

## **$R_2O-RO-(ZrO_2)-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ CAM-SERAMİK SİSTEMLERİNDEN HIZLI PIŞIRIM DUVAR KAROSU OPAK SIRI OLARAK FAYDALANILMASI**

Keriman Pekkan<sup>1,2</sup>, Bekir Karasu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 26480 Eskişehir

<sup>2</sup>Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik Sanayi A. Ş., 17430 Çan, Çanakkale

### **ÖZET**

Hızlı pişirim duvar karosu beyaz opak sırları, kullanılan firitlerin zirkonya ( $ZrO_2$ ) içerikleri sayesinde opaklaştırılmaktadır. Yer ve duvar karosu sırlarına servis koşullarında sergilemeleri beklenen özelliklerin kazandırılmasında önemli rol oynayan zirkonun ( $ZrSiO_4$ ) gerek yüksek maliyeti, gerekse rezervlerinin hızla tükeniyor olması yüzünden günümüzde yavaş yavaş kullanım miktarları azaltılmakta, hatta alternatif sır sistemleriyle kendisinden tamamen uzaklaşma yolları aranmaktadır. Hızlı pişirim duvar karosu opak sırnın üretim maliyetini azaltmak amacıyla,  $R_2O-RO-(ZrO_2)-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  cam-seramik sistemlerinde zirkonu önemli derecede düşürülmüş veya tamamen giderilmiş yeni firit reçeteleri geliştirilmiştir. Sırlı yüzeylerin renk ve parlaklık analizleri spektrofotometre ve parlaklık ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Opaklık sağlamada zirkona alternatif olarak geliştirilen kristal fazlar X-ışını kırınım analizi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçınımlı X-ışınları analizi (EDX) ile karakterize edilmiştir. Söz konusu yeni cam-seramik sistemlerinden elde edilen sırlar zirkon içerikli geleneksel sırlarla aynı yüzey özelliklerini sergilemiş ve duvar karosu opak sırnın üretim maliyetini azaltmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Duvar Karosu, Zirkon, Giderim, Firit, Cam-Seramik, Opak Sır, Karakterizasyon.

### ***RESEARCH ON THE USAGE OF $R_2O-RO-(ZrO_2)-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ GLASS-CERAMIC SYSTEMS IN THE SINGLE FAST-FIRED WALL TILE OPAQUE GLAZES***

### **ABSTRACT**

Frits used in the single fast-fired wall tile white opaque glazes consist of  $ZrO_2$  leading to opacification. Zircon plays an important role on the achievement of significant properties expected from both wall and floor tile glazes under service conditions. Nowadays, because of high zircon prices and the rapid consumption of its sources, the amount of zircon in the starting batches is lowered step by step and moreover, researchers investigate alternative glaze systems to eliminate zircon completely. In the present study, new frit recipes with considerably lower or without zircon content were developed in the  $R_2O-RO-(ZrO_2)-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  glass-ceramic systems to decrease the cost in the single fast-fired wall tile opaque glaze production. Colour and gloss analyses were conducted with a spectrophotometer and a gloss meter, respectively. Crystal phases developed during single fast-firing were determined with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) techniques. Using the suitable glass-ceramic systems decreases the glaze production cost with the achievement of similar surface characteristics gained as a result of zircon usage.

**Keywords:** Wall Tile, Zircon, Elimination, Frit, Glass-Ceramic, Opaque Glaze, Characterization.

## 1. GİRİŞ

Sır hazırlama aşamasında, uygun çeşitli hammaddeler su ile karıştırılarak değirmenlerde öğütülür. Eğer, bu hammaddelerden suda çözünenler var ise camsı forma sokularak çözünmez hale getirilmek zorundadırlar. Sürece firitleştirme denir<sup>1</sup>. Duvar karosu sırlarının firitlerinde maliyeti arttıran ana hammadde, opaklığı sağlamada kullanılan zirkondur. Zirkon, kırınım indisinin (1,92-1-96) yüksek olması sayesinde opaklık şiddetini artırarak sırn daha beyaz görünmesini sağlamaktadır<sup>2-4</sup>. Zirkonun firit üretim maliyetini yükseltmesi ve dünya çapında zirkon kaynaklarının hızla tükenmesi, düşük zirkon içerikli veya zirkonsuz firit reçetelerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır<sup>4</sup>. Zirkonlu sırlara alternatif olabilecek sırlar, çeşitli cam-seramik sistemleri ile üretilebilir<sup>5-9</sup>. Firit ağırlıklı bir sır hazırlandığında, ısıtma ya da soğutma çevrimi boyunca yeniden kristallenme ile kristaller oluşursa veya sıvı faz ayrışması sonucu farklı bileşime sahip başka fazlar açığa çıkarsa opaklık meydana gelir. Her iki koşulda da temel camsı fazdan farklı kırınım indisine sahip kristalin veya camsı fazlar ortaya çıkarak opaklık sağlarlar<sup>10-11</sup>. Cam-seramiklerde, başlangıç saydamlığının kaybolarak malzemenin opak hal alması kristal yapıya geçişin bir göstergesidir<sup>12-14</sup>. Hızlı pişirim rejiminde ana sır bileşeni olarak kullanılan kristallendirilebilir firitler, ilave edildikleri sistemin hem mekanik özelliklerini hem de opaklığını arttırmakta dolayısıyla da, beyazlık değerini yükseltmektedir<sup>12,15-16</sup>. Düşük maliyetli bir opak sır üretiminde, belli başlı cam seramik sistemlerinin son dönemde zirkonlu geleneksel sırlara alternatif olduğu görülmüştür<sup>17-23</sup>. Bu çalışmada, daha düşük maliyetli bir duvar karosu opak sırnın üretilmesi amacıyla, R<sub>2</sub>O-RO-(ZrO<sub>2</sub>)-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> cam-seramik sistemlerinde yeni firit reçeteleri geliştirilmiş ve endüstriyel boyutta uygulanmıştır.

## 2. DENEYSSEL ÇALIŞMALAR

İlk olarak, R<sub>2</sub>O-RO-(ZrO<sub>2</sub>)-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> cam-seramik sistemlerinde uygun yeni reçetelerin Seger hesaplamaları yapılmıştır. İlgili reçeteler 200 gr'lık yığınlar halinde tartılıp homojen bir şekilde karıştırılarak 200 gr kapasiteli, yüksek alüminalı seramik potalara yerleştirilip Protherm marka cam ergitme fırınında 1450 °C'de ergitilmiştir. İkinci aşamada, elde edilen eriyik soğuk suda şoklanarak firit haline getirilmiştir. % 95 firit, % 5 kaolen, % 50 su, % 0,15 karboksimetilselüloz (CMC) ve %0,25 sodyum tripoli fosfat (STPP) oranlarına göre hazırlanan sır karışımları alümina bilyeler içeren hızlı porselen sır değirmenlerinde 50 dk yaş öğütmeye tabi tutulmuştur. Elde edilen çamurlar, Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında ve Kaleseramik A.Ş., Duvar Karosu Ar-Ge laboratuvarında standart, astarlı ham duvar karosu bünyeleri üzerine ragle ve pistole yardımıyla uygulanmıştır. Pişirimler hem laboratuvar tipi hızlı pişirim fırınında hem de Kale Seramik A.Ş.'deki işletme fırınında duvar karosu opak rejimine göre gerçekleştirilmiştir. Sırların L\*, a\* ve b\* değerleri Minolta CR-300 model renk ölçüm cihazı, parlaklık değerleri Minolta Multi-Gloss 268 model parlaklık ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Tek hızlı pişirim çevrimi sonrası sırda oluşan kristal fazların tespiti için Rigaku Rint 2000 Series model difraktometre ile XRD analizleri ve EDX bağlantılı Zeiss EVO 50 ile SEM analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda zirkonu önemli oranda azaltılan firit reçetesi endüstriyel ortamda üretilmiştir. Bu firitten hazırlanan ve işletmede pişirilen sırların TS EN ISO 10545'e göre standart testleri yapılmıştır. Ayrıca, laboratuvar koşullarında zirkonu tamamen giderilmiş sırlarda üretilmiş olup şuan itibariyle endüstriyel deneme aşamasındadır.

## 3. BULGULAR

R<sub>2</sub>O-RO-(ZrO<sub>2</sub>)-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> cam-seramik sisteminde geliştirilen bazı firitlerin Seger formülasyon aralığı Çizelge 1'de listelenmiştir. Zirkon miktarının azaltılması çalışmalarında R<sub>2</sub>O-RO-(ZrO<sub>2</sub>)-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> cam-seramik sisteminde standart sırla aynı yüzey özelliklerine sahip ve zirkonu azaltılmış yada tamamen giderilmiş reçeteler geliştirilmiştir. Pişirimler Kale Seramik A.Ş.'deki işletme fırınlarında tek hızlı pişirim duvar karosu opak rejimine göre yapılmıştır. Çıkan sonuçlara göre reçeteler yeniden düzenlenmiş ve endüstriyel boyut için hedeflenen, zirkon miktarı %25 azaltılmış 2841-7 firiti laboratuvar ve işletme koşullarında üretilmiştir. Zirkonu düşürülmüş yeni reçetelerin geliştirilmesi çalışmalarında elde edilen sırların L\*, a\*, b\* renk ve 60°deki parlaklık değerlerinin standart sırnınki ile karşılaştırılması Çizelge 2'de sunulmuştur.

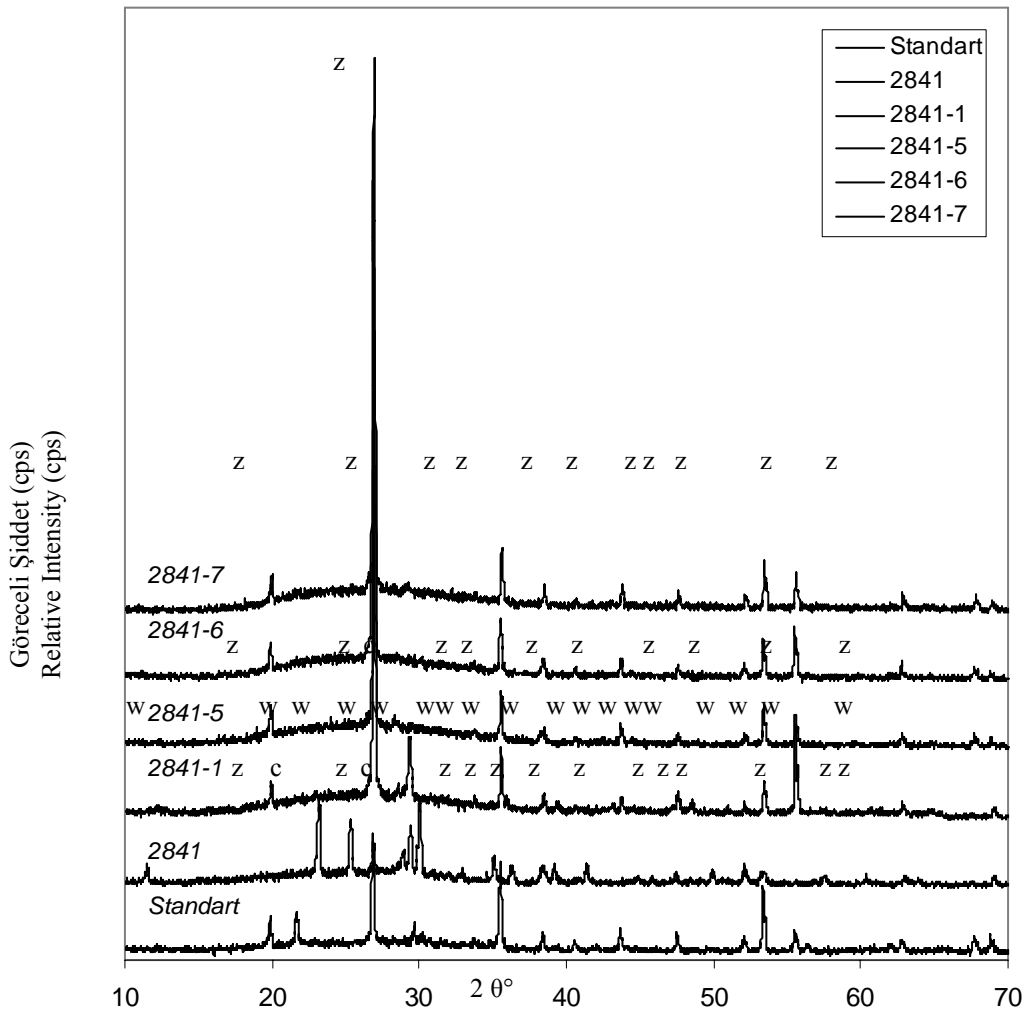
**Çizelge 1.** R<sub>2</sub>O-RO-(ZrO<sub>2</sub>)-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sisteminde çalışılan zirkonu azaltılmış fritlerin Seger formülasyonları

0,06-0,11 K <sub>2</sub> O	1,58-1,98 SiO <sub>2</sub>
0,08-0,46 MgO	0,06-0,11 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,50-0,80 CaO	0,00-0,37 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,06-0,16 ZnO	0,00-0,39 ZrO <sub>2</sub>

**Çizelge 2.** Zirkonu azaltılmış sırların L\*, a\*, b\* renk ve 60°deki parlaklık değerleri

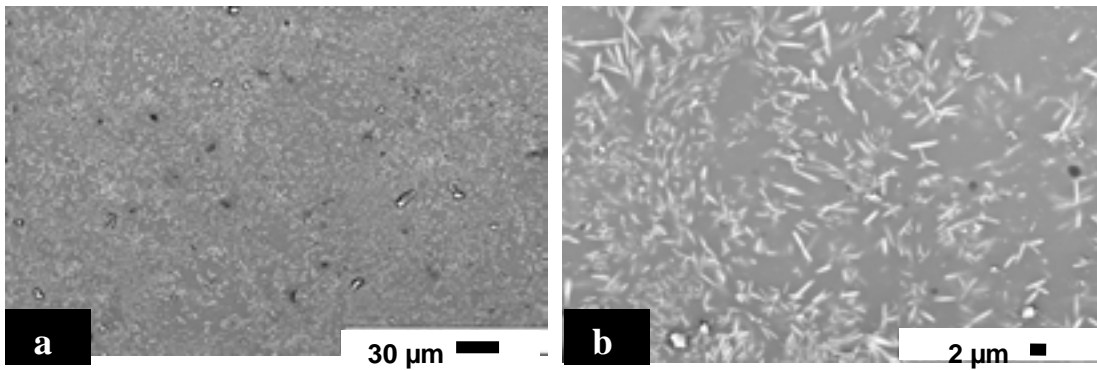
Sır Glaze	L*	a*	b*	Parlaklık (60 °) Gloss (60 °)
Standart	92,67	-0,12	2,06	95
2841	89,46	-0,29	3,70	65,3
2841-1	89,16	+0,17	3,23	90,7
2841-4	87,70	+0,30	+3,84	-
2841-5	89,48	+0,01	+3,01	80,2
2841-6	89,14	+0,18	3,22	90,7
2841-7	92,10	-0,31	2,08	95

2841-4 sırnın parlaklığı yüzeyde oluşan hatalar nedeniyle ölçülememiştir. Sır bileşiminde SiO<sub>2</sub> içeriği çok fazla artırıldığında yumuşama noktası ve ergime sıcaklığı da yükseleceğinden tasarlanan cam bileşimi arzu edilen özellikleri sağlayamamaktadır<sup>24-25</sup>. Bu araştırmada sır yüzeylerindeki hatalar bileşimsel uyarlamalar ile giderilmiştir. 2841-7 sırında SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı optimize edilmiştir. Zirkon miktarı standart sırdan %25, çinko oksit miktarı da %24 daha azdır. Zirkonya içeren sırnın opaklaştırma derecesi; ince kristalli opaklaştırıcı fazın dağılımına ve birbirine benzerliğine bağlıdır. Tane boyutu azaldıkça, matris içindeki ince kristallerden ışığın yansınmasıyla oluşan ışık saçılması daha fark edilir bir hale gelir ve sırnın opaklığı da artar<sup>24</sup>. Laboratuvar ortamında üretilen fritlerden hazırlanan sırların, işletme fırınlarında opak sır rejimine göre pişirildikten sonra yüzeylerinden alınan X-ışını analizi sonucu belirlenen kristal fazları Şekil 1'de gösterilmiştir. Buna göre, standart sır ile 2841-1 sırında oluşan kristal fazlar zirkon ve kalsiyum alüminyum silikat, 2841 sırında yalnızca vollastonit, 2841-5, 2841-6, 2841-7 sırlarında ise yalnızca zirkondur. Renk ve parlaklık değerleri açısından zirkonu %25 azaltılmış 2841-7 sırnı standartla aynı özelliktedir. Geliştirilen bu yeni sırnın bir diğer önemli özelliği; zirkon miktarının düşürülmesinin yanı sıra çinko miktarının da %24 azaltılmış olmasıdır. Opak frit için vazgeçilmez bu iki pahalı oksit miktarının frit reçetelerinde düşürülmesi üretim maliyetinin aşağı çekilmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Opaklığın derecesi, alümina ve ZnO gibi diğer sır bileşenlerinin oranına da bağlıdır. ZnO opaklaştırıcı sınıfına girmese de, hem opaklığı hem de opak sırların beyazlığını artırıcı yönde bir etkiye sahiptir<sup>25-26</sup>.

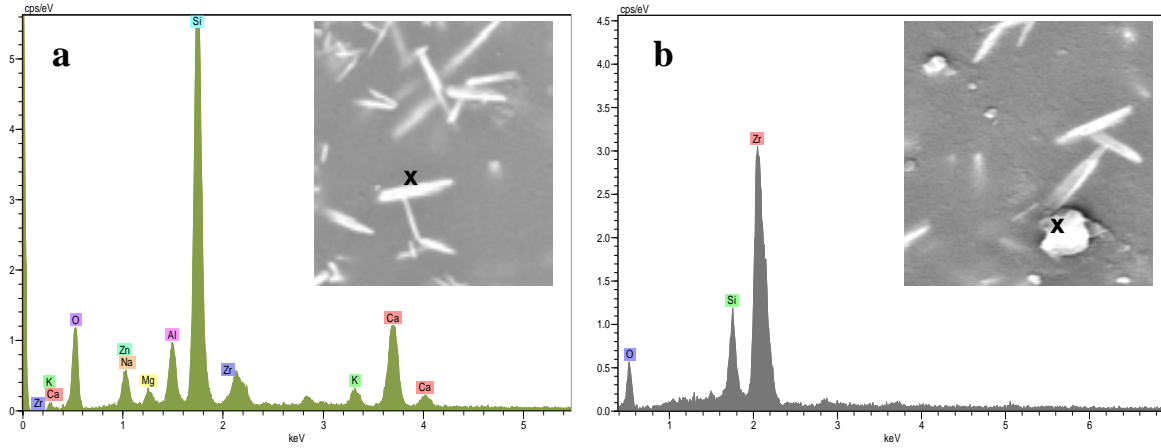


**Şekil 1.** Endüstriyel olarak hızlı tek pişirim uygulanan bazı düşük zirkonlu sırların XRD desenleri (z: Zirkon, w: Vollastonit, c: Kalsiyum alüminyum silikat).

2841-7 firiti işletmede üretildikten sonra bu firit bazlı hazırlanan sırların 10x10, 15x15 ve 20x20 ebatlarında çok sayıda karoya uygulanarak pişirilip karakterizasyon çalışmaları ve standart testleri yapılmıştır. 2841-7 sırlarının yüzeyinden alınan mikro yapı fotoğrafları ve EDX nokta analizi sonuçları, sırdaki beyaz renkli çubuksu veya düzensiz şekilli kristallerin zirkona ait olduğunu göstermiştir (Şekil 2-3).



**Şekil 2.** 2841-7 sırlarının yüzeyinden alınan genel mikro yapı görüntüsü (a) ve kristallerin morfolojisi (b).



**Şekil 3.** 2841-7'nin sıradaki çubuksu (a) ve düzensiz şekilli zirkon kristallerine (b) yapılan EDX analizi.

İşletmede üretilen 2841-7 firinden hazırlanan sırların standart test sonuçları Çizelge 3'de verilmiştir. Yeni geliştirilen 2841-7 sıri tüm testlerden başarılı bir şekilde geçmiştir. Pişmiş 2841-7 sırinın 100 °C'ye kadar çekilen dilatometre analizine göre genleşmesi  $5,56 \times 10^{-6}$ , aynı koşullarda standart sırin genleşmesi ise  $5,43 \times 10^{-6}$ 'dır.

**Çizelge 3.** 2841-7 sırinın standart testlere göre belirlenen özellikleri

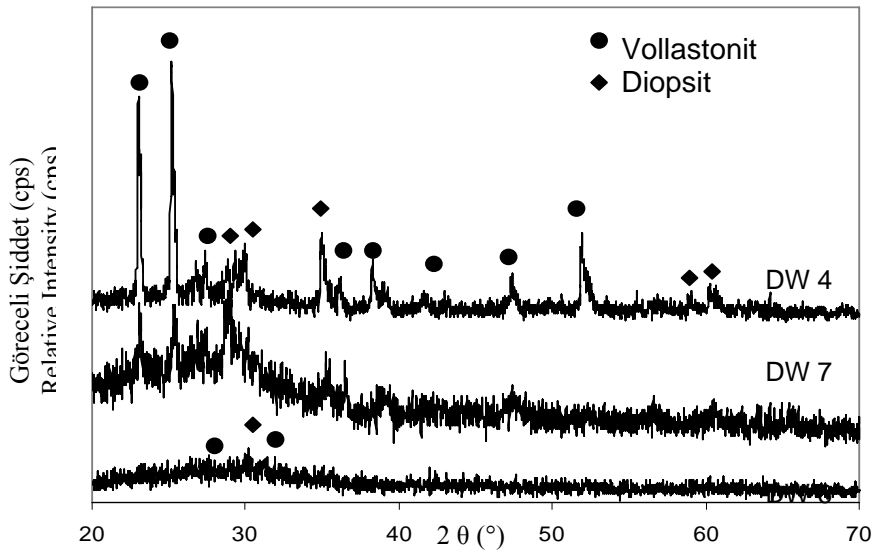
TEST	2841-7 SIRI/GLAZE	
	SONUÇ RESULT	AÇIKLAMA DESCRIPTION
Lineer Isıl Genleşme Lineer Thermal Expansion	$5,56 \times 10^{-6}$	Standartla benzer
Isıl Şok Dayanımı Thermal Shock Resistance	Hasarsız No damage	Sıri çatlaması gözlenmemiştir. No glaze cracking
Sırin Çatlama Dayanımı Crazing Resistance	Hasarsız No damage	Sıri çatlaması gözlenmemiştir. No glaze cracking
Kimyasallara Dayanım Chemical Resistance 1. Ev Kimyasalları Domestic Chemicals 2. Yüzme Havuzu Tuzları Swimming Pool Salts	GA GA	Gözle incelemede görülebilir değişiklik yok, HB kurşun kalem deneyi ve ıslak temizleme sonucu silindi.  No visible difference
Asit ve Alkaliler Acid and Alkali 1. Düşük Konsantrasyonlar (L) Low Concentrations (L) 2. Yüksek Konsantrasyonlar (H) High Concentrations (H)	GLA GHA	Gözle incelemede görülebilir değişiklik yok, HB kurşun kalem deneyi ve ıslak temizleme sonucu silindi.  No visible difference
Lekelenme Dayanımı Spotting Resistance 1. Yeşil Leke (Grain Stain) 2. Zeytinyağı (Olive Oil) 3. İyot Çözeltisi (Iodine Solution)	Sınıf 5 Class 5	Suyla yıkamada leke çıktı Stain was removed by water
Çizilme Sertliği Scratching Resistance	3	Mohs sertlik derecesi Mohs hardness

Düşük zirkonlu firtilerin üretimi başarıyla tamamlandıktan sonra zirkonsuz opak firtilerin üretimi gerçekleştirilmiştir. R<sub>2</sub>O-RO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> cam-seramik sisteminden elde edilen zirkonsuz firtilerden hareketle hazırlanan sırların, standart opak sırla kıyaslanan L\*, a\*, b\* renk ve parlaklık değerleri Çizelge 4’de sunulmuştur. Zirkonsuz sırların renk ve parlaklıklarının yüksek miktarda zirkon içeren bir opak sırla benzer olduğu gözlenmiştir. Zirkonsuz sırların eldesi CaO/MgO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/alkali oranının uyarlanması ile sağlanmıştır. Endüstriyel boyutta üretilip kullanılan hızlı tek pişirim standart sırdaki kristal faz zirkon ve kalsiyum alüminyum silikatken, yeni geliştirilen cam-seramik sisteminde hızlı tek pişirim sonrası ortaya çıkan kristal fazlar diopsit ve vollastonittir (Şekil 4).

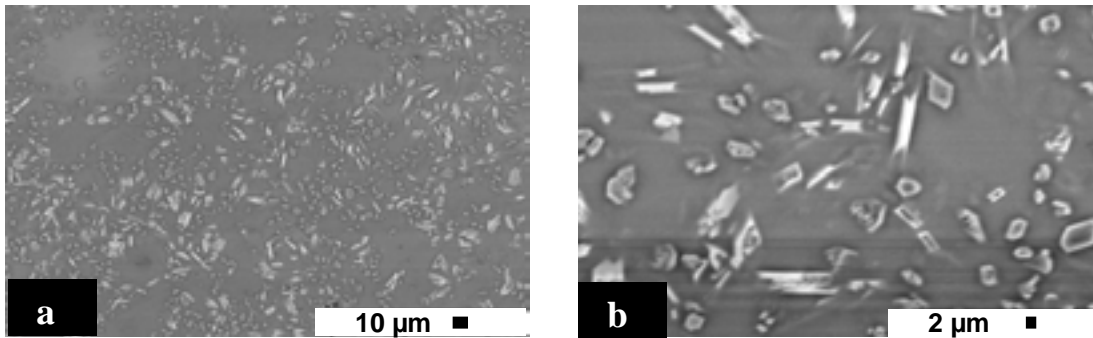
DW 4 sırnın genel mikro yapısı ve oluşan kristallerin morfolojisi Şekil 5’de sunulmuştur. Beyaz ve çubuksu kristaller vollastonite, gri düz kesitli olanlar ise diopsite aittir (Şekil 6). Bu kristaller DW 4 sırnında homojen bir dağılım sergilemektedirler.

Çizelge 4. Zirkonsuz sırların L\*, a\*, b\* renk ve 60°’deki parlaklık değerleri

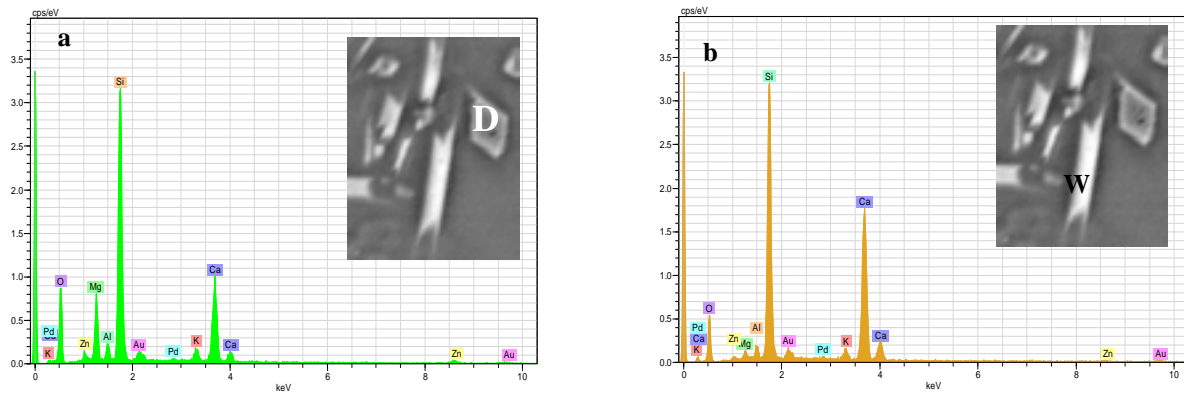
Sır Glaze	L*	a*	b*	Parlaklık (60 °) Gloss (60 °)
Standart	92.67	-0.12	2.06	84.8
DW 4	90.41	0.23	1.07	82.9
DW 6	91.10	-0.29	1.19	87.3
DW 7	92.22	-0.17	2.09	85.1



Şekil 4. DW 4, DW 6, DW 7 ve standart sırnın XRD desenleri.



Şekil 5. DW 4 sırnın genel mikro yapısı (a) ve kristallerin morfolojisi (b).



Şekil 6. DW 4 sırasında oluşan diopsit (D) (a) ve wollastonit (W) (b) kristalleri.

#### 4. SONUÇLAR

Zirkonun azaltılmasına yönelik frit reçetesi düzenlemelerinde tasarlanan cam-seramik sırları ile CaO/MgO oranı optimize edilerek frit reçetesindeki zirkon miktarı %25 azaltılmıştır. Reçete uyarlamaları ile zirkon miktarının azaltılmasına paralel olarak benzer şekilde çinko oksit oranı da %24 düşürülmüştür. Böylesi bir frit, üretim maliyetini %15-18 azaltmaktadır. Opaklığın zirkon kristalleri ile sağlandığı bu frit esaslı sır standart testlerden başarıyla geçmiştir. Zirkonun firitten tamamen giderilmesine yönelik çalışmalarda ise geliştirilen diopsit ve wollastonit esaslı cam-seramik bileşimleriyle standart zirkonlu bir opak sır benzer renk ve parlaklık değerlerine ve düzgün yüzey özelliklerine sahip sırlar elde edilmiştir. Zirkonsuz frit, üretim maliyetini %60-65 düşürmektedir.

#### 5. TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde Sanayi Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı kapsamında 3060236 no lu TEYDEB projesine sağlamış olduğu destekten dolayı TÜBİTAK'a, araştırma sonuçlarının endüstriyel çalışma koşullarına uyarlanmasındaki destekleri için de Kaleseramik A.Ş. yöneticilerine ve çalışanlarına teşekkür ederiz.

#### 6. KAYNAKLAR

1. Eppler, R. A. and Eppler, D. R., *Glazes and Glass Coatings*, The American Ceramic Society, 1998.
2. Karasu, B., Dölekçekiç, E., Taşpınar, B., Cömert, M., Özdemir, H., *Zirkonla Opaklaştırılmış Yer Karolarında Zirkon Kullanımını Azaltıcı Önlemler*, Tübitak Seramik Araştırma Merkezi (SAM) Proje Son Raporu, P/1999-07, 1997.
3. Karasu, B. ve Kaya, G., *ZrO<sub>2</sub>-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> (ZrCMS) ve CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) Sistemi Cam-Seramikleri*, Tübitak Seramik Araştırma Merkezi (SAM) Proje Son Raporu, P/ 2003-1, 2003.
4. Karasu, B., Dolekcekic, E., Ozdemir, B., *Compositional Modifications to Floor Tile Glazes Opacified with Zircon*, Brit. Ceram. Trans., 100, 2, 81-85, 2001.
5. Karasu, B., Kaya, G. and Taykurt, M., *The Effects of Borax Wastes on the Final Properties and Microstructure of Fast Fired CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) Glass-Ceramic System Porcelain Tile Glazes*, The Abstract Book of the 9<sup>th</sup> International Ceramic Processing Science Symposium, Coral Springs, Florida, ICPSS-044-2006, 24, 2006.
6. Karasu, B., Kaya, G. and Taykurt, M., *The Use of Borax Wastes in the Fast Fired ZrO<sub>2</sub>-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> (ZrCMS) Glass-Ceramic System Porcelain Tile Glazes*, The Abstract Book of the 9<sup>th</sup> International Ceramic Processing Science Symposium, Coral Springs, Florida, ICPSS-045-2006, 25, 2006.

7. Karasu, B., Kaya, G. and Ozdemir, O., *Use of Borax Solid Wastes in Diopside Based Glass-Ceramic Floor Tile Glaze*, The Proceedings of Sohn International Symposium on Advanced Processing of Metals and Materials: Principles, Technologies and Industrial Practice, San Diego, 529-534, 2006.
8. Karasu, B., Kaya, G., Taykurt, M., Cakir, A. and Kavas, T., *Effects of Borax Solid Wastes on the Final Properties of Fast-Fired Porcelain Glass-Ceramic Glazes*, The Proceeding Book of the III. International Boron Symposium, Ankara, 91-95, 2006.
9. Kaya, G., Karasu, B. and Cakir, A., *Characterization of Diopside-Based Glass-Ceramic Porcelain Tile Glazes Containing Borax Solid Wastes*, The Proceedings of the X. Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Silicates and Traditional Ceramics Section, Berlin, 1714-1718, 2008.
10. Enrique, J. E., Amorós, J. L., Moreno, A., *Evaluation of Ceramic Tile Glazes*, Science of Whitewares, The American Ceramic Society, 1995.
11. Limpens, M. J., Baay, W., *35 Years of Glaze Development*, Interceram, 30 (3), 192-196, 1981.
12. Garcia-Ten, J., Qereda, F., Sanz, V., Manrique, J., Garcia-Sainz, J., Bort, J., *Improvement of Porcelain Tile Properties by Using Frits in the Body Composition*, Proceedings of the VI. World Congress on Ceramic Tile Quality, Castellon, Spain, P. GI-351 367, 2000.
13. Strnad, Z., *Characteristics of Glass and Glass-Ceramic Materials*, Glass Science and Technology 8, Elsevier Science Publishing Company Inc., 1986.
14. Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R., *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, 1975.
15. Baldi, G., Generali, E., Leonelli, C., Pellicani, T. & Siligardi, C., *Effect of Nucleating Agents on Diopside Crystallisation in New Glass-Ceramic for Tile Glaze Application*, Journal of Materials Science, 30, 3251-3253, 1995.
16. Quinterio, E., Boschi, A. O., Leonelli, C., Manfredini, T. & Siligardi, C., *Glass-Ceramic Systems Compatible with the Firing Conditions Used in the Ceramic Tile Industry*, Proceedings of the VII. World Congress on Ceramic Tile Quality, Castellon, Spain, P. GI-301 311, 2002.
17. Pekkan, K. K., Karasu, B., and Onal, H. S., *Decreasing of Zircon Content in Opaque Wall Tile Frits*, The Proceedings of the X. Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Silicates and Traditional Ceramics Section, Berlin, 1602-1605, 2008.
18. Karaveli, K., Karasu, B. ve Onal, H. Ş., *'Zirkonsuz Opak Firit ve Firit-Bazlı Hızlı Tek Pişirim Duvar Karosu Sırı Üretimi ve Karakterizasyon'*, IV. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri (SERES 2007) Bildiriler Kitabı, 808-814, 2007.
19. Pekkan, K. K., Karasu, B., and Onal, H. S., *Production of Zircon-Free Opaque Wall Tile Frits and Their Use in Ceramic Industry*, The Proceeding Books of the Qualicer 2008, Castellon, 2 P.BC 43-49, 2008.
20. Pekkan, K. K., Karasu, B. ve Onal, H. S., *Hızlı Pişirim Duvar Karosu Cam-Seramik Sır Sistemlerinde Bor Oksidin Etkileri*, II. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı, 325-331, 2008.
21. Pekkan, K., & Karasu, B., *Production of Opaque Frits with Low ZrO<sub>2</sub> and ZnO Contents and Their Industrial Uses for Single Fast-Fired Wall Tile Glazes*, Ceram. Int., 2008 (in review).
22. Pekkan, K., & Karasu, B., *Zircon-Free Frits Suitable for Single Fast-Firing Opaque Wall Tile Glazes and Their Industrial Productions*, J. Euro. Ceram. Soc., 2008 (in review).
23. Pekkan, K., & Karasu, B., *Evaluation of Borax Solid Wastes in the Production of Frits Suitable for Single Fast-Fired Wall Tile Opaque Glass-Ceramic Glazes*, Industrial Ceramics, 2008, (in review).
24. Levitskii I. A. and Mazura N. V., *Opacified Glazes Produced by High Temperature Firing for Sanitary Ceramicware*, Glass and Ceramics, 62, 7-8, 2005.
25. Kawamura, T., Hayashi, H., Inoko, N., *Compositions for the Decoration of Ceramic Materials*, United States Patent, US 6881690 B2, 2005.
26. Taylor, J. R. and Bull, A. C., *Ceramics Glaze Technology*, Oxford, Pergamon Press, 30-35, 1986.