

## Eczacıbaşı Duvar Karosu Uygun Sır ve Renklendirme Çalışmaları

A. Yamık, A. Uçar, İ. Nuhoğlu & M. Akbaş

Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya

**ÖZET:** Bu çalışmada, Eczacıbaşı Karo Seramik Fabrikası çalışma koşullarına uygun olarak bünye üzerine transparant sır geliştirilmesi ve bu sır renklendirme çalışmaları yapılmıştır.

Sır hatalarını önlemek, bünye ile uyumunu sağlamak için oluşturulan sır reçetelerinde Na - feldispat miktarı azaltılmış ve kuvars miktarı artırılmıştır. Böylece %22 Na-feldispat, %10 dolomit, %16 çinko oksit, %40 kuvars, %6 kil ve %6 manyezit içeriğiyle hazırlanan sır reçetesinde bünye ile uyum sağlanmış ve herhangi bir sır hatası da görülmemiştir.

Bünye üzerine standartlara uygun olarak geliştirilen sırnın viskozite ve tiksotropi değerleri %0.3 CMC ve %0.47 STPF kullanılarak 25 sn. olarak sağlanmış ve beş ana renkten oluşan boyalar ile renklendirilmiştir.

**ABSTRACT:** within this study, fitting transparent glaze is to taken form on the tile body and this glaze is colored was carried out in the working conditions in Eczacıbaşı Diamond Flagstone Ceramic Factory.

Amount of Na-feldspar has been reduced and amount of quartz has been increased on glaze recipes, which have been formed to prevent glaze error and provision to the body. Thus, any error has been found and adaptation has been provided on recipes that has been prepared with content of %20 Na-feldspar, %10 dolomite, %16 zinc - oxide, %40 quartz, %6 clay and %6 magnesite.

Viscosity and thixotropy of glaze has been provide as 25 second by use of 0.3% CMC and 0.47% STPF and it has been coloured by paint which has been formed from five main colour.

### 1. GİRİŞ

Seramik karolar iki tabakadan oluşurlar. İç tabaka tanelerin sinterleşmiş karışımından oluşan gözenekli tabakadır. Görülebilen dış tabaka yani yüzey tabakası, genellikle çeşitli inorganik maddelerin karışımından oluşur ve sır olarak adlandırılır. Sır çatlaksız, amorf, homojen ve ince camı tabakadır. Karo sır  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ ,  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  ve  $MgO-CaO-SiO_2$  üçlü denge diyagramlarına göre hazırlanır (Jose and Alarcon, 2003, Sainz, 1990, Parmalee, 1973). Alkaliler yüksek genleşme katsayısına sahip olmaları nedeniyle, sırlarda çatlama hatasına yol açmaya her zaman yatkındırlar. Bu durum  $Na_2O$ 'da daha fazladır.  $SiO_2$

ortaya çıkan çatlaktan gidermesine rağmen sınn erime derecesini yükseltir.  $ZnO$ ,  $MgO$  ve  $CaO$  sırlarda parlaklığı artırdıktan gibi, düşük genleşme katsayısı nedeni ile sır çatlağını da önlerler (Arcasoy, 1983).

Sırlı seramik karolann yüzey özellikleri pratikte sınn özellikleri ile eş değerde olduğu için seramik plakalan örten sırlann kullanım alanlarına göre standartlarda öngörülen; yüzey düzgünlüğü, asit ve bazlara dayanıklılık, çizilme sertliği, aşınma dayanımı, ısıl şoka dayanıklılık, otoklav dayanımı ve leke tutma testi gibi özelliklerin asgari limitlerin üstünde olması istenmektedir Yüzeyin kullanım

koşullarına dayanıklılığı uygun bileşimde sır reçetesi yapılarak ayarlanabilir. İstenen bu özelliklerin beraberinde getirdiği teknolojik, estetik ve ekonomik şartlarda dikkate alındığında, uygun bir sır üretiminin ne kadar karmaşık olduğu daha iyi anlaşılmaktadır (Kartal, 1998). Bu nedenle günümüzde rekabet unsuru da göz önüne alınarak firmalar ürettikleri sır reçetelerini gizli tutmaktadırlar.

Sırların genel kural olarak ısı genleşme katsayısı açısından bünye ile uyum halinde olması gerekir. Teorik olarak sır ile bünyenin uyum halinde olması için ısı genleşme katsayılarının eşit olması gerekmektedir. Fakat uygulamalar sınn genleşme katsayısının bünyeden yaklaşık % 5 daha küçük olması gerektiğini göstermektedir. Bu durum, gerilme altında davranış ve rutubet genleşmesi ile açıklanmaktadır. İnce camsı tabaka, kalın bünyeye karşı daha çok gerilmeye maruz kalmakta, ancak genleşme katsayısı daha düşük tutularak basınç gerilmesi altında bırakılmakta ve böylece sıra dayanıklılık kazandırmaktadır. Zira camların basınç gerilmesi, çekme gerilmesine göre yaklaşık 10 katı daha fazla değerdedir. İkinci ise bünyenin rutubet genleşmesi özelliğidir. Seramik bünye, içerisinde

mikro gözenekler ve Ca iyonları ihtiva etmekte, bunlar zamanla su absorbe ederek ve hidratlaşarak bünyeyi genişletmekte (rutubet genleşmesi), ve sır tabakasını çekme gerilimine maruz bırakarak kopma ve çatlamalara neden olmaktadır. Ancak, sınn genleşme katsayısı düşük tutularak bünyede daha sonra oluşacak genleşmeleri karşılamak mümkündür (Göktaş, 1998).

Bu çalışmanın amacı, Eczacıbaşı Karo Seramik (EKS) Fabrikasında üretilen duvar karosuna uygun olarak değişik sır ve renk alternatiflerinin araştırılmasıdır.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, kimyasal bileşimi Çizelge 1'de görülen hammaddeler ile oluşturulmuş, Çizelge 2'de verilen bünye bileşimindeki duvar karosu üzerinde (Akbaş, 2002), Eczacıbaşı Karo Seramik Fabrikasından alınan hammaddelerle hazırlanan uygun sır denemeleri yapılmış, daha sonrada bu sınn renklendirme çalışmalanna geçilmiştir.

Çizelge 1. Bünye reçetelerinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri (EKS)

Ham madde	Söğüt Kumlu Kili (%)	Söğüt Plastik Kili (%)	İstanbul Kumlu Kili (%)	İstanbul Plastik Kili (%)	Kalsit	Sarmaşık Silisi (%)
SiO <sub>2</sub>	72.35	53.8	62.87	57.49	—	86.24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.05	30.2	21.98	26.34	—	8.60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.17	1.5	2.27	2.30	0.04	0.36
TiO <sub>2</sub>	0.68	0.89	1.33	1.26	—	0.07
CaO	0.44	0.47	0.56	0.52	54.96	0.37
MgO	0.17	0.65	0.50	0.53	0.40	0.48
Na <sub>2</sub> O	0.31	0.42	0.1	0.38	—	0.59
K <sub>2</sub> O	0.44	0.85	1.72	2.79	—	2.24
CaCO <sub>3</sub>	—	—	—	—	99.20	—
A.Z"	6.39	10.95	7.01	8.06	43.29	0.85

Çizelge 2. Duvar karosu bileşimi

Ham maddeler	Bileşim (%)
Plastik Killer	Söğüt Plastik Kili 11 İstanbul Plastik Kili 14
Kumlu Killer	Söğüt Kumlu Kili 45 İstanbul Kumlu Kili 12
CaCO <sub>3</sub>	11
SiO <sub>2</sub>	7
Toplam	100

### 2.1. Duvar Karosu Sır Çalışmaları

Sır reçetesi oluşturulurken Eczacıbaşı Karo Seramik Fabrikasında kullanılan sır hammaddeleri, seramik karolar ve işletme şartları göz önünde tutulmuş ve hazırlanan sır reçeteleri ile aşağıdaki sır denemeleri yapılmıştır.

1. Otoklav deneyi: Numunelerin üzerine malahit yeşili sürülerek otoklav cihazında 5 atm. de 1 saat bekletilmiştir. Soğutulduktan sonra yine üzerine malahit yeşili sürülerek çatlak olup olmadığına bakılmıştır.

2. Harkort deneyi: Etüvde 185 °C'ye kadar ısıtılan numuneler 20 °C sıcaklıkta tutulan suya daldırılmış ve bu sıcaklık elde edildiğinde numune çıkarılarak malahit yeşili sürülmüş ve çatlak olup olmadığına bakılmıştır.

3. Asit - Alkaliye dayanım deneyi: Asit testi için %3'lük HCl ve alkali testi için ise 30 gr/l'lik KOH kullanılmıştır. Uygun şekilde hazırlanan numune yüzeyine 4 gün süreyle uygulanan çözeltiler ve numune yüzeyi temizlenerek test alanı ile çevresi arasında belirgin bir renk farkının meydana gelip gelmediğine bakılmıştır.

4. Lekelenmeye karşı dayanım deneyi: Numunenin üzerine 3 - 4 damla metilen mavisi ve potasyum permanganat farklı yerlere damlatılarak 24 saat sonunda oluşan lekenin nemli bezle silinip çıkıp çıkmadığına bakılmıştır.

5. Viskozite ve tiksotropi deneyi: Hazırlanan sırnın bir zaman birimi içinde belli bir aralıktan akıtılarak akışkanlığı ölçülmüştür. Aynı numuneye, yarım saat sonra aynı işlem uygulanmıştır, fici akışkanlık arasında ki farkın yüzdesi tiksotropi oranı olarak alınmıştır. Sırın akışkanlığının sağlanması ve bekleme süresince kararlı olabilmesi için CMC (Karboksi metil selüloz) ve STPF (Sodyum tri polifosfat) ilavesi yapılmıştır.

Karo bünyesinin genleşme katsayısı değeri  $70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  dir (Akbaş, 2002). Hazırlanan sırların genleşme katsayıları ise hesap yoluyla bulunmuştur. Sır reçetesine göre toplam 300 g. kuru madde alınarak, 500 ml kapasiteli jet değirmenlerde 45 mikronun altına öğütülmüştür.

## 2.2. Sır Renklendirme Çalışmaları

Hazırlanan sır, içeriği Çizelge 3'de verilen Eczacıbaşı Karo Seramik Fabrikasında kullanılan hazır boyalar ile tek tek karıştırılarak renklendirilmiştir. Renk parametreleri ise Minolta CM 3600 d marka spektrofotometre cihazı ile ölçülmüştür.

Çizelge 3. Kullanılan boyaların kimyasal bileşimleri

Boya	İçinde Bulunan Elementler
PG 135	Zr, Si, V, Pr
CT 1301	Zr, Si, Pr
PG 5401	Cr, Fe, Co, Mn, Ni
PG 12	Co, Si
PG 5105	Zr, Si, V

## 3. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

### 3.1. Duvar Karosu Sır Çalışmaları

Hazırlanan sırlara ait reçeteler Çizelge 4'de verilmiştir.

Çizelge 4. Sır reçeteleri

HAMMADELER REÇETE NO	MİKTAR (%)					
	Na- Fildispat	Dolomit	Çinko Oksit	Kuvars	Kil	Manyezit
1	42	10	16	20	6	6
2	32	10	16	30	6	6
3	22	10	16	40	6	6

Çizelge 5'de Seger formülü görülen 1 nolu şeffaf sırın genleşme katsayısının bünyenin genleşme katsayısından yaklaşık 5°C düşük olması nedeniyle bünye ile sır arasında uyum sağlanamamıştır. Arcasoy'a göre bünye üzerinde

sırın çatlaksız olarak kalabilmesi için sırın genleşme katsayısının bünyeninkinden yaklaşık 10-15°C daha az olması istenir. Bu sırın Otoklav ve Harkort testi sonuçları (-) çıkmıştır (çizelge 6).

Çizelge 5. Sır reçetelerini seger formülleri ve genleşme katsayıları

Reçete No	Seger Formülü	Genleşme Katsayısı/°C	Erime Sıcaklığı (°C)
1	0,16Na <sub>2</sub> O 0,12 CaO 0,28 MgO 0,44 ZnO	0,2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,06 SiO <sub>2</sub>	65,41x10 <sup>-7</sup> 1200
2	0,14 Na <sub>2</sub> O 0,11 CaO 0,28 MgO 0,45 ZnO	0,19Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,16 SiO <sub>2</sub>	60,61 x 10 <sup>-7</sup> 1250
3	0,1 Na <sub>2</sub> O 0,11 CaO 0,3 MgO 0,47 ZnO	0,16Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,30 SiO <sub>2</sub>	54x10 <sup>-7</sup> 1280

Bunun nedeni Na-feldispat oranının yüksek kuvars oranının ise düşük olması ile açıklanabilir. İşletmenin fırın pişirim şartları değiştirilemediğinden sır reçetesi değiştirilerek yeni bir reçete geliştirilmiştir (çizelge 4, 2 nolu reçete).

Çizelge 4'de verilen 2 nolu reçeteye göre hazırlanan sınn Seger formülü çizelge 5'de görülmektedir. Sınn genleşme katsayısı ile bünyenin genleşme katsayısı arasındaki fark yine düşük olduğundan Otoklav testi olumsuz, Harkort Testi sonuçlarında ise çatlak görülmemiştir. Sınn Genleşme katsayısını biraz daha düşürmek amacıyla Na-feldispat oranı düşürülüp kuvars oranı artırılarak yeni bir reçete daha düzenlenmiştir (Çizelge 4, 3 nolu reçete).

Çizelge 4'de görüldüğü gibi hazırlanan 3 nolu sınn genleşme katsayısı ile bünyenin genleşme katsayısı arasındaki fark 15°C olduğu için (çizelge 5) bu sır ile yapılan otoklav ve harkort testi sonucu olumlu çıkmıştır (çizelge 6). Asit - Alkali dayanım testi ve Lekelenme testi sonuçlarında lekelenme kalmamıştır. Elde edilen bu sınn 45 mikronluk elek bakiye değeri %0.5 ve litre ağırlığı ise 1790 gr/lt dir.

Çizelge 6. Hazırlanan sırların Otoklav-Harkort deney sonuçları

Reçete No	1	2	3
Otoklav	-	-	+
Harkort	-	+	+

Şekillendirilen numuneler kurutulduktan sonra 1200-1280 °C arasında yaklaşık olarak 37 dakika pişirilmiştir. Çizelge 3'den görüldüğü gibi SiO<sub>2</sub> oranının artışına paralel olarak sınn erime sıcaklığında artış gözlenmektedir (çizelge 5).

İlave edilen CMC ve STPF miktarlarının 3 nolu sınn akışkanlığına etkileri Çizelge 7'de görülmektedir. Çizelgede görüldüğü gibi ilk dört denemeye kadar CMC azaltılıp STPF miktarı artırıldığında viskozite ve tiksotropi değerleri yüksek seviyelerde kalmıştır. CMC miktarının %0.2'de tutulup STPF miktarının artırılmasıyla viskozite ve tiksotropi değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Ancak, viskozite ve tiksotropi değerleri istenilen sınırlarda olmadığından CMC miktar %0.3 de tutulup STPF miktar artırılmış, viskozite ve tiksotropi değeri 25 saniyeye düşürülmüştür.

Çizelge 7. 3 nolu sır reçetesinin %CMC ve %STPF miktarlarına göre viskozite ve tiksotropi değişimi

Deney No	Kullanılan Maddeler		Deney Sonuçları	
	CMC (%)	STPF (%)	Viskozite (Saniye)	Tiksotropi (Saniye)
1	0.3		—	—
2	0.2	0.1	60	—
3	0.1	0.2	60	—
4	0.0	0.3	60	—
5	0.2	0.25	55	110
6	0.2	0.35	45	75
7	0.2	0.4	43	68
8	0.3	0.4	30	50
9	0.3	0.45	25	27
10	0.3	0.47	25	25

### 3.2. Elde Edilen Sırın Renklendirme Çalışmaları

Sır reçetesine, % 3 oranında boya ilave edilmiş ve PG135 yeşil rengi, CT1301 sarı rengi, PG5401 siyah rengi, PG12 mor rengi ve PG5105 mavi rengi vermiştir.

Boyama işlemleri tamamlanan karoların aletsel olarak ölçülen renk parametreleri Çizelge 8'de verilmiştir.

Çizelge 8. Boyanan karoların renk parametreleri

	standart			Deneme			*dE
	Renk Parametreleri			Renk Parametreleri			
	"L	a	"b	'L	a	*b	dE
PG135	64.48	-16.45	-1.64	63.95	-17.05	-1.57	0.81
CT 1301	78.63	-6.34	68.35	78.57	-6.55	69.90	1.56
PG 5401	9.08	1.63	-0.08	9.74	1.13	-0.71	1.04
PG12	11.57	24.51	-36.81	12.18	22.62	-34.90	2.75
PG 5105	60.67	-12.73	-14.84	58.53	-12.91	-19.17	4.83

L : Beyazlık, a : +a kırmızı, -a yeşil, b : +b sarı, -b mavi, dE : Standarttan sapma

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, işletmenin çalışma şartları göz önünde bulundurularak, Na-feldspat oranının düşürülüp kuvars oranının artırılması ile hazırlanan şeffaf sır reçeteleri karo yüzeylerine uygulanmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Hazırlanan sırın viskozite ve tiksotropi ayarları için bünyeye CMC ve STPF ilavesi yapılmıştır. 25 saniyelik bir akış için %3 oranında CMC ve %0.47 oranında STPF ilavesinin yeterli olduğu görülmüştür.

Viskozite ve tiksotropi ayarları yapılan sır reçetesi bünyeye uygulanmış ve otoklav ve harkort testleri sonucunda çatlak ortaya çıkmamıştır. Böylece bünye ile uyum sağlandığı görülmüştür. Ayrıca asit-alkali dayanım ve lekelenme testi sonucunda da

sır yüzeyinde herhangi bir fiziksel farklılık görülmemiştir.

Elde edilen sır, sır-renk uyumunun gözlenmesi amacı ile Eczacıbaşı Karo Seramik Fabrikasında kullanılan hazır boyalar reçeteye %3 oranında ilave edilerek renklendirilmiştir. Renklendirilen sırların renk parametreleri incelendiğinde standarda yakın sonuçların elde edildiği görülmüştür.

Sır reçetesinin gelişimi ile ilgili daha ayrıntılı çalışmalar yapılabilir.

Yeni hammadde ilaveleri ile yeni reçeteler oluşturularak araştırmaya devam edilebilir.

#### KAYNAKLAR

- Akbaş, M., 2002, *Eczacıbaşı Duvar Karosu Bünyesinin İyileştirilmesi ve Uygun Sır Çalışmaları*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Arcasoy, A., 1983, *Seramik teknolojisi*, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi, Yayın no: 2.
- Göktaş, A., 1998, *Camların Oluşumu ve Sırların Seramik Sektöründe Davranış ve Özellikleri*, Seramik Sırlan ve Boyalan Semineri Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği yayınları, No: 18
- Jose, F. and Alarcon, J., 2003, *Effect of additives on the crystallization of cordierite-based glass ceramics as glazes for floor tiles*, Journal of the European Ceramic Society, Volume23, Issue6, May, p817-826.
- Kartal, A., 1998, *Sır ve Sırlama Tekniği*, Çizgi Matbaacılık, Banaz
- Parmalee, C.W., 1973, *Ceramic Glazes*, Cahners Books, Boston.
- Sainz, I. G., 1990, *Physical - Chemical characteristics of ceramic glazes and their influence on quality of floor and wall tiles*, Tile BrickInt,6,p21.