

Tam Parlatılmış (Full Lappato) Porselen Karo Sırlarında Kompozisyona Bağlı Olarak Gözenek Gelişimi

Müge Tarhan¹

Baran Tarhan²

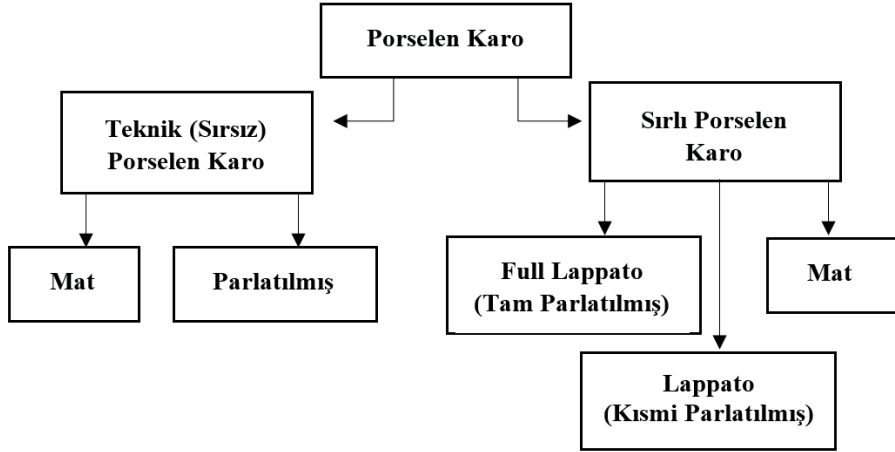
Özet

Seramik kaplama malzemeleri üretimlerinde farklı üretim uygulamaları ve dijital baskı teknolojilerindeki gelişmelere de bağlı olarak özellikle doğal taş ve mermer görünümlü sırlı porselen karo üretimleri son yıllarda giderek artmaktadır. Sırlı porselen karolarda üretimin son aşamasında yapılan parlatma işlemi sonrasında yüzey görünümünde derinlik sağlayan ve parlak bir görünüm kazandıran sır kompozisyonları kullanılmaktadır. Tam parlatma işlemi uygulanan bu ürünlerde parlatma sonrası yüzeyde ortaya çıkan gözenekler ürün kalitesini hem görünüm hem de teknik açıdan olumsuz yönde etkilemektedir. Bu çalışmada sırlı porselen karolarda parlatma sonrası ürün yüzeyinde ortaya çıkan gözenekliliğin sır kompozisyonuna bağlı olarak incelenmesi amaçlanmıştır. Sır reçetesinde pişirim sürecinde gaz çıkışına sebebiyet veren hammadde kullanımının gözeneklilik üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu hedefle sır reçetesinde CaO kaynağı olarak kullanılan vollastonit yerine kalsit kademeli olarak artırılarak kullanılmıştır. Farklı kalsit oranlarında hazırlanan sırlar laboratuvar şartlarında hazırlanmış, porselen karo bünyesi üzerine uygulanmıştır. Pişirim sonrası sırlı porselen karolara parlatma işlemi uygulanarak parlatma sonrası yüzey gözeneklilik incelemeleri yapılmış ve karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Sır reçetesinde gaz çıkışına sebebiyet veren hammadde kullanımının tam parlatılan sırlı porselen karoların yüzeyinde oluşan gözenek miktarında belirgin bir etki yaptığı ve artan kullanım oranlarında gözenek miktarını artırdığı tespit edilmiştir.

- 1 Doç. Dr., Uşak Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Bölümü, muge.tarhan@usak.edu.tr, ORCID: 0000-0001-6985-3085
- 2 Doç.Dr., Uşak Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Bölümü, baran.tarhan@usak.edu.tr, ORCID: 0000-0003-0440-4646

1. Giriş

Seramik karo üretim teknolojilerinde meydana gelen gelişmeler ve bu gelişmelere bağlı olarak daha büyük ebat (60x60cm, 80x80cm, 60x120cm) ve gerçeğe daha yakın yüzey desenlerinde üretilebilen ürünler ile porselen karolara olan ilgi ve talep son yıllarda ülkemizde ve dünyada belirgin şekilde artış göstermiştir. Günümüzde porselen karo üretimleri temel olarak teknik ve sırlı porselen karolar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Teknik porselen karolar sırlı uygulamaları yapılmadan üretilmekte, bitirme işlemlerindeki parlatma uygulamasına bağlı olarak mat veya parlatılmış olarak üretilerek piyasaya sunulmaktadır. Sırlı porselen karolar ise parlatma uygulamasına bağlı olarak parlatma işlemi uygulanmayanlar mat, kısmi parlatma işlemi uygulananlar lappato ve tam parlatma işlemi uygulananlar da full lappato ürünler olarak tanımlanmaktadır (Şekil 1) [1].



Şekil 1. Porselen Karo Ürünlerinin Sınıflandırılması

Seramik karo ürün grubunda özellikle porselen karo talebinde meydana gelen artış porselen karoların sahip olduğu üstün teknik özelliklerin yanı sıra yüksek gerçeğe yakın, canlı ton ve parlaklıklarda elde edilen yüzeylerle de ilişkilidir. Son yıllarda önemli bir gelişme gösteren dijital baskı teknolojisi ve yüzey parlatma işlemleri ile porselen karo üretimlerinde karo üzerine yapılan baskıların yüksek çözünürlükte, daha gerçeğe yakın ve canlı tonlarda ve yüksek parlaklıklarda elde edilmesi mümkün hale gelmiştir.

Parlatma sırlı yada sırsız karoya, herhangi bir çizik, renk tonu veya parlatma kaynaklı yüzey problemlerini içermeyen, ayna benzeri (yüksek yansıtma özelliği gösteren) görüntüsü sağlayan üretim sürecidir. Full lappato olarak

tanımlanan sırlı porselen karolarda parlatma sırlı ürün yüzeyinde yapılan mekanik aşındırma işlemidir. Parlatma sonrası sırlı yüzey ayna benzeri parlak bir görünüm kazanırken sır bünyesindeki yüzeye yakın olan kapalı gözenekler açık hale gelebilmektedir. Yüzey görünümünde derinlik hissi olan, yüksek parlaklığa sahip full lappato porselen karo ürünlerinde parlatma sonrası belirgin hale gelen gözenekler ana problemdir. Yüzey parlatma sonrası ortaya çıkan gözenekler yüzeyde mat görünüme neden olmakta bununla birlikte ürünlerin lekelenme direncini de düşürmektedir. Bu tip ürünlerde parlatma prosesi sonrası açığa çıkan gözenekler aynı zamanda kimyasallara dayanımı da olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Burada uygulanan sır kompozisyonu ve parlatma süreç parametreleri ürün kalitesini etkileyen ana etmenlerdir [2,3].

Belirli oranlarda, farklı seramik hammaddelerinin öğütülerek seramik bünye üzerine uygulanması ve pişirimi sonrasında camsı yapıya benzer bir görünümün elde edildiği tabaka sır olarak tanımlanır. Sırlar uygulandığı bünye ile fiziksel ve kimyasal bağ kurarak bünye ile bir uyum sağlamalıdır. Sırın ergime noktası, üzerine uygulandığı bünyenin ergime sıcaklığından daha düşüktür. Teknolojik özelliklerine göre, sırlar birçok özel karakteristiklere, fiziksel parametrelere ve kimyasal bileşimlere sahiptir. Bununla beraber pazarın gerektirdiği özellikte birçok sır da (efektli, lüster, reaktif vb) mevcuttur. Ticari karolar, istenilen estetik özelliklerde üretilebilecek spesifik sırlara ihtiyaç duymaktadır. Full lappato porselen karo ürünlerinde derinlik sağlayan ve parlatma sonrası camsı, ayna benzeri bir yüzey oluşturmak için çoğunlukla transparan sırların kullanımı öne çıkmaktadır. Bu tür sırlar aynı zamanda yüksek lekelenme ve kimyasal dayanım özellikleri göstermektedir [4].

Transparan sırlar ışığı tamamen geçiren, amorf (camsı) yapıdaki sırlardır. Sır yüzeyine gelen ışık demeti sır katmanından tamamen geçtiğinden ürünün desenini ve rengini canlı olarak gösterir. Transparan sırlarda kompozisyondaki tüm bileşenlerin, uygulanan pişirim sıcaklığında tamamen ergimesi gerekmektedir. Sırın düşük yüzey gerilimi ve uygun bir viskoziteye sahip olması yapıdaki hava kabarcıklarının uzaklaştırılması ve yüzey düzgünlüğü için son derece önemlidir. Aksi takdirde sır katmanından uzaklaştırılmayan hava kabarcıkları (kapalı gözenek) parlatma sonrası açık gözenek olarak ortaya çıkacak ve yüzey kalitesi ve teknik özellikleri olumsuz yönde etkileyecektir. Bu sırlarda transparanlık ergimiş camsı yapıda soğuma sırasında oluşan kristal türü ve kristalizasyon derecesine bağlıdır. Diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), müllit ($\text{Al}_6\text{Si}_3\text{O}_8$), spinel (MgAl_2O_4) ve Al_2O_3 gibi yüksek kırınım indisine sahip kristallerin geliştiği sır kompozisyonları opak özellik göstermektedir. Transparan sırlarda anortit, kristobalit gibi

kırınım indisi düşük ($< 1,6$) kristal gelişimi gösteren veya kristalizasyon davranışı göstermeyen sır kompozisyonları ile çalışılması gerekmektedir. Bu nedenle bu tür sırlarda yüksek kırınım indisine sahip, kristalleşme eğilimleri fazla olan ve yüksek ergime sıcaklıklarına sahip SnO_2 , ZrO_2 ve TiO_2 gibi oksitler kullanılması tercih edilmez. Daha çok alkali metal oksitler içeren hammaddeler ile B_2O_3 içeren fritler kullanılmaktadır. Bu tür hammaddelerin yanı sıra sır kompozisyonlarında CaO , SiO_2 ve ZnO kullanılmakla birlikte bu oksitlerin fazla miktarda kullanılması kristalleşme eğilimini artıracığından transparanlığı olumsuz yönde etkileyecektir. Al_2O_3 ve MgO gibi yüzey gerilimi yüksek olan oksitlerin kullanımı transparanlığı olumsuz yönde etkilemektedir [5-7].

Seramik sırlarında CaO kaynağı olarak kalsit ve vollastonit kullanılmaktadır. Kimyasal formülü CaO.SiO_2 olan vollastonit kalsiyum silikattan oluşur. CaCO_3 kimyasal yapısına sahip olan kalsit yaklaşık 890°C 'de bozularak CO_2 gaz çıkışı meydana getirmektedir. Vollastonit kalsit gibi ayrışarak gaz çıkışına sebebiyet vermediği için CaO kaynağı olarak daha çok tercih edilebilmektedir. Vollastonit kullanılan sırlarda gaz çıkışı meydana gelmediği için sırdaki gözenek miktarı azalırken iğne deliği görünümündeki sır hatasının oluşum riskinin daha az olduğu söylenilebilir. Ancak rafinasyon veya sentetik olarak elde edilen vollastonitin pahalı bir hammadde olması kullanımını sınırlandıran en önemli noktadır. Vollastonit CaCO_3 'ün yüksek sıcaklıklarda kuvarsla reaksiyonu sonucunda sentetik olarak elde edilmektedir. Bu açıdan değerlendirildiğinde sır kompozisyonlarında silika ve kalsitle yer değiştirebilir [2,4].

Bu çalışmada full lappato sır kompozisyonunda vollastonit yerine CaO kaynağı olarak, CaCO_3 kimyasal yapısına sahip olan kalsitin kullanımı araştırılmıştır. Kalsit kullanımının parlatma sonrası ürün yüzeyinde özellikle gözenek oluşumuna etkileri incelenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

Full lappato sır reçete geliştirme çalışmalarında iki farklı tür frit, kaolen, kuvars, sodyum ve potasyum feldspat, nefelin siyenit, çinko oksit, vollastonit ve mermer atığı kullanılmıştır. Bu hammaddelerin kimyasal bileşimleri Çizelge 1'de verilmiştir. Reçetelerde kullanılan hammaddeler Hitit Seramik A.Ş.'den temin edilmiştir.

Tablo 1. Hammaddelerin XRF ile tayin edilmiş kimyasal bileşimleri (% ağı.)

Hammaddeler	A.Z.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	ZnO
Frit A	-	49,50	20,00	-	-	19,50	7,00	0,50	0,50	2,00	1,00
Frit B	-	50,10	10,10	-	-	10,60	1,00	7,10	0,60	8,00	12,50
Na-feldispat	-	69,16	19,05	-	-	-	-	10,61	-	-	-
K-feldispat	-	67,00	17,80	-	-	-	-	2,65	11,30	-	-
Kuvars	-	99,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99,20
Nefelin siyenit	0,36	60,53	23,17	0,03	0,13	0,14	-	10,68	4,91	-	-
Kaolen	12,27	48,34	36,2	0,74	0,21	0,06	0,24	0,07	1,87	-	-
Vollastonit	2,18	51,75	0,22	0,27	0,13	44,15	1,23	0,02	0,01	-	-
Kalsit	-	-	-	-	-	56,68	1,21	-	-	-	-

Bu çalışmada porselen karo full lappato sırası olarak bir başlangıç reçetesi belirlenerek standart olarak tanımlanmıştır. Sır reçete geliştirme çalışmaları, sır kompozisyonunda karbonatlı hammaddeler ile karbonat içermeyen hammadde kullanımının gözeneklilik üzerine olan etkisini belirlemek üzere yapılmıştır. Çalışmalarda standart olarak tanımlanan reçetenin Seger oranları sabit tutulmuş, standart reçete üzerinden vollastonit yerine mermer kullanımı ile yeni reçeteler geliştirilmiştir. Standart reçete Seger oranlarının sabit tutulabilmesi için geliştirilen reçetelerde aynı zamanda kuvars oranları da değişmiştir. Standart sıra ait Seger oranları Tablo 2’de, standart ve geliştirilen diğer sır reçeteleri Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 2. Standart sıranın Seger oranları

Seger formülü	Mol
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	6,340
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	2,902
Na ₂ O/K ₂ O	5,263
Na ₂ O+K ₂ O	0,238
CaO/MgO	4,634
CaO+MgO	0,524
ZnO	0,238
B ₂ O ₃	0.087

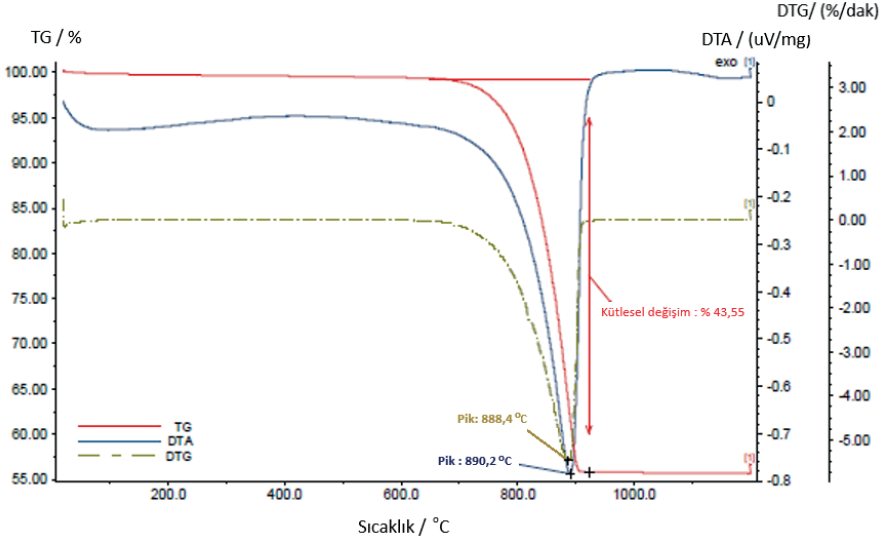
Tablo 3. Standart ve geliştirilen sır reçeteleri

Hammadde/ Reçete Kodu	Std	W1	W2	W3	W4
Kuvars	7,00	7,90	8,95	9,95	11,00
Kaolen	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Na-feldispat	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
K-feldispat	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Kalsit	-	1,50	3,05	4,60	6,18
ZnO	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Frit A	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Frit B	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
Nefelin siyenit	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Vollastonit	8,00	6,00	4,00	2,00	-

Oluşturulan reçeteler 300 gr kapasiteli bilyalı laboratuvar değirmeninde 45μ üstü elek bakiyesi % 5-7 μm oluncaya kadar öğütülmüştür. Hazırlanan sırların yoğunluğu piknometre ile 1500-1550 g/lt aralığında ölçülmüştür. Sırların viskozite ölçümleri 2 mm çaplı ford cup viskozimetresi ile 60-65 sn arasında ölçülmüştür. Standart ve geliştirilen sırlar, 30 cm x 60 cm ebatında engop ve dijital baskı ile desen uygulaması yapılmış porselen karo üzerine kızak çekimi ile uygulanmıştır. Sır uygulaması yapılan karolar öncelikle Hitit Seramik Fabrikasında 1190-1195°C'de 44 dk pişirim süresinde sinterlenmiştir. Pişirim sonrası karolar yine Hitit Seramik fabrikası full lappato porselen karo üretim parlatma hatlarında parlatılarak nihai hale getirilmiştir. Parlatılmış sır yüzeylerinin gözeneklilik incelemeleri ELP Marka 8.0 Megapixel USB kamera ile yapılmış, sır kompozisyonuna bağlı olarak değerlendirilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

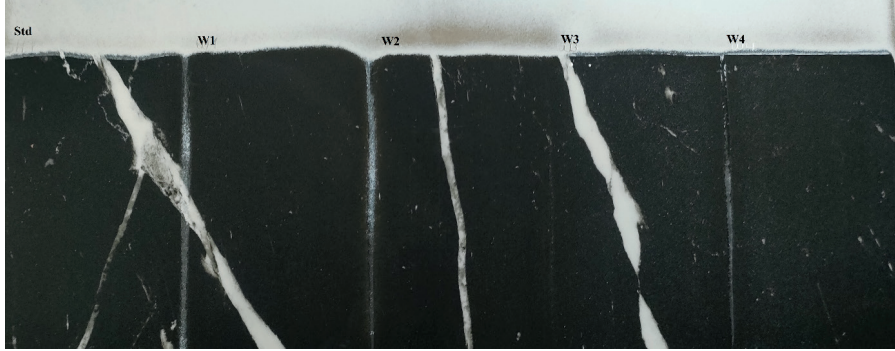
Sır reçetelerinde kullanılan kalsite ait TG-DTA analizleri Şekil 1'de verilmiştir. TG-DTA analizi incelendiğinde, TG eğrisinin türevinde belirlenen 888,4 °C'deki pik kalsitin dekompozisyon sıcaklığını göstermekte ve TG eğrisinde gözlenen % 43,55 lik kütle kaybı dekompozisyon sonucu açığa çıkan CO₂ gazından kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak, DTA eğrisinde bu sıcaklığa yakın olarak 890,2°C'deki endotermik pik yine kalsitin dekompozisyonunu (CaO ve CO₂ açığa çıkması) göstermektedir. CaO.SiO₂ (CaSiO₃) kimyasal formülüne sahip olan vollastonit ise kalsit gibi ayrışarak gaz çıkışına neden olmamaktadır.



Şekil 2. Kalsite ait TG-DTA grafiği

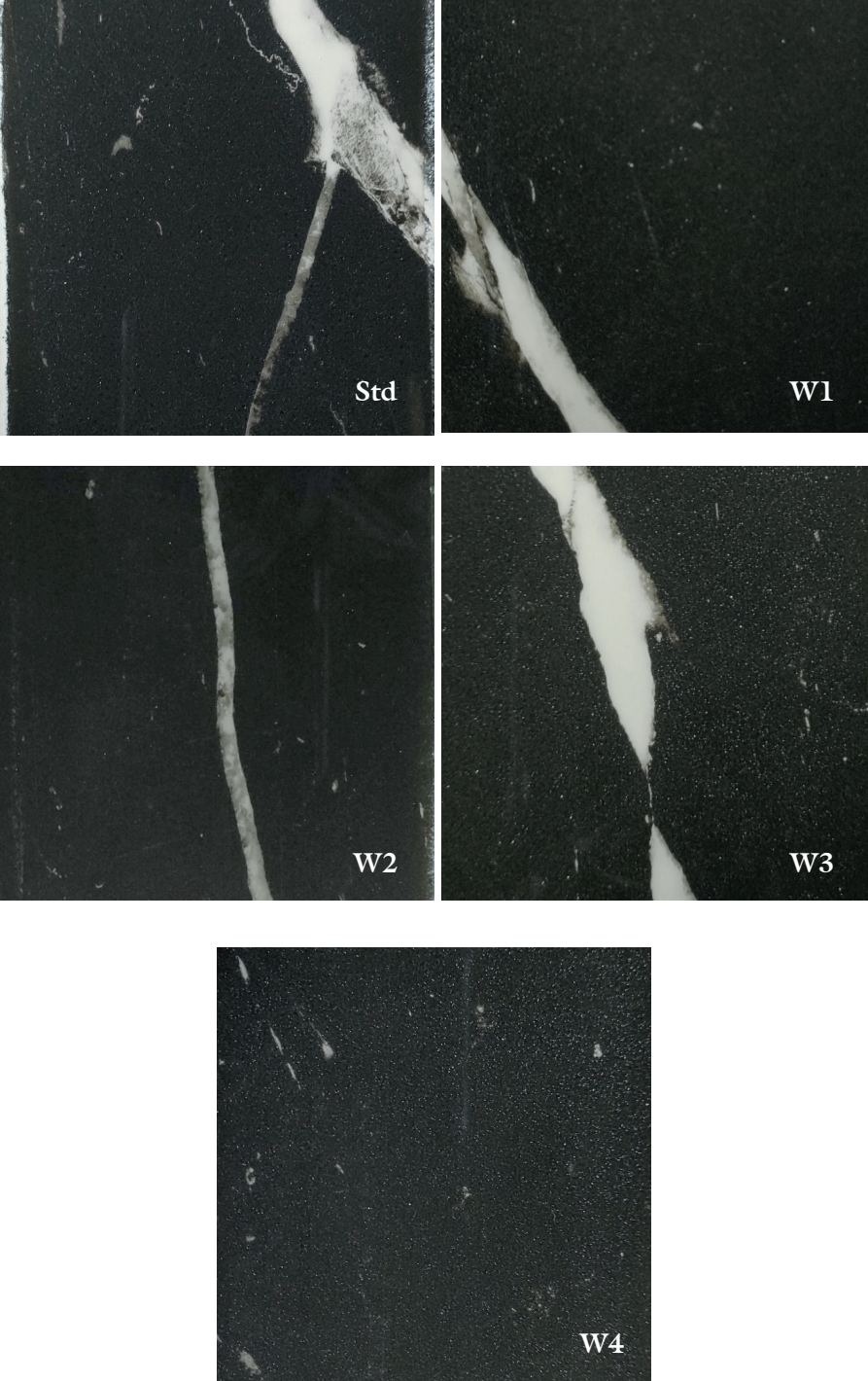
Standart ve geliştirilen sırlı yüzeylerin parlatma sonrası toplu görünüşleri Şekil 3'de, her bir yüzey için daha yüksek büyütmede alınan detaylı yüzey görünüşleri Şekil 4'te verilmiştir. Sır denemeleri parlatma sonrası gözenek miktarının belirgin olarak tanımlanabilmesi için koyu renkli beyaz damarlı bir desen üzerine alınmıştır. Parlatma sonrası yüzeylerde küçük beyaz iğne delikleri şeklinde gözlenen kısımlar sır yapısındaki gözeneklilikleri göstermektedir. Pişirim sürecinde sır yapısında oluşan ve bu süreçte sırdan uzaklaşmayarak sır içerisinde kalan kapalı gözenekler parlatma işlemi sonrasında açık gözeneklilik olarak yüzeyde belirlemektedir. Parlatılmış sırlı porselen karo ürünlerinde parlatma sonrası yüzeyde belirgen gözeneklilik problemi çok sık ve elimine edilmesi en zor problemlerden biridir. Seramik sır bünyesinde oluşan gözenekler genellikle uygulama sonrası yapıda var olan gözenekliliklerden ve ergime sırasında tamamen bozunmamış gaz çıkışına sebebiyet veren hammaddelerden kaynaklanabilmektedir. Pişirim sürecinde sırda gaz kabarcık gelişiminin azaltılması ve/veya oluşan gaz kabarcıklarının yapıdan uzaklaşması bu problemi minimuma indirir. Bu problemin kökeni sırnın kompozisyonunun içinde yatmaktadır. Problemin çözümü için sır kompozisyonunda gaz çıkışına neden olarak gözeneklilik riskini artıran hammadde kullanımı mümkün olduğunca kısıtlanmalı ve sırnın bazı teknik özellikleri iyileştirilmelidir. Olgunlaşma sıcaklığında sır viskozitesi önemli bir karakteristiktir çünkü sırnın bünye üzerinde yayılma ve düzgün bir tabaka oluşturma kapasitesini belirler. Viskozitesi düşük, daha akışkan sırlar gazların camsı faz içinden çıkışını kolaylaştırırken ve daha hızlı olmasını

sağlarlar. Yüzey gerilimi de önemli bir rol oynar: daha yüksek gerilimler soğutma sırasında kalan baloncukların tekrar absorpsiyonuna yardımcı olma eğilimindedir.



Şekil 3. 30x60 cm ebatlı karo üzerine uygulama yapılan sırların parlatma sonrası yüzey görünüşleri

Bu çalışmada tam parlatılan porselen karo sırlarında gözeneklilik sır kompozisyonunda gaz çıkışına sebebiyet veren hammadde kullanımına bağlı olarak incelenmiştir. Sır kompozisyonunda herhangi bir gaz çıkışına sebebiyet vermeyen vollastonit yerine ucuz bir hammadde kaynağı olan ve önemli miktarda gaz çıkışı yaratan kalsitin kullanımının gözenekliliğe etkisi belirlenmiştir. Şekil 2 ve Şekil 3'te verilen sır yüzeyleri incelendiğinde sır reçetesinde vollastonit yerine kalsit kullanımıyla birlikte sır yüzeylerinde gözenekliliğin arttığı tespit edilmiştir. Kalsite ait TG/DTA eğrisinde 890 C'deki (Şekil 2) kütle kaybı CO₂ gaz çıkışından kaynaklandığı için gözenek miktarı kalsit miktarı arttıkça artmaktadır. W1 ve W2 kodlu, sırasıyla % 1.5 ve % 3.05 gibi düşük oranlarda kalsit içeren sır yüzeylerindeki gözeneklilik sadece vollastonitin kullanıldığı, kalsit içermeyen standart sır yüzeyine benzer olarak elde edilmiştir. Bu nedenle az oranlarda (%3'ten az) kalsit kullanımı ile ortaya çıkan gaz çıkışından kaynaklanan gözenekliliğin pişirim sürecinde sır yapısından uzaklaştırılmasının mümkün olduğu söylenilebilir. Sır reçetesinde % 3'ten fazla oranlarda kullanılan ve artan oranlarda kalsit kullanımı ile birlikte parlatma sonrası gözenekliliğin belirgin derecede arttığı görülmektedir (Şekil 4). Bu da kalsit oranındaki artışla birlikte artan gözenekliliğin pişirim sürecinde sır yapısından uzaklaştırılmasının mümkün olmadığını göstermektedir.



Şekil 4. Standart ve geliştirilen sırlı ürünlerin parlatılmış yüzey görüntüleri

4. Sonuçlar ve Öneriler

Yapılan çalışmada CaO kaynağı olarak vollastonit yerine kalsit kullanımının tam parlatılan sırlı porselen karo sır yüzeyindeki gözenek miktarı üzerine olan etkisi incelenmiştir. Vollastonitin belirli oranlarda kalsit ile yer değiştirilmesi ile % 3 kalsit miktarından sonra yüzeyde önemli miktarda gözeneklilik oluştuğu belirlenmiştir. Özellikle vollastonit yerine kalsitin tamamen yer değiştirmesi ile gözenek miktarında ve büyüklüğünde önemli derecede artış olmuştur. Sır içinde oluşan bu gözenekler parlatma işlemi sonrası açık gözenek haline geleceği için nihai üründe lekelenme direncini düşmesi gibi teknik problemlere yol açma olasılığı yüksektir. Yapılan bu çalışma ile kompozisyona bağlı olarak maksimum % 3 kalsite kadar vollastonit ile yer değiştirilebilerek reçetelerin oluşturulabileceği belirlenmiştir. Bu sayede sır reçete maliyetinin de düşürülebilmesi mümkün olacaktır. Sır reçetesinde % 3'ten fazla oranlarda kalsit kullanımı hedefleniyorsa, reçetenin oluşacak gaz çıkışını pişirim sürecinde sır yapısından uzaklaştırabilecek yönde sır viskozite ve yüzey gerilimi özelliklerinin de incelenerek sır reçete geliştirme çalışmaları yapılmalıdır.

5. Kaynakça

1. Mustafa Tığ, (2021).Sırlı Porselen Karo Yüzeylerine Uygulanabilir Transparan Sır Kompozisyonlarının Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Bilecik.
2. Kerime Sarı (2022). Camsı Yapıdaki Porselen Karo Sırlarına Granule Frit Katkılarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Çanakkale.
3. Anonim, Applied ceramic technology, Volume II, Sacmi R&D Centre, Imola, İtalya, 2002.
4. Anonim, Applied ceramic technology, Volume I, Sacmi R&D Centre, Imola, İtalya, 2002.
5. Berkay Yazırlı (2022).Spinel Sisteminde Cam Seramik Sırların Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir.
6. S. Wang, X. Li, C. Wang, M. Bai, X. Zhou, X. Zhang, Y. Wang (2022). Anorthite-based transparent glass-ceramic glaze for ceramic tiles: Preparation and crystallization mechanism, Journal of the European Ceramic Society. 42(3);1132-1140, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.11.036>.
7. Ozan Kaya (2010). Porselen Karolar İçin Cam Seramik Sırların Geliştirilmesi (2010). Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İzmir.

