

Dijital Baskı ile Üretilen Sırlı Porselen Karo Yüzeylerinde Camsı Tabaka Oluşturan Sır Kompozisyonlarının Geliştirilmesi

Mustafa TIĞ¹, Ali ÇELİK²,

¹Seranit Granit Seramik San. Tic. A.Ş.,Bilecik.

²Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bilecik.

e-posta: ali.celik@bilecik.edu.tr <https://orcid.org/0000-0001-6206-1587>

e-posta: mustafa.tiq@bilecik.edu.tr <https://orcid.org/0000-0001-8287-1819>

Geliş Tarihi: 01.10.2019; Kabul Tarihi: 08.10.2019

Öz

Son yıllarda, dijital baskı teknolojisinin gelişimi ile birlikte, özellikle doğal taş desenli sırlı porselen karo üretimi tüm dünyada hızla artmaktadır. Sırlı porselen karoların daha ilgi çekici bir görüntüye sahip olması amacıyla porselen bünye üzerinde derinlik sağlayan ve parlatma sonrasında karo yüzeyinde camsı bir tabaka oluşturarak karoya parlak bir görünüm kazandıran sırların kullanımı her geçen gün artış göstermektedir. Önemli derecede yüksek maliyetlerle yurtdışından tedarik edilen bu sırların geliştirilmesi ülkemiz seramik sektörü açısından büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada dijital baskı yöntemiyle üretilen sırlı porselen karo üzerine uygulanabilen tam transparan sır kompozisyonlarının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Farklı kompozisyonlara sahip seramik sırlar laboratuvar koşullarında üretilmiş, porselen karo bünyeye uygulanmıştır. Elde edilen sırlı porselen karoların transparan özellikleri, lekelenme dirençleri ve kimyasal dayanımları belirlenerek ticari sır uygulanmış numuneler ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Geliştirilen sır kompozisyonunda standart sır ile kıyaslanabilir transparanlık, lekelenme ve kimyasal dayanım özellikleri elde edilmiştir. Aradaki farkın ise geliştirilen sır tabakasında belirlenen sınırlı miktardaki kristalizasyondan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler

Dijital Baskı;
Transparan Sır;
Kristalizasyon;
Porselen Karo

Development of Glaze Compositions Forming a Glassy Layer on Glazed Porcelain Tile Surfaces by Digital Printing

Abstract

In recent years, the production of glazed porcelain tiles with natural stone pattern increases rapidly all over the world due to development of digital printing technology. In order to obtain more attractive appearance, the application of glazes, which provide a depth shiny view by forming a glassy layer on the porcelain tile surfaces, increases day by day. It is, therefore, important to develop such kind of glaze compositions for national ceramic industry since they are all imported from abroad with a considerably high cost. In this study, it was aimed to develop fully transparent glazes that can be applied on glazed porcelain tiles produced by digital printing method. The ceramic glazes with different compositions were manufactured in laboratory scale and applied to the tile bodies. The physical properties of the glazed tiles such as transparency, stain resistance and chemical resistance were investigated with the standard glaze, which was applied to porcelain green body, comparatively. A comparable transparency,

Keywords

Digital Printing;
Transparent Glaze;
Crystallization;
Porcelain Tile

stain and chemical resistance was obtained from the glaze composition developed within this study. It was concluded that the slight distinguish was the result of limited crystallization in glaze layer.

1. Giriş

Seramik sırlar seramik bünye yüzeylerine uygulanan ve ergitilerek kararlı camsı bir tabaka oluşumunu sağlayan oksit karışımlarıdır. Sıvının boşluklu seramik yüzeyinden buharlaşmasını engellemenin yanı sıra seramik sırlar estetik görünüm açısından önemli malzemelerdir (Richerson 2000, Rado 1988). Porselen karolar ise seramik kaplama malzemeleri içerisinde çok düşük su emme (ISO 13006 standartlarına göre $<0,5$) ve mükemmel mekanik, tribolojik ve estetik özellikleriyle dikkat çeken yapı malzemeleridir (Manfredini *et al.* 1995, Dondi *et al.* 1995, Leonelli *et al.* 2001, Dondi *et al.* 1999, Bondioli *et al.* 2001). Porselen karo bünyeleri temel olarak %30-40 kil karışımı, %40-50 alkali feldspatlar ve %10-15 oranında kuvarstan oluşmakla birlikte, yüksek feldspat içeriği sayesinde oldukça düşük su emme değeri, yüksek aşınma ve çizilme dayanımı ile endüstriyel seramik üretimi açısından katma değer yaratan ürünlerdir (Menezaggo and Paschoal 2002). Seramik sır uygulaması yer ve duvar karoları için vazgeçilmez olmakla birlikte, son yıllarda özellikle estetik özelliklerin arttırılabilmesi amacıyla porselen karo yüzeylerine de uygulanmaktadır. Dijital baskı teknolojisinin gelişimi ile birlikte, özellikle doğal taş desenli sırlı porselen karo üretimi tüm dünyada hızla artmaktadır. Sırlı porselen karoların daha ilgi çekici bir yüzey görüntüsüne sahip olması amacıyla porselen bünye üzerinde derinlik sağlayan ve parlatma sonrasında karo yüzeyinde transparan (ışık geçirgen) bir tabaka oluşturarak karoya parlak bir görünüm kazandıran sırların kullanımı söz konusudur. Bu sırların geçirgenliği soğuma sırasında camsı yapı içerisindeki kristalizasyona ve oluşan kristallerin kırınım indislerine bağlıdır (Santos *et al.* 2004). Kırınım indisi yüksek olan ($1,6 <$) Al_2O_3 , spinel ($MgAl_2O_4$), diopsit ($CaMgSi_2O_6$) ve müllit ($Al_6Si_3O_8$)

gibi bileşenleri içeren seramik sırlarının kristalizasyona bağlı olarak opak (ışık geçirmeyen) özellikler gösterdiği bildirilirken (Tichell *et al.* 2000, Tichell *et al.* 2000, Baldi *et al.* 1995, Sorli *et al.* 2004, Yekta *et al.* 2007), Sanchez-Munoz vd. (2002) kırınım indisi 1,5 olan kristobalit kristalleri ile porselen karo yüzeyleri için transparan sır kompozisyonu geliştirmeyi başarmışlardır.

Bu çalışmada, dijital baskı yöntemiyle üretilen sırlı porselen karo üzerine uygulanabilen yüksek transparan özelliklere sahip sır kompozisyonlarının geliştirilmesi amaçlanmış olup, bunun için farklı bileşimlere sahip 3 farklı firit hammaddesinin sır özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Geliştirilen sır reçeteleri işletme koşullarında standart sır ile birlikte uygulanmış ve özellikleri kıyaslamalı olarak incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1 Sır reçetelerinin hazırlanması ve uygulanması

Hazırlanan sır kompozisyonlarında yapıya Al_2O_3 ve SiO_2 sağlamanın dışında çamur reolojisinin kontrolü açısından önemli olan kil, düşük ergime noktalı eriyik oluşturarak sinterleme sıcaklığını düşüren feldspat, ergitici rolünün yanı sıra sinterleme sırasında gaz çıkışı kaynaklı hataların en aza indirgenmesi için önemli olan vollastonit ve kimyasal dayanımın artmasında görev alan dolomit ve kuvars hammaddeleri kullanılmıştır. Bunun yanı sıra, reçetelerde farklı bileşimlere sahip üç farklı firit hammaddesi kullanılmıştır. Çizelge 1 ve 2'de sırasıyla üç farklı firit hammaddelerinin kimyasal kompozisyonları ve bu firit hammaddeleri ile hazırlanan sır kompozisyonları verilmektedir.

Çizelge 1. Sır kompozisyonlarında kullanılan firitlerin kimyasal bileşimleri

Oksit (%)	Firit-1	Firit-2	Firit-3
-----------	---------	---------	---------

SiO ₂	49,64	49,07	65,6
Al ₂ O ₃	19,84	18,47	6,59
Fe ₂ O ₃	0,17	0,22	0,12
CaO	9,77	0,93	16,3
MgO	0,41	---	1,14
Na ₂ O	---	4,90	---
Cr ₂ O ₃	0,06	---	---
K ₂ O	4,28	1,33	2,77
Co ₂ O ₃	0,05	---	---
BaO	5,77	---	---
ZnO	9,94	24,88	7,07

Çizelge 2. Çalışma kapsamında hazırlanan sır kompozisyonları

Hammadde (ağ. %)	R-1	R-2	R-3
Feldspat	28	28	28
Kil	17	17	17
Kuvars	5	5	5
Dolomit	10	10	10
Vollastonit	15	15	15
Firit-1	25	-	-
Firit-2	-	5	-
Firit-3	-	20	25

Çizelge 1’de oranları verilen hammaddeler 300 gr’lık karışımlar halinde içerisinde alümina bilyelerin yer aldığı porselen değirmenlere yüklenmiştir. Hammadde karışımlarına %40 oranında su ilavesi yapılmış, 20 dk. süre ile öğütme işlemi uygulanmıştır. 45 µm açıklığa sahip elek içerisinde geçirilen çamur 2 gözlü sır çekme aparatı ile ham bünye üzerine uygulanmıştır. Üzerine sır çekilmiş porselen karolar etüvde kurutma işlemine tabi tutulduktan sonra işletme fırınında maksimum sıcaklığı 1210°C olan tünel fırınında sinterlenmiştir.

2.2 Karakterizasyon, test ve analizler

Sinterlenen numunelerin sırlanmış yüzeyleri 2θ= 5-70° aralığında Cu, Kα=1,54 Å dalga boyuna sahip x-ışınları kullanılarak XRD analizleri gerçekleştirilmiş, sır içerisinde yer alan kristalin fazlar belirlenmiştir. Yüzeylerine sır uygulanmış karoların lekelenmeye karşı göstermiş oldukları direncin belirlenmesinde çay, kahve, iyot, metilen mavisi ve zeytinyağı sıvıları kullanılmış ve bu sıvılardan her biri yüzeylere 3-4

damla uygulandıktan sonra yayılmaları için yüzeylere 30 mm çap ölçüsüne sahip cam yerleştirilmiştir. Lekelenme testi 24 saat süre ile gerçekleştirilmiş, işlem sonrasında yüzeyler TS EN ISO 10545-14 standartlarında tanımlanmış temizleyicilerle temizlenmiştir. Lekelenme testinde olduğu gibi karoların sır uygulanmış yüzeylerine konulan cam silindir içerisine yüksek konsantrasyonlarda hazırlanan hidroklorik asit (hacimce %18), laktik asit (hacimce %5) ve potasyum hidroksit çözeltileri 20 mm yüksekliğe kadar doldurulmuştur. Numuneler 96 saat süre ile bu kimyasallara maruz bırakıldıktan sonra yüzeyler kimyasallardan arındırılmıştır.

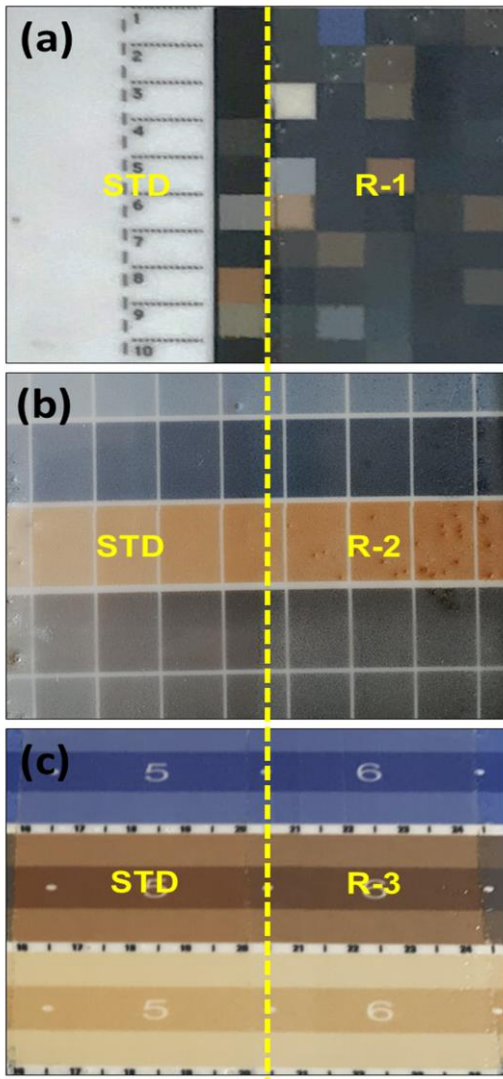
Lekelenme ve kimyasal dayanım testleri sonrasında karo yüzeylerinden su jeti ile 1,5 cm x 1,5 cm ebatlarında kesilen numunelerin yüzey pürüzlülük ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sırasında numuneler düz bir yere konulmuş, ölçülmek istenen yüzey ile pürüzlülük ölçüm cihazının (Mahr-Marsurf M300) elmas uçlu sürücü ünitesi arasında tam paralellik sağlanarak ölçümler alınmıştır. Her numune için 5 kez tekrarlanan ölçümler sonucunda yüzey boyunca alınan pürüzlülük değerlerinin aritmetik ortalamasını veren R_a, profil boyunca ölçülen en yüksek ve en derin noktaların dikey mesafelerinin ortalamasını veren R_z ve ölçülen en yüksek ve en derin mesafe arasındaki dikey mesafeyi ifade eden R_{max} değerleri elde edilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1 Faz analizi

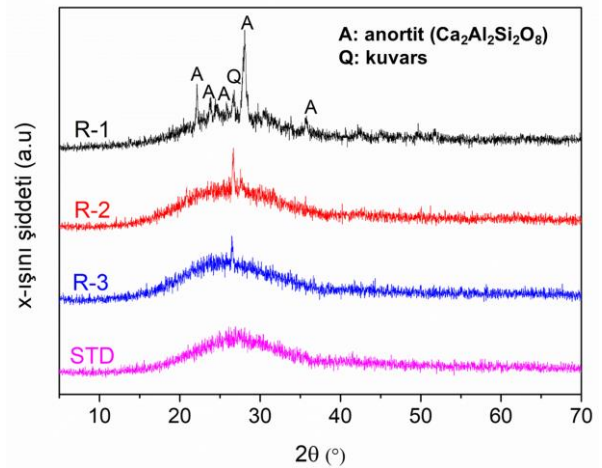
Yüksek transparan özellik elde etmek üzere geliştirilen R-1, R-2 ve R-3 reçetelerine göre hazırlanmış olan sırların uygulandığı ve transparan özelliğe sahip standart ticari sır (STD) uygulanan porselen karolar sinterleme sonrasında transparan özellikleri, farklı asit ve baz çözeltilerine ve leke bırakıcı unsurlara karşı göstermiş oldukları direnç açısından birbirleriyle kıyaslanmışlardır. Şekil 1’de sinterleme sonrasında R-1, R-2 ve R-3 sırları ve STD sır uygulanmış renkli karo yüzeylerinin karşılaştırmalı görüntüleri verilmiştir. Hazırlanan sır reçetelerinin tamamında önemli derecede transparan özellik elde edilmekle birlikte, R-3 sırlı uygulanmış karo yüzeyinde bulunan renk

desenlerinin STD sır uygulanmış karo desenleri ile benzer şekilde herhangi bir kayıp olmaksızın görüldüğü anlaşılmaktadır. Bu durum karo yüzeylerine uygulanan sır tabakaları içerisinde sinterleme sırasında gerçekleşen kristalleşme dereceleri ile yakından ilgilidir.



Şekil 1. Renkli sırlanmış porselen karo yüzeylerine uygulanmış (a) R-1, (b) R-2 ve (c) R-3 sırlarının ve STD sır uygulanmış karo yüzeyleri ile kıyaslamalı görüntüleri

Şekil 2’de sinterleme sonrasında porselen karo yüzeylerinden alınan analiz sonuçları verilmektedir. Grafiklerde yarı geçirgen olarak nitelendirilebilecek olan R-1 kompozisyonuna sahip sır içerisinde (Şekil 2 (a)) kuvars ile birlikte yüksek miktarda anortit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) fazının olduğu görülmektedir. Kristal yapıdaki bu fazların kullanılan firit hammaddesi içerisinde bulunan yüksek Al_2O_3 miktarına bağlı olarak olduğu düşünülmektedir (Çizelge 2). Yüksek Al_2O_3 içeriği olan firit kompozisyonlarının kullanıldığı sır tabakaları içinde anortit fazının oluşumu Fröberg vd. (2007) tarafından da bildirilmiştir. Sonuç olarak, oluşan bu kristal fazlar nedeniyle sır tabakası daha opak hale gelmektedir. Görsel olarak geçirgenlik açısından R-1 kompozisyonuna kıyasla daha iyi olan R-2 sır tabakasında ise anortit oluşumunun oldukça sınırlı kaldığı, yapıda baskın kristal faz olarak yalnızca kuvars fazının yer aldığı görülmektedir. R-3 sır tabakasında ise anortit fazının hiç oluşmadığı, düşük miktarda kuvars kristallerinin var olduğu belirlenmiştir. Bu fazın miktarının oldukça düşük olması ve muhtemel kristal boyutlarının ışığın dalga boyu olan $0,4-0,7 \mu\text{m}$ ’den düşük seviyelerde olması (Aparisi *et al.* 1998, Perez *et al.* 2006) nedeniyle sır tabakasının transparan özelliğinde gözle görülür olumsuz bir etki oluşturmadığı düşünülmektedir.



Şekil 2. Hazırlanan sır kompozisyonları ile sırlanmış karo yüzeylerinden alınan XRD analiz sonuçları

3.2 Lekelenme dayanımı

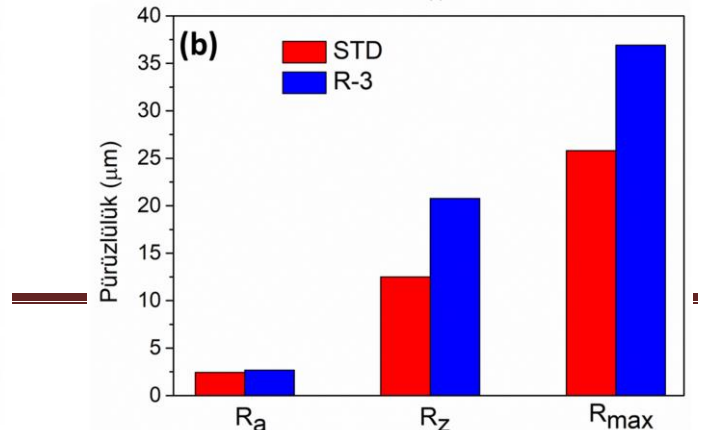
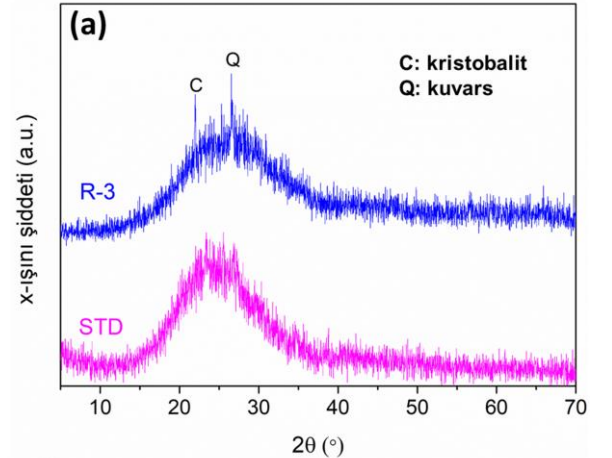
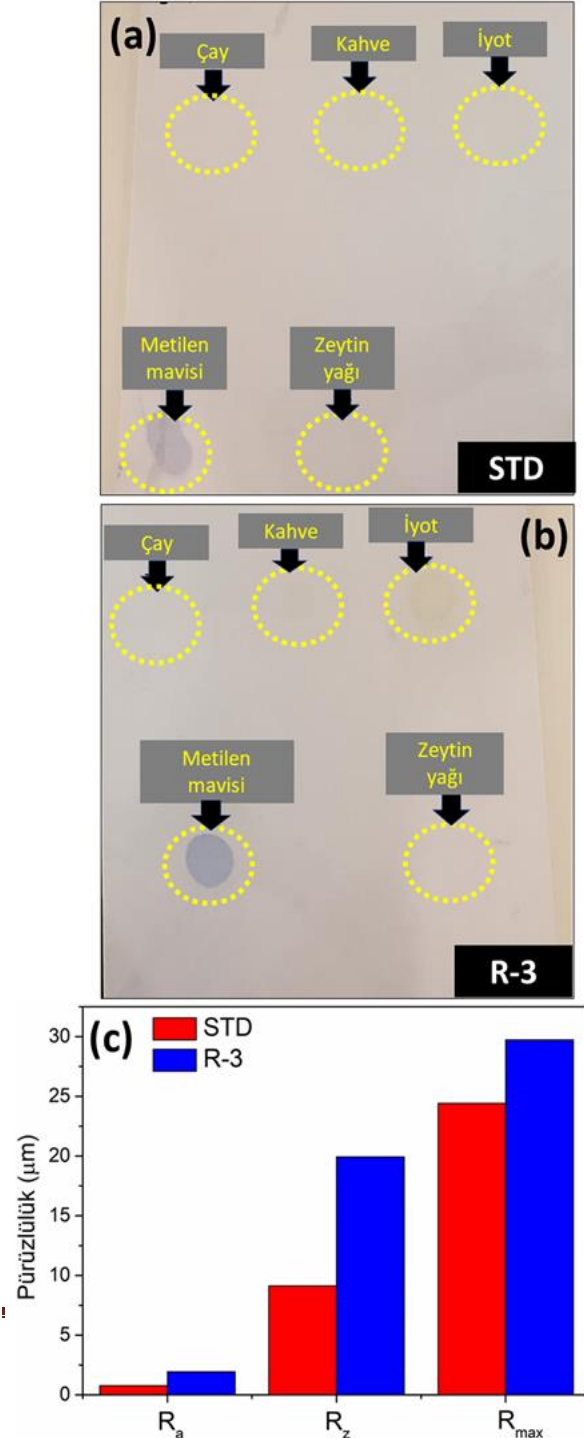
Şekil 3 (a), (b) ve (c)’de sırasıyla STD sır ve geliştirilen sır kompozisyonları içerisinde en yüksek transparan özelliğe sahip olduğu belirlenen R-3

sırına çeşitli lekelenirici sıvılar damlatılarak gerçekleştirilen lekelenme testi sonrasındaki yüzey görüntüleri ve metilen mavisini ile lekelenen yüzeylerden alınan pürüzlülük ölçüm sonuçları verilmektedir. Lekelenme, pürüzlülük değerinin yükselmesine neden olan kılcal çatlak, porozite, sır tabakasının ıslatma özellikleri gibi çok sayıda sır kaynaklı parametreye doğrudan bağlıdır. Şekil 3 (a) ve (b)'de verilen görüntülerden STD sır yüzeyinin leke oluşturan sıvılara, özellikle de metilen mavisine, karşı direncinin R-3 sıra kıyasla daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum ise Şekil 3 (c)'de verilen STD sır yüzeyinin pürüzlülük değerlerinin daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 3. Lekelenme testi sonrası (a) STD, (b) R-3 sır yüzeylerinin görüntüleri ve (c) metilen mavisini ile lekelenen yüzeylerin pürüzlülük değerleri kıyaslaması

3.3 Kimyasal dayanım

Şekil 4 (a) ve (b)'de sırasıyla korozyon testleri kapsamında en etkin kimyasal olan hidroklorik asit çözeltisine maruz bırakılmış STD ve R-3 sır yüzeylerinden alınan XRD analizi grafikleri ve pürüzlülük değerleri verilmektedir. Test edilen sır yüzeylerinde önemli derecede amorf fazlar bulunmakla birlikte, R-3 sır tabakasında buna ilave olarak kristobalit ve kuvars formlarında kristal SiO_2 fazlarının bulunduğu görülmektedir (Şekil 4 (a)). R-3 sır yapısında amorf yapıya kıyasla daha yüksek kimyasal kararlılığa sahip olan kristal fazların bulunması korozyon direnci açısından bu tabakaya belirgin bir avantaj sağlamaktadır. Ancak, yüzeyde uygulanan asit çözeltisine karşı farklı dirençlere sahip olan kristal ve amorf bileşenlerin varlığı aynı zamanda yüzeyin kimyasala karşı farklı tepkiler vermesine ve dolayısıyla bir miktar daha pürüzlü olmasına neden olmaktadır (Şekil 4 (b)). Tamamen amorf fazlardan oluşan STD sır tabakasında yüzey ile kimyasal arasında daha düzenli bir etkileşim gerçekleştiği ve yüzey pürüzlülük değerinin daha düşük olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4. Kimyasal dayanım testleri ile HCl çözeltilisine maruz bırakılan STD ve R-3 sır yüzeylerinden alınan (a) XRD analizi sonucu ve (b) yüzey pürüzlülük ölçümü sonuçları

4. Sonuçlar

Farklı firit hammaddeleri kullanılarak sırlı porselen karo yüzeylerine uygulanabilen tam transparan sır kompozisyonlarının geliştirilmesinin hedeflendiği çalışma sonucunda elde edilen bulgular şu şekilde sıralanmaktadır:

- 1) Farklı kimyasal kompozisyonlara sahip firitlerin çalışma kapsamında hazırlanan sır reçetelerinin transparan özellikleri üzerinde belirleyici rol üstlendikleri görülmüştür. Firit kimyasal kompozisyonunda yüksek Al_2O_3 bulunduğu anortit ve kuvars kristallerinin oluştuğu, buna bağlı olarak sıranın transparanlık derecesinin azaldığı tespit edilmiştir.
- 2) En yüksek transparan özelliğe sahip R-3 sır kompozisyonunun lekelenme direncinin ticari transparan sıra (STD) kıyasla daha düşük olduğu belirlenmiş, bu durumun ise yüzey pürüzlülüğü ile doğrudan ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. R-3 sıranın STD sırasına kıyasla daha yüksek yüzey pürüzlülük değerine sahip olmasının içeriğinde bulunan az miktardaki kuvars kristallerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.
- 3) Çalışma kapsamında geliştirilen R-3 sıranın kimyasal dayanımının STD sıra kıyasla daha yüksek olduğu, bunun nedeninin ise yapıda var olan ve kimyasal kararlılıkları amorf fazlara kıyasla daha yüksek olan kuvars ve kristobalit kristallerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu kristaller amorf fazlara kıyasla daha yüksek kimyasal dayanım gösterdiğinden yüzeyde daha çok girinti ve çıkıntının oluşmasına ve test

sonrasında ölçülen pürüzlülük değerinin daha yüksek olmasına neden olmaktadır.

Teşekkür

Karakterizasyon çalışmalarındaki desteklerinden dolayı Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ne ve Seramik Araştırma Merkezi A.Ş.'ye teşekkürü borç biliriz.

5. Kaynaklar

- Aparisi, J., Sanchez, L. F., Amoros, J. L., Escardino, A., Orts, M. J. and Mestre, S., 1998. Obtaining smooth, White floor tile glazes from zirconium-free frits. *The Proceeding Books of the Qualicer*.
- Baldi, G., Generali, E., Leonelli, C., Manfredini, T., Pellacani, G.C. and Siligardi, C., 1995, Effects of nucleating agents on diopside crystallization in new glass-ceramics for tile-glaze application. *Journal of Materials Science*, 30, 3251–5.
- Bondioli, F., Leonelli, C., Veronesi, P., Romagnoli, M., Manfredini, T., Pellacani, G.C. and Cannillo, V., 2001, Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 785–793.
- Dondi, M., Fabbri, B., Manfredini, T. and Pellacani, G.C., 1995. Microstructure and mechanical properties of porcelanized stoneware tiles, in: *Proceedings of the Fourth European Ceramics*, vol. 11, 319–326.
- Dondi, M., Ercolani, G., Marsigli, M., Melandri, C. and Mingazzini, C., 1999. The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructure and mechanical properties, *Inter ceram*, 48 (2), 75–83.
- Fröberg, L., Kronberg, T., Hupa, L., and Hupa, M., 2007. Influence of firing parameters on phase composition of raw glazes. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2-3), 1671-1675.
- Leonelli, C., Veronesi, P., Cannillo, V., Pellacani, G.C. and Boccaccini, A.R., 2001. Porcelanized stoneware as a composite material: identification of strengthening and toughening mechanisms, *Tile Brick International*, 17, 238–245.
- Manfredini, T., Pennisi, L., Pellacani, G. and Romagnoli, M., 1995. Porcelanized stoneware tile. *American Ceramic Society Bulletin*, 74, 76–79.

- Menezaggo, A.P.M and Paschoal, J.O.A., 2002. Evaluation of the technical properties of porcelain tile and granite. *Qualicer*, p:211-230.
- Pérez, J., Reverter, S., Bou, E., Moreno, A., Vicente, M. J., and Barba, A., 2006. High-temperature matt glazes with high chemical resistance. In *Qualicer: IX World Congress on Ceramic Tile Quality*, **vol2**.
- Rado, P., 1988. An introduction to the technology of pottery. Institute of Ceramics, Pergamon Press.
- Richerson, D.W., 2000. The magic of ceramics. The American Ceramic Society, Westerville.
- Sanchez-Munoz, L., Cabrera, M.J., Foo, A., Beltrán, H., and Carda, J.B., 2002. Transparent glazes for porcelain tile: Glassy and glass-ceramic glazes with cristobalite crystallisations. In *Qualicer: VII World Congress on Ceramic Tile Quality*, **vol. 2**.
- Santos, C.R., Fontana, T.L.B., Uggioni, E., Riella, H.G. and Bernardin, A.M., 2004. Achieving opacity in ceramic tiles: microstructural and spectrophotometric analysis. In *Qualicer 2004. VIII World Congress on Ceramic Tile Quality*, **vol. 3**.
- Sorli, S., Tena, M.A., Mestre, A., Llusar, M., Monrós, G., 2004. Effect of the major devitrifying phase on ceramic glaze microstructure and mechanical properties. *Qualicer*, 99–110.
- Tichell, M.T., Bakali, J., Pascual, A., Nebot-Díaz, I., Sánchez-Munoz, L. and Carda J.B., 2000. Special enamels for porcelainized stoneware substrates. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, **39(1)**, 31–8.
- Tichell, M.T., Bakali, J., Sánchez, J., Portolés, J., Soler, C., Nebot-Díaz, I., et al. Glass–ceramic glazes with aluminate and alumino-silicate crystallisations, adapted to porcelain tile bodies. *Qualicer2000*, 465–473.
- Yekta, B.E., Alizadeh, P. and Rezazadeh, L., 2007. Synthesis of glass–ceramic glazes in the ZnO–Al₂O₃–SiO₂–ZrO₂ system. *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 2311–5.