

**ESKİŞEHİR**  
**ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK**  
**ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

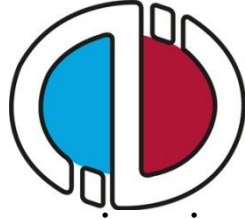
**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**YER KAROSU ÜRETİMİNDE KULLANILAN BİEN**  
**FİRMASINA AİT SIRIN ASİT DAYANIMI ÖZELLİĞİNİN**  
**GELİŞTİRİLMESİ**

**CENGİZ KARATAŞ**  
**Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı**  
**Dr. Öğr. Üyesi VELİ ŞİMŞEK**

**BİLECİK, 2019**  
**Ref. No: 10293181**



**ESKİŞEHİR  
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK  
ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**YER KAROSU ÜRETİMİNDE KULLANILAN BİEN  
FİRMASINA AİT SIRIN ASİT DAYANIMI ÖZELLİĞİNİN  
GELİŞTİRİLMESİ**

**CENGİZ KARATAŞ  
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı  
Dr. Öğr. Üyesi VELİ ŞİMŞEK**

**BİLECİK, 2019**



**ESKİŞEHİR  
ANADOLU UNIVERSITY**



**BİLECİK  
ŞEYH EDEBALI UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences  
Department of Chemical Engineering**

**IMPROVEMENT OF ACID RESISTANCE PROPERTIES  
GLAZE OF BIEN COMPANY USED IN FLOOR TILES  
PRODUCTION**

**CENGİZ KARATAŞ  
Master's Thesis**

**Thesis Advisor  
Assist. Prof. Dr. VELİ ŞİMŞEK**

**BİLECİK, 2019**



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**YÜKSEK LİSANS**  
**JÜRİ ONAY FORMU**

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 31.07.2019 tarih ve 41-21 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 19.08.2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Cengiz KARATAŞ'ın "Yer Karosu Üretiminde Kullanılan Bien Firmasına Ait Sırın Asit Dayanımı Özelliğinin Geliştirilmesi" başlıklı tez çalışması Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

**ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi Veli ŞİMŞEK**

**ÜYE : Doç. Dr. Burak IŞIKDAĞ**

**ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi E. Zafer HOŞGÜN**

**ONAY**

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun  
.../.../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

**İMZA/ MÜHÜR**

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezimin hazırlanmasının her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sn. Dr. Öğr. Üyesi Veli ŞİMŞEK'e, projenin gerçekleşmesi için hiçbir imkanı esirgemeyen Bien Seramik Ar-Ge bölümüne ve bu tezi yazarken her zaman yanımda olan sevgili eşim Sema KARATAŞ'a ve her zaman arkamda dağ gibi duran aileme teşekkürlerimi ve minnet duygularımı sunarım.

## **BEYANNAME**

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada, tez içindeki tüm verileri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun olarak sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmada kullanılmadığını beyan ederim.

..../..../ 2019

**Cengiz KARATAŞ**

# YER KAROSU ÜRETİMİNDE KULLANILAN BİEN FİRMASINA AİT SIRIN ASİT DAYANIMI ÖZELLİĞİNİN GELİŞTİRİLMESİ

## ÖZET

Yüksek lisans tezi olarak sunulan bu çalışmanın temel amacı, Bien Seramik Anonim Şirketi bünyesinde faaliyet gösteren "Bilecik Karo Üretim Tesisinde" yer karosu üretiminde kullanılan mevcut sırn iyileştirilmesi ve asit dayanımının geliştirilmesidir.

Sunulan çalışmada, üretim hattında kullanılan sır türleri incelendiğinde Bien Seramik Yer Karosu tesisinde "mat sırn" en yaygın olarak kullanılan sır olduğu belirlenmiştir.

İlk olarak kullanılan yer karosu sır reçeteleri incelenmiş ve bu reçeteler baz alınarak yeni sır reçeteleri geliştirilmiştir. Farklı mineraller ve kimyasallarla geliştirilen yeni reçeteler kullanılarak elde edilen yeni sırlar jet değirmenlerde öğütölüp sıvı hale getirilmiştir. Sonra yer karosu tesisinde engop işlemleri görmüş monoporoz bisküvilere elde edilen yeni sır çalışmalarına uygulanmıştır. Asit dayanımını geliştirmek için elde edilen numuneler 3 gün boyunca asitle(%3'lük HCl) işleme tabi tutulmuştur. Ayrıca, standart sırlar kullanılarak elde edilen yer karoları üzerinde de asit testi (3 gün boyunca) uygulanmıştır.

Yapılan çalışmalarımızda sır bileşimine etki eden yeni kimyasal kompozisyonların sır bünyesine sağladığı etki ve asit dayanımına etkileri incelenmiştir. Yapılan analizler ve gözlemler sonucunda en iyi asit dayanım özelliği gösteren numuneler belirlenmiş ve bu numuneler üzerinde renklendirme çalışmaları yapılmıştır.

Standart ve geliştirilen sırlarla elde edilen renksiz/renkli yer karolarının asit testi uygulanmış ve uygulanmamış olan bölgelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri XRD, FT-IR, SEM karakterizasyon yöntemleriyle belirlenmiştir. Bien firmasına ait standart sırlar ile geliştirilen sırların karşılaştırmaları fiziksel ve kimyasal karakterizasyon yöntemlerine ait sonuçlar incelenerek yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre yer karosunda kullanılan sırların (geliştirilen reçetelerle elde edilen yeni sırların) asit bozunumuna karşı dayanımlarının önemli derecede geliştiği gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Asit; Sır; Karo; XRD; FT-IR, SEM

**IMPROVEMENT OF ACID RESISTANCE PROPERTIES GLAZE OF BIEN  
COMPANY USED IN FLOOR TILES PRODUCTION**

**ABSTRACT**

The main purpose of this study, which is presented as a master thesis, is to improve the existing glaze used in floor tile production and to improve acid resistance in the "Bilecik Tile Production Facility" operating within Bien Seramik A.Ş.

In this study, when the types of glaze used in the production line are examined, it is determined that "matte glaze" is the most widely used glaze in Bien Ceramic Floor Tile facility.

Firstly, floor tile glaze recipes used were examined and new glaze recipes were developed based on these recipes. Then, new glazes obtained by using new recipes developed with different minerals and chemicals have been milled and liquidated in jet mills. To improve acid resistance, the samples were treated with acid (3% HCl) for 3 days. In addition, the acid test (for 3 days) was performed on floor tiles obtained using standard glazes.

In our studies, the effect of new chemical compositions on glaze composition and acid resistance were investigated. As a result of the analyzes and observations, samples showing the best acid resistance were determined and coloring studies were performed on these samples.

XRD, FT-IR and SEM characterization methods were used to determine the physical and chemical properties of colorless/colored floor tiles obtained from standard and developed glazes. The comparison of the standard glazes developed by Bien and the glazes developed by examining the results of physical and chemical characterization methods. According to the results obtained, it is observed that the glazes used in the floor tiles (new glazes obtained with the developed recipes) have improved resistance to acid degradation.

**Key Words:** Acid; Glaze; Tiles; XRD; FT-IR; SEM

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	
<b>BEYANNAME</b> .....	
<b>ÖZET</b> .....	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>II</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>V</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>VII</b>
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR. DİZİNİ</b> .....	<b>VIII</b>
<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. SERAMİK</b> .....	<b>3</b>
2.1. Genel Tanım ve Tarihçe .....	<b>3</b>
2.1.1. Seramik Tanımı .....	<b>3</b>
2.1.2. Seramik Tarihi.....	<b>3</b>
2.2. Seramik Sektörü.....	<b>4</b>
2.2.1. Türkiye’de seramik sektörü .....	<b>4</b>
2.2.2. Türkiye’de seramik üretimi.....	<b>6</b>
2.2.3. Dünya seramik sektörü .....	<b>7</b>
2.3. Seramik Hammaddeleri .....	<b>11</b>
2.3.1. Masse hammaddeleri .....	<b>11</b>
2.3.2. Yardımcı malzemeler(Sır hammaddeleri) .....	<b>17</b>
2.4. Seramik Üretimi .....	<b>18</b>
2.4.1. Seramik üretimi proses akım şeması .....	<b>18</b>
2.4.2. Masse hazırlama .....	<b>20</b>
2.4.3. Presler (Şekillendirme) .....	<b>23</b>
2.4.4. Sırlama bantları .....	<b>24</b>
2.4.5. Pişirme (Fırınlara) .....	<b>26</b>
2.4.6. Kalite ayırım ve paketleme .....	<b>27</b>
<b>3. SIR ve YER KAROSU</b> .....	<b>29</b>
3.1. Sır Hazırlamasında Kullanılan Maddeler.....	<b>31</b>
3.1.1. Kurşun Oksit (PbO) .....	<b>31</b>
3.1.2. Kalsiyum Oksit (CaO) .....	<b>31</b>
3.1.3. Çinko Oksit (ZnO).....	<b>32</b>
3.1.4. Baryum Oksit (BaO).....	<b>32</b>

3.1.5. Magnezyum Oksit (MgO).....	32
3.1.6. Potasyum ve Sodyum Oksit (K <sub>2</sub> O ve Na <sub>2</sub> O).....	32
3.1.7. Lityum Oksit (Li <sub>2</sub> O) .....	32
3.1.8. Alüminyum Oksit (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	33
3.1.9. Silisyum Dioksit (SiO <sub>2</sub> ) .....	33
3.1.10. Bor Oksit (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	33
3.1.11. Vollastonit (CaSiO <sub>3</sub> ) .....	33
3.2. Yer Karosu.....	34
3.3. Korozyon .....	35
3.3.1. Aşınma sınıfları ve PEI.....	35
<b>4. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>37</b>
4.1. Yeni Sır Reçetesinin Belirlenmesi .....	37
4.2. Jet Değirmen ile Sırların Sentezi .....	38
4.3. Sır Uygulama Süreci .....	39
4.3.1. Sır kontrol testleri .....	39
4.4. Standart Testler .....	43
4.4.1. Kimyasal maddelere dayanım testi.....	43
4.4.2. Fiziksel testler .....	45
4.5. Sır Renklendirme ve Görsel Analiz .....	47
<b>5. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI.....</b>	<b>49</b>
5.1. X Işını Difraktometre Analizleri (XRD) .....	49
5.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) Analizi.....	50
5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	50
5.4. Sır Reçetelerinin Karakterizasyon Analizleri .....	50
<b>6. DENEYSEL SONUÇLAR.....</b>	<b>52</b>
6.1. X Işını Difraktometre (XRD) Analiz Sonuçları.....	52
6.2. FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi) Analizleri.....	58
6.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) .....	60
<b>7. SONUÇ ve ÖNERİLER .....</b>	<b>65</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>67</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>71</b>
<b>ÖZ GEÇMİŞ .....</b>	<b>71</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Seramik kaplama malzemeleri Dünya üretimi .....	8
Şekil 2.2. Seramik kaplama malzemeleri Dünya tüketimi .....	8
Şekil 2.3. Seramik kaplama malzemeleri Dünya ihracat rakamları .....	9
Şekil 2.4. 2011 Yılı Dünya seramik kaplama malzemesi ihracatı ülke payları (%)...	10
Şekil 2.5. Seramik üretim prosesi basamakları .....	19
Şekil 2.6. Seramik üretim prosesi gelişimi .....	20
Şekil 2.7. Sürekli çamur değirmenleri .....	21
Şekil 2.8. Spray dryer( Sprey kurutucu) .....	22
Şekil 2.9. Spray dryer sistemi .....	22
Şekil 2.10. Pres makinesi .....	23
Şekil 2.11. Yatay kurutma makinesi .....	24
Şekil 2.12. Sır tankı .....	25
Şekil 2.13. Dijital baskı makinesi(a) ve Rotocolor baskı makinesi (b) .....	25
Şekil 2.14. Seramik karo pişirim fırınları .....	27
Şekil 2.15. Kalite ayırım görsel kontrolü .....	27
Şekil 2.16. İstifleme robotu ve paketleme işlemi .....	28
Şekil 4.1. Jet değirmeni .....	38
Şekil 4.2. Jet değirmen ve bilyeli değirmen kabı .....	38
Şekil 4.3. Litre Ağırlığı Kontrolü .....	40
Şekil 4.4. Sırın elekten geçirilmesi .....	41
Şekil 4.5. Elek üstündeki miktarın alınması .....	41
Şekil 4.6. Lehman Viskozimetre Düzeneği .....	42
Şekil 4.7. Pişirilen Karolara Uygulanan Asit Testi .....	43
Şekil 4.8. HCl ile asit testi uygulanmış yeni sır çalışmaları .....	45
Şekil 4.9. Su emme analizi .....	46
Şekil 4.10. Renkli sır hammadde karışımı .....	47
Şekil 4.11. Renkli sır asit dayanım testi .....	48
Şekil 5.1. Bragg yasasının kristal örgü sistemlerindeki uygulaması .....	49
Şekil 6.1. Standart Renksiz Normal Sır XRD kırınım diyagramı (2θ:0°-50°) .....	52

<b>Şekil 6.2.</b>	Standart Renksiz Sır Asit Testi XRD kırınım diyagramı ( $2\theta:0^{\circ}-50^{\circ}$ ).....	<b>53</b>
<b>Şekil 6.3.</b>	Renksiz Sır 1 Normal XRD kırınım diyagramı ( $2\theta:0^{\circ}-50^{\circ}$ ).....	<b>53</b>
<b>Şekil 6.4.</b>	Renksiz Sır 1 Asit Testi XRD kırınım diyagramı ( $2\theta:0^{\circ}-50^{\circ}$ ).....	<b>53</b>
<b>Şekil 6.5.</b>	Renksiz Sır 4 Normal XRD kırınım diyagramı ( $2\theta:0^{\circ}-50^{\circ}$ ).....	<b>54</b>
<b>Şekil 6.6.</b>	Renksiz Sır 4 Asit Testi XRD kırınım diyagramı ( $2\theta:0^{\circ}-50^{\circ}$ ). .....	<b>54</b>
<b>Şekil 6.7.</b>	Renkli Standart Sır Normal 1 XRD kırınım diyagramı ( $2\theta:0^{\circ}-50^{\circ}$ ) .....	<b>55</b>
<b>Şekil 6.8.</b>	Renkli Standart Sır Asit Testi XRD kırınım diyagramı ( $2\theta:0^{\circ}-50^{\circ}$ ).....	<b>55</b>
<b>Şekil 6.9.</b>	Renkli Sır 1 Normal XRD kırınım diyagramı ( $2\theta:0^{\circ}-50^{\circ}$ ).....	<b>56</b>
<b>Şekil 6.10.</b>	Renkli Sır 1 Asit Testi XRD kırınım diyagramı ( $2\theta:0^{\circ}-50^{\circ}$ ).....	<b>56</b>
<b>Şekil 6.11.</b>	Renkli Sır 2 Normal XRD kırınım diyagramı ( $2\theta:0^{\circ}-50^{\circ}$ ).....	<b>56</b>
<b>Şekil 6.12.</b>	Renkli Sır 2 Asit Testi XRD kırınım diyagramı ( $2\theta:0^{\circ}-50^{\circ}$ ).....	<b>57</b>
<b>Şekil 6.13.</b>	Standart Sır Renksiz Normal <b>(a)</b> ve Standart Sır Renksiz Asit Testi <b>(b)</b> FT-IR Spektrumu .....	<b>58</b>
<b>Şekil 6.14.</b>	Renksiz Sır 4 Normal <b>(a)</b> ve Renksiz Sır Asit Testi <b>(b)</b> FT-IR Spektrumu .....	<b>59</b>
<b>Şekil 6.15.</b>	Standart Renkli Sır <b>(a)</b> ve Standart Renkli Sır Asit Testi <b>(b)</b> FT-IR Spektrumu .....	<b>59</b>
<b>Şekil 6.16.</b>	Sır 2 Renkli Normal <b>(a)</b> ve Sır 2 Renkli Asit Testi <b>(b)</b> FT-IR Spektrumu .....	<b>59</b>
<b>Şekil 6.17.</b>	Renksiz Standart Sır Asit Testi SEM görüntüsü a)500 x b)1.00 kx c)5.00kx.....	<b>61</b>
<b>Şekil 6.18.</b>	Renksiz Sır 4 Asit Testi SEM görüntüsü a)500 x b)1.00 kx c)5.00 kx ...	<b>62</b>
<b>Şekil 6.19.</b>	Renkli Standart Sır Asit Testi SEM görüntüsü a)500 x b)1.00 kx c)5.00 kx.....	<b>62</b>
<b>Şekil 6.20.</b>	Renkli Sır 2 Asit Testi SEM görüntüsü a)500 x b)1.00 kx c)5.00kx .....	<b>63</b>
<b>Şekil 6.21.</b>	Renkli sır asit testi görsel karşılaştırma .....	<b>64</b>

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

	<b>Sayfa No</b>
<b>Çizelge 2.1.</b> 2011 Yılı Dünya seramik kaplama malzemesi ihracatı ülke payları.....	<b>10</b>
<b>Çizelge 2.2.</b> 2011 Yılı Dünya feldspat üretimi.....	<b>16</b>
<b>Çizelge 2.3.</b> Feldspat çeşitleri.....	<b>16</b>
<b>Çizelge 3.1.</b> Bileşimlerine göre sır çeşitleri .....	<b>30</b>
<b>Çizelge 3.2.</b> PEI sınıflandırması ve kullanım alanları .....	<b>36</b>
<b>Çizelge 4.1.</b> Yeni deneme sır reçeteleri .....	<b>37</b>
<b>Çizelge 4.2.</b> Renkli sır reçeteleri .....	<b>48</b>
<b>Çizelge 5.1.</b> Sırlar üzerinde gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri.....	<b>51</b>
<b>Çizelge 6.1.</b> Bazı önemli mineral türlerinin karakteristik bantlarına ait I spektrumları .....	<b>60</b>

**SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ****Kısaltmalar**

<b>EDX</b>	:	Energy Dispersive X-Ray
<b>FT-IR</b>	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
<b>PEI</b>	:	Aşınma Sınıfı Değeri
<b>SEM</b>	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TS</b>	:	Türk Standartları
<b>XRD</b>	:	X-Ray Diffraction
<b>µm</b>	:	Mikrometre

## 1. GİRİŞ

Günümüzde teknolojinin ve endüstrileşmenin hızla ilerlediği bu yüzyılda inşaat sektörü de endüstrileşmedeki gelişmelere ve yeniliklere uyum sağlamıştır. İnşaat sektöründeki bu hareketlilik sektöre ait yan kollara da aynı şekilde aktiflik kazandırmıştır. Örneğin; bir ev veya bir mekan için ihtiyaç duyulan seramik karolara ciddi bir şekilde talep oluşturmuştur. Oluşan bu talep insanların göz zevkine göre değişiklik göstererek farklı desenlerde yeni karoların üretilmesini sağlamıştır.

Seramik üretiminde ana hammaddeleri kil, kaolin, feldspat ve kuvars oluşturmaktadır. Ayrıca seramiklerin üretiminde kullanılan yardımcı maddeler; frit, pegmatit, korund, çinko oksit, mermer, boraks, zirkon, asit borik, talk, volastonit, renk verici metal oksitler, glazür (sır boyası), glazür oksitleri, glazür boyası ve granüle masse'dir[URL-1]. Seramik üretiminde kullanılan sır ise, seramik malzemesinin yüzeyini ince bir tabaka halinde eriyerek kaplayan camsı bir yapıdır. Seramik sırlar kaplandığı yüzeye, geçirimsizlik, elektriksel direnç, asit ve bazlara karşı direnç kazandırmalarının yanında mekanik mukavemette kazandırır[A.Sariisik, 2011]. Ayrıca, sırlar son zamanlarda üreticilerin satış ve pazarlama stratejilerinin önemli bir unsurunu oluşturan ürünlere estetik değerler kazanmasını sağlamaktadırlar[Gajek, 2017]. Çoğunlukla sır, baskın bir amorf faza, kapalı kabarcıklara ve az miktarda kristal faza sahiplerdir. Sır üretiminde kullanılan pişirme sıcaklığının(800°C-1400°C) çok geniş olması ve çeşitli yüzey özelliklerine ihtiyaç duyulması nedeniyle çok farklı sır bileşimleri kullanılmaktadır(örneğin; mat, opak veya şeffaf, parlak veya renkli, parlak veya donuk)[M. Shekhattar, 2016]. Sırların toprak için önemli bir gelişme olmasının nedeni, sıvıların buharlaşmasını engellemek ve gözenekli seramik yüzeyin sızdırmaz hale getirilmesinin yanında çok çeşitli dekorasyon imkânı sağlamasıdır. Seramik malzemelerde bulunan gözenekler aşınmaya karşı direnci azaltır. Gözeneklilik, malzeme içerisinde gözeneklerin, farklı büyüklük ve boyutlarda heterojen veya homojen olarak dağıldığı, doğal veya yapay katı malzeme olarak tanımlanır[Simsek, V., 2008]]. Seramik malzeme içerisindeki gözenekler çekme yüklemelerinde çatlak oluşumuna sebep olur. Bu durum, çatlakların hızlı bir şekilde çoğalmalarını sağlar. Gözeneklerin seramik içerisinde nerede buldukları aşınma için önemlidir. Yüzeye yakın gözenekler yüzeyin delinmesine sebep olabilir.

Millattan önce (M.Ö.) 3500 yıllarında Doğu Akdeniz ülkelerinde değerli mavi taş lapis lazuliyi taklit eden çömllekçiler tarafından ilk camlar geliştirilmiştir. İlk olarak, sıvıların ve yiyeceklerin depolanması ve taşınması için sırlı toprak ürünler geliştirilmeye çalışılmıştır. Daha sonra, sırların sağladığı estetik ve göze hitap eden olanaklarından dolayı, çiniler şeklinde duvarlar için dekoratif kaplama olarak kullanılmaya başlanmıştır[R.Casasola, 2012-M.Reben, 2016]. Kullanılan sırlar uygulandığı ürünün parlaklık, renk ve yüzey pürüzlülüğü gibi özelliklerinin çoğunda önemli etkiye sahiptir. Bu özellikler genellikle pişirme parametrelerine ve kimyasal bileşime bağlı olarak değişim gösterebilmektedir [Jiyuan Li, 2014].

Yer ve duvar kaplamaları üretiminde kullanılan yöntemler birbirine benzer ve aynı üretim akış süreçlerine sahiptir. Üretim; hammadde kırma, tartma, karıştırma, bilyeli değirmenlerde sulu olarak öğütme, püskürtücülü kurutucularda granül haline getirme, preste plaka halinde şekillendirme, kurutma, karo yüzeyini sırlama, dekorlama, fırınlarda pişirme, kalite sınıflarına ayırma ve ambalajlama prosesini içerir[URL-1]. Ancak, üretim yönteminde temel farklılık karoların pişirilme evrelerinden kaynaklanmaktadır. Tek pişirim sisteminde karo yüzeyi sırlandıktan sonra 1100 °C üzerinde pişirilmektedir. Çift pişirim yönteminde ise, şekillendirilip kurutulan karolar, önce sırsız halde pişirilerek bisküvi elde edilmekte, daha sonra sırlanarak ikinci defa pişirilmektedir. Bazı çeşitlerde ise sırlı karolar dekorlanarak üçüncü kez pişirilmektedir. Çift pişirim yapan yer ve duvar karosu üreticileri daha ekonomik olan hızlı tek pişirim yöntemini tercih etmektedirler. Ancak duvar karosunda bazı çeşitlerin üretimi için çift pişirime ihtiyaç duyulmaktadır. Dekor pişirme yöntemi ise, özellikle estetik bir şekilde olan canlı renklerle ve yıldızlarla süslenen çok renkli çeşitler, el deseni, çıkartma ve pano duvar karoları için uygulanmaktadır[URL-2].

## 2. SERAMİK

### 2.1. Genel Tanım ve Tarihçe

Seramik hakkında genel tanımlama ve seramik tarihçesi aşağıdaki alt başlıklarda açıklanmıştır.

#### 2.1.1. Seramik tanımı

Seramik bir veya birden fazla metalin, metal olmayan element ile birleşmesi ve sinterlenmesi sonucu meydana gelen inorganik bileşiktir. Genellikle kayaların dış etkiler altında parçalanması ile oluşan kil, kaolin ve benzeri maddelerin yüksek sıcaklıkta pişirilmesi ile oluşurlar. Bu açıdan halk arasında pişmiş toprak esaslı malzeme olarak bilinir [URL-1]. Başka bir tanımda ise seramik; inorganik (yanmayan) hammaddelerin karıştırılması ve pişirilmesi ile elde edilen estetik, dayanıklı, sağlıklı ve kolay temizlenebilen malzemedir. Metal ve metal olmayan minerallerin karıştırılıp öğütülerek toz haline getirilmesi ve bu karışıma belli bir şekil ile hacim verildikten sonra pişirilmesiyle elde edilen yarı camsı malzemeler seramik olarak tanımlanabilir[Anon, 2003].

Seramik ürünler; geleneksel seramikler ve ileri teknoloji seramikleri olarak iki ana grupta sınıflandırılır. Geleneksel seramikler; cam, çimento, porselen, seramik sağlık gereçleri, fayans, tuğla, kiremit, çanak, çömlek gibi seramiklerden oluşmaktadır.

Geleneksel seramikler yapılış amacına göre “Kaba”, “İnce” ve “Teknik” seramikler olmak üzere 3 gruba ayrılırlar. Esas kütlesi renkli olan seramiklere kaba seramik denir. Örneğin inşaat tuğlaları, kiremitler, ateş tuğlaları, çömlekçilik mamulleri bu gruba girmektedir. Genellikle kütlesi beyaz olan ürünlere ise ince seramik denir. Örneğin; fayans, karo seramik, porselen eşya, seramik sağlık gereçleri, elektroporselen ve çinicilik bu gruba girmektedir. Kütlesi renkli veya beyaz olabilen daha çok teknikte kullanılmak üzere geliştirilmiş ürünler teknik seramikler olarak adlandırılır[Ağaçayak, 2009].

#### 2.1.2. Seramik tarihi

M.Ö. 7000 yılında kurutulmuş kil ile yapılmış olan ilk tuğlalar seramik üretiminin başlangıcı olarak kabul edilmektedir. Daha sonra M.Ö. 4000 yılına ait

pişirilmiş ilk tuğla örnekleri bulunmuştur, aynı şekilde M.Ö. 2600 yılında çivi yazısı ile yazılmış tuğlalar da bulunmuştur.

İlk porselen üretimi M.S. 800 yılında Çin'de yapılmıştır. M.S. 1600 yıllarında Avrupa'da ilk seramik fabrikası kurulmuştur. 1986 yılında süper iletken seramik keşfedilmiştir [Bevilacqua,P., 2013a].

Seramik tarihi insanlık tarihi ile paralellik göstermektedir. Anadolu'daki en eski seramik kalıntıları Çatalhöyük'teki 8000 yıl öncesine ait kalıntılardır[Anon, 2003].

En eski seramik kalıntılardan biri olan antik eser M.Ö. 6000 yılına ait neolitik çağdan kalma seramik eşya Tekirdağ Toptepe' deki Arkeoloji Müzesinde sergilenmektedir [Anon, 2003]. Yine M.Ö. 6000 yılına ait bir kadın formunda eşya bulunmuş olup bugün İstanbul Sadberk Hanım Müzesinde sergilenmektedir[Anon, 2003]

## 2.2. Seramik Sektörü

Seramik sektörü, seramik yer ve duvar karoları, banyolarda ve mutfaklarda kullanılan lavabolar, klozetler, rezervuarlar, tuğla ve kiremit gibi inşaat sektörünün girdisi olan malzemeleri, refrakter harç ve tuğla malzemeleri, günlük hayatımızda kullanılan süs, sofrta ve mutfak eşyaları ve modern bilim ve tekniğin ürünlerini ve teknolojilerini üreten;

- Seramik Kaplama Malzemeleri,
- Seramik Sağlık Gereçleri,
- Refrakter,
- Seramik Sofra ve Süs Eşyaları,
- Teknik Seramikler,
- Tuğla ve Kiremit alt sektörlerinden oluşmaktadır[Bevilacqua, P., 2013a].

### 2.2.1. Türkiye'de seramik sektörü

Geçmiş yıllar öncesine dayanan Anadolu'daki seramik üretimi 20.yüzyılın ikinci yarısında sanayileşme boyutuna taşınmış ve seramik karo üretimi konusunda 40 yıl gibi kısa bir sürede dünyada söz sahibi olma konumuna gelmiştir.

Sektörün bu kadar kısa zamanda bu denli büyük bir gelişme göstermesinin başında seramik hammaddeleri açısından ülkemizin sahip olduğu kaynaklardır. Seramik sektöründeki yatırımlar hammaddelerin çıkarıldığı bölgelerde yoğunluk göstermektedir.

Bir başka avantaj ise iş gücünün seramik sektöründeki öncü ülkeler olan İtalya ve İspanya'ya göre daha ucuz olmasıdır. Ayrıca ülkemizde sanayileşme alanında devletin verdiği teşvikler de büyümekte önemli rol oynamıştır. Günümüzde bu teşvikler seramik sektöründe çok cazip olmamakla beraber sektörün geliştiği ve atılım yaptığı dönemlerde teşviklerin sektöre büyük katkısı olmuştur. Türk seramik sektörü yapılan yatırımlarla hacmini büyütürken çağın getirdiği yeniliklere de ayak uydurmayı başarmıştır.

Teknolojik gelişmelerle birlikte dijital baskı tekniği ortaya çıkmış ve granit, mermer, diğer doğal taşlar ve ahşap görünümlü seramiklerin üretilmesi sağlanmıştır[Kara HB, 2013].

Dijital baskı tekniğiyle herhangi bir desen veya resim artık seramik üzerine kolayca aktarılabilir. Türkiye seramik sektörü dünyadaki buna benzer tüm teknolojik gelişmeleri yakından takip etmekte ve güncel bir şekilde üretimlerine yansıtılmaktadır.

Seramik karo üretimi konusunda ilk adım 1957 yılında Çanakkale'de atılmış ve Cumhuriyet tarihinin ilk modern seramik fabrikası kurulmuştur. Çanakkale Seramiğin kuruluşundan bir yıl sonra 1958 yılında Eczacıbaşı Grubu İstanbul Kartal'da seramik karo üretim fabrikasını kurmuştur[Anon, 2003].

Seramik karo üretim fabrikalarının açılmasında ikinci dalga 1970'li yıllarda gelmiştir. 1972 yılında Ege Seramik ve Uşak Seramik üretime başlamış ve bunları 1973 yılında üretime başlayan Söğüt Seramik ve Heriş Seramik takip etmiştir. 1977 yılında Kütahya Porselen, 1978 yılında Toprak Seramik ve Serel Seramik, 1978 yılında da Çanakçılar Seramik kurulmuştur[Anon, 2003].

1990'lı yıllarda seramik sektöründe üçüncü büyük atılım gerçekleşmiş ve yeni birçok fabrika üretime başlayarak sektörün ülkemizde büyük bir sanayi haline gelmesinde önemli rol oynamışlardır. 1990 yılında Sinter Seramik ve Seramiksan, 1992 yılında Kılınç Seramik, 1993 yılında Anatolia, Seranit, Seren ve Termal Seramik, 1994 yılında İdeser ve Tamsa, 1995 yılında Prima, Seladon ve Yurtbay Seramik, 1996 yılında Pera, 1997 yılında Ercan Seramik, 1998 yılında Yüksel Seramik, 1999 yılında Granist ve 2000 yılında Umpaş sektöre katılan üreticiler olmuşlardır[Anon, 2003].

Birçok üretim ve kullanım alanı olan seramik sektöründe lokomotif üretim alanı; fayans ve yer kaplama seramiği, sırlı granit (porselen) ve teknik granit üretimlerini içeren ve seramik kaplama malzemeleri veya karo üretimi diye adlandırılan kısımdır.

Bu alanda Türkiye dünya çapında bir marka olmayı başarmıştır. Bu gün hem üretim kapasitesi hem de ihracatı ile dünyanın sayılı seramik üreticilerinden biridir.

### 2.2.2. Türkiye seramik üretimi

Dünyadaki büyüme rakamları ile karşılaştırıldığında, Türk kaplama malzemeleri sektörü dünya ortalamasının üzerinde büyümektedir. Modern teknoloji yatırımları ve yüksek kalitedeki hammadde rezervleri ile yaklaşık 2,6 milyar ABD Doları'na ulaşan üretim kapasitesi ve yaklaşık 1,3 milyar ABD Doları'na ulaşan ihracatı, Türk seramik sektörünün dünya pazarlarındaki rekabet gücünü artırmaktadır. Yurt içi talebin ise neredeyse tamamı yerel üretimden karşılanmaktadır. Türk seramik kaplama malzemeleri sektörü ülkemizin önde gelen sektörlerinden birisidir [Anon, 2013].

Türkiye'deki kurulu kapasite 450 milyon m<sup>2</sup>'nin üzerindedir ve kurulu kapasitenin tamamını kullanmamaktadır. 2013 yılı üretimi yaklaşık 280 milyon m<sup>2</sup> olarak gerçekleşmiştir. Bu üretimin yaklaşık 100 milyon m<sup>2</sup>'si ihraç edilmiştir. Bu ihracat rakamıyla Avrupa'da 3. Dünyada 4. büyük ihracata sahip ülke konumuna gelmiştir[Kara HB, 2013].

Türkiye dünyadaki üretimden % 3,2 pay almaktadır. Yıllara göre üretimin % 35-45'ini, ihraç eden sektör, üretimde; Çin, Brezilya, Hindistan, İran, İtalya, İspanya, Vietnam ve Endonezya'dan sonra dünyadaki en büyük 9'uncu üretici konumundadır. Dünya seramik ihracatında % 5,4 paya ulaşmıştır[Anon, 2013].

Türkiye'nin seramik sektöründe göstermiş olduğu bu yükselişin ana nedenlerinden biri kuşkusuz hammadde kaynakları açısından zengin bir ülke oluşudur. Ancak Türkiye seramik sektöründe bu atılımı gerçekleştirirken sektöre hammadde sağlama alanında yan hizmet veren sanayide bu atılıma paralel gelişme tam gerçekleşmemiştir. Bazı büyük seramik firmaları üretim şartlarına bağlı olarak belirledikleri hammadde özelliklerine uygun hammadde temini konusunda yaşadıkları sorunları kendi bünyelerinde veya birkaç firmayla birlikte çalışarak aşmaya çalışmaktadırlar[Şahin, A.İ., 1997].

Seramik sektöründe çeşitli endüstriyel mineraller kullanılmaktadır. Seramik ve porselende kil, kaolin, feldspat ve kuvars, sır imalinde bor tuzları ve zirkon kullanılmaktadır. Ülkemiz seramik sektörü Çanakkale, Kütahya, Bozüyük, İzmir ve İstanbul yörelerinde toplanmıştır. Sektörde Balıkesir Düvertepe kaolinleri, İstanbul ve

Söğüt killeri, Milas, Yatağan ve Çine bölgesi feldspatları kullanılmaktadır[Zorlubaş, T., 1995].

### 2.2.3. Dünya seramik sektörü

Dünyada 1960'lı yıllardan itibaren yapı sektörünün gelişmesi ile birlikte seramiğin kullanım alanlarının artması, seramik sektörünü özellikle gelişmiş ülkelerde hızla büyütürken tüketim ve üretimde önemli bir hacime ulaştırmıştır. 1980 yılından sonra gelişmiş Avrupa ülkeleri ve Amerika Birleşik Devletleri'ne ek olarak, gelişmekte olan ülkeler de kendi seramik sanayilerini yaratmaya başlamıştır. Tasarım, kalite ve markalaşma ile öne çıkan İtalya ve teknoloji odaklı üretim ile öne çıkan İspanya'dan sonra, geleneksel seramik ürünlerinde Çin ve Brezilya ön plana çıkmıştır. İngiltere, Almanya, Avrupa ve Amerika Birleşik Devletleri ise seramiğin kullanım alanlarını geliştirerek teknik seramik alanında liderliklerini sürdürmektedir[Anon, 2013].

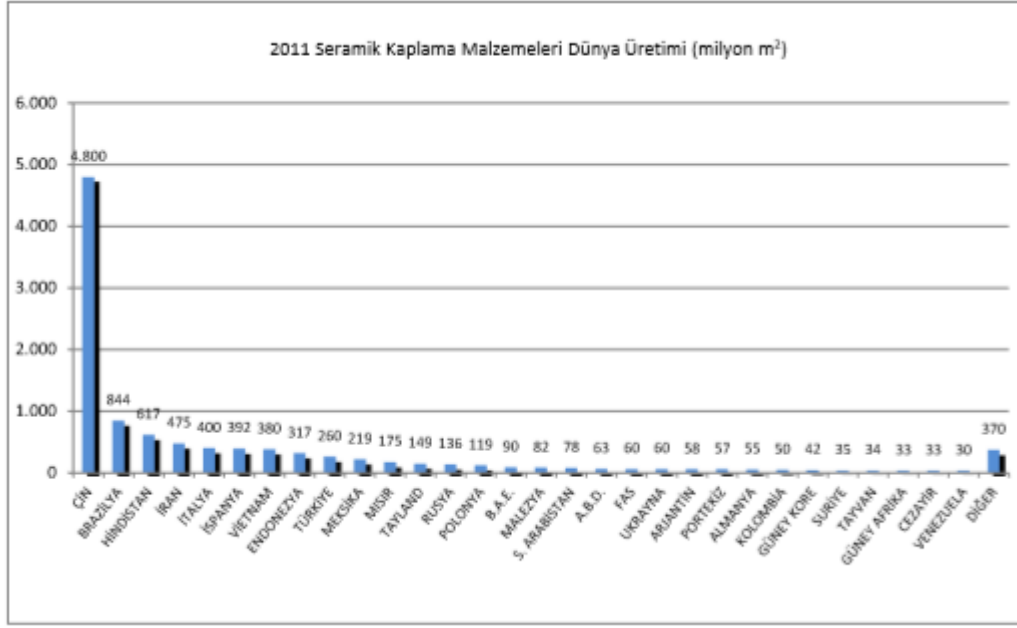
Dünya seramik kaplama malzemeleri üretimi, 2010 yılında 9,546 milyar m<sup>2</sup> olarak gerçekleşmiş. 2011 yılında bu rakam % 10,1 artışla 10.512 milyar m<sup>2</sup>'ye ulaşmıştır ve neredeyse tüm kıtalarda da üretim artışı yaşanmıştır.

Asya, 2010 yılına göre 820 milyon m<sup>2</sup> fazla üretim yaparak üretimini % 12,9 artışla 7,2 milyar m<sup>2</sup>'ye çıkartarak dünya üretiminden % 68,3 pay almıştır. Asya kıtasında üretim artışının büyük bölümü Çin, İran ve Hindistan tarafından gerçekleştirilmiştir.

Avrupa kıtasında üretim 2011 yılında % 5,2 artarak 1,67 milyar m<sup>2</sup>'ye ulaşmıştır. Avrupa kıtasındaki üretim, toplam dünya üretiminin yaklaşık % 16'sını oluşturmaktadır[Anon, 2013].

Türkiye 2010 yılında 245 milyon m<sup>2</sup> olan üretimini % 6,1'lik artışla 2011 yılında 260 milyon m<sup>2</sup>'ye yükselterek Avrupa ortalamasının üzerine çıkmıştır[Bevilacqua, P., 2013a].

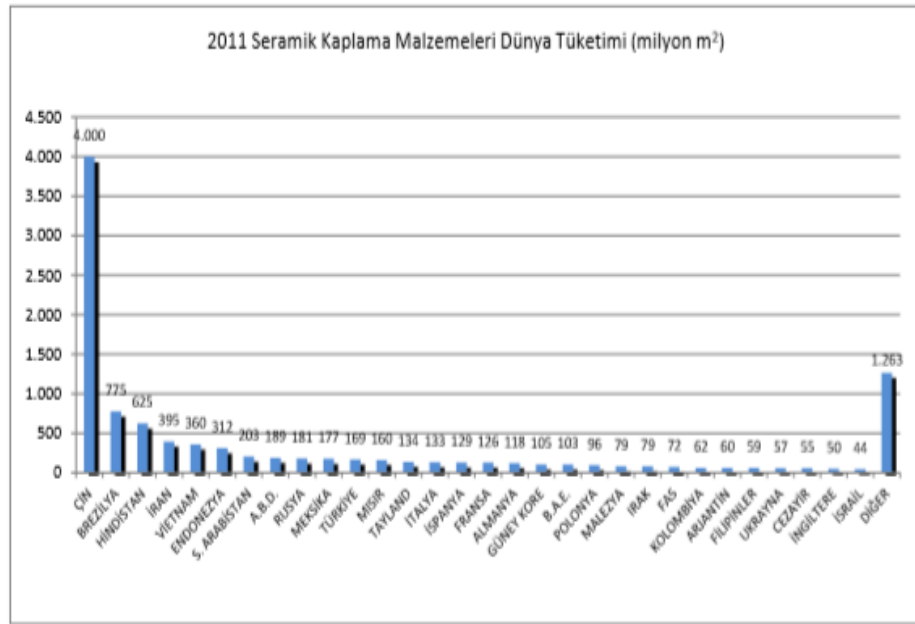
Şekil 2.1'de Dünya seramik üretiminin ülkelere göre dağılımının 2011 yılı verileri bulunmaktadır[Anon, 2013].



Şekil 2.1. Seramik kaplama malzemeleri Dünya üretimi [Kara HB, 2013].

Şekil 2.2’de Dünya seramik tüketiminin ülkelere göre dağılımının 2011 yılı verileri bulunmaktadır[Anon, 2013].

2010 yılında 1.960 milyon m<sup>2</sup> olan ithalat 2011 yılında %8,7 artarak 2.130 milyon m<sup>2</sup> olarak gerçekleşmiştir[Anon, 2013].

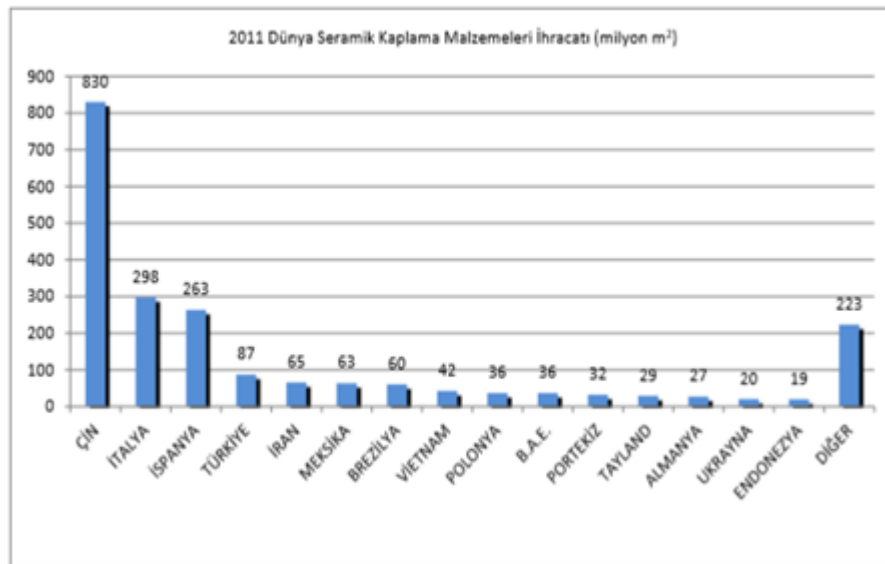


Şekil 2.2. Seramik kaplama malzemeleri Dünya tüketimi[Kara HB, 2013].

Dünya üretiminde en çok payı olan ülke Çin'dir ve aynı zamanda en büyük ihracatçı ülke konumundadır. 2012 yılında 915 milyon m<sup>2</sup> ihracat yapan Çin, üretiminin sadece %17,6'sını ihraç etmiştir. İspanya üretiminin %73,3'ünü ihraç ederek 296 milyon m<sup>2</sup> ile ikinci sıraya yerleşmiştir. İtalya ise 289 milyon m<sup>2</sup> ile 3. sırada yer almaktadır. İtalya üretiminin %78,7'sini ihraç etmektedir. Türkiye ise üretiminin 32,8'ini ihraç ederek yaklaşık 92 milyon m<sup>2</sup> ile İran'ın ardından 5. sıraya yerleşmiştir [Bevilacqua, P., 2013a].

Şekil 2.3'de seramik ihraç eden ülkelerin 2011 yılında yaptıkları ihracatlar miktar bazında yer almaktadır[Anon, 2013]

Çin hacim olarak ihracatta açık ara önde olmasına rağmen birim fiyattaki kaliteye bağlı ucuzluktan dolayı satış değeri olarak bu farka paralel bir üstünlük yakalayamamıştır. İtalya ve İspanya'nın ihracat hacmi dünyanın yaklaşık dörtte biri olmasına rağmen satış rakamı tüm dünya ihracatının neredeyse yarısını oluşturmaktadır. Türkiye ise satış rakamı açısından dünyada 4. sıradadır[Bevilacqua, P., 2013a]. 2012 yılında dünya seramik üretimi 10,8 milyar m<sup>2</sup> olarak gerçekleşmiştir. Bu üretimin %78,4'ü iç pazarda satılmış ve % 21,6'sı ihraç edilmiştir[Bevilacqua, P., 2013a].

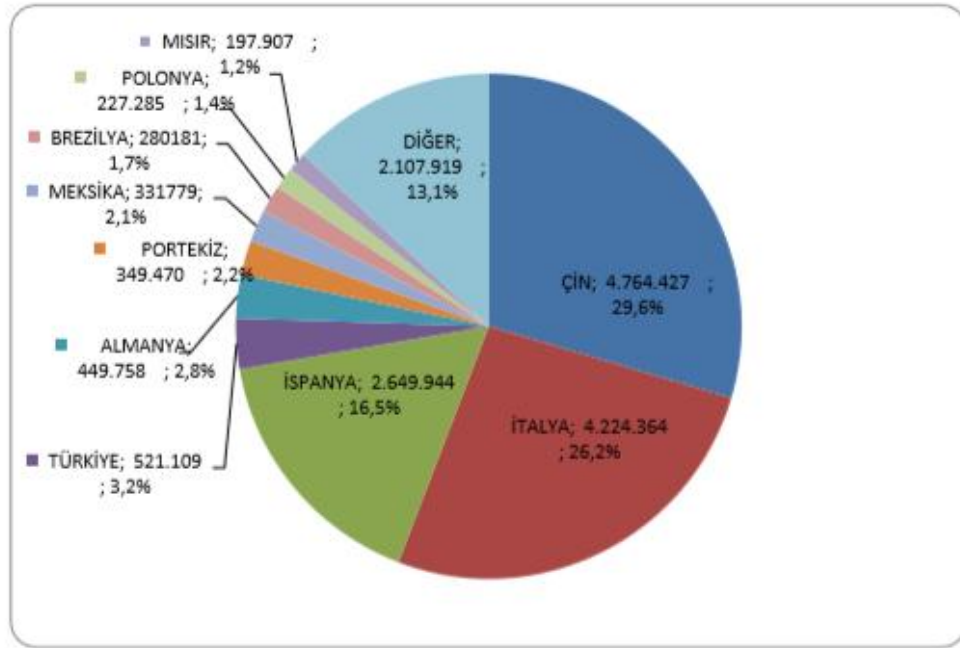


Şekil 2.3. Seramik kaplama malzemeleri Dünya ihracat rakamları[Bevilacqua, P., 2013a].

Çizelge 2.1 ve Şekil 2.4'de seramik ihraç eden ülkelerin 2011 yılında yaptıkları ihracatlar dolar ve yüzde bazında verilmektedir.

**Çizelge 2.1.** 2011 Yılı Dünya seramik kaplama malzemesi ihracatı ülke payları[Anon,2013].

Ülke	Değer (\$ Bin)	Dünya İhracatında % Payı
ÇİN	4.764.427	29,59
İTALYA	4.224.364	26,23
İSPANYA	2.649.944	16,46
<b>TÜRKİYE</b>	<b>521.109</b>	<b>3,24</b>
ALMANYA	449.758	2,79
PORTEKİZ	349.470	2,17
MEKSİKA	331.779	2,06
BREZİLYA	280.181	1,74
POLONYA	227.285	1,41
MISIR	197.907	1,23
BAE	153.749	0,95
ÇEK CUMHURİYETİ	140.572	0,87
UKRAYNA	136.720	0,85
MALEZYA	136.434	0,85
TOPLAM	16.104.143	100



**Şekil 2.4.** 2011 Yılı Dünya seramik kaplama malzemesi ihracatı ülke payları (%) [Bevilacqua, P., 2013a].

2012 yılında dünya seramik üretimi 10,8 milyar m<sup>2</sup> olarak gerçekleşmiştir. Bu üretimin %78,4'ü iç pazarda satılmış olup %21,6'sı da ihraç edilmiştir [Bevilacqua, P., 2013a].

Türkiye iç pazar seramik ihtiyacının neredeyse tamamını yurtiçi üretimden karşılamakta olduğundan dolayı seramik sektörü bu bakımdan da ekonomi için önemli bir sektördür [Bevilacqua, P., 2013a].

### 2.3. Seramik Hammaddeleri

Türkiye seramik hammaddeleri açısından zengin bir ülke olmasına rağmen seramik yapımında kullanılan tüm hammaddeler Türkiye topraklarından çıkarılmamaktadır. Masse (çamur) hammaddeleri büyük ölçüde yurtiçinden temin edilirken, yardımcı malzemeler olarak adlandırılan (boya, kimyasal malzemeler, katkı malzemeleri vb.) ve özellikle karonun kaplama görevini üstlenen sırn yapımında kullanılan malzemelerin bir bölümü yurtdışından tedarik edilmektedir[Ağaçayak, T., 2009].

#### 2.3.1. Masse hammaddeleri

Seramik üretiminde kullanılan hammaddeler başlıca 3 ana kısımda incelenir. Bu hammaddeler aşağıda verilmiştir.

- Kil – Kaolen Grubu
- Kuvars
- Feldspatlar

Seramik çamurunda kullanılan diğer hammaddeler arasında mermer, vollastonit, manyezit, dolomit, talk, flint taşı ve sileks, alçı taşı, disten, volkanik tüfler, perlit vb. gibi sayılabilir[Ağaçayak, T., 2009].

##### 2.3.1.1 Kil-Kaolin grubu

Yeryüzündeki feldspatik kayaçların doğa olayları etkisiyle (sıcaklık-soğukluk, sel, volkanik patlamalar, rüzgâr gibi) zaman içinde bozunuma uğraması, aşınması, sürüklenip ufalanarak başka yerlere taşınması sonucu oluşan hammaddelerdir. Taşınma ve sürüklenme esnasında tane boyutu ufalanarak incelmış ve içerlerine çok fazla organik ve inorganik safsızlık dâhil olmuştur.

Değişik kullanım alanlarına hitap etmek üzere üretilen seramik hammaddeleri önemli endüstriyel ürünleri teşkil etmektedir. Seramik sanayinde kullanılacak kalitedeki killerin en az %35-36  $Al_2O_3$  ve en çok %1  $Fe_2O_3$  olması tercih edilmektedir.

Kaolinler yakın yerlere taşınarak çökeliş kalan oluşumlardır. Bu nedenle daha kalın taneli ve daha temiz kalmışlardır (primer=birincil oluşumlar).

Kaolin; ilk olarak yüksek tepelerden çıkarıldığı için Çinceye yüksek tepe anlamına gelen kau-ling sözcüklerinden oluşmuştur. Ana minerali kaolinittir ve kimyasal formülü  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 'dir, teorik olarak kompozisyonu;  $SiO_2$ (% 45,54),  $Al_2O_3$ (%

39,5),H<sub>2</sub>O'dan (% 13,96)meydana gelir. Kaolin yatakları zengin olan ülkeler İngiltere, Almanya, Fransa, Çek Cumhuriyeti, Amerika, Çin ve Bulgaristan'dır. Kâğıt sektöründe %40, seramik sektöründe %25 diğer sektörlerde (kauçuk, plastik, boya, sağlık vb. gibi) %35 kullanım alanı vardır. Kaolinin kullanım nedenleri;

- Beyazlığı yüksek bir malzemedir,
- İyi bir yüzdürücüdür,
- Pişme esnasında özellikle 1000°C üzerindeki sıcaklıklarda yapıya kararlılık kazandırması nedeniyle tercih edilir[Ağaçayak, T., 2009]..

Kaolinler Türkiye'de özellikle Balıkesir bölgesinde yaygın olarak bulunur. Ayrıca, Çanakkale, Uşak, Bilecik ve Kütahya bölgelerinde de yaygın kaolin yatakları mevcuttur. Masselik ise kaolin tüvanan olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında, sırlık kaolinler zenginleştirme işleminden sonra kullanılır. Kaolin kırılıp suda çözüldükten sonra süzülür ve çöken kaolince zengin yığın filter preslerden geçirilerek makarna şekline getirilir ve kurutularak bigbaglere alınır. Böylece yapısında bulunan safsızlıklardan arındırılmış olur[Ağaçayak, T., 2009].

Killer; daha uzaklara taşındıkları için daha çok ufalanmışlar, çeşitli organik-inorganik safsızlıklar ve renk veren oksitlerle karışmışlardır (sekonder = ikincil oluşum). Dünyada üretilen killerin %75'i seramik sektöründe %25'i ise refrakter sanayisi, temizlik endüstrisinde, gıda ve ilaç sektörlerinde kullanılmaktadır.

Genel olarak kil, tanecik büyüklüğü 2 µm'den küçük olan tanelerin çoğunlukta olduğu, ıslatıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan hidrate alüminyum silikat minerallerinden oluşan bir sistem olarak tanımlanabilir. Kil mineralleri temelde silika, alümina ve suyun oluşturduğu sulu silikatlardır. Ayrıca demir, alkali ve toprak alkalileri fark edilebilir derecede içerirler[Aksoy, O., 1995].

Killer genelde beş gruba ayrılırlar. Bunlar; kaolin, bağlama kili,ateş killeri (şamot) bentonit, diğer killer olarak sınıflandırılır. Kil mineralleri genellikle 4 grupta incelenmektedir ve aşağıda numaralandırılarak sıralandırılmıştır.

- *Kaolinit grubu killer*; Ana mineral olarak kaolinit (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2SiO<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O) içerirler. Doğada saf kaolinit yatakları bulunmaz. Genellikle demiroksit, silisyum oksit, silika türünde mika gibi yabancı maddeler içerirler.

- *Smektit grubu killer*; Bu gruba giren killerin mineral yapıları kaolinit gibi alüminyum silikat olmalarına karşılık çok farklı bir görünüm içerisindedirler.

Yapılarında magnezyum, kalsiyum, demir, sodyum gibi elementler içerirler. Montmorillonit, saponit, stevensit vb. gibi bu grupta yer alırlar.

- *İllit grubu killer*; Smektit grubu killerden farklı olarak potasyum içermeleridir. Killerin bu grubuna mika grubu da denir. ( $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O =$  Muskovit)

- *Klorit grubu killer*; Bu grup killeri ince taneli ve yeşil renklidirler. Bu grup killer bol miktarda magnezyum, demir (II), demir (III) ve alümina içermektedirler[Aksoy, O., 1995].

Kaolinin seramik sektöründe kullanım amaçları;

- Öğütmeyi kolaylaştırmak,
- Çamur havuzlarında yüzdürücülüğü sağlayarak çökmeyi engellemek,
- Ham ve kuru mukavemeti arttırmak,
- Pişme esnasında ( $900-1000^{\circ}C$ 'de) karonun deforme olmadan pişmesi için gerekli bağ mukavemetini sağlamak,
- Massenin rutubet kararlılığını korur ve rutubetini hemen kaybetmemesini sağlamak
- Bağlayıcılığı arttırmak,
- Kurumayı geciktirmek,
- Çökmeyi azaltmak.

Killer seramik sektörünün ana hammaddesidir ve seramik için pek çok olumlu katkı sağlamasının yanında fazla kullandıkları zaman ortaya çıkabilecek dezavantajlar şunlardır;

- Black-core(seramik bünyesindeki delik,şişlik) oluşumunu artırırılar,
- Pişme küçülmesini artırırılar,
- Masse fazla plastik olduğu zaman kurutma esnasında bünye suyunu atmakta zorlanır (çatlak ve yırtılma görülür),
- Sır ve engopta kuruma gereğinden fazla uzarsa pişme sonrası yüzeyin bozulmasına sebep olur(göçük, delik vb.) [Aksoy, O., 1995].

### 2.3.1.2 Kuvars grubu

Kuvars kelimesi; latince sert taş anlamına gelen ‘silex’ ten gelmektedir. Kimyasal formülü  $\text{SiO}_2$ , Mohs sertliği 7, Ergime derecesi  $1790^\circ\text{C}$ 'dir. Bir seramik yapıda kil gibi plastik ve dolgu özelliği olan hammaddeler yanında yapıyı yüksek sıcaklıklarda ayakta tutacak hammaddelere de ihtiyaç vardır. Kuvars yüksek sıcaklıklara dayanımı nedeniyle seramik yapılarda iskelet görevini görür. Pişme esnasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin verir. Yer kabuğunun %22 kuvarstan meydana gelmektedir. %70'i ‘Si’ elementinden oluşmuştur[Ağaçayak, T., 2009].

Seramikte kullanılan kuvars çeşitleri aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir;

- *Kuvars Kumu*: Geniş yataklar halinde doğada bol miktarda bulunur. Genellikle  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bileşikleri içerir. Bu nedenle pişme rengi diğer kuvarslara göre daha pembemsi-beyazdır.

- *Kuvarsit*: Oldukça temiz kuvars taşıdır. Büyük kayalar halinde bulunurlar. Seramikte en yaygın kullanılan kuvars türüdür.

- *Sileks*: Çok küçük taneli kuvarsit taşıdır. Değirmen içi kaplamalarında kullanılır.

- *Filint Taşı*: Değirmenlerde öğütme taşı olarak kullanılır.

- *Diyatomit*: Gözenekli yapıya sahip olup, kuvarsın amorf yani kristal olmayan türüdür. Silikatlı kabukları olan canlıların fosilleşmesi sonucu oluşur. Fırınlarda izolasyon tuğlası olarak kullanılmaktadır.

Doğada büyük kayalar halinde bulunan kuvars önce kırılarak belli bir boyuta indirgenir. Kayanın içerisinde ve etrafında bulunan yabancı maddelerden arındırmak için yıkanır manyetik tutuculardan geçirilerek saflaştırma işlemi yapılır. Daha sonra istenen tane boyutuna öğütülür[Ağaçayak, T., 2009].

Kuvars, fırın içinde ısıtma ve soğutma işlemi esnasında farklı ısıl davranışlar ve farklı modifikasyonlar sergiler. Modifikasyon bir maddenin çeşitli kristal yapılarda bulunması demektir. Kuvarsta farklı sıcaklıklarda farklı yapılarda bulunur.

Kuvarsın masse ve sır içinde kullanıldığında bünyeye sağladığı katkılar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

Kuvars kullanılan massenin avantajları;

- Pişme esnasında bünyenin çökmeden dayanımını sağlar,
- Gaz çıkışını kolaylaştırır,

- Pişme sonrası mukavemeti artırır kuvars içeriği arttıkça çamurun ham-kuru mukavemeti azalır.

Duvar karosu çift pişiriminde maksimum %10-15 arasında kullanılır. Bünyedeki CaO ile birleşerek çözünmez bir bileşik halini alır. Yer karosu ve sırlı granit bünyelerde, su emmeyi artırdığı ve boyutu büyüttüğü için çok fazla miktarlarda kullanılmaz. Aynı etki kil-feldspat ve kaolenize hammaddelerin yapısında yer alan SiO<sub>2</sub> ile sağlanır.

Kuvars kullanılan sırnın avantajları aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır;

- Yüzeyin kimyasallara karşı dayanımını artırır,
- Cam yapıcı rol oynar,
- Sırın ergime sıcaklık derecesini artırır[Ağaçayak, T., 2009].

### **2.3.1.3 Feldspat grubu**

Feldspat sözcüğü Almanca ‘field-spar’ sözcüklerinden türemiştir. ‘field’ alan, ‘spar’ kaba kristallerin kırılarak boyutlarının küçültülmesi demektir. İçerisinde alkali oksitler bulunduğu ergime dereceleri düşüktür ve Mohs sertliği 6’dır. Feldspat seramik, porselen ve cam endüstrisinde kullanılan önemli bir endüstriyel mineraldir. Türkiye’deki talep iç üretimle sağlanmaktadır[Geredeli, 1995].

Feldspatlar, volkanik kayalar içerisinde bolca bulunurlar ve içerdikleri feldspat oranına göre sınıflandırılırlar. Doğada kuvars, mika, biotit, muskovit, zirkon, kalsit, garnet ve korund ile birlikte bulunurlar[Anastasakis, G., 2013].

Feldspat doğada yaygın olup üretimin %60’ı cam, %35’i porselen yapımı ve sır hammaddesi olarak seramik sanayinde ve %5’i de kauçuk, plastik ve boya sanayinde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Feldspat seramik sanayinde ergitici olarak kullanılır. Porselenlerde %25-40, sofraya eşyasında %18-30, elektroporselende %20-28, kimyasal teknik porselende %17-30, fayanda %13-35 ve sır malzemelerinde %30-50 oranında feldspat kullanılır. Seramik sanayinde yüksek tenörlü K-Feldspat kullanılır ve bu mineral yüksek viskoziteye sahip eriyik oluşturur ve yükselen sıcaklıklarda seramiğin şekil bozulmalarına karşı mukavemet temin eder. Flotasyonla zenginleştirilmiş ve yüksek beyazlık değeri olan Flote Albit granit reçetesinde kullanılmaktadır[Sümer ve Kaya, 1995].

Ülkemizde feldspat üretimi büyük ölçüde Aydın-Muğla bölgesinde gerçekleştirilmektedir. Bu bölgede üretim yapan firmalar ihracat ağırlıklı çalışmakta ve

özellikle zenginleştirilmiş malzeme üretimi yaparak katma değeri yüksek ihracat gerçekleştirmektedirler.

Türkiye dünya feldspat üretimin önemli bir yere sahiptir. Dünya feldspat üretimi 1990 yılından 2011 yılına kadar yaklaşık 4 kat artmıştır. 1990 yılında dünyada gerçekleştirilen feldspat üretimi 5.990.000 ton iken bu rakam 2011 yılında 20.875.000 ton'a çıkmıştır. Türkiye 2011 yılı itibariyle dünyanın en büyük ikinci feldspat üreticisidir ve toplam üretimdeki payı yaklaşık %21,5'tur. Çizelge 2.2'de 2011 rakamlarına göre dünyanın ilk üç ülkesi üretim miktarlarıyla birlikte verilmiştir.

**Çizelge 2.2.** 2009 Yılı Dünya feldspat üretimi[Ağaçayak, T., 2009].

Ülke	Miktar (Ton)	% Payı
İtalya	4.700.000	22,5
Türkiye	4.480.000	21,5
Çin	2.400.000	11,5
Diğer	9.295.000	44,5
Toplam	20.875.000	100

Seramik sektöründe kullanılan feldspat çeşitleri Çizelge 2.3'de sıralanmıştır;

**Çizelge 2.3.** Feldspat çeşitleri[Ağaçayak, T., 2009].

Feldspat Çeşidi	Kimyasal Formülü
Albit (Sodyum Feldspat)	$\text{NaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
Ortoklas (Potasyum Feldspat)	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
Anortit (Kalsiyum Feldspat)	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

Seramik sanayinde K-Feldspat çoğunlukla frit üretiminde, Sodyum feldspat daha çok sır üretiminde, Albit; granit reçetelerinde ve Pegmatitlerde; masse reçetelerinde ağırlıklı kullanıma sahiptirler.

Feldspatların seramik bünyelerde kullanılma sebepleri aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır;

- Erime noktası düşük hammaddelerdir. Albit 1120°C, K-Feldspat 1170°C’de tam olarak erir ve camsı bir görünüm alır. Bu camsı üründe %90 cam faz, % 10 kuvars bulunur.

- Feldspatların erime sıcaklıkları düşük olduğu için bünye ya da sırnın mevcut ergime derecesini düşürürler. Yapı içerisinde ki gözenekleri doldururlar.

Masse içinde kullanılan albitin sağladığı avantajlar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır;

- Su emmeyi düşürürler,
- Daha düşük sıcaklıklarda sinterleşme sağlarlar,
- Bünyenin ısısal genleşme katsayısını arttırmırlar.

Sır ve engop bünyesinde kullanılan albitin sağladığı avantajlar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır;

- Genel olarak ergimeyi kolaylaştırmak için kullanılır,
- Isısal genleşme katsayısını arttırmırlar,
- Sodyum ve potasyum oksitin tüm tuzları suda çözüldüğü için çok fazla kullanımları yüzey bozukluğuna sebep olur. Bu nedenle fritte daha çok kullanılırlar ve böylece çözünebilir tuzlar çözünmez hale gelir[Ağaçayak, T., 2009].

### **2.3.2. Yardımcı malzemeler (Sır hammaddeleri)**

Seramikte kullanılan yardımcı malzemeler karonun üzerine atılan sırnın bileşenleridir. Sır; pasta bazı malzemeler, frit, kimyasal malzemeler, katkı malzemeleri ve boyalardan oluşan camsı malzemedir.

Sır hazırlamada kullanılan hammaddeler, manyezit, kaolen, feldispat, dolamit, mermer, opak ve transparant fritler, boyalar, kimyevi malzemeler (zirkon serileri, alüminyum oksit, çinko oksit) ve kuvarstır.

Alümina, bütün sırlarda yer alan temel bir hammaddedir ve sıra kalınlık vererek kristal büyümesini ve camlaşmayı azaltır. Ergimiş haldeki viskoziteyi artırır. Kimyasal maddelere karşı mukavemet sağlar.

Zirkon bileşikleri, sırnın erime derecesini yükseltir. Seramik bünyenin dayanım gücünü artırarak çatlama engeller ve çok ince öğütülürse örtücülük sağlar.

Kuvars, sır içine saf kuvars olarak katıldığı gibi kaolinler, killer ve feldspatlardan da girer. Bazı oksitlerle birleşerek cam oluşturur. Erime sıcaklığını yükseltir. Bünye ile sırnın birbirine uyumunu sağlar. Sırnın ve bünyenin sertliğini ve basıncını artırır. Fazla girildiğinde matlık, opaklık ve sır çatlama neden olur.

Kaolin, sırnın bünyeye tatbikini kolaylaştırır. Sırnın akışkanlığını belirler. Fazla girildiğinde kirliliğe neden olur. Kil, engop üretiminde kullanılan bir maddedir.

Frit, hammaddelerin eritilerek camlaştırılmış haline denir ve sırda %94-92 oranında kullanılır.

Boyalara; seramik üretiminde kullanılan 3 çeşit boya bulunmaktadır. Bunlar; sır boya, bünye boya ve mürekkeplerdir. Sır boya; sır içine katılan ve sır ile birlikte desen uygulaması yapılan ürünlerde kullanılan toz boyalardır. Bünye boya; özellikler teknik porselen yapımında çamura katılan ve sır katılmadan üretilen ürünlerde doğal renk vermek için kullanılan boyalardır. Masse içine katıldığından seramiğin sadece üst yüzeyinde değil karonun tüm yüzeyinde bulunmaktadır. Mürekkepler; dijital baskı yapılan ürünlerde kullanılan ve sırnın içine veya yüzeyine püskürtülerek desen oluşturan boyalardır[Ağaçayak, T., 2009].

#### **2.4. Seramik Üretimi**

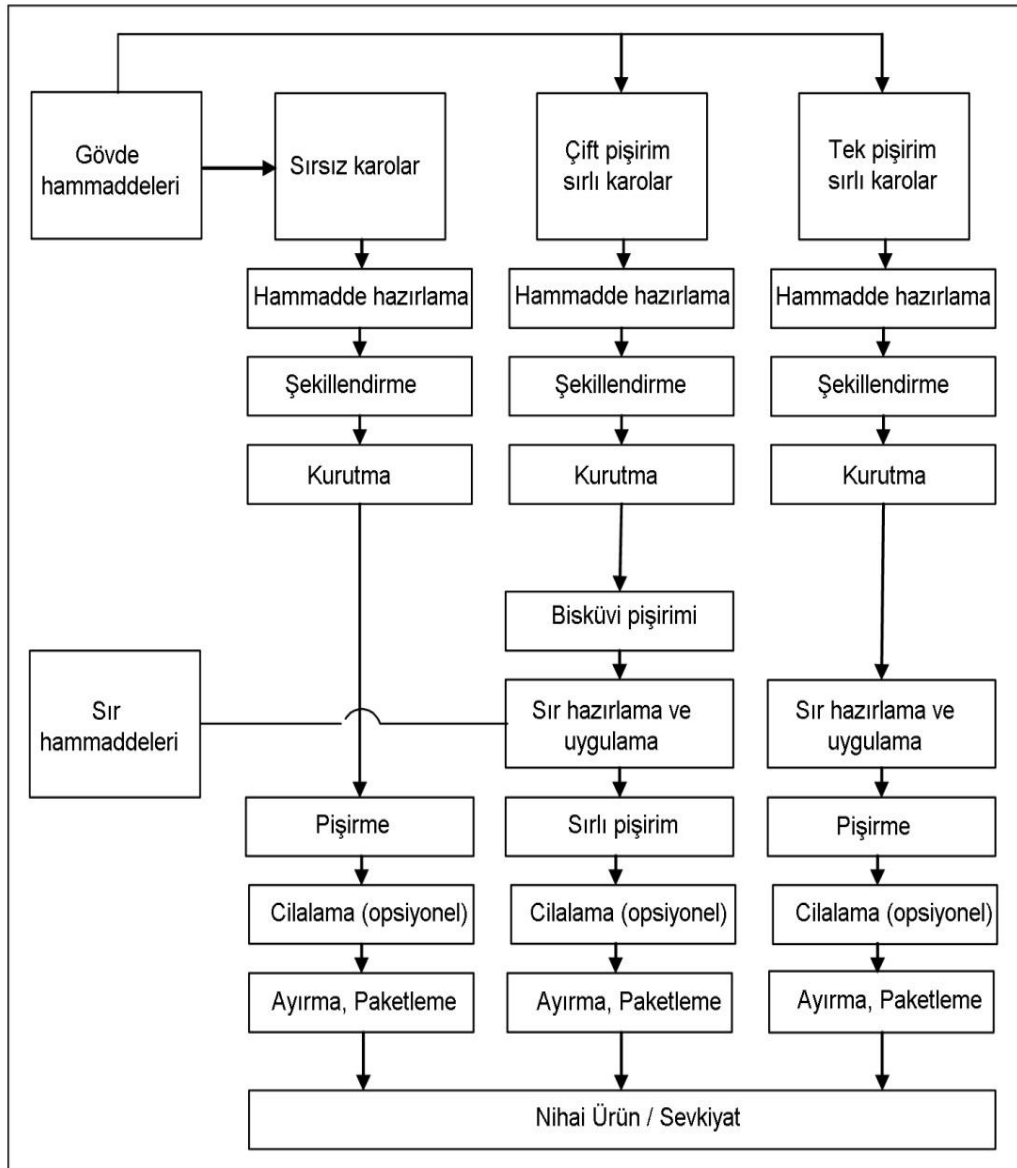
Seramik üretimi, masse hammaddelerinin stok sahasında hazırlanması ile başlar ve fırın çıkışında sona erer. Seramik üretim prosesi hammadde ve pişirme arasındaki evre aşağıda sıralanmıştır;

- Hammadde hazırlama
- Öğütme
- Granüleştirme (Spray Drying)
- Şekillendirme
- Sırlama
- Pişirme (1100-1150°C)

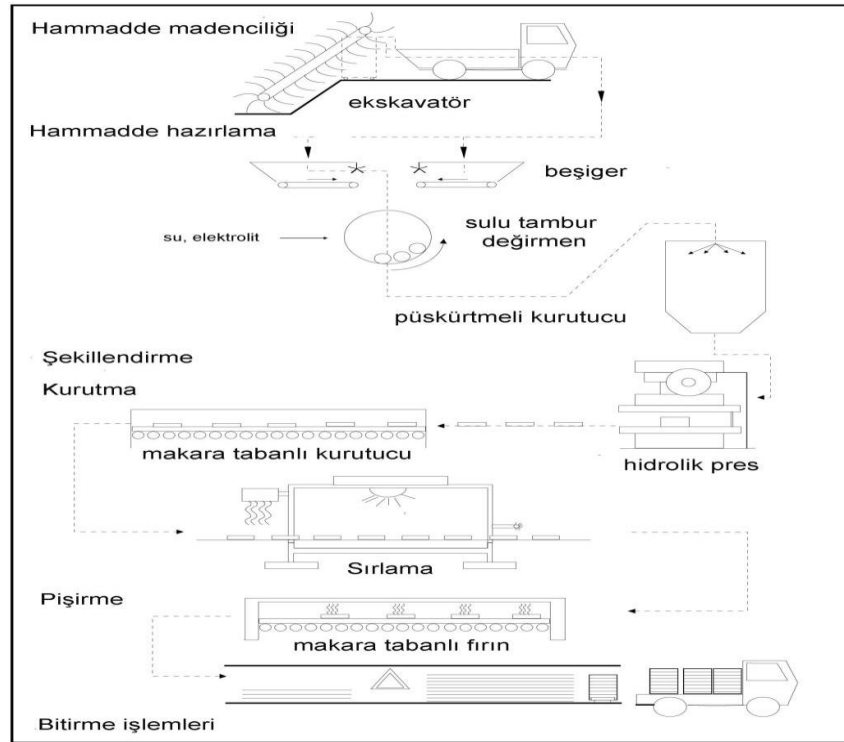
şeklinde özetlenebilir[Kara HB, 2013]. Ancak hammadde, ürün, ebat ve çalışma şartlarına göre değişiklik gösteren kısımları mevcuttur.

#### 2.4.1. Seramik üretim prosesi akım şeması

Seramik üretiminde genel ilkeler korunarak üretici firmalar kendi üretim şartları ve sahip oldukları imkânlar doğrultusunda çalışma biçimlerini belirlemektedirler. Şekil 2.5. ve 2.6.' da Bien Seramik fabrikasının akım şeması verilmiştir. Seramik üretimi hammaddelerin hazırlanması, şekillendirilmesi, sırlanması, pişirilmesi şeklinde özetlenebilir.



Şekil 2.5. Seramik üretim prosesi basamakları[URL-3].



Şekil 2.6. Seramik üretim prosesi gelişimi[URL-3].

#### 2.4.2. Masse hazırlama

Masse, çeşitli hammaddelerin karo reçete bileşimine göre stok sahasından alınarak bilyalı değirmenlerde öğütülmesi ve elde edilen çamurun spray dryer (püskürtmeli kurutucu) da kurutulması ile üretilen granül hammaddeye denir. Masse üretimi sırasında her aşamada kontrol yapılarak uygunsuz yarı mamulün bir sonraki aşamaya gitmesi engellenmeye çalışılmaktadır.

Stok sahasındaki masse hammaddeleri fabrikalardaki tartım bantları ve manyetik ayırıcıdan geçirilerek çamur değirmenlerine beslenir. Değirmenler şarjlı ve sürekli olmak üzere ikiye ayrılır. Şarjlı değirmenler içerisine hammaddeler koyulduktan sonra 10-12 saat kadar çalıştırılır ve hammadde istenilen boyuta geldiğinde değirmenin içi boşaltılır, hammadde alınır ve yeni besleme yapılır. Sürekli değirmenlerde (Şekil 2.7) ise değirmenin bir ucundan besleme yapılır ve hammadde öğütüldükçe değirmenin çıkışına doğru gider ve buradan çıkarak çamur havuzlarına gider. Değirmenlere yaklaşık %34-38 oranında su verilmektedir. 40 ton kapasiteli bir sürekli değirmen saatte 3,5 ton malzeme öğütürken 38 ton'luk bir şarjlı değirmen 10 saatte yaklaşık 19 ton malzeme

öğütebilmektedir. Kapasite ve enerji verimliliği açısından sürekli değirmenler daha avantajlı olarak nitelendirilebilir[Anon, 2002].



Şekil 2.7. Sürekli çamur değirmenleri[URL-4].

Seramik karo (duvar, yer ve porselen) üretiminin çamur hazırlama sürecinde yaygın olarak yaş öğütme sistemleri kullanılmaktadır ve genellikle süreksiz ve sürekli bilyeli değirmenler tercih edilmektedir. Bilyeli değirmenlerde öğütme malzemenin, öğütücü ortam arasında kalarak kırılması sonucu gerçekleşmektedir. Özellikle porselen karo üretiminde istenilen teknik özelliklerin kazanılması için daha ince tane boyut ve dağılımına/yüksek yüzey alanına gereksinim duyulmaktadır. Bu açıdan bakıldığında bilyeli değirmenlerde, gerekli tane boyut ve dağılımı elde edilmesi uzun süreler almakta ve enerji maliyetleri de buna bağlı olarak artmaktadır. Yaş öğütmede verimlilik artırmak üzere tasarlanan atritör değirmenler son yıllarda daha çok ön plana çıkmaktadır[Küçüker, 2009].

Değirmenden çıkan çamur havuza gönderilir ve alınan numune ile çamurun elek bakiyesi kontrolü yapılır. Değirmenden çıkan öğütülmüş malzemenin boyutunun duvar karosu için %3-4 elek bakiyeli 63  $\mu\text{m}$ , yer karosu için %2-3 elek bakiyeli 45  $\mu\text{m}$  olması istenmektedir[Ergin, H., 2013].

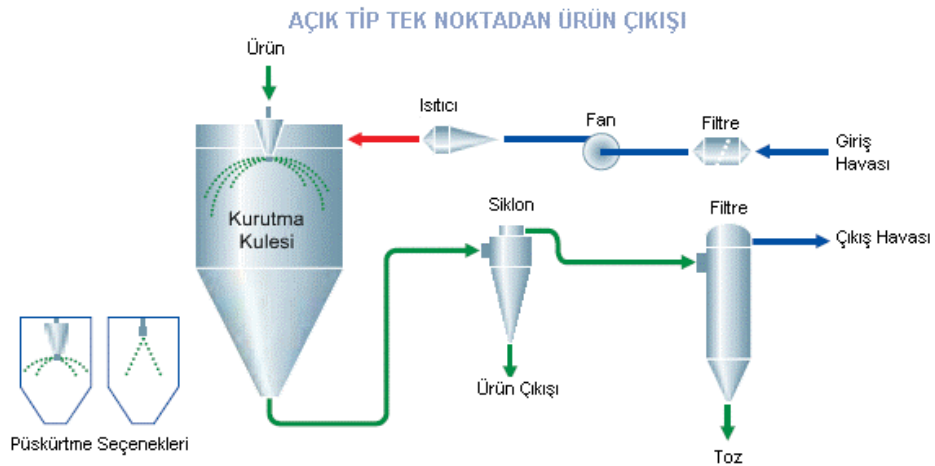
Değirmenden çıkan öğütülmüş malzeme çamur havuzlarına aktarılır ve buradan spray drier'a (Şekil 2.8) beslenir. Spray tesis içerisinden gelen sıcak hava brülör ile

ısıtarak 550-600°C sıcaklığına yükseltir. Sprayin üstünden merkezi ivme ile dairesel sprayin çevresini dolandır. Bu arada büyük bir basınçla nozzleden çıkan çamuru kurutur. Granül masse yer çekimi ile sprayin altından konveyör banda dökülürken ortamdaki sıcak hava ve su buharı fan yardımıyla çekilir. Spray Drier'a giren çamurun rutubeti %35 iken Spray Drier'den çıkan granülün rutubeti %5'tir[Anon, 2002].



Şekil 2.8. Spray dryer(Sprey kurutucu)[URL-5].

Massenin ve havanın Spray Drier'daki dolaşımı Şekil 2.9' da verilmiştir. Granül masse buradan preslere gönderilir.



Şekil 2.9. Spray dryer sistemi[URL-5].

Preslere gönderilen granül massede aranan özellikler aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir;

- Kolay akabilmeli
- Yüksek bulk yoğunluğa sahip olmalı
- Kolayca deforme olabilmeli ve çevredeki koşullara karşı dayanıklı olmalı
- Kalıba yapışmamalı
- Belirli bir nem oranına sahip olmalıdır[Anon, 2002].

### 2.4.3. Şekillendirme

Preslere gelen granül masse burada çeşitli ebat ve desenlerdeki kalıplara basılır. Presler karonun büyüklüğüne göre farklı güçlerde dir. Genel olarak seramik üretimlerinde ürüne göre 3 farklı pres kullanıldığı söylenebilir [Anon, 2002].

➤ Birinci tip presler küçük ebatlı seramikler ve bordürler için kullanılan 500 ton altındaki preslerdir.

➤ İkinci tip presler standart olarak adlandırılan ve 40×40 cm ebatlarında olan karoların şekillendirilmesinde kullanılan 600-4000 ton'luk preslerdir. Bu presler 30×60 ve hatta 60×60 ebadındaki ürünlerde de kullanılmaktadır.

➤ Üçüncü tip presler ise büyük ebat karolarda 120×180 cm'ye kadar kullanılan ve 4000-7000 tonluk preslerdir. Bu preslerde uygulanan güç 400-650 kg/cm<sup>2</sup>' dir. Şekil 2.10' da büyük ebat karolar için kullanılan 7500 ton'luk pres bulunmaktadır.



Şekil 2.10. Pres makinesi[URL-6].

Preslerden çıkan şekillendirilmiş karolar sırlama öncesi kurutulur. Bu kurutma Şekil 2.11.'de verilen yatay kurutucularda gerçekleştirilmektedir. Ürünün sırlama esnasında belli bir mukavemete ihtiyacı vardır ve bu mukavemet karo kurutulurak

sağlanır. Karolar yatay kurutuculara aktarılır ve burada 200°C'de ebatına göre 12 ila 15 dakika kalır[Anon, 2002].



**Şekil 2.11.** Yatay kurutma makinesi[URL-6].

Ebat büyüdükçe karoların yatay kurutucuda kalma sürelerinin uzun olması gerekmektedir. Kurutucudan çıkan karolar sırlama bantlarına gönderilir.

#### **2.4.4. Sırlama bantları**

Kurutucudan çıkan karolar otomatik olarak sırlama bantlarına gelir. Burada karonun desen özelliğine göre engoplama, sırlama, pasta aplikasyonu işlemlerinin tümüne veya bir kısmı uygulanır.

Sır ve engop hazırlama için gerekli hammaddeler (Frit, kimyasal malzemeler, katkı malzemeleri ve boyalar) yine diğer hazırlama aşamalarında olduğu gibi reçete bileşimine göre hazırlanır ve bilyeli değirmenlerde su ile öğütülür. Belli bir inceliğe gelmiş malzeme sır veya engoptur. Hazırlanan sırlar baskı için sırlama bantlarındaki tanklara gönderilir (Şekil 2.12).



**Şekil 2.12.** Sır tankı[URL-6].

Seramiğin üzerinde oluşacak desen için baskı elekleri hazırlanır ve üzerinde desen işlenmiş olan elekler uygulama şekline göre gerekli olan baskı makinelerine takılmak üzere sırlama bantlarına gönderilir.

Seramik üzerine uygulanan desenler tambur elek baskısı, rotocolor makineleri ile yapılan baskı ve dijital baskı olarak çeşitli şekillerde yapılmaktadır. Yeni nesil baskı sistemi olarak bilinen dijital baskıda mürekkep, diğer baskılarda toz seramik boyaları kullanılmaktadır[Anon, 2002].

Sırlama bantlarına gelen karo üzerine hazırlanmış olan sırlar elekler yardımıyla aplike edilir ve desen verilmiş olan bu karolar pişirme işlemi için bantlarla fırınlara gönderilir(Şekil 2.13)



**(a)**

**(b)**

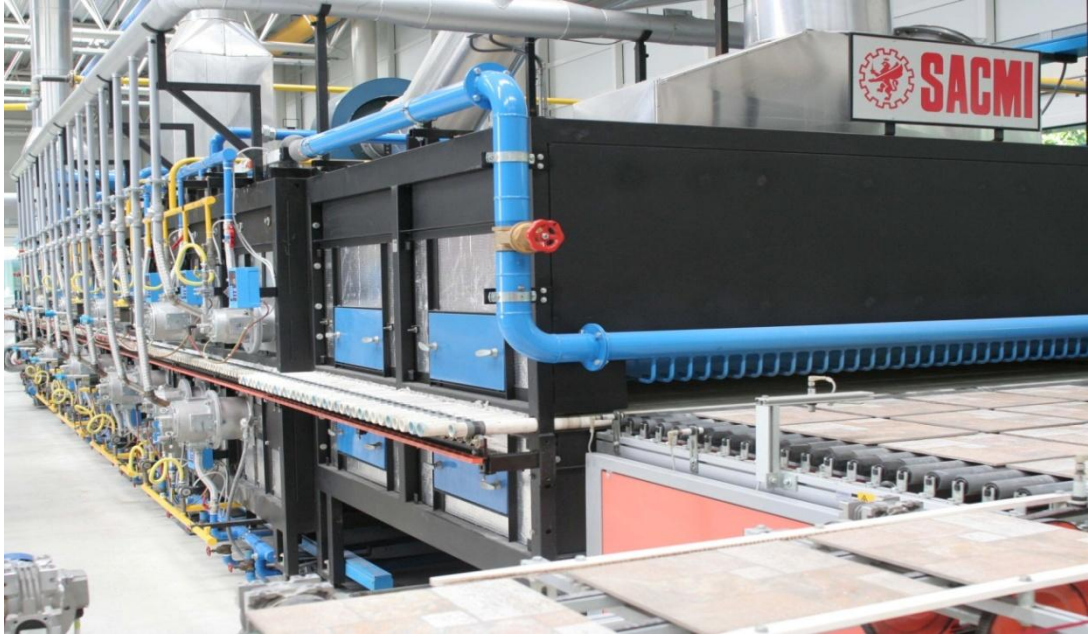
**Şekil 2.13.** Dijital baskı makinesi(a) ve Rotocolor baskı makinesi (b)[URL-7, URL-8].

### 2.4.5. Pişirme (Fırınlr)

Seramik sektöründe seramik karo üretiminin son aşaması pişirme işlemidir. Pişirme, bu aşamaya kadar titizlikle yapılan çalışmaların sonucunu verir. Gözden kaçan hataların ortaya çıktığı ve bir daha geri dönüşü olmayan bir aşamadır. Ateşle yapılan her işlemde olduğu gibi seramik üretiminde de ateşin az veya çok olmaması ve pişirme süresinin iyi ayarlanması gerekmektedir. Isı miktarının gerekenden az olması istenilen reaksiyonun gerçekleşmemesi ve seramik bünyede camlaşmasının sağlanmaması anlamına gelir. Isı miktarının gereken seviyenin üzerine çıkması durumunda istenmeyen reaksiyonların gerçekleşmesi ve malzemenin deforme olması sonucunu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca pişirme süresinin kısa olması yeterli oluşumun sağlanmaması anlamına gelmekle birlikte uzun pişirme süreleri de enerji sarfiyatının artması ve maliyetin yükselmesi anlamına gelmektedir. Dolayısıyla pişirme sıcaklıkları ve fırın sürelerinin iyi ayarlanması ve sürekli kontrol edilmesi seramik üretiminin önemli aşamalarından biridir[Anon, 2002](Şekil 2.14).

Fırınlr genel olarak 5 bölümden oluşmaktadırlar ve bu bölümler aşağıda sıralanmıştır:

- *Ön Kurutma Bölgesi:* Karolar bu bölgede bünyelerinde kalan rutubeti atarlar. Ön kurutma bölgesinin en yüksek sıcaklığı 600 °C'dir.
- *Ön Isıtma Bölgesi:* Maksimum sıcaklığın 900 °C olduğu, sır ve karo içerisinde bağıl olarak bulunan kimyasal suyun atıldığı bölgedir. 900 °C'den sonra karonun içerisinde bulunan gaz çıkışları başlar. Sır pişmeye başlamadan önce bünyenin tüm gaz çıkışının gerçekleşmesi gerekir.
- *Ateş Bölgesi:* 900 °C'den sonra ateş bölgesi başlar. Kilin yapısından dolayı 900 °C ile 1000 °C arasında bir genişleme yani uzama olur. 1000°C'den sonra tekrar karoda küçülme başlar. Cehennem bölgesi denilen yerde karo sıcaklığı kademeli olarak pişirildiği ürüne göre 1250 °C'ye kadar çıkarılır. Sırın ergidiği bölgedir.
- *Kritik Soğutma Bölgesi:* Bu bölgede sıcaklık tepe sıcaklığından 600 °C'ye kadar düşürülür ve bu aşamada camlaşma meydana gelir.
- *Son Soğutma Bölgesi:* Kritik soğutmada itibaren karoya uygulanan tüm işlemler biter. Son soğutmada ortam havası kullanılarak ve sıcak hava içeriden çekilerek soğutma uygulanır.



Şekil 2.14. Seramik karo pişirim fırınları[URL-5].

#### 2.4.6. Kalite Ayırım ve Paketleme

Karo üretimi bittikten sonra üretimin müşteriye sunulmadan önce tek tek gözle kontrol edilerek yüzey hatalarına göre sınıflandırıldığı aşamadır(Şekil 2.15). Ayrıca bu aşamada boyut ve deformasyon kontrolü otomatik olarak yapılmaktadır. Kalite sınıflarına göre ayrı ayrı paketlenen karolar palete istiflenir. Paketlenen seramik karolar müşteri siparişlerine göre kamyonlara yüklenerek sevk edilir[Anon, 2002](Şekil 2.16).



Şekil 2.15. Kalite ayırım görsel kontrolü.



Şekil 2.16. İstifleme robotu ve paketleme işlemi.

### 3. SIR ve YER KAROSU

Seramik sanayisinde kullanılan sırlar seramik malzemesinin yüzeyini ince bir tabaka halinde erime sonrası kaplayan camsı bir madde olarak tanımlanır. Sırlar kaplandığı yüzeye, geçirimsizlik, elektriksel direnç, asit ve bazlara karşı direnç ve mekanik mukavemette gibi özellikler kazandırır[A. Sariisik, 2011]. Diğer bir avantajı ise kullanıldığı malzemelere estetik özellikler sağlar. Sırlar genel olarak amorf faza, kapalı kabarcıklara ve çok az kristal faza sahiptirler[M. Sheikhattar, 2016]. Kristal sırlar özel etkili sanatsal sır üretiminde kullanılan artistik sırların en önemlilerinden biridir. Bu tür kristaller mat, opak ya da aventurinlerden(görsel amaçlı sır) farklıdır. Sırın içine gömülü olarak değil, sırın yüzeyinde demetler halinde görünürler[Pekkan, K., 2015].

Sır üretiminde kullanılan geniş pişirme sıcaklığı nedeniyle çok farklı sır bileşimleri kullanılmasına olanak sağlar(örneğin; mat, opak veya şeffaf, parlak veya renkli, parlak veya donuk). Yüksek sıcaklıkta elde edilen sırlar çoğunlukla düşük sıcaklıkta elde edilen sırlara nazaran daha basit karışımlardan meydana gelir. Basit hammadde bileşimlerini eritmeye neden olan ve kimyasal olarak daha aktif ve değişken eriticilerden sülyen, borik asit ve soda, gibi eriticiler yerine feldispat bileşiklerinden ve toprak alkalilerden oluşan basit karışımlar sır reçetesini oluşturabilir[Güneş, P., 2015].

Ayrıca, yüksek sıcaklıkta elde edilen sırlar genellikle düşük sıcaklıkta elde edilen sırlara göre daha sert, dayanıklı ve asitlere karşı dirençli olma özelliklerine sahiptirler. Hazırlanan sır reçeteleri bünye ile uyum gösterebilecek karışımlardan meydana getirildiğinde, yani hatasız bir sır pişirimi sonucunda elde edilen sırlar çatlama ve yüzey bozulmaları gibi özellikler göstermezler. Bu pratik avantajlara ek olarak, yüksek pişirim sırları, sert yüzeyleri, yoğun, ve yumuşak renk özellikleri nedeniyle daha fazla ilgi çekmektedir[Güneş, P., 2015].

Çatlaklı sırlar, çatlama eğilimleri dekoratif etki için kullanılan sırlar olarak tanımlanabilirler[Rhodes, D., 2015]. Bu sırlar; gövde ve sırın farklı genleşme ve büzülme neden olduğu, aslında bir hata olarak değerlendirilebilecek olan çatlamanın oluşmasından faydalanırlar. Çatlamayan bir sırın, özellikle soda olmak üzere potasyum ve daha az derecedeki kalsiyum gibi yüksek bir genleşme ve büzülme katsayısı olan oksitlerin eklenmesi ile kolaylıkla çatlama sağlanabilir. Bununla birlikte bileşenlerin aşırı kullanımı neredeyse bir doku haline gelen çok yoğun bir çatlama deseni oluşturabilir[Scott D.,1998- Yeşilay, S., 2018].

Sırlı seramikler üretilmesinde çoğunlukla üç aşamalı bir işlem kullanılmaktadır ve aşağıda sıralanmıştır,

- Sır hammaddelerinin seramiğin yüzeyine uygulanması;
- Kurutma işlemi sonrası sırnı camsı hale getirilerek seramik bünyeyi kaplaması için gerekli olan yüksek bir sıcaklıkta pişirilme işlemi,
- En son aşama ise soğutma işlemidir. Bu aşamada sır katılarak seramik gövdeye bağlanır[Lahlil S.,2013].

Soğutma işleminde termal genişleme katsayısı farklılıklarından dolayı sırla seramik bünye arasında mekanik gerilmeler meydana geldiğinden çatlaklara sebep olabilir[Lahlil S.,2013].

Seramik sırlarının hazırlanmasında günümüzde bilindik malzemelerin dışında olan alternatif malzemelerin tercih edildiği gözlenmektedir. Örneğin, doğaçlama sırları verilebilir[Şölenay, E., 2011]

Seramik ürünlerin sırlanmasının amaçları aşağıda sıralanmıştır,

- Üzerine çekildiği çamuru sıvılardan ve gazlardan koruyup yalıtım
- Çamura etki eden çeşitli mekanik güçlere çamurun karşı koyma gücünü arttırmak.
- Çamur üzerinde parlak ve kaygan bir yüzey oluşturmak
- Renkli pişme gösteren çamurların üzerinde örtücü bir tabaka oluşturarak hata oranını azaltmak
- Seramik yüzeyine renk ve doku özellikleri getirerek estetik değerini arttırmak
- Sır altına uygulanan dekorasyonu koruyup dış etkilerden yalıtımdır.

Sırların sınıflandırılması, sırnın ortak özellikleri göz önüne alınarak yapılmaktadır. En çok şu özellikler göz önüne alınarak sınıflandırma yapılmıştır; Bileşimlerine göre sır çeşitleri Çizelge 3.1.'de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Bileşimlerine göre sır çeşitleri[URL-2].

<b>Fritsiz (ham) sırlar</b>	<b>Fritli sırlar</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Porselen sırlar</li> <li>• Bristol (çinko oksit içerikli) sırlar</li> <li>• Kurşunlu sırlar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kurşunlu sırlar</li> <li>• Kurşunsuz sırlar</li> </ul>

Yüzey özelliklerine göre sır çeşitleri aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır;

- Parlak sırlar
- Mat sırlar
- Krakle (çatlaklı) sırlar
- Kristal sırlar
- Aventurin sırlar
- Redüksiyon sırları

Optik özelliklerine göre sır çeşitleri aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır;

- Saydam (transparant) sırlar
- Örtücü (opak) sırlar
- Kristal sırlar[URL-2].

### 3.1. Sır Hazırlanmasında Kullanılan Hammaddeler

Sır yapımında kullanılan hammaddeler sır içerisindeki özelliklerine göre bazlar, amfoterler ve asitler olarak üç gruba ayrılırlar:

➤ Bazlar: Eritici olarak kullanılırlar. RO ve RO<sub>2</sub> kimyasal formüllerini içerirler (R-elementin ismi, O-oksijen). Oksitler, elementlerin oksijen ile bileşik oluşturmuş hâlidir ve şu oksitlerden oluşurlar: PbO, CaO, ZnO, BaO, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O

➤ Amfoterler: Hem asidik, hem bazik özellik gösterip R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kimyasal formüllerini içerirler ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> genel temsilcidir.

➤ Asitler: Cam oluşumunu sağlarlar ve RO<sub>2</sub> kimyasal formüllerini içerirler. SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> genel temsilcileridir[URL-9].

#### 3.1.1. Kurşun oksit (PbO)

Sırlarda eritici oksit olarak kullanılan Kurşun oksidin, erime noktası düşük olmasından (880°C) ve renk verici oksitler için iyi bir çözücü olduğundan sırlarda çok kullanılır. Mürdesenk(PbO), Kurşun karbonat(PbCO<sub>3</sub>), Sülyen'dir(Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)[URL-9].

#### 3.1.2. Kalsiyum oksit (CaO)

Her sırda yer alan temel hammaddelerden biri olan CaO, sır ile çamur arasında ara tabaka oluşumunu sağlar ve iyi bir eriticidir. Adları ve kimyasal formülleri ise Mermer, tebeşir(CaCO<sub>3</sub>), Dolomit(CaCO<sub>3</sub>.MgCO<sub>3</sub>), Vollastonit'dir(CaO.SiO<sub>2</sub>)[URL-9].

### 3.1.3. Çinko oksit (ZnO)

Sırlarda 1100<sup>0</sup>C'nin altında parlaklığı arttırıcı rol oynar. Sır çatlağını önleyen ZnO kristal sırların oluşumunda kullanılır. İsimleri ve kimyasal formülleri, Çinko oksit(ZnO), Çinkokarbonat(ZnCO<sub>3</sub>), Çinko borat'dır(ZnO<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)[URL-9].

### 3.1.4. Baryum oksit (BaO)

Sırlarda az oranlarda kullanıldığında sıra parlaklık veren Baryum oksidin kullanım miktarı arttıkça matlaşma oluşur. Zehirli olduğundan kullanımı dikkat gerektirir. Sır bünyesine açıklama sonundaki belirtilen hammaddelerden alınır. Baryum karbonat(BaCO<sub>3</sub>), Baryum silikat(BaO.SiO<sub>2</sub>) genel temsilcileridir[URL-9].

### 3.1.5. Magnezyum oksit (MgO)

Sırlarda az oranlarda kullanıldığında 1100<sup>0</sup>C'nin altında parlaklığı arttırıcı rol oynayan Magnezyum oksidin kullanım miktarı arttıkça matlaşma oluşur. Sır çatlağını önler ve hava koşullarına dayanıklı sırların elde edilmesinde kullanılır. Magnezyum oksit(MgO), Magnezit(MgCO<sub>3</sub>), Dolomit(CaCO<sub>3</sub>.MgCO<sub>3</sub>), Talk(3MgO<sub>4</sub>SiO<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) genel temsilcileridir[URL-9].

### 3.1.6. Potasyum ve Sodyum oksit (K<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O)

Sırlarda eritici olarak kullanılan alkali oksitlerdir. Yüksek genleşme katsayılarına sahip olduklarından sırlarda çatlama hatasına yol açarlar. Alkalili sırların yumuşamaya başladığı sıcaklık ile tam erimenin olduğu sıcaklık aralığı (erime intervali) dardır. Sıra şu hammaddelerden alınır; Potasyum karbonat(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), Potasyum nitrat(KNO<sub>3</sub>), Ortoklas(Feldspat) (K<sub>2</sub>OAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>6SiO<sub>2</sub>), Kristal soda(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O), Kristal boraks(Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>10H<sub>2</sub>O), Albit (Feldspat)(Na<sub>2</sub>OAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>6SiO<sub>2</sub>)[URL-9].

### 3.1.7. Lityum oksit (Li<sub>2</sub>O)

Sırlarda eritici olarak kullanılan alkali oksitlerdendir. Genleşme katsayısı diğer alkalilere göre daha düşüktür ve sırlara parlaklık verir. Adları ve kimyasal formülleri ise, Lityum karbonat (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), Lityum silikat (Li<sub>2</sub>OSiO<sub>2</sub>), Lityum alüminat (Li<sub>2</sub>OAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Spodumen'dır (Li<sub>2</sub>OAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>4SiO<sub>2</sub>)[URL-9].

### 3.1.8. Alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Sırlarda kullanılan temel oksit olan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hem asitlerle hem de bazlarla reaksiyon oluşturabilir. Sırda kullanım miktarı arttıkça sırnın erime sıcaklığı artar. Sırnın sıcaklığa dayanımını artırır ve buna bağlı olarak seramiğin mekanik direncini artırır. Isıl genleşmeyi azaltır ve sertlik verir. Sır bünyesine açıklama sonundaki belirtilen hammaddelerden alınır. İsimleri ve kimyasal formülleri ise Alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Kaolin (saf) ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )'dir[URL-9].

### 3.1.9. Silisyum dioksit ( $\text{SiO}_2$ )

Sırlarda ortak olarak kullanılan oksit olan  $\text{SiO}_2$  cam oluşturucu olarak görev yapar. Ancak bu görevini bazik oksitlerle uygun oranlarda birleştiği zaman gerçekleştirir. İsimleri ve kimyasal formülleri, Kuvars ( $\text{SiO}_2$ ), Kaolin (saf) ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )'dir[URL-9].

### 3.1.10. Bor oksit ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )

Cam oluşturucu olarak görev yapan  $\text{B}_2\text{O}_3$  sırların erime sıcaklıklarını düşürür. Sırda çok miktarda kullanıldığında bor tülü adı ile bilinen beyaz örtücülük ortaya çıkar. Bor oksitli sırlar çizilmeye karşı dirençli, parlak yüzeyle ve geniş bir erime aralığına sahiptir. İsimleri ve kimyasal formülleri ise Kalsiyum borat ( $\text{CaOB}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Kristal boraks ( $\text{Na}_2\text{O}_2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), Borik asit ( $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), Çinko borat ( $\text{ZnO}_2\text{B}_2\text{O}_3$ ), Pandermit ( $2\text{CaO}_3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), Kolemanit ( $2\text{CaO}_3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), Üleksit ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO}_3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )[URL-9].

### 3.1.11. Vollaştonit ( $\text{CaSiO}_3$ )

Vollaştonit doğal olarak oluşmuş bir kalsiyum metasilikattır ( $\text{CaSiO}_3$ ). Metalik olmayan, iğnemsiz (iğne uçlu) kristal yapıya sahip, alkalik (pH 9.8), beyaz renkli bir mineraldir. Vollaştonitin ticari olarak kullanımını ortaya çıkartan ana sebep, kristal yapısı ve kimyasıdır (Ciullo, 1996; Kogel vd., 2006). Vollaştonitin çok sayıdaki kendine özgü özellikleri, gün geçtikçe artan birçok uygulama alanında kullanımına yol açmıştır. Bu özellikleri sayesinde seramiklerde, plastikler ve boyalar için dolgu malzemesi olarak, termal ve elektriksel yalıtkanlarda, sırlar için ergitici ile ıslatma ajanı ve metal ergitici olarak kullanılmaktadır (Springer, 1994). Vollaştonit madenciliği, muhtemelen ilk kez 1933 yılında, mineral yün üretiminde kullanılmak için Kaliforniya'da (ABD)

yapılmıştır. Önemli miktarda ticari üretimine 1950'lerde ABD'nin Willsboro yatağında başlanmıştır. O zamandan beri özellikle seramik endüstrisinde büyük ölçüde kullanılmaktadır (IARC, 1997). Çoğu vollastonit madeninde istenmeyen mineralleri uzaklaştırmak için yaş proses, yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı ve/veya ağır ortam ayırması gibi zenginleştirme yöntemleri uygulanarak yüksek saflıkta, ticari kalitede vollastonit elde edilebilmektedir. Vollastonit, CaO ve SiO<sub>2</sub> kaynağı, düşük kızdırma kaybı, düşük yağ absorpsiyonu, çok düşük nem absorpsiyonu ve iğnemsiz morfolojisi için kullanılmaktadır (Ciullo, 1996).

### 3.2. Yer Karosu

Yer ve duvar seramikleri binaların iç ve dış mekanlarında çeşitli ihtiyaçlara cevap verebilecek şekilde kaplama, koruma ve dekorasyon amaçlarına yönelik olarak kullanılmaktadır. Yer ve duvar seramiklerinin kullanımı inşaat sektörünün durumuna, sektörde uygulanacak politikalara, ülkedeki kentleşme düzeyine ve bu konudaki gelişmelere bağlıdır.

Seramik kaplama malzemelerinin tüketimi esas itibariyle inşaat sektöründeki gelişmelere paralel bir seyir izlemektedir. 1990'lı yıllarda toplu konut projelerine ağırlık verilmesi ve kredi kullanımının yaygınlaştırılması inşaat sektöründe bir canlılık yaratmıştır. İç dekorasyonun önemli elemanlarından olup, değiştirme, yıpranma ve kırılma gibi normal nedenler dışında kullanımı, estetik anlayışın ve modanın değişmesine paralel olarak da seramik kaplama malzemeleri tüketimini artırmıştır. İnşaat kesimi faaliyetlerinin yaklaşık yüzde 80'ini konut yapımı oluşturmaktadır. Ülkemizde nüfus artışı, kentleşme ve göç olayları ile birlikte konut gereksinimi giderek artmaktadır. 100 m<sup>2</sup>'lik brüt alanı olan bir konutta 100-105 m<sup>2</sup>'lik yer ve duvar kaplaması kullanılmaktadır. Bunun 40-45 m<sup>2</sup>'si karo fayans ve yaklaşık 60 m<sup>2</sup>'sini karo seramik oluşturmaktadır.

Konut, sınai yapılar, hizmet ve ticari yapılarda döşenen yer ve duvar seramiklerinin yaygın kullanım alanları açıklamada belirtilmiştir; banyolar, mutfaklar, laboratuvarlar, yüzme havuzları, gıda fabrikaları, hastaneler, ilaç fabrikaları, arıtma tesisleri, mandıralar, hayvan barınakları, mezbahalar, terminaller olarak belirtilebilir.

Yer ve duvar seramiklerinin kaplama malzemesi olarak tercih edilmesinin belli başlı nedenleri olarak, hijyeniklik, kimyasal dayanım, mukavemet ve dekoratiflik özellikleri sayılabilir[Sariisik, A., 2011].

### **3.3. Korozyon**

Malzemelerin (genellikle metalik özellikte olan malzemeler) buldukları ortam ile girdikleri elektrokimyasal reaksiyonlar neticesinde yapısında meydana gelen istenmeyen değişiklikler korozyon olarak isimlendirilir. Birçok farklı türde korozyon çeşidi vardır. Çukur korozyonu, çatlak korozyonu, uniform korozyon, tanecikler arası korozyon, asit korozyonu bunlardan bazılarıdır.

Korozyonun meydana geldiği ortamlar genel olarak nemli hava, tuzlu su, asidik veya bazik ortam, alkalın ortam ve kirlı havadır. Korozyonun gerçekleşmesi için anot, katot, elektrolit ve metalik iletim yolu şartlarının mutlaka bulunması gerekir. Metal, anotta oksitlenerek metal iyonları elektrolite geçerken, katotta oksijen indirgenir. Metal iyonlarının oksidasyonu sonucunda oluşan elektronlar metal iletken ile katota transfer olur ve bunun sonucunda indirgenme tepkimesi oluşur[URL-1].

#### **3.3.1. Aşınma sınıfları ve PEI**

Sırlı yer karoları, aşınma değerlerine göre 5 sınıfta değerlendirilir. Yüzey aşınma dayanımı sınıflandırması, TS EN 10545-17 [URL-10] standardında tarif edilen teste göre yapılır ve PEI 1-5 arasında bir değerle tanımlanır. Genellikle koyu renkli ürünler, açık renkli ürünlere göre daha düşük PEI sınıfına sahiptir.

Ürün seçerken, döşenecek alandaki kullanım sıklığı dikkate alınarak, uygun aşınma dayanımına (PEI sınıfına) sahip ürünler tercih edilmesinde fayda vardır. PEI olarak adlandırılan uygun aşınma dayanımına sahip ürünler hakkında Çizelge 3.2.'de bilgi verilmiştir[URL-10].

**Çizelge 3.2.** PEI sınıflandırması ve kullanım alanları[URL-10].

PEI.I	Aşındırıcı maddelerin bulunmadığı ve çıplak ayak veya yumuşak tabanlı ayakkabılarla dolaşılacak zeminlere uygundur (banyo, yatak odası gibi)
PEI.II	Az miktarda aşındırıcı maddelerin zaman zaman bulunabildiği veya spor ayakkabısı, kauçuk tabanlı ayakkabılar ile dolaşılacak mekanlara uygundur (yemek odası, yaşam alanları)
PEI.III	Az miktarda aşındırıcıların bulunduğu ve kösele tabanlı ayakkabılar ile dolaşılacak zeminlere uygundur (koridorlar, hol girişleri, teraslar)
PEI.IV	Aşındırıcı maddelerin bulunduğu ve yoğun trafiğe sahip mekanlara uygundur (eczane, banka, okul, otel lobileri gibi)
PEI.V	Aşındırıcı maddelerin çok ve yaya trafiğinin yoğun olduğu zeminlere uygundur.

## 4. MATERYAL ve YÖNTEM

### 4.1. Yeni Sır Reçetesinin Belirlenmesi

Gerçekleştirilen bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında, Bien Seramik Yer Karosu tesisinin üretim hattında kullanılan sır türleri incelendiğinde "mat sırın" en yaygın olarak kullanılan sır olduğu belirlenmiştir. Yeni sır reçetesi belirlenirken temel amacımız; karakteristik seramik yapısını bozmadan ilave edilen farklı mineraller ve kimyasallar yardımıyla meydana gelebilecek değişiklikler tespit edilmeye çalışılmıştır. Reçetelerde genellikle sabit oranda bulunan hammaddeler seramik yapıyı bozmamak adına sabit tutulmuş olup, diğer değişken orandaki hammaddeler renk stabilizasyonunu sabit tutup asit dayanımını geliştirmeye yöneliktir. Yapılan analizler ve gözlemler sonucunda en iyi asit dayanım özelliği gösteren numuneler belirlenmiş ve bu numuneler üzerinde renklendirme çalışmaları yapılmıştır renkli sırların asit dayanımları incelenmiştir.

**Çizelge 4.1.** Yeni deneme sır reçeteleri

HAMMADDE	İŞLETME REÇETESİ	DENEME REÇETELERİ					
		LABORATUAR KODLARI					
		1	2	3	4	5	6
TRS-22 FRİT	%32	%32	%32	%32	%32	%32	%30
KALSİT	%15,5	-	%15,5	-	-	-	
ALBİT	%18	%18	%18	%18	%18	%14	%18
MANYEZİT	%5	%5	%5	%5	%5	%5	%5
ALÜMİNA	%10	%10	%5	%12	%13	%12	%12
KUVARS	%2	%2	%2	-	%2	%2	%2
SK101(KİL)	%8	%8	%8	%8	%5	%8	%8
ÇİNKO OKSİT	%0,5	%0,5	%0,5	%0,5	%0,5	%0,5	%0,5
SINDIRGI 1	%5	%5	%5	%5	%5	%5	%5
KAOLEN B	%4	%4	%4	%4	%4	%4	%4
VOLLASTONİT	-	%15,5	-	%15,5	%15,5	%15,5	%15,5
ZİRKON 5	-	-	%5	-	-	%2	-

#### 4.2. Jet Değirmen ile Sırların Sentezi

Bien firmasına ait yer karosu üretimde kullanılan sır ve deneme reçetelerine ait sırların jet değirmeni kullanılarak sentez işlemleri 3 aşamada gerçekleştirilmektedir. Bu aşamalar aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır (Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.).



Şekil 4.1. Jet değirmeni.



Şekil 4.2. Jet değirmen ve bilyeli değirmen kabı.

1. Sır hazırlama sürecinde ilk işlem, sır reçetelerinde belirtilen hammaddelerin tartılarak bilyeli değirmen kabına konulmasıdır.

2. Sır; sıvı bir ürün olduğundan dolayı hazırlanan reçeteye mezürle 70 mL su ilave edilir. Her bir reçete için ayrı ayrı bu işlem uygulanır.

3. Jet değirmene koyulan her bir sır denemesi 22 dakika boyunca bilyeli değirmen kabı ve değirmenin öğütücü etkisiyle homojen bir şekilde öğütülmesi sağlanır.

Laboratuar ortamında yapılan bu endüstriyel denemeler Bien Seramik üretim tesislerinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan bütün ham madde, araç-gereç ve ekipman Bien Seramik San. ve Tic. A.Ş. olanaklarından faydalanılmıştır. Yaptığımız çalışmalardan elde edilen deney numunelerinin testleri fabrika bünyesinde bulunan Ar-Ge laboratuvarlarında, fabrika bünyesinde gerçekleştirilemeyen test ve analizler Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

### **4.3. Sır Uygulama Süreci**

Sunulan bu tezde sentezleri gerçekleştirilen sırların ayrı ayrı yer karolarına uygulanmadan önce en iyi sonucu alabilmek adına yapılması gerekli olan kontroller aşağıda belirtilmiştir.

#### **4.3.1. Sır kontrol testleri**

Öğütülen sırların, sırlama öncesi homojen sırlama yapmak amacıyla yapılan kontrol testleridir ve aşağıda açıklamalı bir şekilde belirtilmiştir.

##### **4.3.1.1. Litre ağırlığı testi**

Sırlama öncesi, sır tanelerinin su içerisindeki miktarını bulmak amacıyla yapılır. 1 litrelik dereceli silindir veya balon joje ile sırn ağırlığı ölçülür. Sır taneleri su içinde arttıkça sırn litre ağırlığı artar ve yine aynı oranda sır taneleri su içinde azaldıkça sırn litre ağırlığı düşer. Sırlama yöntemine bağlı olarak sırların litre ağırlığının belirli değerlerde olması gerekmektedir. 1 litrelik dereceli silindir veya balon joje, kuru olarak hassas terazide tartılır. Karıştırılmış olan sırdan alınarak, 1 litrelik dereceli silindir veya balon joje sırla doldurulur ve hassas terazide tartılır. (Şekil 4.3.) İlk tartım (dara) çıkarıldığında gram/litre olarak, litre ağırlığı bulunmuş olur.



**Şekil 4.3.** Litre Ağırlığı Kontrolü[URL-11].

#### **4.3.1.2. Yüzde elek bakiye bulma testi**

Öğütülen sırnın, öğütme inceliğini ve kuru madde miktarını (63 mikronluk elekte, 32 mikronluk elekte kalan miktar) bulmak amacıyla bu işlem uygulanır. Litre ağırlığı bulunan sırnın 63 mikronluk veya 32 mikronluk elekten geçirilmesi sonucu elek üzerindeki tanelerin kurutularak tartılır ve sonuç elde edilir.

Sırların erime özelliklerinin, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin istenilen değerlerde olması sırnın öğütme inceliğini direkt etki eder. Öğütme inceliğinin eleklerle kontrolü sağlanır. Elekler, elek göz büyüklüğüne göre sınıflandırılır ve elek göz büyüklüğü mm veya mikron cinsinden ifade edilir. 1mm=1000 mikrondur.

Litre ağırlığı bulunan sırnın 63 mikronluk veya 32 mikronluk elekten tazyikli su ile geçirilir (Şekil 4.4). Daha sonra elek üzerinde kalan taneler pipet yardımı ile bir kaba alınarak (Şekil 4.5) kurutucuda kurutulur ve hassas terazide tartılır. Aşağıda denklem 4.1. ve 4.2'de gösterilen formüller uygulanarak % elek bakiye bulunur[URL-11].

$$\% \text{ Elek Bakiye (63 mikronluk)} = \frac{\text{Elek üstünde kalan miktar}}{1 \text{ litredeki kuru madde miktarı}} \times 100 \quad (4.1)$$

$$1 \text{ litredeki kuru madde miktarı} = \frac{D}{D-1} \times (P - 1000) \quad (4.2)$$

D= Sırnın yoğunluğu (2.6 - 2.8g/cm<sup>3</sup>), P=1 litredeki sırnın ağırlığı



**Şekil 4.4.** Sırın elekten geçirilmesi[URL-11].



**Şekil 4.5.** Elek üstündeki miktarın alınması[URL-11].

#### **4.3.1.3. Viskozite testi**

Viskozite, sıvıların akmaya karşı gösterdiği dirençtir. Öğütülen sırın homojen bir şekilde sırlanması amacıyla, sırın belirli bir akıcılık göstermesi gerekmektedir. Akıcılık viskozite ile ters orantılı olup akıcılık artarsa viskozite düşer. Yine aynı yaklaşımla inceleyecek olursak akıcılık azalırsa viskozite artar.

Sulu sırların viskozitesi Lehmann viskozimetresi ile ölçülür. Sırın akma hızı, saniye olarak bulunur.

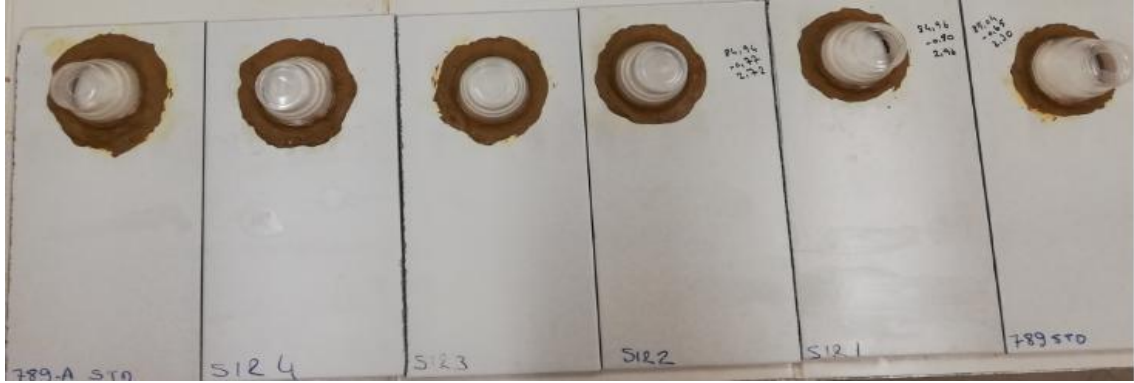
Lehman viskozimetresinin tıpası yerleştirilir ve daha önceden karıştırılmış olan sır 100 mL olacak şekilde alınır ve Lehmanın haznesine boşaltılarak kronometre veya saat sıfırlanır. Tıpa alındığında, kronometre başlatılır ve sırın son damlası aktığında kronometre veya saat durdurulur. Böylece sırın viskozitesi saniye cinsinden ölçülmüş olur[URL-11](Şekil 4.6).



**Şekil 4.6.** Lehman Viskozimetre Düzeneği[URL-11].

Gerçekleştirilen analizler sonrasında istenen özelliklere sahip sırların elde edilmiştir ve bu sırların yer karosu engopları üzerine uygulanmaları aşağıda detaylı olarak maddeler halinde açıklanmıştır.

- Standart çalışma sırasına göre ayarlanan yeni sırlar, 20x40 Yer karosu engoplu bisküvilerin yüzeylerine yoğunluğu 1830 g/L – gramajı 45 gr olarak sır çekme cihazı (slide) yardımıyla uygulanmıştır.
- Sırlarla kaplanması gerçekleştirilen yer karosu engoplu bisküvi numuneleri etüvde 15 dakika 180°C’ de kurutulmuştur.
- Daha sonra yer karosu tek katlı fırınlarında 39 dakika boyunca 1187 °C’ de pişirilmiştir. Pişirilen karolara daha sonra asit testi uygulanmıştır ve Şekil 4.7’de gösterilmiştir [URL-11].



**Şekil 4.7.** Pişirilen Karolara Uygulanan Asit Testi.

#### 4.4. Standart Testler

Elde edilen numunelerin standart testleri sırlı duvar karoları için Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından günümüzdeki teknik ve uygulamalarına dayanılarak hazırlanmış standartlara göre gerçekleştirilmiştir (TS EN ISO 10545).

##### 4.4.1. Kimyasal maddelere dayanım testleri

Gerçekleştirilen bu çalışma kapsamında elde edilen yer karoları bazı kimyasal maddelerden oluşan sulu çözeltilerin etkisine maruz bırakılarak belirli bir süre sonunda oluşabilecek hasarlar gözlem yoluyla incelenmiştir. Sulu çözeltilere ait kimyasallar ayrı ayrı başlıklar altında maddeler halinde aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir. Ayrıca deney çözeltileri uygulanan yer karoları üzerinde sınıf analizi gerçekleştirilmiştir [Ergin, H., 2013].

##### *Sulu Deney Çözeltileri*

Elde edilen yer karoları üzerinde ilk olarak kimyasal maddelere dayanım testlerin biri olan sulu deney çözeltilerinin etkileri incelenmiştir.

1. Ev Kimyasalları: Amonyum klorür çözeltisi, 100 g/l.
2. Yüzme Havuzu Tuzları: Sodyum hipoklorit çözeltisi, 20 mg/l, yaklaşık % 13 (m/m) aktif klor içeren teknik saflıkta sodyum hipokloritten hazırlanır.
3. Asit ve Alkaliler [Ergin, H., 2013].

*Düşük Konsantrasyonlar (Low Density)*

1. Hidroklorik asit çözeltisi %3 (v/v), konsantre hidroklorik asitten (1,19 g/ml) hazırlanır.
2. Sitrik asit çözeltisi, 100 g/l olacak şekilde hazırlanır.
3. Potasyum hidroksit çözeltisi, 30 g/l olacak şekilde hazırlanır[Ergin, H., 2013].

*Yüksek Konsantrasyonlar (High Density)*

1. Hidroklorik asit çözeltisi % 18 (v/v), konsantre hidroklorik asitten ( 1,19 g/ml) hazırlanır.
2. Laktik asit çözeltisi, % 5 (v/v) olacak şekilde hazırlanır.
3. Potasyum hidroksit çözeltisi, 100 g/l olacak şekilde hazırlanır.

Ayrıca deney numunelerinin hazırlanması aşamasında uygun bir çözücü ile (metanol) yer karolarının yüzeyleri iyice temizlenmiştir. Yukarıda verilen deney çözeltileri uygulanması maddeler halinde verilmiştir[Ergin, H., 2013].

- İlk olarak, silindirin kenarına 3 mm kalınlığında sızdırmazlık malzemesi etrafını çevreleyecek biçimde bir tabaka halinde uygulanır.
- Silindir, sırlı yüzeyin yeni hazırlanmış kısmı üzerine baş aşağı çevrilerek konulmuş ve kenar çevresi sızdırmazlık malzemesiyle kapatılır.
- Deney çözeltisi 20 mm yüksekliğe kadar doldurulmuştur. Ev kimyasallarına, yüzme havuzu tuzlarına ve sitrik aside dayanımın belirlenmesi için, deney çözeltisi deney numunesi ile 24 saat temasta bırakılır.
- Sonra silindir kaldırılmış ve sızdırmazlık maddesi tamamen uzaklaştırılıncaya kadar, uygun bir çözücü ile sırlı yüzey güzelce temizlenir.
- Daha sonra, hidroklorik asit ve potasyum hidroksite dayanım deneyi için, deney numunesi deney çözeltisi ile 4 gün temas halinde bırakılır.
- Günde bir defa deney düzeneği hafifçe çalkalanmış ve deney çözeltisi seviyesinin değişmemesi sağlanmıştır.
- İki gün sonra deney çözeltisi değiştirilmiş ve iki gün daha geçtikten sonra silindir kaldırılarak sızdırmazlık maddesi tamamen uzaklaştırılıncaya kadar, uygun bir çözücü ile sırlı yüzey temizlenir (Şekil 4.8)[Şölenay, E.,2011].



**Şekil 4.8.** HCl ile asit testi uygulanmış yeni sır çalışmaları.

#### **4.4.2. Fiziksel testler**

Pişmiş sırlı karolara uygulanan fiziksel testler aşağıda detaylıca anlatılmıştır.

##### **4.4.2.1. Su emme testi**

Su emme testinde; numunelerin açık gözeneklerine su girmesi için, kaynatma ve vakum altında suya daldırma gibi iki metot mevcuttur. Kaynatma ile kolaylıkla su doldurulabilen açık gözeneklere su girer, vakum metodu ile ise hemen hemen bütün açık gözenekler doldurulmaktadır. Kaynatma metodu karoların sınıflandırılması ve ürün özelliklerinin tayini için kullanılmaktadır. Vakum metodu görünen gözeneklilik, görünen bağıl yoğunluk ve sınıflandırma haricindeki diğer su emme tayinleri için kullanılmaktadır. Su emme analizine koyulan reçete çalışmalarımız Şekil 4.9'da gösterilmiştir[Şahin, A.İ., 1997].



Şekil 4.9. Su emme analizi.

#### **4.4.2.2. Mukavemet testi**

Deney numunesine bir kuvvet etkilediğinde, numune kesitinin bir kısmında basma gerilmesi, kesitin geri kalan kısmında çekme gerilmesi meydana geliyorsa numune eğilme durumundadır. Eğilme halindeki numunelerin kesitinde, iç yüzeye yakın bölgede basma gerilmeleri, dış yüzeye yakın bölgede ise çekme gerilmeleri meydana gelmektedir. Çeşitli eğme deney yöntemleri vardır ve bunların içinde en çok uygulananı silindirik mesnetler üzerinde numuneyi bir mandrel yardımıyla eğme yöntemidir. Bu yöntemlerde ana gaye, malzemeyi çatlatıncaya kadar tek yönde eğmektir. Kalitatif eğme deneylerinde (katlama deneyi), sünekliği iyi olan malzemeler 180° katlanmalarına

rağmen çatlama göstermezler. Böyle malzemelerin deney sonucunda 180° katlamaya rağmen çatlamanın görülmediği belirtilmektedir. Bu açıklamalardan da anlaşılacağı gibi, kalitatif eğme deneyinde kriter olarak eğme açısı( $\alpha$ ) kullanılır [URL-12].

#### 4.5. Sır Renklendirme ve Görsel Analiz

Yapılan çalışmada renksiz yapılan sır reçetelerine uygulanan asit testi sonucunda gözle yapılan asit aşınma analizine bağlı olarak en iyi sırnın "Renksiz Sır 4" olduğuna karar verildi. Daha sonra ki çalışmada en iyi olarak gözlenen reçete üzerinde renklendirme çalışmaları yapılarak yeni renkli sır reçeteleri hazırlandı(Şekil 4.10). Hazırlanan bu renkli sır reçetesi Çizelge 4.2'de belirtilmiştir. Daha sonra renkli sırların hepsi asit testine tabii tutulmuştur(Şekil 4.11).



Şekil 4.10. Renkli sır hammadde karışımı

Çizelge 4.2. Renkli sır reçeteleri

HAMMADDE	İŞLETME REÇETESİ	DENEME REÇETELER		
		LABORATUAR KODLARI		
	789	Renkli Sır1	Renkli Sır2	Renkli Sır3
TRS-22 FRİT	%32	%32	%32	%32
KALSİT	%15,5	%15,5	-	-
ALBİT	%18	%15	%15	%18
MANYEZİT	%5	%5	%5	%5
ALÜMİNA	%10	%8	%8	%12
KUVARS	%2	%6	%4	
SK101(KİL)	%8	%8	%8	%8
ÇİNKO OKSİT	%0,5	%0,5	%0,5	%0,5
SINDIRGI 1	%5	%5	%5	%5
KAOLEN B	%4	%7	%9	%4
VOLLASTONİT	-	-	%15,5	%15,5
ZİRKON 5	-	-	-	-
IC12/312	%9,4	%9,4	%9,4	%9,4
ZY26008	%0,04	%0,04	%0,04	%0,04
LD8903	%0,155	%0,155	%0,155	%0,155



Şekil 4.11. Renkli sır asit dayanım testi

## 5. KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

Proje kapsamında sentezleri gerçekleştirilen yeni renksiz sır ve renkli sır çalışmalarının, HCl ile yapılan asit testi öncesi ve sonrası meydana gelen değişiklikleri XRD, FTIR, SEM/EDX analizleri ile belirlenmiştir.

### 5.1. X Işını Difraktometre Analizleri (XRD)

X- ışını kırınım spektroskopisi (XRD) malzemelerin yığın faz yapısını, parçacık boyutunu belirlemek ve yığın fazdaki dönüşüm kinetiğini araştırmak için kullanılmaktadır. Numune üzerine gelen X-ışınları numunenin yapısındaki kristal örgülerin kırınımından faydalanır ve bu kristal örgü düzleminde yansıyarak  $\theta$  açısını oluşturarak aynı açı ile yansır (Şekil 5.1.). Bu yansıma açısı ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklık ise Bragg yasası ile hesaplanır (Denklem.5.1)[Niemantsverdriet, J.W, 2000].

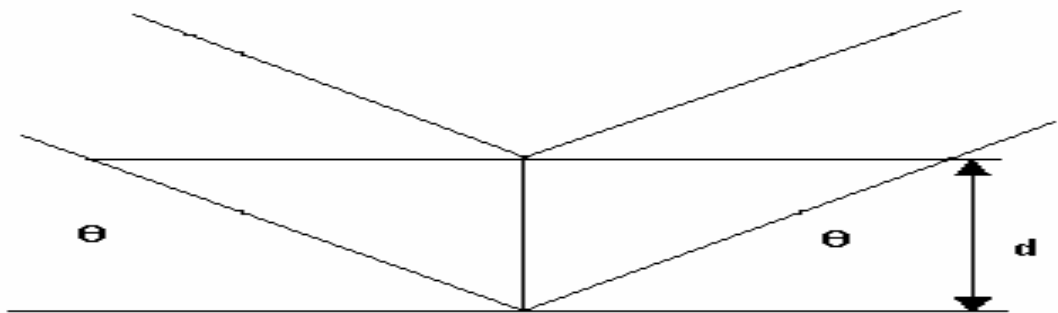
$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (5.1)$$

$\lambda$ = X-ışını dalga boyu, nm

$\theta$ = Yansıma açısı

$d$ = Katmanlar(düzlemler) arası uzaklık, nm [39].

$d$  değeri  $2\theta$  açısı ile bağlantılı olarak pikleri oluşturur. Bir başka deyişle bir kristal örgüde birden fazla  $d$  değeri bulunmaktadır.



Şekil 5.1. Bragg yasasının kristal örgü sistemlerindeki uygulaması[Pariente, J.P.,2003].

X- ışını kırınım spektroskopisi analizi ile malzemelerin kristal yapıları hakkında doğrudan bilgi elde edilir. Örneğin; seramik yapısının faz yapılarındaki dönüşüm kinetiğinin tayininde XRD önemli bir analiz metodudur.

## 5.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) Analizi

FTIR bir molekülün veya bileşiklerin yapısında bulunan bağlar hakkında bilgi veren önemli bir kimyasal analiz metodudur. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi tekniği kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanan bir metoddur. Malzemelerin çeşitli dalga boylarındaki absorpsiyon değerleri ise Beer kanunu ile elde edilir. Denklem 5.2’de Beer kanunu gösterilmiştir.

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (5.2)$$

Yukarıdaki denklemde verilen sembollerin anlamları:

$I_0$  = Gelen radyasyon

$I$  = Geçen radyasyon

$A$  = Absorbans

$\epsilon$  = Adsorptivite

$b$  = İç hücre yoğunluğu

$c$  = Absorplanan bileşenin konsantrasyonu [Bhorodwaj, S.K., 2011].

## 5.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Elektron mikroskopisi malzemelerin yüzey yapılarını (topografisi) ve kimyasal bileşenleri belirlemek için kullanılır. Malzemelerin yüzey görüntülerinin ve kimyasal bileşenlerinin tayin edilmesi için malzemelerin yüzeylerinin elektrik iletkenliği özelliğine sahip olması gerekmektedir. İletken olmayan malzemelere iletkenlik özelliği kazandırmak için malzemelerin yüzeyleri altın, platin veya karbon fiberler ile kaplanarak analiz işlemi yapılır [Simsek, V., 2015].

## 5.4. Sır Reçetelerinin Karakterizasyon Analizleri

Gerçekleştirilen bu çalışmada sentezlenen sırlar üzerinde uygulanan karakterizasyon analizleri Çizelge 5.1’de detaylıca verilmiştir.

**Çizelge 5.1.** Sırlar üzerinde gerçekleştirilen karakterizasyon analizleri

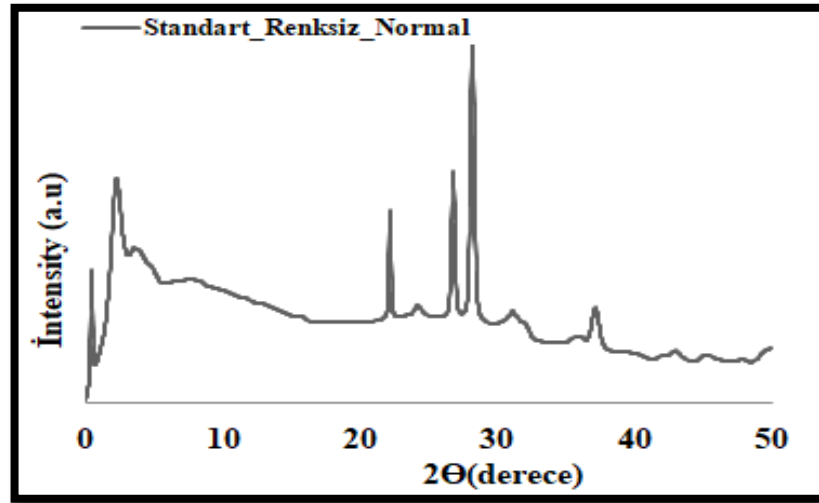
<b>SIR KODU</b>	<b>XRD</b>	<b>FTIR</b>	<b>SEM/EDX</b>
Renksiz Standart Sır	✓	✓	✓
Renksiz Sır 1	✓	✓	✓
Renksiz Sır 2	✓	✓	✓
Renksiz Sır 3	✓	✓	✓
Renksiz Sır 4	✓	✓	✓
Renksiz Sır 5	✓	✓	✓
Renksiz Sır 6	✓	✓	✓
Renkli Standart Sır	✓	✓	✓
Renkli Sır 1	✓	✓	✓
Renkli Sır 2	✓	✓	✓
Renkli Sır 3	✓	✓	✓

## 6. DENEYSEL SONUÇLAR

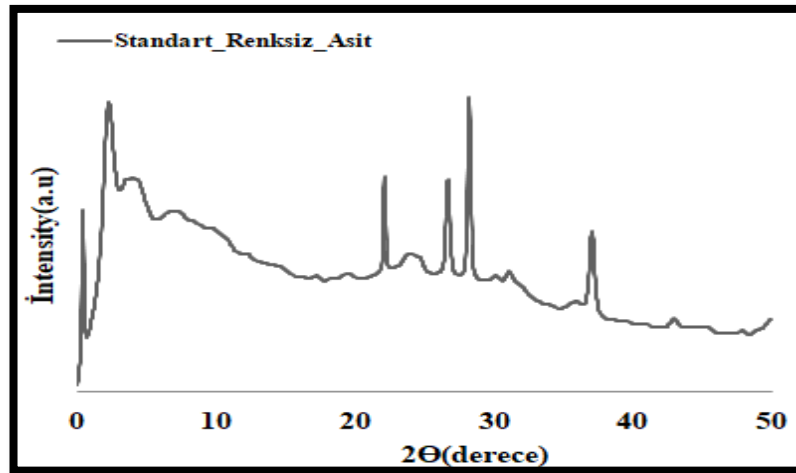
Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında ilk olarak işletmede en çok kullanılan standart sıır baz alınarak yeni sıırların sentezi gerçekleştirilmiştir. Yeni sıır reçetesi ile yapılmış karoların fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için XRD, FTIR, SEM/EDX karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen analiz verileri alt başlıklar altında verilmiş ve yorumlanmıştır.

### 6.1. X Işını Difraktometre (XRD) Analiz Sonuçları

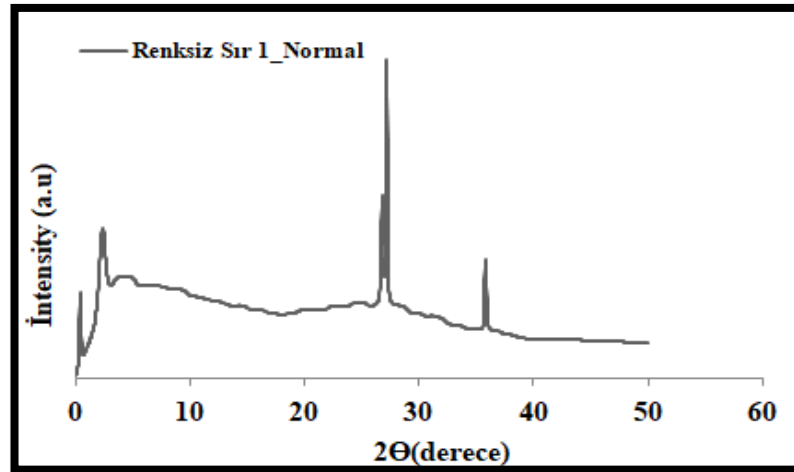
Standart ve sentezleri gerçekleştirilen sıırlar yer karolarına uygulanmış sonra elde edilen renksiz ve renkli yer karolarının XRD analizleri asit testi öncesi ve sonrasında Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarındaki PANALYTICAL EMPYREAN HT-XRD cihazıyla,  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.540 \text{ \AA}$ ) radyasyonu, 30V gerilim, 40kV akım, 0.066 adım aralığı ile,  $2\theta:0^\circ\text{-}50^\circ$  ve bazı örnekler ise  $0^\circ\text{-}60^\circ$  aralıklarında gerçekleştirilmiştir.



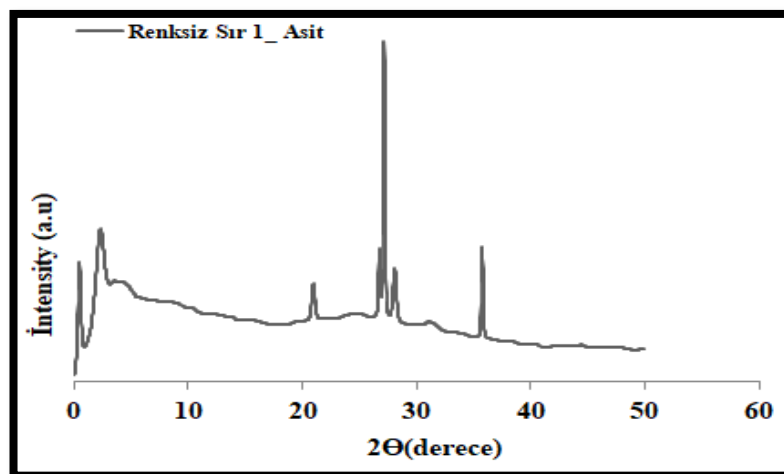
Şekil 6.1. Standart Renksiz Normal Sıır XRD kırınım diyagramı ( $2\theta:0^\circ\text{-}50^\circ$ )



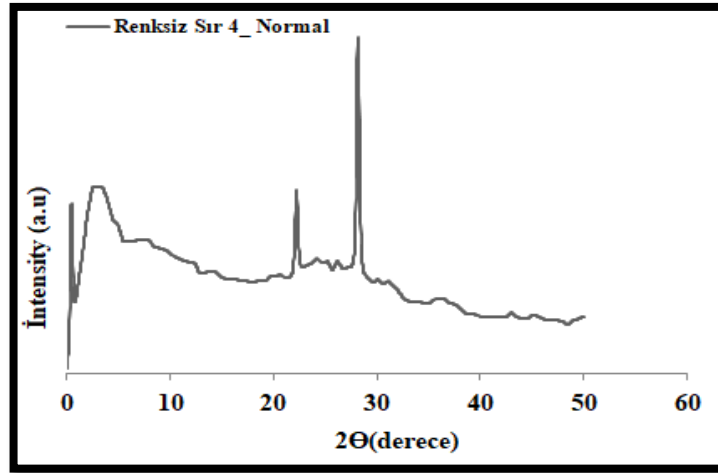
Şekil 6.2. Standart Renksiz Sır Asit Testi XRD kırınım diyagramı ( $2\theta:0^{\circ}-50^{\circ}$ )



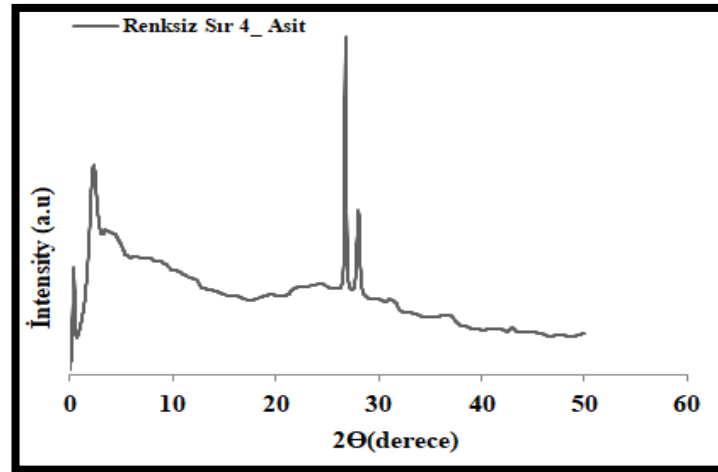
Şekil 6.3. Renksiz Sır 1 Normal XRD kırınım diyagramı ( $2\theta:0^{\circ}-50^{\circ}$ )



Şekil 6.4. Renksiz Sır 1 Asit Testi XRD kırınım diyagramı ( $2\theta:0^{\circ}-50^{\circ}$ )

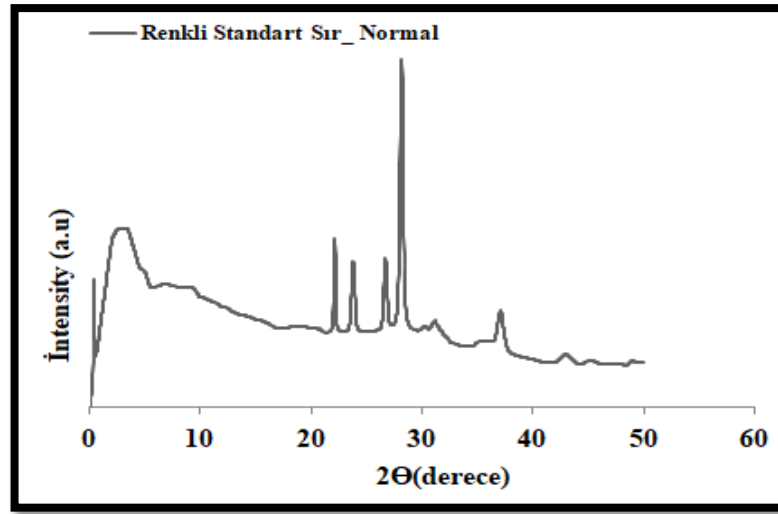


Şekil 6.5. Renksiz Sır 4 Normal XRD kırınım diyagramı(20:0°-50°)

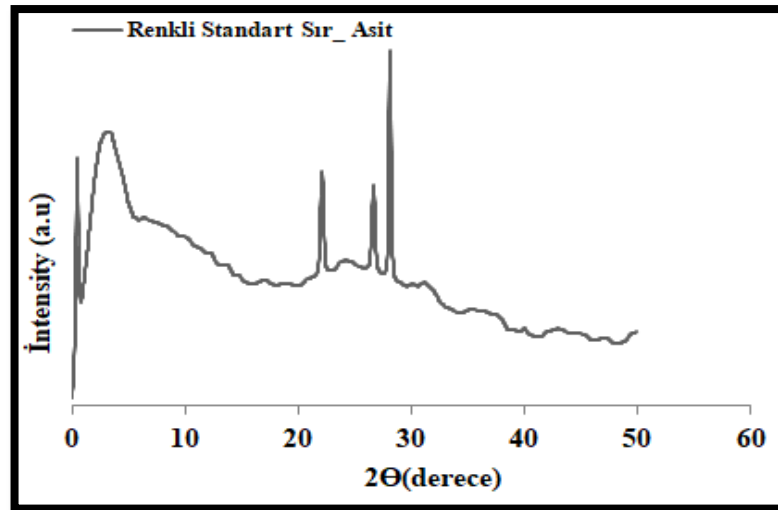


Şekil 6.6. Renksiz Sır 4 Asit Testi XRD kırınım diyagramı(20:0°-50°)

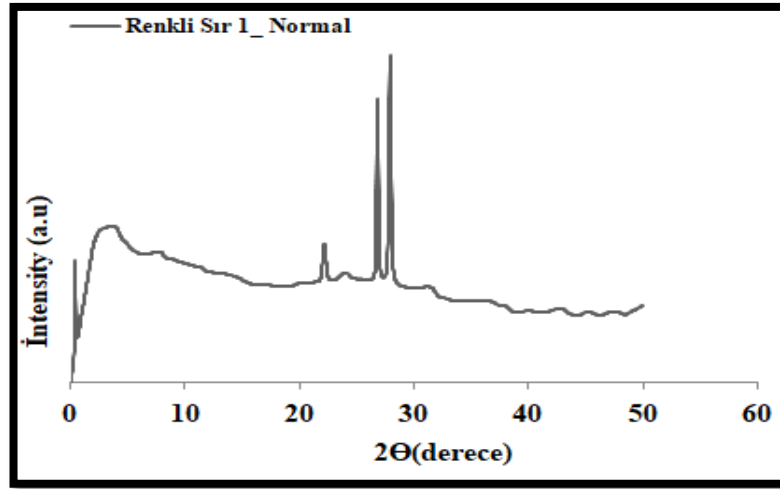
Standart Renksiz Sır Normal ve Asit Testi (Şekil 6.1 ve 6.2) ürünün  $2\Theta = 28^\circ$  ve  $2\Theta = 27^\circ$  noktalarında Alümina yapısı tespit edilmiştir. Aynı şekilde Renkli Sır 1 Normal ve Asit Testi (Şekil 6.3 ve Şekil 6.4) örneğinin  $2\Theta = 28^\circ$  ve  $2\Theta = 27^\circ$  derecelerinde alümina yapısının varlığını göstermektedir. Renksiz Sır 4 Normal ve Asit Testi (Şekil 6.5 ve Şekil 6.6) örneklerinin XRD diyagramları incelendiğinde  $2\Theta = 30^\circ$  ve  $2\Theta = 29^\circ$  noktalarında Alümina miktarında artış olduğunu gözlenmiştir. Alümina miktarındaki bu artış standart reçeteye ve diğer reçetelere göre hazırlanan Renksiz Sır 4 reçetesindeki artıştan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, Renksiz Sır 1 ve Renksiz Sır 4 numunelerinin XRD diyagramlarında  $2\Theta = 22^\circ$  ve  $2\Theta = 23^\circ$  temel Bragg piklerinde vollaştonit yapısının tespit edildiği gözlenmektedir[



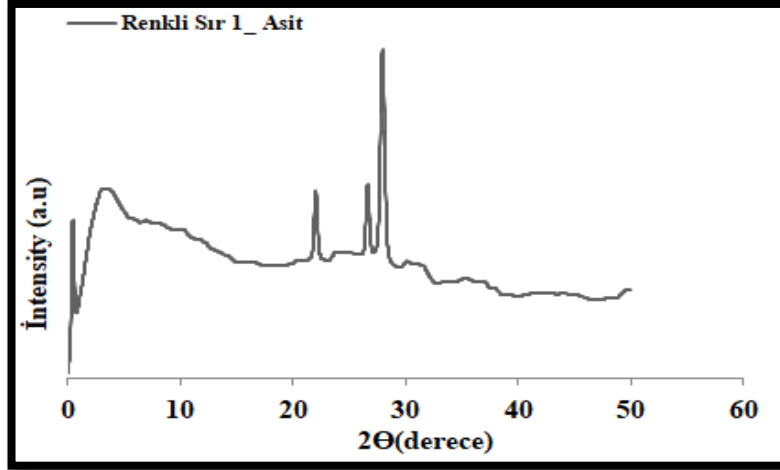
Şekil 6.7. Renkli Standart Sır Normal XRD kırınım diyagramı(2θ:0°-50°)



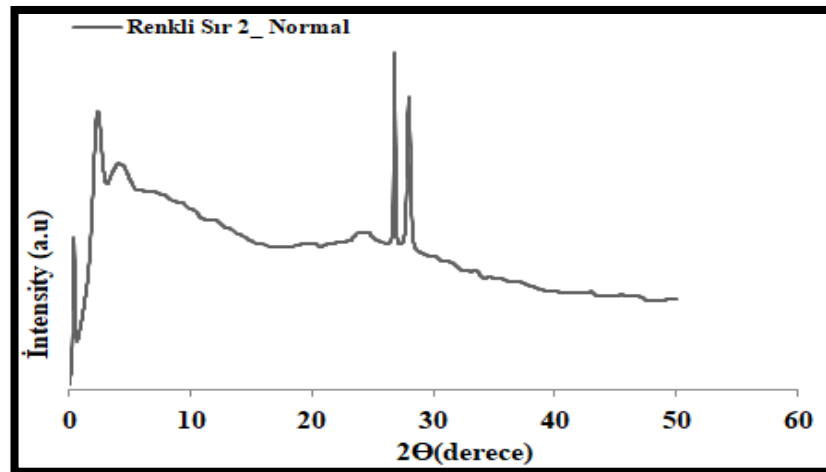
Şekil 6.8. Renkli Standart Sır Asit Testi XRD kırınım diyagramı(2θ:0°-50°)



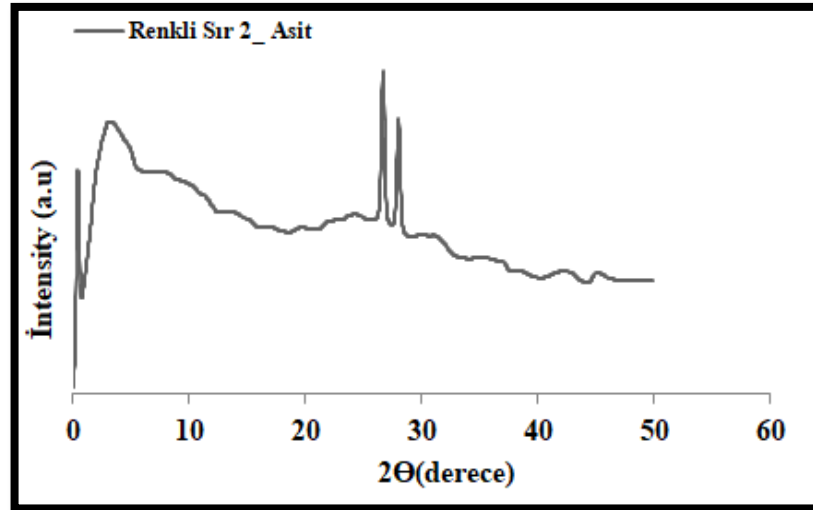
Şekil 6.9. Renkli Sır 1 Normal XRD kırınım diyagramı( $2\theta:0^\circ-50^\circ$ )



Şekil 6.10. Renkli Sır 1 Asit Testi XRD kırınım diyagramı( $2\theta:0^\circ-50^\circ$ )



Şekil 6.11. Renkli Sır 2 Normal XRD kırınım diyagramı( $2\theta:0^\circ-50^\circ$ ).



Şekil 6.12. Renkli Sır 2 Asit Testi XRD kırınım diyagramı( $2\theta:0^{\circ}-50^{\circ}$ ).

Renkli sırların XRD sonuçlarına incelendiğinde  $2\theta=27^{\circ}$  temel Bragg pikinin Alümina yapısına ait olduğunu söyleyebiliriz. Renkli Sır 2’de  $2\theta=25^{\circ}$  Bragg pikinin düşük olması diğer Renkli Sır reçetelerine oranla reçeteye %2 daha az miktarda Alümina girilmesi kaynaklıdır.  $20:21^{\circ}$  temel Bragg piki ise quartz yapısına ait temel piklerden biri olduğunu işaret etmektedir[Çakıcı, R., 2014](Şekil 6.7-10). Renkli Sır 2’de  $2\theta=21^{\circ}$  Bragg piki okunurken Standart Renkli Sır’da  $2\theta=19^{\circ}$  Bragg pikinin okunduğunu ve bundan Renkli Sır 2’de ki quartz oranının standart reçeteye oranla %2 daha fazla eklenmesinden kaynaklanmaktadır(Şekil 6.11-12).

Geliştirilen yeni sır reçeteleri ve standart numuneler üzerinde gerçekleştirilen XRD analizlerinde seramik karo için temel bileşenlerin faz analizleri yapılarak malzeme tanımlamaları yapılmıştır. Asit testinin yer karolarında meydana getirdiği değişimler XRD analiz testleriyle incelenmiştir. Ayrıca, renksiz sır grubu ve renksiz standart sırlara ait XRD analiz sonuçları arasında önemli farklılıklara rastlanılmamıştır. Yapılan XRD analizlerinin sonuçları Şekil 6.1’den 6.12’ye kadar verilmiştir. Ayrıca XRD grafiklerinde kuvars, anortit, kristobalit ve vollastonit mineral fazlarına ait pikler tanımlanmıştır [Çakıcı, R., 2014]. Diğer sentezlenen sırlara ait XRD diyagramları EK-1’de verilmiştir.

Sonuç olarak geliştirilen reçetelerle sentezlenen yer karolarının Bien firmasının kullandığı standart sırlarla elde edilen karolara göre aşınma ve korozyon dayanımlarının

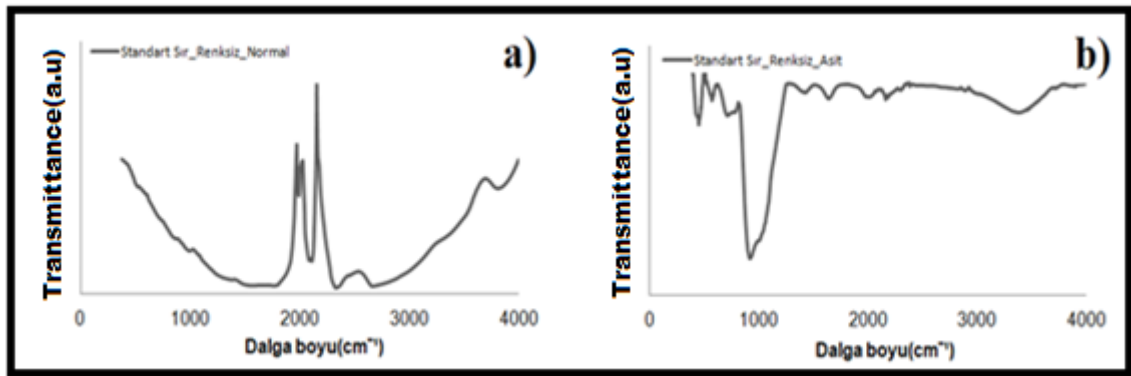
çok daha iyi olduğu belirlenmiştir ve XRD analiz sonuçlarına bağlı olarak malzemelerin minerolojik içerikleri hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

Sırların sentezinde kullanılan kimyasalların asit testi öncesi ve sonrasında faz yapılarını koruduğu ancak bazı temel Bragg piklerinde kayma veya piklerin hassasiyetlerinde değişimler gözlenmiştir. Bu durumun asit testi sırasında yer karosu yapısında meydana gelen değişimler sonucu olduğu öngörülmektedir.

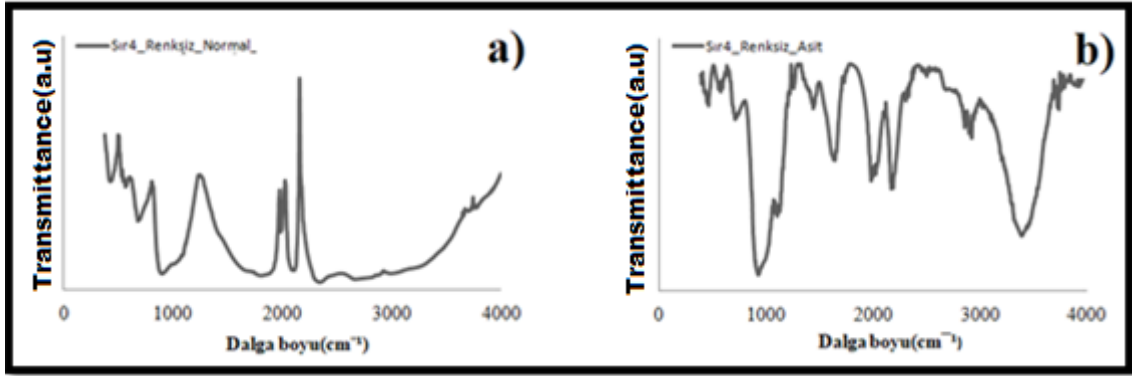
## 6.2. FT-IR (Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektrometresi)

Sunulan bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında standart ve yeni reçetelerle sentezlenen sırlarla elde edilen renkli/renksiz yer karolarındaki, molekül ve/veya bileşiklere ait yapıların belirlenmesi için FT-IR analizleri, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarındaki Perkin Elmer marka IR cihazı kullanılmıştır. Analizler,  $4000-380\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında ATR kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

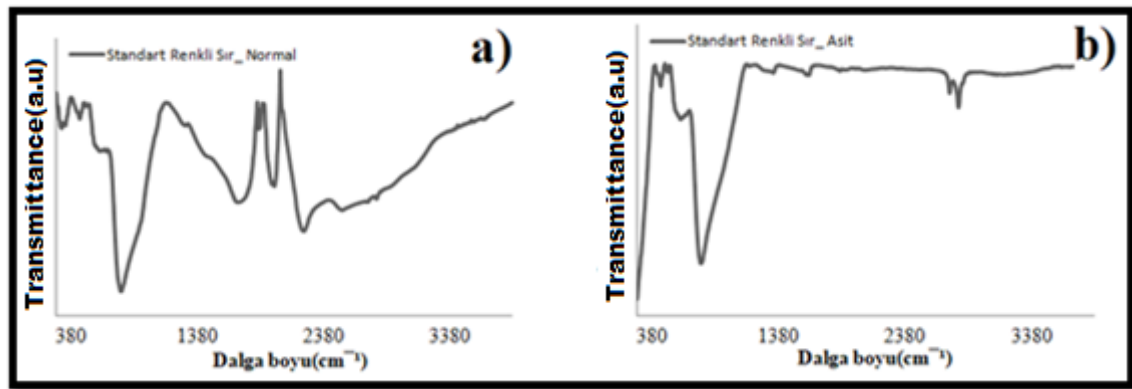
Yapılan gözlemler sonucunda Renksiz Sır grubu içinde görsel olarak en iyi asit dayanımı olan Renksiz Sır 4 ve Renksiz Standart Sır arasında, yine aynı şekilde görsel olarak en iyi asit dayanımı olan Renkli Sır 2 ve Renkli Standart Sırın karşılaştırılması FT-IR analizi ile desteklenmiştir.



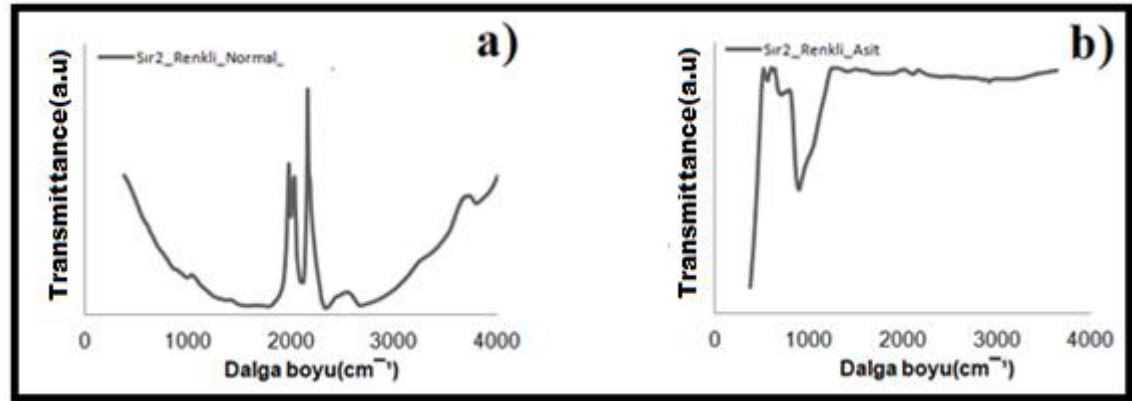
Şekil 6.13. Standart Sır Renksiz Normal (a) ve Standart Sır Renksiz Asit Testi (b) FT-IR Spektrumu.



Şekil 6.14. Renksiz Sır 4 Normal(a) ve Renksiz Sır Asit Testi(b) FT-IR Spektrumu.



Şekil 6.15. Standart Renkli Sır(a) ve Standart Renkli Sır Asit Testi(b)FT-IR Spektrumu



Şekil 6.16. Sır 2 Renkli Normal (a) ve Sır 2 Renkli Asit Testi(b) FT-IR Spektrumu

**Çizelge 6.1.** Bazı önemli mineral türlerinin karakteristik bantlarına ait FT-IR spektrumları dalga boyları [İssi, 2011, Maravelaki ve ark, 2003, De Benedetto ve ark., 2002].

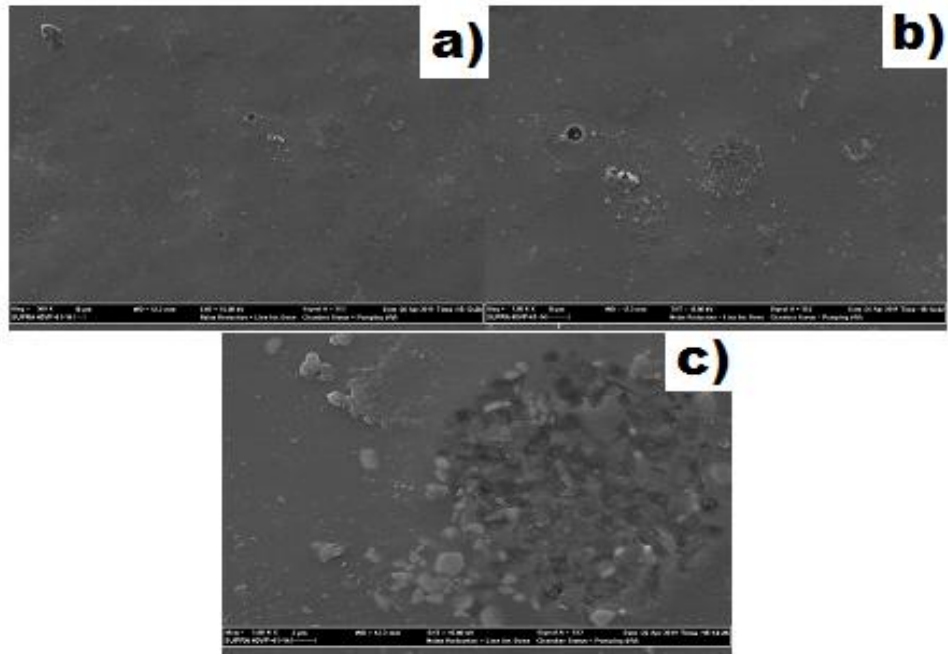
Mineral	Karakteristik Bant Aralığı (cm <sup>-1</sup> )							
	1600-1100	1100-1000	1000-900	900-800	800-700	700-600	600-500	500-400
Kuvars	1160	1082			797	695	512	
Albit		1096 1032	990		778 784 762 742 723	648	588 530	425
Anortit	1160	1095, 1062	950		758, 733	668	575 540	482
Gehlenit		1056	985 933 905	850	720	634	540	410
Diopsit		1070	965 920	865		670 632	510	470
Vollastonit		1088 1064 1023	968 930 905			684 647	563	
Ortoklas	1120	1040 1010			770	650	580	463
Sanidin	1124 1118	1058 1026		840	728	640	535 584 540	428 427
Mikroklin	1142 1134 1120	1050 1010			768 742 728	646	584 535	463 428
Kalsit	1420			877	714			
Dolomit	1430			878 849	726			
Muskovit		1062 1022	990 935		754 727		553	480 412
Klorit			987	825	763		553	460, 445 (455,432)
Kaolinit	1117	1033 1010	938 915				540	472 432
İllit		1030	990 948 905	815	762			490 460 431

Hazırlanan yeni sır bünyelerinin FTIR analizlerinden elde edilen band değerleri olan Çizelge 6.1'deki band değerleriyle karşılaştırıldığında 921, 920, 900 ve 883 cm<sup>-3</sup> dalga sayıları ile kaolinit mineralinin oldukça benzerlikler taşıdığı gözlenmektedir. Aynı şekilde kuvarın standart pikleri 1150, 1145, 1133, 1120 cm<sup>-3</sup> dalga boylarında gözlenmiştir[Yastı, Ş., 2011]. Seramik ile ilgili yapılan literatür araştırmalarına göre de kuvars bağlayıcı nitelikte bir kimyasal olduğundan dolayı FT-IR spektrumlarında karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca, Standart Sır Renksiz Normal (Şekil 6.13.)(a), Renksiz Sır 4 Normal (Şekil 6.14.)(a) ve Sır 2 Renkli Normal (Şekil 6.16)(a) FT-IR analizlerine ait spektrumlarda 2000-2600 cm<sup>-1</sup> dalga boyları arasında omuzlar gözlenmiştir. Diğer sentezlenen sırlara ait FT-IR spektrumları EK-2'de verilmiştir.

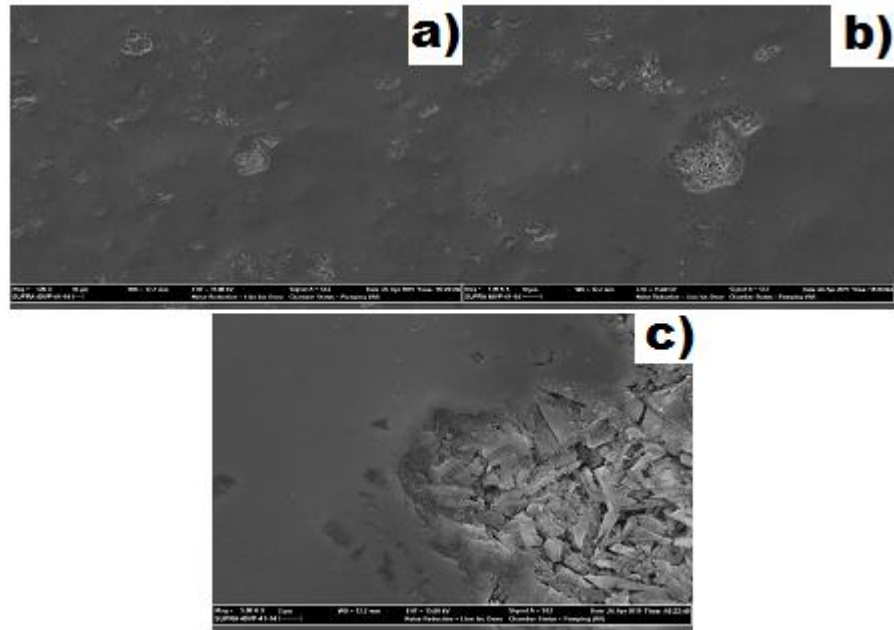
### 6.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizleri

Standart ve sentezleri gerçekleştirilen sırlar yer karolarına uygulandıktan sonra elde edilen renksiz/renkli yer karolarının asit testi öncesi ve sonrasında yüzey topografıları ve kimyasal bileşenlerinin belirlenmesi için SEM/EDX analizleri Bilecik

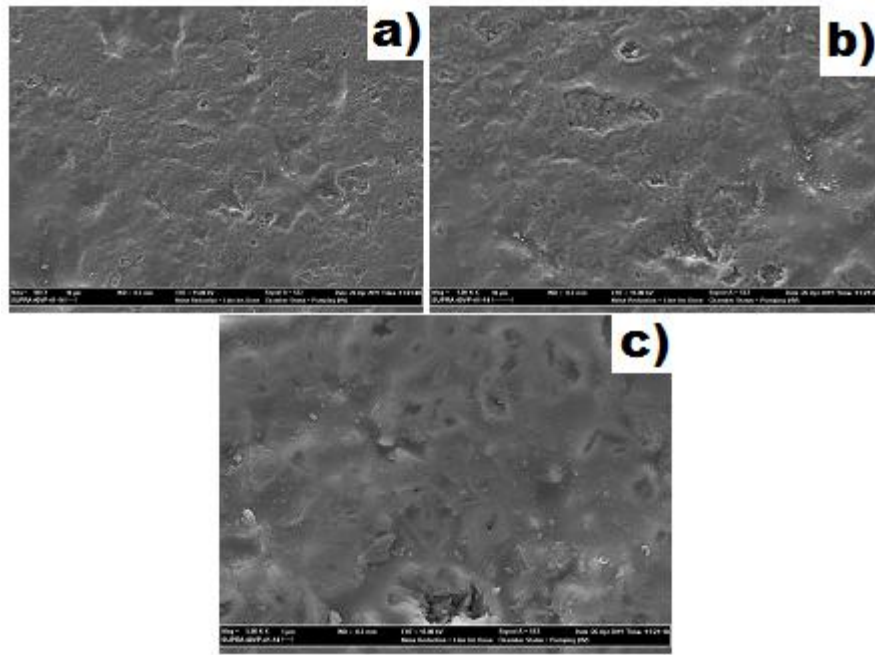




Şekil 6.18. Renksiz Sır 4 Asit Testi SEM görüntüsü a)500 x b)1.00 kx c)5.00kx

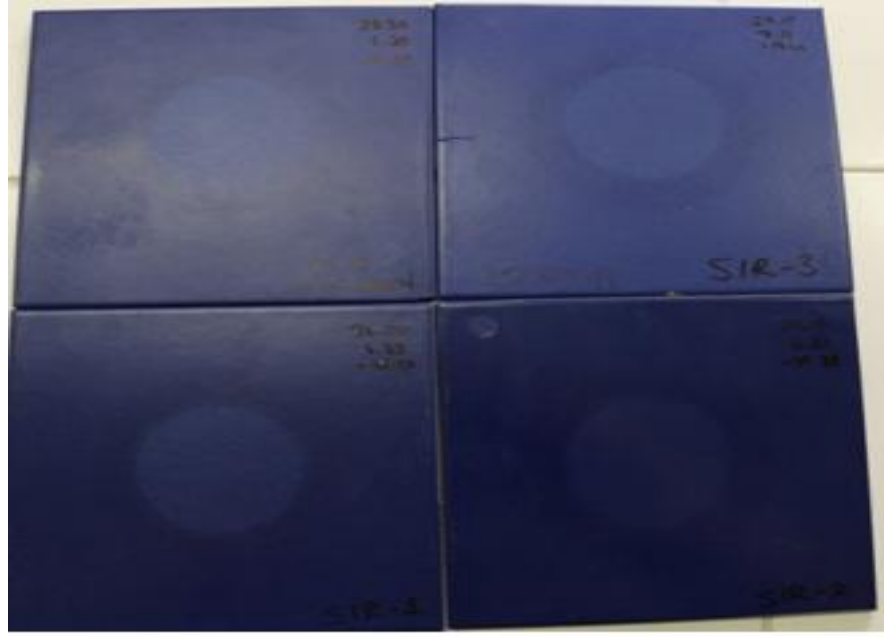


Şekil 6.19. Renkli Standart Sır Asit Testi SEM görüntüsü a)500 x b)1.00 kx c)5.00kx



**Şekil 6.20.** Renkli Sır 2 Asit Testi SEM görüntüsü **a)**500 x **b)**1.00 kx **c)**5.00kx

SEM analiz sonuçları incelendiğinde yeni geliştirilen sır reçetelerinin büyük oranda asit dayanımına daha dirençli oldukları gözlenmiştir. Ayrıca elde edilen SEM analiz sonuçları XRD sonuçlarıyla uyumlu oldukları belirlenmiştir. Renksiz Sır 4 ve Renksiz Standart Sır numunelerine ait SEM analiz sonuçları incelendiğinde sentezlenen Renksiz Sır 4'ün, Renksiz Standart Sır numunelerine karşı asit korozyonuna daha dayanımlı olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak yeni reçetelerle sentezlenen sırlarla kaplanan örneklerin açık bir şekilde standart sırlarla kaplanan örneklerde asit dayanımı bakımından daha avantajlı oldukları söylenebilir(Şekil 6.21). Diğer sentezlenen sırlara ait SEM analizleri sonuçları ile görsel karşılaştırmaları EK-3 ve Renksiz Sır 4, Renksiz Sır 2, Renksiz Sır 5, Renksiz Sır 6, Renkli Sır 1 ve Renkli Sır 3 EDX görüntüleri ve elementel içerikleri EK-4'de verilmiştir.



**Şekil 6.21.** Renkli sır asit testi görsel karşılaştırma

## 7. SONUÇ ve ÖNERİLER

Sunulan bu yüksek lisans tez çalışmasının amacı "Bien Seramik Anonim Şirketi bünyesinde faaliyet gösteren Bilecik Karo Üretim Tesisinde" yer karosu üretiminde kullanılan mevcut sıranın geliştirilmesi ve asit dayanımının iyileştirilmesidir. Bien firmasının üretim hattında kullanılan sır çeşitleri incelendiğinde Bien Seramik Yer Karosu tesisinde "mat sırın" en yaygın olarak kullanılan sır olduğu belirlenmiştir. Bu sıranın tercih edilmesindeki temel neden, Bien firmasına ait Bilecik fabrikasının yer karosu tesisinde en fazla kullanılan sır ve asit dayanımı en zayıf sır olmasıdır. İlk olarak, mat sıra ait reçeteler baz alınarak yeni sır reçeteler oluşturulmuştur. Sonra, farklı mineraller ve kimyasallarla oluşturulan yeni reçeteler kullanılarak elde edilen yeni sırlar jet değirmenlerde öğütülüp sıvı hale getirilmiştir. Daha sonra yer karosu tesisinde engop işleminde görmüş monoporoz bisküvilere elde edilen yeni sır çalışmalarına uygulanmıştır.

Elde edilen yer karolarının asite karşı dayanımları incelenmiştir. Yapılan karakterizasyon analizleri ve gözlemler sonucunda en iyi asit dayanım özelliği gösteren numuneler belirlenmiş ve bu numuneler üzerinde renklendirme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, standart sırlar kullanılarak elde edilen yer karoları üzerinde de asit testleri yapılmıştır.

Yapılan bu yüksek lisans çalışmasında gerçekleştirilen analiz sonuçları incelendiğinde:

- Yeni reçetelerle sentezlenen sırlarla kaplanan yer karoların karakterizasyon analiz sonuçlarına (XRD, SEM, FT-IR vb) göre elde edilen bulgular vollastonit mineralinin yer karosu bünyesini, kalsite göre asit korozyonuna karşı daha dayanıklı hale getirdiği tespit edilmiştir.

- Vollastonit minerali hammadde olarak kalsite oranla daha pahalı olmasına rağmen işletme şartları düşünülüp kar-zarar dengesi kıyaslandığında asite karşı dayanım için tercih edilebilir.

- Sonuç olarak geliştirilen reçeteler arasında en iyi asit dayanımına sahip reçetenin Renksiz Sır 4 ve Renkli Sır 2 olduğu hem kimyasal analizlerle hem de görsel analizler ile belirlenmiştir.

- Kimyasal ve fiziksel analizler sonucunda yeni sıranın; mukavemet, su emme, renk parametreleri gibi fiziksel değerlerinin üretim sıranın testleri ile aynı standart değer

aralığında olduğu tespit edilmiştir. Böylelikle üretim hattında kullanılmasını etkileyecek olumsuz bir neden bulunamamıştır.

➤ EDX sonuçlarına göre, seramik yapısına katılan minerallerin hazırlanan reçetelerdeki değişim oranlarına bağlı olarak yüzdelik element değişim oranını ve seramik bünyesindeki elementleri tespit etmemize yardımcı olmuştur.

## KAYNAKLAR

- Ağaçayak, T., (2009), *Seramik Hammaddeler*, Ders Notu, Selçuk Üniversitesi
- Aksoy, O., (1995), “*Refrakter Killer ve Şiferton*”, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu
- Anastasakis, G., (2013), “*Primary Raw Materials Used in Ceramic Industry*”, National Technical University of Athens, Greece, s.25
- Anon, (2002), *Applied Ceramic Technology, Volume II, Sacmi Imola, Editrice La Mandragora s.r.l. Imola Italy*, s.57, 58, 68, 72, 91, 111-114, 185
- Anon, (2003), *Ceramics in Turkey, The History of Earth and Fire*, Turkish Ceramic Promotion Committee, Central Anatolian Exporter Union, s.9, 10, 20, 99-105
- Anon, (2013), *Türkiye Seramik Sektörü Çalışma Grubu Raporu*, T.C. Kalkınma Bakanlığı, s.8, 11-17
- Bevilacqua, P., (2013a), “*Ceramic Industry World Market, Raw Materials Requirement*”, *University of Trieste, Italy*, s.1, 3, 26, 28
- Bhorodwaj, S.K., Dutta, D.K., “Activated clay supported heteropoly acid catalysts for esterification of acetic acid with butanol”, *Applied Clay Science* 53, 347-352(2011)
- Casasola, R., J.Ma. Rincón, M. Romero. *Glass-ceramics glazes for ceramic tiles-a review*, *Journal of Material Science*, 47 (2012) 553-582; doi: 10.1007/s10853-011-5981-y.
- Ciullo, P.A., 1996. *Industrial Minerals and Their Uses*, Noyes Publications. New Jersey, 607 p.
- Çakıcı, R., (2014), *Seramik üretiminde alternatif hammaddelerin kullanılma olanaklarının araştırılması ve maliyet azaltma çalışmalarının yapılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Sayfa 48-58
- De Benedetto ve ark., 2002, *Scanning electron microscopy and micro-Raman spectroscopy of slip layers of Hellenistic ceramic wares from Dorylaion/Turkey*
- Ergin, H., (2013), “*Contribution of Modern Grinding Technologies to Ceramic Industry*”, Istanbul Technical University, Istanbul, s.62
- Gajek, M., Partyka, J., Rapacz-Kmita, A., Gasek, K. *Development of anorthite based white porcelain glaze without ZrSiO4 content* (2017) *Ceramics International*, 43 (2), pp. 1703-1709, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.08.140.
- Geredeli (1995), *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, Köse ve Kızıl (eds) © İzmir / Türkiye / 21-22 Nisan 1995 Simav Feldspatının Flotasyonu
- Güneş, P., *Ç.Renk veren oksitlerle geliştirilen "Stoneware" sır araştırmaları*. *Yedi Sanat Tasarım ve Bilim Dergisi* sayı 14, 135-142, (2015)

### KAYNAKLAR(Devam Ediyor)

- İssi, (2011) *Scanning electron microscopy and micro-Raman spectroscopy of slip layers of Hellenistic ceramic wares from Dorylaion/Turkey.pdf*
- IARC, 1997. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, 68, 283-305.
- Jiyuan Li, Jinsheng Liang, Lijuan Wang, Fei Wang, *Effect of particle-size distribution on the surface appearance of glazed surface*, J. Therm. Anal. Calorim. (2014) 115:1127–1131,.
- Kara HB (2013) , Ozturk AN, Aykent F, Koc O, Ozturk B (2011) *The effect of different surface treatments on roughness and bond strength in low-fusing ceramics*. Lasers Med Sci 26(5):599–604.
- Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M., Krukowski, S.T., 2006. Industrial Minerals & Rocks (7th Edition). Published by Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Colorado, 1507 p.
- Küçüker (2009), *Porselen karo üretiminde öğütme verimliliği ve üretim süreçlerine etkileri*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- Lahlil,S., Weidong Li and Ji Ming Xu, *Crack Patterns Morphology of Ancient Chinese Wares, The Old Potter's Almanack, Volume Eighteen*, number One: June (2013). ISSN 0965-7479.
- Marevelaki ve ark, <https://polen.itu.edu.tr/bitstream/11527/4219/1/10656.pdf>
- Niemantsverdriet, J.W., “*Spectroscopy in Catalysis An Introduction*”, Second Completeley Revised Edition, Wiley-Vch, Weinheim, 39-60, 138-139, 169-171 (2000).
- Pariante, J.P., Diaz, I., Mohino, F., Sastre, E., ” *Selective synthesis of fatty monoglyceride by using functionalised mesoporous catalysts*”, Applied Catalysis A: General 254, 173-188(2003)
- Pekkan K., Taşçı, E., Gün, Y. *Kristal sır uygulamalarında ZnO'in kristal sır gelişimine etkisi*. Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University Vol 30, No 2, 281-287, (2015)
- Reben M., M. Kosmal, N. Pałczyńska and P. Pichniarczyk, *Waste immobilization and environmental sustainability in glass-ceramics glazes development*, E3S Web of Conferences 10, 00071 (2016), SEED (2016), DOI: 10.1051/e3sconf/20161000071.
- Rhodes, D.,(2015) *Clay and Glazes for the Potter*, Ravenio Books, (22 Ekim 2015) - 248 sayfa.
- Sariisik, A., G. Sariisik, A. Sentürk, *Applications of glaze and décor on dimensioned andesites used in construction sector*, Constr. Build. Mater., 25 (2011), pp. 3694-3702.

### KAYNAKLAR(Devam Ediyor)

- Scott D., (1998) *Clays and Glazes in Studio Ceramics*, The Crowood Press, s.112.
- Sheikhattar, M., H. Attar, S. Sharafi, W.M. Carty, *Influence of surface crystallinity on the surface roughness of different ceramic glazes*, Mater. Charact., 118 (2016), pp. 570-574.
- Simsek, V. (2008). *Application of Mercury Porosimetry to Three Dimensional ( 3D) Stochastic Network Model and Researching Network Size Effect on Structure of Porous Media*.Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara(1-10).
- Simsek, V. (2015). *Synthesis, Characterization and Investigation Catalytic Activity in the Glycerol Esterification Reaction of Acidic Catalyst*, **Ph.D. Thesis**, Gazi university graduate school of natural and applied sciences january, Ankara.
- Springer, J., 1994. Ontario wollastonite: uses, markets and Ontario's potential as a future producer. *Industrial Mineral Background*, 17, 22.
- Sümer ve Kaya (1995), *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, Köse ve Kızıl (eds) © İzmir / Türkiye / 21-22 Nisan 1995 Aydın-Çine Feldspatlarının Flotasyon İle Zenginleştirilmesi
- Şahin, A.İ., (1997), "Kale Maden'in Ürettiği Engop Killerinin Özellikleri", *VIII. Ulusal Kil Sempozyumu*, s.271
- Şölenay, E. *Using porland cement as an alternative material in making ceramic glazes with different surface effects*. *Anadolu Üniversitesi Sanat & Tasarım dergisi*.1,137-142(2011)
- Yastı, Ş.Y., (2011), *Konya Kubad Abad çinilerinin arkeometrik karakterizasyonu ve benzer çinilerin araştırılması*, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya Sayfa 41-51
- Yeşilay, S., Çalib, M., Arianpour, A.,Ç. *Kalsiyum Oksitin (CaO) Çatlaklı Sır Bileşimlerindeki Etkilerinin Araştırılması* Gazi Mühendislik Bilimleri Dergisi 2018, 4(1): 25-38
- Yıldırım, İ., Kaytaç, Y., Önal, G., (1995), "Seramik Killerinin Zenginleştirilmesinde Siklon Parametrelerinin Araştırılması", *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, s.151
- Zorlubaş, T., (1995), "Türkiye'de Endüstriyel Hammaddelerde Yükselen Değerler", *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, s.325
- [URL-1] <https://malzemebilimi.net/seramikler.html>, (20.07.2019).
- [URL-2] [http://www.kalkinma.com.tr/data/file/raporlar/ESA/SA/2005-SA/SA-05-03-09\\_Seramik\\_Yer\\_ve\\_Duvar\\_Kaplamalari\\_Sektoru.pdf](http://www.kalkinma.com.tr/data/file/raporlar/ESA/SA/2005-SA/SA-05-03-09_Seramik_Yer_ve_Duvar_Kaplamalari_Sektoru.pdf), (20.07.2019).

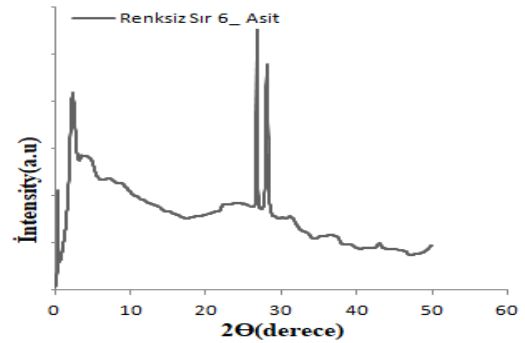
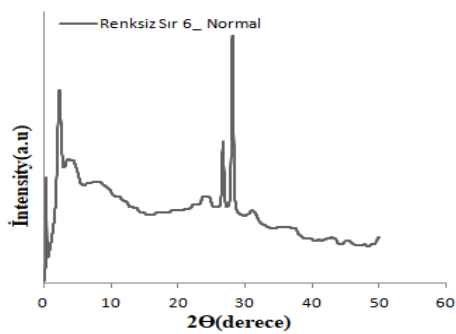
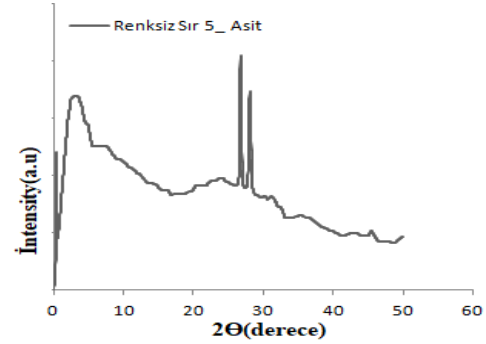
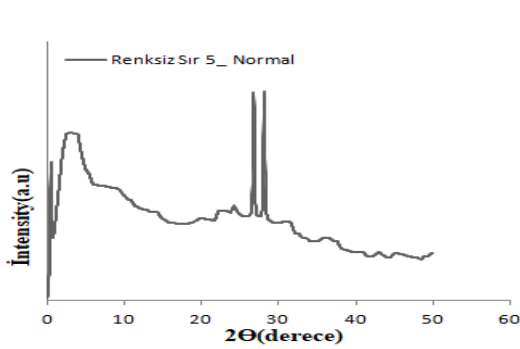
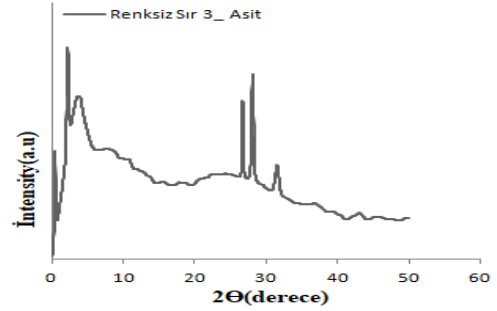
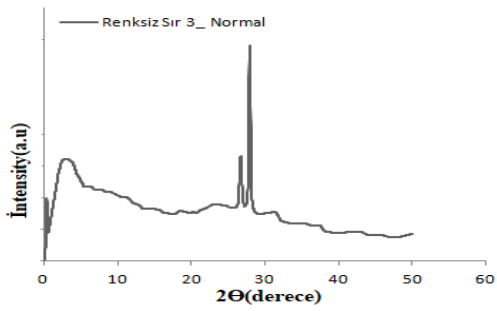
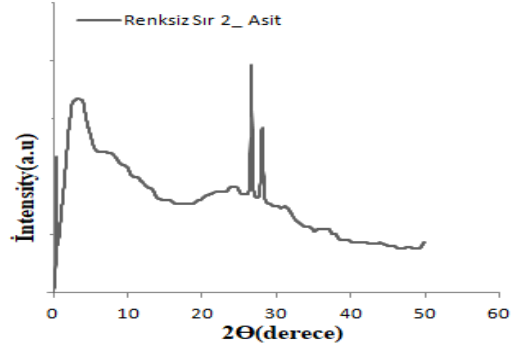
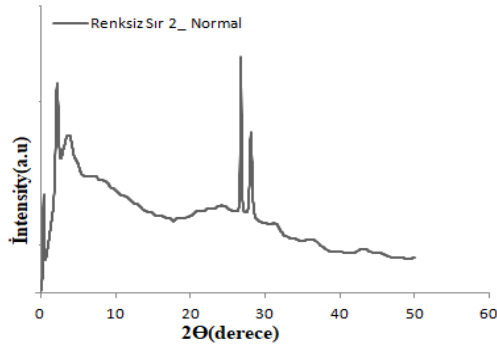
**KAYNAKLAR(Devam Ediyor)**

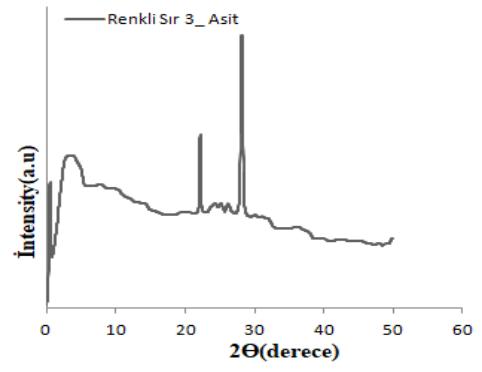
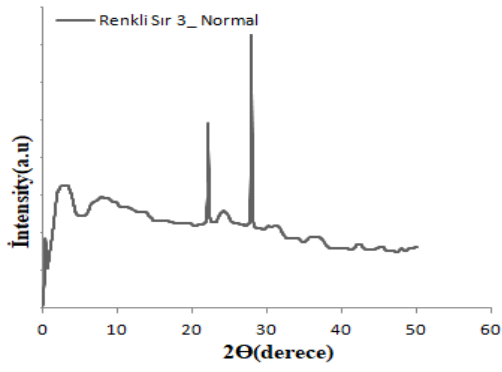
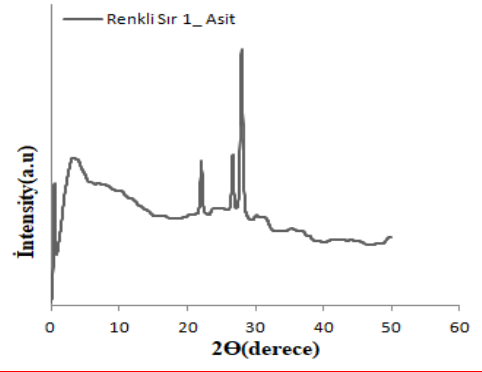
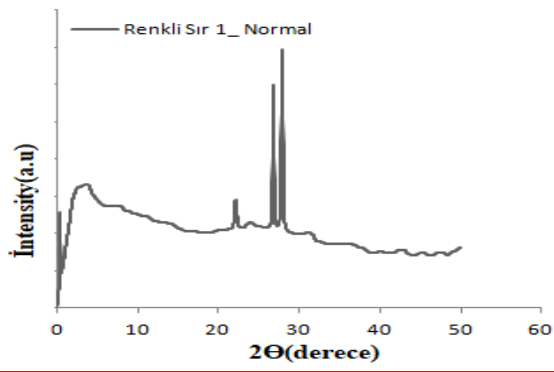
- [URL-3] <http://mu haz.org/cevre-ve-sehircilik-bakanlgnn-ced-aland a-kapasitesinin-guclen-v7.html?page=5>, (20.07.2019).
- [URL-4] <https://www.remas.com.tr/sarjli-degirmenler/> (20.07.2019)
- [URL-5] <http://www.kurutma.net/kurutma/p%C3%BCsk%C3%BCrtmeli%20kurutuc-1.gif>, (20.07.2019).
- [URL-6] <http://www.sacmi.com/Default.aspx?LN=en-US>, (20.07.2019).
- [URL-7] [https://www.ceramicworldweb.it/file/800x0/cww/news/2018/03-marzo/efi-seiko-equipe/c4\\_at\\_equipe\\_plant.jpg](https://www.ceramicworldweb.it/file/800x0/cww/news/2018/03-marzo/efi-seiko-equipe/c4_at_equipe_plant.jpg), (20.07.2019).
- [URL-8] <https://www.systemceramics.com/en/decoration/rotocolor-s5-2/>, (20.07.2019).
- [URL-9] [http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/48931/37158/12\\_.hafta.pdf](http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/48931/37158/12_.hafta.pdf), (20.07.2019).
- [URL-10] Bien Seramik, Proses Kontrol Laboratuar Arşivi/ PEI Standartları, <https://standardsdevelopment.bsigroup.com/projects/9018-01916>, (20.07.2019).
- [URL-11] [https://ismek.ist/files/ismekOrg/file/2013\\_hbo\\_program\\_modulleri/sır\\_hazırlama.pdf](https://ismek.ist/files/ismekOrg/file/2013_hbo_program_modulleri/sır_hazırlama.pdf), (20.07.2019).
- [URL-12] [http://malzememuh.cbu.edu.tr/db\\_images/site\\_117/file/egme.pdf](http://malzememuh.cbu.edu.tr/db_images/site_117/file/egme.pdf), (20.07.2019).

## EKLER

### **EK-1:** Diğer örneklere ait XRD kırınım diyagramları

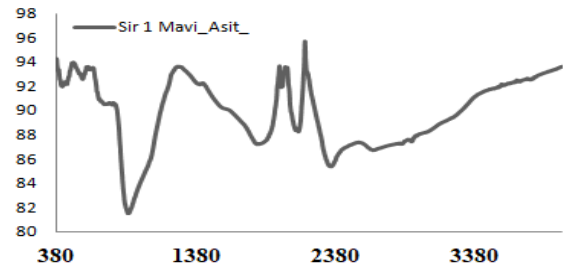
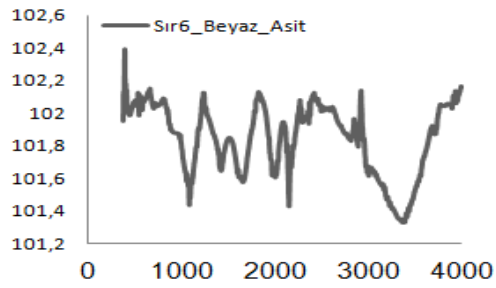
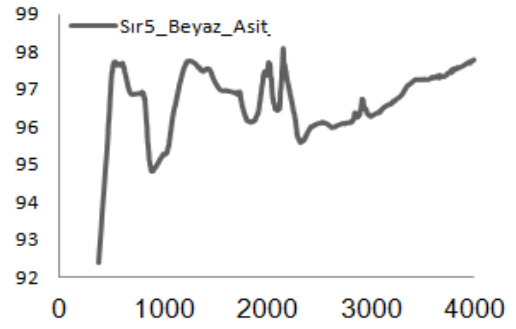
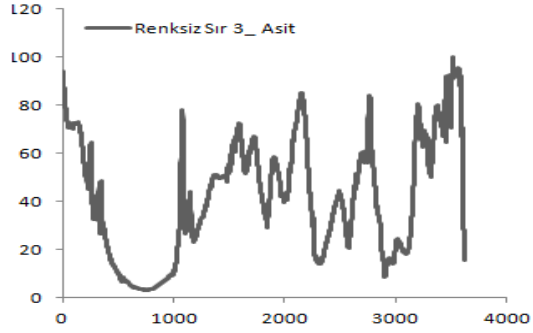
Renksiz Sır 2, Renksiz Sır 3, Renksiz Sır 5, Renksiz Sır 6, Renkli Sır 1 ve Renkli Sır 3 XRD kırınım diyagramları aşağıda sırası ile verilmiştir.





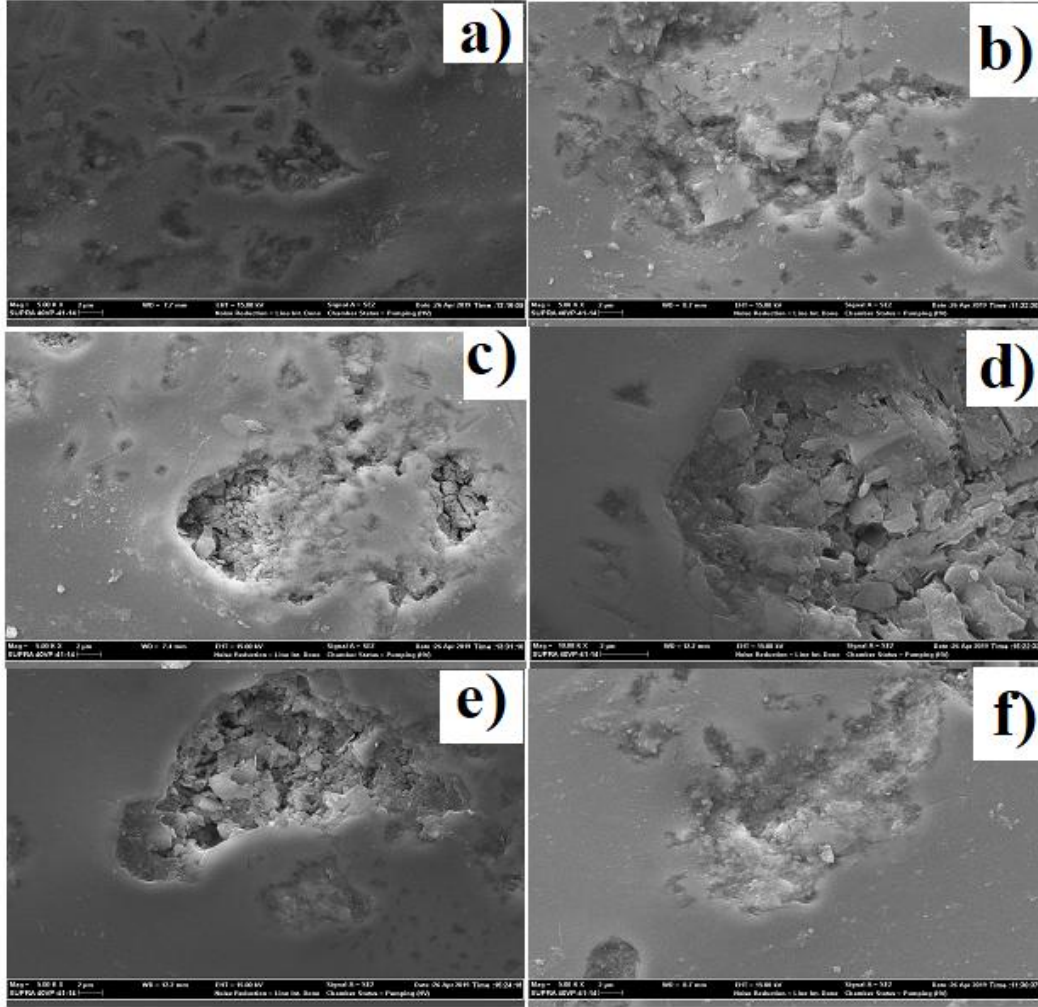
**EK-2:** Diğer örneklere ait FT-IR spektrumları

Renksiz Sır 3, Renksiz Sır 5, Renksiz Sır 6, Renkli Sır 1 FT-IR Spektrumları aşağıda sırası ile verilmiştir.



**EK-3:** Diğer örneklere ait SEM görüntüleri

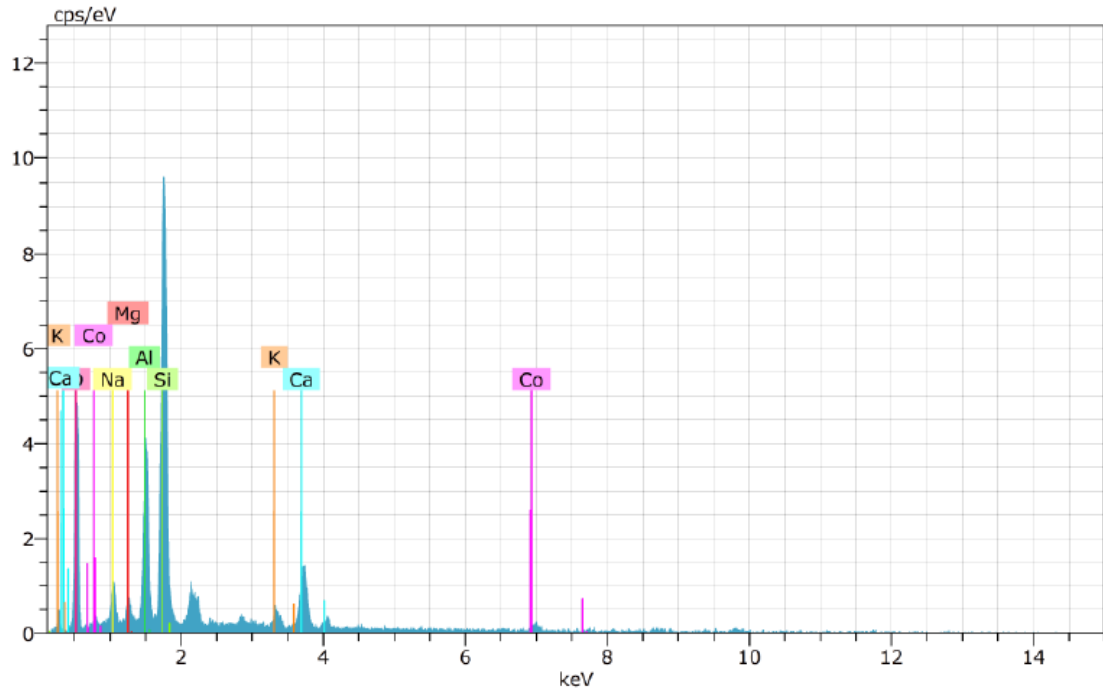
Renksiz Sır 1, Renksiz Sır 2, Renksiz Sır 5, Renksiz Sır 6, Renkli Sır 1 ve Renkli Sır 3 SEM görüntüleri aşağıda sırası ile 5,00 kx olarak verilmiştir.



a) Renksiz Sır 1 b) Renksiz Sır 2 c) Renksiz Sır 5 d) Renksiz Sır 6 e) Renkli Sır 1  
f) Renkli Sır 3

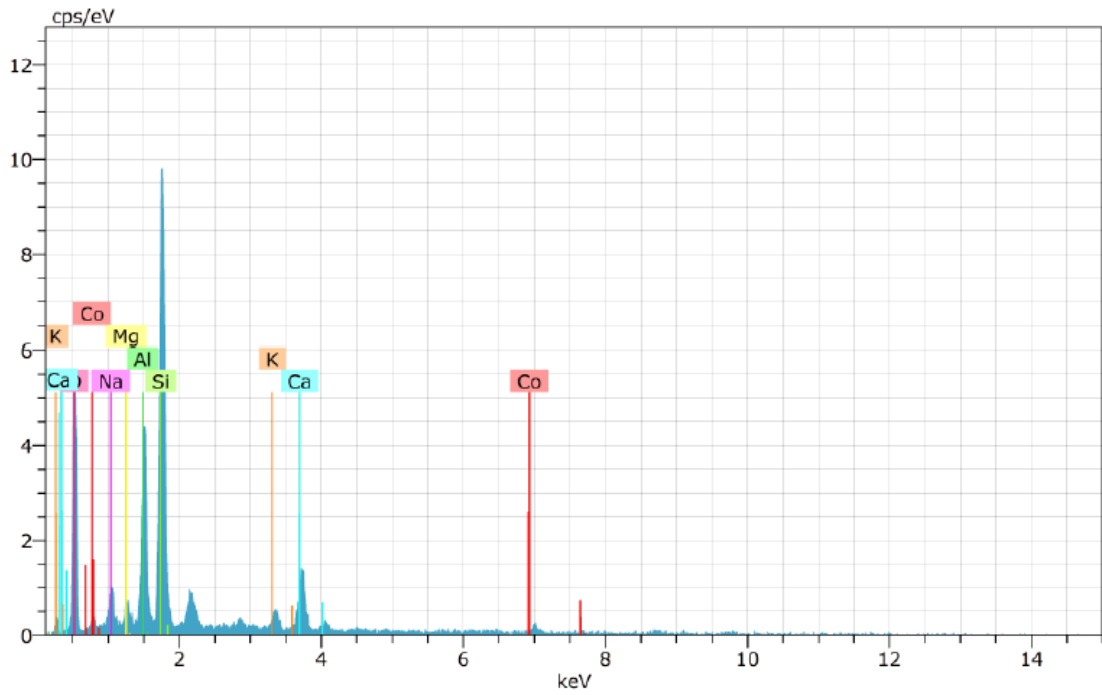
**EK-4:** Diğer örneklere ait EDX görüntüleri ve reçetelere ait sırların elemental içerikleri

"Renksiz Sır 4, Renksiz Sır 2, Renksiz Sır 5, Renksiz Sır 6, Renkli Sır 1 ve Renkli Sır 3" EDX görüntüleri ve sırların elemental içerikleri verilmiştir.

Renksiz Sır 4.

Spectrum: 3534

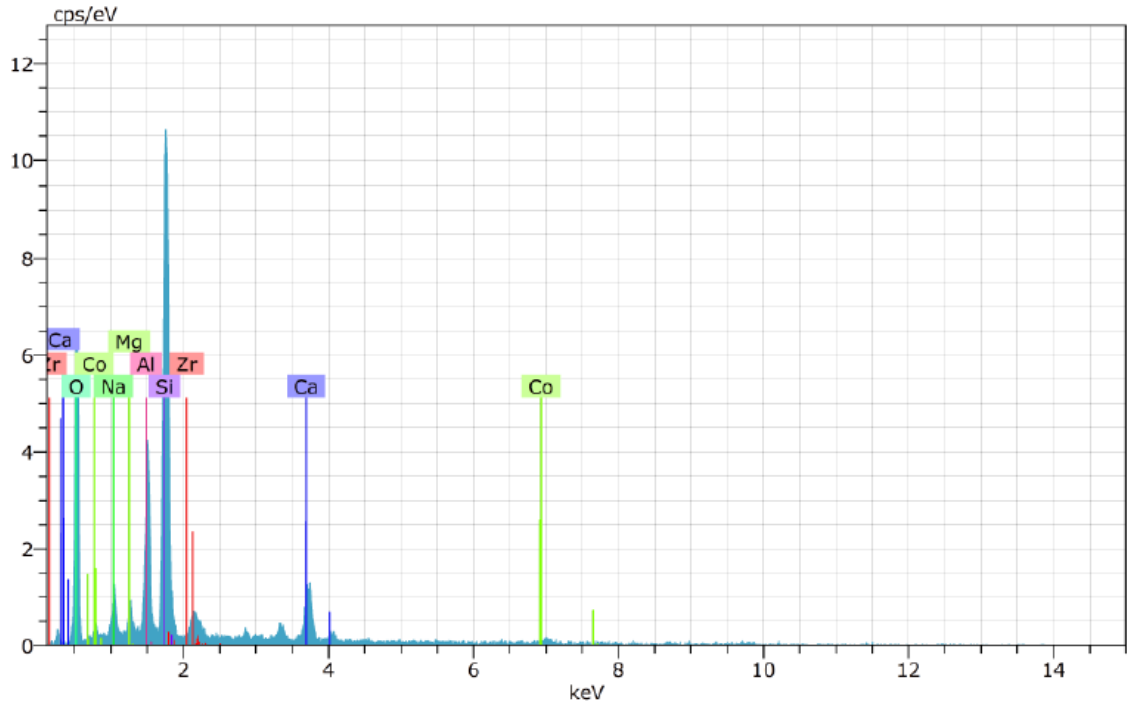
Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Compound	norm. Comp. C [wt.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	22.47	45.17	60.84		0.00	11.25
Silicon	13.50	27.13	20.81	SiO <sub>2</sub>	58.04	1.85
Aluminium	4.90	9.85	7.87	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.61	0.84
Calcium	4.44	8.92	4.80	CaO	12.48	0.61
Cobalt	1.75	3.52	1.29		3.52	0.52
Sodium	1.41	2.84	2.66	Na <sub>2</sub> O	3.83	0.43
Potassium	0.81	1.62	0.89	K <sub>2</sub> O	1.95	0.23
Magnesium	0.47	0.95	0.84	MgO	1.57	0.21
Total:	49.75	100.00	100.00			

Renksiz Sır 2.

Spectrum: 3535

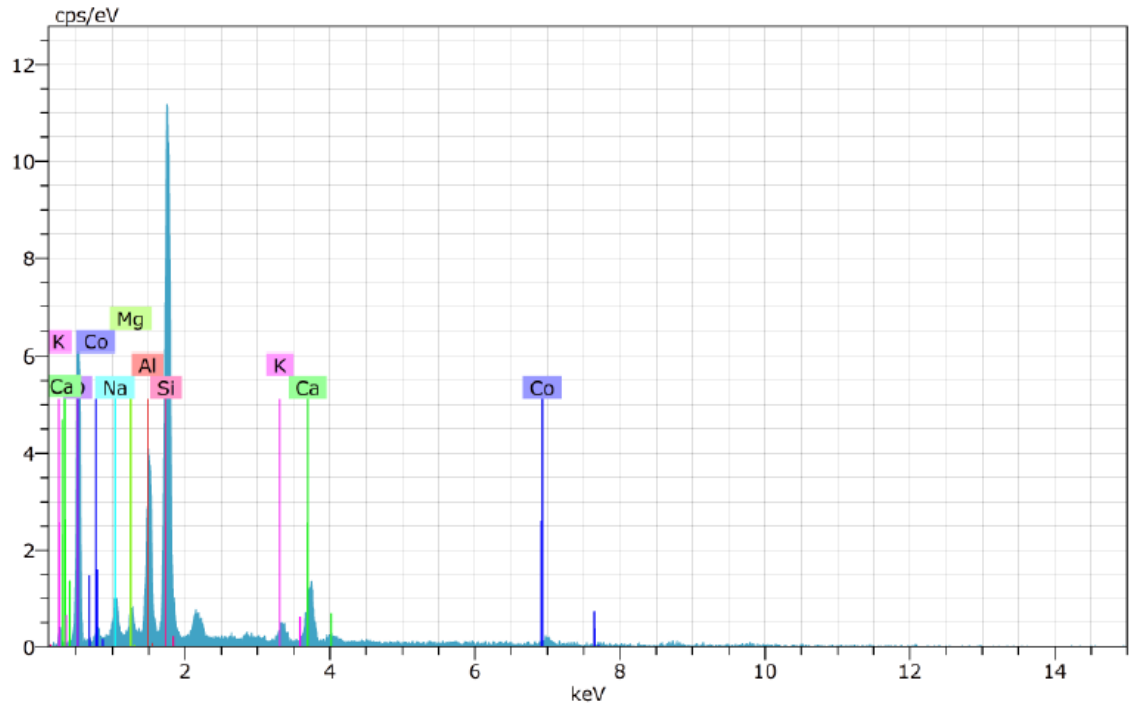
Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Compound	norm. Comp. C [wt.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	22.37	46.15	61.36		0.00	11.03
Silicon	13.40	27.65	20.94	SiO <sub>2</sub>	59.16	1.84
Aluminium	5.22	10.76	8.48	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.33	0.88
Calcium	3.90	8.06	4.28	CaO	11.27	0.56
Sodium	1.31	2.69	2.49	Na <sub>2</sub> O	3.63	0.41
Potassium	0.78	1.61	0.88	K <sub>2</sub> O	1.94	0.22
Magnesium	0.44	0.90	0.79	MgO	1.49	0.20
Cobalt	1.05	2.17	0.78		2.17	0.41

Total: 48.47 100.00 100.00

Renksiz Sır 5.

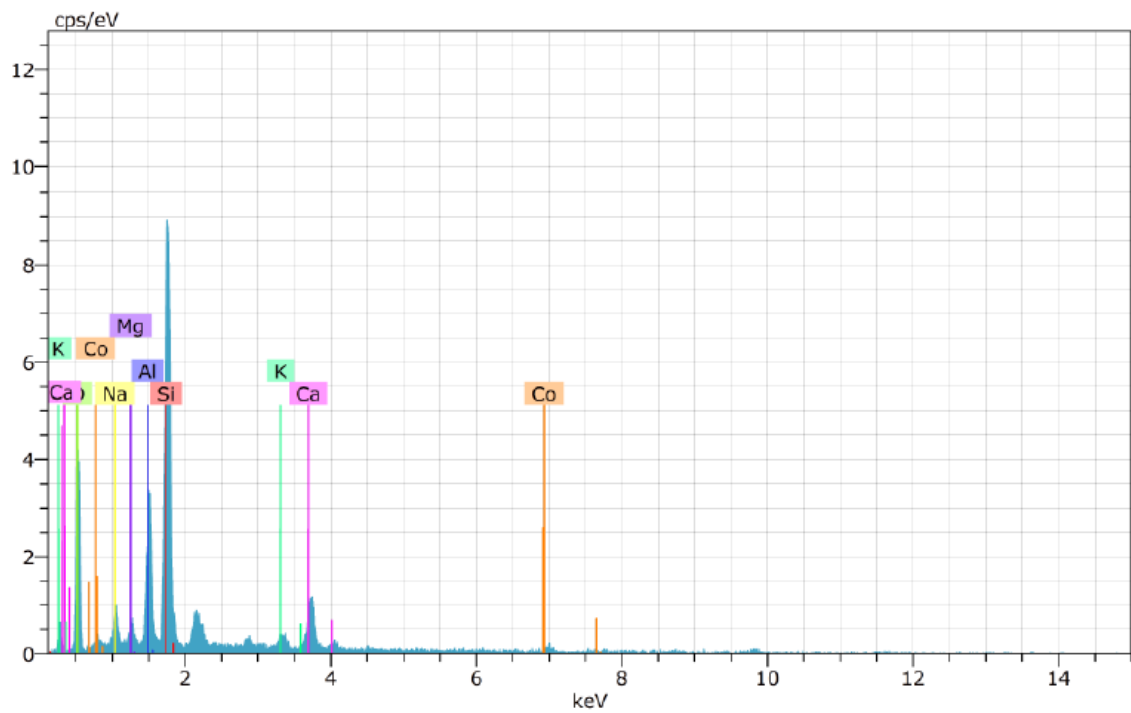
Spectrum: 3536

Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Compound	norm. Comp. C [wt.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	26.99	46.20	61.99		0.00	12.79
Silicon	16.66	28.53	21.80	SiO2	61.03	2.25
Aluminium	5.17	8.85	7.04	Al2O3	16.71	0.88
Zirconium	1.76	3.01	0.71	ZrO2	4.07	0.40
Sodium	1.72	2.95	2.75	Na2O	3.97	0.50
Cobalt	1.09	1.87	0.68		1.87	0.43
Calcium	4.30	7.36	3.94	CaO	10.30	0.61
Magnesium	0.72	1.23	1.09	MgO	2.04	0.26
Total:	58.41	100.00	100.00			

Renksiz Sır 6.

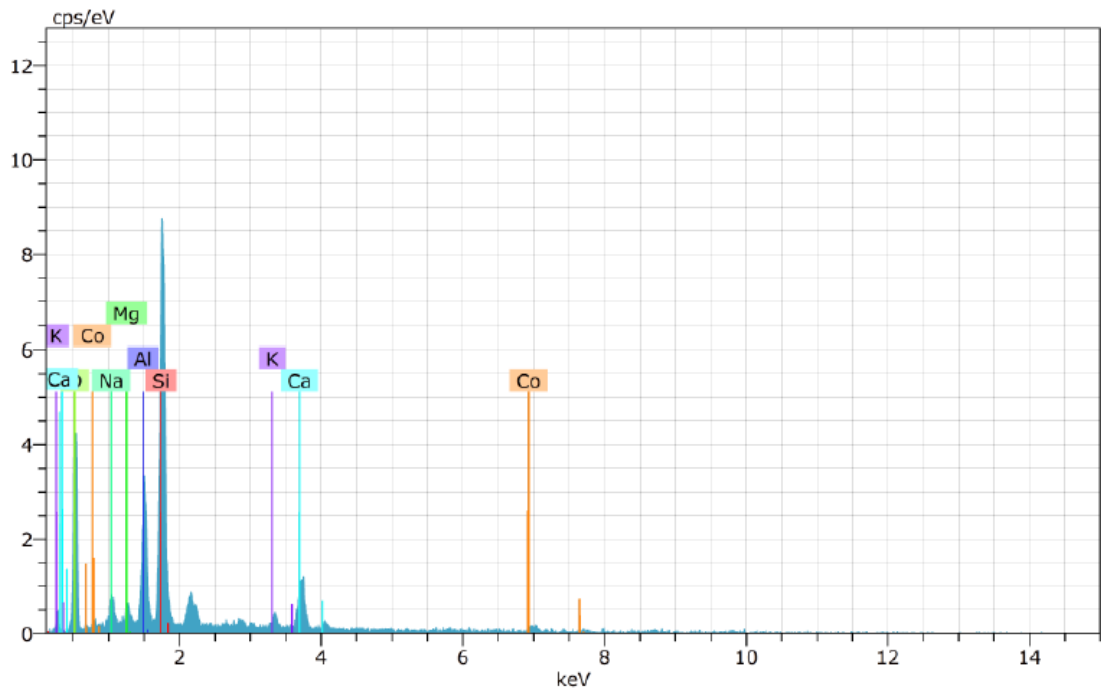
Spectrum: 3537

Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Compound	norm. Comp. C [wt.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	25.51	46.12	61.44		0.00	12.05
Silicon	16.07	29.05	22.05	SiO <sub>2</sub>	62.15	2.17
Aluminium	5.06	9.16	7.23	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.30	0.86
Calcium	4.02	7.26	3.86	CaO	10.16	0.57
Sodium	1.49	2.69	2.50	Na <sub>2</sub> O	3.63	0.45
Potassium	0.79	1.44	0.78	K <sub>2</sub> O	1.73	0.23
Cobalt	1.74	3.15	1.14		3.15	0.52
Magnesium	0.63	1.14	1.00	MgO	1.88	0.24
Total:	55.32	100.00	100.00			

Renkli Sır 1.

Spectrum: 3538

Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Compound	norm. Comp. C [wt.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	21.99	45.99	61.38		0.00	11.34
Silicon	13.75	28.76	21.86	SiO <sub>2</sub>	61.52	1.89
Aluminium	4.40	9.20	7.28	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.38	0.78
Calcium	3.80	7.94	4.23	CaO	11.11	0.56
Sodium	1.30	2.72	2.53	Na <sub>2</sub> O	3.67	0.42
Cobalt	1.33	2.78	1.01		2.78	0.47
Potassium	0.84	1.75	0.96	K <sub>2</sub> O	2.11	0.24
Magnesium	0.41	0.86	0.75	MgO	1.42	0.20
<b>Total:</b>	<b>47.81</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>			

Renkli Sır 3.

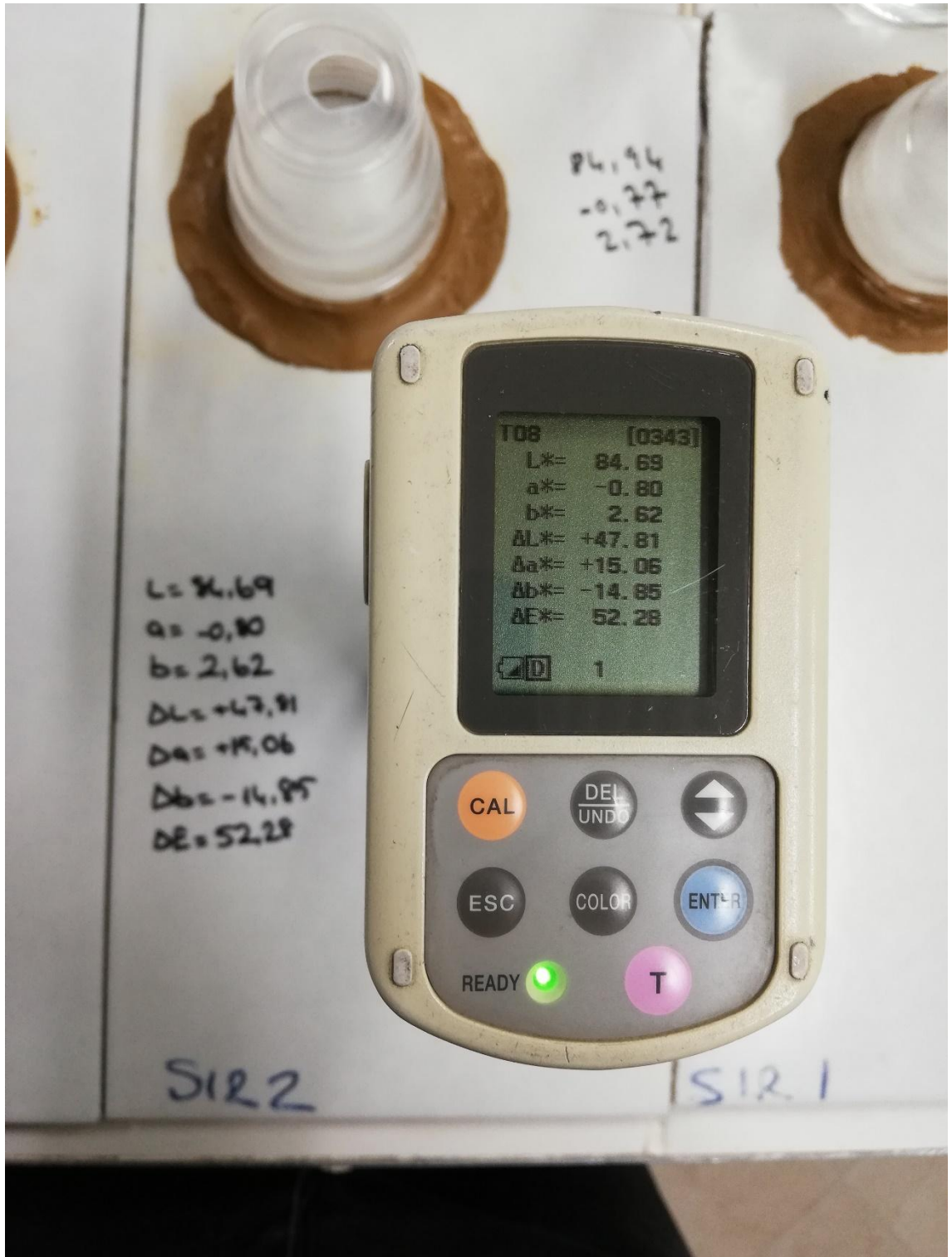
Spectrum: 3539

Element	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Compound	norm. Comp. C [wt.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
Oxygen	20.97	46.22	61.54		0.00	10.72
Silicon	13.09	28.86	21.89	SiO <sub>2</sub>	61.74	1.80
Aluminium	4.13	9.10	7.18	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.19	0.74
Calcium	3.90	8.59	4.57	CaO	12.03	0.57
Cobalt	1.12	2.46	0.89		2.46	0.43
Sodium	1.17	2.58	2.39	Na <sub>2</sub> O	3.48	0.39
Potassium	0.53	1.17	0.64	K <sub>2</sub> O	1.41	0.20
Magnesium	0.47	1.03	0.90	MgO	1.70	0.21
Total:	45.37	100.00	100.00			



**EK-7:**

Colormetre ile L,a,b Değerlerinin Tespiti



## ÖZ GEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Cengiz KARATAŞ  
Doğum Yeri ve Tarihi : Sakarya / 03.04.1992



### Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Yüksek Lisans  
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce, Almanca, İtalyanca  
Bilimsel Faaliyetleri : Lisans Bitirme Tez Çalışması (Yapay zeka destekli solar çöp konteynırı tasarımı), Yüksek Lisans Bitirme Tez Çalışması (Yer karosu üretiminde kullanılan mevcut sırm asit dayanımı özelliğini geliştirme çalışmaları)

### İş Deneyimi

Stajlar : TÜVASAŞ (2012), SANÇİM (2014)  
Çalıştığı Kurumlar : BİEN SERAMİK A.Ş.(2015-...)

### İletişim

Adres : İsmetpaşa Mah. Meydan Sokak Yörem Sitesi B Blok K:3 D:8  
Merkez/ BİLECİK  
E-Posta Adresi : cengizkaratas5411@gmail.com

### Akademik Çalışmaları

- .....
- .....
- .....

**Tarih:** 19/08/2019