıkarılmıştır.



Şekil 2. Duvar karosu fırın rejiminin sıcaklık eğrisi

3.4. Isı Mikroskobu

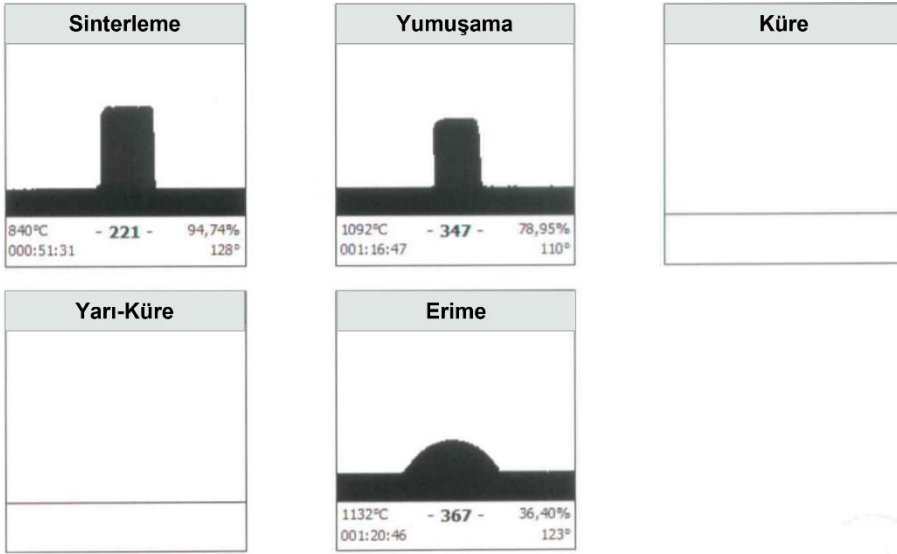
Sır bazı numunesinin ergime davranışı ölçüm sonrasında grafik üzerinde incelenmiş olup ergime davranışı ve karakteristik sıcaklık noktaları (sinterleme, yumuşama, tam küre, yarı küre ve akma sıcaklığı) belirlenmiştir. Sır bazına ait ısı mikroskobu ile yapılan ergime davranışı analizinin sonucu aşağıdaki Tablo 4'te sunulmuştur.

Tablo 4

Sır bazının karakteristik sıcaklıkları

Numune	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Yumuşama Sıcaklığı (°C)	Tam Küre Sıcaklığı (°C)	Yarı Küre Sıcaklığı (°C)	Akma Sıcaklığı (°C)
Sıcaklık	840	1092	-	-	1132

Sinterlenme sıcaklığında sıcaklık artışıyla sıranın, viskoz akış aktivasyon bariyeri aşılmış ve malzeme sinterleme fazına geçmiştir. Tablo 4'te gösterildiği gibi sinterleme sıcaklığı 840°C sıcaklığındadır. Bu süreçte numunenin boyutu azalmış, ancak gerçek şeklinde değişme olmamıştır. Malzemenin sinterlenmesi tamamlanıncaya kadar, yüzey geriliminin etkisiyle cam taneleri birbirine yaklaşmış ve deforme olmuşlardır. Şekil 3'te numunenin sinterlenme sıcaklığına ulaştığındaki deforme hali gösterilmiştir. Numune maksimum yoğunluğa ulaştığı için bu sıcaklıkta sinterleme aşaması sona ermiştir. Yumuşama sıcaklığı olan 1092°C 'den itibaren Şekil 3'ten de görüldüğü gibi, sıvı fazın yüzey geriliminden dolayı numunenin şekli belirgin bir şekilde değişmiştir. Bu noktayı belirlemek için köşelerin yuvarlaklığı ve numune duvarının üst kısımlarının pürüzsüzlüğü göz önünde bulundurulmuştur. Küre ve yarı küre sıcaklığı tespit edilememiştir. Bunun sebebi, yüzey gerilimi yüzeyi küresel hale getirmeye çalışırken, sıvı fazın yoğunluğuna bağlı olarak oluşan hidrostatik basınç şekli düzeltirmeye çalışmıştır. Bu nedenle numunenin yüksek yoğunluklu ve düşük yüzey gerilimine sahip olduğu düşünülmüştür. Sıcaklık değeri 1132 °C'ye ulaştığında ise numune tamamen sıvı faza geçmiş ve erime noktasına ulaşmıştır.



Şekil 3. R2609 kodlu sır bazının ısı mikroskobu ile ergime davranışları

3.5. Otoklav Test

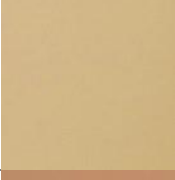
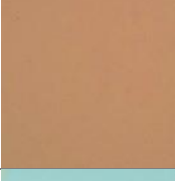
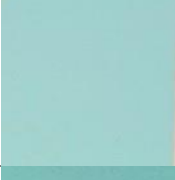
Farklı oranlarda oksit içeren R2609 metalik sır reçetesinin uygulandığı karolar, otoklav içerisinde yüksek basınçtaki buhara maruz bırakıldıktan sonra (5 atm-2 saat) sırlı yüzeylerinde çatlak oluşup oluşmadığını tespit etmek için malahit boyası sürülmüştür. Karoların sırlı yüzeylerinde kılcal çatlaklar oluşup oluşmadığı kontrol edildiğinde oksitlerin kullanım oranının (%0,5-1-2-5-10) ve oksit bileşeninin kılcal çatlak oluşumunu etkilemediği görülmüştür. Tüm denemelerin sonuçları ‘+’ olarak kaydedilmiştir.

3.6. Spektrofotometrik Analiz

Temin edilen her bir oksit numunesi %0,5-1-2-5-10 oranlarında R2609 sır bazı içerisine katkılanarak renk değişimleri ve metalik etkileri gözlenmiştir. Denemelerin spektrofotometrik değerleri, parlaklıkları ve görselleri Tablo 5 ve Tablo 6’da verilmiştir. Demir oksit numunesi içeren sır bazının renginde artan oranlarla birlikte krem renginden kahverengiye geçiş olduğu gözlenmiştir. Sır bazı içerisine %0,5-1-2 oranında demir oksit ilavesi ile sır üzerinde metalik etki meydana gelmemiştir. Artan oranlarla numunelerin beyazlığında azalma ve parlaklığında artış meydana gelmiştir. Yüzeyde sır bazındaki oksit miktarının artması ile pinol adı verilen deliklenme meydana gelmiştir. Bu yüzey hatasının meydana gelmesinin sebebi; demir oksidin, sırnın ergime noktasını düşürmesi ve böylece sinterlenmenin daha erken olmasına neden olduğu düşünülmüştür (Güneş, 2015). Bakır oksidin diğer oksit türlerine kıyasla yüzey hatalarına neden olmadığı görülmüştür. Bakır oksit katkılı (%0,5-1-2) sır bazlarının pişirim sonrası renkleri artan oranlarla açık turkuaz renginden maviye dönüşmüştür. %2 oranında bakır oksit ilavesi ile metalik etki artmış ve yüzeyde benek efektinin oluşumları gözlenmiştir. Bakır oksit oranının artması ile ‘L’ değeri olan beyazlıkta azalma parlaklıkta ise artış görülmüştür. Kırmızılık/yeşillik (+a; -a) değerleri arasındaki fark oldukça azken sarılık/mavilik değeri, oksit oranının artması ile sararma (+b) yönünde değişmiştir. Sır bazı içerisine mangan oksit katkısı ile artan oranlarla sır renginde toz-pembeden mor rengine doğru koyulaşma olduğu tespit edilmiştir. Bunu sebebi, mangan oksidin, kurşun oranı yüksek olan sırlarda kahverengi, bor içerikli sırlarda kahve-mor, alkalilik oranı yüksek sırlarda ise mor renklerinin oluşmasına katkı sağlamasıdır. Bunun yanı sıra, mangan oksit oranının artması ile sırnın matlaştığı tespit edilmiştir. Bu sonuç, mangan oksidin diğer oksitlere kıyasla sır bazının ergimesini yükselterek pişirim sıcaklığı arttırdığını göstermiştir. Renginin pembe mor tonlarında olması sebebiyle ‘a’ değerinde diğer oksitlere kıyasla daha fazla artış gözlenmiştir. Metalik etki gözlenmemiştir. Oksit numunelerinin, %0,5-1 ve %2 oranlarında sır bazı içerisine ilavesinin yüzeylerdeki metalik etkinin oluşmasına yeterli katkıyı sağlayamadığı bu sebeple bu oranın artması gerekliliğine karar verilmiştir. Tablo 6’da sır bazı içerisine %5-10 oranlarında oksit ilavesinin yüzey rengine, metalik ve benek efektine etkisi incelenmiştir.

Tablo 5

Oksit katkılı sırların spektrofotometre değerleri ve farklı oksit katkılı sırların yüzey görüntüsü

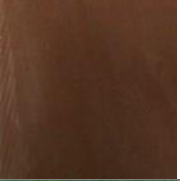
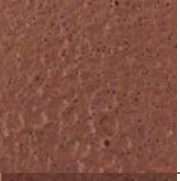
Numune	L	a	b	Parlaklık	Görüntüsü
R2609/0,5Fe	74,72	7,59	17,01	12,44	
R2609/1Fe	69,39	8,79	20,39	14,48	
R2609/2Fe	65,05	8,55	16,82	16,95	
R2609/0,5Cu	84,64	-10,99	-0,78	10,99	
R2609/1Cu	77,39	-12,96	0,37	12,09	
R2609/2Cu	67,41	-12,12	2,36	14,11	
R2609/0,5Mn	82,21	3,97	4,47	23,42	
R2609/1Mn	74,93	5,60	4,92	14,24	
R2609/2Mn	67,36	6,35	5,19	12,43	

Tablo 6’da görüldüğü gibi, %5 ve %10 oranında demir oksit ilavesi ile sırn rengi kahverengi tonunda koyulaşarak ‘43,56’ değerine gerilemiştir. Aynı zamanda, parlaklık değeri de artan oranlarla artmıştır. ‘a’ değerleri karşılaştırıldığında R2069/5Fe ve R2069/10Fe numuneleri arasında fark gözlenmemiştir. Metalik etki bu oran bandında da demir oksit numunesi için tespit edilmemiştir. Bunlara ek olarak, R2609/2Cu numunesinde ortaya

çıkan küçük beneklenme görüntüleri ve metalik efektler, oksit oranının %5 ve %10'a artırılması ile daha belirgin benek oluşumlarının meydana gelmesine neden olmuştur. Tablo 6'da sır görüntülerinde gözlemlendiği gibi %5 oranında bakır oksit ilavesi ile sır koyu yeşil renginde iken, %10 oranında ilave edildiğinde siyah rengin almıştır. Bunun yanı sıra, bakır oksit ilavesi ile sıran parlaklığı artmıştır. İki oran sonucunda da metalik etki gözlenmiştir. Mangan oksit miktarının artması ile sıran ergime noktası düşmüş bu sebeple pişirim sıcaklığında yüzeyde köpürme meydana gelmiştir. Oranın artması ile yüzey matlaşarak koyulaşmış ve metalik etki gözlenmiştir.

Tablo 6

%5 ve %10 oranında demir, bakır ve mangan oksit katkılı sırların spektrofotometrik sonuçları ve bu sırların yüzey görünümleri

Numune	L	a	b	Parlaklık	Görüntüsü
R2609/5Fe	53,86	10,78	26,73	17,44	
R2609/10Fe	43,56	10,17	18,51	18,91	
R2609/5Cu	49,91	-5,45	5,42	16,29	
R2609/10Cu	43,46	0,72	3,82	19,11	
R2609/5Mn	53,15	6,36	5,02	15,45	
R2609/10Mn	45,11	5,28	4,29	13,07	

Bu çalışmalara ek olarak, mangan oksit içeren sırlarda meydana gelen köpürme probleminin önüne geçebilmek için kurumanın, sır kalınlığının ve reçete içerisine ergime sıcaklığını arttıracak hammadde ilavesinin etkisi incelenmiştir. Mangan oksit katkılı sırlarda görülen köpürme problemi kurutulan karolarda da devam etmektedir. Bunun yanı sıra sırların uygulama yüzeyindeki kalınlığının etkisini incelemek için 15x30 cm² yüzey üzerine 15-20 gram sır uygulanarak pişirilmiştir. Bunun sonucunda; köpürme probleminin azaldığı görülmüştür. Fakat sır kalınlığının azaltılması ile elde edilen denemelerde karo yüzeylerindeki metalik etkinin de azaldığı tespit edilmiştir. Metalik özellik gösteren R2609/10Mn sırası içerisinde sıran sinterlenme sıcaklığını arttırmak için %2 oranında alümina ilave edilerek yüzey köpürmesine etkisi incelenmiştir. İlave sonrası yüzeyde köpürme hatasının azaldığı fakat yüzeyin yüksek oranda matlaştığı ve metalik etkisini kaybettiği görülmüştür.

3.7. Lekelenme ve Kimyasal Direnç Kontrolü

Yüzeylerinde metalik etki ve beneklenme efekti görülen numuneler lekelenme ve kimyasal dayanım testlerine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen sonuçlar Tablo 7’de verilmiştir. Asit alkali ve ev kimyasalları testleri sırasıyla ve içerisinde bakır oksit katkısı olan sırlar için ‘LA’ ve ‘A’ olarak tespit edilmiştir. Bu ifadeler, yüzeyin asit alkalilere ve kimyasallara karşı yüksek düzeyde dayanımı olduğunu göstermektedir. Oksit miktarının artması yüzeyin lekelenme ve kimyasal maddelere karşı dayanımını değiştirmemiştir. Bakır oksit katkısı, sırt bazının erime noktasını yükselttiği ve sinterleme sıcaklığını arttırdığı için yüzeyler diğer oksit katkılı sırlara göre daha mattır. Bu da katkılı sırların daha yüksek sıcaklıkta sinterlenebildiği anlamına gelmektedir. Yüksek sıcaklıkta sinterlenen sırlar genellikle düşük sıcaklıkta elde edilen sırlara göre daha sert, dayanıklı ve asitlere karşı dayanıklı olma özelliklerine sahiptirler (Encarna Bou, 2006). Elde edilen sonuçlarda bu bilgiyi doğrular niteliktedir.

Tablo 7

Bakır oksit katkılı sırların lekelenme ve kimyasal maddelere dayanım sonuçları

Testler	Asit Alkali		Ev Kimyasalları			Lekelenme		
	HCl	KOH	Sitrik Asit	NH ₄ Cl	NaClO	Yeşil Leke	Zeytin Yağı	İyot
R2609	LA	LA	LA	A	A	5	5	5
R2609/2Cu	LA	LA	LA	A	A	5	5	5
R2609/5Cu	LA	LA	LA	A	A	5	5	5
R2609/10Cu	LA	LA	LA	A	A	5	5	5

3.8. Aşınma Direnci ve Yüzey Sertliği Kontrolü

Yüzeyinde metalik ve benek efekti görülen sırların (R2609/2Cu, R2609/5Cu, R2609/10Cu) yüzey aşınma dayanımlarının sınıflandırılması, TS EN 10545-17 standardında belirtilen teste göre yapılmış olup sonuçlar Tablo 8’de verilmiştir. Aşınma dayanımları PEI sınıfınca değerlendirilmiştir. Tüm numunelerin PEI değeri ‘5’ olarak tespit edilmiştir. Bu değer, yaya trafiğinin yoğun olduğu ve aşındırıcı maddelerin çok olduğu zeminlerde kullanımının uygun olduğunu göstermektedir. Aşınma değeri sırların yüzeylerinde yeterli camsı faz meydana gelmesi sebebiyle dayanımı yüksek ölçülmüştür. Camsı faz yüzeyde bulunan gözenekleri doldurarak, gözenekli yapıdan kaynaklı meydana gelen mikro çatlak oluşumunu engeller. Böylece, çatlakların çoğalmalarını önler. Yüzey sertlik değerleri sırt bazı için ‘6’ olarak tespit edilirken, bakır oksit katkılı numuneler için ‘8’ olarak tespit edilmiştir. Bakır oksit katkısı numunenin yüzeyde mekanik direncin oluşmasını yüzeyi sertleştirmiştir. Bu sayede yüzeyin çizilmesini önlemiştir.

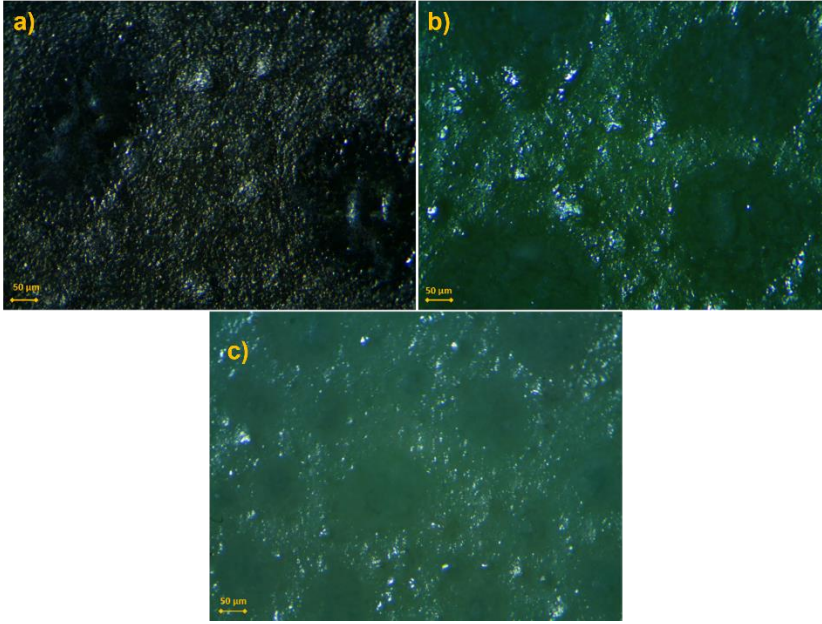
Tablo 8

Bakır oksit katkılı sırların aşınma ve yüzey sertliği değerleri

Test	Aşınma Değeri (PEI)	Yüzey Sertliği (Mohs)
R2609	5	6
R2609/2Cu	5	8
R2609/5Cu	5	8
R2609/10Cu	5	8

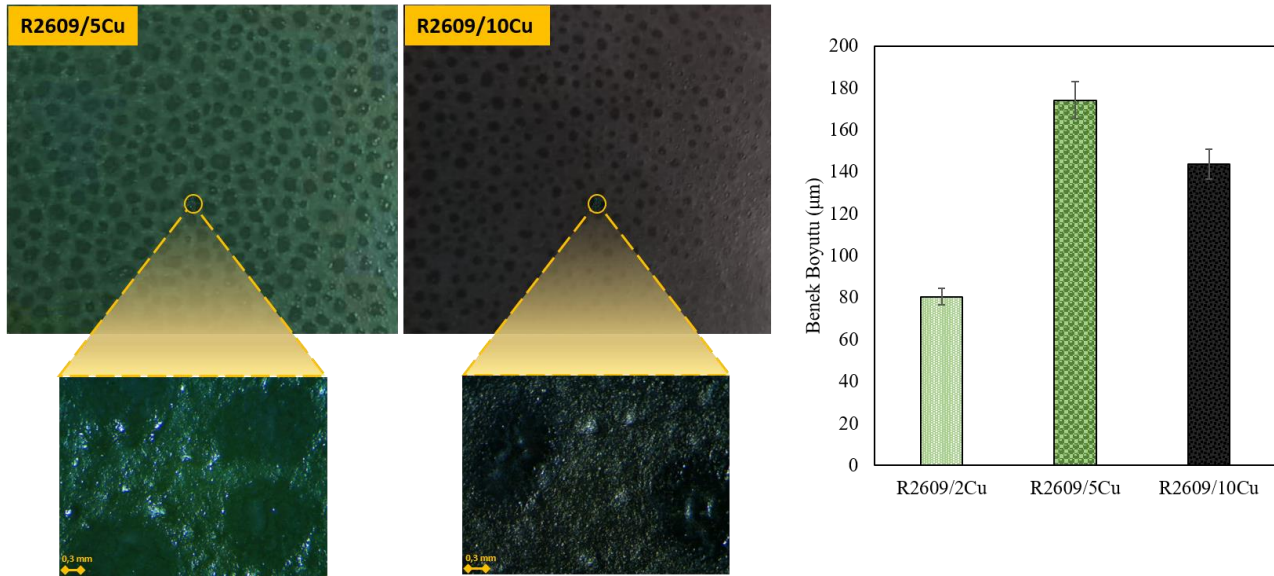
3.9. Optik Mikroskop

Yüzey morfolojisinin analiz edilmesi için optik mikroskop görüntüleri incelenmiştir. Şekil 4’de yüzeylerinde beneklenme ortaya çıkmış olan, R2609/2Cu, R2609/5Cu ve R2609/10Cu numunelerinin yüzey görüntüsü verilmiştir. Optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde, %10-5 ve 2 oranlarında bakır oksit içeren numunelerin hepsinde beneklenme gözlenmiştir. Benek oluşumu %2 bakır oksit ilavesinden sonra meydana gelmiştir. R2609/2Cu numunesinde diğerlerine oranla daha küçük ve sık miktarlarda benek oluşumu görülmüştür. Bakır oksit miktarının artması ile benekler bir araya gelerek daha büyük boyutlarda beneklerin oluşumuna neden olmuşlardır.



Şekil 4. Bakır oksit katkılı sırlarda oluşan metalik ve benek efektli yüzeylerin optik mikroskop görüntüleri a) %10, b) %5 ve c) %2 bakır oksit ilaveli sır

Optik mikroskop ile tespit edilen benek boyutlarının karşılaştırılması Şekil 5’te verilmiştir. Bakır oksit ilaveli sırlarda %2 oranına kadar benek oluşumu gözlenmezken %2 oranında beneklerin meydana geldiği görülmüştür. %2 oranında bakır oksit ilaveli R2609/2Cu kodlu sırnın benek boyutu $80,5 \pm 6 \mu\text{m}$ olarak hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra, bakır oksit ilave edilmesi ile beneklerin boyutunun büyüdüğü gözlenmiştir. %5 oranında bakır oksit katkılanması ile benek boyutunun $174,2 \pm 4 \mu\text{m}$ boyutuna ulaştığı hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan yola çıkarak bakır oksitin sır içinde çözünmeye devam ettiği belirlenmiştir. Sır içerisindeki bakır oksit oranının %10’a ulaşması ile benek boyutu $143,6 \pm 7 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüş olup benek boyutu küçülmeye başlamıştır. Bunun sebebinin sırnın bakır oksit doygunluğuna ulaşması ve artık çözünemediğinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bakır oksidin çözünmediğine dair diğer bir gösterge ise sırnın renginin siyaha dönmesidir. Buradan yola çıkarak, sır yüzeyinde meydana gelen beneklerin %2 bakır oksit ilavesi ile önce arttığı daha sonra bakır oksit oranının artması ile önce büyüyüp sonra küçülmeye başladığı tespit edilmiştir.



Şekil 5. Bakır oksit ilavesinin benek boyutuna etkisi

4. Sonuçlar

Çalışmanın en önemli sonucu, oksitlerin sır içerisinde kullanımı ile meydana gelen seramik yüzeyler üzerinde oluşan dokusal etkilerdir. Endüstriyel duvar karosu fırın koşullarında meydana gelen benek görüntüsü oldukça ilgi çekicidir. Demir oksit ve mangan oksit kullanımının %5 oranından düşük olduğu denemelerde metalik etki gözlenmemiştir. Bakır oksit katkısının artması ile sır yüzeyinin metalik özelliğinin arttığı ve benek efektinin ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Bakır oksit ilavesinin artması ile beneklerin önce büyüdüğü sonra oksidin sır içinde çözünmesinden kaynaklı olarak küçüldüğü gözlenmiştir. Bu nedenle özellikle artistik yüzey görünümleri için bakır oksit kullanımı önerilmektedir. Sır denemelerinin bütününe bakıldığında çatlama, kavlama, toplanma vb. yüzeysel hatalara rastlanmamıştır. Bunun yanı sıra, farklı metalik renklerde olmak üzere elde edilen sırların, yüzey özellikleri incelendiğinde asit alkali ve kimyasallara karşı dayanımının arttığı görülmüştür. Uluslararası TS EN 14411 standartlarının sonuçlarına göre sır yüzeylerinin kimyasal dayanımı geliştirilerek ürünlere katma değer sağlanmıştır. Bir diğer önemli sonuç ise, sır kalınlığının efekt oluşuma etkisidir. Sır uygulama kalınlığının büyük önem taşıdığı tespit edilmiştir. Uygulama kalınlığının artması ile yüzeyde benek oluşumlarının meydana geldiği gözlenmiştir. Bir diğer dikkat çekici özellik ise sır uygulama kalınlığının aynı zamanda benek oluşumunu da etkilemiş olmasıdır. Bakır oksit ile üretilen metalik-benek etkili sırlar seri üretim için uygun olup endüstriyel seramik fırınlarında üretilebilir. Bu sayede hem yeni, ticari ve katma değerli bir yüzey elde edilmiş hem de geliştirilen sır bazı ile aşınma ve kimyasal dayanım artırılmıştır.

Teşekkür

Proje çalışmaları süresince finansal destek sağlayarak çalışmanın ortaya çıkmasını sağlayan Sinpaş Holding yönetim kuruluna ve Seranit Seramik Fabrikası yönetim kuruluna teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yazar Katkıları

Nihan Ercioğlu Akdoğan: Analizi planlamış ve tasarlamış ve makaleyi yazmıştır.

Elif Ubay: Veri toplamış ve analizini yapmıştır.

Çıkar Çatışması

Yazarlar çıkar çatışması bildirmemişlerdir.

Kaynaklar

- Bakanlığı, M. E. (2007). *Seramik ve Cam Teknolojisi*. Ankara: Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi. Retrieved from: <https://docplayer.biz.tr/9178467-T-c-milli-egitim-bakanligi-megep-mesleki-egitim-ve-ogretim-sisteminin-guclendirilmesi-projesi-seramik-ve-cam-teknolojisi.html>
- Brummel, L. (2020). *The Development of an Innovative Glazing Technique for the Raku Kiln*. Avustralya: Central Queensland University (Master's thesis). Retrieved from: https://acquire.cqu.edu.au/articles/thesis/The_development_of_an_innovative_glazing_technique_for_the_Raku_Kiln/17009255
- Casasola, R. J. (2011). Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: a review. *Journal of Materials Science*, 553-582. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5981-y>
- Encarna Bou, A. M. (2006). Microstructural study of opaque glazes obtained from frits of the system: SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃-(P₂O₅)-CaO-K₂O-TiO₂. *Journal of the European Ceramic Society*, 1791-1796. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.148>
- Gizem Ustunel, C. Y. (2021). Prevention of mat glazed acid permeability used in monoporosa wall ceramics. *Environmental Technology & Innovation*, 101628. doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101628>
- Gultekin, E. E. (2017). Fe₂O₃ içeren hammaddenin şeffaf sırların renklendirme etkisi. *Dicle Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 8(4), 865-870. Retrieved from: <https://dergipark.org.tr/tr/pub/dumf/issue/33630/408861>
- Gülşah Divitçioğlu, M. F. (2021). Usage olive seed ash in artistic ceramic glazes. *Journal of Awareness*, 155-164. doi: <https://doi.org/10.26809/joa.6.3.07>
- Güneş, P. Ç. (2015). Renk Veren Oksitlerle Geliştirilen 'Stoneware' Sır Araştırmaları. *Yedi: Sanat, Tasarım ve Bilim Dergisi*, 135-142. Retrieved from: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/203774>
- Hamdzun Haron, S. A. (2014). The Formulation of Ceramic Bodies using the Toba Volcanic Ash of Lenggong.

- Jurnal Teknologi*, 99-104. doi: <https://doi.org/10.11113/jt.v67.2383>
- Hongjun Huang, J. Y. (2020). Preparation of A High-Performance Frit Glaze Using High-Potassium Feldspar. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. Japan: IOP Publishing. Retrieved from: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/943/1/012018/pdf>
- Kamuran Özlem Sarnıç, L. K. (2007). Eskişehir Bölgesi Şeker Pancarı Küspesi Küllerinin Sır Bileşeni ve Renklendirici Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması. *IV Uluslararası Katılımlı Seramik Cam Emaye Sır ve Boya Semineri*, (s. 204-2014). Eskişehir. Retrieved from: <http://kamuranozlemsarnic.com/uploads/dosyalar/bildiri/serez2008.pdf>
- Karmakar, B. (2017). Functional glass-ceramics. B. Karmakar içinde, *Functional Glasses and Glass-Ceramics Processing, Properties and Applications* (s. 119-208). Birleşik Krallık: Butterworth-Heinemann. Retrieved from: <https://www.elsevier.com/books/functional-glasses-and-glass-ceramics/karmakar/978-0-12-805056-9>
- Kubat, L. (2020). Kestane Kabuğu Külünün Sır Bileşeni Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması . *Akademik Sanat*, 61-70. Retrieved from: <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/1075843>
- Kurt Strecker, H. B. (2014). Formulation of Ceramic Glazes by Recycling Waste Glass. *Materials Science Forum*, 635-641. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.775-776.635>
- Leidy Johana Jaramillo Nieves, A. V. (2020). Digital decoration for ceramic tiles: The effect of glazes particle size distribution on the inkjet decoration. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 44-48. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.06.005>
- Nergis Kiliç Mirdali, M. D. (2019). Development and characterization of low temperature metallic glazes in Na₂O-B₂O₃-SiO₂ (NBS) system. *Ceramics International*, 45(17), 21661-21667. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.164>
- Olga Opuchovic, A. K. (2015). Historical hematite pigment: synthesis by an aqueous sol-gel method, characterization and application for the coloration of ceramic glazes. *Ceramic International*, 4509. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.145>
- Olivier Bobin, M. S.-F. (2003). Coloured metallic shine associated to lustre decoration of glazed ceramics: A theoretical analysis of the optical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 28-34. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.084>
- Ozgu Gundeslioglu, K. T. (2016). Bir Sera Atığı Olarak Patlıcan Dalı Külünün Düşük Dereceli Seramik Sırlarında Kullanımı. *Akdeniz Sanat Dergisi*, 11-20. Retrieved from: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/275523>
- Paganelli, M., & Sighinolfi, D. (2008). Understanding the behaviour of glazes with the automatic heating microscope. *Ceramic Forum International*, 85(5), E63-E67. Retrieved from: https://www.researchgate.net/publication/292709377_Understanding_the_behaviour_of_glazes_with_the_automatic_heating_microscope
- Pradell, T. J. (2006). Luster decoration of ceramics: mechanisms of metallic luster formation. *Applied Physics A*, 203-208. doi: <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3508-1>
- Richard A. Eppler, D. R. (2000). Glazes and glass coatings. *Glazes and glass coatings* (s. 29-80). Amer Ceramic Society. Retrieved from: <https://www.amazon.com/Glazes-Glass-Coating-Richard-Eppler/dp/1574980548>
- Serap Ünal, E. A. (2020). Gül posası külünün seramik yüzeylerde kullanımı. *Akademik Sanat*, 90-104. DOI:10.34189/asd.5.10.006
- Trinitat Pradell, J. M. (2020). Ceramic technology. How to characterise ceramic glazes. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 12-189. doi: <https://doi.org/10.1007/s12520-020-01136-9>
- Z.Bayer Ozturk, A. K. (2020). 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. doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-019-09171-y>
- Zaide Bayer Ozturk, N. A. (2010). The effect of ferrochromium fly ash as a pigment on wall tile glaze. *Advances in Science and Technology*, 68, 213-218. doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.68.213>