

**DİOPSİT ESASLI DUVAR KAROSU SIR
VE ANGOPLARININ GELİŞTİRİLMESİ**

Betül YILDIZ

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül-2010

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Betül YILDIZ’ın “Diopsit Esaslı Duvar Karosu Sır ve Angoplarının Geliştirilmesi” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora tezi 06.08.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı		İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Doç. Dr. ENDER SUVACI		
Üye	: Prof. Dr. FERHAT KARA	
Üye	: Prof. Dr. İSKENDER IŞIK	
Üye	: Doç. Dr. MÜNEVVER ÇAKI	
Üye	: Yard. Doç. Dr. EMRAH DÖLEKÇEKİÇ	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

DIOPSİT ESASLI DUVAR KAROSU SIR VE ANGOPLARININ GELİŞTİRİLMESİ

Betül YILDIZ

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Ender SUVACI
2010, 281 sayfa**

Bu çalışmada opaklık; $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ cam seramik sisteminde geliştirilen firtilerde diopsit kristalizasyonu ile sağlanmıştır. Tezin birinci bölümünde diopsit esaslı firtilerde yapılan kompozisyonel değişimlerin sıranın ısı davranışı, mikroyapısı ve optik özellikleri (L^* değeri ve parlaklık) üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar parlaklık ve beyazlık indisinin sıranın mikroyapısına bağlı olduğunu göstermiştir. Mikroyapılarında ≈ 40 'dan fazla kristal faz içeren diopsit esaslı duvar karosu sırlarının L^* değerleri 90'ın üzerinde ölçülmüştür. Kompozisyonlarında ağırlıkça %12'den fazla ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3$) içeren sırların parlaklık değerlerinin 40'dan yüksek geldiği tespit edilmiştir. Çalışmalar sıranın pürüzlülüğünün parlaklığa etki eden bir diğer önemli parametre olduğunu göstermiştir. Yüzey pürüzlülüğü $1,5\ \mu\text{m}$ 'dan küçük olan sırların parlaklık değerleri ≈ 40 'dan yüksek ölçülmüştür. Tezin ikinci bölümünde sinterleme ve yumuşama sıcaklığı yüksek diopsit esaslı firtilerin angop kompozisyonunda kullanımı ile yüksek opaklıkta angopların elde edilebileceği saptanmıştır. Çalışmalar ayrıca angopta yapılan kompozisyonel değişimler ile angop temel özelliklerini (opaklık, sıvı geçirimsizlik ve ısı genleşme katsayısı) kontrol etmenin mümkün olduğunu göstermiştir. Çalışmalar sonucunda geliştirilen diopsit esaslı firit ve angoplar ile hammadde maliyetleri sırasıyla ≈ 30 ve ≈ 20 oranlarında azaltılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Diopsit, Cam Seramik, Duvar Karosu Sırları, Angop

ABSTRACT

PhD Dissertation

DEVELOPMENT OF DIOPSIDE BASED WALL TILE GLAZES AND ENGOBES

Betül YILDIZ

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramics Engineering Program**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ender SUVACI
2010, 281 pages**

In this study, opacity was achieved by diopside crystallization in frits belonging to the $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ glass ceramic system. In the first part of the thesis, effects of compositional changes on thermal behaviour (sintering and crystallization processes), microstructure and optic properties of glaze (L^* index, brightness) were investigated in the diopside based frits. Studies indicated that brightness and whiteness index are depend on the glaze microstruture. Glazes which have higher than %40 crystal phase in its microstructure, exhibit higher than 90 whiteness indexe. Frit compositions, which contain more than %12($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3$) by weight, exhibit brightness higher than 40. Studies showed that roughness is another important parameter for brightness. Glazes which have surface roughness less than 1,5 μm , exhibit brightness higher than 40. In the second part of the thesis; it was shown that high opaque engobes can be achieved by using diopside frits which has high sintering and softening temperature. The studies also showed that by making compositional variations in engobe recipes; it is possible to control main properties of engobe (opacity, permability, thermal expansion coefficient). By new developed diopside based engobe frit and diopside based wall tile engobe, raw material costs have been reduced by $\approx\%30$ and $\approx\%20$ respectively.

Keywords: Diopside, ,Glass Ceramic, Wall Tile Glazes, Engobe

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi, hoşgörü ve yardımlarını hep yanımda bulduğum; üzerimde çok büyük emeği olan ve kendisiyle çalışmaktan onur duyduğum, saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Ender Suvacı'ya en derin şükranlarımı sunarım. Tez çalışmalarımın değerlendirilmesinde ve yönlendirilmesinde değerli görüşleriyle bana yol gösteren tez izleme jürimdeki değerli hocalarım Prof. Dr. Ferhat Kara ve Doç. Dr. Münevver Çakı'ya teşekkür ederim.

Projedeki endüstriyel danışmanım Yurtbay Seramik Teknoloji Müdürü Sayın Ali Avcı'ya, Ar-Ge Şefi Sayın Şebnem Döğeroğlu'na, Hammadde Şefi Sayın Pınar Özer'e ve Yurtbay Seramik Teknoloji Müdürlüğü bünyesinde çalışan tüm personele çalışmalarına olan katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Seramik Araştırma Merkezi personeli Sayın Mustafa Çobancı'ya ısı karakterizasyon çalışmalarındaki; Yüksek Lisans Öğrencisi Sayın Özcan Özmen'e ICP çalışmalarındaki katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Doktora öğrenimim boyunca aynı çalışma ortamını paylaşmaktan mutluluk duyduğum Endüstriyel Doktora Programındaki ve Suvacı Seramik Proses Grubundaki tüm çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Her zaman desteklerini yanımda hissettiğim ve kendilerinden çok şey öğrendiğim değerli arkadaşlarım Dr. Ayşe Tunalı, Dr. Neslihan Tamsü, Araştırma Görevlisi Yasemin Çelik, Yüksek Lisans Öğrencisi Kahraman Keskinbora ve Doktora Öğrencisi Zahide Öztürk'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Saygıdeğer annem Akife Karademir, babam Mehmet Karademir ve ablam Bengü Evrim Deniz'e üzerimdeki sonsuz emekleri için çok teşekkür ederim.

Sevgili eşim, hayat arkadaşım Tansel Yıldız'a sevgisi, anlayışı ve bana olan inancı ile hep yanımda olduğu için çok teşekkür ederim.

Betül YILDIZ

2010, Eskişehir

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxiv

1. GİRİŞ VE TEZİN YAPILANMASI	1
1.1. Giriş	1
1.2. Tez Yapılanması.....	6
2. SiO₂-CaO-MgO-B₂O₃-Na₂O-K₂O CAM SERAMİK SİSTEMİNDE GELİŞTİRİLEN DİOPSİT ESASLI FIRITLERDE KOMPOZİSYON, ISIL DAVRANIŞ, MİKROYAPI VE OPTİK ÖZELLİK İLİŞKİSİNİN İNCELENMESİ	8
2.1 Diopsit Esaslı Firitler Giriş	8
2.2 Cam, Cam Seramik ve Sırlar Literatür Bilgisi	9
2.2.1. Cam ve cam oluşumu	9
2.2.2. Cam oluşumuna dair geliştirilen teoriler.....	11
2.2.2.1. Zachariasen teorisi	11
2.2.2.2. Cam oluşumuna dair geliştirilen diğer teoriler	15
2.2.3. Cam seramikler	20
2.2.4. Cam seramik sırlar	22
2.2.5. Cam seramik sırlarda mikroyapı-optik özellik ilişkisi: transparan, opak, parlak ve mat sırlar	26
2.2.6. Cam seramik firitleerin ısı davranışları	32
2.2.6.1. Cam seramik firitleerin sinterlenmesi	32
2.2.6.2. Cam seramik firitleerde devitrifikasyon	36
2.2.6.3. Cam seramik firitleerin ısı davranışlarının (sinterleme ve devitrifikasyon proseslerinin) diferansiyel termal analiz cihazı ve ısı mikroskobu ile incelenmesi	43

2.3	Diopsit Esaslı Cam Seramik ve Cam Seramik Sırlar Hakkında Yapılan Literatür Çalışmalarının Değerlendirilmesi ve Problemin Tanımlanması.....	46
2.4	Diopsit Esaslı Firit Çalışmaları Amaç	50
2.5	Diopsit Esaslı Firit Çalışmalarında İzlenen Yöntem ve Deneysel Prosedür	50
2.5.1.	Firit reçetelerinin belirlenmesi	51
2.5.2.	Firit ve sır üretimi	52
2.5.3.	Firitlerin karakterizasyonu	54
2.6	Diopsit Esaslı Firit Çalışmaları Sonuçlar ve Tartışma.....	55
2.6.1.	R1 grubundaki firitlere ait sonuçlar	55
2.6.1.1	R1 grubu firit reçeteleri	55
2.6.1.2.	R1 grubundaki firitlerin DTA ve ısı mikroskobu analiz sonuçları	56
2.6.1.3.	R1 grubundaki sırlarda faz gelişimi.....	58
2.6.1.4.	R1 grubundaki sırlarda mikroyapı gelişimi ve kimyasal dağılım.....	58
2.6.1.5.	R1 grubundaki sırların renk ve parlaklık ölçümleri	63
2.6.2.	R2 grubundaki firitlere ait sonuçlar	64
2.6.2.1.	R2 grubu firit reçeteleri	64
2.6.2.2.	R2 grubundaki firitlerin DTA ve ısı mikroskobu analiz sonuçları	66
2.6.2.3.	R2 grubundaki sırlarda faz gelişimi.....	69
2.6.2.4.	R2 grubundaki sırlarda mikroyapı gelişimi ve kimyasal dağılım.....	69
2.6.2.5.	R2 grubundaki sırların renk ve parlaklık ölçümleri	78
2.6.3.	R3 grubundaki firitlere ait sonuçlar	79
2.6.3.1.	R3 grubu firit reçeteleri	79
2.6.3.2.	R3 grubundaki firitlerin DTA ve ısı mikroskobu analiz sonuçları	81

2.6.3.3.	R3 grubundaki sırlarda faz gelişimi.....	84
2.6.3.4.	R3 grubundaki sırlarda mikroyapı gelişimi ve kimyasal dağılım.....	84
2.6.3.5.	R3 grubundaki sırların renk ve parlaklık ölçümleri	93
2.6.4.	R4 grubundaki firitlere ait sonuçlar	94
2.6.4.1.	R4 grubu firit reçeteleri	94
2.6.4.2.	R4 grubundaki firitlerin DTA ve ısı mikroskobu analiz sonuçları	95
2.6.4.3.	R4 grubundaki sırlarda faz gelişimi.....	97
2.6.4.4.	R4 grubundaki sırlarda mikroyapı gelişimi ve kimyasal dağılım.....	98
2.6.4.5.	R4 grubundaki sırların renk ve parlaklık ölçümleri	107
2.6.5.	R5 grubundaki firitlere ait sonuçlar	108
2.6.5.1.	R5 grubu firit reçeteleri	108
2.6.5.2.	R5 grubundaki firitlerin DTA ve ısı mikroskobu analiz sonuçları	109
2.6.5.3.	R5 grubundaki sırlarda faz gelişimi.....	111
2.6.5.4.	R5 grubundaki sırlarda mikroyapı gelişimi ve kimyasal dağılım.....	112
2.6.5.5.	R5 grubundaki sırların renk ve parlaklık ölçümleri	120
2.6.6.	Sırların optik özelliklerine (opaklık ve parlaklık) etki eden faktörlerin incelenmesi.....	121
2.7	Diopsit Esaslı Firit Çalışmaları Genel Değerlendirme ve Öneriler	130

3. ANGOP ÇALIŞMALARINDA KULLANILMAK ÜZERE	
SiO₂-CaO-MgO-B₂O₃-Na₂O-K₂O CAM SERAMİK SİSTEMİNDE	
ENDÜSTRİYEL ÜRETİM KOŞULLARINA UYGUN DİOPSİT	
ESASLI FIRITLERİN GELİŞTİRİLMESİ	135
3.1. Angop Çalışmalarında Kullanılmak Üzere Diopsit Esaslı Firitlerin	
Geliştirilmesi Giriş.....	135
3.2. Angop ve Angopta Aranan Temel Özellikler Literatür Bilgisi	136
3.2.1. Angop tanımı ve görevleri	136
3.2.2. Angopta aranan özellikler.....	137
3.2.2.1.Opaklık	137
3.2.2.2.Su geçirmezlik	138
3.2.2.3.Bünye ve sır ile ısı genleşme katsayısı uyumu	141
3.3. Angop Çalışmalarında Kullanılmak Üzere Diopsit Esaslı Firitlerin	
Geliştirilmesi Amaç	146
3.4. Angop Çalışmalarında Kullanılmak Üzere Diopsit Esaslı Firitlerin	
Geliştirilmesinde İzlenen Yöntem ve Deneysel Prosedür	147
3.4.1. Firit ve angop reçetelerinin belirlenmesi	147
3.4.2. Firit, sır ve angop üretimi	149
3.4.3. Firit ve angopların karakterizasyonu	151
3.5. Angop Çalışmalarında Kullanılmak Üzere Diopsit Esaslı Firitlerin	
Geliştirilmesi Sonuçlar ve Tartışma	153
3.5.1. Firitlerin ve angopların ısı davranışlarının	
incelenmesi	153
3.5.2. Firit ve angoplarda faz gelişimi	159
3.5.3. Firit ve angopların mikroyapı analizi	160
3.5.4. Firit ve angopların renk ölçümü	170
3.5.5. Angopların sıvı geçirimsizlik test sonuçları	171
3.6. Angop Çalışmalarında Kullanılmak Üzere Diopsit Esaslı Firitlerin	
Geliştirilmesi Genel Değerlendirme ve Öneriler.....	174

4. DİOPSİT ESASLI FİRİTLERİN KULLANILDIĞI DUVAR KAROSU ANGOPLARINDA KOMPOZİSYON, TEMEL ÖZELLİK (OPAKLIK, ISIL GENLEŞME, SIVI GEÇİRİMLİLİK) VE MİKROYAPI İLİŞKİSİNİN İNCELENMESİ	177
4.1. Diopsit Esaslı Angop Çalışmaları Giriş.....	177
4.2. Diopsit Esaslı Angop Çalışmaları Amaç	178
4.3. Diopsit Esaslı Angop Çalışmalarında İzlenen Yöntem ve DeneySEL Prosedür	178
4.3.1. Angop reçetelerinin belirlenmesi ve üretilmesi	179
4.3.2. Angopların karakterizasyonu	181
4.4. Diopsit Esaslı Angop Çalışmaları Sonuçlar ve Tartışma.....	182
4.4.1. A grubundaki angoplara ait sonuçlar	182
4.4.1.1.A grubundaki angopların mineralojik analizi	183
4.4.1.2.A grubundaki angopların mikroyapı analizi	184
4.4.1.3.A grubundaki angopların renk ölçümleri.....	191
4.4.1.4.A grubundaki angopların sıvı geçirimlilik test sonuçları	191
4.4.1.5.A grubundaki angopların ısı genleşme katsayısı tayini	192
4.4.2. B grubundaki angoplara ait sonuçlar	193
4.4.2.1. B grubundaki angopların mineralojik analizi	194
4.4.2.2. B grubundaki angopların mikroyapı analizi	194
4.4.2.3. B grubundaki angopların renk ölçümleri.....	197
4.4.2.4. B grubundaki angopların sıvı geçirimlilik test sonuçları	197
4.4.2.5. B grubundaki angopların ısı genleşme katsayısı tayini	198
4.4.3. C grubundaki angoplara ait sonuçlar	198
4.4.3.1. C grubundaki angopların mineralojik analizi	199
4.4.3.2. C grubundaki angopların mikroyapı analizi	200
4.4.3.3. C grubundaki angopların renk ölçümleri.....	203

4.4.3.4.C grubundaki angopların sıvı geçirimsizlik test sonuçları	203
4.4.3.5. C grubundaki angopların ısı genleşme katsayısı tayini	204
4.4.4. D grubundaki angoplara ait sonuçlar	204
4.4.4.1. D grubundaki angopların mineralojik analizi	205
4.4.4.2. D grubundaki angopların mikroyapı analizi	206
4.4.4.3. D grubundaki angopların renk ölçümleri.....	209
4.4.4.4. D grubundaki angopların sıvı geçirimsizlik test sonuçları	209
4.4.4.5. D grubundaki angopların ısı genleşme katsayısı tayini	210
4.5. Diopsit Esaslı Angop Çalışmaları Genel Değerlendirme ve Öneriler ..	211

5. İŞLETME DENEMELERİ VE DENEMELERİN ENDÜSTRİDE KULLANILAN ÜRÜNLER İLE KARŞILAŞTIRILMASI, İYİLEŞTİRME ÇALIŞMALARI

218

5.1. İşletme Denemeleri ve İyileştirme Çalışmaları Giriş.....	218
5.2. İşletme Denemeleri ve İyileştirme Çalışmaları Amaç	219
5.3. İşletme Denemeleri ve İyileştirme Çalışmalarında İzlenen Yöntem ve Deneysel Prosedür	219
5.3.1. Firit ve angop üretimi	220
5.3.2. Firit ve angopların karakterizasyonu	220
5.3.3. Maliyet analizi	222
5.4. İşletme Denemeleri ve İyileştirme Çalışmaları Sonuçlar	222
5.4.1. Firit ve angop reçetelerine dair veriler.....	222
5.4.2. Firitlerin ve angopların ısı davranışlarının incelenmesi	223
5.4.3. Firit ve angopların mineralojik analizi	226
5.4.4. Firit ve angopların mikroyapı analizi	228
5.4.5. Firit ve angopların renk analizi.....	236
5.4.6. Angopların sıvı geçirimsizlik test sonuçları	237
5.4.7. Harkort ve otoklav test sonuçları	239

5.4.8. Deformasyon ölçümleri	239
5.4.9. İşletme denemeleri maliyet analizi	241
5.5. İşletme Denemelerinin Değerlendirilmesi ve Problemin Tanımlanması.....	246
5.6. Tiksotropi Probleminin Sebeplerinin İrdelenmesi ve Problemi Çözmeye Yönelik Yaklaşımlar	247
5.7. İşletme Denemeleri ve İyileştirme Çalışmaları Genel Değerlendirme ve Öneriler	270
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	272
KAYNAKLAR	277

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.Sıcaklığa bağlı olarak cam yapan eriyiğin entalpisindeki değişim	10
2.2.Düzenli kristal yapının (a) ve aynı kompozisyona sahip cam yapının (b) şematik gösterimi	12
2.3. Silika ağ yapısı içerisindeki CaO'in şematik gösterimi	13
2.4. Sodyum oksit ile silika tetrahedra arasındaki reaksiyon	14
2.5. Silika ağ yapısı içerisindeki alüminyum	15
2.6. Elektronegativite farkından yararlanarak bağın iyoniklik derecesinin tahmini	16
2.7. Görünür dalga boyu spektrumu.....	26
2.8. Transparan sır ve opak sır ile ışık etkileşimi şematik gösterimi	27
2.9.Kaplanmış yüzeyde meydana gelen düzgün ve dağınık yansımaya dair şematik gösterim	30
2.10.Parlak, saten ve mat yüzeylerde ışığın yansımaya dair şematik gösterim.....	30
2.11.Pürüzlü yüzeye gelen ışığın yansıması gösterim	31
2.12. Düşük yoğunluğa sahip yapı ve Scherer'in modellemede kullandığı temel hücre modeli.....	34
2.13. Boyun oluşturma için kısa bir süre sinterlenen cam kürelere ait mikroyapı	35
2.14.Çekirdeklenme ve büyüme aşamaları şematik gösterim	36
2.15. Embriyo boyutunun bir fonksiyonu olarak embriyo oluşumu ile serbest enerji değişimi	37
2.16. Cam kristalizasyonunun (a) Çekirdeklenme ve büyüme hız eğrileri aynı ısıtılma (T _H) çakışması durumunda (b) Çekirdeklenme ve büyüme hız eğrilerinin kabul edilebilir çakışması durumunda (iki aşamalı ısıtılma işleme (c) neden oluyor) sıcaklıkla değişimi	38
2.17.Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızına sıcaklığın etkisi.....	41
2.18.Aynı sıcaklık aralığında DTA ve HeMA eğrilerinin karşılaştırılması ile karşılaştırma yöntemi.....	44
2.19. Isı mikroskobu analizi ile bulunan temel sıcaklıklar şematik gösterim	45

2.20. Isıtma esnasında tek bir kristalin faz oluşturan cama ait tipik bir diferansiyel termal analiz eğrisi	46
2.21. Firit reçete çalışmalarında kolaylık sağlamak amacıyla SiO ₂ -CaO-MgO-B ₂ O ₃ -Na ₂ O-K ₂ O cam seramik sisteminde yer alan oksitlerin gruplandırılması.....	51
2.22. Firit elde etmede kullanılan ergitme rejimi	53
2.23. RO, R1.1 ve R1.2 firitlerine ait viskozite-sıcaklık eğrisi.....	57
2.24. R1 grubundaki sırlara ait XRD analiz sonuçları	58
2.25. R1.1 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	59
2.26. R1.1 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	59
2.27. R1.2 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	60
2.28. R1.2 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	60
2.29. R1.1 sırnadaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.....	61
2.30. R1.2 sırnadaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.....	61
2.31. R1.1 sırnadaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu.....	62
2.32. R1.2 sırnadaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu.....	62
2.33. RO, R2.1 ve R2.2 firitlerine ait viskozite-sıcaklık eğrisi.....	68
2.34. RO, R2.3 ve R2.4 firitlerine ait viskozite-sıcaklık eğrisi.....	68
2.35. R2 grubundaki sırlara ait XRD analiz sonuçları	69
2.36. R2.1 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	70
2.37. R2.1 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	70
2.38. R2.2 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	71
2.39. R2.2 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	71

2.40. R2.3 sırtına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	72
2.41. R2.3 sırtına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	72
2.42. R2.4 sırtına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	73
2.43. R2.4 sırtına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)	73
2.44. R2.1 sırtındaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.....	74
2.45. R2.1 sırtındaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu.....	74
2.46. R2.2 sırtındaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.....	75
2.47. R2.2 sırtındaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu.....	75
2.48. R2.3 sırtındaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.....	76
2.49. R2.3 sırtındaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu.....	76
2.50. R2.4 sırtındaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.....	77
2.51. R2.4 sırtındaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu.....	77
2.52. RO, R3.1 ve R3.2 firitlerine ait viskozite-sıcaklık eğrisi.....	83
2.53. RO, R3.3 ve R3.4 firitlerine ait viskozite-sıcaklık eğrisi.....	83
2.54. R3 grubundaki sırlara ait XRD analiz sonuçları	84
2.55. R3.1 sırtına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)	85
2.56. R3.1 sırtına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	85
2.57. R3.2 sırtına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	86
2.58. R3.2 sırtına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)	86
2.59. R3.3 sırtına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	87
2.60. R3.3 sırtına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	87

2.61. R3.4 sırnına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	88
2.62. R3.4 sırnına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	88
2.63. R3.1 sırnındaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.....	89
2.64. R3.1 sırnındaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu.....	89
2.65. R3.2 sırnındaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.....	90
2.66. R3.2 sırnındaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu	90
2.67. R3.3 sırnındaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.....	91
2.68. R3.3 sırnındaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu	91
2.69. R3.4 sırnındaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.....	92
2.70. R3.4 sırnındaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu	92
2.71. RO, R4.1, R4.2 ve R4.3 firitlerine ait viskozite-sıcaklık eğrisi	97
2.72. R4 grubundaki sırlara ait XRD analiz sonuçları	98
2.73. R4.1 sırnına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	99
2.74. R4.1 sırnına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	99
2.75. R4.2 sırnına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	100
2.76. R4.2 sırnına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	100
2.77. R4.3 sırnına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	101
2.78. R4.3 sırnına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	101
2.79. R4.4 sırnına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	102
2.80. R4.4 sırnına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (18000 büyütme).....	102
2.81. R4.1 sırnındaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.....	103
2.82. R4.1 sırnındaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu.....	103

2.83. R4.2 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.....	104
2.84. R4.2 sıradaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu.....	104
2.85. R4.3 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.....	105
2.86. R4.3 sıradaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu.....	105
2.87. R4.4 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.....	106
2.88. RO, R5.1, R5.2, R5.3 ve R5.4 firitlerine ait viskozite-sıcaklık eğrisi	111
2.89. R5 grubundaki sırlara ait XRD analiz sonuçları	112
2.90. R5.1 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)	113
2.91. R5.1 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)	113
2.92. R5.2 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)	114
2.93. R5.2 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)	114
2.94. R5.3 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)	115
2.95. R5.3 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)	115
2.96. R5.4 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)	116
2.97. R5.4 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)	116
2.98. R5.1 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.....	117
2.99. R5.1 sıradaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu.....	117
2.100. R5.2 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.....	118
2.101. R5.2 sıradaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu.....	118
2.102. R5.3 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.....	119
2.103. R5.3 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu.....	119
2.104. Kristal faz miktarına bağlı olarak L* değerinin değişimi	122
2.105. Camsı faz miktarına bağlı olarak L* değerinin değişimi	123
2.106. Porozite miktarına bağlı olarak L* değerinin değişimi.....	123

2.107. Ağırlıkça ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3$) yüzdesine bağlı olarak L^* değerinin değişimi	124
2.108. Ağırlıkça ($\text{CaO}+\text{MgO}$) yüzdesine bağlı olarak L^* değerinin değişimi....	124
2.109. Ağırlıkça SiO_2 yüzdesine bağlı olarak L^* değerinin değişimi.....	125
2.110. Pürüzlülük değerine bağlı olarak parlaklık değerinin değişimi	126
2.111. Kristal faz miktarına bağlı olarak pürüzlülük değerinin değişimi	126
2.112. Camsı faz miktarına bağlı olarak pürüzlülük değerinin değişimi	127
2.113. Porozite miktarına bağlı olarak pürüzlülük değerinin değişimi.....	127
2.114. Ağırlıkça ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3$) yüzdesine bağlı olarak parlaklık değerinin değişimi	128
2.115. Ağırlıkça ($\text{CaO}+\text{MgO}$) yüzdesine bağlı olarak parlaklık değerinin değişimi	128
2.116. Ağırlıkça SiO_2 yüzdesine bağlı olarak parlaklık değerinin değişimi	129
2.117. Pürüzlülük değerine bağlı olarak L^* değerinin değişimi	129
2.118.R2.1 (a), R4.2 (b) ve R5.2 (c) sırlarına ait kesitten alınan geri yansıyan elektron görüntüleri (5000 büyütme).....	131
2.119. R4.3 (a) ve R5.3 (b) sırlarına ait kesitten alınan geri yansıyan elektron görüntüleri (5000 büyütme).....	132
2.120. R4.1 (a) ve R5.1 (b) sırlarına ait kesitten alınan geri yansıyan elektron görüntüleri (5000 büyütme).....	132
2.121. R1.1 (a), R3.2 (b), R1.2 (c) ve R3.1 (d) sırlarına ait kesitten alınan geri yansıyan elektron görüntüleri (5000 büyütme)	133
3.1. Islandıktan sonra poroz yapılı angoplarda meydana gelen opaklık kaybının gösterimi	140
3.2. $\alpha_{\text{sır}} > \alpha_{\text{angop}} > \alpha_{\text{bünye}}$ olduğu durumda	142
3.3. Çatlak hatası	142
3.4. $\alpha_{\text{sır}} > \alpha_{\text{angop}}$; $\alpha_{\text{bünye}} > \alpha_{\text{angop}}$ olduğu durumda	144
3.5. $\alpha_{\text{sır}} < \alpha_{\text{angop}}$; $\alpha_{\text{angop}} > \alpha_{\text{bünye}}$ olduğu durumda	145
3.6. $\alpha_{\text{sır}} < \alpha_{\text{angop}} < \alpha_{\text{bünye}}$ olduğu durumda	146
3.7. Tezin üçüncü bölümünde izlenen yolun şematik gösterimi.....	147
3.8. Firit elde etmede kullanılan ergitme rejimi.....	150
3.9. Zirkonlu opak firite (Z-F'ye) ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi.....	153

3.10.	YS16 firatine ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi.....	154
3.11.	YS25 firatine ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi.....	154
3.12.	YS42 firatine ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi.....	155
3.13.	YS16, YS25 ve YS42firitlerine ait viskozite-sıcaklık eğrisi	156
3.14.	R14 (Z-F) angobuna ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi.....	157
3.15.	R14 (YS16) angobuna ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi.....	157
3.16.	R14 (YS25) angobuna ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi.....	158
3.17.	R14 (YS42) angobuna ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi.....	158
3.18.	Zirkonlu opak firit, YS16, YS25 ve YS42 sırlarına ait XRD analiz sonuçları.....	159
3.19.	R14 (YOF), R14 (YS16), R14 (YS25) ve R14 (YS42) angoplarına ait XRD analiz sonuçları.....	160
3.20.	Z-F sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	161
3.21.	Z-F sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	161
3.22.	YS16 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)	162
3.23.	YS16 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	162
3.24.	YS25 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)	163
3.25.	YS25 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	163
3.26.	YS42 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	164
3.27.	YS42 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	164
3.28.	R14 (Z-F) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	166
3.29.	R14 (Z-F) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	166

3.30. R14 (YS16) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	167
3.31. R14 (YS16) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	167
3.32. R14 (YS25) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	168
3.33. R14 (YS25) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	168
3.34. R14 (YS42) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	169
3.35. R14 (YS42) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	169
3.36. R14 (Z-F) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (500 büyütme).....	172
3.37. R14 (YS16) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (500 büyütme).....	173
3.38. R14 (YS25) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (500 büyütme).....	173
3.39. R14 (YS42) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (500 büyütme).....	174
3.40. Zirkonlu opak firit ve diopsit esaslı firitlerin kullanıldığı duvar karosu angop mikroyapılarının şematik gösterimi	176
3.41. Zirkonlu opak firit (a) ve zirkonlu opak firit içeren duvar karosuna (b) alternatif olarak geliştirilen diopsit esaslı firit (c) ve diopsit esaslı firit içeren duvar karosu angobu (d) mikroyapı görüntüleri	176
4.1. Tezin dördüncü bölümünde izlenen yolun şematik gösterimi	179
4.2. R28, R29, R30 ve R14 angoplarına ait XRD analiz sonuçları.....	183
4.3. R14, R31 ve R32 angoplarına ait XRD analiz sonuçları	184
4.4. R14 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme)	185
4.5. R14 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)	185

4.6. R28 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme)	186
4.7. R28 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)	186
4.8. R29 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme)	187
4.9. R29 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)	187
4.10. R30 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme)	188
4.11. R30 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)	188
4.12. R31 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme)	189
4.13. R31 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)	189
4.14. R32 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme)	190
4.15. R32 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)	190
4.16. R14, R33 ve R34 angoplarına ait XRD analiz sonuçları	194
4.17. R33 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme)	195
4.18. R33 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)	195
4.19. R34 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme)	196
4.20. R34 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)	196
4.21. R14, R35 ve R36 angoplarına ait XRD analiz sonuçları	199
4.22. R35 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme)	201

4.23. R35 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	201
4.24. R36 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme).....	202
4.25. R36 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	202
4.26. R14, R37 ve R38 angoplarına ait XRD analiz sonuçları	205
4.27. R37 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme).....	207
4.28. R37 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	207
4.29. R38 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme).....	208
4.30. R38 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	208
4.31. Çalışılan duvar karosu angoplarının sırlı ve sırsız L* renk değerleri	212
4.32. Çalışılan duvar karosu angoplarının 400°C'deki ısı genleşme katsayıları	212
4.33. Çalışılan duvar karosu angoplarının sıvı geçirimsizlik testi sonrasında yüzeylerinde oluşan lekelerin L* renk değerleri	214
4.34. Çalışılan duvar karosu angoplarının sıvı geçirimsizlik süreleri	214
4.35. (a) R14, (b) R38, (c) R28, (d) R (32), (e) R34 ve (f) R36 angoplarına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüleri (1000 büyütme).....	215
4.36. %Porozite'ye bağlı olarak sıvı geçirimsizlik testi sonrasında yüzeyde oluşan leke L* değerinin değişimi	216
4.37.%Porozite'ye bağlı olarak sıvı geçirimsizlik testi sonrasında yüzeyde oluşan leke L* değerinin değişimi	217
5.1. Tezin beşinci bölümünde izlenen yolun şematik gösterimi	219
5.2. İşletme denemesi YS16 ve standart zirkonlu Z-F firitine ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi.....	225

5.3. İşletme denemesi angoplara ve standart duvar karosu angoba ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi.....	225
5.4. İşletme denemesi YS16 ve standart zirkonlu Z-F firtine ait XRD analiz sonuçları	227
5.5. İşletme denemesi angoplara ve standart duvar karosu angoba ait XRD analiz sonuçları	227
5.6. İşletme denemesi İDYS16 firtine ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (10000 büyütme).....	229
5.7. İşletme denemesi İDYS16 firtine ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (15000 büyütme).....	229
5.8. Standart duvar karosu angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme).....	230
5.9. Standart duvar karosu angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2000 büyütme).....	230
5.10. Standart duvar karosu angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	231
5.11. Standart duvar karosu angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (10000 büyütme).....	231
5.12. İşletme denemesi İDRX angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme).....	232
5.13. İşletme denemesi İDRX angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2000 büyütme).....	232
5.14. İşletme denemesi İDRX angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	233
5.15. İşletme denemesi İDRX angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (10000 büyütme).....	233
5.16. İşletme denemesi İDRY angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme).....	234
5.17. İşletme denemesi İDRY angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	234
5.18. İşletme denemesi İDRY angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	235

5.19. İşletme denemesi İDRY angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (10000 büyütme).....	235
5.20. Sıvı geçirimsizlik testi sonrasında İDRX angobunun (a) ve şahidi standart duvar karosu angobunun (b) yüzeylerinde oluşan lekelerin fotoğrafları	238
5.21. Sıvı geçirimsizlik testi sonrasında İDRY angobunun (a) ve şahidi standart duvar karosu angobunun (b) yüzeylerinde oluşan lekelerin fotoğrafları	239
5.22. Standart Z-F firtine ait maliyet analizi	242
5.23. İDEFYS16 firtine ait maliyet analizi	242
5.24. Standart duvar karosu angobuna ait hammadde maliyet analizi.....	243
5.25. İDRX işletme denemesi duvar karosu angobuna ait hammadde maliyet analizi.....	244
5.26. İDRY işletme denemesi duvar karosu angobuna ait hammadde maliyet analizi.....	244
5.27. Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyelinin şematik gösterimi	248
5.28. Simüle edilmiş cam yapısı	255
5.29. Z-F standart firtinin zamana bağlı olarak çözünürlüğü.....	256
5.30. İDEFYS16 standart firtinin zamana bağlı olarak çözünürlüğü.....	256
5.31. Z-F ve İDEFYS16 firtlerinin öğütmeden 48 saat sonraki çözünürlüklerinin karşılaştırmalı grafiği	257
5.32. EFZ-2 firtinin zamana bağlı olarak çözünürlüğü	259
5.33. İDEFYS16 ve EFZ-2 firtlerinin öğütmeden 48 saat sonraki çözünürlükleri karşılaştırmalı grafiği	259
5.34. YS16 ve EFZ-2 firtlerine ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi	260
5.35. İDRX(YS16) ve İDRX(EFZ-2) angoplarına ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi	261
5.36. EFZ-2 firtine ve İDRX (EFZ-2) ait XRD analiz sonuçları	262
5.37. EFZ-2 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	263
5.38. EFZ-2 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (10000 büyütme).....	263

5.39. İDRX(EFZ-2) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme).....	264
5.40. İDRX(EFZ-2) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme).....	264
5.41. İDRX(EFZ-2) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme).....	265
5.42. İDRX(EFZ-2) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (10000 büyütme).....	265
5.43. EFZ-2 firitine ait hammadde maliyet analizi	268
5.44.İDRX(EFZ-2) angobuna ait hammadde maliyet analizi	268

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Cam geçiş sıcaklıklarının ortalama değerleri T _g (K).....	11
2.2.Oksijene göre relatif elektronegativitelerine göre oksitlerin sınıflandırılması	17
2.3. Oksitlerin bağ kuvvetleri.....	18
2.4. Oksitlerin Rawson parametreleri	20
2.5. Geleneksel karo sırlarında oluşan kristalin fazların listesi.....	23
2.6. Hızlı pişirim rejiminde kullanılan cam seramik sistemleri	25
2.7. Cam seramik sistemlerinde devitrifikasyon sonucu oluşan ve sıra opaklık sağlayan çeşitli kristal fazların kırınım indisleri.....	29
2.8. Diopsit esaslı cam seramik ve cam seramik sırlar üzerine yapılan yayınlardan örnekler	47
2.9. Başlangıç firit reçetesine ağırlıkça oksit %.....	51
2.10. Firit çalışmalarında kullanılan reçete grupları ve her bir reçete grubunda etkisi araştırılan oksit grubu	52
2.11. Sır hazırlamada kullanılan ağırlıkça malzeme oranları.....	53
2.12. R1 grubu firit reçetelerinde sabit tutulan ve etkisi araştırılan oksit grupları	55
2.13. RO, R1.1 ve R1.2 firit reçetelerinde çalışılan ağırlıkça CaO/MgO oksit oranları	55
2.14. R1 grubundaki firitlere ait DTA verileri	56
2.15. R1 grubundaki firitlere ve RO firitine ait ısı mikroskobu verileri	57
2.16. R1 sırlarına ait EDX analiz sonuçları	63
2.17. R1 sırlarının L*, a*, b* renk değerleri	64
2.18. R1 sırlarının 60° ve 80°'deki parlaklık değerleri	64
2.19. R2 grubu firit reçetelerinde sabit tutulan ve etkisi araştırılan oksit grupları	65
2.20. RO, R2.1 ve R2.2 firit reçetelerinde çalışılan ağırlıkça K ₂ O/B ₂ O ₃ oranları	65
2.21.RO, R2.3 ve R2.4 firit reçetelerinde çalışılan ağırlıkça Na ₂ O/(K ₂ O+Na ₂ O+B ₂ O ₃) oranları.....	65

2.22. R2 grubu firitlerine ve RO standart firitine ait DTA verileri	66
2.23. R2 grubu firitlerine ve RO standart firitine ait ısı mikroskobu verileri	66
2.24. R2 sırlarına ait EDX analiz sonuçları	78
2.25. R2 sırlarının L*, a*, b* renk değerleri	79
2.26. R2 sırlarının 60° ve 80°'deki parlaklık değerleri	79
2.27. R3 grubu firit reçetelerinde sabit tutulan ve etkisi araştırılan oksit grupları	80
2.28. RO ve R3.1 firit reçetelerinde çalışılan ağırlıkça SiO ₂ /MgO oranları	80
2.29. RO ve R3.2 firit reçetelerinde çalışılan ağırlıkça SiO ₂ /CaO oranları	80
2.30. RO, R3.3 ve R3.4 firit reçetelerinde çalışılan ağırlıkça SiO ₂ /(CaO+MgO) ve CaO/MgO oranları	80
2.31. R3 grubundaki firitlere ve RO firitine ait DTA verileri	81
2.32. R3 grubundaki firitlere ve RO firitine ait ısı mikroskobu verileri	82
2.33. R3 sırlarına ait EDX analiz sonuçları	93
2.34. R3 sırlarının L*, a*, b* renk değerleri	94
2.35. R3 sırlarının 60° ve 80°'deki parlaklık değerleri	94
2.36. R4 grubu reçetelerinde sabit tutulan ve etkisi araştırılan oksit grupları	95
2.37. R4 grubu reçetelerinde etkisi araştırılan oksitlere dair şematik gösterim ..	95
2.38. R4 grubundaki firitlere ait DTA verileri	96
2.39. R4 grubundaki firitlere ait ısı mikroskobu veriler	96
2.40. R4 sırlarına ait EDX analiz sonuçları	106
2.41. R4 sırlarının L*, a*, b* renk değerleri	107
2.42. R4 sırlarının 60° ve 80°'deki parlaklık değerleri	107
2.43. R5 grubu reçetelerinde sabit tutulan ve etkisi araştırılan oksit grupları	108
2.44. R5 grubu reçetelerinde etkisi araştırılan oksitlere dair şematik gösterim ..	109
2.45. R5 grubundaki firitlere ait DTA verileri	110
2.46. R5 grubundaki firitlere ait ısı mikroskobu verileri	110
2.47. R5 sırlarına ait EDX analiz sonuçları	120
2.48. R5 sırlarının L*, a*, b* renk değerleri	121
2.49. R5 sırlarının 60° ve 80°'deki parlaklık değerleri	121
3.1. Standart zirkonlu opak firitin kompozisyonuna dair veriler (Ağırlıkça Oksit %)	149

3.2. Angopta kullanılmak üzere seçilen firitlerin kompozisyonlarına dair veriler (Ağırlıkça Oksit %)	149
3.3. Çalışmalarda kullanılan standart duvar karosu angop reçetesine (R14 reçetesine) ait kompozisyon	149
3.4. Sır hazırlamada kullanılan ağırlıkça malzeme oranları	151
3.5. Angop hazırlamada kullanılan ağırlıkça malzeme oranları	151
3.6. YS16, YS25 ve YS42 firitlerinin DTA ile belirlenen cam geçiş sıcaklıkları	155
3.7. Z-F, YS16, YS25 ve YS42 sırlarının L*, a*, b* renk ve 60° ve 80°'deki parlaklık değerleri	170
3.8. R14 (Z-F), R14 (YS16), R14 (YS25) ve R14 (YS42) angoplarının sırlı ve sırsız L*, a*, b* renk değerleri	171
3.9. R14 (Z-F), R14 (YS16), R14 (YS25) ve R14 (YS42) angoplarının sıvı geçirimsilik test sonuçları	172
4.1. Angopta kullanılan YS16 firit kompozisyonuna ait veriler (Ağırlıkça Oksit %)	180
4.2. Çalışmalarda kullanılan başlangıç duvar karosu angop reçetesine (R14 reçetesine) ait kompozisyon	180
4.3. Çalışmada kullanılan angop kompozisyonlarına ait veriler	180
4.4. Angop hazırlamada kullanılan ağırlıkça malzeme oranları	181
4.5. A grubu angop reçetelerine ait veriler	182
4.6. A grubundaki angopların L*, a*, b* renk değerleri	191
4.7. A grubundaki angopların sıvı geçirimsilik test sonuçları	192
4.8. A grubundaki angopların 400°C'deki ısı genleşme katsayıları	193
4.9. Kil ve kaolen XRF kimyasal analiz test sonuçları	193
4.10. B grubu angop reçetelerine ait veriler	193
4.11. B grubundaki angopların L*, a*, b* renk değerleri	197
4.12. B grubundaki angopların sıvı geçirimsilik test sonuçları	198
4.13. B grubundaki angopların 400°C'deki ısı genleşme katsayıları	198
4.14. C grubu angop reçetelerine ait veriler	199
4.15. C grubundaki angopların L*, a*, b* renk değerleri	203
4.16. C grubundaki angopların sıvı geçirimsilik test sonuçları	204

4.17. C grubundaki angopların 400°C'deki ısı genleşme katsayıları.....	204
4.18. D grubu angop reçetelerine ait veriler.....	205
4.19. D grubundaki angopların L*, a*, b* renk değerleri.....	209
4.20. D grubundaki angopların sıvı geçirimsilik test sonuçları.....	210
4.21.D grubundaki angopların 400°C'deki ısı genleşme katsayıları.....	210
5.1. İşletme denemesi duvar karosu angoplarının değirmen çıkışı kabul standartları.....	220
5.2. İşletme denemesi gerçekleştirilen YS16 firit kompozisyonuna ait veriler (Ağırlıkça oksit%).....	223
5.3. Standart duvar karosu angobuna ve işletme denemesi gerçekleştirilen angoplara ait kompozisyon (Ağırlıkça hammadde %)......	223
5.4.Standart duvar karosu angop ve opak firite; işletme denemesi gerçekleştirilen firit ve angoplara ait ısı mikroskobu verileri	224
5.5. Duvar karosu ile standart ve işletme denemesi firit ve angopların 400°C'deki ısı genleşme katsayıları	226
5.6.Standart ve işletme denemesi firit ve angopların L*, a*, b* renk değerleri..	236
5.7. Standart duvar karosu angop ve işletme denemesi angoplara ait sıvı geçirimsilik test sonuçları.....	238
5.8. Standart duvar karosu angobun ve işletme denemesi angopların otoklav ve harkort test sonuçları	239
5.9. Fırın çıkışı deneme angoba ve şahit standart angoba ait deformasyon verileri	240
5.10. Otoklav sonrası deformasyon.....	240
5.11. Otoklav sonrası merkez fark	240
5.12. Otoklav sonrası % değişim	241
5.13. Standart ve işletme denemesi firit ve angopların hammadde maliyet analizleri	245
5.14. Standart duvar karosu angop hammadde maliyeti ≈550 TL/ton ve aylık duvar karosu angop tüketimi 200 ton kabul edilerek hesaplanan senelik kar	245
5.15. Standart ve İDRX angoplarına ait viskozite ölçümleri	247

5.16. Angopların birinci, ikinci, dördüncü ve beşinci gününde alınan viskozite ölçümleri	258
5.17. Standart ve deneme firit ve angopların 400°C'deki ısı genleşme katsayıları	261
5.18. Firit ve angopların L*, a*, b* renk değerleri	266
5.19. Standart duvar karosu angop ve işletme denemesi angoplara ait sıvı geçirimsizlik test sonuçları.....	267
5.20. Standart ve işletme denemesi firit ve angopların hammadde maliyet analizleri	269
5.21. Standart duvar karosu angop hammadde maliyeti $\approx$ 550 TL/ton ve aylık duvar karosu angop tüketimi 200 ton kabul edilerek hesaplanan senelik kar	270

1. GİRİŞ VE TEZİN YAPILANMASI

1.1. Giriş

Seramik kaplama malzemeleri (yer ve duvar karosu, porselen karo) sektörü ülkemize istihdam ve döviz girdisi sağlayan, katma değeri yüksek, ülke ekonomisinde etkin ve önemli yeri olan bir sanayi dalıdır. Büyük oranda yerli girdiler kullanan sektör, yıllık 1 Milyar ABD Dolarlık üretim değeri, 400 Milyon ABD Dolarlık ihracatı ile ülkemizin rekabet gücü en yüksek sektörlerinden biridir. Türkiye seramik kaplama malzemeleri üretiminde Avrupa’da üçüncü, dünyada ise yedinci ülkedir. İhracatta ise Avrupa’da İtalya ve İspanya’dan sonra üçüncü ülke, dünyada ise beşinci ülke konumundadır. 2005 yılına ait tahmini seramik kaplama malzemeleri kurulu kapasitesi 302700000 m²’dir (Dokuzuncu Kalkınma Planı 2007–2013).

Ülkemizdeki seramik kaplama malzemeleri sektöründe duvar ve yer karosu girdi yüzdelerinde en yüksek payı ≈%20’lik oranla doğalgaz ve işçilik giderleri oluşturmaktadır. Hammadde maliyetleri ise toplam maliyetin yaklaşık %10’unu oluşturmaktadır. Seramik kaplama sektöründe katma değer artırılabilmesi için girdi maliyetlerinin düşürülmesi gerekmektedir (Dokuzuncu Kalkınma Planı 2007–2013).

Seramik kaplama malzemelerinde masseler preslendikten sonra üzerine genellikle angop ve sır şeklinde iki farklı malzeme uygulanır (Kartal 1998). Angop, seramik karolarda sırlama öncesi sır ile bünye arasına uygulanan; uygulandığı bünyenin rengini örten; sırlama ve dekorasyon işlemleri öncesinde yüzeye kontrast kazandıran bir çeşit astardır (Vari 2000; Fraser 1998; Sacmi 2002). Sır; ısıtıldığında camsı veya kısmen camsı ince bir tabaka oluşturarak masseyi örten (0.15–1.00 mm.); yüzeyi kimyasal olarak kararlı, sıvılara ve gazlara karşı dayanıklı, aşınmaya ve çizilmeye karşı dirençli ve mekaniksel olarak güçlü kılan; yüzeyin kolayca temizlenmesini sağlayan; yüzeye estetik ve dekoratif özellikler kazandıran; camlaştırılmış çeşitli oksitlerin (firitlerin) ve inorganik ilavelerin karışımıdır. Seramik sırlar pişmiş karoya benzersiz teknik ve estetik

özellikler kazandırdığı için seramik karo üretim prosesinde önemli rol oynamaktadırlar (Leonelli ve ark. 2002).

Görünür ışığın geçişine müsaade etmeyen malzemeler opak olarak adlandırılır (Callister 1991). Bünyenin istenmeyen renginin kapatılmasında ve estetik görünüm sağlanmasında opak sırlar kullanılmaktadır (Taylor ve Bull 1980). Buna ilaveten endüstride, sıra beyazlatmanın dekoratif bir etki oluşturmamasından da öte seramik ürünün kalitesini arttırdığı görüşü hakimdir (Kato 1973).

Sırların optik karakteristikleri küçük partiküllerden veya sır içerisindeki düzensiz çekirdeklerden kaynaklanan ışığın yansıması ve saçılmasına bağlıdır (Santos ve ark. 2004). Opaklık; ışığın sır içerisindeki partiküllerden veya gaz kabarcıklarından dolayı meydana gelen difüzyonu, kırılması ve saçınımı sonucu oluşur. Bu saçınım sır içerisindeki partiküllerin çevresindeki camsı faza göre farklı kırınım indisine sahip olmalarından kaynaklanır. Pişmiş sıran opaklığı; camsı faz içerisindeki opaklaştırıcı fazın konsantrasyonuna, opaklaştırıcının partikül boyutuna, opaklaştırıcı faz ile camsı faz arasındaki kırınım indisi farkına ve sır kalınlığına bağlıdır. Camsı faz ile opaklaştırıcı faz arasındaki kırınım indisi farkı ne kadar yüksek ve opaklaştırıcı partikülün boyutu ışığın dalga boyuna ne kadar yakın olursa o kadar yüksek opaklıkta sırlar elde edilir (Taylor ve Bull 1980).

Sırlarda opaklık gelişimini sağlayabilecek birçok farklı faz bulunmaktadır. Sırlara opaklık kazandıran malzemeler türlerine göre; i) ergimiş sırda çözünmeyen yada kolaylıkla çözünmeyen değirmende ilave edilen kristaller (titanyum dioksit, zirkon, vb.); ii) sıran kontrollü ısı işleme esnasında gelişen kristaller (völlastonit, vb.); iii) sır içerisindeki gaz kalıntıları (florin veya hava) ve iv) camsı matris içerisindeki sıvı/sıvı faz ayrışımı olmak üzere dört grupta toplanabilir (Taylor ve Bull 1980).

Birinci dünya savaşından önce temel opaklaştırıcı olarak kalay oksit kullanılmıştır. Ancak savaş esnasında kalay oksitin fiyatında meydana gelen artış daha ucuz alternatif opaklaştırıcıların araştırılmasını tetiklemiştir. Alternatif opaklaştırıcı arayışı Amerika Birleşik Devletleri'nde önce zirkonya daha sonrada zirkon kullanımına neden olmuştur. Birleşik Krallıklarda 1950'lerde ilk defa

öğütülmüş zirkon üretilmiş ve ilerleyen yıllarda temel opaklaştırıcı kullanımında zirkon; kalay oksitin yerini almıştır (Taylor ve Bull 1980).

Günümüzde seramik endüstrisinde zirkonun sır opaklaştırıcısı olarak kullanımı yaygın hale gelmiş ve ticari firitler içerisinde en çok ilgi çeken firitler zirkon ($ZrO_2.SiO_2$) ve zirkonya (ZrO_2) içerenler olmuştur (Castilone ve ark. 1999; Romero ve ark. 2003). Sıra opaklık sağlayan zirkon içerikli bu firitler sır ve bünye arasına uygulanan angopta da kullanılmaktadır (Escardino ve ark. 1996).

Zirkonun asıl kullanım alanı ise refrakter sanayiidir; $2500^{\circ}C$ 'den daha yüksek ısıya dayanıklı özel refrakter tuğla imalinde kullanımı çok önemlidir. Ayrıca zirkon elektroporselen, laboratuvar porseleni ve buji imalinde kullanılmaktadır. Korozyona karşı yüksek mukavemeti nedeni ile de kimya sanayiinde aranan bir hammaddedir. Zirkon oksitler ayrıca boya, ilaç, tekstil ve abrasif sanayiilerinde kaynak elektrotlarında, izolasyonda, fotoğrafçılıkta ve dericilikte kullanılmaktadır (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu 2001a).

Zirkonun seramik kaplama malzemelerindeki önemi ise yüksek refraktif indisi (1,94) ve pişirim esnasında kristallerin camsı matris içinde çözünmemesi için gerekli olan yüksek refrakterliği sayesinde $1000^{\circ}C$ üzerinde pişirilen kaplamalarda kullanılan temel opaklaştırıcı olmasıdır (Eppler ve Eppler 1998). Işığın saçınımına ve dolayısıyla da opaklığa neden olan sırdaki zirkon kristallerinin varlığıdır. Ticari zirkonun ince tane boyutu ve yüksek kırınım indisi zirkonun mükemmel bir opaklaştırıcı olarak kullanımını mümkün kılmaktadır (Castilone ve ark. 1999). Zirkon sırlarının kullanımının nedeni sadece yüksek kırınım indislerinden değil ayrıca mükemmel mekanik ve kimyasal özellikleri ve endüstride kullanılan pişirim çevrimlerine uyma yeteneklerindendir (Escardino ve ark. 1996).

Zirkon sırlarında opaklık, zirkonun değirmen ilavesi ya da firit bileşeni veya her iki yöntemin kombinasyonu ile sır kompozisyonuna katılması ile sağlanmaktadır (Taylor ve Bull 1980). Birçok beyaz seramik sır zirkonyum firitlerinden elde edilmektedir. Bu firitlerde opaklık seramik karonun maruz kaldığı pişirim çevrimi esnasında kristallenen fazların oluşumu sonucu ortaya çıkmaktadır. Oluşan en önemli kristalin faz zirkondur. Gerçekleştirilen çalışmalar son opaklaştırıcı fazın zirkon olduğunu göstermiş ve zirkonun soğutmadan ziyade

ısıtma aşamasında oluştuğunu belirlemiştir (Escardino ve ark. 1996; Castilone ve ark. 1999).

Türkiye’de henüz zirkon üretimi bulunmadığı için beş milyon doların üzerinde zirkonun dış alım yolu ile sağlandığı bilinmektedir. Zirkonyum içeren rezervlerin Avustralya, Güney Afrika, Hindistan, U.S.A., Brezilya, Sri Lanka ve Tayland’da bulunmasına rağmen kullanım alanının çok fazla olması büyük bir uluslararası ticaret hacmi oluşturmaya neden olmuştur. Tüketim miktarı ile ilgili en güncel bilgi 1995 yılında dünya baddeleyit ($ZrO_2.SiO_2$) ve ZrO_2 tüketiminin 40.000 ton olduğudur (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu 2001a). 1998 yılında ithal edilen zirkon miktarı 1.679.538 kg’dır (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu 2001b).

Günümüzde zirkon, seramik endüstrisine getirdiği avantajlara karşın, reçetelerde önemli oranda hem serbest hem de opak frit içerisinde kullanıldığından frit, angop ve sır maliyetlerini arttıran ana unsur haline gelmiştir. Ülkemizdeki seramik sanayinin hızla gelişme kaydetmesi; zirkonun yeni kullanım alanlarının oluşması ile ticaret hacminin genişlemesi ve fiyatındaki artış sır ve angopta kullanılan zirkon miktarının azaltılmasını ve zirkona alternatif olarak sır yapısında opaklık sağlayacak hammaddelerin araştırılmasını zorunlu kılmıştır.

Zirkon içerikli opak angop ve sırlara alternatif sistemler geliştirebilmek için nihai mikroyapıda; camsı fazla arasında yüksek kırınım indis farkı bulunan kristal fazların homojen bir şekilde camsı faz içerisinde dağılması gerekmektedir. Kristal ile camsı faz arasındaki yüksek kırınım indis farkı kristal yüzeyine çarpan ışığın bünyeye ulaşmasını engelleyerek sır ve angobun kapatıcı karakterde olmasını sağlayacaktır.

Seramik sırlarda artık camsı fazın kırınım indisi kompozisyona bağlı olarak 1,5 ve 1,6 arasında değişim göstermektedir. Yüksek kırınım indisine sahip kristalin fazlar incelendiğinde en yüksek kırınım indisinin rutil (2,61) ve anataza (2,60) ait olduğu görülmektedir. Ancak titanyum oksit yüksek sıcaklıklardaki kararlı fazı; rutil, sıra sarı bir renk verdiği için yüksek sıcaklık beyaz sırlarında kullanılamamaktadır. Zirkondan sonra en yüksek refraktif indise sahip olan bir diğer faz ise sphene’dir ($CaO.TiO_2.SiO_2$) (1,91). Ancak bu fazda sıra sarı renk vermeye meyilli olduğundan tercih edilmemektedir. Gahnit ($ZnO.Al_2O_3$) 1,8

kırınım indisine sahiptir. Bu fazı devitrifiye edebilen firitler yüksek miktarda çinko oksit içerdiklerinden ekonomik değillerdir. Kırınım indisi yüksek olan (1,7) diğer bir kristalin faz ise gehlenittir ($2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$). Seramik sırlarında az veya çok miktarlarda yer alabilen diğer kristalin fazlar; vollastonit ($\text{CaO}.\text{SiO}_2$), villemittir ($\text{ZnO}.\text{SiO}_2$), anortit ($\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) ve diopsittir ($\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$). İlk üç fazın kırınım indis değerleri 1,58 ile 1,63 oranında değişmektedir ve bu fazları devitrifiye eden firitler ile genelde mat sırlar yapılmaktadır (Aparisi ve ark. 1998).

Bu tez çalışmasında opaklık; $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ cam seramik sisteminde geliştirilen firitlerde diopsit kristalizasyonu ile sağlanmaya çalışılmıştır. Yüksek kırınım indisi (1,7), sistem oksitlerinin kolay bulunabilir ve ekonomik olması çalışılacak ana sistemin diopsit olarak belirlenmesine neden olmuştur. Diopsit fazının devitrifikasyonunun oldukça kolay olması; kristal faz miktar ve boyutunun başlangıç firitindeki CaO ve MgO oranlarının değiştirilmesi ile ve pişirim sıcaklığında artık camsı fazın viskozitesi ile kontrol edilebilmesi (Aparisi ve ark. 1998) çalışılacak ana sistemin diopsit fazı olarak belirlenmesine neden olan diğer faktörlerdir.

Diopsitin seramik karo ürünlerinde sır ve angop için alternatif bir opaklaştırıcı olabileceği, aynı zamanda bu cam seramik sisteminde elde edilen firitlerin karo bünyesinde çeşitli oranlarda kullanımı ile hem mukavemeti hem de beyazlık gibi fiziksel özellikleri iyileştirilebileceği yapılan son çalışmalarda belirtilmektedir (Çavaç 2003; Kara 2000). Ancak literatürde diopsit esaslı firitlerin ve angopların üretimine dair bilimsel anlayışta bazı eksiklikler bulunmaktadır. Bu çalışmanın bilimsel amaçları diopsit esaslı firitlerde kullanılan oksitlerin sırların ısıl davranış (sinterleme ve kristalizasyon prosesleri) üzerindeki etkisine dolayısıyla da son mikroyapı ve sırların optik özellikleri üzerindeki etkisine dair anlayış geliştirmek; diopsit esaslı duvar karosu angoplarında kompozisyon, temel özellik (sıvı geçirimsizlik, beyazlık ve ısıl genleşme katsayısı) ve mikroyapı arasındaki ilişkiyi incelemek ve diopsit esaslı firit ve angopların işletme şartlarındaki kullanılabilirliğini, kısıtlayıcı faktörlerini araştırmaktır.

Gerçekleştirilen çalışmaların teknolojik amacı; angop ve sır reçetelerinde hammadde maliyetinin büyük bir kısmını oluşturan zirkonu azaltarak hammadde

maliyetlerini düşürmek dolayısıyla ürün katma değerini arttırmak ve ülkemizde rezervleri bulunan hammaddelerin kullanımı ile opaklaştırıcı hammadde temininde dışa bağımlılığı mümkün olduğunca azaltmak olarak özetlenebilir.

1.2. Tez Yapılanması: Bilimsel ve teknolojik amaçlar doğrultusunda tez dört bölümde yapılanmıştır. Bölüm başlıkları ve bölümlere ait kısa özetler aşağıda verilmektedir.

SiO₂-CaO-MgO-B₂O₃-Na₂O-K₂O Cam Seramik Sisteminde Geliştirilen Diopsit Esaslı Firitlerde Kompozisyon, Isıl Davranış, Mikroyapı ve Optik Özellik İlişkisinin İncelenmesi: Diopsit esaslı sırlarda nihai mikroyapıyı ve dolayısıyla da sır özelliklerini etkileyecek olan parametreler; camsı fazdaki kristallerin cinsi, boyut, şekil ve miktarı, camsı fazın cins ve miktarı, kristallerin camsı faz içerisindeki dağılımları ve sırdaki porozite miktarıdır. Diopsit fazının konsantrasyonu ve tane boyutu sırnın opaklığını ve yüzey görünümünü (matlık, parlaklık, vb.) doğrudan etkileyecektir. Bu nedenlerden dolayı zirkon sırlarına alternatif olarak geliştirilecek diopsit esaslı sırlarda mikroyapı tasarımı önem kazanmaktadır. Mikroyapı tasarımında iki anahtar kelime öne çıkmaktadır; kompozisyon ve süreç değişkenleri. Sır kompozisyonundaki oksitlerin miktarları ve birbirleri içindeki oranları kadar fırın rejimi ve atmosferi gibi süreç değişkenleri de son mikroyapıyı etkileyecektir. Ancak geliştirilecek olan firitlet seramik endüstrisindeki mevcut işletme şartlarında kullanılacağından endüstrideki süreç parametrelerine (tepe sıcaklığı $\approx 1150^{\circ}\text{C}$, toplam pişirim süresi $\approx 30\text{--}40$ dk.) uygun kompozisyon tasarımı bu çalışma için daha fazla öncelik kazanmaktadır. Tezin bu bölümünde SiO₂-CaO-MgO-B₂O₃-Na₂O-K₂O cam seramik sisteminde gerçekleştirilen kompozisyonel değişimlerin sırnın ısıl davranışı, son mikroyapısı ve optik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Angop Çalışmalarında Kullanılmak Üzere SiO₂-CaO-MgO-B₂O₃-Na₂O-K₂O Cam Seramik Sisteminde Endüstriyel Üretim Koşullarına Uygun Diopsit Esaslı Firitlerin Geliştirilmesi: Diopsit esaslı firitletlerde kompozisyon tasarımı gerçekleştirilirken endüstriyel üretim koşulları kadar kullanılan angop, sır ve

bünye karakteristikleri de (örn; ısı genleşme katsayısı uyumu) önem kazanmaktadır. Bu bölümde angop çalışmalarında kullanılmak üzere zirkonlu opak firitlere alternatif olarak endüstri şartlarında üretime ve kullanıma uygun mat, parlak ve saten görünümlü diopsit esaslı firitler geliştirilmiştir. Yüksek L* değerine sahip firitler Yurtbay Seramik standart duvar karosu angop reçetesinde zirkonlu opak firitte alternatif olarak kullanılmıştır. Reçete ve karakterizasyon çalışmaları sonucunda angop çalışmalarında kullanıma en uygun diopsit esaslı firit belirlenmiştir.

Diopsit Esaslı Firitlerin Kullanıldığı Duvar Karosu Angoplarında Kompozisyon, Temel Özellik ve Mikroyapı İlişkisinin İncelenmesi: Tezin bu bölümünde yüksek opaklığa sahip diopsit esaslı firit ile duvar karosu angop kompozisyonları çalışılmıştır. Angop çalışmaları için seçilen diopsit esaslı firitin zirkon esaslı firitte göre farklı ısı davranışlar sergilemesi (daha refrakter olması, ısı genleşme katsayısının daha yüksek olması, vb.) nedeniyle yeni angop kompozisyonlarının geliştirilmesi önem kazanmaktadır. Angop kompozisyon tasarımında göz önünde bulundurulması gereken angop özellikleri; opaklık, sıvı geçirimsizlik ve ısı genleşme katsayısıdır. Angobun sahip olduğu bu temel özellikleri mikroyapıyı kontrol ederek iyileştirmek mümkündür. Tezin bu bölümünde diopsit esaslı duvar karosu angop kompozisyonlarında kompozisyon, temel özellik (ısı genleşme katsayısı, beyazlık ve sıvı geçirimsizlik) ve mikroyapı ilişkisi incelenmiştir.

İşletme Denemeleri ve Denemelerin Endüstride Kullanılan Mevcut Ürünler ile Karşılaştırılması; İyileştirme Çalışmaları: Çalışmalar süresince iyi sonuç alınan diopsit esaslı firit ve duvar karosu angoplarının işletme denemeleri Yurtbay Seramik firmasında gerçekleştirilmiş; standart test ve karakterizasyon çalışmaları yürütülmüş ve endüstrideki standart ürünler ile karşılaştırması yapılmıştır. Bu bölümde işletme denemelerinde karşılaşılan problemleri (angop reolojisi, vb.) çözmeye yönelik iyileştirme çalışmaları da yürütülmüştür.

2. SiO₂-CaO-MgO-B₂O₃-Na₂O-K₂O CAM SERAMİK SİSTEMİNDE GELİŞTİRİLEN DİOPSİT ESASLI FIRITLERDE KOMPOZİSYON, ISIL DAVRANIŞ, MİKROYAPI VE OPTİK ÖZELLİK İLİŞKİSİNİN İNCELENMESİ

2.1. Diopsit Esaslı Firitler Giriş

Günümüzde seramik endüstrisinde sır opaklaştırıcısı olarak zirkon kullanımı yaygın hale gelmiş ve ticari firitletler içerisinde en çok ilgi çeken firitletler zirkon (ZrO₂.SiO₂) ve zirkonya (ZrO₂) içerenler olmuştur (Castilone ve ark. 1999; Romero ve ark. 2003). Sıra opaklık sağlayan zirkon içerkli bu firitletler sır ve bünye arasına uygulanan angopta da kullanılmaktadır (Escardino ve ark. 1996). Ülkemizdeki seramik sanayinin hızla gelişme kaydetmesi; zirkonun yeni kullanım alanlarının oluşması ile ticaret hacminin genişlemesi ve fiyatındaki artış; sır ve angopta kullanılan zirkon miktarının azaltılmasını ve zirkona alternatif olarak sır yapısında opaklık sağlayacak hammaddelerin araştırılmasını zorunlu kılmıştır.

Yüksek kırınım indisi (1,7), sistem oksitlerinin kolay bulunabilir ve ekonomik olması, seramik karoların hızlı pişirim çevrimlerinde kristalizasyonun gerçekleşebilmesi nedeniyle gerçekleştirilen bu tez çalışmasında opaklık; zirkon kristalleri yerine SiO₂-CaO-MgO-B₂O₃-Na₂O-K₂O cam seramik sisteminde gelişen diopsit kristalleri ile sağlanmaya çalışılmıştır.

Diopsit esaslı sırlarda nihai mikroyapıyı etkileyecek olan parametreler; diopsit kristallerinin boyutu, şekli ve miktarı; sırdaki camsı fazın miktarı ve dağılımı ve sırdaki porozite miktarıdır. Mikroyapıdaki bu değişimler sırnın optik özelliklerini (renk, transparanlık & opaklık, matlık & parlaklık) doğrudan etkileyecektir. Bu nedenle zirkon sırlarına alternatif olarak geliştirilecek diopsit esaslı sırlarda mikroyapı tasarımı önem kazanmaktadır. Mikroyapı tasarımında iki anahtar parametre öne çıkmaktadır; kompozisyon ve süreç değişkenleri. Diopsit esaslı sır oluşturmada seçilecek cam seramik firitletlin kompozisyonu kadar; fırın rejimi ve atmosferi gibi süreç değişkenleri de son mikroyapıyı belirlemede etkin rol oynamaktadır. Ancak çalışmada geliştirilecek olan firitletlerin mevcut işletme şartlarında kullanılması hedeflendiğinden kompozisyona bağılı mikroyapı tasarımı bu çalışma için öncelik kazanmıştır.

Tezin bu bölümünde; $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ cam seramik sisteminde geliştirilen diopsit esaslı firitlerde kompozisyon değişikliklerinin; sırn ısı davranışı (sinterleme ve kristalizasyon prosesleri) üzerindeki dolayısıyla da son mikroyapı ve sırn optik özellikleri (renk, matlık & parlaklık vb.) üzerindeki etkisine dair bilimsel bir anlayış geliştirilmesi hedeflenmiştir.

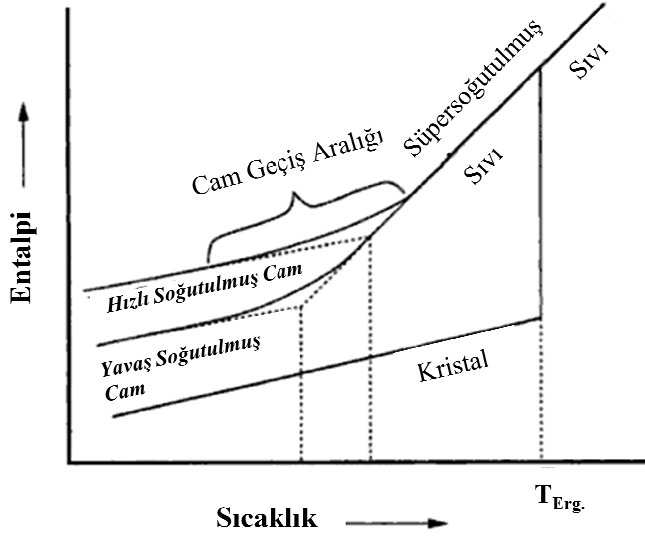
2.2. Cam, Cam Seramik ve Sırlar Literatür Bilgisi

Bu bölümdeki uzmanlık konuları cam ve cam yapısı, cam seramikler, cam seramik sırlar, cam seramik sırlarda mikroyapı-optik özellik ilişkisi, cam seramiklerde sinterleme ve devitrifikasyon prosesleri ve diopsit esaslı cam seramik sırlar olarak sıralanabilir. Bu nedenle bu bölümde bu konulara dair genel bilgi verilecek ve literatür çalışmaları değerlendirilecektir.

2.2.1. Cam ve cam oluşumu

Bütün camlar iki ortak özellik paylaşmaktadırlar. Bu özelliklerden birincisi; camların uzun periyodik atom düzeninden yoksun olması; ikincisi ise cam dönüşüm davranışı olarak bilinen zamana bağlı davranış sergilemeleridir. Bu nedenle camlar; uzun periyodik atom yapısından yoksun ve cam geçiş davranışı sergileyen malzemeler olarak tanımlanabilir. Herhangi bir yöntemle üretilen; inorganik, organik veya metalik cam geçiş davranışı gösteren her malzeme camdır (Shelby 1997).

Klasik cam üretme yöntemlerinden biri; eriyiğe kristalleşmenin meydana gelmesini sağlayacak zamanı vermeden hızlı bir şekilde soğutmaktır. Sıcaklığın düşmesi ile viskozitedeki sürekli artış sıvının donma noktasına ulaşmasını sağlayacaktır. Bu prosesi daha açık bir şekilde anlatabilmek için termodinamik bir değişkenin gelişimi (örneğin sıcaklığın fonksiyonu olarak spesifik hacim veya entalpi) izlenebilir (Şekil 2.1) (Zarzycki 1991).



Şekil 2.1. Sıcaklığa bağlı olarak cam yapan eriyiğin entalpisindeki değişim (Shelby 1997)

Bir sıvı ergime sıcaklığının çok üzerinde soğutulmaya başlanırsa eriyiğin atomik yapısı aşamalı olarak değişecektir. Malzemenin ergime sıcaklığının altında herhangi bir sıcaklığa soğutulması çoğunlukla malzemenin kristal hale dönüşmesi ile sonuçlanır. Eğer bu olay gerçekleşirse entalpide keskin bir düşüş olacaktır. Kristal yapının soğutulmasına devam edilirse kristalin ısı kapasitesi nedeniyle entalpideki düşüş devam edecektir (Shelby 1997).

Eğer sıvı; kristalin ergime sıcaklığının altına kristalizasyon olmadan soğutulursa süper soğutulmuş sıvı elde edilir. Sıcaklığın azaltılması ile sıvının yapısı yeniden düzenlenmeye devam edecek fakat yeniden düzenlenmenin süresiz olması nedeniyle entalpideki düşüş keskin olmayacaktır. Sıvının soğutulması ile viskozitedeki artış çok yüksek olunca entalpi denge çizgisinden sapmaya başlayacaktır. Sıvının yapısının sabit kalmasını sağlayacak viskozite değerine ulaşıncaya denge çizgisindeki sapma sonlanacaktır. Dengedeki sıvının entalpi değeri ile donmuş katının dengedeki entalpi değerleri arasındaki sıcaklık aralığı cam geçiş bölgesi olarak tanımlanır. Artık, soğutulmuş sıvı camdır (Shelby 1997).

Her ne kadar cam geçişi belli bir sıcaklık aralığında gerçekleşse de ve tek bir sıcaklık değeri ile ifade edilemese de cam geçişinin başladığı sıcaklığı ifade eden tek bir sıcaklık değerinin kullanımı pratiklik sağlamaktadır. Bu sıcaklık, cam geçiş sıcaklığı (T_g), termal analiz eğrileri veya termal genleşme eğrilerindeki

değişim ile hesaplanabilir. Bu iki yöntemle elde edilen Tg değerleri aynı değil, ancak benzer olacaktır. Cam geçiş sıcaklığı bu eğriler oluşturulurken kullanılan ısıtma hızına da bağlıdır (Shelby 1997). Hızlı soğutma, Tg değerinin artmasına; yavaş soğutma, Tg değerinin azalmasına neden olur. Çizelge 2.1’de bazı malzemelere ait ortalama cam geçiş sıcaklıkları verilmiştir (Zarzycki 1991).

Cam geçiş sıcaklığı, kullanılan deneysel yöntem çeşidine ve ölçümde kullanılan ısıtma hızına bağlı olduğundan camın gerçek bir özelliği olarak değerlendirilemez. Fakat Tg; soğutma esnasında süper soğutulmuş sıvının katıya dönüştüğü veya tam tersi şekilde ısıtma esnasında katının viskoelastik katı gibi davranmaya başladığı sıcaklık değeri olarak kabul edilebilir (Shelby 1997). Cam geçiş sıcaklığının altında malzeme camdır (Eppler ve Eppler 1998). Bu dönüşümün gerçekleştiği sıcaklıkta viskozite değeri oldukça yüksektir – yaklaşık 10^{13} poise (Zarzycki 1991).

Çizelge 2.1. Cam geçiş sıcaklıklarının ortalama değerleri Tg (K) (Zarzycki 1991)

SiO ₂	1500-2000
Na ₂ O-CaO-SiO ₂ (Pencere camı)	800-820
B ₂ O ₃	470-530
S	244
Se	302-308
Glikoz	280-300
Gliserol	180-190
C ₂ H ₅ OH	90-96

2.2.2. Cam oluşumuna dair geliştirilen teoriler

2.2.2.1. Zachariasen teorisi

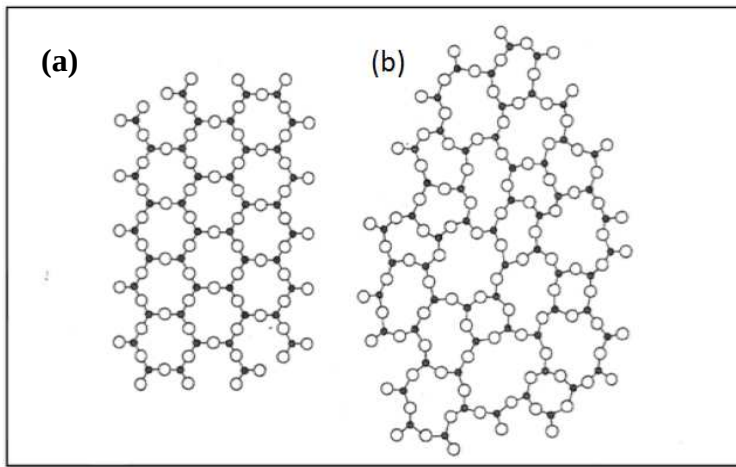
Cam yapısını açıklamak için birçok hipotez geliştirilmiştir. Kanıtlanan hipotezler içerisinde en faydalı olanı W. H. Zachariasen’in düzensiz ağ yapısı teorisidir. Zachariasen camın yoğunluk ve mekanik özelliklerinin kristallerinkilere benzer olduğunu belirtmiştir. Ayrıca cam yapısında atomların kristallerinkine

benzer kuvvetlerle bağlandıklarını ve kristallerin enerjisine yakın üç boyutlu ağ yapısı oluşturduğunu varsaymıştır. Ancak x-ışını paternleri cam yapı içerisindeki ağ yapının kristaldeki gibi simetrik ve periyodik olmadığını göstermiştir. Şekil 2.2’de kristalin simetrik ve periyodik yapısı ile Zachariasen’in cam için önerdiği düzensiz yapı verilmektedir (Eppler ve Eppler 1998).

W. H. Zachariasen oksit camlarının oluşabilmesi için dört tane kural önermiştir. Bu kurallar;

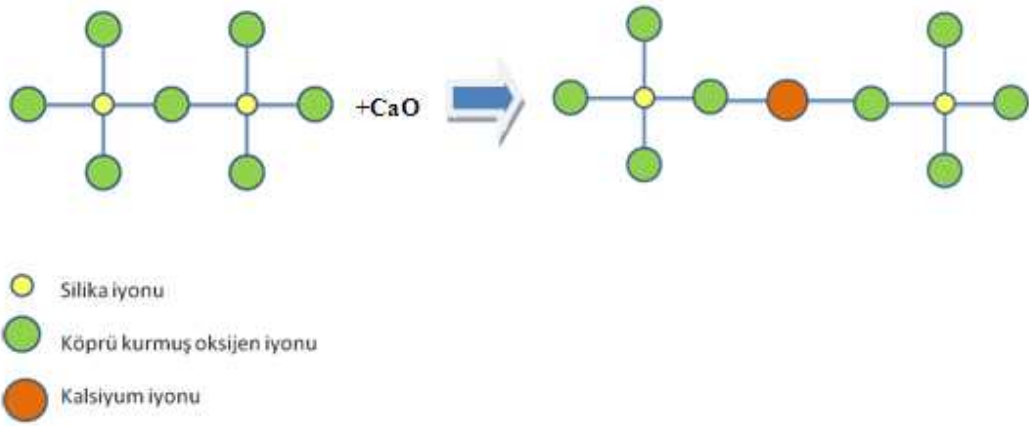
1. Her bir oksijen iyonu iki katyondan daha fazla katyona bağlanamaz
2. Merkez katyon civarındaki oksijen koordinasyonu sayısı genellikle dört veya dörtten azdır
3. Oksijenler polihedraların kenar ve yüzeylerinden değil köşeleri üzerinden paylaşılırlar
4. Her bir polihedronun en az üç köşesi diğer polihedralarca paylaşılmak zorundadır (Kingery ve ark. 1976).

Cam yapımında bu kriterleri sağlayan katyonlar **cam yapıcı oksitler** olarak tanımlanır. Tek başlarına cam yapamayan ancak camın yapısına katkıda bulunan oksitler **şarh cam yapıcı oksitler** olarak tanımlanır. Camdaki diğer katyonlar latis içerisinde rastgele konumlanır. Bu oksitlerin temel işlevi yapıya ağı yapıyı modifiye edecek fazladan oksijen anyonlarını katmalarıdır. Bu nedenle bu oksitler **cam yapımını kolaylaştırıcı (modifiye edici) oksitler** olarak adlandırılır (Eppler ve Eppler 1998).



Şekil 2.2. Düzenli kristal yapının (a) ve aynı kompozisyona sahip cam yapının (b) şematik gösterimi (Eppler ve Eppler 1998).

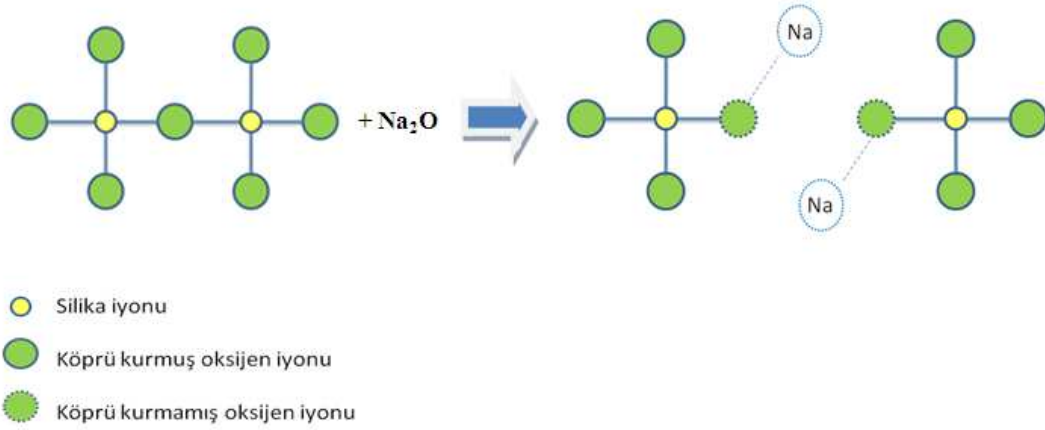
Zachariasen tarafından önerilen bu şematik gösterim günümüzde hala kullanılmaktadır. Zachariasen'ın bu gösterimi sırn bazı özelliklerini anlayabilmek için temel bir anlayış oluşturabilmektedir. Eğer silika camı; oksijen atomları ile birbirine bağlanan düzensiz tetrahedra ağ yapısını içeriyorsa silika yapısında oksijen bağlantılarında kopukluklar oluşabilir. Bir oksijen bağı koptuğunda boşluğun bir tarafı oksijensiz bir tarafı ise tamamlanmamış değerlik bağı ile oksijene sahip olacaktır. Bu durumda bir iki değerlikli metal oksitin örneğin kalsiyum oksitin boşluğa girerek köprüyü tamamlama ve yapıya rijitlik kazandırma şansı ortaya çıkacaktır. Kalsiyum oksitin yapıya girmesiyle orijinal $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ bağının yerini $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ bağı alacaktır. Silika ağ yapısı içindeki kalsiyum oksitin şematik gösterimi Şekil 2.3'te verilmiştir (Taylor ve Bull 1986).



Şekil 2.3. Silika ağ yapısı içerisindeki CaO'nin şematik gösterimi (Sistemi basitleştirmek için SiO_4 grupları iki boyutlu gösterilmiştir ancak gerçekte cam yapısında bu gruplar tetrahedra yapısındadır) (Taylor ve Bull 1986)

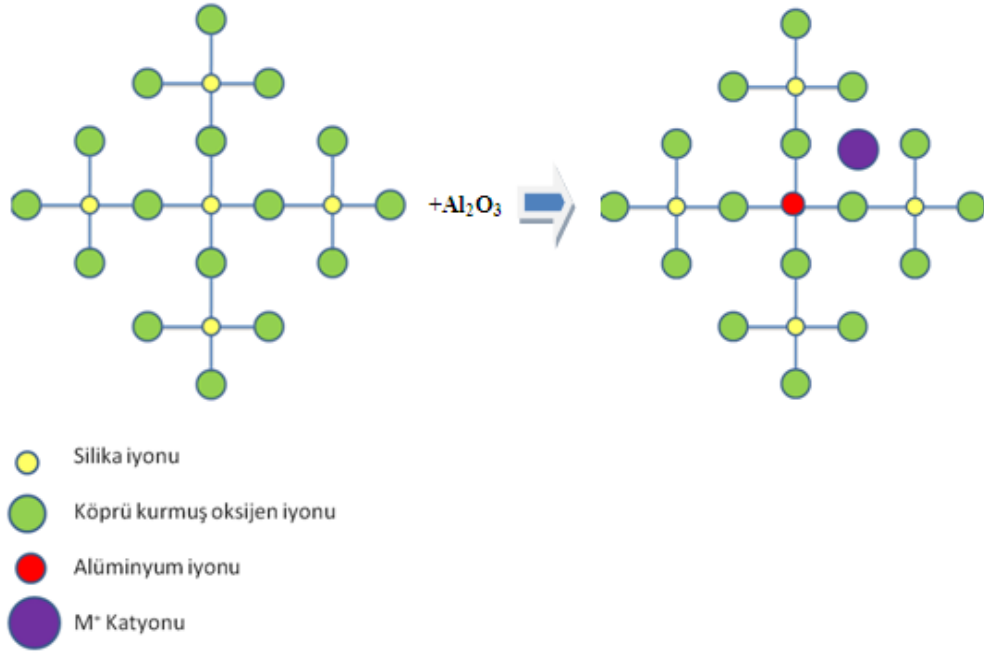
Oluşan boşluğa bir alkali metal oksitin gelmesi (örneğin sodyum oksit) ile alternatif bir yapı da oluşabilir. Bu durumda bu bağlar $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ ve $\text{Na}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ olarak düzenlenecektir. Bu yapıda bütün değerlikler tamamlanmış olacak ancak boşlukta sürekli bir köprü oluşmayacağı için yapı içerisinde kırılmalar oluşacaktır. Silika tetrahedra ile sodyum oksit arasındaki reaksiyon

Şekil 2.4'te şematik olarak gösterilmiştir. Lityum oksit ve potasyum oksit alkali metal iyonları da yapıda sodyum oksite benzer şekilde yer alırlar. Bu alkali metal iyonları arasında en küçüğü lityum iyonu (Li^+) en büyüğü ise potasyum iyonudur (K^+). Ağ yapıda sodyum iyonlarına göre lityum iyonları daha küçük hücreleri; potasyum iyonları da daha büyük hücreleri doldurmaya meyilli olacaktır (Taylor ve Bull 1986). Çok sayıda alkali iyonunun kullanılması yapı içerisinde çok fazla kopukluğa sebep olacak ve bu nedenle camın viskozitesinde düşüş gözlenecektir (Sacmi 2002). Yapıda Na_2O yerine bir miktar CaO 'in boşluğa girmesi ve köprü oluşturmaya artan CaO ile beraber viskozitede artışa neden olacaktır (Taylor ve Bull 1986).



Şekil 2.4. Sodyum oksit ile silika tetrahedra arasındaki reaksiyon (Taylor ve Bull 1986)

Cama Al_2O_3 'in şartlı cam yapıcı oksit olarak tanıtılmasıyla Al^{+3} iyonu bir Si^{+4} iyonunun yerini alacaktır. Yapıdaki elektronötürlük yapıya ilave bir katyonun girmesi ile sağlanabilir. Nötürlüğü sağlayan bu katyon bir alkali metal iyon (Şekil 2.5) veya iki komşu AlO_4 tetrahedrası arasında paylaşılan toprak alkali bir iyon olabilir (Taylor ve Bull 1986).



Şekil 2.5. Silika ağ yapısı içerisindeki alüminyum (Şekilde yapı basitleştirilerek verilmiştir. Gerçek yapı üç boyutludur ve AlO_4 ve SiO_4 grupları tetrahedral yapıdadır) (Taylor ve Bull 1986)

Camın bu basit gösteriminde temel birimlerin gruplandırılması fritlerin ve camların fiziksel özelliklerinin tahmin edilmesinde kullanılabilir. Camın belirli bir sıcaklıktaki viskozitesi bu grupların boyutuna bağlıdır. Sıcaklık ile camın viskozitesindeki azalış mevcut grupların daha küçük gruplara bölündüğünü göstermektedir. Belli bir sıcaklıkta camın yüksek viskoziteye sahip olması ise bu grupların büyük boyutta olduğunu göstermektedir. Bu durumda cam kristalizasyona direnç gösterir (Taylor ve Bull 1986).

2.2.2.2 Cam oluşumuna dair geliştirilen diğer teoriler

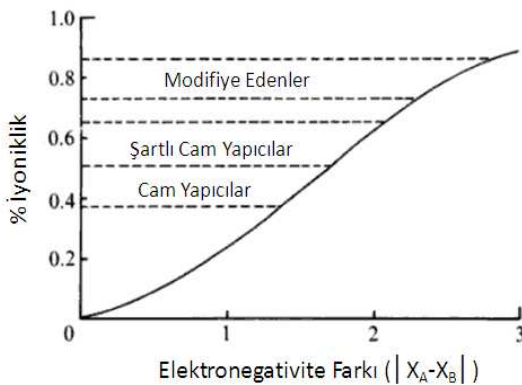
Cam oluşumuna dair teorilerden bazıları atomlararası bağların doğası ile cam yapabilme kabiliyeti arasındaki ilişkiye bağlı olarak açıklanmıştır. Smekal, düzensiz dizilim oluşturabilmek için karışık bağların gerekli olduğunu ileri sürmüştür. Tamamen kovalent bağların (örneğin elmas içindeki C-C bağları), tamamen iyonik veya metalik bağların düzensiz yapıya neden olamayacağını belirtmiştir (Zarzycki 1991). Tamamen iyonik bağların yönsel karakterlerden

yoksun olması nedeniyle ağ yapısı oluşturmayacağını; tamamen kovalent bağların ise tanımlı bağ açıları oluşturmaya olan eğilimi nedeniyle ağ yapı oluşumuna engel olacağını belirtmiş ve bu nedenle de cam oluşturabilmek için karışık bağlara ihtiyaç duyulduğunu ileri sürmüştür (Shelby 1997).

Smekal, camlaşan malzemeleri üç grup altında toplamıştır.

1. SiO_2 ve B_2O_3 gibi kısmi iyonik ve kısmi kovalent bağa sahip olan inorganik bileşikler
2. Zincirler arasında kovalent bağlara ve van der Waals etkileşimlere sahip zincir yapıları oluşturabilen Se ve S gibi elementler
3. Molekül içi kovalent bağlara ve moleküllerarası van der Waals bağlarına sahip organik bileşikler (Zarzycki 1991).

Stanworth ise oksitlerde A_mO_n stokiometrik formülündeki A-O bağının kovalentlik derecesi ile oksitin camlaşma kabiliyeti arasında bir ilişki olduğunu göstermiştir. Pauling'e göre iki element arasındaki elektronegatiflik derecesi farkı bağın iyoniklik derecesini tahmin etmede kullanılabilir (Şekil 2.6). Elektronegatiflik farkı ne kadar az olursa bağın kovalent karakteri de o kadar yüksek olacaktır. Oksijenin elektronegatifliği, x_0 , 3,5 alınırsa cam yapısında yer alan elementler üç grupta toplanabilir (Çizelge 2.2). Birinci grupta yer alan oksitler tek başlarına cam yapabilme yetisine sahiptirler. Üçüncü gruptaki oksitler birinci gruptaki oksitler ile beraber cam yapabilirler. İkinci gruptakiler ise iki grup arasında yer almaktadır. Bu gruplandırma Zachariasen'in sınıflandırması ile uyushmaktadır (Zarzycki 1991).



Şekil 2.6. Elektronegativite farkından yararlanarak bağın iyoniklik derecesinin tahmini (Zarzycki 1991).

Çizelge 2.2. Oksijene göre relatif elektronegativitelerine göre oksitlerin sınıflandırılması
(Zarzycki 1991)

1. Grup	2. Grup	3. Grup
B 2.0	Be 1.5	Mg 1.2
Si 1.8	Al 1.5	Ca 1.0
P 2.1	Ti 1.6	Sr 1.0
Ge 1.8	Zr 1.6	Ba 0.9
As 2.0	Sn 1.7	Li 1.0
Sb 1.8		Na 0.9
		K 0.8
		Rb 0.8
		Cs 0.7

Stanworth bu yaklaşımı kullanarak fosfor ile aynı elektronegatifliğe sahip Te'nin tek başına cam yapabileceğini tahmin etmiştir. Ancak yapılan deneyler Te'nin tek başına cam yapıcı olmadığını ancak $\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2\text{-BaO}$ gibi ikili sistemlerde cam oluşturabildiğini göstermiştir. Sb'de Si ile aynı elektronegatifliğe sahip olmasına karşın Sb_2O_3 camı elde etmek SiO_2 camı elde etmekten daha zordur. Oksitler dışında bu ilişkinin daha az kullanılabilirliği vardır. Örneğin Se-S bağı tamamen kovalenttir, fakat Se kolaylıkla cam oluşturabilir. Diğer yandan Be-F % 80 iyoniktir ve BeF_2 'de kolaylıkla camlaşır (Zarzycki 1991).

Bağ kuvveti cam oluşturma kabiliyetini açıklamada kullanılabilecek diğer bir kriterdir. Sun; bağların kuvveti ile oksitlerin cam yapabilme kabiliyeti arasında ilişki kurmuş ve soğuma esnasında güçlü bağların eriyik yapının kristalin yapıya dönmesine engel olduğunu ileri sürmüştür (Zarzycki 1991 ve Shelby 1997). MO_x oksitindeki M-O bağ kuvveti; kristalin oksitin elementlerine ayrışması için verilen enerjinin, E_d 'nin, M atomlarını çevreleyen oksijen atomları sayısına yani koordinasyon sayısına (Z'ye), bölünmesi ile bulunur. Hesaplanan bağ kuvvetleri Çizelge 2.3'te verilmektedir. Cam yapıcı oksitlerin bağ kuvvetleri 90 cal/mol'den büyük, modifiye edici oksitlerin bağ kuvvetleri 60 kcal/mol'den düşük; şartlı cam yapıcı oksitlerin ise 60 ile 73 kcal/mol arasındadır (Zarzycki 1991).

Çizelge 2.3. Oksitlerin bağ kuvvetleri (Zarzycki 1991)

MO _x yapısındaki M	Değerlik	E _d Enerjisi (kcal/mol)	Koordinasyon Sayısı, Z	Bağ Kuvveti B _{M-O} =E _d /Z
Cam Yapıcılar				
B	3	356	3	119
Si	4	424	4	106
Ge	4	431(?)	4	108
Al	3	402–317	4	101–79
B	3	356	4	89
P	5	442	4	88–111
V	5	449	4	90–112
As	5	349	4	70–87
Sb	5	339	4	68–85
Zr	4	485	6	81
Şartlı Cam Yapıcılar				
Ti	4	435	6	73
Zn	2	144	“2”	72
Pb	2	145	“2”	73
Al	3	317–402	6	53–67
Th	4	516	8	64
Be	2	250	4	63
Zr	4	485	8	61
Cd	2	119	“2”	60
Modifiye Edenler				
Sc	3	362	6	60
La	3	406	7	58
Y	3	399	8	50
Sn	4	278	6	46
Ga	3	267	6	45
In	3	259	6	43
Th	4	516	12	43

Çizelge 2.3. (Devam) Oksitlerin bağ kuvvetleri (Zarzycki 1991)

MO _x yapısındaki M	Değerlik	E _d Enerjisi (kcal/mol)	Koordinasyon Sayısı, Z	Bağ Kuvveti B _{M-O} =E _d /Z
Pb	4	232	6	39
Mg	2	222	6	37
Li	1	144	4	36
Pb	2	145	4	36
Zn	2	144	4	36
Ba	2	260	8	33
Ca	2	257	8	32
Sr	2	256	8	32
Cd	2	119	4	30
Na	1	120	6	20
K	1	115	9	13
Rb	1	115	10	12
Hg	2	68	6	11
Cs	1	114	12	10

Rawson, Sun'ın kriterlerini geliştirmiş; camlaşma kabiliyetini sadece bağ kuvveti ile açıklamamış, ayrıca bağın kırılması için gerekli olan termal enerji ile de ilişkilendirmiştir. Rawson; bağ enerjisinin ergime sıcaklığına bölünmesi ile bulunan parametre değerinin cam oluşturmak için bir kriter olduğunu öne sürmüş ve yüksek ergime sıcaklığının bağ parçalanmasında büyük miktarda enerji gerektirdiğini belirtmiştir. Düşük ergime sıcaklığına ve yüksek bağ kuvvetine sahip malzemenin aynı bağ kuvvetine sahip ancak daha yüksek ergime sıcaklığına sahip bir malzemeye göre daha iyi bir cam yapıcı olduğunu belirtmiştir (Zarzcki 1991; Shelby 1997). Çizelge 2.4'te oksitlere ait Rawson parametreleri verilmektedir. Rawson kriterleride Sun kriterlerinde olduğu gibi birçok istisna içermektedir (Zarzycki 1991).

Çizelge 2.4. Oksitlerin Rawson parametreleri (Zarzycki 1991)

Oksit	Bağ Kuvveti B_{M-O} (kcal/mol)	Ergime Sıcaklığı, T_m , K	Rawson Parametresi B_{M-O}/T_m
B_2O_3	119 veya 89	723	0.164 veya 0.122
SiO_2	106	1993	0.053
GeO_2	108	1388	0.078
P_2O_5	88–111	843	0.104–0.131
V_2O_5	90–112	943	0.095–0.119
TiO_2	73	2123	0.034
ZrO_2	81	2923	0.023
MoO_3	92	1068	0.086
WO_3	103	1748	0.059
TeO_2	68	1006	0.067
MgO	37	2913	0.013
CaO	32	2773	0.011
BaO	33	2193	0.015

2.2.3. Cam seramikler

Cam seramikler, inorganik camlar ve seramikler arasında sınıflandırılırlar. Cam seramikler uygun kompozisyona sahip camların ısıtılmasına tabi tutulması ile elde edilen ve bu ısıtılma işleminden dolayı kontrollü kristalizasyona uğrayan ince taneli çok kristalli malzemelerdir. Cam seramik malzeme tamamıyla kristalin değildir. Tipik olarak hacimce en az %50 ve en çok %98 kristal içerirler. Oluşan kristal faz veya fazların ve artık camsı fazın kompozisyonu cam seramiğin oluştuğu ana camdan farklıdır (Leonelli ve ark. 2002).

Üretimi kolaylaştırmak için cam kompozisyonun özellikleri ile oynanabilmesi ve özel bir uygulamaya yönelik cam seramik kompozisyonu oluşturulabilmesi nedeniyle cam seramikler gerçek mühendislik malzemeleri olarak kabul edilirler. Cam-seramik malzemelere olan büyük ilginin sebebi

yüksek kimyasal ve mekaniksel dayanım, yüzey sertliği, düşük ısı genleşme katsayısı gibi alıılmamış karakteristikleridir (Leonelli ve ark. 2002). Cam seramikler genel olarak metallerden ve organik polimerlerden daha iyi özelliklere sahiptirler. Cam seramiklerin ısı, kimyasal, biyolojik ve dielektrik özellikleri oldukça iyidir.

Cam seramikler iki anahtar avantaj göstermektedir. Bunlar; kimyasal kompozisyon ve mikroyapıdaki farklılıklardır. Cam seramikler ile elde edilen birçok özel mikroyapı herhangi bir farklı malzeme ile üretilmemektedir. Camsı faz tek başına farklı bir yapı sergilemekte ve yapı içerisinde farklı morfolojik şekillerde düzenlenebilmektedir. Kristal faz da partikül yapısına ve büyüme moduna bağlı olarak yapı içerisinde özel morfolojiler gösterebilmektedir. Burada önemli olan kontrollü çekirdeklenme ve kristalleşme ile ana cam kompozisyonunun seçimidir (Pinckney 1991).

Kabul edilebilir bir cam seramik ürün elde etmede ısı işlem kritik bir procestir ve genellikle iki aşama gerektirir. Ürünün cam seramik olabilmesi için kristalizasyonun kontrollü olması ve ince çok kristalli mikroyapı elde edilmesi gerekir. Dolayısıyla hızlı ve kendiliğinden kristalleşip kaba kristalin yapı oluşturan cam ürünü, cam seramik olarak adlandırılmaz. Bütün camlar cam seramik oluşturacak şekilde kristallenemezler. Bunun nedeni bazı camların çok kararlı olmaları nedeniyle kristallenememeleridir (Leonelli ve ark. 2002).

Cam seramik tasarımında üç anahtar değişken bulunmaktadır. Bunlar; cam kompozisyonu, cam kristal faz oranı ve kristalin mikroyapının doğasıdır. Cam kompozisyonu, malzemenin çalışılabilirlik oranını (örneğin cam viskozitesini, çekirdeklenmenin tesirliliğini, kristallenmenin hızını) kontrol etmektedir. Kristallerin çeşitleri ve kristallerin camsı faza olan oranı; ısı ve elektriksel karakteristikler, kimyasal kararlılık ve sertlik gibi birçok fiziksel ve kimyasal özellikten sorumludur. Kristal boyutu, morfolojisi ve kristaller ile cam arasındaki yapısal ilişki ise transparanlık, opaklık, mukavemet, kırılma tokluğu, işlenebilirlik gibi birçok mekaniksel ve optik özelliği belirler (Pinckney 1991).

2.2.4. Cam seramik sırlar

Sır; ısıtıldığında camsı veya kısmen camsı ince bir tabaka (0.15–1.00 mm) oluşturarak masseyi örten; yüzeyi kimyasal olarak kararlı, sıvılara ve gazlara karşı dayanıklı, aşınma ve çizilmeye karşı dirençli ve mekaniksel olarak güçlü kılan; yüzeyin kolayca temizlenmesini sağlayan; yüzeye estetik ve dekoratif özellikler kazandıran; camlaştırılmış çeşitli oksitlerin (firitlerin) ve inorganik ilavelerin karışımıdır (Leonelli ve ark. 2002).

Cam seramik malzemelerin seramik karo sırlarında kullanımı büyük bir potansiyeldir. Cam seramik malzemelerin bütün karakteristikleri sır için uygundur çünkü cam seramik sırları proses esnasında hatalardan uzak ve mekanik streslere karşı daha iyi direnç gösteren tabaka oluşturarak istenilen teknik özellikleri geliştirirler (Quinterro ve ark. 2003). Ayrıca cam yapı içerisinde dağılan ince kristalin fazlar geliştiğinde kaplamanın transparandan opağa; parlaktan satene; düzgün yüzeyden dokulu bir yüzeye dönüşmesi beklenir ki, bu da geniş bir aralıkta estetik etkinin elde edilebileceğini göstermektedir. Karo endüstrisinde bu etkiler büyük ölçüde kullanılmaktadır ve sırlar opak ve mat olarak sınıflandırılmıştır. Ancak bu tarz bir etki sadece az sayıda sır kompozisyonları ile elde edilebilmektedir (Çizelge 2.5). Bu kompozisyonlar genellikle opaklık ve matlık temel mekanizmaları bilinmeden sadece pratik deneyim ile kullanılmaktadır (Leonelli ve ark. 2002). Karo sırlarında cam-seramiğin kullanımı kısa süreden beri gerçekleşmektedir. Cam seramik sistemlerinin karolarda doğru bir biçimde kullanımı için cam devitrifikasyon (camın kısmi kristalleştirilmesi) prosesi ve faz gelişimleri; sinterleme prosesi esnasında altlık ile kaplama arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar hakkında bilgi birikimi gereklidir (Leonelli ve ark. 2002).

Çizelge 2.5. Geleneksel karo sırlarında oluşan kristalin fazların listesi (Leonelli ve ark. 2002)

MAT SIR	Kuvars Korundum Anataz/Rutil Müllit Vollastonit Spinel Villemite	SiO_2 Al_2O_3 TiO_2 $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ CaO.SiO_2 $\text{ZnO.Al}_2\text{O}_3$ 2ZnO.SiO_2
SATEN SIR	Zirkon Rutil Cassiterite Vollastonit	$\text{ZrO}_2.\text{SiO}_2$ TiO_2 SnO_2 CaO.SiO_2
OPAK SIR	Cassiterite Badeleyit Rutil Ceria Zirkon	SnO_2 ZrO_2 TiO_2 CeO_2 $\text{ZrO}_2.\text{SiO}_2$

Karo sır tasarımında cam seramik kompozisyonu kullanabilmek için bazı gereklilikler ele alınmalıdır. Bu gereklilikler aşağıda sıralanmıştır.

1. Firit yapımında firit dökümüne elverişli düşük eriyik viskozitesi
2. Sınırlı sıcaklık aralığında veya ürün pişirim prosesiyle bağlantılı soğutma esnasında çekirdek ve kristal büyüme prosesleri (Fırına herhangi bir iyileştirme yapılmadan cam seramik oluşturulmak istendiğinden bu prosesler hızlı tek pişirim prosesi ile uyum içinde olmalıdır)
3. Kararlı son kristalin fazlar (Kristalin fazlar diğer cam bileşenleri ile ikincil reaksiyona girmemeli ve soğutma esnasında faz dönüşümüne uğramamalıdır)
4. Kristalin fazların artık camsı faz içerisinde homojen bir şekilde dağılması
5. Kristalin tane sınırında porozite oluşmaması
6. Bünye ile uyum içinde uygun ısıl genleşme katsayısına ve yüzey gerilimine sahip olması (Leonelli ve ark. 2002).

Ayrıca cam seramik sisteminde kristalizasyonun yanında sıkı bir tabaka oluşturup poroziteden kaçınmak için sır yoğunlaşması da olmalıdır. Bu iki proses (yoğunlaşma ve kristalizasyon) hızlı pişirim döngülerinde aynı sıcaklık aralığında gelişmektedir. Hızlı döngüde cam seramik sıırı üretmek için cam tabakanın yoğunlaşma prosesi kristalizasyon başlamadan tamamlanmalıdır. Ne yazık ki bu ideal durum her zaman gelişmemektedir çünkü kristalizasyon sinterlemeden önce veya aynı zamanda oluşabilmektedir (Eduardo ve ark. 2003). Dolayısıyla doğru zamanda sinterlenecek ve istenen miktarda kristal oluşumu sağlayacak cam seramik sırlar için uygun firit kompozisyonun seçimi oldukça önemlidir. İlave olarak pişirim esnasında oluşan reaksiyon gazlarının çıkışına izin verebilmek için uygun açık poroziteyi korumak gerekmektedir. Son formülasyon ayrıca olgunlaşma zamanı, ısıl genişleme katsayısı ve seramik kaplama üzerindeki reaksiyon kabiliyeti gibi birçok faktöre de bağlıdır (Rasteiro ve ark. 2006).

Yukarıdaki koşulları sağlayan cam seramik sırları kolaylıkla tasarlanabilir ve laboratuarda iyileştirilerek endüstriyel uygulamaya alınabilir. Bu sistemleri tamamıyla kontrol edebilmek için firitlerin ve kristal malzemelerin özellikleri bilinmek zorundadır. Bu özellikler termal ve termo mekaniksel cihazlar (diferansiyel termal analiz cihazı ve dilatometre), x-ışınları difraktometresi, IR spektrometresi ve taramalı elektron mikroskobu kullanımı ile belirlenebilir (Leonelli ve ark. 2002).

Quinteiro ve ark (2002) yaptıkları çalışmada seramik karo endüstrisinde kullanılan pişirim koşullarına uygun cam seramik sistemleri araştırmışlardır. Çalışmalarında hızlı ısıtma ve soğutma hızlarında önemli miktarda kristalin faz oluşturabilen sekiz tane cam seramik sistemi endüstride kullanıma uygun bulunmuştur. Bu sistemlerde gelişen kristalin fazlar ve genel kompozisyonlar Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Hızlı pişirim rejiminde kullanılan cam seramik sistemleri (Quinterio ve ark. 2002)

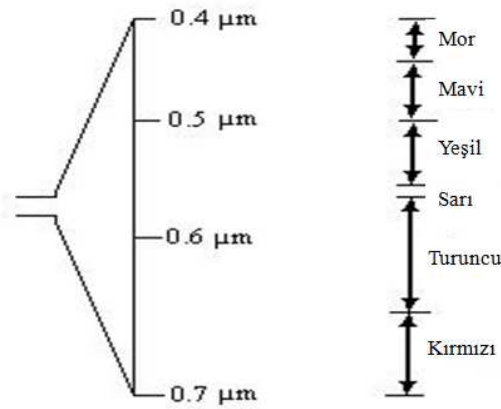
Sistem	Kullanılan Oksitler	Kristal Adı	Genel Kompozisyon
MAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO	Indialite, syn	α -Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈
		Al-Mg Silikatlar	(Mg, Al)SiO ₃ , MgAl ₂ Si ₃ O ₁₀
ZnLAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, TiO ₂ , ZnO, LiO ₂	Li-Al Silikat	LiAlSi ₃ O ₈
		Willemite, syn	Zn ₂ SiO ₄
		Rutile, syn	TiO ₂
		Enstatite	MgSiO ₃
		Quadilite, syn	Mg ₂ TiO ₄
ZrLS	SiO ₂ , LiO ₂ , ZrO ₂	Zr Silikat	ZrSiO ₄
		Li Silikatlar	Li ₂ SiO ₃ , Li ₂ Si ₂ O ₅
		Baddeleyit, syn	ZrO ₂
		Moganite	SiO ₂
		Stishovite	SiO ₂
ZrKCS	SiO ₂ , ZrO ₂ , K ₂ O, CaO	Baghdadite, syn	Ca ₃ Zr(Si ₂ O ₉)O ₂
		Wadeytite	K ₂ ZrSi ₃ O ₉
		Silikat Zr	ZrSiO ₄
		Wollastonit	CaSiO ₃
ZnAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ZnO, B ₂ O ₃	Gahnite, syn	ZnAl ₂ O ₄
		Willemite, syn	Zn ₂ SiO ₄
CBAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ ZrO ₂ , CaO, BaO	Celsian, syn	BaAl ₂ Si ₂ O ₈
		Al-Ba Silikat	α -BaAl ₂ Si ₂ O ₈
		Ba-Zr Silikat	Ba ₂ Zr ₂ Si ₃ O ₁₂
		Walstromite	BaCaSi ₃ O ₉
ZrCMS	SiO ₂ , MgO, ZrO ₂ , CaO	Diopsit	CaMg(SiO ₃) ₂
		Forsterit	MgSiO ₄
		Baddeleyit	ZrO ₂
		Akermanit	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇

Çizelge 2.6. (Devam) Hızlı pişirim rejiminde kullanılan cam seramik sistemleri (Quinterio ve ark. 2002)

Sistem	Kullanılan Oksitler	Kristal Adı	Genel Kompozisyon
CMAS	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, CaO	Diopsit, aluminian	Ca(Mg,Al)(Si,Al) ₂ O ₆
		Anortit	CaAlSi ₂ O ₈

2.2.5 Cam seramik sırlarda mikroyapı-optik özellik ilişkisi: transparan, opak, parlak ve mat sırlar

Optik özellik; bir malzemenin elektromanyetik radyasyona özelliklerde görünür ışığa maruz kaldığında verdiği tepkidir. Görünür ışık; dalga boyları 0,4–0,75 μm arasında değişen, bir cins elektromanyetik ışıdır. Şekil 2.7’de görülebileceği gibi mordan kırmızıya kadar uzanan bir renk kuşağına sahiptir (Callister 1991).



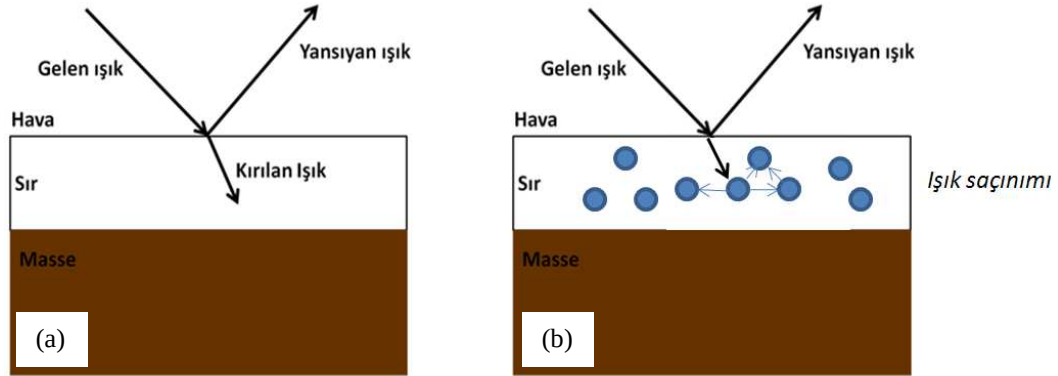
Şekil 2.7. Görünür dalga boyu spektrumu (Callister 1991).

Işık bir ortamdan diğer bir ortama geçerken birçok olay gerçekleşir. Işık radyasyonunun bir kısmı ortam boyunca geçebilir, bir kısmı soğrulabilir ve bir kısmı da iki ortamın ara yüzeyinden yansıtılabilir. Katı ortamın yüzeyine gelen ışının şiddeti; geçen, soğrulan ve yansıtılan ışınların şiddetleri toplamına eşit olmak zorundadır (Callister 1991). Işığı göreceli olarak çok az soğurma ve yansıtma ile geçirebilen malzemelere transparan malzemeler denir. Yarı geçirgen

malzemelerde ışık yayılarak iletilmektedir. Bunun anlamı iç yapı içerisinde ışığın belli bir dereceye kadar saçılmasıdır. Görünür ışığın geçişine müsaade etmeyen malzemeler ise opak olarak adlandırılır. Opak malzemeler tüm ışığı soğurur ve/veya yansıtırlar (Callister 1991).

Sırların optik karakteristikleri küçük partiküllerden veya sır içerisindeki düzensiz çekirdeklerden kaynaklanan ışığın yansıması ve saçılmasına bağlıdır (Santos ve ark. 2004). Bu açıdan değerlendirildiğinde sırların mikroyapısına bağlı olarak sırlar transparan, opak, mat veya parlak olabilirler.

Transparan, Opak Sırlar: Transparan sırlar homojen kırınım indisine sahip oldukları için gelen ışık yansımadan veya saçınma uğramadan hava sır ara yüzeyinden yayılır. Opak sırlarda ise opaklık; sır gelen ışığın sır içerisindeki partiküller veya hava kabarcıklarından dolayı meydana gelen difüzyonu, yansıması ve kırınımı sonucu oluşur (Taylor ve Bull 1986). Şekil 2.8’de ışığın transparan sır (a) ve opak sır (b) ile etkileşimi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Transparan sır (a) ve opak sır (b) ile ışık etkileşimi şematik gösterim
(Taylor ve Bull 1986)

Sır kristal içeriyorsa veya sır içerisinde faz ayrışımı gerçekleşmişse bu durumda sır içerisinde ara yüzeyler vardır. Sır içerisindeki bu ara yüzeylerin kendisinde yansımaya neden olur. İç ara yüzeylerde meydana gelen yansıma; saçılma olarak adlandırılır. Saçılma opaklık için temel oluşturan bir kavramdır (Eppler ve Eppler 1998). Opak sırlarda saçınım sır içerisindeki partiküllerin

çevresindeki camı faza göre farklı kırınım indisine sahip olmalarından kaynaklanır. Pişmiş sıran opaklığı; camı faz içerisindeki opaklaştırıcı fazın konsantrasyonuna, opaklaştırıcının partikül boyutuna, opaklaştırıcı faz ile camı faz arasındaki kırınım indisi farkına ve sıra kalınlığına bağlıdır (Taylor ve Bull 1986). Opak sırlarda ışığın yolu sıra içerisindeki partiküller tarafından ne kadar çok kesilir ise o kadar yüksek opaklıkta sırlar elde edilir. O halde kristallerin partikül boyutu ne kadar küçük ve ince ise daha yüksek yüzey alanı ve dolayısıyla daha yüksek yansıma olacaktır. Optimum bir opaklaşma için kristal boyutu yaklaşık 0,4 μm olmalıdır (Eppler ve Eppler 1998).

Opak sırlarda opaklığı etkileyen bir diğer parametrede kırınım indisidir. Kırınım indisi; bir ortamdan geçen ışığın bağıl hızını ifade eder. Ortamın kırınım indisi, n değeri, ışığın vakumdaki hızının (c) ışığın ortamdaki hızına (v) oranı ile bulunur (2.1).

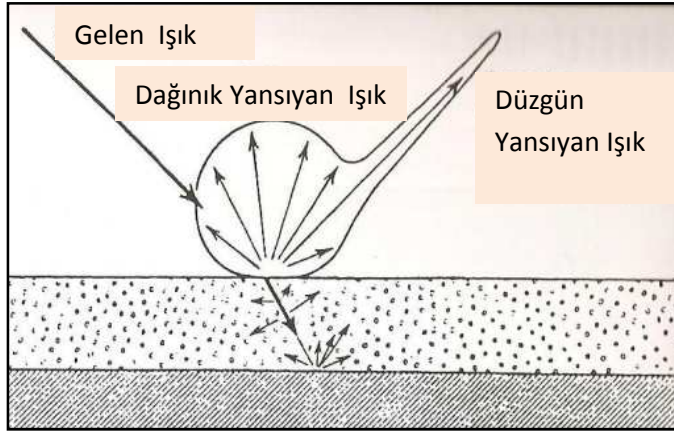
$$n=c/v \quad (2.1)$$

Genellikle daha büyük atomlar veya iyonlar daha büyük elektronik polarizasyona, daha yavaş hıza ve daha büyük kırınım indisine sahiptir. Tipik bir soda kireç camının kırınım indisi yaklaşık olarak 1,5'tur. Büyük boyutlu baryum ve kurşun iyonlarının (BaO ve PbO) sıra ilavesi ile kırılma indisi önemli bir şekilde artmaktadır. Örneğin %90 ağırlıkça PbO içeren yüksek kurşunlu sırların kırınım indisi yaklaşık 2,1'dir. Kübik kristal yapıya sahip kristalin seramikler ve camlar için kırınım indisi kristallografik yönden bağımsızdır. Diğer yandan kübik olmayan kristaller ise anizotropik kırınım indisine sahiptir. İndis; iyonların daha yüksek yoğunluk gösterdiği doğrultularda daha yüksek değerler alır (Callister 1991). Çizelge 2.7'de devitrifikasyon sonucu oluşan ve sıra opaklık sağlayan bazı kristallerin kırınım indis değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.7. Cam seramik sistemlerinde devitrifikasyon sonucu oluşan ve sıra opaklık sağlayan çeşitli kristal fazların kırınım indisleri (Sorli ve ark. 2004)

Bileşen	Kırınım İndisi (n)
Villemit (Zn_2SiO_4)	1,7
Rutil (TiO_2)	2,8
Anataz (TiO_2)	2,5
Sfen ($CaSiTiO_5$)	1,91
Zirkon ($ZrSiO_4$)	1,96
Badeleyit (ZrO_2)	2,2
Kasiterit (SnO_2)	2
Sfen ($CaSiSnO_4$)	1,8
Korund (Al_2O_3)	1,77
Gahnit ($ZnAl_2O_4$)	1,9
Anortit ($CaAl_2Si_2O_8$)	1,58
Gehlenit ($Ca_2Al_2SiO_7$)	1,7
Spodümen ($LiAlSi_2O_6$)	1,67
Selsian ($BaAl_2Si_2O_5$)	1,59
Vollastonit ($CaSiO_3$)	1,63
Diopsit ($CaMgSi_2O_6$)	1,7

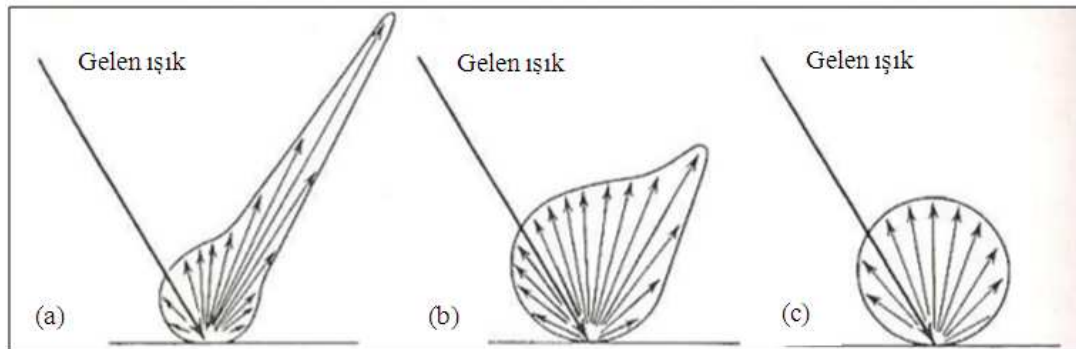
Mat, Saten ve Parlak Sırlar: Sırlarda matlık ve parlaklık kavramları genellikle sır yüzeyinden düzgün yansıyan ışığın miktarı ile ilişkilendirilerek açıklanır. Şekil 2.9’da katı bir yüzeye gelen ışık demeti görülmektedir. Bazı ışıklar yüzeye geldiği açıda yüzeyden yansımaktadır. Bu ışıklar düzgün yansıyan ışıklar olarak adlandırılırlar. Bazı ışıklar ise farklı açılarda yüzeyden yansımaktadır. Bu ışıklar ise dağınık yansıyan ışıklar olarak adlandırılırlar (Eppler ve Eppler 1998).



Şekil 2.9. Kaplanmış yüzeyde meydana gelen düzgün ve dağınık yansıma şematik gösterim (Eppler ve Eppler 1998)

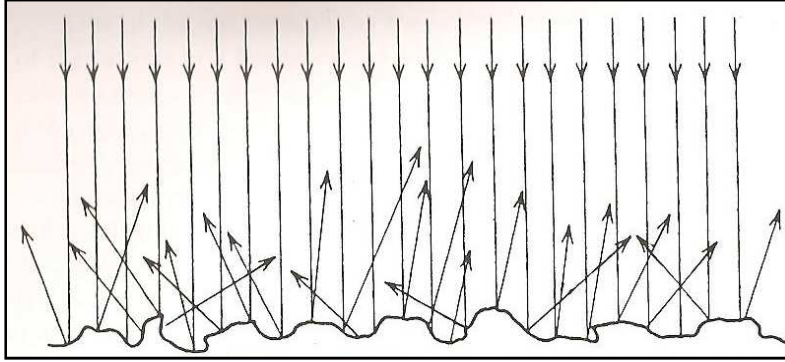
Şekil 2.10'da farklı yansıma davranışları gösteren yüzeyler şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.10 a'da yüksek parlaklığa sahip yüzey; dağınık yansıma göre daha yüksek miktarda düzgün yansıma göstermiştir. Şekil 2.10 b'de saten yüzey çok az miktarda düzgün yansıma ve yüksek miktarda dağınık yansıma göstermiştir. Şekil 2.10 c'de ise mat yüzey hiç düzgün yansıma göstermemiş; bütün yansımalar dağınık gerçekleşmiştir (Eppler ve Eppler 1998).

Düzgün yansımanın şiddetini dolayısıyla da sır parlaklığını etkileyen parametreler; yüzey düzgünlüğü, faz ayrışması veya kristaller nedeniyle sır içerisinde oluşan iç ara yüzeyler ve sınır kırınım indisidir (Eppler ve Eppler 1998).



Şekil 2.10. Parlak (a), saten (b) ve mat (c) yüzeylerde ışığın yansımasına dair şematik gösterim (Eppler ve Eppler 1998)

Yüzey pürüzlülüğünün ışığın yansımaya olan etkisi Şekil 2.11’de gösterilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü gelen ışığın farklı açılarda yansımaya yol açarak düzgün yansımaya azaltacaktır; buda sır parlaklığının azalmasına neden olacaktır. Bu nedenle yüksek parlaklıkta sır geliştirebilmek için pürüzsüz düzgün bir yüzey elde etmek gerekir (Eppler ve Eppler 1998).



Şekil 2.11. Pürüzlü yüzeye gelen ışığın yansımaya şematik gösterim (Eppler ve Eppler 1998)

Sırlarda mat görünüme yol açan pürüzlülüğün; yüzeye yakın ve yüzeydeki kristallerin varlığından mı yoksa kristallerin varlığı yüzünden eriyik haldeki sır viskozitesinin artması sonucu yüzey gerginliğinin engellenmesinden mi kaynaklandığı henüz belirlenmemiştir. Fakat kristal içermeyen ancak yüksek viskoziteye sahip sırların yüzeyin yeterince düzgün olmaması nedeniyle mat görüldüğü bilinmektedir (Bou 2002).

Sırlardaki yansıyan ışığın miktarı sadece yüzey pürüzlülüğüne bağlı değil aynı zamanda malzemenin kırınım indisine, sır içerisindeki ara yüzeylerde gerçekleşen saçınım ve gelen ışığın açısında bağlıdır. Sır içerisindeki ara yüzeylerde gerçekleşen saçınımın sırların parlaklığı/matlığı üzerindeki etkisi sır ile sır içerisindeki kristallerin kırınım indisi farkına bağlıdır. Kırınım indisleri arasındaki farkın yüksek olması yüzeye yakın kristallerinde düzgün yansımaya yol açmasına yol açacak ve parlaklığa olumlu yönde etki edecektir. Diğer yandan kırınım indis farkı az ise (fakat aynı değil) kristallerdeki saçınım dağınık yansımaya neden olarak mat sır oluşmasına sebep olacaktır (Bou 2002; Eppler ve Eppler 1998).

Genel olarak sır görünümünün (transparanlık/opaklık ve matlık/opaklık) aşağıdaki faktörlere bağlı olduğu söylenebilir.

1. Sırın kalınlığına
2. Sırın sahip olduğu yüzey pürüzlülüğüne
3. Sırdaki camsı fazın kırınım indisi değerine
4. Sır içerisindeki kristallerin ve/veya faz ayrışması sonucu oluşan fazların kırınım indisi değerine
5. Sırdaki camsı faz ile sır içerisindeki kristallerin kırınım indisleri farkına
6. Sır içerisindeki kristallerin, cinsine, boyutuna, şekline ve miktarına bağlı olarak değişir.

Bu durumda istenilen optik özelliklere sahip sır elde etmek için mikroyapı tasarımı önem kazanmaktadır.

2.2.6. Cam seramik firitlerin ısı davranışları

Isıl işlem kabul edilebilir bir cam seramik ürün elde etmede kritik bir prosestir (Leonelli ve ark. 2002). Cam seramik firitler ısıtıldıklarında iki önemli proses gerçekleşmektedir. Bunlar; sinterleme ve devitrifikasyon prosesleri olup nihai mikroyapının belirlenmesinde ve bu yolla da başta optik özellikler olmak üzere pek çok özelliğin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadırlar.

2.2.6.1. Cam seramik firitlerin sinterlenmesi

Preslenen cam seramik firit tozları sinterlendiğinde yoğunlaşma ilk olarak cam geçiş sıcaklığının biraz üzerinde viskoz akış ile gerçekleşir. Cam toz ısıtıldığında viskozitesi düşer; tane küre şeklini alır ve partiküller arasında ıslatıcı bir sıvı oluşur. Eğer sıcaklık belli bir derecede viskoziteyi elde etmek için yeterliyse değişken taneler boyunlar kurarak birbirlerine bağlanırlar. Belli bir derecede yoğunluğa ulaşıncaya kadar sıcaklık artışından kaynaklanan ısı etki artık sinterleme mekanizmasını etkilemeyecek; kristalizasyon mekanizmasını etkileyecektir (Siligardi ve ark. 2002). Viskoz akışla sinterlemeye ait geliştirilen farklı modellemeler aşağıda sırasıyla verilmiştir.

Frenkel Modeli: Bu model tek tek dağıtılmış eş boyutlu küresel partiküllerin sinterlemenin ilk aşamalarındaki sinterlemesini açıklamakta; merkezleri birbirine yaklaşan iki aynı partikülün çekmesini hesaplamaktadır. Yüzey alanının azalmasıyla açığa çıkan enerji viskoz akış için kullanılmakta ve yoğunlaşmayı sağlayan kütle akışı gerçekleşmektedir. Frenkel modeli kabaca lineer çekmenin %10'luk kısmı için geçerlidir. 0,6 relatif yoğunlukta kompaktlanan bir malzeme %10 çekme sonrası 0,8 relatif yoğunluğa ulaşabilmektedir (Prado ve ark. 2002).

Denklem (2.2 ve 2.3)'te sırasıyla eş boyutlu küresel partiküllerin çekmesine ve sinterleme esnasında yoğunluğun değişimine dair eşitlikler verilmektedir. Denklemlerdeki; L_0 , numunenin orijinal boyutunu; ΔL , belirli bir sinterleme sonrası (t) lineer çekme miktarını; $\eta(T)$, sıcaklığa bağlı kayma viskozitesini; γ , cam buhar yüzey enerjisini; r , partikül yarıçapını; ρ_0 , ilk yoğunluğu; ρ_g , cam yoğunluğunu ifade etmektedir (Prado ve ark. 2002).

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{8\eta(T)r} t \quad (2.2)$$

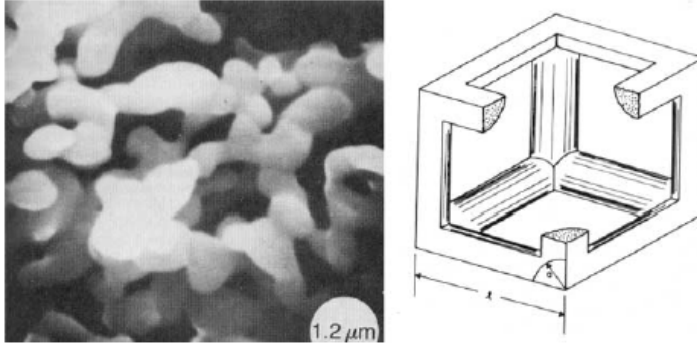
$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\rho_g} \left(1 - \frac{3\gamma t}{8\eta(T)r} \right)^{-3} \quad (2.3)$$

Mackenzie-Shuttleworth Modeli: Mackenzie ve Shuttleworth küresel ve izole porlar içeren matrisin son sinterleme aşamasını açıklayan bir modelleme geliştirmişlerdir (M-S Modeli). Bu modelleme relatif yoğunluğun 0,9'dan büyük olduğu durumlarda uygulanabilmektedir. M-S modelindeki yoğunlaşma hızına dair eşitlik Denklem (2.4)'te verilmiştir. Denklemdaki a_0 küresel porların ilk yarıçapını ifade etmektedir (Prado ve ark. 2002).

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma}{2a_0\eta(T)} (1 - \rho) \quad (2.4)$$

Scherer Modeli: 0,8 ile 0,9 yoğunluk aralığında bir modelin uygulanamamasının yarattığı problem Scherer'in geliştirdiği model ile çözümlenmiştir. Scherer modelindeki hesaplamalar Frenkel modeline benzerdir. Scherer modelinde de yüzey alanının azalmasıyla açığa çıkan enerji viskoz akış için kullanılmaktadır.

Scherer modellemesi başlangıçta düşük yoğunluğa sahip malzemelerin sinterlenmesini (0,15-0,94 relatif yoğunluk aralığında) tanımlamada da kullanılabilmektedir. Modellemede kesişen silindirlerin oluşturduğu kübik düzendeki temel bir hücre model olarak kullanılmıştır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Düşük yoğunluğa sahip yapı (solda) ve Scherer'in modellemede kullandığı temel hücre modeli (Prado ve ark. 2002).

Partiküller bu durumda kübik yapının kenar sınırlarına dizilmiş olurlar. Her partikül düşük sayıda komşuya sahiptir ve bu nedenle düşük sayıda partikül teması gerçekleşir (Köşede bulunan partiküller altı temas noktası, kenarda bulunanlar ise iki temas noktası oluşturur) (Prado ve ark. 2002).

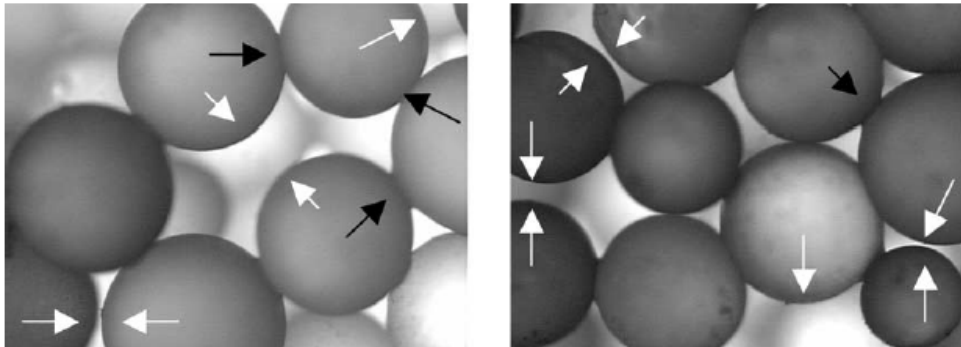
Cluster Modeli: Yaş yoğunluktan son yoğunluğa kadar her çeşit partikül düzenlemesi için sinterleme prosesini tanımlayan tek bir model yoktur. Scherer modeli; silindirik düzenlemeye dayanan model bile 0,94 yoğunluğa kadar olan kısmı açıklayabilmektedir. Cluster modeli ise 0,6 ya da daha yüksek yaş yoğunluğa sahip kompaktlar için geliştirilmiştir. Belirli bir tane boyut dağılımına sahip bir numunenin sinterlenmesi Frenkel ve M-S'e göre eş zamanlıdır. Cluster modeli; küçük partiküllerin, büyük partiküllerin oluşturduğu boş alanlarda kümeleştiğini ve daha hızlı sinterlendiğini temel almaktadır. Cluster modeli malzemenin çekmesini; her biri aynı boyutta partiküller içeren kümelerin toplam çekmesi olarak değerlendirmiştir.

Bu model üç sinterleme aşamasını temel almıştır; ‘Frenkel’ aşaması, ‘Frenkel/Mackenzie-Shuttleworth’ aşaması ve ‘Mackenzie-Shuttleworth’ aşamasıdır.

r yarıçapındaki partiküllerin V_r hacim fraksiyonu oluşturduğu farklı boyutta partiküller içeren kompakt için yoğunlaşma kinetiği Denklem (2.5)’te verilmiştir (Prado ve ark. 2002).

$$\rho(t) = \frac{\sum_r [\rho_F(r, t) \xi_r \theta_F(t_{0,8} - t) + \rho_{M-S}(r, t) \theta_{M-S}(t - t_{0,8})] V_r}{\sum_r [V_r \xi_r \theta_F(t_{0,8} - t) + \theta_{M-S}(t - t_{0,8})]} \quad (2.5)$$

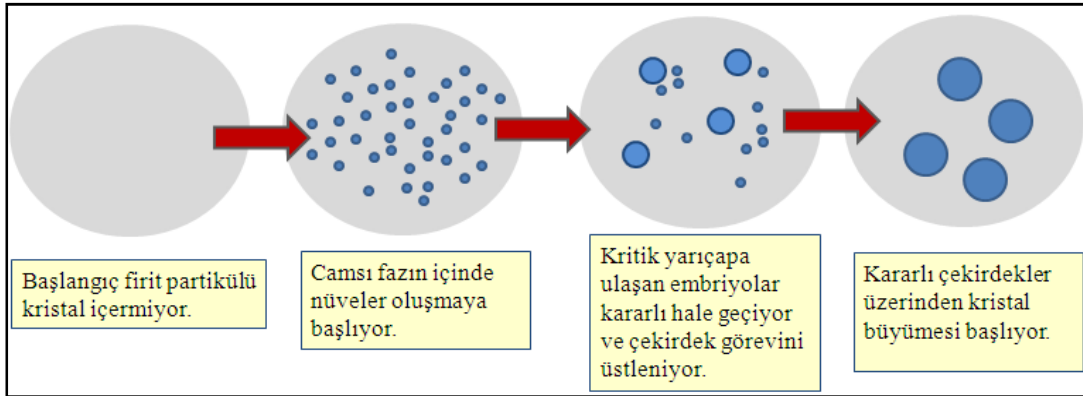
Şekil 2.13’te beyaz oklarla cam partiküller arasında boyun oluşmamış bölgeler gösterilmiştir. Bu olayın iki nedeni olabilir. Bunlar; iki komşu partikül arasında boşluk olması yada komşu atomun olması gereken yerde olmamasıdır (paketlenmiş yapıda düzensizlik). Her iki nedende yoğunlaşmayı engelleyici parametreler gibi davranır (Prado ve ark. 2002).



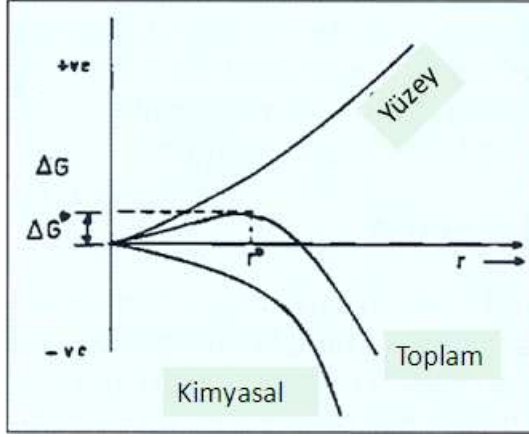
Şekil 2.13. Boyun oluşturması için kısa bir süre sinterlenen cam kürelere ait mikroyapı. Beyaz oklar boyun oluşturamamış bölgeleri; siyah oklar ise boyun oluşturabilen bölgeleri göstermektedir (Prado ve ark. 2002).

2.2.6.2. Cam seramik firitlerde devitrifikasyon

Camlar termodinamik dengelerine kıyasla başlangıçta çok fazla enerjiye sahiptirler ve uygun koşullarda kristallenirler. Bu proses çekirdeklenme ve kristal büyümesinin baskın mekanizmalar olduğu devitrifikasyon veya kristalizasyon prosesi olarak bilinir. Çekirdeklenme kararlı olan kristalin faz ürününün küçük hacimlerde basit bir şekilde oluşumudur. Bu olay, çekirdeklenme, ana cam boyunca rastgele bir şekilde gerçekleşebilir. Bu durumda çekirdeklenme **homojen çekirdeklenme** adını alır. Bazen de çekirdekler ana malzemenin belirli bölgelerinde oluşabilir. Bu durumda ise çekirdeklenme **heterojen çekirdeklenme** adını alır. Kristal büyümesi ise kararlı bir çekirdek oluştuğu anda başlar. Çekirdeklenme ve kristal büyüme aşamaları Şekil 2.14’de şematik olarak gösterilmiştir. Embriyo boyutunun bir fonksiyonu olarak sistemin serbest enerjisindeki değişim Şekil 2.15’de verilmiştir (Leonelli ve ark. 2002).

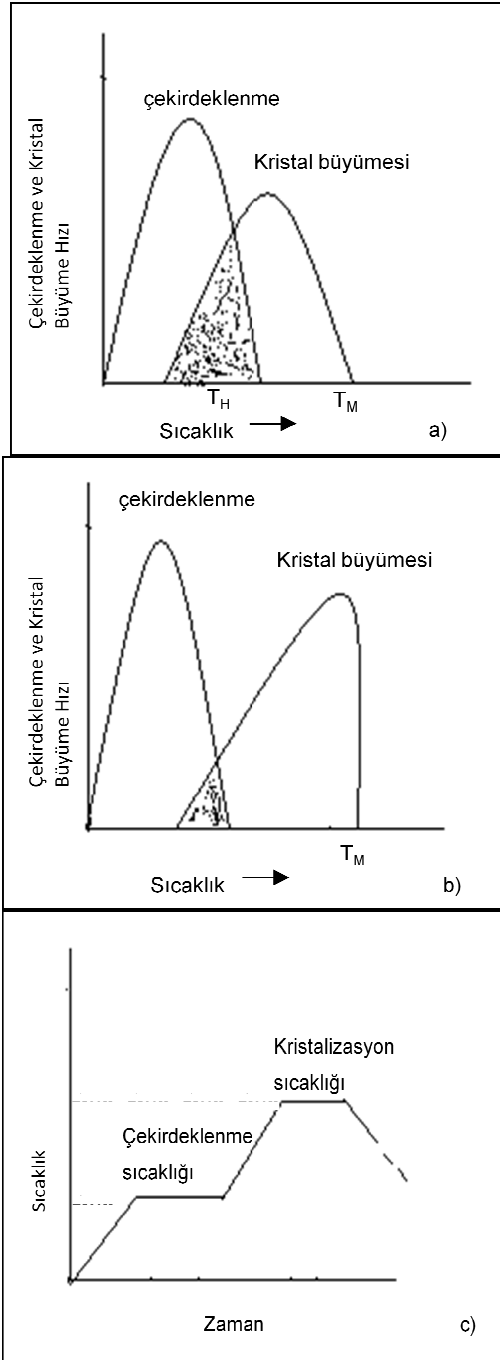


Şekil 2.14. Çekirdeklenme ve büyüme aşamaları şematik gösterim



Şekil 2.15. Embriyo boyutunun bir fonksiyonu olarak embriyo oluşumu ile serbest enerji değişimi ($r > r^*$ olduğunda embriyo kararlı bir çekirdeğe dönüşür) (Leonelli ve ark. 2002)

Sıcaklığa bağlı olarak çekirdeklenme ve kristal büyüme hızı Şekil 2.16'da verilmiştir. Kabul edilebilir bir hızda çekirdeklenme ve büyümenin ilerlediği sıcaklık aralığı sistemden sisteme değişmektedir. İki hız eğrisinin üst üste bindiği durumda (Şekil 2.16a); T_H sıcaklığında tek ısıtma işlemiyle kristalizasyon gerçekleşebilir. İki hız eğrisinin arasında az bir örtüşmenin görüldüğü durumda (Şekil 2.16b) iki aşamalı ısıtma işleminin uygulanması gerekmektedir. Düşük sıcaklıktaki işlem çekirdeklenme için, daha yüksek sıcaklıklardaki işlem ise uygun bir hızda kristal büyümesi elde etmek için uygulanır. Şekil 2.16c'de geleneksel iki aşamalı ısıtma işleminin zaman sıcaklık grafiği verilmiştir (Leonelli ve ark. 2002).



Şekil 2.16. Camın kristalizasyonunun (a) Çekirdeklenme ve büyüme hız eğrileri aynı ısıl işlemde (T_H) çakışması durumunda (b) Çekirdeklenme ve büyüme hız eğrilerinin kabul edilebilir çakışması durumunda (iki aşamalı ısıl işleme (c) neden oluyor) (Leonelli ve ark. 2002)

Çekirdeklenme Hızı: Çekirdeklenme hızı, I, birim zamanda birim hacimde oluşan çekirdeklerin sayısı olarak tanımlanır. Birçok kaynakta çekirdeklenme hızına dair denklemler bulunmaktadır. Bu denklemler karşılaştırıldığında kullanılan terminolojide, sembollerde ve birimlerde farklılıklar görülebilir ancak bütün formülasyonlar küresel bir çekirdeğin oluşumu ile başlatılmıştır. Çekirdeklenme prosesi önünde iki tane bariyer bulunmaktadır. Birinci bariyer; çekirdek olduğu zaman sistemdeki serbest enerji değişimini içeren termodinamik bariyerdir. Diğeri ise camsı fazdan düzenli partiküllerin büyümesini sağlayacak kütlenin hareket etmesini veya yer değiştirmesini sağlayan kinetik bariyerdir. Çekirdeklenme hızı (2.6) ile tanımlanabilir. Eşitlikteki A, sabit bir değeri; k, Boltzmann sabitini; T, mutlak sıcaklığı (K); W^* ve G_D sırasıyla termodinamik ve kinetik bariyeri göstermektedir (Shelby 1997).

$$I = A \exp[-(W^* + \Delta G_D)/kT] \quad (2.6)$$

Çekirdek oluşumu sistemin enerjisinde, termodinamik bariyerinde, iki tane değişim içerir. Bunlardan birincisi; kristalin hal eriyik halden daha düşük serbest enerjiye sahip olduğu için hacim serbest enerjideki düşüştür. İkincisi ise serbest enerjideki düşüşe karşılık gelecek yüzey enerjideki artıştır. Enerjideki net değişim, W, r yarıçaplı bir küre için bu iki değişimin toplamıdır (2.7).

$$W = 4/3\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.7)$$

Denklem (2.7)'deki ilk ifade, $(4/3\pi r^3 \Delta G_v)$, serbest enerjideki değişimi; ikinci ifade, $(4\pi r^2 \gamma)$, yüzey enerjideki değişimi ifade etmektedir. ΔG_v kristalin ergime sıcaklığının altında negatif değer aldığı için (2.7)'deki iki ifade zıt işaretlere sahiptir. Çok küçük r değerlerinde yüzey enerjideki değişim daha baskındır ve artan r ile W değeri artar. Bu durumda oluşan çekirdek kararsızdır. Ancak çekirdek belli bir boyuta ulaşabilirse (2.7)'deki ilk ifade ikinci ifadeden daha büyük duruma gelecektir. Enerjideki net değişim, W, artan çekirdek boyu ile düşmeye başlar ve çekirdek kararlı hale gelir.

Denklem (2.7)'de W 'nin r 'ye göre türevi alınır ve denklem sıfıra eşitlenirse (2.8) çekirdeğin kararlı hale geçtiğindeki r değeri (kritik yarıçapı) bulunabilir. Çekirdeğin kritik yarıçapı (2.9) ile bulunabilir.

$$dW/dr = 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma = 0 \quad (2.8)$$

$$r^* = -2\gamma / \Delta G_v \quad (2.9)$$

Çekirdeklenme için aşılması gereken ikinci bariyer, kinetik bariyer (ΔG_D), difüzyon katsayısı (D) ile ilişkilendirilerek açıklanır (2.10). Denklem (2.10)'daki λ , atomik atlama mesafesini; h , Planck sabitini; k , Boltzmann sabitini göstermektedir.

$$D = (kT\lambda/h) \exp(-\Delta G_D/kT) \quad (2.10)$$

Bazı durumlarda difüzyon katsayısı, D , eriyiğin viskozitesi ile ilişkilendirilebilir (Stokes-Einstein eşitliği) (2.11)

$$D = kT/3\pi\lambda\eta \quad (2.11)$$

Termodinamik ve kinetik bariyerlere ait denklemlerin birleştirilmesi ile homojen çekirdeklenme için çekirdeklenme hızı, I , şu şekilde ifade edilir;

$$I = (n_v kT/3\pi\lambda^3\eta) \exp(-W^*/kT) \quad (2.12)$$

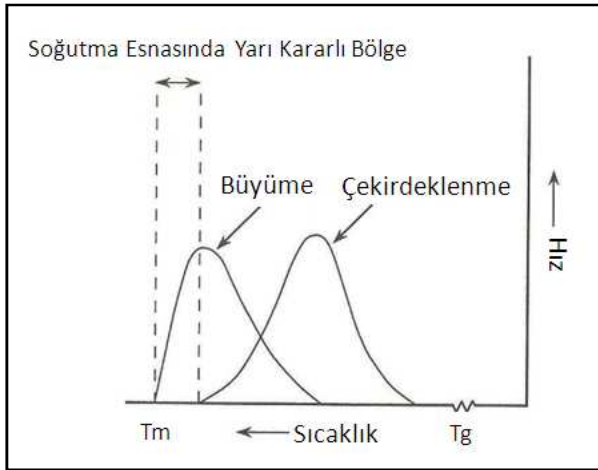
Heterojen çekirdeklenme için çekirdeklenme hızı ise (2.13) ile ifade edilir.

$$I = n_s (kT/h) \exp[-(W^*_{het} + \Delta G_D)/kT] \quad (2.13)$$

Denklemler (2.12) ve (2.13)'de n_v , eriyiğin birim hacminde kristallenen bileşen fazının formül birimindeki sayısını; n_s , yüzeyin birim alanına değen

eriyiğin formül birim sayısını; h , Planck sabitini; k , Boltzmann sabitini; T , sıcaklığı (K); λ , atomik atlama mesafesini; η , viskoziteyi; W , enerjideki net değişimi (termodinamik bariyer); W_{het} , kristal çekirdek ile altlık arasındaki açının fonksiyonunu; ΔG_D , çekirdeklenme için kinetik bariyeri; D ise etkin difüzyon katsayısını ifade etmektedir.

Çekirdeklenme hızına ait geliştirilen bu denklemler çekirdeklenme hızı, I 'nın, sıcaklığa bağlı olarak değişimini gösteren eğrinin şeklinin tahmin edilmesinde kullanılabilir. Genellikle camlar eriyiğin ergime sıcaklığının (T_m 'nin) üzerindeki bir sıcaklıktan soğutulması ile elde edildiğinden sıcaklığın çekirdeklenme hızı üzerindeki etkisi de aynı yol izlenerek açıklanabilir (yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa doğru). Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 2.17'de verilmiştir.



Şekil 2.17. Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızına sıcaklığın etkisi (Shelby 1997)

Eriyik T_m sıcaklığının üzerindeyken yapının çekirdek oluşturmaya eğilimi yoktur ancak sıcaklığın T_m sıcaklığının altına düşmesi ile sistemin serbest enerjisindeki değişim çekirdeğin kararlı hale geçmesini sağlar. Ancak sıcaklık T_m 'ye çok yakın olduğunda ΔG_v 'nin değeri çok düşüktür. Bu durumda kararlı bir çekirdek oluşturabilmek için gereken kritik yarıçap değeri oldukça büyük olacaktır. Çekirdeklerin bu yüksek kritik yarıçap değerine ulaşma ihtimalinin çok düşük olması eriyiğin çekirdek içermemesine neden olacaktır. Sıcaklığın daha aşağılara düşmesi ile ΔG_v artacak; kritik yarıçap değeri düşecektir. Kritik

yarıçapın küçük değerlere ulaşması ile (nanometrenin onda biri mertebesine) çekirdeğin kritik yarıçap değerine ulaşma ihtimali artacak ve fark edilebilir miktarda çekirdek oluşumu gerçekleşecektir. Soğutma esnasında kritik yarıçap eriyikte tespit edilebilir çekirdek oluşumunu sağlayacak değere düşmeden önce yarı kararlı bir bölge geçilir.

Sıcaklık yarı kararlı bölgenin alt sınır sıcaklığına düştüğünde sıcaklığın azalması ile termodinamik bariyer düşecektir. Termodinamik bariyerdeki bu düşüş çok yüksek hızda çekirdeklerin oluşmasına neden olur. Eğer eriyiğin viskozitesi düşük olursa çekirdek oluşumuna çok az bir kinetik engelleme olacaktır ve azalan sıcaklıkla beraber çekirdeklenme hızı hızlı bir şekilde artacaktır. Viskozite sıcaklığa oldukça bağlı bir parametredir ve bu durumda azalan sıcaklıkla beraber çekirdeklenme için kinetik bariyer artacaktır. Kinetik bariyerin artışı ile çekirdeklenme hızı azalacak ve sıfıra düşecektir. Termodinamik ve kinetik bariyerlerdeki bu değişim; çekirdeklenme hızında meydana gelen değişimin sıcaklık bağımlılığını maksimum seviyeye çekmektedir (Shelby 1997).

Kristallenme Hızı: Literatürde kristal büyüme hızına ait birçok eşitlik bulmak mümkündür. Bu denklemlerden bazıları farklı kristal büyüme mekanizmaları için özel modellemeler içermektedir. Kristal büyüme hızına (U'ya) ait, en basit genel denklem (2.14)'de verilmiştir.

$$U = a_0 v \exp(-\Delta E/kT) [1 - \exp(\Delta G/kT)] \quad (2.14)$$

Denklem (2.10) ve (2.11), (2.14) ile birleştirilirse (2.15) elde edilir.

$$U = (kT/3\pi a_0^2 \eta) [1 - \exp(\Delta G/kT)] \quad (2.15)$$

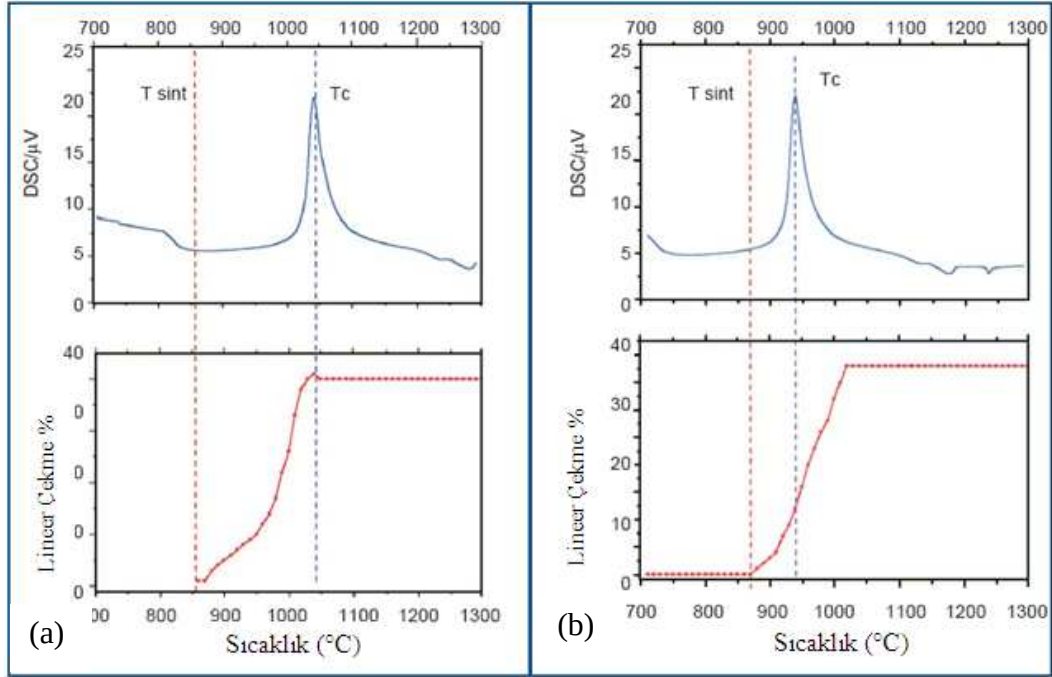
Denklem (2.14) ve (2.15)'te k, Boltzmann sabitini; T, sıcaklığı (K); a_0 , atomlar arası ayırım mesafesini; η , viskoziteyi; ΔG , kristal büyümesi için termodinamik bariyeri; ΔE , kristal büyümesi için kinetik bariyeri; v, titreşim frekansını göstermektedir.

Denklem (2.15)'de verilen sıcaklığa bağlı büyüme hızı Şekil 2.17'de verilen çekirdeklenme hızına oldukça benzer davranış sergiler. Aradaki başlıca fark; kristal büyümenin yarı kararlı bölge göstermemesidir. Bunun nedeni T_m sıcaklığının altında herhangi bir sıcaklıkta çekirdek olduğu sürece fark edilir bir büyüme hızının gerçekleşmesidir. Çekirdek büyüyen kristal ile aynı kompozisyona bağlı olmak zorunda değildir.

Viskozite düşük olduğunda büyüme hızı termodinamik değerler ile belirlenecek ve büyümeye eğilimli olacaktır. Ancak sıcaklığın düşmesi ile viskozite hızlı bir şekilde artacak ve kristal büyümesini durduracaktır (Shelby 1997).

2.2.6.3. Cam seramik firtilerin ısı davranışlarının (sinterleme ve devitrifikasyon proseslerinin) diferansiyel termal analiz cihazı ve ısı mikroskobu ile incelenmesi

Cam seramik sisteminde pişme esnasında kristalizasyonun yanında sıkı bir tabaka oluşturup poroziteden kaçınmak için sır yoğunlaşması da olmalıdır. Cam toz sinterleme prosesinde poroz ve heterojen malzemelere sebebiyet vermemek için sinterleme aşamasının kristalizasyon başlamadan önce bitmesi istenir. Bu tarz bir davranış Şekil 2.18a'da gösterilmektedir. Ne yazık ki yoğunlaşma prosesi her zaman bu sırayı takip etmez (Şekil 2.18b). Bu iki proses (yoğunlaşma ve kristalizasyon) hızlı pişirim döngülerinde aynı sıcaklık aralığında gelişmektedir (Eduardo ve ark. 2003 ve Siligardi ve ark. 2002).

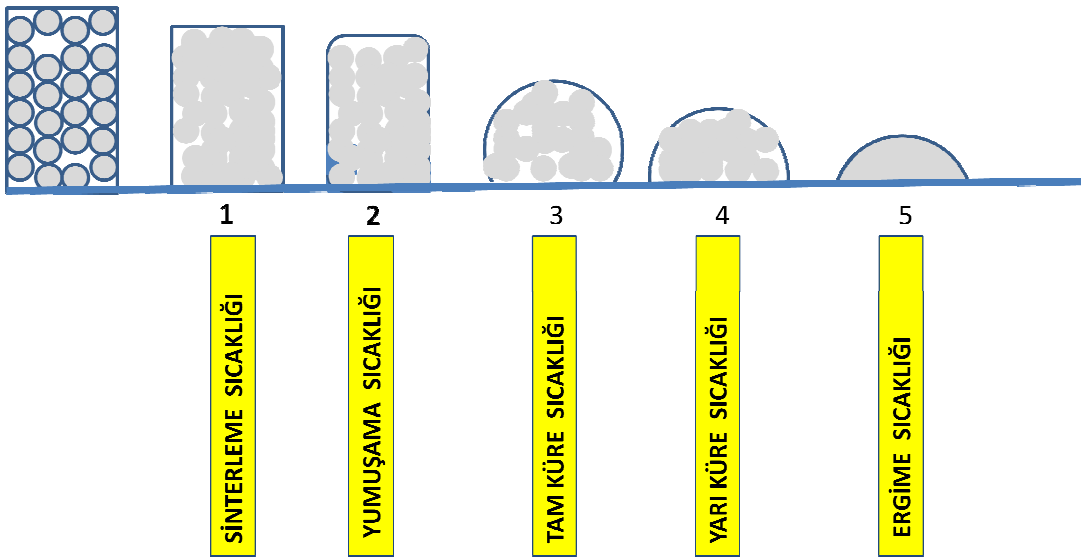


Şekil 2.18. Aynı sıcaklık aralığında DTA ve HeMA eğrilerinin çakıştırılması ile karşılaştırma yöntemi (Siligardi ve ark. 2002)

Siligardi ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada farklı cam kompozisyonlarının sinterleme ve kristalizasyon proseslerini tanımlayacak basit ve hızlı bir yöntem önermişlerdir. Bu yöntem geleneksel seramik alanında yaygın olarak kullanılan iki termal analitik tekniği birleştirmiştir; diferansiyel termal analiz (DTA) ve ısı mikroskobu analizi (HeMA). Bu iki analiz yönteminin bir arada kullanılması cam seramik firitin sinterleme ve devitrifikasyon proseslerini ve iki proses arasındaki ilişkiyi inceleyebilmeye olanak sağlamaktadır.

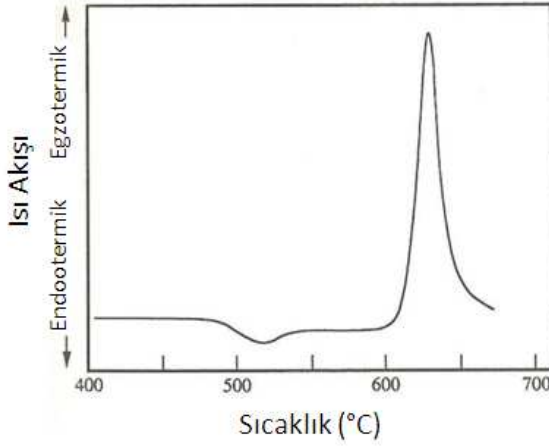
Isı mikroskobu analizi ile cam seramik firitin sinterleme sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı, tam ve yarı küre sıcaklıkları ve firitin ergime sıcaklığı bulunabilmektedir. Isı mikroskobu ile elde edilen temel sıcaklıklara dair şematik gösterim Şekil 2.19’da verilmiştir. **Sinterleme sıcaklığı**; numunenin başlangıçtaki boyutuna göre boyutunun %5 oranında azaldığı sıcaklık olarak tanımlanır. **Yumuşama sıcaklığı**; sıvı fazın numune yüzeyinde görüldüğü sıcaklıktır. Bu sıcaklıktan itibaren sıvı fazın yüzey geriliminden dolayı numunenin şekli belirgin bir şekilde değişir. Yumuşama sıcaklığında numune köşeleri belirgin bir şekilde yuvarlaklaşır. **Küre sıcaklığında** numune küre şeklini alır ve numune tamamen

sıvı fazdan oluşur. Bu sıcaklıkta numunenin şekli yüzey gerilimi tarafından kontrol edilmektedir. Yüksek yoğunluğa ve düşük yüzey gerilimine sahip camlar küre sıcaklığı gösteremezler. Numunenin yüksekliğinin tabanın yarısı olduğu sıcaklık; **yarı küre sıcaklığı**dır. Firitin **ergime sıcaklığı** ise numune yüksekliğinin başlangıç yüksekliğinin üçte birinin altına düştüğü sıcaklık olarak tanımlanır (Anonim 2004 ve Rasteiro 2006).



Şekil 2.19. Isı mikroskobu analizi ile bulunan temel sıcaklıklar şematik gösterim

Diferansiyel termal analiz cihazı ile cam seramik firitin cam geçiş sıcaklığı, kristalizasyon sıcaklığı ve kristal ergime sıcaklıkları belirlenebilmektedir. Isıtma esnasında tek bir kristalin faz oluşturan cama ait tipik bir diferansiyel termal analiz eğrisi Şekil 2.20’de verilmektedir (Shelby 1997). Eğrideki ilk endotermik pik camın cam geçiş sıcaklığını egzotermik pik ise kristalizasyon sıcaklığını göstermektedir.



Şekil 2.20. Isıtma esnasında tek bir kristalin faz oluşturan cama ait tipik bir diferansiyel termal analiz eğrisi (Shelby 1997)

2.3. Diopsit Esalı Cam Seramik ve Cam Seramik Sırlar Hakkında Yapılan Literatür Çalışmalarının Değerlendirilmesi ve Problemin Tanımlanması

Literatürde diopsit esaslı cam seramik ve cam seramik sırlar üzerine yapılan yayınlar incelendiğinde çalışmaların üç bölüm altında toplanabileceği görülmektedir; i) kalsiyum oksit ve magnezyum oksitin diopsit oluşumu üzerindeki etkisinin araştırıldığı çalışmalar; ii) çekirdek ilavelerinin diopsit oluşumu üzerindeki etkisine dair çalışmalar ve iii) endüstriyel kullanıma yönelik diopsit esaslı duvar ve yer karosu sırlarının geliştirilmesine dair genel çalışmalar (Çizelge 2.8).

Baldi ve ark. (1995) tarafından gerçekleştirilen çalışmada CaO-MgO-SiO₂ (CMS) cam seramik sisteminde; TiO₂, ZrO₂ ve P₂O₅ oksitlerinin kristalizasyon prosesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda çekirdek içermeyen numunenin, TiO₂ içeren numunenin, ZrO₂ içeren numunenin ve P₂O₅ içeren numunenin kristalizasyon sıcaklıkları ve aktivasyon enerjileri sırasıyla 899°C-80 kcal/mol, 885°C-77 kcal/mol, 920°C-130 kcal/mol ve 921°C-103 kcal/mol ölçülmüştür. ZrO₂'nin kristalizasyon için gerekli aktivasyon enerjisini arttırmasının nedeni olarak alkali metal oksitlerin olmadığı kompozisyonlarda ZrO₂'nin viskoziteyi arttırması gösterilmiştir. Çalışmada çekirdek ilavelerinin faz ayrışımına olan eğilimi arttırdığı saptanmıştır. Numunelere uygulanan iki farklı ısıtma döngüsünde (biri endüstriyel pişirim

döngüsüne benzer) cam partiküller yaklaşık 800°C'ye kadar tamamen amorf halde kalmış ve 1000°C civarında kristalizasyon başlamıştır. 1100°C'de bütün camların kristalizasyonu tamamlanmış ve tek kristalin faz olarak diopsit oluşmuştur. Bu da; diopsitin yüksek kararlılığını ve seramik karoların hızlı pişirim döngülerinde CMS sisteminin potansiyel bir uygulamaya sahip olduğunu tastiklemiştir. Çalışmada ayrıca çekirdek ilavelerinin cam seramik malzemelerin morfoloji ve mikroyapısını etkilediği belirlenmiştir. Son mikroyapılarda kristal boyutları karşılaştırıldığında çekirdek içermeyen numunede kristallerin 1–5 µm; TiO₂ katkılı numunede 0,5 µm'dan küçük; P₂O₅ ve ZrO₂ katkılı numunelerde ise çekirdek içermeyen numuneye göre daha rastgele dağılmış ve daha büyük kristal çapına sahip kristal fazlar olduğu saptanmıştır. TiO₂ katkılı numune daha fazla sayıda kristalin nüveler ürettiği için kristallerin nihai tane boyutu daha küçük gözlenmiştir.

YAZAR	YIL	YAYIN ADI	KONU
Baldi ve ark.	1995	<i>J. Mater. Sci.</i>	CaO-MgO-SiO ₂ (CMS) cam seramik sisteminde; TiO ₂ , ZrO ₂ ve P ₂ O ₅ oksitlerinin kristalizasyon prosesi üzerindeki etkilerinin incelenmesi
Aparisi ve ark.	1998	Qualicer	Ticari olarak kullanılan beyaz yer karosu sırlarının sağladığı teknik özelliklere sahip parlak ve mat, zirkon içermeyen diopsit esaslı yarı mat ve parlak yer karosu sırlarının üretimi
Alizadeh ve ark.	2000	<i>J. of the European C. Soc.</i>	SiO ₂ -CaO-MgO (Na ₂ O) sisteminde diopsit-vollastonit cam seramiklerinde Cr ₂ O ₃ ve Fe ₂ O ₃ çekirdeklendirici karışımının kristalizasyon davranışı üzerindeki etkisi
Romero ve ark.	2002	<i>J. of the European C. Soc.</i>	Diopsit esaslı cam seramik sırlarda Fe ₂ O ₃ 'ün diopsit kristalizasyonu üzerindeki etkisinin araştırılması
Yekta ve ark.	2006	<i>J. of the European C. Soc.</i>	CaO-MgO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (CMASZ) sisteminde artırılan CaO ve MgO miktarının diopsit kristalizasyonuna etkisi
Xiao ve ark.	2006	<i>Materials Science and Engineering</i>	CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (CMAS) cam seramik sisteminde CaO/MgO oranının ve CaF ₂ , Na ₂ SiF ₆ ve AlF ₃ çekirdeklendiricilerinin mikroyapı ve özellikler üzerindeki etkisinin araştırılması

Çizelge 2.8. Diopsit esaslı cam seramik ve cam seramik sırlar üzerine yapılan yayınlardan örnekler

Aparisi ve ark. (1998) yaptıkları çalışmada ticari olarak kullanılan beyaz yer karosu sırlarının sağladığı teknik özelliklere sahip parlak ve mat, zirkon içermeyen yer karosu sırları elde etmeyi hedeflemişlerdir. Geliştirilen diopsit esaslı yarı mat ve parlak sır sırasıyla endüstride kullanılan çinko içerikli mat sır ve zirkon içerikli parlak sır ile karşılaştırılmıştır. Çalışmada çok fazla kristalin faz

oluşturan diopsit esaslı firit kompozisyonları parlak sır üretmek için gerekli olan yeterli camı fazı içermemesi nedeniyle; çok düşük sıcaklıklarda olgunlaşan firitler ise sırda iğne deliği hatasına neden oldukları için seçilmemiştir. Çalışmalar sonucunda çinko içeren yer karosu mat sırn ve diopsit esaslı yer karosu mat sırn L^* ve parlaklık değerleri (60°) sırasıyla; , 87,17-40,7 ve 88,01-50,8 ölçülmüştür. Çalışmalar ayrıca diopsit esaslı mat sırn Mohs sertliğinin, aşınma ve kimyasallara karşı dayanımının çinko içeren standart mat yer karosu sırnından daha iyi olduğunu belirtmiştir. Zirkonyum firiti içeren standart parlak yer karosu sırn ve diopsit esaslı parlak yer karosu sırnının ise L^* ve parlaklık değerleri (60°) sırasıyla; 90,51-86,7 ve 88,62-88,1 ölçülmüştür. Diopsit esaslı parlak sırn zirkonyum firiti içeren standart parlak yer karosu sırnına göre benzer Mohs sertliği ve aynı seviyede aşınma direnci gösterdiği tespit edilmiştir.

Alizadeh ve ark. (2000)'nın gerçekleştirdikleri çalışmada üçlü $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ (Na_2O) sisteminde diopsit-vollastonit cam seramiklerinde Cr_2O_3 ve Fe_2O_3 çekirdeklendirici karışımının kristalizasyon davranışı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu sistemde büyüme morfolojileri incelenmiş ve kristalizasyonun aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Camların kompozisyonundaki değişimin mekaniksel özellikler üzerindeki etkisi ise incelenen bir diğer parametre olmuştur. %4 Cr_2O_3 +%4 Fe_2O_3 çekirdeklendiricileri yığınsal çekirdeklenmeyi sağlamışlardır. Yüksek çekirdek büyüme sıcaklıklarında numunenin uzun süre tutulması sonucu devitrifikasyon gerçekleşmiş ve ince taneli mikroyapı elde edilmiştir. Kristalin fazlardaki artış (özellikle diopsit) ve kompozisyonundaki MgO artışı por büyümesine neden olmuş ve bu da mukavemeti azaltmıştır.

Diopsit kristalizasyonu üzerine yapılan bir diğer çalışmada (Romero ve ark. 2002) hazır diopsit firiti ile SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 oksitlerince zengin granit atığı karıştırılarak numuneler hazırlanmış ve Fe_2O_3 'ün diopsit kristalizasyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışmalar sonunda %9'dan az Fe_2O_3 içeren sistemlerde bütün demir iyonları franklinit (ZnFe_2O_4) olarak kristalleşirken %22'den fazla Fe_2O_3 içeren sistemlerde demir iyonlarının tamamı hematit olarak kristalleşmiştir. Çalışmada kristallenen diopsit fazının boyut ve şeklinin firit bileşenindeki demir bileşeninden bağımsız olduğu gözlenmiştir.

Yekta ve ark.(2006) pişirim sıcaklığını değiştirmeden yer karosu sırnın yüzey sertliğini ve parlaklığını cam seramik sır ile arttırmayı hedeflemişlerdir. Çalışmada; $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (CMASZ) sisteminde farklı kompozisyonlar hazırlanarak firitletmenin hızlı pişirim döngüsündeki kristalizasyon davranışları incelenmiştir. Çalışma sonucunda firit içerisindeki ağırlıkça toplam CaO ve MgO miktarının 18,57’den, 33,57’ye artırılmasıyla kristalizasyon pik sıcaklığı 960°C’den 930°C’ye düşmüştür. Kristalizasyon sıcaklığındaki düşüşün kristalin bileşenlerin yollarının azalması ile kristalizasyon kabiliyetindeki artıştan kaynaklandığı belirtilmiştir. Firit kompozisyonlarında toplam CaO ve MgO kullanımının artırılması sinterleme sonrası oluşan zirkon ile diopsit faz şiddetlerini arttırmıştır. Çalışmada yüksek miktarda CaO ve MgO kullanımı geniş kristalizasyona sebep olduğundan artık camsı fazın viskoz akışını yavaşlatmış ve bu da pişmemiş sır yüzeyine sebep olmuştur. Bu nedenle çalışmada ergime sıcaklığını düşürmek için ağırlıkça %2,5 oranında çinko oksit kullanılmıştır. Az miktarda çinko oksit kullanımı diopsitin pişirim esnasında camsı faz içerisinde çözünmesine yol açmış ve parlak sır yüzey eldesi sağlanmıştır. Çalışmalar sonucunda cam seramik sırnın mikro sertliğinin kristalin fazların türüne ve miktarına, artık camsı fazın kompozisyonuna ve sırlı yüzeyin porozitesine bağlı olduğu belirlenmiştir.

CaO ve MgO’in diopsit kristalizasyonu üzerindeki etkisine dair bir diğer çalışmada Xiao ve ark. (2006) tarafından yapılmıştır. $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) sisteminde CaO/MgO oranının, kullanılan çekirdeklendirici cinsinin ve miktarının ve proses şartlarının mikroyapı ve özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. CMAS sisteminde farklı kompozisyonlar hazırlanmış ve çekirdeklendirici eleman olarak CaF_2 , Na_2SiF_6 ve AlF_3 kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda 50–200 nm. kristal boyutlu cam seramikler elde edilmiştir. Cam seramik kompozisyonlarında CaO/MgO oranının azaltılması (CaO yerine MgO kullanımı) ile kristalizasyon sıcaklığı ve oluşan diopsit miktarının arttığı belirlenmiştir. CaO/MgO oranı 13, 9,5 ve 5 olan sırların kristalizasyon sıcaklıkları sırasıyla 787°C, 815°C ve 872°C ölçülmüştür. CaF_2 çekirdeklendirici eleman olarak kullanıldığında camda faz ayrışımına neden olarak çok sayıda çekirdek oluşmasına neden olmuş ve ince taneli mikroyapı eldesini kolaylaştırmıştır.

Çekirdeklenme sıcaklığının düşürülmesi ile daha ince yapıli mikroyapılar elde edilmiş ve kristalizasyon sıcaklığının artırılması ile de kristal şeklinin küreselden iğnesele dönüştüğü belirlenmiştir.

Literatürdeki çalışmalar genel olarak değeriendirildiğinde diopsit esasli cam seramik ve cam seramik sırlar hakkında yapılan çalışmalarda $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ cam seramik sisteminde geliştirilen diopsit esasli firitlerde gerçekleştirilen kompozisyonel değışimlerin firitin ısıli davranışı (sinterleme ve devitrifikasyon), mikroyapısı ve optik özellikleri üzerindeki etkisinin ayrıntılı bir şekilde incelenmediği görülmektedir.

2.4. Diopsit Esasli Firit Çalışmaları Amaç

Diopsit esasli sırlarda nihai mikroyapıyı belirleyen iki anahtar parametre vardır; kompozisyon ve süreç değışkenleri. Tezin bu bölümünde $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ cam seramik sisteminde geliştirilen diopsit esasli firitlerde gerçekleştirilen kompozisyonel değışikliklerin sırlın ısıli davranışı (sinterleme ve kristalizasyon prosesleri) üzerindeki etkisine dolayısıyla da son mikroyapı üzerindeki etkisine dair bilimsel bir anlayış geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu bölümdeki diğeri bir amaç ise nihai mikroyapı ile sırl optik özellikleri (renk, matlık/ parlaklık, opaklık) arasındaki ilişkinin incelenmesidir.

2.5. Diopsit Esasli Firit Çalışmalarında İzlenen Yöntem ve Deneysel Prosedür

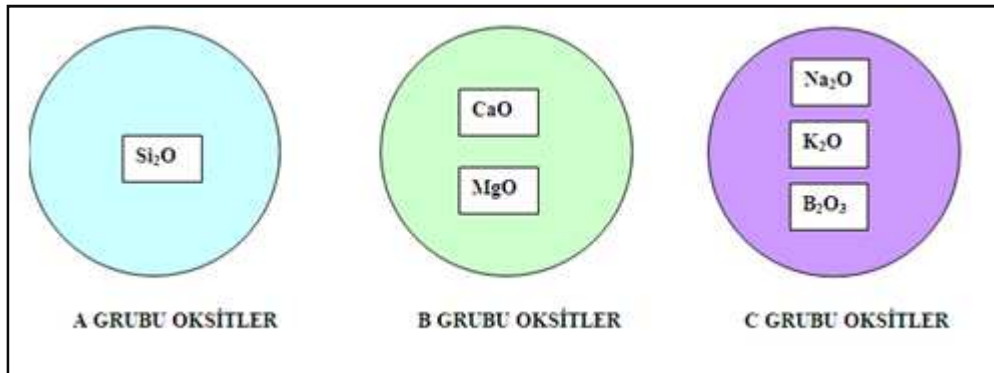
Doktora tezinin bu bölümünde istenilen amaca ulaşabilmek için $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ cam seramik sisteminde farklı firit kompozisyonları endüstride kullanılan hammaddeler ile hazırlanmıştır. Hazırlanan firitler sırlaştırılarak Yurtbay Seramik çift pişirim duvar karosu fırın rejiminde sinterlenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümündeki ve Seramik Araştırma Merkezi bünyesindeki labaratuarlarda yürütülmüştür.

2.5.1. Firit reçetelerinin belirlenmesi

Çalışmada SiO_2 - CaO - MgO - B_2O_3 - Na_2O - K_2O cam seramik sisteminde gerçekleştirilen kompozisyonel değişimlerin firitin sinterleme ve kristalizasyon prosesleri ve mikroyapı üzerindeki etkisini araştırabilmek için farklı firit kompozisyonları geliştirilmiştir. Başlangıç reçetesi olarak daha önce Seramik Araştırma Merkezinde geliştirilen diopsit esaslı firit kullanılmıştır (Çizelge 2.9). Reçete çalışmalarında oksit yüzdeleri üzerinden çalışılmış ve oksit yüzde değerleri kullanılarak molce Seger ve hammadde yığın yüzde değerlerine ulaşılmıştır. Sistematik bir şekilde kompozisyon hazırlayabilmeyi kolaylaştırmak için Şekil 2.21’de görüldüğü gibi sistem içerisindeki oksitler üç grupta toplanmış ve R1’den R5’e kadar her bir firit reçete grubunda farklı gruptaki oksitlerin etkileri araştırılmıştır. Çizelge 2.10’da her bir reçete grubunda etkisi araştırılan oksit grubu gösterilmiştir.

Çizelge 2.9. Başlangıç firit reçetesine ait ağırlıkça oksit %

SiO_2	$(\text{CaO}+\text{MgO})$	$(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$
% 50–60	%20–30	%10–15



Şekil 2.21. Firit reçete çalışmalarında kolaylık sağlamak amacıyla SiO_2 - CaO - MgO - B_2O_3 - Na_2O - K_2O cam seramik sisteminde yer alan oksitlerin gruplandırılması

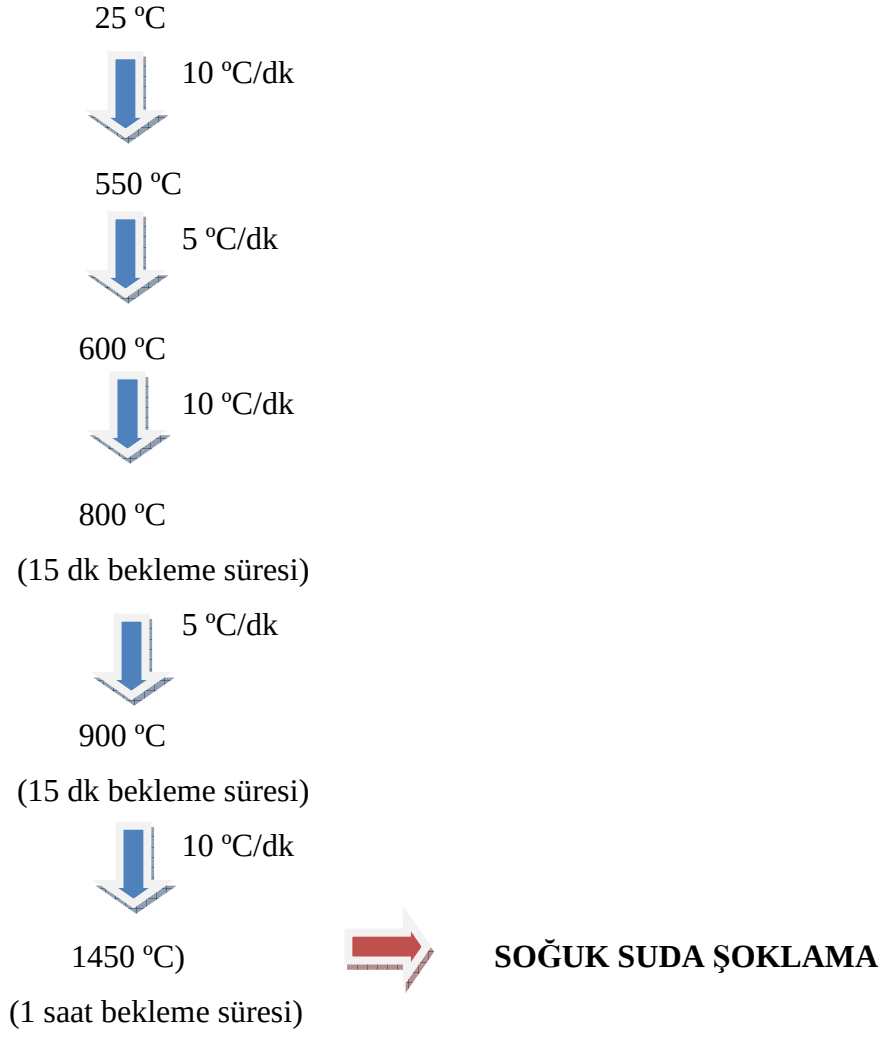
Çizelge 2.10. Firit çalışmalarında kullanılan reçete grupları ve her bir reçete grubunda etkisi araştırılan oksit grubu (→ ağırlıkça oksit yüzdelерinin sabit tutulduğunu, ↑↓ ağırlıkça oksit yüzdelерinin değiştirildiğini ifade etmektedir)

REÇETE / OKSİT GRUBU	A	B	C
R1	→	↑↓	→
R2	→	→	↑↓
R3	↑↓	↑↓	→
R4	↑↓	→	↑↓
R5	→	↑↓	↑↓

2.5.2. Firit ve sır üretimi

Firit üretiminde kullanılan hammaddeler; manyezit, kalsit, silis kumu, borik asit vb. Yurtbay Seramik A.Ş.'den temin edilmiştir. Firit yığınları 300 gr.'lık yığın halinde tartılmış; homojenleştirme için karıştırıldıktan sonra seramik krozelere yerleştirilmiştir. Elde edilen yığınlar Şekil 2.22'de belirtilen rejime göre 1450°C'de cam ergitme fırınında (Protherm PLF 160/7) ergitilmiş ve bir saat tepe sıcaklığında bekletildikten sonra suda şoklanarak firit haline getirilmiştir.

Elde edilen firitler Çizelge 2.11'de verilen oranlarda alümina bilyeli sır değirmenlerine yüklenmiş ve 50 dk öğütmeye tabi tutulmuştur. Hazırlanan sırlar Yurtbay Seramik pişmiş duvar karosuna ragle ile uygulanmış ve Yurtbay Seramik çift pişirim duvar karosu rejiminde 1130°C tepe sıcaklığında toplam 30 dk. sürede sinterlenmiştir.



Şekil 2.22. Firit elde etmede kullanılan ergitme rejimi

Çizelge 2.11. Sır hazırlamada kullanılan ağırlıkça malzeme oranları

Malzeme	Ağırlıkça %
Firit	91,7
Kaolen	8
Karboksimetilselüloz	0,1
Sodyumtripolifosfat	0,2

2.5.3. Firitlerin karakterizasyonu

Firitlerin cam geçiş sıcaklıkları, kristalizasyon sıcaklıkları ve kristal ergime sıcaklıkları diferansiyel ısı analiz cihazı (DTA cihazı) ile belirlenmiştir. Elde edilen firitler 63 µm. altına öğütölmüş ve Netzsch STA 409 PC marka DTA cihazında 10°C/dak. ısıtma hızında 1300°C'ye çıkılarak analiz gerçekleştirilmiştir.

Firitlerin yumuşama, sinterleme, tam küre, yarı küre ve ergime sıcaklıkları ısı mikroskobu ile tespit edilmiştir. 63 µm. altına öğütölen firitler 2*3 mm. ebatlarında preslenmiş ve alümina altlık üzerine yerleştirilerek Misura ODHT HSM 1600-80 marka ısı mikroskobu cihazında analizleri gerçekleştirilmiştir. Isı mikroskobunda firitler oda sıcağığından 800°C'ye 50°C/dak. ısıtma hızı ile, 800°C'den 1300°C'ye 10°C/dak. ısıtma hızı ile çıkarılarak analizleri gerçekleştirilmiştir.

Firitlerin sıcağığı bağı olarak viskozite eğırilerini elde etmek için ısı mikroskobuna DTA ile elde edilen cam geçiş sıcağığı girilmiştir.

Karo üzerine uygulanan sırlar pişirildikten sonra sırda oluşan kristal fazların analizinde x-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi kullanılmıştır. Pişmiş sırların mineralojik faz analizleri Rigaku Rint 2000-H serisi XRD cihazında Cu tüpüne 40 kV gerilim ve 30 mA akım uygulanarak 2°/dk tarama hızında 10° ile 80° arasında gerçekleştirilmiştir.

Mikroyapı analizi için sırlı karolar kesit yüzeyinden parlatılmıştır. Bütün numuneler yüzey iletkenliğı sağılamak amacıyla Sputter Coater marka kaplama cihazında altın-paladyum kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Numunelerin mikroyapı analizleri Zeiss EVO 50 EP marka taramalı elektron mikroskobunda (SEM) gerçekleştirilmiş ve analiz için atom ağırlığına bağı olarak faz ayrımı yapan geri yansıyan elektron görüntüsü (BEI) yöntemi kullanılmıştır.

Pişmiş sırların renk ölçümü (L*, a, b renk değıerleri) Minolta CR-300 model renk ölçüm cihazı ile, pürüzlölük ölçümleri Mahr Marsurf PS1 model pürüzlölük ölçüm cihazı ile, parlaklık değıerleri Minolta Multi-Gloss 268 model parlaklık ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

2.6. Diopsit Esaslı Firit Çalışmaları Sonuçlar ve Tartışma

Bu bölümde elde edilen sonuçlar ve sonuçların değerlendirilmesi R1'den R5'e kadar her bir reçete grubunda ayrı incelenecektir.

2.6.1. R1 grubundaki firitlere ait sonuçlar

2.6.1.1. R1 grubu firit reçeteleri

R1 grubu firit reçete çalışmalarında B grubu oksitlerinin (CaO ve MgO) etkisi incelenmiş; A ve C grubu oksitlerinin ağırlıkça oksit yüzde değerleri RO firit reçetesindeki değerler ile aynı tutulmuştur (Çizelge 2.12). R1 grubu firit reçetelerinde CaO ve MgO'nun ağırlıkça toplam oksit yüzde değerleri sabit tutularak CaO/MgO oranı değiştirilmiştir. RO standart firit reçetesine göre R1.1 firit reçetesinde ağırlıkça CaO/MgO oranı iki katına çıkarılırken; R1.2 firit reçetesinde bu oran yarıya düşürülmüştür. Çizelge 2.13'de reçetelerde çalışılan CaO/MgO oranları verilmiştir.

Çizelge 2.12. R1 grubu firit reçetelerinde sabit tutulan ve etkisi araştırılan oksit grupları

Oksit Reçete Grubu	A (SiO₂)	B (CaO, MgO)	C (Na₂O, K₂O, B₂O₃)
R1	Sabit	Değişken	Sabit

Çizelge 2.13. RO, R1.1 ve R1.2 firit reçetelerinde çalışılan ağırlıkça CaO/MgO oksit oranları

Reçete Kodu	CaO/MgO Oranı
R1.1	2,8
R0	1,4
R1.2	0,7

2.6.1.2. R1 grubundaki firitlerin DTA ve ısı mikroskobu analiz sonuçları

R1 grubundaki firitlere ve standart RO firitine ait diferansiyel ısı analiz sonuçları ve ısı mikroskobu analizi sonuçları sırasıyla Çizelge 2.13 ve Çizelge 2.14'te verilmiştir.

Çizelge 2.14'de görüldüğü gibi farklı CaO/MgO oranlarının çalışıldığı firitlerde cam geçiş sıcaklığında önemli bir değişim saptanmamıştır. 0,7 CaO/MgO oranına sahip R1.2 firiti ile 2,8 CaO/MgO oranına sahip R1.1 firitinin kristalizasyon sıcaklığı standart RO firitinden sırasıyla 5°C ve $\approx 1,5$ °C yüksek çıkmıştır. Dolayısıyla artan CaO/MgO oranı ile kristalizasyon sıcaklığında net bir değişim saptanmamıştır. Xiao ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada, CMAS sisteminde geliştirdikleri cam seramik kompozisyonlarda artan CaO/MgO oranı ile beraber (MgO yerine CaO kullanımı) kristalizasyon sıcaklığının düştüğünü belirlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada 5, 9,5 ve 13 CaO/MgO oranlarında geliştirilen cam seramiklerin kristalizasyon sıcaklıkları sırasıyla 872°C, 815°C ve 787°C elde edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan CaO/MgO oranlarının Xiao ve ark. (2006)'nın yaptıkları çalışmada kullandıkları oranlara göre daha düşük tutulması kristalizasyon sıcaklığında meydana gelebilecek değişimin saptanmasını engellemiş olabilir. R1 grubundaki firitlerin kristal ergime sıcaklıkları karşılaştırıldığında artan CaO/MgO oranı ile beraber kristal ergime sıcaklığının düştüğü görülmektedir. Firitlerin ısı mikroskobu analiz sonuçları incelendiğinde en yüksek sinterleme sıcaklığının CaO/MgO oranı 0,7 olan R1.2 firitine; en düşük yumuşama sıcaklığının ise CaO/MgO oranı 2,8 olan R1.1 firitine ait olduğu saptanmıştır (Çizelge 2.15).

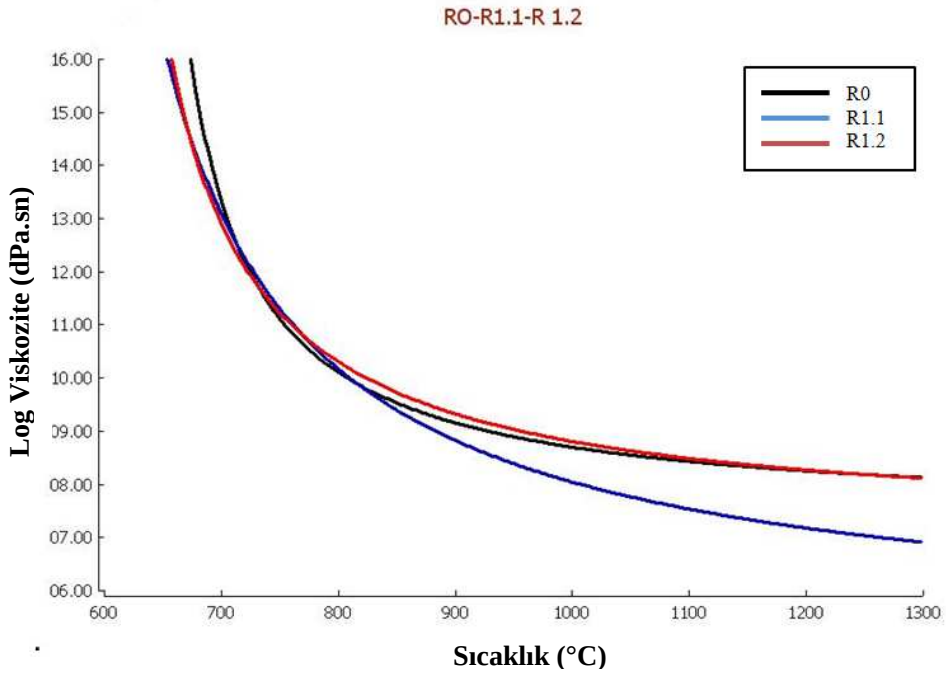
Çizelge 2.14. R1 grubundaki firitlere ait DTA sonuçları

	Cam Geçiş Sıcaklığı (°C)	Kristalizasyon Sıcaklığı (°C)	Kristal Ergime Sıcaklığı (°C)
R1.1	702,5	886,8	1237
R0	705,5	882,7	1256,3
R1.2	701,1	887,7	1294,1

Çizelge 2.15. R1 grubundaki firitlere ve RO firitine ait ısı mikroskobu sonuçları

	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Yumuşama Sıcaklığı (°C)	Küre Sıcaklığı (°C)	Yarı Küre Sıcaklığı (°C)	Ergime Sıcaklığı (°C)
R1.1	810	976	1218	-	-
R0	808	1240	-	-	-
R1.2	824	1242	-	-	-

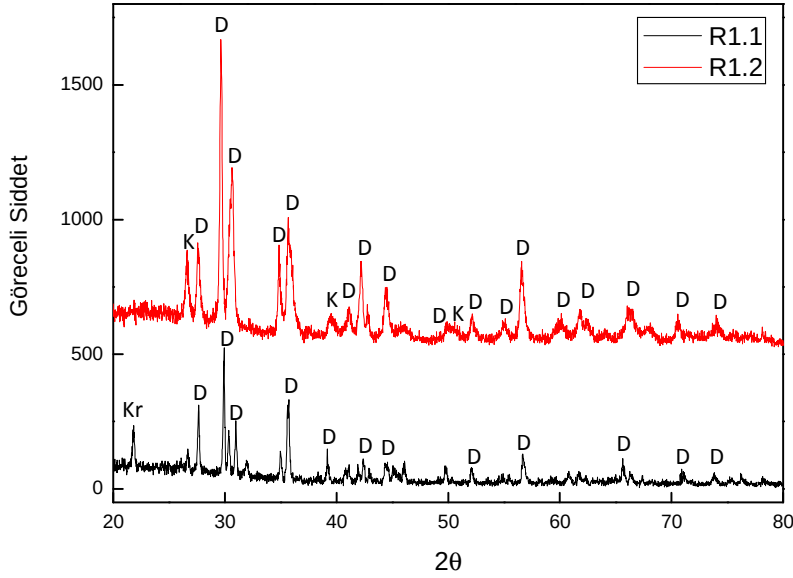
Şekil 2.23'te ise her iki analizden (ısı mikroskobu analizi ve diferansiyel termal analiz) alınan sonuçların birleştirilmesi ile elde edilen R1 firitlerine ve standart RO firitine ait viskozite sıcaklık eğrisi verilmiştir. Firitlerin sıcaklıkla viskozitelerindeki değişim incelendiğinde artan CaO/MgO oranı ile beraber viskozitede düşüş gözlenmiştir. CaO ve MgO, her ikisi de yüksek sıcaklıkta viskoziteyi düşürmelerine rağmen MgO'in CaO'e göre daha viskoz camlara sebep olduğu bilinmektedir (Sacmi 2002, Karasu ve Ay 2000, Lakatos ve ark. 1972). Bu nedenle de artan CaO/MgO oranı ile viskozitede gözlenen düşüş literatürde öngörülene uymaktadır.



Şekil 2.23. RO, R1.1 ve R1.2 firitlerine ait viskozite-sıcaklık eğrisi

2.6.1.3. R1 grubundaki sırlarda faz gelişimi

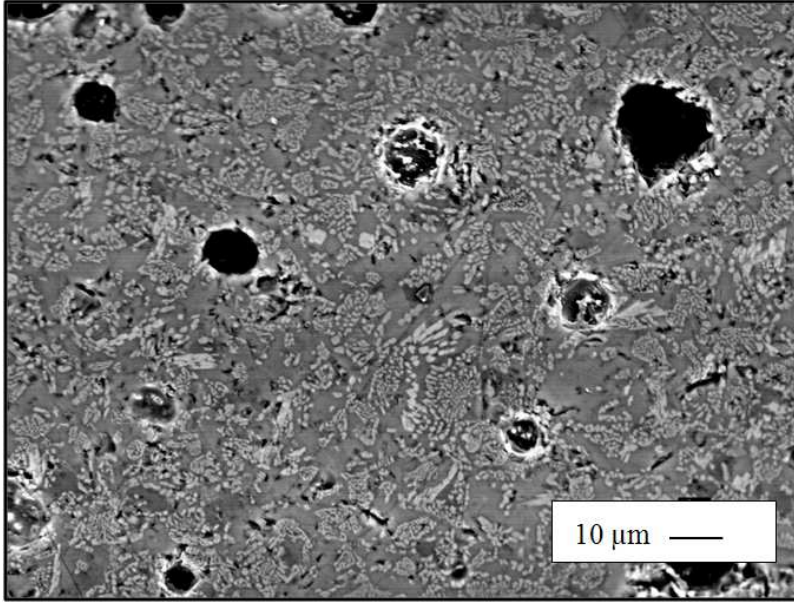
Şekil 2.24'te R1 grubundaki sırlara ait XRD paternleri verilmiştir. R1.2'de ve R1.1'de oluşan ana faz diopsit olurken; R1.1'de ikinci faz olarak kristobalit R1.2'de ise kuvars saptanmıştır.



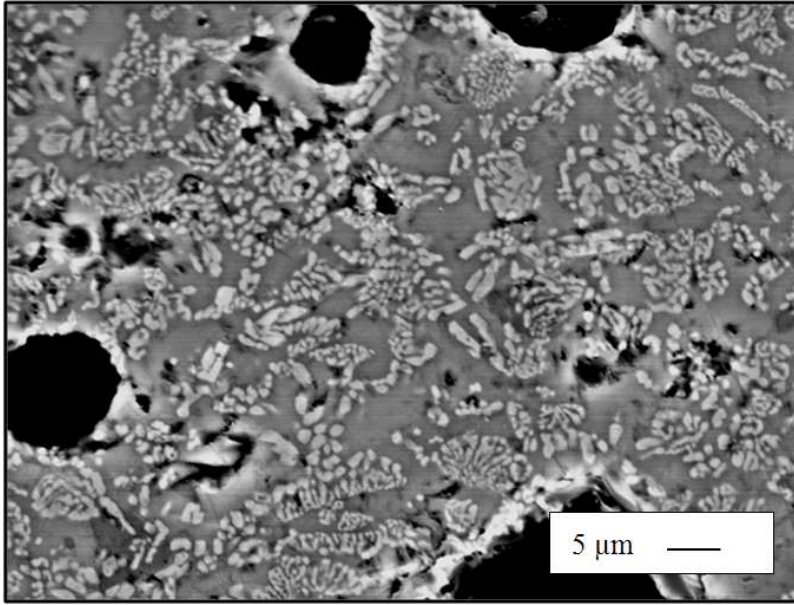
Şekil 2.24. R1 grubundaki sırlara ait XRD analiz sonuçları (D: Diopsit, K: Kuvars, Kr: Kristobalit)

2.6.1.4. R1 grubundaki sırlarda mikroyapı gelişimi ve kimyasal dağılım

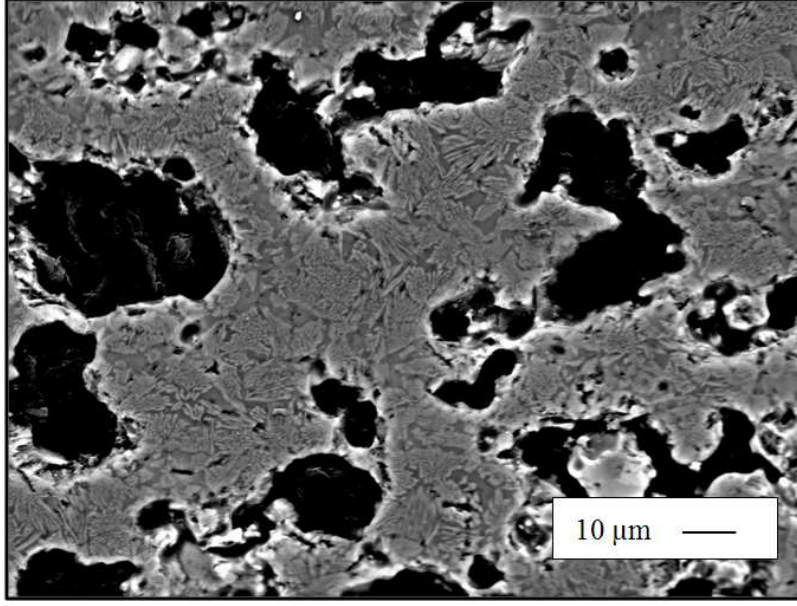
R1.1 ve R1.2 sırlarına ait 2500 ve 5000 büyütmedeki geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 2.25 ile Şekil 2.28 arasında verilmiştir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde R1.1 sırında oluşan diopsit kristallerinin boyutunun genellikle <1 µm ile 2 µm arasında değişim gösterdiği; bazı bölgelerde ise kristal boyutunun 5–6 µm'a kadar ulaştığı saptanmıştır. R1.2 sırında ise oluşan diopsit kristallerinin boyutunun genellikle <1 µm olduğu; bazı bölgelerde ise kristal boyutunun iğnemiş şekilde 5 µm'u geçtiği saptanmıştır. R1.1 ve R1.2 sırlarının mikroyapıları karşılaştırıldığında genel olarak R1.2 sırlardaki kristallerin en/boy oranının R1.1 sırlardan daha yüksek olduğu ve camsı faz miktarının ise daha az olduğu gözlenmiştir.



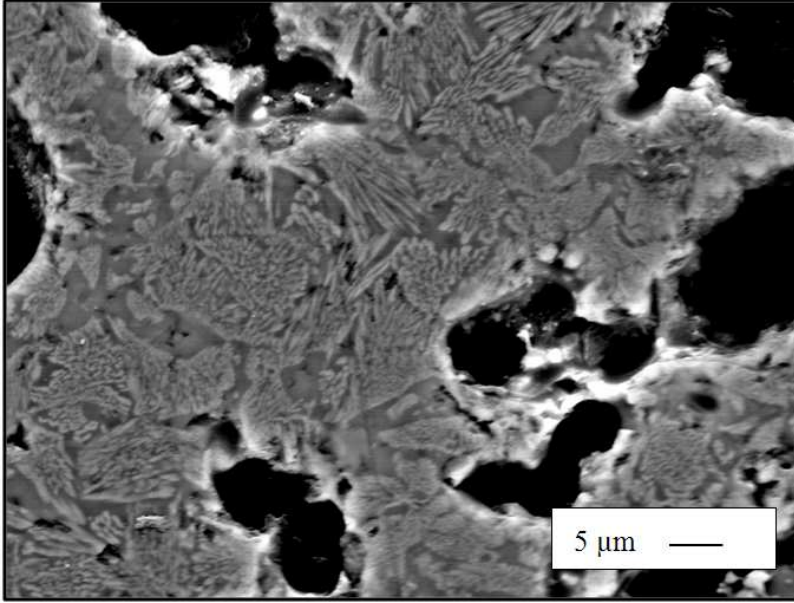
Şekil 2.25. R1.1 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)



Şekil 2.26. R1.1 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)

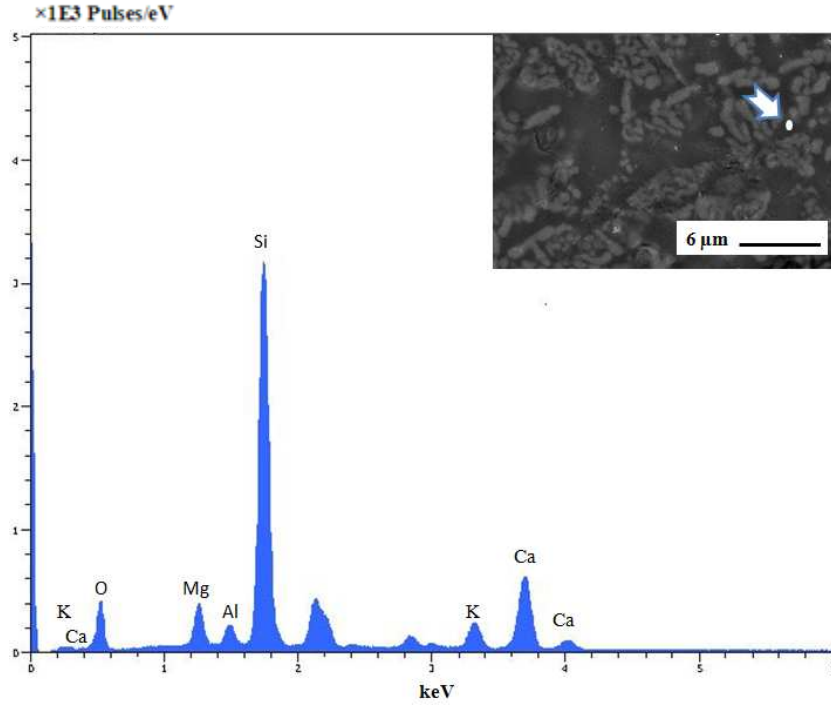


Şekil 2.27. R1.2 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)

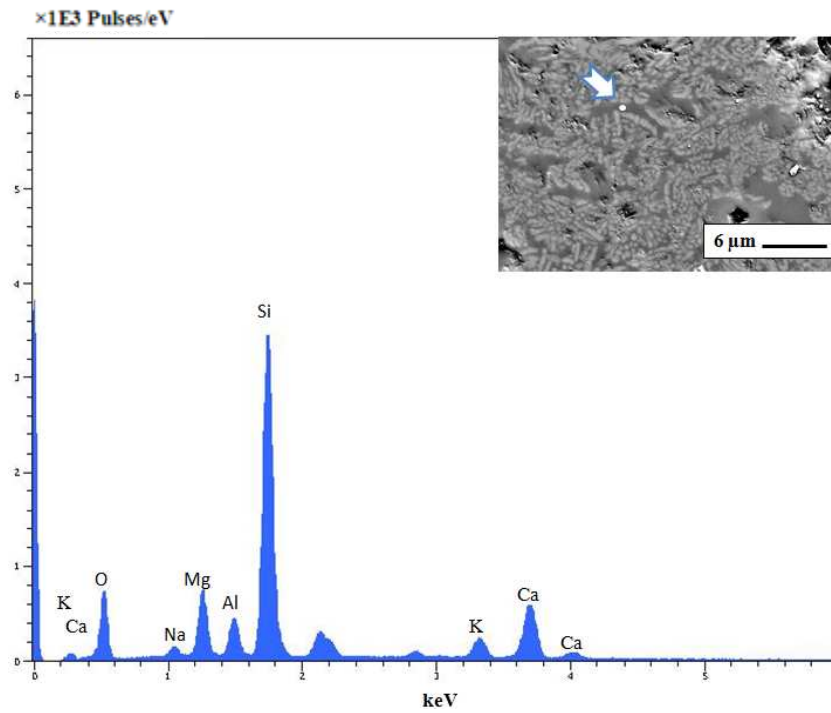


Şekil 2.28. R1.2 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)

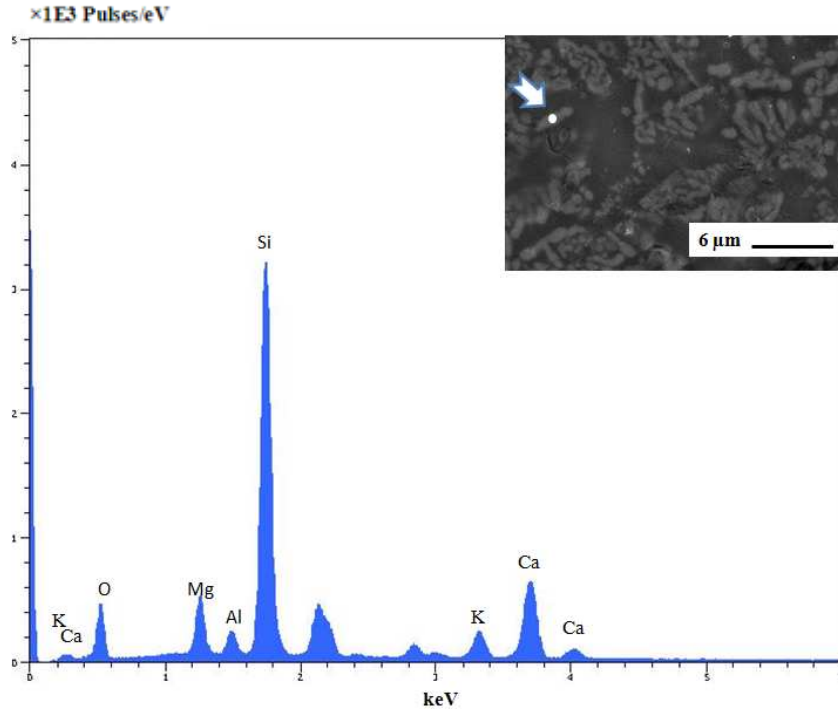
Şekil 2.29–2.32’de sırların camsı ve kristalin fazına yapılmış EDX analizleri görülmektedir.



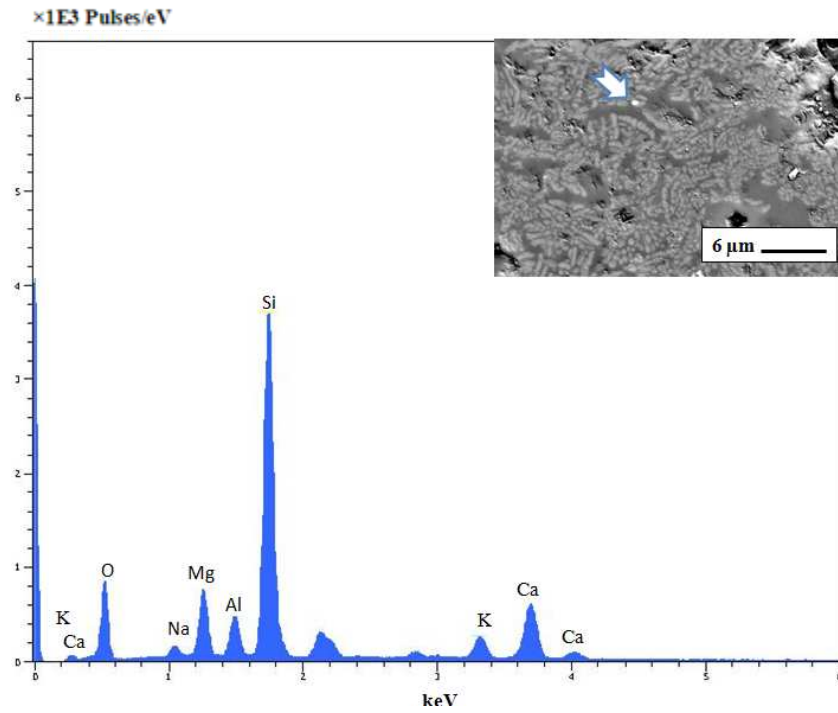
Şekil 2.29. R1.1 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu



Şekil 2.30. R1.2 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu



Şekil 2.31. R1.1 sıradaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu



Şekil 2.32. R1.2 sıradaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu

Çizelge 2.16’da görüldüğü gibi R1.1 sırasında R1.2 sıraya göre daha yüksek miktarda CaO ve daha düşük oranda MgO tespit edilmiştir ki bu da başlangıç kompozisyonlarını desteklemektedir.

Çizelge 2.16. R1 sırlarına yapılan EDX analiz sonuçları (Ağırlıkça%)

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO
R1.1 Sıvı Faz		6,54	3,05	64,31	4,68	21,41
R1.2 Sıvı Faz	1,61	11,3	6,64	60,09	3,72	16,20
R1.1 Kristal Faz		8,51	3,18	62,41	4,24	21,65
R1.2 Kristal Faz	1,84	10,86	6,91	60,41	3,94	16,04

2.6.1.5. R1 grubundaki sırların renk ve parlaklık ölçümleri

Çizelge 2.17 ve 2.18’de sırasıyla R1 grubundaki sırların L*, a, b değerleri ile 60° ve 80°’ler de ölçülen parlaklık değerleri verilmiştir. Çizelge 2.17’de görüldüğü gibi R1.1 sırnın L* değeri R1.2 sırnın L* değerinden yaklaşık 4 puan yüksek çıkmıştır. Sırlara ait XRD paternleri ve SEM görüntüleri yüksek L* değerine sahip R1.2 sırında diopsit kristal miktarındaki artışı göstermektedir. Artan L* değeri diopsit kristallerinin miktarındaki artış ile açıklanabilir. Aparisi ve ark. (1998) da diopsit esaslı yer karosu sırları üzerinde gerçekleştirdikleri çalışmada beyazlık değerini sırda oluşan diopsit kristallerinin miktarı ile ilişkilendirmişler; artan diopsit kristal miktarı ile L* değerinin arttığını belirtmişlerdir.

Çizelge 2.18’de R1.1 sırnın parlaklık değerinin R1.2 sırandan daha yüksek olduğu görülmektedir. Sırlarda matlık ve parlaklık kavramları genellikle sır yüzeyinden düzgün yansıyan ışığın miktarı ile ilişkilendirilerek açıklanır. Yüzey pürüzlülüğü gelen ışığın farklı açılarda yansımaya yol açarak düzgün yansımaya azaltacak; buda sır parlaklığının azalmasına neden olacaktır (Eppler ve Eppler 1998). Sırlarda mat görünüme yol açan pürüzlülüğün; yüzeye yakın ve yüzeydeki kristallerin varlığından mı yoksa kristallerin varlığı yüzünden eriyik haldeki sır viskozitesinin artması sonucu yüzey gerginliğinin engellenmesinden

mi kaynaklandığı henüz belirtilmemiştir. Fakat kristal içermeyen ancak yüksek viskoziteye sahip sırların yüzeyinin yeterince düzgün olmaması nedeniyle mat görüldüğü bilinmektedir (Bou 2002). Viskozite sıcaklık grafiğinde artan CaO/MgO oranı ile viskozitedeki düşüş tespit edilmiş ve SEM görüntülerinde ise R1.1 sırnın R1.2 sırna göre daha fazla camsı faz ve daha az kristalin faz içerdiği belirlenmiştir. Bu tespitler R1.1 sırnın R1.2 sırna göre daha az pürüzlülüğe ve daha yüksek parlaklık göstermesine neden olarak belirtilebilir.

Çizelge 2.17. R1 sırlarının L*, a*, b* renk değerleri

Renk Sır Kodu	L*	a*	b*
R1.1	88,3	0,8	1
R1.2	92,9	-0,3	2

Çizelge 2.18. R1 sırlarının 60° ve 80°'deki parlaklık değerleri

Sır Kodu	60°	80°
R1.1	14,4	19,7
R1.2	2,4	2,6

2.6.2. R2 grubundaki firitlere ait sonuçlar

2.6.2.1. R2 grubu firit reçeteleri

R2 grubu firit reçete çalışmalarında C grubu oksitlerinin (Na₂O, K₂O ve B₂O₃) kendi içindeki oransal değişimlerinin etkisi incelenmiş; A ve B grubu oksitlerinin ağırlıkça oksit yüzde değerleri RO reçetesindeki değerler ile aynı tutulmuştur (Çizelge 2.19). R2 grubundaki firit reçetelerinin tamamında C grubu oksitlerinin ağırlıkça toplam oksit yüzde değerleri ($\sum(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$) sabit tutulmuştur.

R2.1 ve R2.2 reçetelerinde diğer oksitlerin ağırlıkça oranları sabit tutularak farklı K_2O/B_2O_3 oranları çalışılmış; R2.3 ve R2.4 reçetelerinde ise sırasıyla bor oksit ve potasyum oksit kullanımı azaltılarak sodyum oksit kullanımı arttırılmıştır. Çizelge 2.20 ve Çizelge 2.21’de R2 grubundaki firit reçetelerine ait ayrıntılı bilgi verilmiştir.

Çizelge 2.19. R2 grubu firit reçetelerinde sabit tutulan ve etkisi araştırılan oksit grupları

Oksit Reçete Grubu	A (SiO_2)	B (CaO, MgO)	C (Na_2O, K_2O, B_2O_3)
R2	Sabit	Sabit	Değişken

Çizelge 2.20. RO, R2.1 ve R2.2 firit reçetelerinde çalışılan ağırlıkça K_2O/B_2O_3 oranları

Reçete Kodu	K_2O/B_2O_3 Oranı
R2.2	0,45
R0	0,9
R2.1	1,8

Çizelge 2.21. RO, R2.3 ve R2.4 firit reçetelerinde çalışılan ağırlıkça $Na_2O/(K_2O+Na_2O+B_2O_3)$ oranları

Reçete Kodu	$Na_2O/(K_2O+Na_2O+B_2O_3)$ Oranı	Standart reçeteye göre C grubunda oksit yüzdesi azaltılan oksit
R0	≈ 4	-
R2.3	≈ 24	B_2O_3
R2.4	≈ 24	K_2O

2.6.2.2. R2 grubundaki firitlerin DTA ve ısı mikroskobu analiz sonuçları

R2 grubu firitlerine ve standart RO firitine ait diferansiyel ısı analiz sonuçları ve ısı mikroskobu analizi sonuçları sırasıyla Çizelge 2.22 ve Çizelge 2.23’de verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde, Na₂O kullanımının artırıldığı R2.3 ve R2.4 firitlerinde tüm temel sıcaklıklarda düşüş meydana geldiği saptanmıştır. Farklı K₂O/B₂O₃ oranlarının denendiği R2.1 ve R2.2 firitlerinin ısı analiz sonuçları karşılaştırıldığında; en düşük cam geçiş sıcaklığını ve en yüksek sinterleme sıcaklığını 0,45 K₂O/B₂O₃ oranına sahip R2.2 firitinin gösterdiği belirlenmiştir. Ancak 1,8 K₂O/B₂O₃ oranına sahip R2.1 firitinin gösterdiği temel sıcaklıklar RO firitinin gösterdiği temel sıcaklıklardan çok fazla sapma göstermemiştir.

Çizelge 2.22. R2 grubu firitlerine ve RO standart firitine ait DTA sonuçları

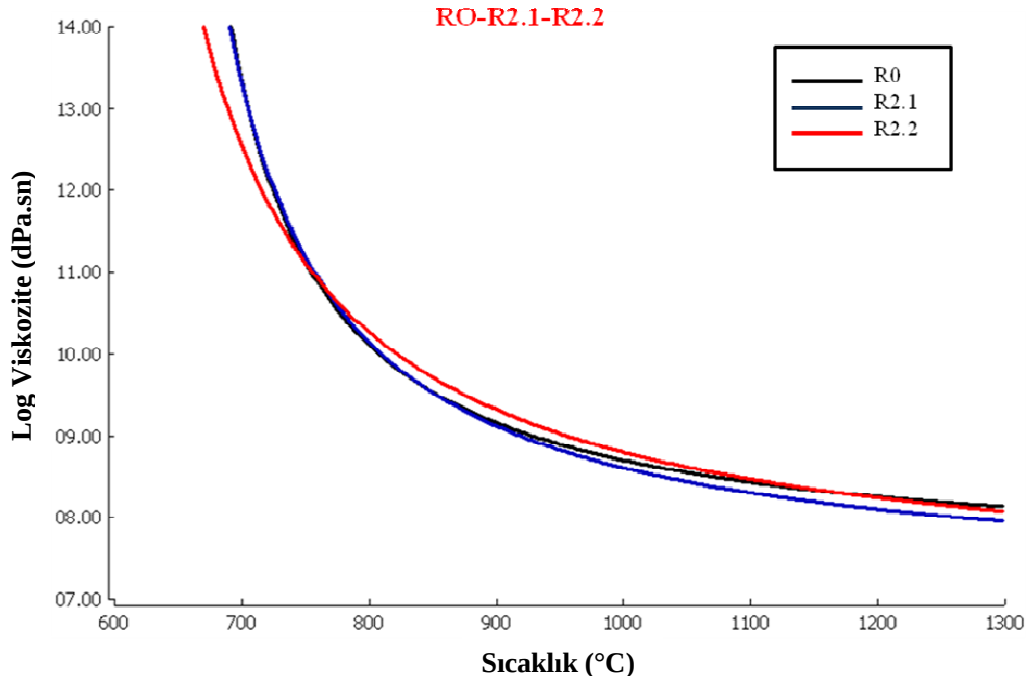
	Cam Geçiş Sıcaklığı (°C)	Kristalizasyon Sıcaklığı (°C)	Kristal Ergime Sıcaklığı (°C)
R0	705,5	882,7	1256,3
R2.1	705,3	886,6	1272,9
R2.2	690,4	835	1242,4
R2.3	658,1	854,1	-
R2.4	668,5	830,8	1240,1

Çizelge 2.23. R2 grubu firitlerine ve RO standart firitine ait ısı mikroskobu sonuçları

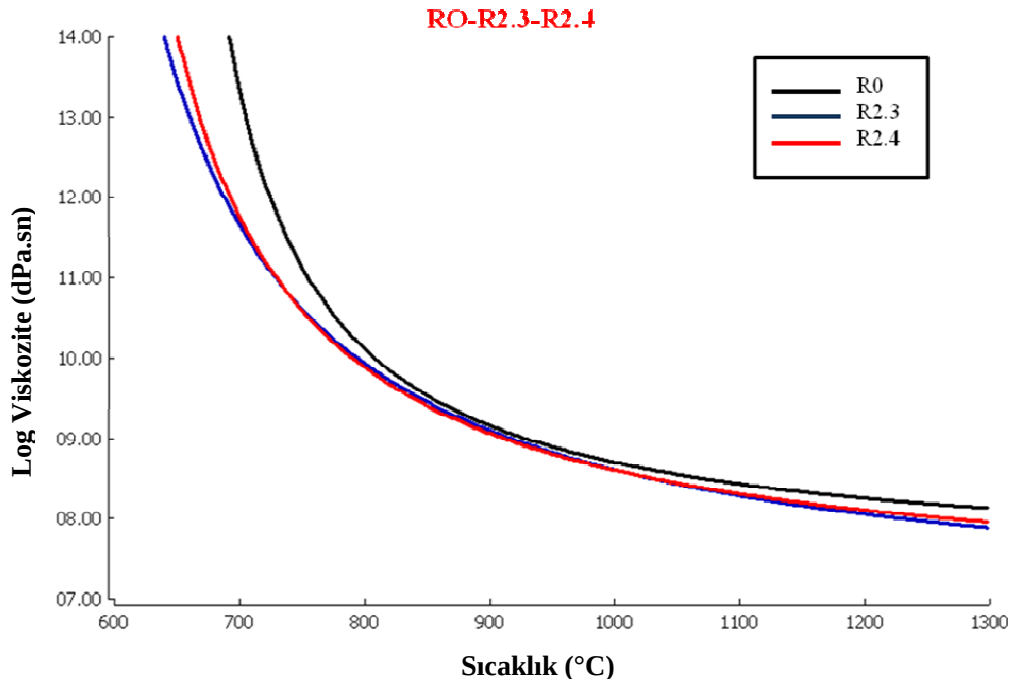
	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Yumuşama Sıcaklığı (°C)	Küre Sıcaklığı (°C)	Yarı Küre Sıcaklığı (°C)	Ergime Sıcaklığı (°C)
R0	808	1240	-	-	-
R2.1	810	1146	1272	1294	-
R2.2	822	1222	-	-	-
R2.3	794	1134	1210	1234	1252
R2.4	790	1150	-	-	1266

Çalışmada elde edilen çarpıcı sonuçlardan birisi; bor oksit ve sodyum oksitin kristalizasyon sıcaklığını düşürmede etkin rol almalarına karşın potasyum oksitin kristalizasyon sıcaklığını arttırıcı yönde etki etmesidir. R2 grubu firitleri içerisinde kristalizasyon sıcaklığını arttıran tek firit reçetesi R2.1 olmuştur. Kristalizasyon sıcaklığını düşürmede etkin rol oynayan sodyum ve bor oksitin yüksek; potasyum oksitin ise düşük oranda kullanıldığı R2.4 firiti R2 grubu firitleri içerisinde en düşük kristalizasyon sıcaklığını göstermiştir.

Şekil 2.33 ve 2.34'te ise her iki analizden (ısı mikroskobu analizi ve diferansiyel termal analiz) alınan sonuçların birleştirilmesi ile elde edilen R2 firitlerine ve standart RO firitine ait viskozite sıcaklık eğrisi verilmiştir. Şekil 2.33'te görüldüğü gibi en yüksek K_2O/B_2O_3 oranına sahip R2.1 firiti RO ve R2.2 firitlerinden daha düşük viskozite sergilemiştir. Şekil 2.34'te Na_2O kullanımının arttırıldığı R2.3 ve R2.4 firitleri RO firitinden daha düşük viskozite sergilemişlerdir. Literatürde, Na_2O ve K_2O 'in camsı yapı içerisinde kopukluğa yol açarak viskoziteyi düşürdükleri belirtilmektedir (Sacmi 2002). Potasyum iyonunun çapı (2,31) sodyum iyonunun çapına göre (1,86) daha büyük olduğu için cam içerisindeki hareketliliği daha azdır ve K_2O 'in viskoziteyi düşürmedeki etkisi Na_2O 'nun yaklaşık yarısı kadardır (Lakatos ve ark. 1972; Karasu ve Ay 2000)



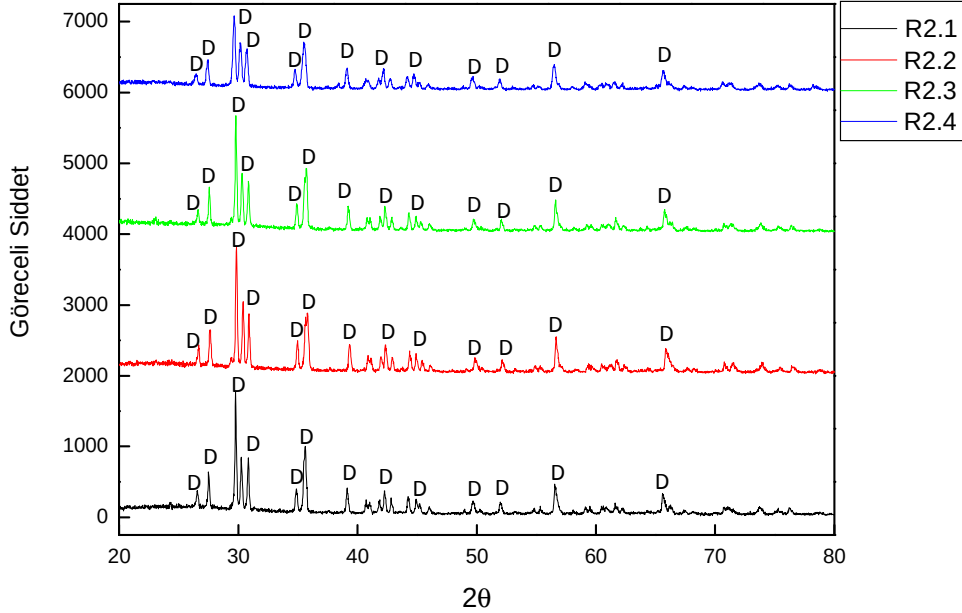
Şekil 2.33. RO, R2.1 ve R2.2 firtilerine ait viskozite-sıcaklık eğrisi



Şekil 2.34. RO, R2.3 ve R2.4 firtilerine ait viskozite-sıcaklık eğrisi

2.6.2.3. R2 grubundaki sırlarda faz gelişimi

Şekil 2.35'te R2 grubundaki sırlara ait XRD paternleri verilmiştir. R2 grubundaki sırlarda oluşan ana faz diopsit olarak saptanmıştır.

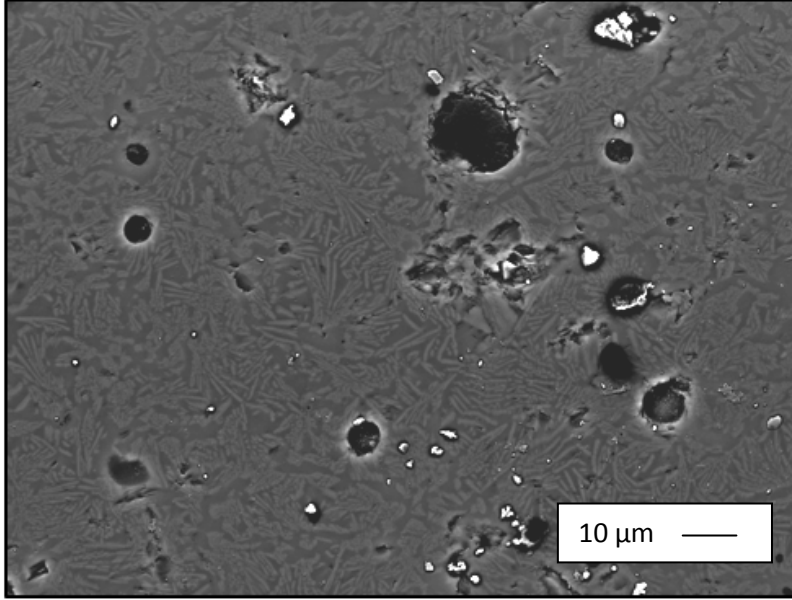


Şekil 2.35. R2 grubundaki sırlara ait XRD analiz sonuçları (D: Diopsit)

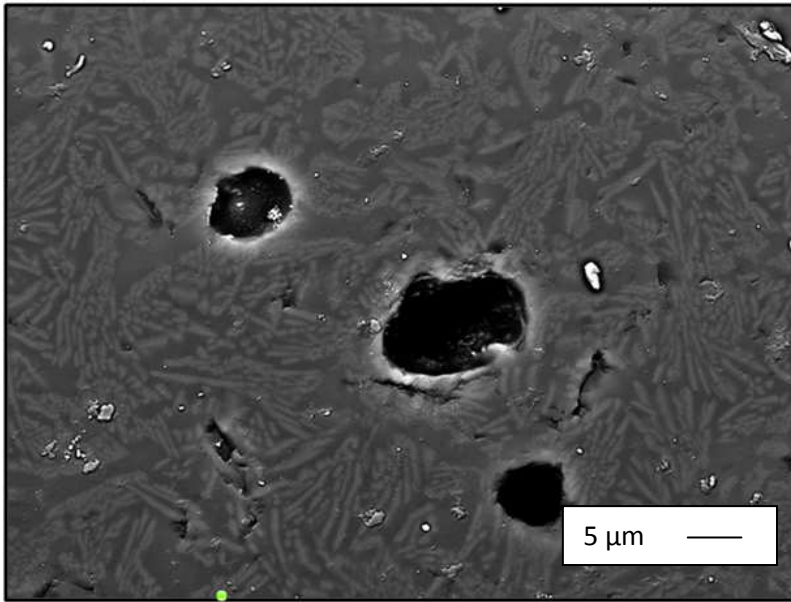
2.6.2.4. R2 grubundaki sırlarda mikroyapı gelişimi ve kimyasal dağılım

R2 grubundaki sırların 2500 ve 5000 büyütmedeki geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 2.36 ile Şekil 2.43 arasında verilmiştir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde R2.1 sırında boyutu $<1 \mu\text{m}$ ile $8 \mu\text{m}$ arasında değişen iğnemi diopsit kristalleri saptanmıştır. R2.2 sırında ise diopsit kristallerinin boyutunun genelde $1 \mu\text{m}$ 'dan küçük olduğu ancak bazı bölgelerde kristal boyutunun $2-3 \mu\text{m}$ 'a kadar ulaştığı gözlenmiştir. R2.2 sırına göre daha yüksek $\text{K}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ oranına sahip R2.1 sırnın kristal en/boy oranı daha düşüktür. Na_2O kullanımının artırıldığı R2.3 ve R2.4 sırlarında mikroyapıdaki diopsit kristallerinin boyutunun genelde $1 \mu\text{m}$ 'dan küçük olduğu ancak R2.4 sırında bazı bölgelerde kristal boyutunun $10 \mu\text{m}$ 'a ulaştığı saptanmıştır. R2 grubundaki sırların mikroyapı görüntüleri karşılaştırıldığında yüksek oranda K_2O içeren ve kristalizasyon sıcaklığı diğer sırlardan oldukça yüksek olan R2.1 sırnındaki

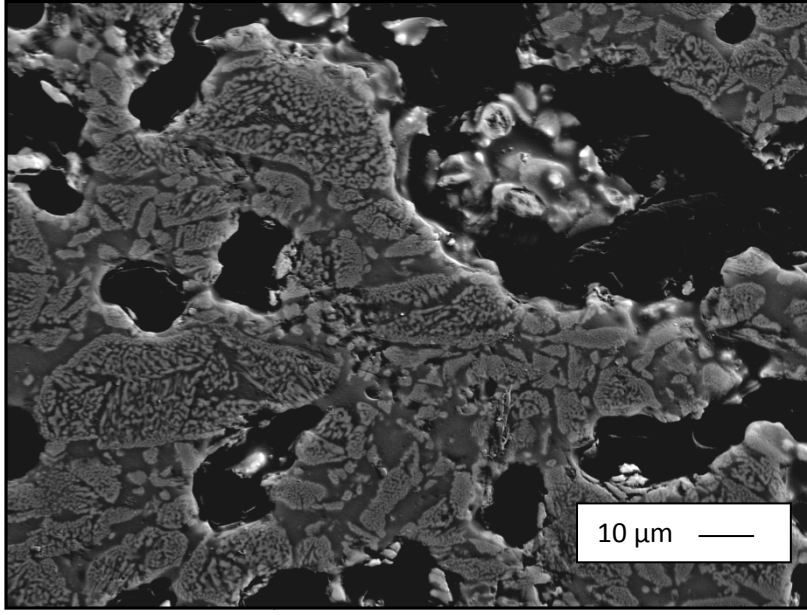
kristallerin en/boy oranının diğ er s rlara göre yüksek çıkması ilgi çekici bir sonuçtur.



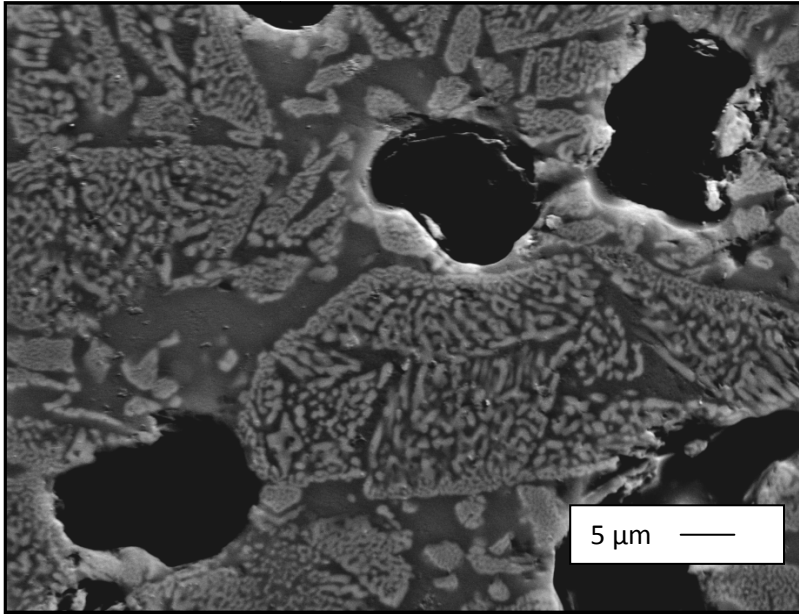
Şekil 2.36. R2.1 s rına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)



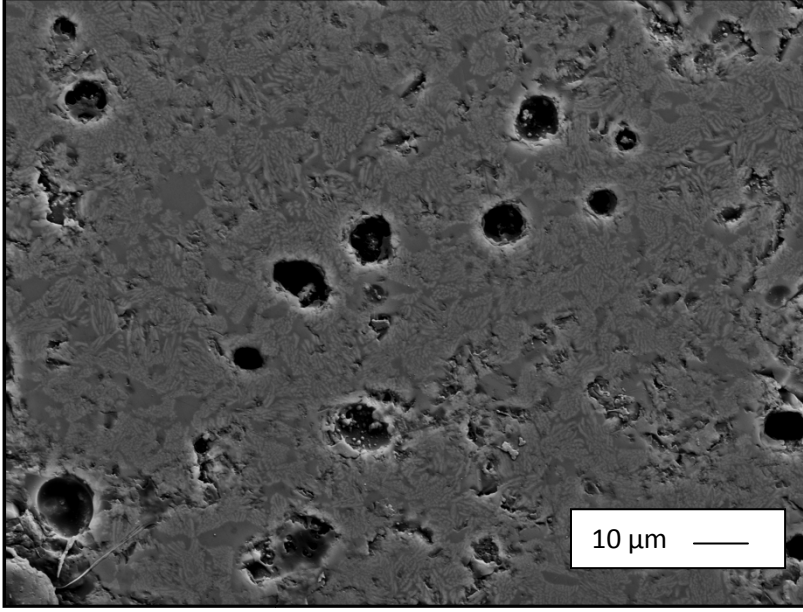
Şekil 2.37. R2.1 s rına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)



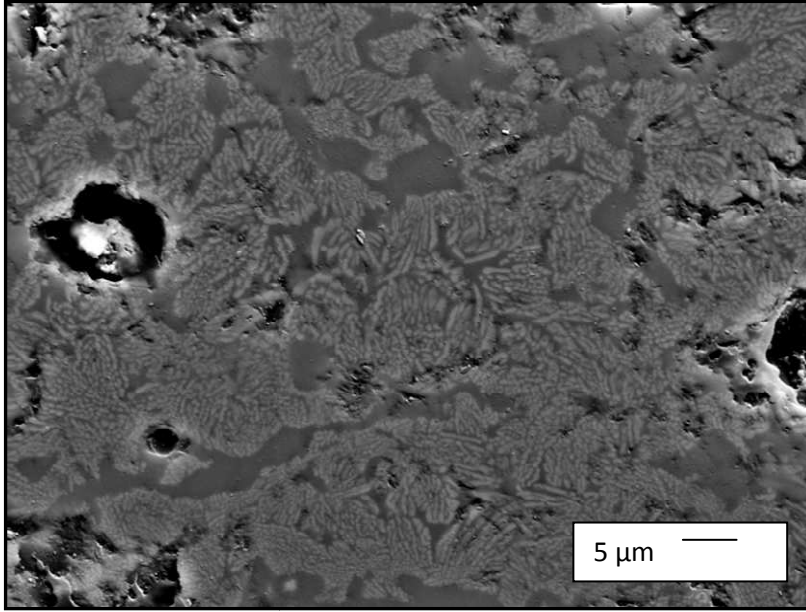
Şekil 2.38. R2.2 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)



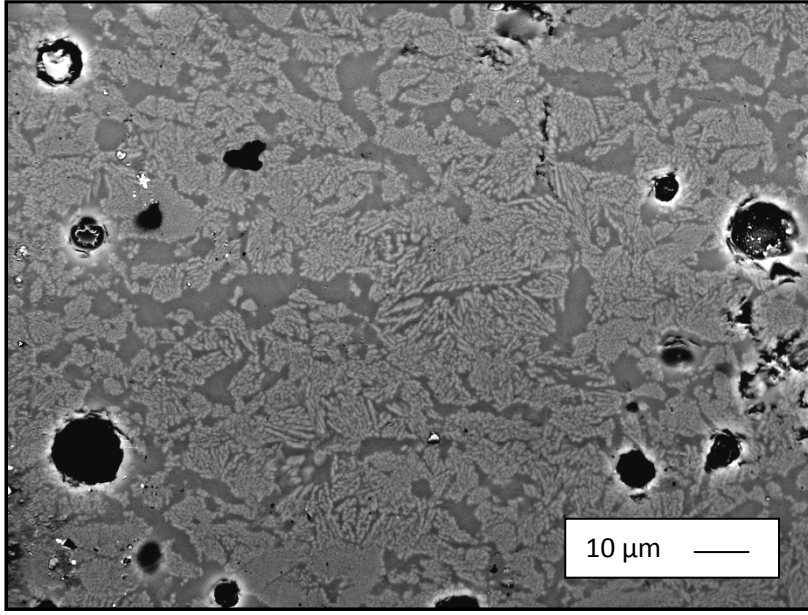
Şekil 2.39. R2.2 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)



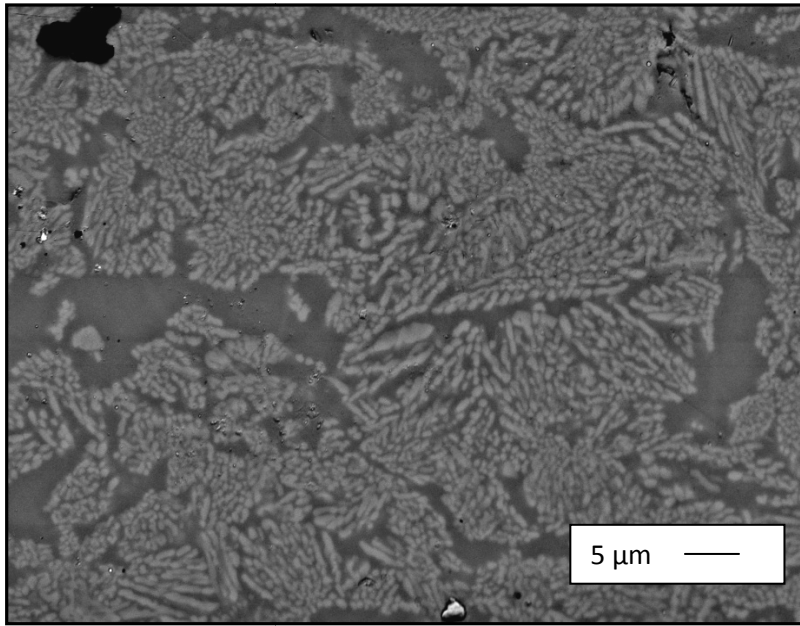
Şekil 2.40. R2.3 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)



Şekil 2.41 R2.3 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)

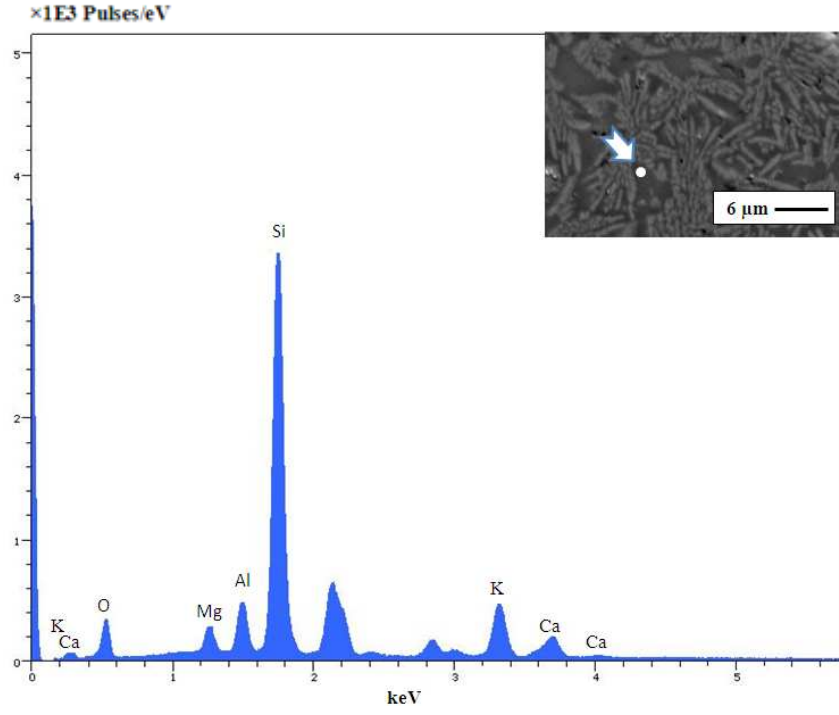


Şekil 2.42. R2.4 sırına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)

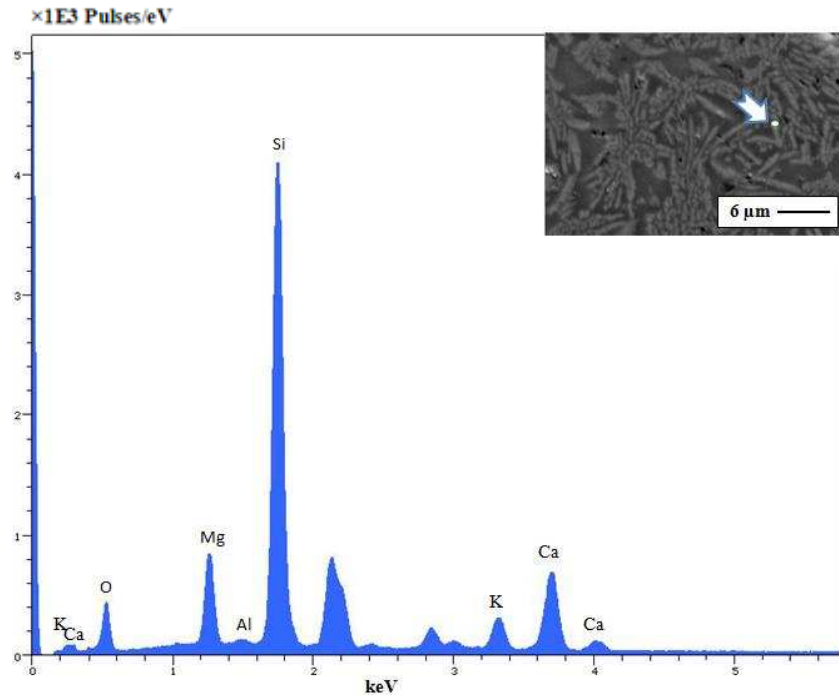


Şekil 2.43. R2.4 sırına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)

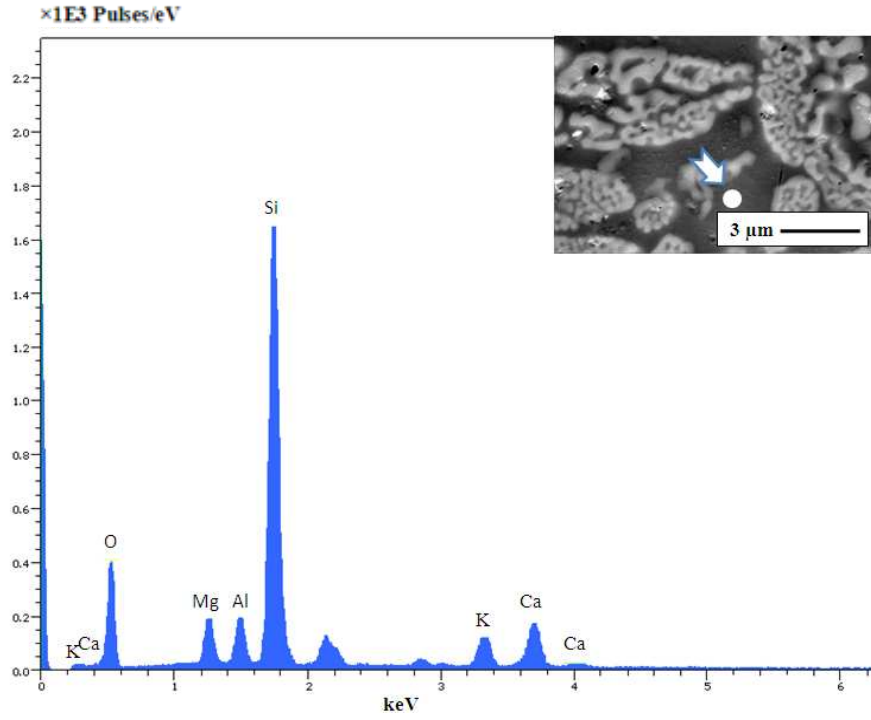
Şekil 2.44 ve 2.51’de sırların camsı ve kristalin fazına yapılmış elementel analiz görülmektedir.



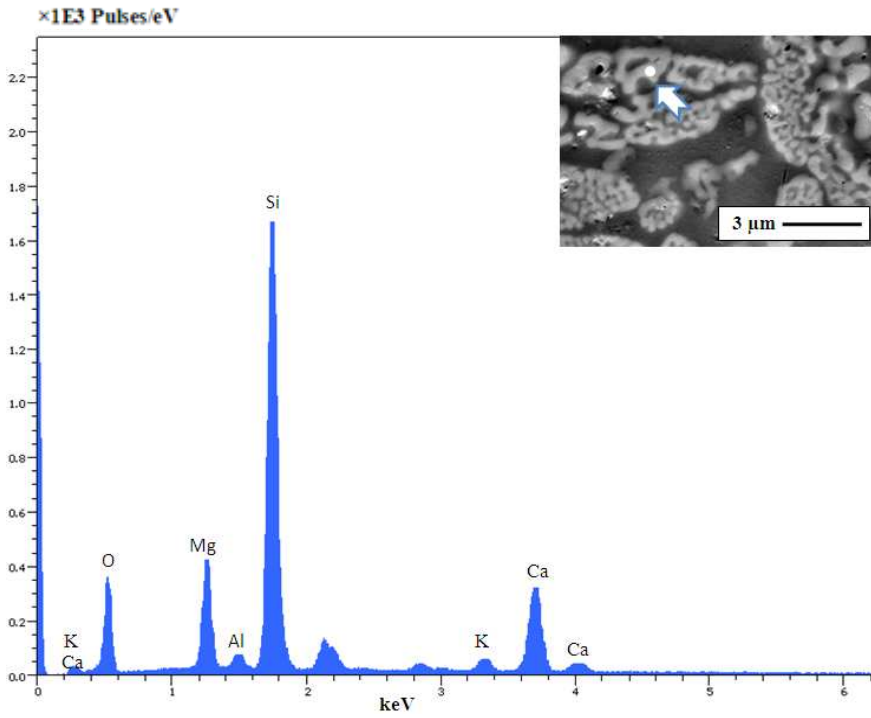
Şekil 2.44. R2.1 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu



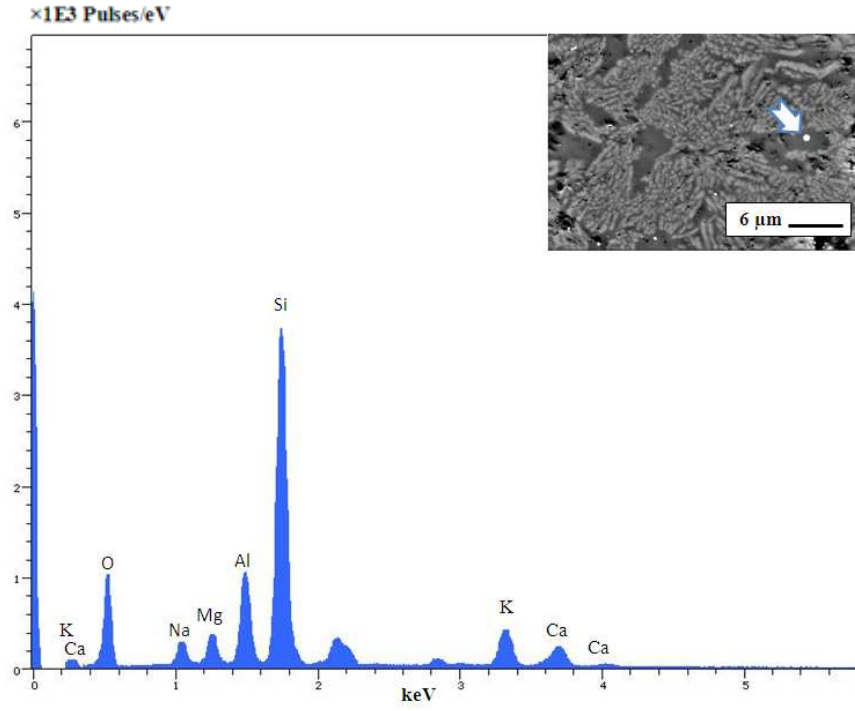
Şekil 2.45. R2.1 sıradaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu



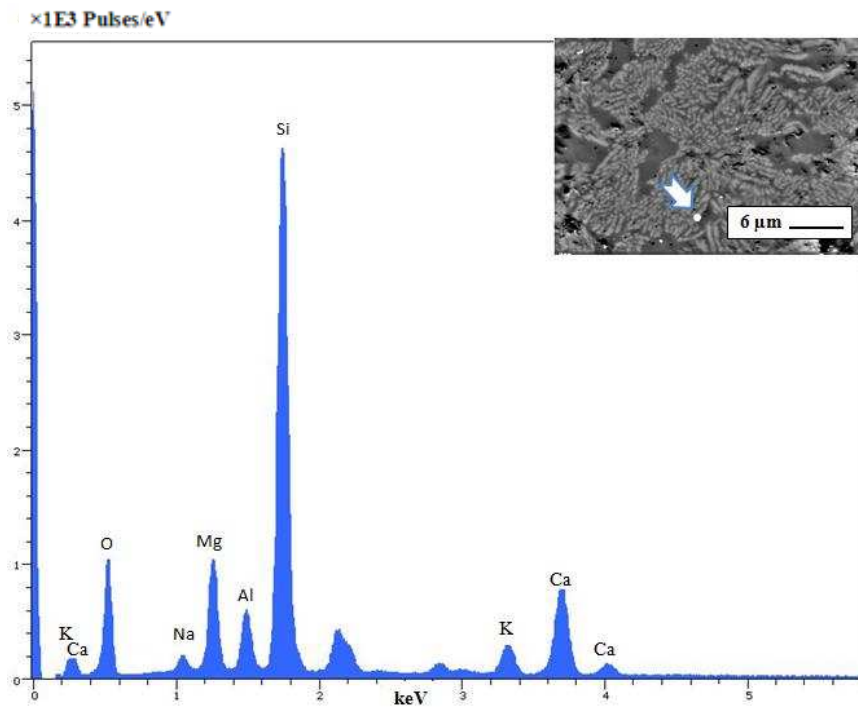
Şekil 2.46. R2.2 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu



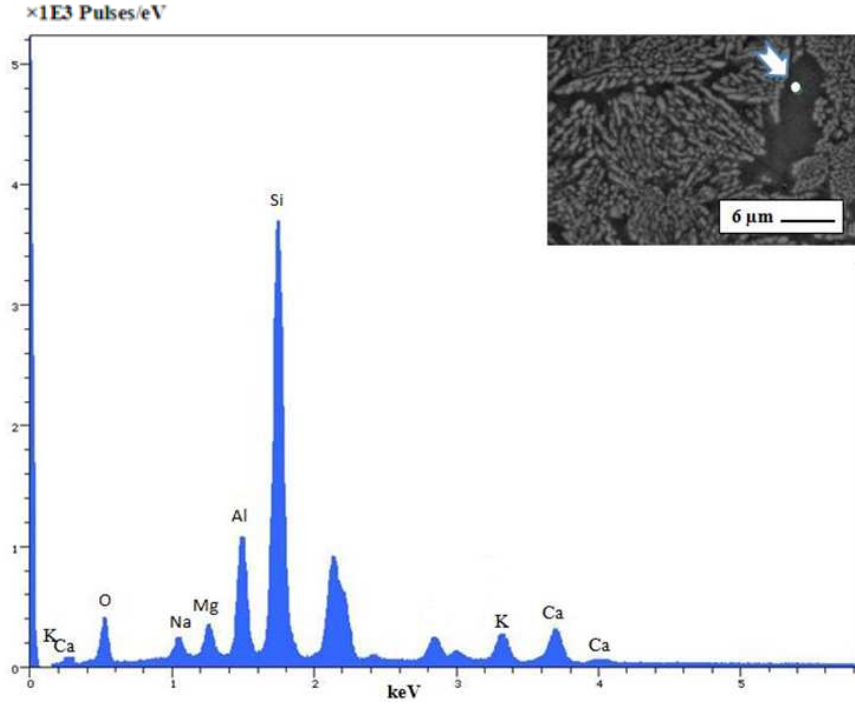
Şekil 2.47. R2.2 sıradaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu



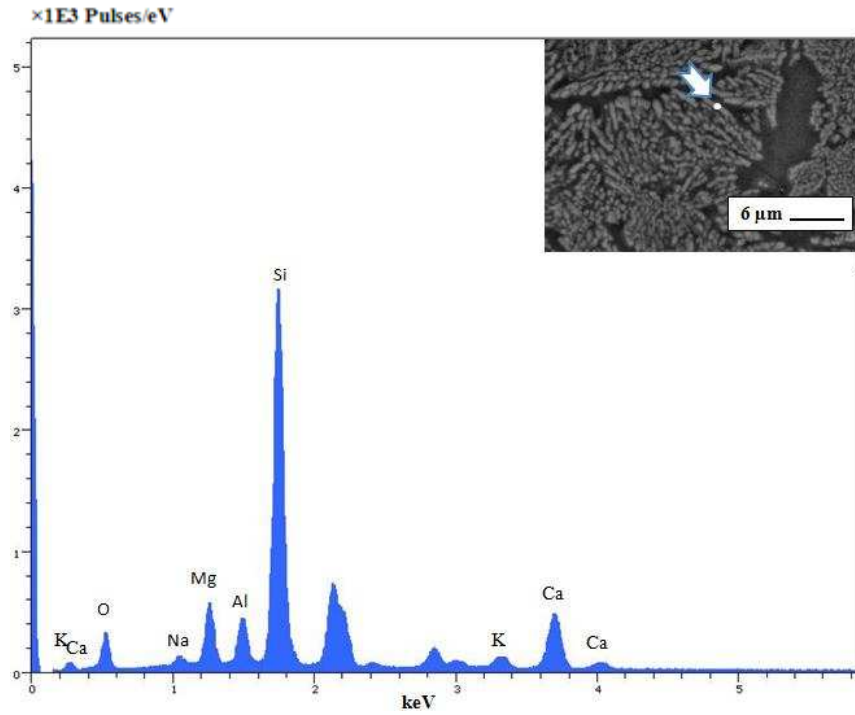
Şekil 2.48. R2.3 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu



Şekil 2.49. R2.3 sıradaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu



Şekil 2.50. R2.4 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu



Şekil 2.51. R2.4 sıradaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu

Çizelge 2.24'te görüldüğü gibi R2.1 sırında yüksek miktarda K_2O , R2.3 ve R2.4 sırlarında ise yüksek oranda Na_2O tespit edilmiştir. R2.3 ve R2.4 sırlarında tespit edilen yüksek Al_2O_3 miktarı albitten gelmektedir.

Çizelge 2.24. R2 kodlu sırların EDX analiz sonuçları (Ağırlıkça%)

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO
R2.1 Sıvı Faz		8,3	4,32	66,95	7,49	12,94
R2.2 Sıvı Faz		7,39	7,26	68,67	5,38	11,3
R2.3 Sıvı Faz	3,99	4,91	16,24	61,13	7,65	6,07
R2.4 Sıvı Faz	2,75	3,66	17,13	65,78	3,87	6,81
R2.1 Kristal Faz		11,77	0,2	65,48	4,43	18,12
R2.2 Kristal Faz		14,78	1,91	62,25	1,72	19,34
R2.3 Kristal Faz	1,45	11,74	6,59	59,67	3,63	16,93
R2.4 Kristal Faz	1,17	9,49	7,56	64,80	2,05	14,94

2.6.2.5. R2 grubundaki sırların renk ve parlaklık ölçümleri

Çizelge 2.25 ve 2.26'da sırasıyla R2 grubundaki sırların L^* , a , b değerleri ile 60° ve 80° 'ler de ölçülen parlaklık değerleri verilmiştir. R2 grubunda geliştirilen sırların L^* değerlerinin tamamının 90 'ın üzerinde ve benzer olduğu tespit edilmiş; en yüksek L^* değerinin R2.4 sırina ait olduğu belirlenmiştir (Çizelge 2.25).

Sırların 60° ve 80° 'lerdeki parlaklık değerleri incelendiğinde (Çizelge 2.26) tüm sırların düşük parlaklık değerlerine sahip olduğu ve mat görünüm sergilediği tespit edilmiştir. Bu sonuç, başlangıç RO firit reçetesinde ergiticilerin toplam ağırlıkça oksit değeri sabit tutularak (ağırlıkça ≈ 14) yapılan oransal değişimlerin, parlak sır elde etmek için yeterli olmadığını göstermiştir. Bu nedenle de parlak sır eldesi isteniyorsa ergitici kullanımının artırılması ile son mikroyapıda daha fazla camsı fazın oluşturulması sağlanmalıdır. R2 grubu içerisinde denenen sırlardan 60° ve 80° 'deki en yüksek parlaklık değerini K_2O ve

Na₂O kullanımının en yüksek tutulduğu ve R2 grubunda en düşük viskoziteyi gösteren R2.3 sırtı göstermiştir.

Çizelge 2.25. R2 sırtlarının L*, a*, b* renk değerleri

Renk Sırt Kodu	L*	a*	b*
R2.1	90,71	0,33	0,73
R2.2	91,74	0,13	0,67
R2.3	90,79	0,2	0,61
R2.4	92,92	-0,05	1,10

Çizelge 2.26. R2 sırtlarının 60° ve 80°'deki parlaklık değerleri

Sırt Kodu	60°	80°
R2.1	5,3	8,4
R2.2	4,3	5,3
R2.3	6,6	9,4
R2.4	2,3	1,7

2.6.3. R3 grubundaki firitlere ait sonuçlar

2.6.3.1. R3 grubu firit reçeteleri

R3 grubu firit reçete çalışmalarında A (SiO₂) ile B grubu oksitlerinin (CaO, MgO) birbirleri arasındaki oransal değişimlerinin etkileri incelenmiş; C grubu oksitlerinin (Na₂O, K₂O, B₂O₃) ağırlıkça oksit yüzde değerleri RO reçetesindeki değerler ile aynı tutulmuştur (Çizelge 2.27). R3 firit reçetelerinin tamamında A ve B grubu oksitlerinin ağırlıkça toplam oksit yüzde değerleri ($\Sigma(\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{MgO})$) sabit tutulmuştur.

R3.1 ve R3.2 firit reçetelerinde sırasıyla SiO_2/MgO ve SiO_2/CaO oranları RO reçetesine göre yarıya düşürülmüştür. R3.3 ve R3.4 kodlu reçetelerde ise CaO/MgO oranı sabit tutularak $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{MgO})$ oranının etkisi incelenmiştir. Çizelge 2.28, 2.29 ve 2.30’da R3 kodlu firit reçetelerine ait ayrıntılı bilgi verilmiştir.

Çizelge 2.27. R3 grubu firit reçetelerinde sabit tutulan ve etkisi araştırılan oksit grupları

Oksit Reçete Grubu	A (SiO_2)	B (CaO, MgO)	C (Na_2O, K_2O, B_2O_3)
R3	Değişken	Değişken	Sabit

Çizelge 2.28. RO ve R3.1 firit reçetelerinde çalışılan ağırlıkça SiO_2/MgO oranları

Reçete Kodu	SiO_2/MgO Oranı
R0	6,5
R3.1	3,25

Çizelge 2.29. RO ve R3.2 firit reçetelerinde çalışılan ağırlıkça SiO_2/CaO oranları

Reçete Kodu	SiO_2/CaO
R0	4,6
R3.2	2,3

Çizelge 2.30. RO, R3.3 ve R3.4 firit reçetelerinde çalışılan ağırlıkça $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{MgO})$ ve CaO/MgO oranları

Reçete Kodu	$\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{MgO})$ Oranı (Ağırlıkça)	CaO/MgO Oranı (Ağırlıkça)
R0	2,7	1,4
R3.3	1,6	1,4
R3.4	3,7	1,4

2.6.3.2. R3 grubundaki firitlerin DTA ve ısı mikroskobu analiz sonuçları

R3 grubu firitlerine ve standart RO firitine ait diferansiyel ısı analiz sonuçları ve ısı mikroskobu analizi sonuçları sırasıyla Çizelge 2.31 ve Çizelge 2.32’de verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde sırasıyla SiO_2/MgO , SiO_2/CaO ve $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{MgO})$ oranlarının düşürüldüğü R3.1, R3.2 ve R3.3 firitlerinde kristalizasyon sıcaklığının düştüğü ve kristal ergime sıcaklığının arttığı saptanmıştır. $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{MgO})$ oranının arttırıldığı R3.4 firitinde ise kristalizasyon sıcaklığının arttığı, kristal ergime sıcaklığının ise düştüğü belirlenmiştir. Yekta ve ark. (2006) da zirkon ve diopsit içeren parlak yer karosu sırları üzerine gerçekleştirdikleri çalışmada; CaO ve MgO kullanımının arttırılmasıyla diopsit kristalizasyon sıcaklığının düştüğünü saptamış ve elde ettikleri bu sonucu kristalin bileşenlerin yollarının kısılması ile kristalizasyon kabiliyetindeki artış ile açıklamışlardır.

Sırların ısı mikroskobu analiz sonuçları incelendiğinde SiO_2/MgO oranının arttırıldığı R3.1 firitinde yumuşama sıcaklığının arttırdığı; SiO_2/CaO oranının düşürüldüğü R3.2 firitinde ise yumuşama sıcaklığının düştüğü görülmüştür. Farklı $\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{MgO})$ oranlarının denendiği RO, R3.3 ve R3.4 firitlerinde SiO_2 yerine CaO ve MgO kullanımının arttırılması ile yumuşama sıcaklığının arttığı, sinterleme sıcaklığının ise düştüğü saptanmıştır.

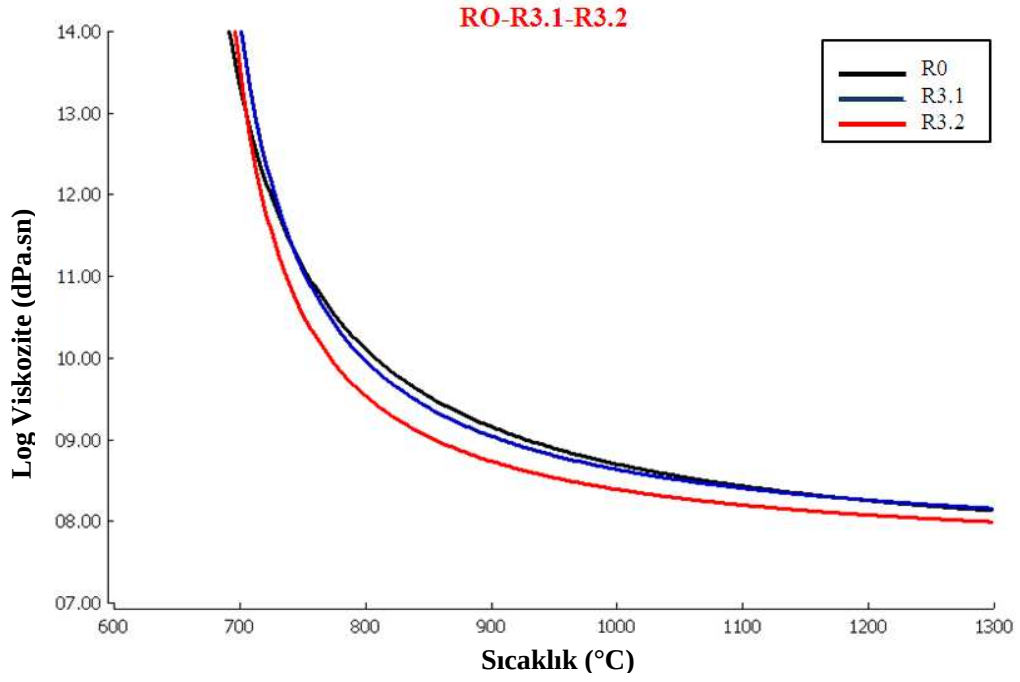
Çizelge 2.31. R3 grubundaki firitlere ve RO firitine ait DTA sonuçları

	Cam Geçiş Sıcaklığı (°C)	Kristallenme Sıcaklığı (°C)	Kristal Ergime Sıcaklığı (°C)
R0	705,5	882,7	1256,3
R3.1	712,4	868,1	1270,5
R3.2	705,6	869	1278,2
R3.3	702,9	830,3	1287
R3.4	700,9	891,3	1247,7

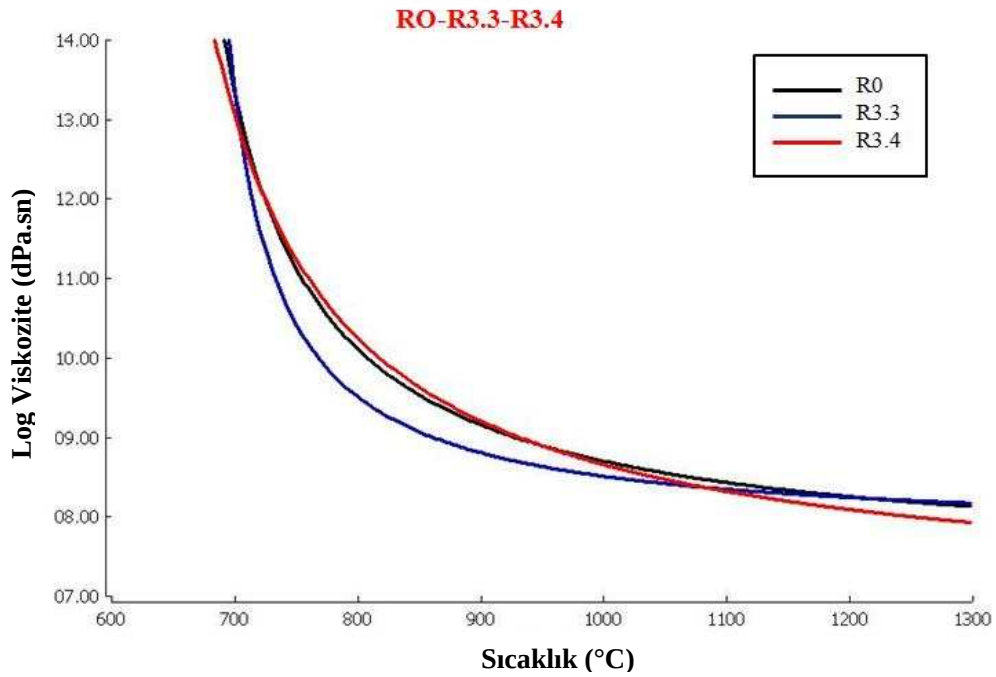
Çizelge 2.32. R3 grubundaki firlere ve RO firtine ait ısı mikroskobu sonuçları

	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Yumuşama Sıcaklığı (°C)	Küre Sıcaklığı (°C)	Yarı Küre Sıcaklığı (°C)	Ergime Sıcaklığı (°C)
R0	808	1240	-	-	-
R3.1	798	1254	-	-	-
R3.2	772	1136	-	-	-
R3.3	768	1258	-	-	1282
R3.4	818	1148	-	-	-

R3 grubundaki firtlerin viskozitelerindeki değişim incelendiğinde silika kullanımının azaltıldığı ve yerine CaO ve/veya MgO kullanımının arttırıldığı R3.1, R3.2 ve R3.3 firtlerinde viskozitede düşüş gözlenmiştir (Şekil 2.52 ve Şekil 2.53).



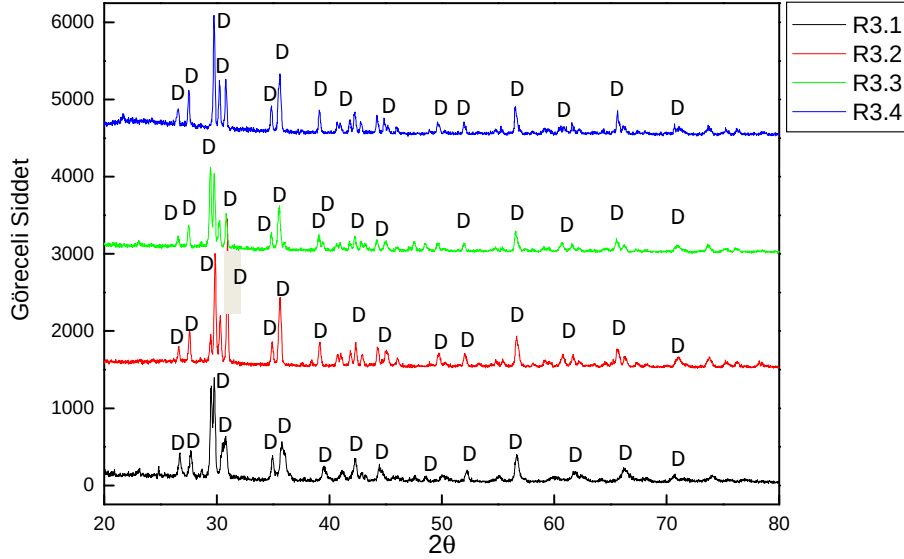
Şekil 2.52. RO, R3.1 ve R3.2 firitlerine ait viskozite-sıcaklık eğrisi



Şekil 2.53. RO, R3.3 ve R3.4 firitlerine ait viskozite-sıcaklık eğrisi

2.6.3.3. R3 grubundaki sırlarda faz gelişimi

Şekil 2.54'te R3 grubundaki sırlara ait XRD paternleri verilmiştir. R3 grubundaki sırlarda oluşan ana faz diopsit olarak saptanmıştır.

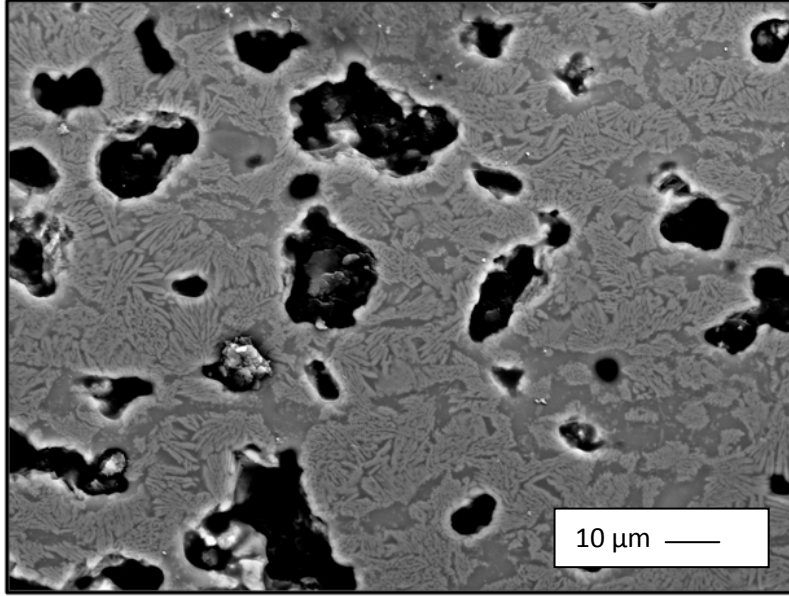


Şekil 2.54. R3 grubundaki sırlara ait XRD analiz sonuçları (D: Diopsit)

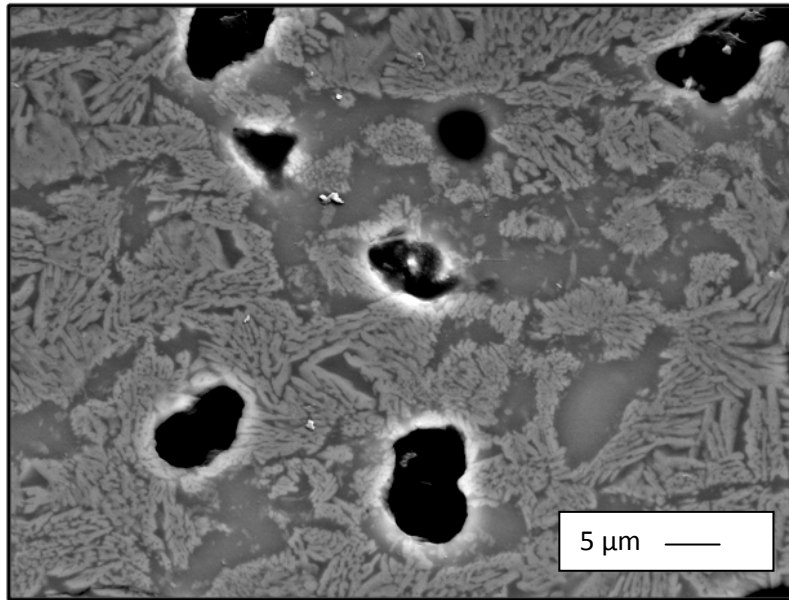
2.6.3.4. R3 grubundaki sırlarda mikroyapı gelişimi ve kimyasal dağılım

R3 grubundaki sırların 2500 ve 5000 büyütmedeki geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 2.55 ile 2.62 arasında verilmiştir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde R3.1 ve R3.2 sır mikroyapılarının sırasıyla R1.2 ve R1.1 sırlarına benzer yapılar sergilediği gözlenmiştir. R3.1 sırında oluşan diopsit kristallerinin boyutunun genellikle $<1\mu\text{m}$ ile $5\mu\text{m}$ arasında değiştiği ve kristallerin çubuksu şekilde büyüdüğü görülmektedir. R3.2 sır mikroyapısına genel olarak bakıldığında yapıdaki diopsit kristallerinin boy/en oranının R3.1 sırandan daha düşük; camsı faz miktarının ise daha yüksek olduğu görülmektedir. R3.2 sırandaki kristallerin boyutu genellikle $1\text{--}10\mu\text{m}$ arasında değişim göstermiş ancak bazı bölgelerde kristal boyutu $20\mu\text{m}$ 'a kadar ulaşmıştır. R3.3 sırnın mikroyapısı incelendiğinde diopsit kristallerinin boyutunun genellikle $<1\mu\text{m}$ ile $5\mu\text{m}$ arasında değiştiği ve kristallerin çubuksu şekilde büyüdüğü gözlenmiştir. R3.4 sırında ise yüksek

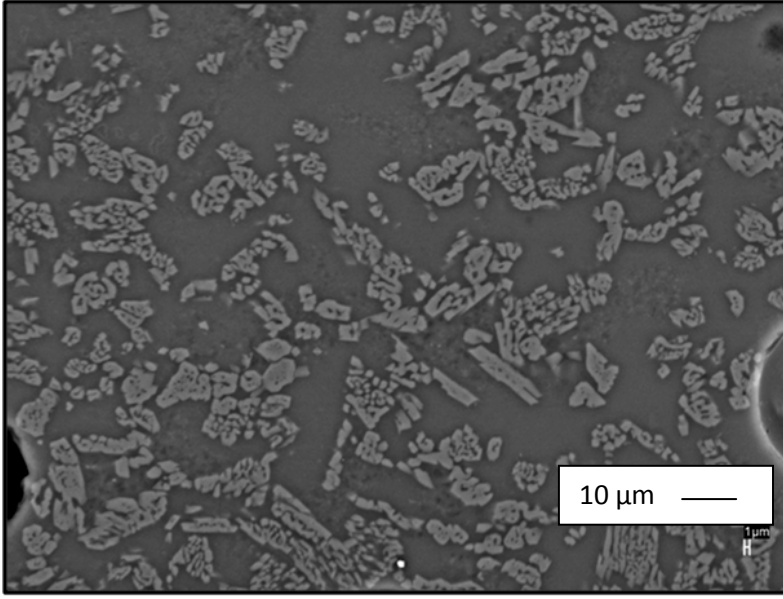
$\text{SiO}_2/(\text{CaO}+\text{MgO})$ oranı nedeniyle diğer R3 sırlarına nazaran poroz bir mikroyapı elde edilmiştir. R3.4 sırasında diopsit kristallerinin boyutu genelde $1\ \mu\text{m}$ 'dan küçük olsa da bazı bölgelerde kristallerin iğnemi şekilde $5\ \mu\text{m}$ 'a kadar ulaştığı saptanmıştır.



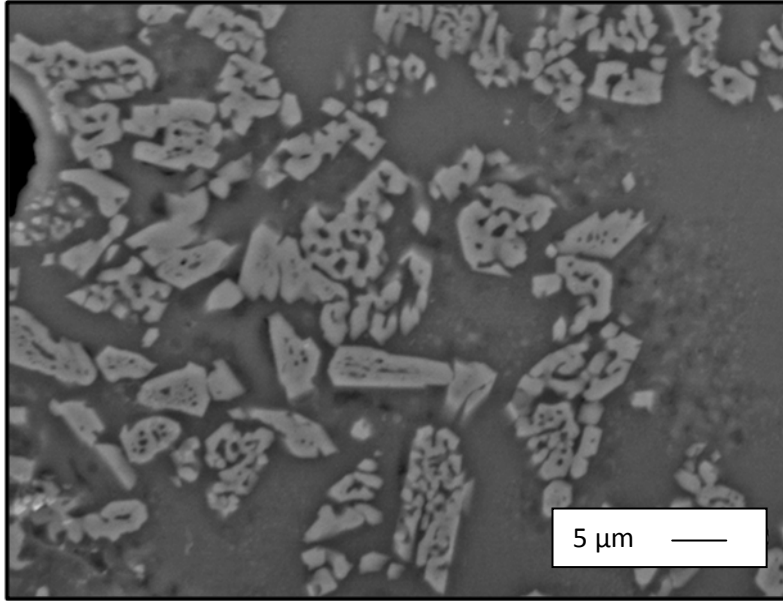
Şekil 2.55. R3.1 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)



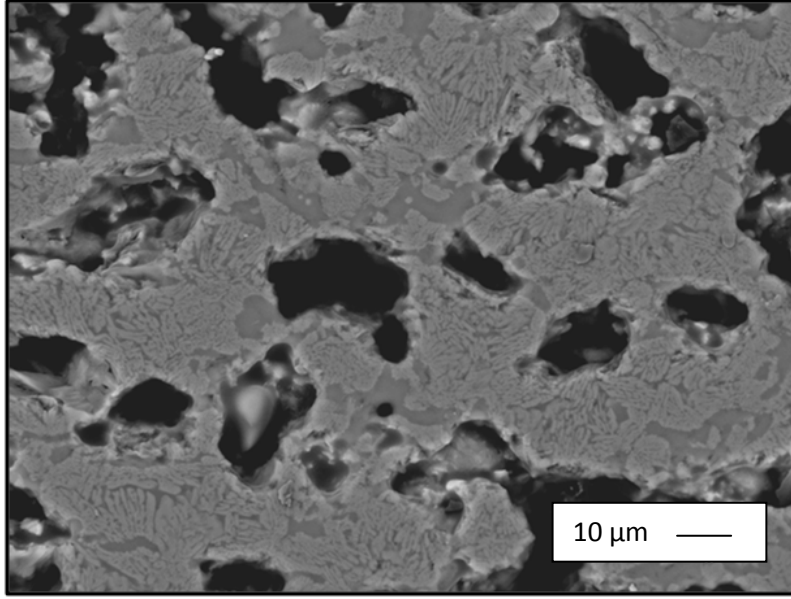
Şekil 2.56. R3.1 sırna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)



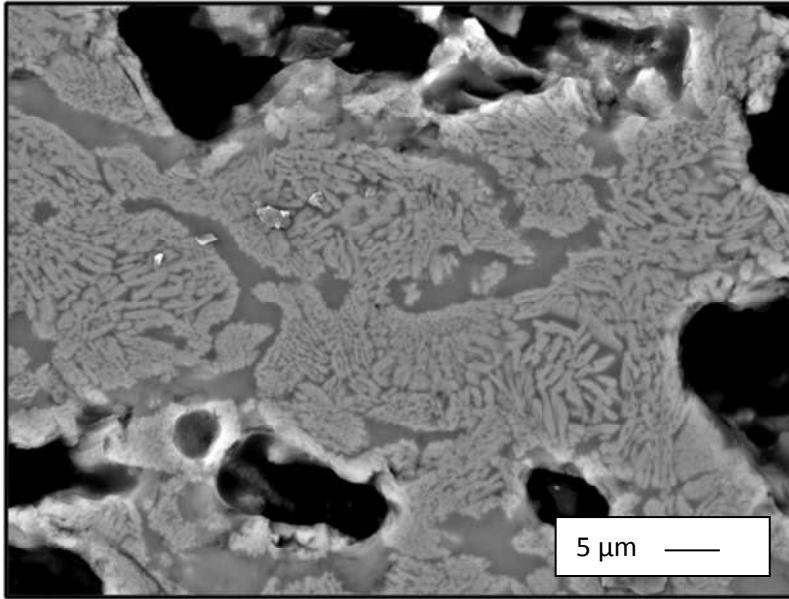
Şekil 2.57. R3.2 sıırına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)



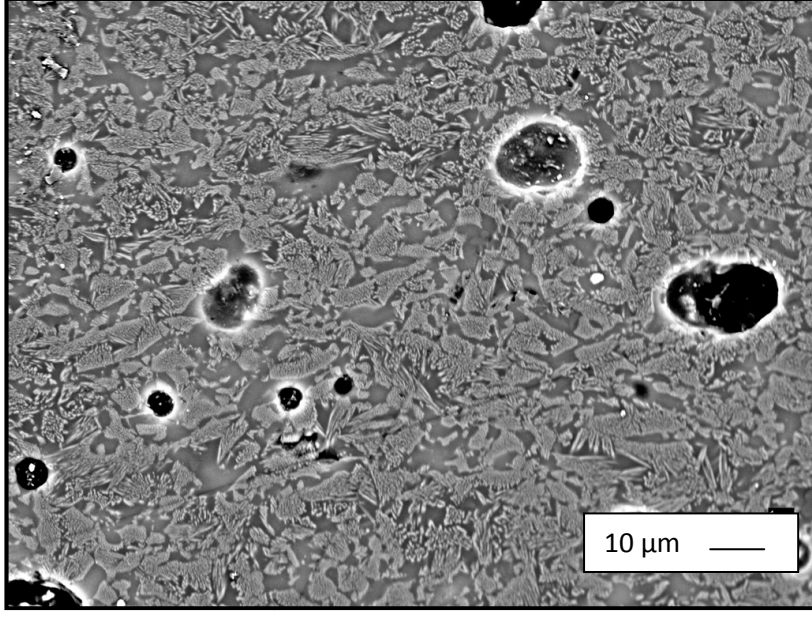
Şekil 2.58. R3.2 sıırına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)



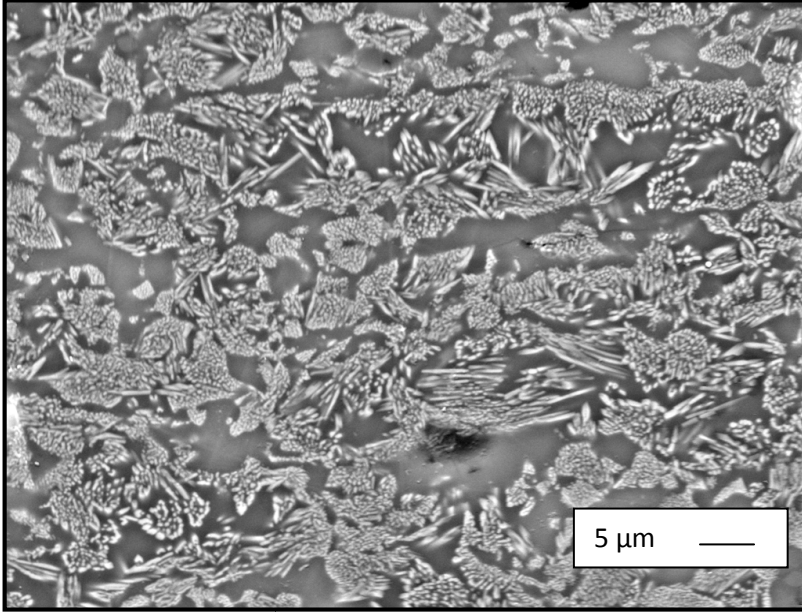
Şekil 2.59. R3.3 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)



Şekil 2.60. R3.3 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)

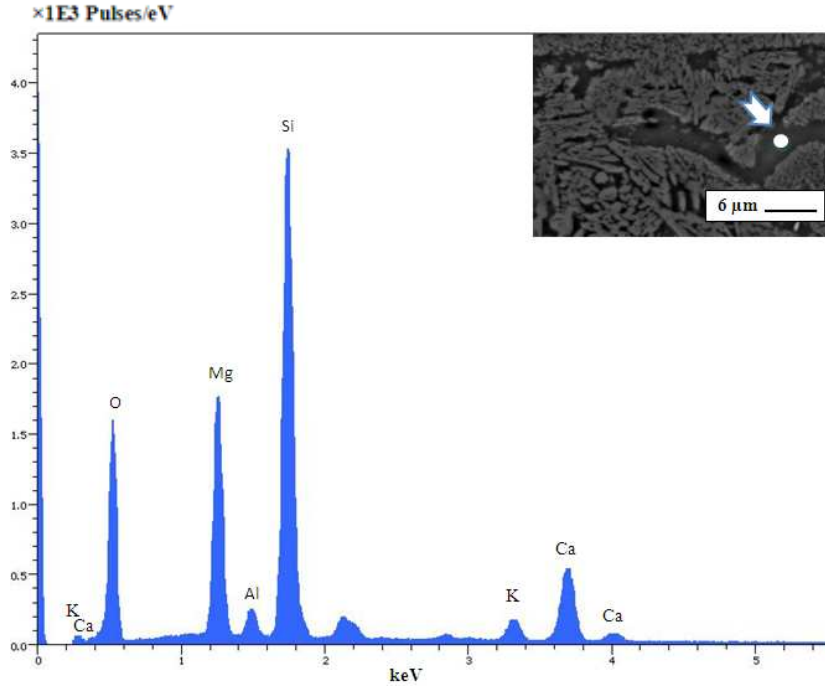


Şekil 2.61. R3.4 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)

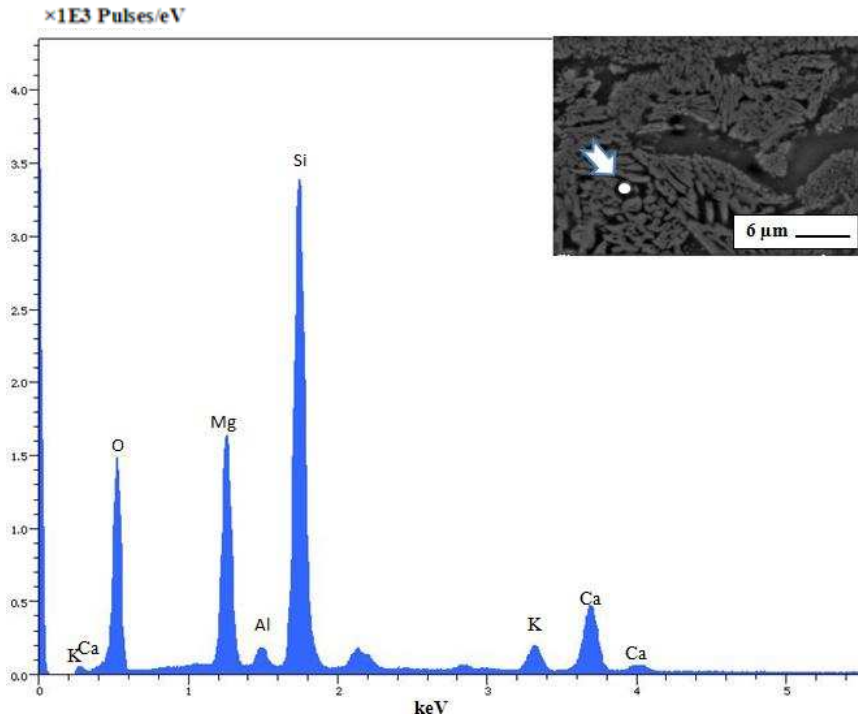


Şekil 2.62. R3.4 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)

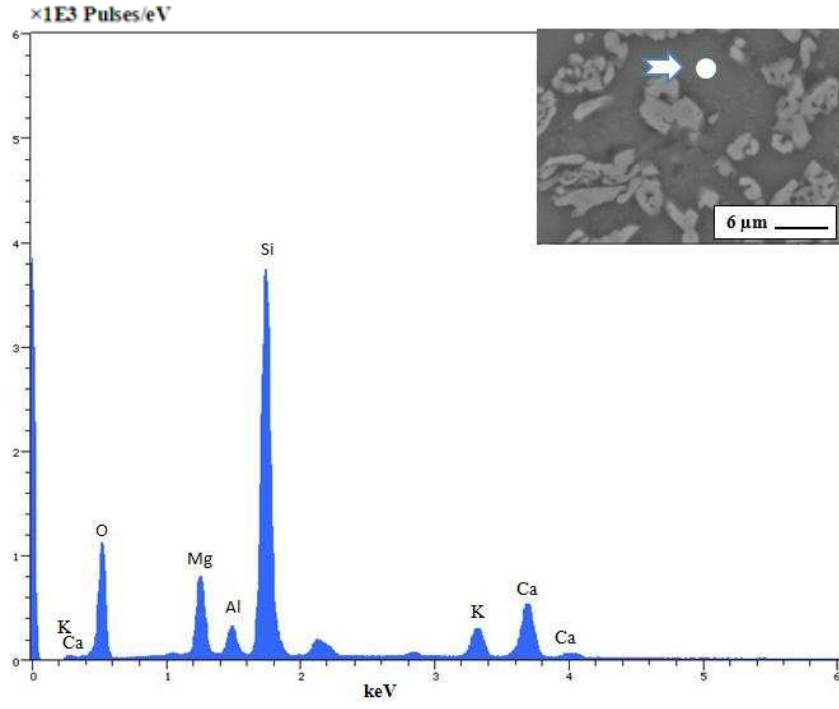
Şekil 2.63–2.70’de sırların camsı ve kristalin fazına yapılmış elementel analiz sonuçları görülmektedir.



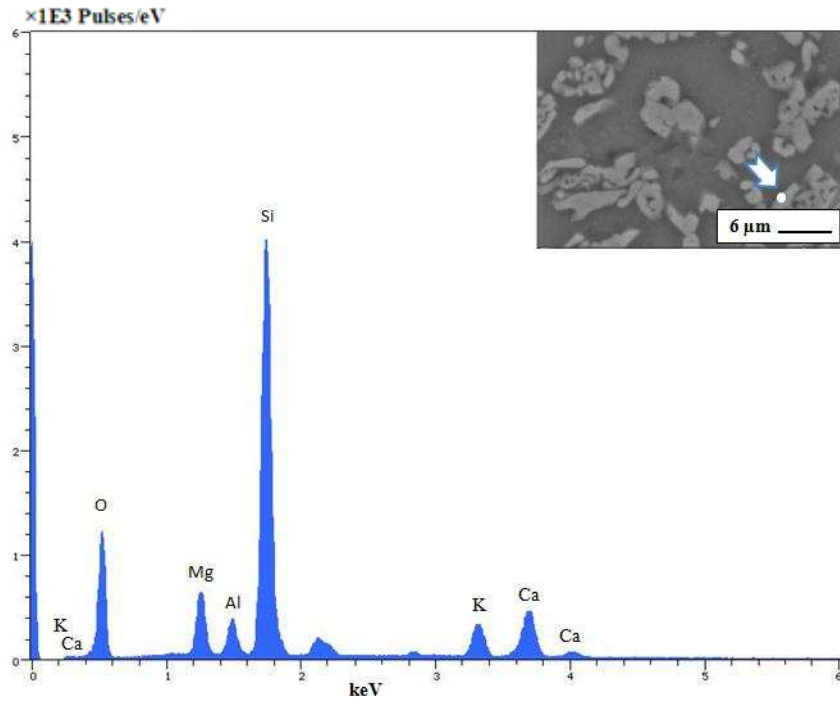
Şekil 2.63. R3.1 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu



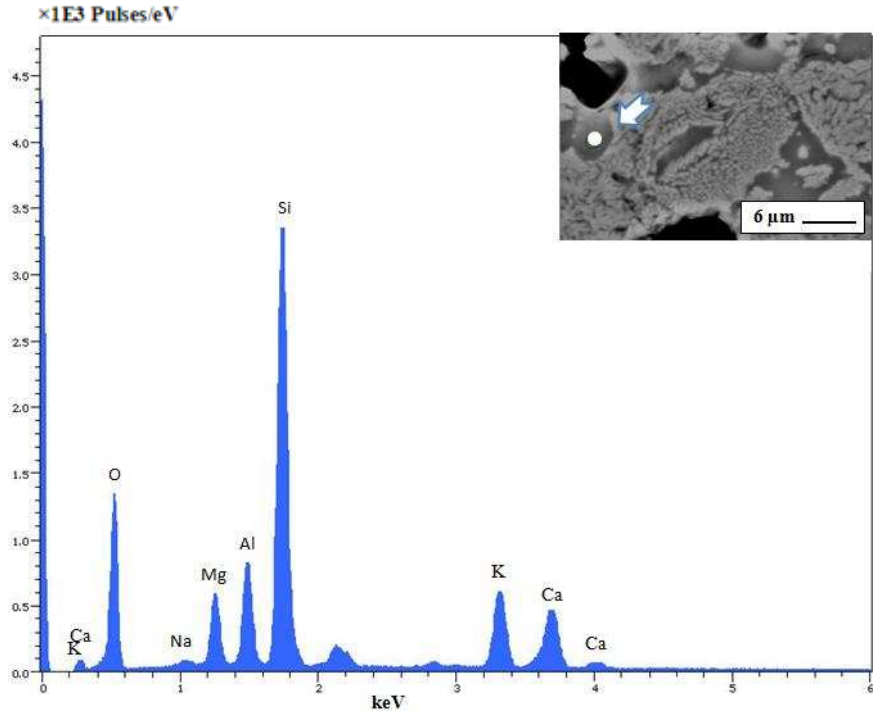
Şekil 2.64. R3.1 sıradaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu



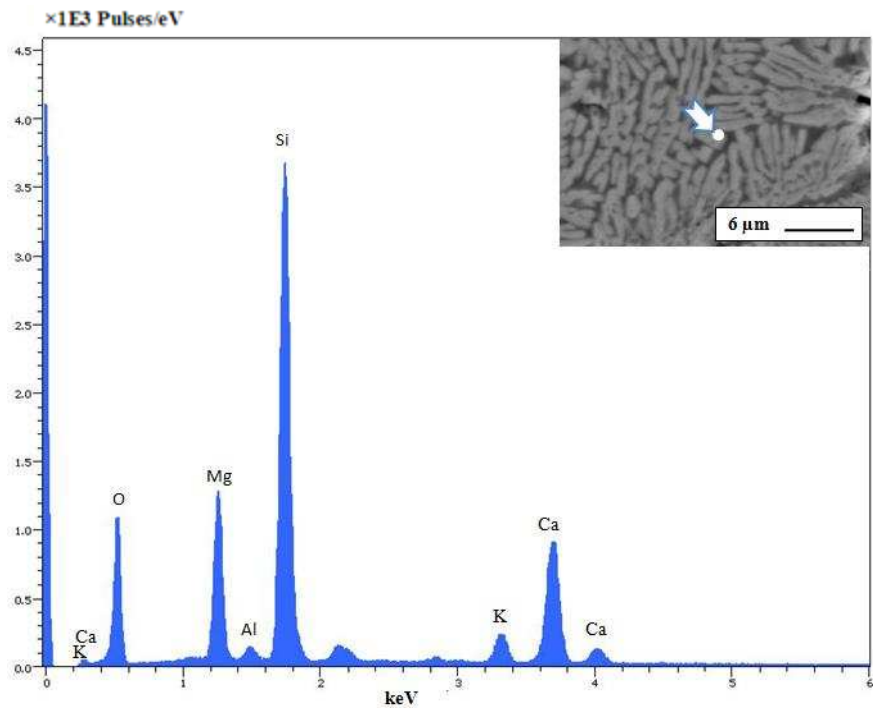
Şekil 2.65. R3.2 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu



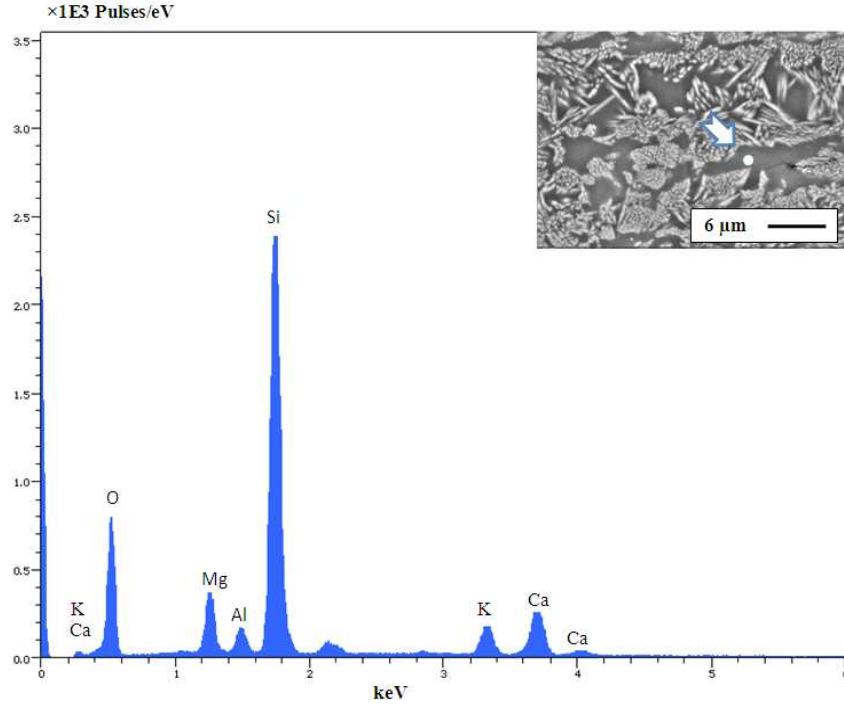
Şekil 2.66. R3.2 sıradaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu



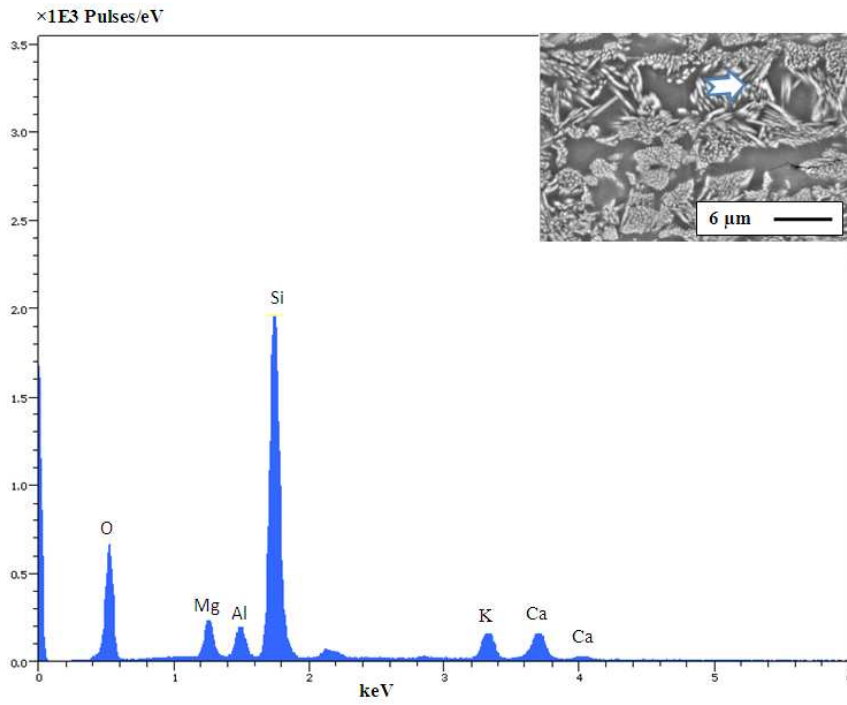
Şekil 2.67. R3.3 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu



Şekil 2.68. R3.3 sıradaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu



Şekil 2.69. R3.4 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu



Şekil 2.70. R3.4 sıradaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu

Çizelge 2.33’de görüldüğü gibi R3.1 sırasında R3.2 sıraya göre daha yüksek miktarda MgO tespit edilmiştir.

Çizelge 2.33. R3 kodlu sırların EDX analiz sonuçları (Ağırlıkça%)

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO
R3.1 Sıvı Faz		23,19	3,16	54,92	2,96	15,77
R3.2 Sıvı Faz		12,13	4,65	62,10	5,77	15,36
R3.3 Sıvı Faz	0,61	8,12	12,69	54,88	10,85	12,86
R3.4 Sıvı Faz		10,49	4,2	67,2	5,23	12,49
R3.1 Kristal Faz		23,07	2,26	56,82	3,48	14,37
R3.2 Kristal Faz		9,60	5,50	65,71	6,07	13,11
R3.3 Kristal Faz		17,49	1,2	54,33	3,52	23,64
R3.4 Kristal Faz		7,97	6,98	69,18	6,25	9,6

2.6.3.5. R3 grubundaki sırların renk ve parlaklık ölçümleri

Çizelge 2.34 ve 2.35’de sırasıyla R3 grubundaki sırların L*, a, b renk değerleri ile 60° ve 80°’ler de ölçülen parlaklık değerleri verilmiştir. Çizelge 2.34’de R3 grubunda geliştirilen sırların L* değerleri karşılaştırıldığında en düşük L* değerinin R3.2 sıraya ait olduğu görülmektedir. Sırların parlaklık değerleri karşılaştırıldığında CaO ve MgO kullanımının azaltılarak yerine silisyum oksit kullanımının artırıldığı R3.4 sırların R3 sırları içerisinde en yüksek parlaklık değerine ulaştığı görülmüştür (Çizelge 2.35).

Çizelge 2.34. R3 sırlarının L*, a*, b* renk değerleri

Renk Sır Kodu	L*	a*	b*
R3.1	93	-0,4	2,4
R3.2	90,4	-0,1	0,9
R3.3	92,6	0,1	1
R3.4	95,5	-0,5	1,1

Çizelge 2.35. R3 sırlarının 60° ve 80°’deki parlaklık değerleri

Sır Kodu	60°	80°
R3.1	2,4	2,5
R3.2	2,8	1,9
R3.3	2,6	2,8
R3.4	4,7	2,2

2.6.4. R4 grubundaki firirlere ait sonuçlar

2.6.4.1. R4 grubu firir reçeteleri

R4 grubu firir reçete çalışmalarında A (SiO₂) ile C grubu oksitlerinin (Na₂O, K₂O, B₂O₃) birbirleri arasındaki oransal değişimlerinin etkileri incelenmiş; B grubu oksitlerinin (CaO, MgO) ağırlıkça oksit yüzde değerleri RO reçetesi değerleri ile aynı tutulmuştur (Çizelge 2.36). R4 reçetelerinin tamamında A ve C grubu oksitlerinin ağırlıkça toplam oksit yüzde değerleri ($\sum(\text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$) sabit tutulmuştur.

R4.1, R4.2 ve R4.3 firir reçetelerinde sırasıyla B₂O₃, K₂O ve Na₂O kullanımı arttırılarak SiO₂/(K₂O+Na₂O+B₂O₃) oranı azaltılmıştır. R4.4’te ise SiO₂/(K₂O+Na₂O+B₂O₃) oranı arttırılmıştır. Çizelge 2.37’de R4 grubu reçetelerinde etkisi araştırılan oksitlere dair şematik gösterim verilmiştir.

Çizelge 2.36. R4 grubu reçetelerinde sabit tutulan ve etkisi araştırılan oksit grupları

Oksit Reçete Grubu Grubu	A (SiO ₂)	B (CaO, MgO)	C (Na ₂ O, K ₂ O, B ₂ O ₃)
R4	Değişken	Sabit	Değişken

Çizelge 2.37. R4 grubu reçetelerinde etkisi araştırılan oksitlere dair şematik gösterim

(ağırlıkça oksit % değerinin azaltılması ↓ işaretiyle; artırılması ↑ işaretiyle; sabit tutulması ise → işaretiyle gösterilmiştir)

Reçete Kodu	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Not
R4.1	↓	→	→	↑	R4'lerin tamamında ($\Sigma(\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3)$) sabit ve R4.1, R4.2 ve R4.3'te $\text{SiO}_2/(\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3)$ oranı sabit
R4.2	↓	→	↑	→	
R4.3	↓	↑	→	→	
R4.4	↑	↓	↓	↓	

2.6.4.2. R4 grubundaki firitlerin DTA ve ısı mikroskobu analiz sonuçları

R4 grubu firitlerine ve standart RO firitine ait diferansiyel ısı analiz sonuçları ve ısı mikroskobu analizi sonuçları sırasıyla Çizelge 2.38 ve Çizelge 2.39'da verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde sırasıyla B₂O₃, K₂O ve Na₂O kullanımının artırılarak SiO₂/(B₂O₃+K₂O+Na₂O) oranının azaltıldığı R4.1, R4.2 ve R4.3 firitlerinde cam geçiş sıcaklıklarının, yumuşama sıcaklıklarının, kristal ergime sıcaklıklarının azaldığı saptanmıştır. Firitlerin sinterleme sıcaklıklarındaki değişim incelendiğinde K₂O ve B₂O₃'ün sinterleme sıcaklığı üzerinde etkisi görülmemiş ancak Na₂O kullanımının artırıldığı R4.3 firitinde sinterleme sıcaklığında düşüş gözlenmiştir. Firitlerin kristalizasyon sıcaklıkları incelendiğinde R2 grubunda çalışılan firitlerde gözlenen benzer etkinin R4

firitlerinde de görüldüğü saptanmıştır. B_2O_3 ve Na_2O kullanımının arttırılması kristalizasyon sıcaklığını azaltıcı yönde etki ederken; K_2O kullanımının arttırılması kristalizasyon sıcaklığını yükseltmiştir. Diğer bir çarpıcı sonuç ise diopsit kristalinin bir bileşeni olan SiO_2 'nin arttırıldığı R4.4 firitinde de kristalizasyon sıcaklığında düşüş gözlenmesidir. Kristalizasyon sıcaklığındaki bu düşüş SiO_2 'nin arttırılmasıyla kristalizasyon kabiliyetindeki artışa bağlı olarak açıklanabilir.

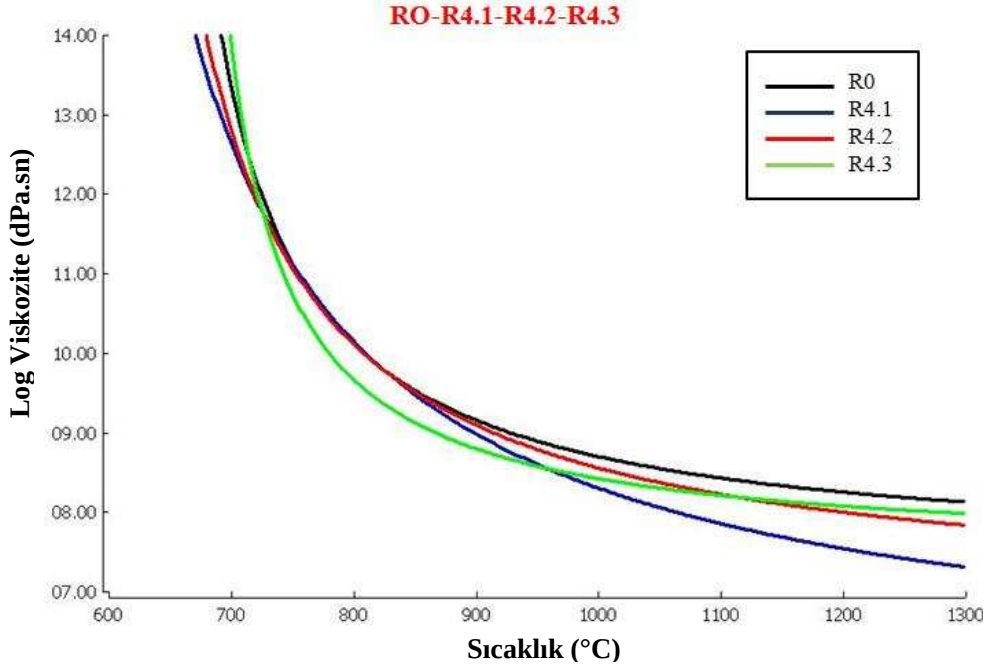
Çizelge 2.38. R4 grubundaki firitlere ait DTA sonuçları

	Cam Geçiş Sıcaklığı (°C)	Kristallenme Sıcaklığı (°C)	Kristal Ergime Sıcaklığı (°C)
R0	705,5	882,7	1256,3
R4.1	691,1	861,2	1218,5
R4.2	695,7	889	1217,4
R4.3	661,1	850,1	1220,9
R4.4	708,5	862	1292,8

Çizelge 2.39. R4 grubundaki firitlere ait ısı mikroskobu sonuçları

	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Yumuşama Sıcaklığı (°C)	Küre Sıcaklığı (°C)	Yarı Küre Sıcaklığı (°C)	Ergime Sıcaklığı (°C)
R0	808	1240	-	-	-
R4.1	810	1020	-	-	1278
R4.2	808	1110	1180	1264	1284
R4.3	780	1108	-	-	1222
R4.4	840	-	-	-	-

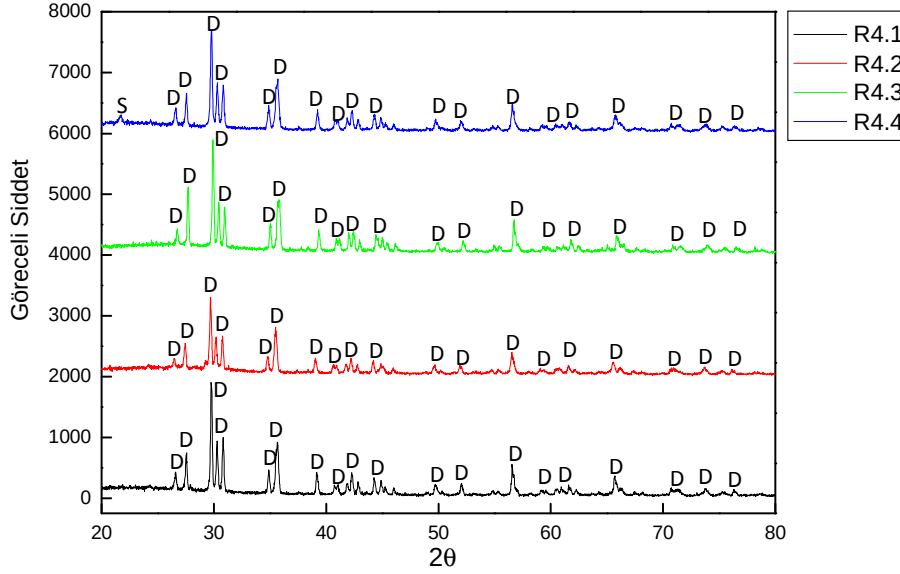
Firitlerin sıcaklıkla viskozitelerindeki değişimler incelendiğinde $\text{SiO}_2/(\text{B}_2\text{O}_3+\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ oranının azaltıldığı R4.1, R4.2 ve R4.3 firitlerinin hepsinin standart RO sıyrından daha düşük viskozite sergilediği görülmüştür (Şekil 2.71).



Şekil 2.71. RO, R4.1, R4.2 ve R4.3 firitlerine ait viskozite-sıcaklık eğrisi

2.6.4.3. R4 grubundaki sırlarda faz gelişimi

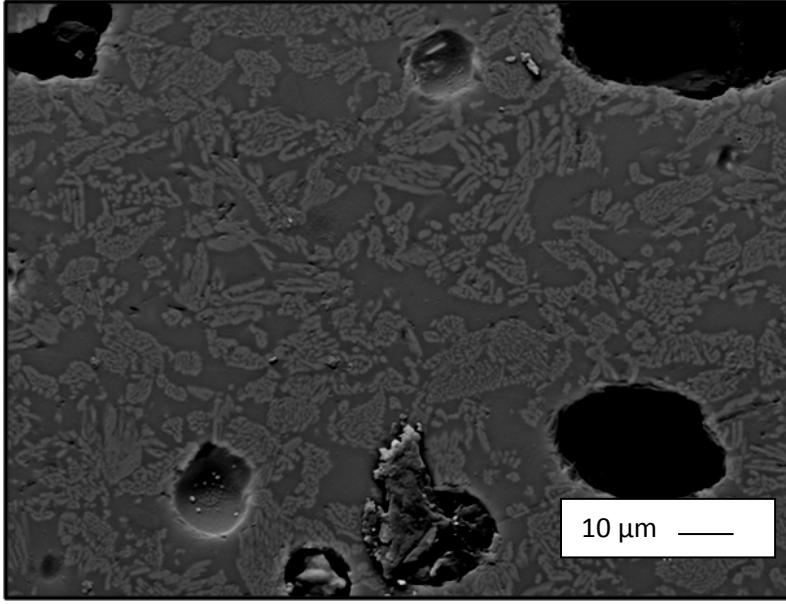
Şekil 2.72’de R4 grubundaki sırlara ait XRD paternleri verilmiştir. R4 grubundaki sırlarda oluşan ana faz diopsit olarak saptanmıştır. R4.4 sıyrında farklı olarak silika fazı da saptanmıştır.



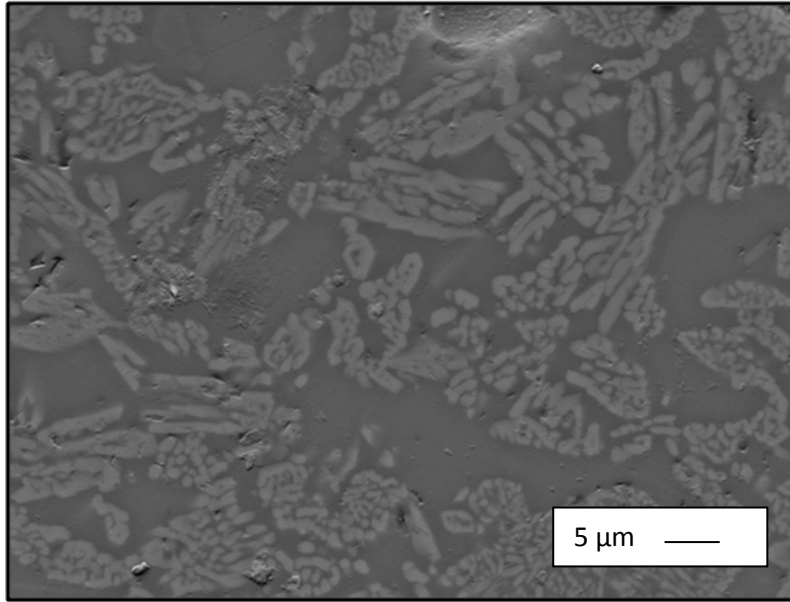
Şekil 2.72. R4 grubundaki sırlara ait XRD analiz sonuçları (D: Diopsit, S: Silika)

2.6.4.4. R4 grubundaki sırlarda mikroyapı gelişimi ve kimyasal dağılım

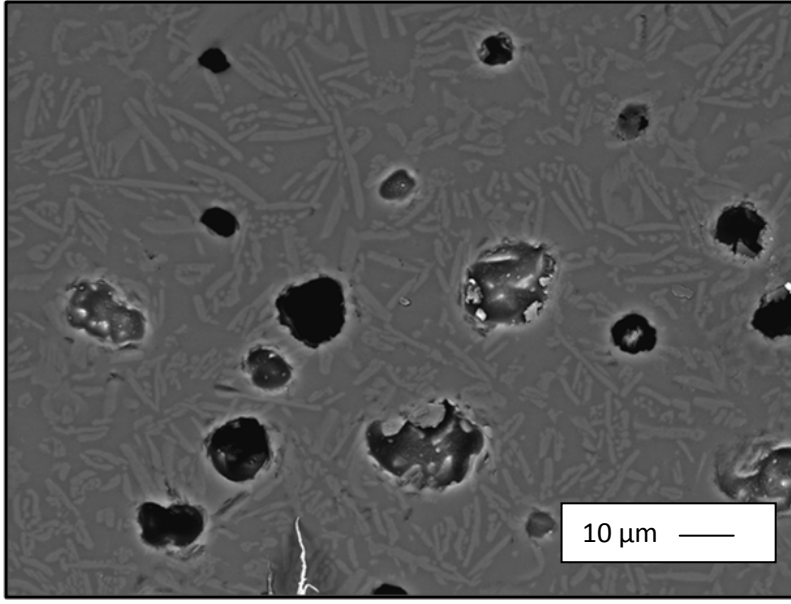
R4 grubundaki sırların 2500 ve 5000 büyütmedeki geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 2.73 ile 2.80 arasında verilmiştir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde R4.1 sırında daha çok $\approx 1\text{--}2\ \mu\text{m}$ boyutunda diopsit kristallerinin yer aldığı; bazı bölgelerde ise kristallerin çubuksu şekilde $10\ \mu\text{m}$ 'a kadar büyüdüğü görülmüştür. R4.2 sırında boyutu genellikle $5\text{--}20\ \mu\text{m}$ arasında değişen çubuksu diopsit kristalleri ve $\approx 1\ \mu\text{m}$ boyutunda küresel diopsit kristalleri saptanmıştır. R4.3 sırında ise mikroyapıda $\approx 1\ \mu\text{m}$ boyutunda küresel ve boyutu $2\text{--}5\ \mu\text{m}$ arasında değişen çubuksu diopsit kristallerinin olduğu saptanmıştır. R4.4 sırnın mikroyapısı yüksek $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$ oranı nedeniyle diğer R4 sırlarına nazaran poroz bir mikroyapı sergilemiştir. R4.4 sırında oluşan kristallerin genelde küresel şekilde ve nano boyutta olduğu bazı bölgelerde ise çubuksu şekilde $2\text{--}3\ \mu\text{m}$ 'a kadar büyüdüğü gözlenmiştir. Yüksek oranda K_2O içeren ve kristalizasyon sıcaklığı diğer R4 sırlarından yüksek olan R4.2 sırında, R2.1 sırına benzer şekilde, kristal en/boy oranının diğer R4 sırlarından yüksek çıkması dikkat çekicidir.



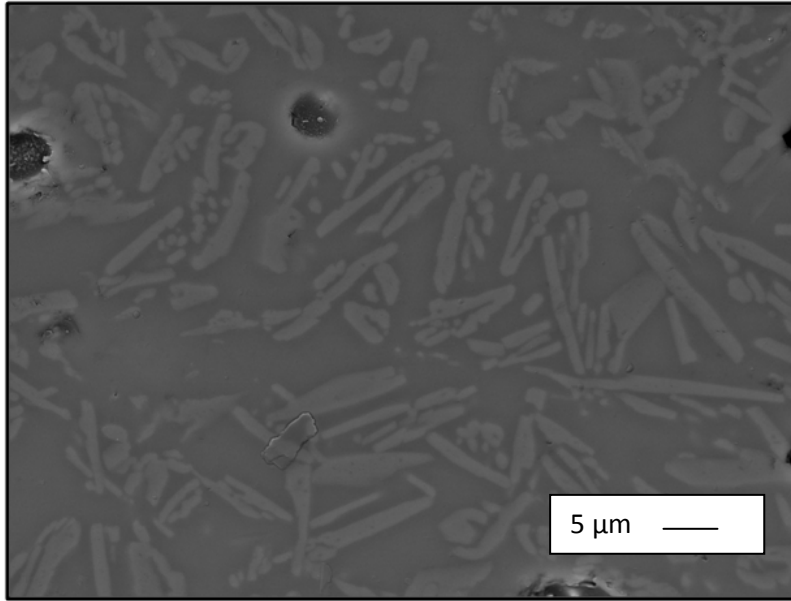
Şekil 2.73. R4.1 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)



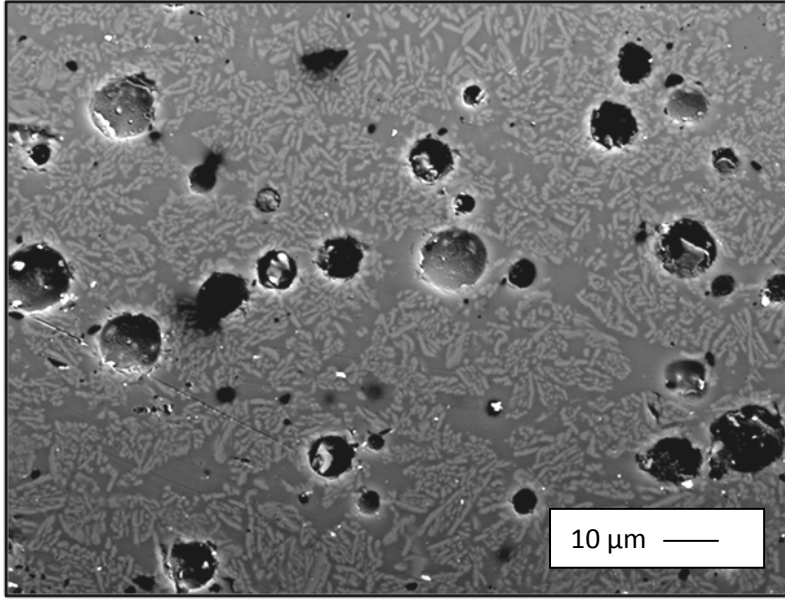
Şekil 2.74. R4.1 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)



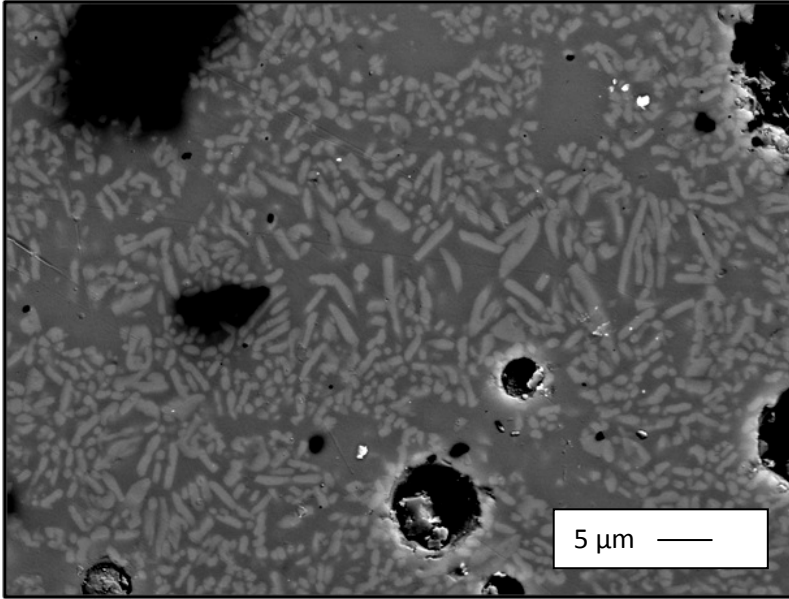
Şekil 2.75. R4.2 sıırına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)



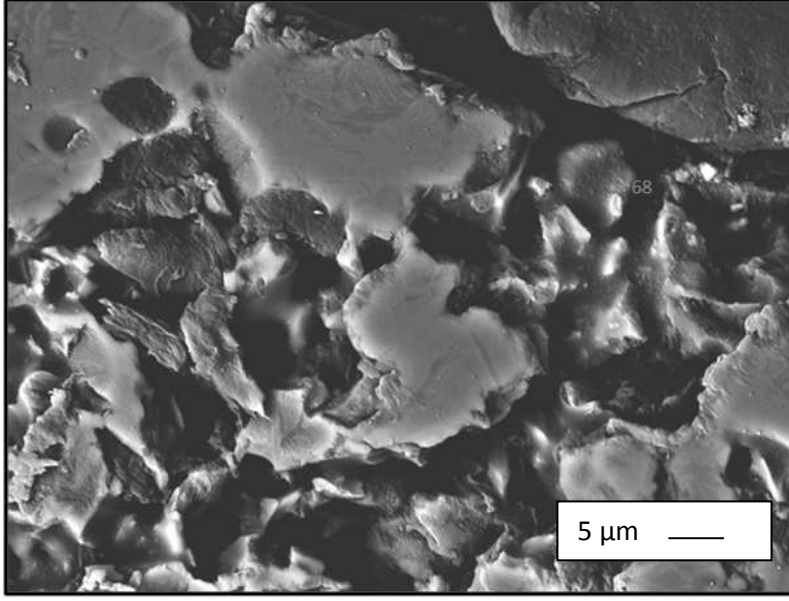
Şekil 2.76. R4.2 sıırına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)



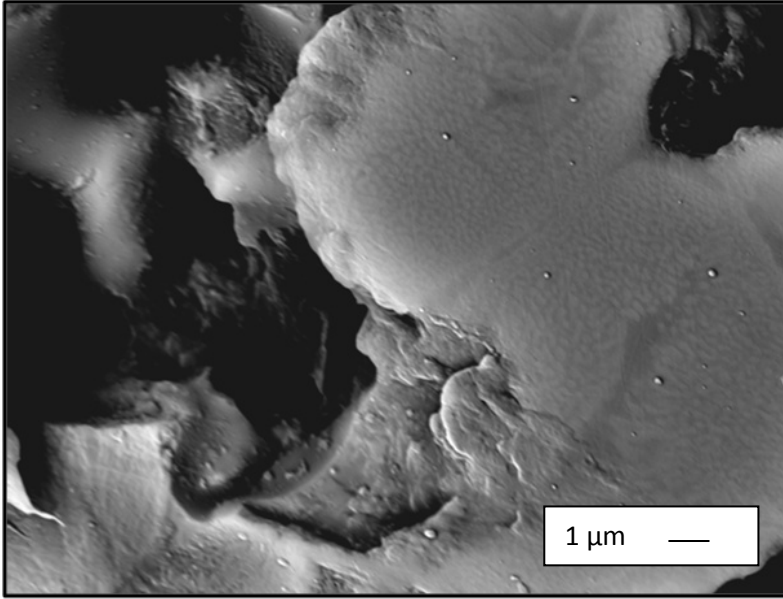
Şekil 2.77. R4.3 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)



Şekil 2.78. R4.3 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)

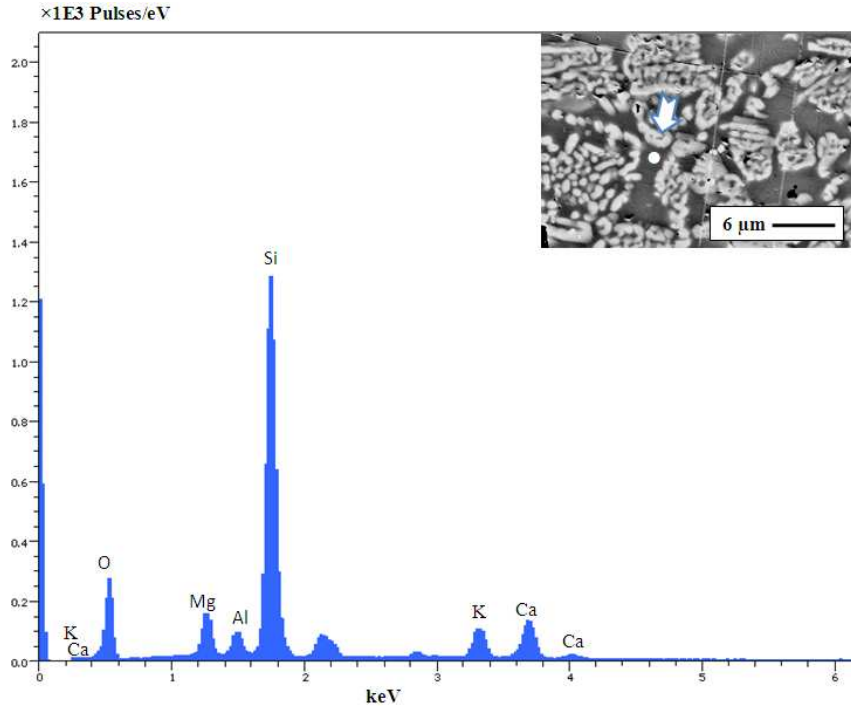


Şekil 2.79. R4.4 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)

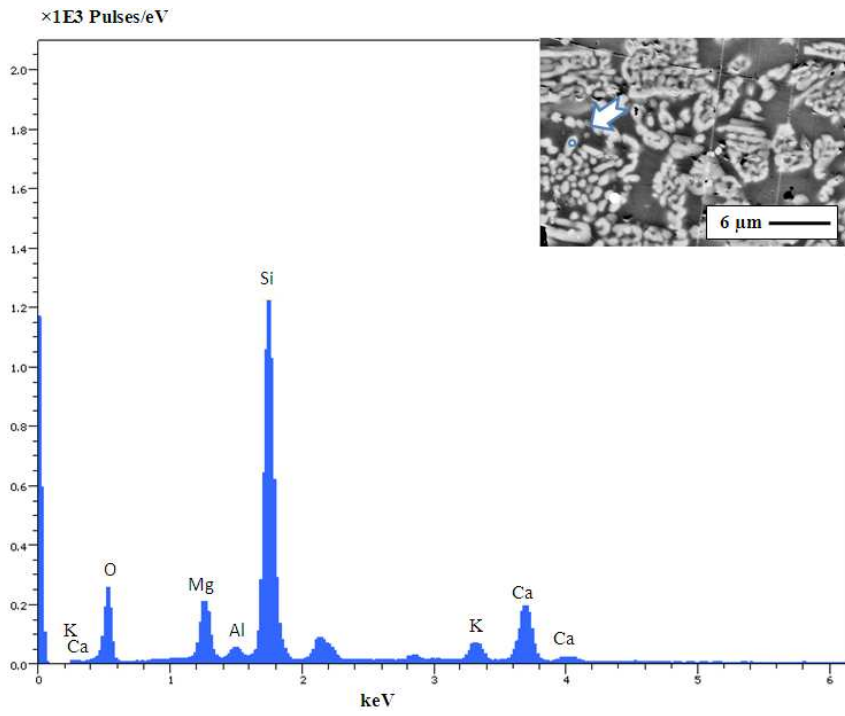


Şekil 2.80. R4.4 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(18000 büyütme)

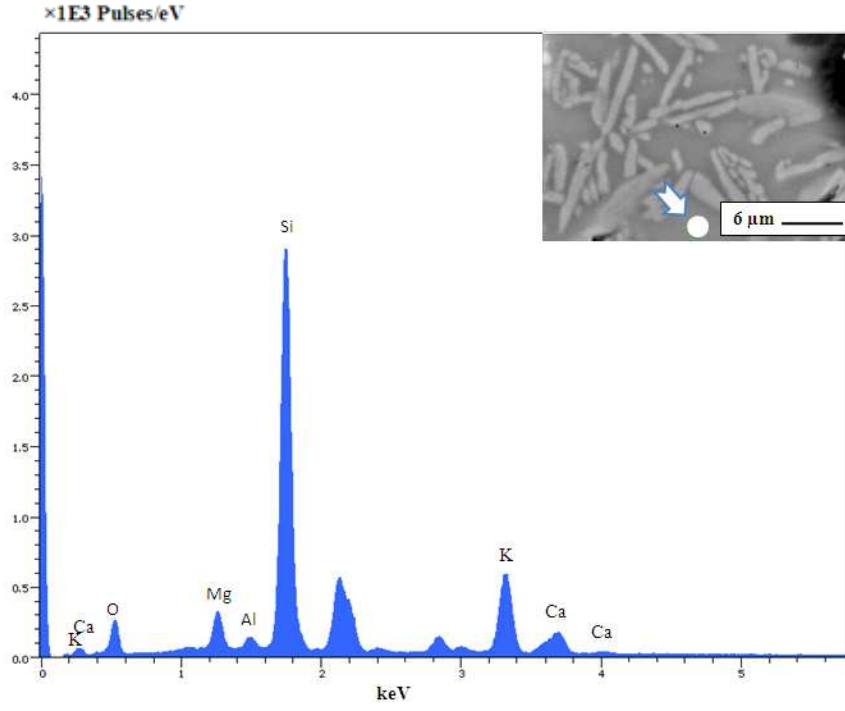
Şekil 2.81-2.87’de sırların camsı ve kristalin fazına yapılmış elementel analiz sonuçları verilmiştir.



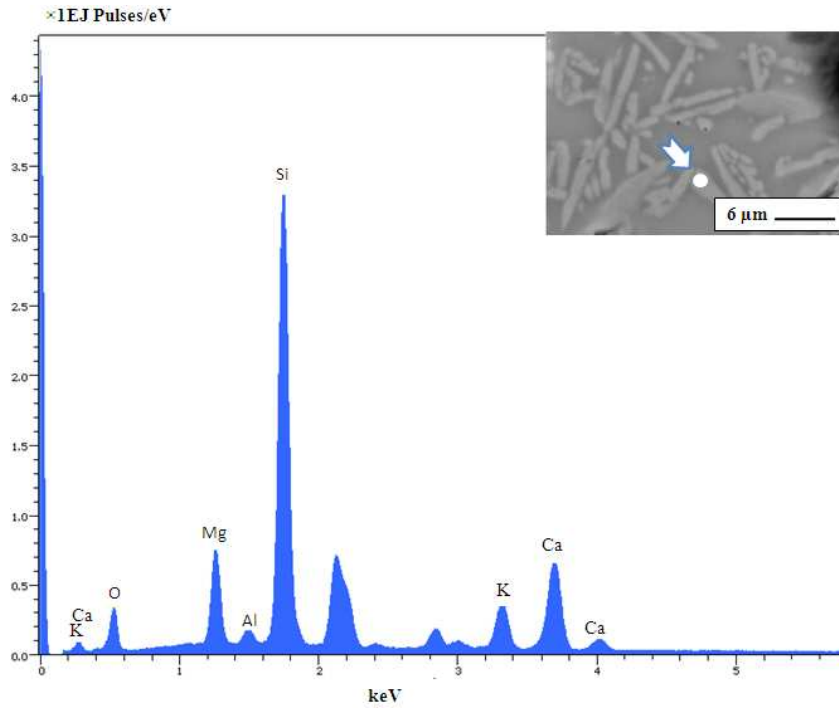
Şekil 2.81. R4.1 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu



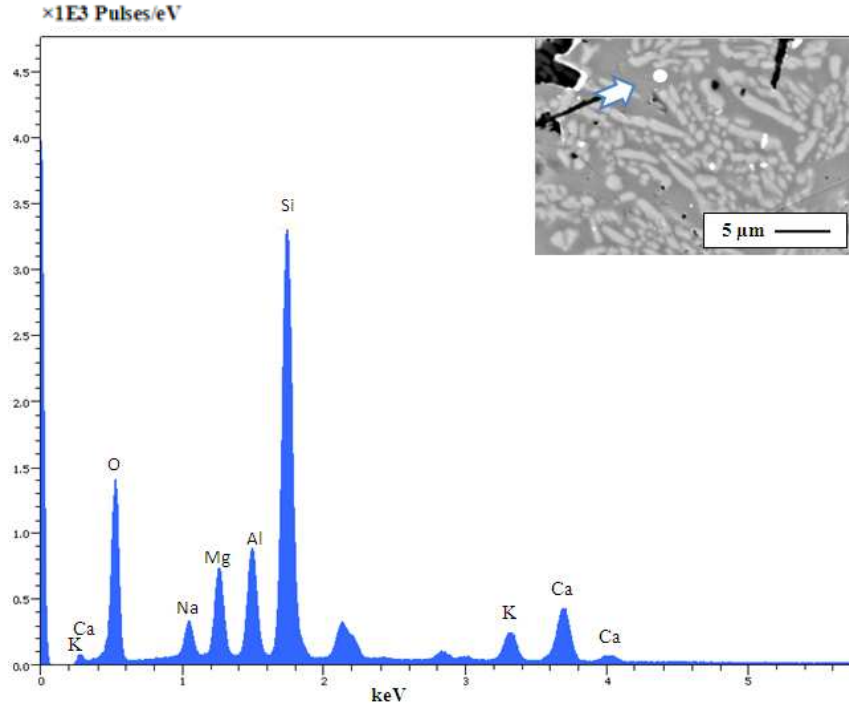
Şekil 2.82. R4.1 sıradaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu



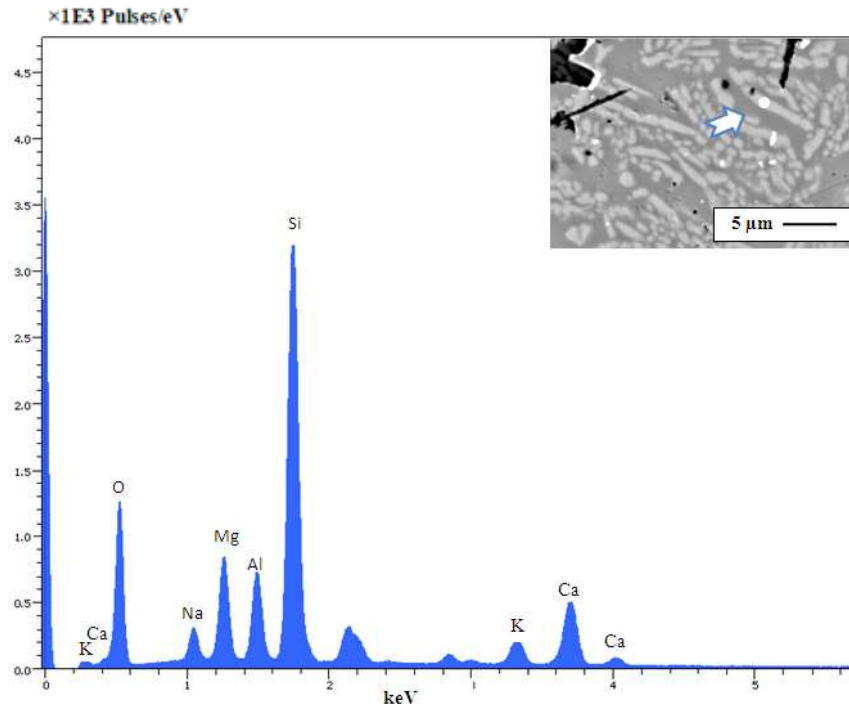
Şekil 2.83. R4.2 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu



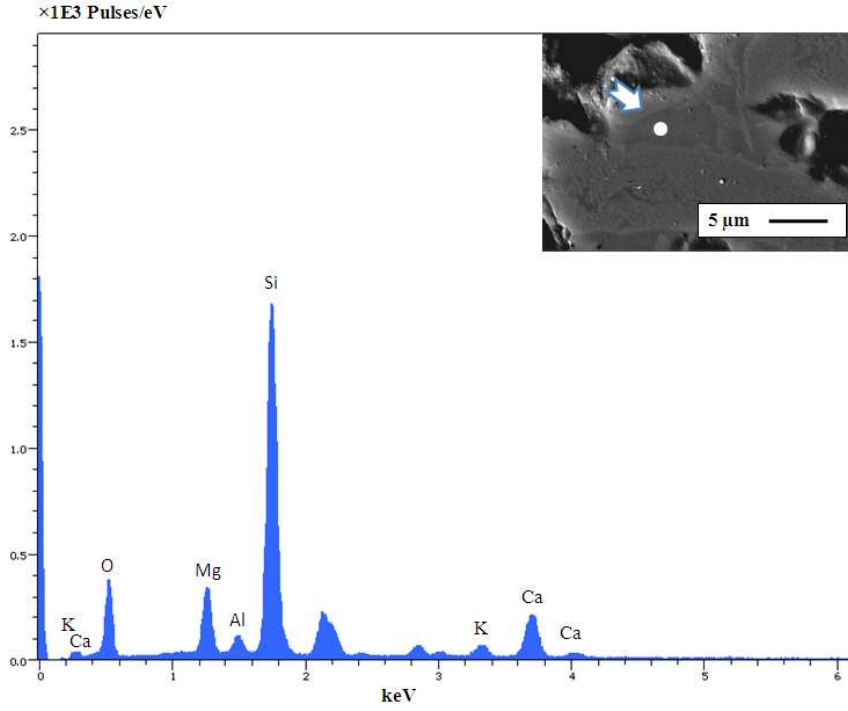
Şekil 2.84. R4.2 sıradaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu



Şekil 2.85. R4.3 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu



Şekil 2.86. R4.3 sıradaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu



Şekil 2.87. R4.4 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu

Çizelge 2.40’da görüldüğü gibi R4.2 sırasında yüksek oranda K_2O ; R4.3 sırasında ise yüksek oranda Na_2O tespit edilmiştir.

Çizelge 2.40. R4 kodlu sırların EDX analiz sonuçları (Ağırlıkça%)

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO
R4.1 Sıvı Faz	0,31	8,77	4,94	68,09	6,38	11,51
R4.2 Sıvı Faz		6,05	1,38	70,17	16,52	5,87
R4.3 Sıvı Faz	3,87	9,83	13,59	55,53	4,55	12,64
R4.4 Sıvı Faz		12,94	3,61	67,69	2,26	13,5
R4.1 Kristal Faz	0,27	12	2,05	64,27	3,80	17,61
R4.2 Kristal Faz		12,02	1,41	60,15	6,51	19,91
R4.3 Kristal Faz	3,55	11,71	11,21	54,64	3,91	14,97

2.6.4.5. R4 grubundaki sırların renk ve parlaklık ölçümleri

Çizelge 2.41 ve 2.42’de sırasıyla R4 grubundaki sırların L*, a, b renk değerleri ile 60° ve 80°’ler de ölçülen parlaklık değerleri verilmiştir. Çizelge 2.41’de R4 grubunda geliştirilen sırların L* değerleri karşılaştırıldığında en yüksek L* değerlerinin R4.3 ve R4.4 sırlarına ait olduğu görülmektedir. Sırların 60° ve 80°’deki parlaklık değerleri karşılaştırıldığında en yüksek parlaklığa R4.3 ve R4.2 sırlarının; en düşük parlaklığa ise poroz yapıdaki R4.4 sırlarının ulaştığı görülmektedir. (Çizelge 2.42).

Çizelge 2.41. R4 sırlarının L*, a*, b* renk değerleri

Renk Sır Kodu Değerleri	L*	a*	b*
R4.1	90,2	0,4	1
R4.2	86,8	1,3	2,6
R4.3	91	0,4	1
R4.4	96,5	-0,2	1,3

Çizelge 2.42. R4 sırlarının 60° ve 80°’deki parlaklık değerleri

Sır Kodu	60°	80°
R4.1	3,0	2,9
R4.2	15,2	43,4
R4.3	44,7	78,9
R4.4	2,5	3,7

2.6.5. R5 grubundaki firitlere ait sonuçlar

2.6.5.1. R5 grubu firit reçeteleri

R5 grubu firit reçete çalışmalarında B (CaO, MgO) ile C grubu oksitlerinin (Na₂O, K₂O, B₂O₃) birbirleri arasındaki oransal değişimlerinin etkileri incelenmiş; SiO₂'nin ağırlıkça oksit yüzde değeri RO reçetesindeki değer ile aynı tutulmuştur (Çizelge 2.43). R5 firit reçetelerinin tamamında B ve C grubu oksitlerinin ağırlıkça toplam oksit yüzde değerleri ($\Sigma(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$) sabit tutulmuştur.

R5.1, R5.2 ve R5.3 firit reçetelerinde sırasıyla B₂O₃, K₂O ve Na₂O kullanımı artırılarak (CaO+MgO)/(K₂O+Na₂O+B₂O₃) oranı düşürülmüştür. R5.4'te ise (CaO+MgO)/(K₂O+Na₂O+B₂O₃) oranı artırılmıştır. R5 grubu firit reçetelerinin tamamında CaO/MgO oranı standart RO reçetesi ile aynı tutulmuştur. Çizelge 2.44'de R5 grubu reçetelerinde etkisi araştırılan oksitlere dair şematik gösterim verilmiştir.

Çizelge 2.43. R5 grubu reçetelerinde sabit tutulan ve etkisi araştırılan oksit grupları

Oksit Reçete Grubu	A (SiO₂)	B (CaO, MgO)	C (Na₂O, K₂O, B₂O₃)
R5	Sabit	Değişken	Değişken

Çizelge 2.44. R5 grubu reçetelerinde etkisi araştırılan oksitlere dair şematik gösterim

(ağırlıkça oksit % değerinin azaltılması ↓ işaretiyle; artırılması ↑ işaretiyle; sabit tutulması ise → işaretiyle gösterilmiştir)

Reçete Kodu	(CaO+MgO)	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	Not
R5.1	↓	→	→	↑	R5'lerin tamamında (Σ (CaO+MgO +Na ₂ O+K ₂ O+B ₂ O ₃)) ve CaO/MgO sabit R5.1, 5.2 ve 5.3'te (CaO+MgO)/ (K ₂ O+Na ₂ O+ B ₂ O ₃) sabit
R5.2	↓	→	↑	→	
R5.3	↓	↑	→	→	
R5.4	↑	↓	↓	↓	

2.6.5.2. R5 grubundaki firitlerin DTA ve ısı mikroskobu analiz sonuçları

R5 grubu firitlerine ve standart RO firitine ait diferansiyel ısı analiz sonuçları ve ısı mikroskobu analizi sonuçları sırasıyla Çizelge 2.45 ve Çizelge 2.46'da verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde sırasıyla B₂O₃, K₂O ve Na₂O kullanımının artırılarak (CaO+MgO)/(B₂O₃+K₂O+Na₂O) oranının azaltıldığı R5.1, R5.2 ve R5.3 reçetelerinde cam geçiş sıcaklıklarının, yumuşama sıcaklıklarının, kristal ergime sıcaklıklarının azaldığı saptanmıştır (R4.1, R4.2 ve R4.3'e benzer şekilde düşüş gözlenmiştir). K₂O ve Na₂O kullanımının artırıldığı R5.2 ve R5.3 reçetelerinde sinterleme sıcaklığında düşüş gözlenmiş; R5.1 sırnın sinterleme sıcaklığında ise keskin bir değişim saptanmamıştır.

R2 ve R4 grubu firitlerinde olduğu gibi R5 grubu firitlerinde de B₂O₃ ve Na₂O kullanımının kristalizasyon sıcaklığını azalttığı ancak K₂O'in kristalizasyon sıcaklığını yükselttiği saptanmıştır. CaO ve MgO kullanımının artırıldığı R5.4 firitinde R3.3 firitinde olduğu gibi kristalizasyon sıcaklığında düşüş gözlenmiştir.

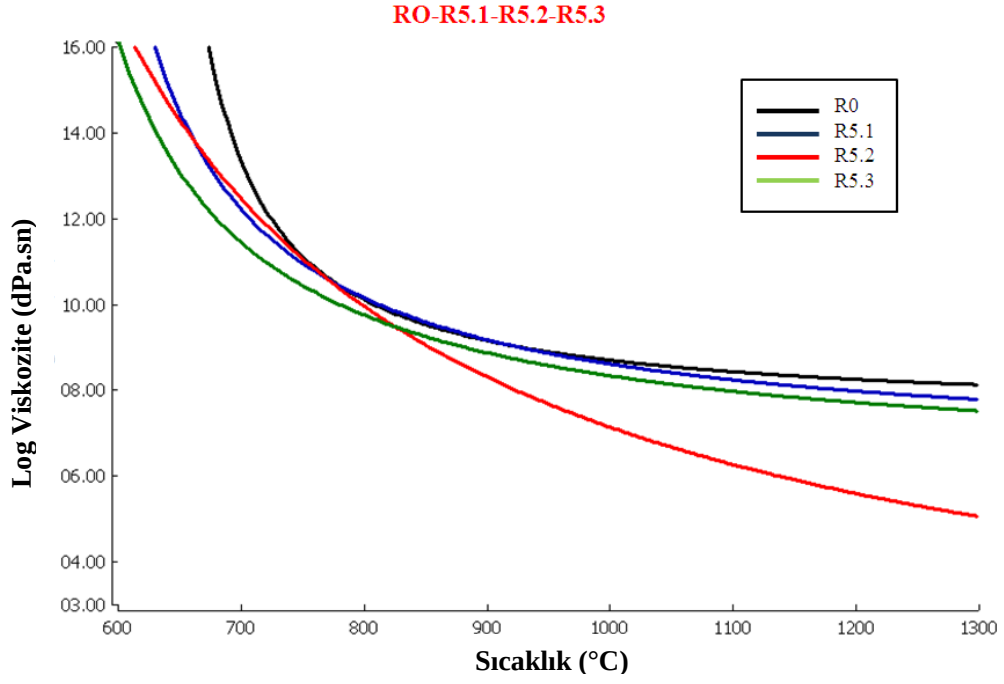
Çizelge 2.45. R5 grubundaki firitlere ait DTA sonuçları

	Cam Geçiş Sıcaklığı (°C)	Kristallenme Sıcaklığı (°C)	Kristal Ergime Sıcaklığı (°C)
R0	705,5	882,7	1256,3
R5.1	679,4	886,2	1191
R5.2	683,7	925,2	1209,3
R5.3	652,4	860,2	1200
R5.4	725,3	867,9	-

Çizelge 2.46. R5 grubundaki firitlere ait ısı mikroskobu sonuçları

	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Yumuşama Sıcaklığı (°C)	Küre Sıcaklığı (°C)	Yarı Küre Sıcaklığı (°C)	Ergime Sıcaklığı (°C)
R0	808	1240	-	-	-
R5.1	812	1114	-	-	-
R5.2	798	882	1104	1264	1276
R5.3	780	1034	1100	1196	1208
R5.4	832	1288	-	-	-

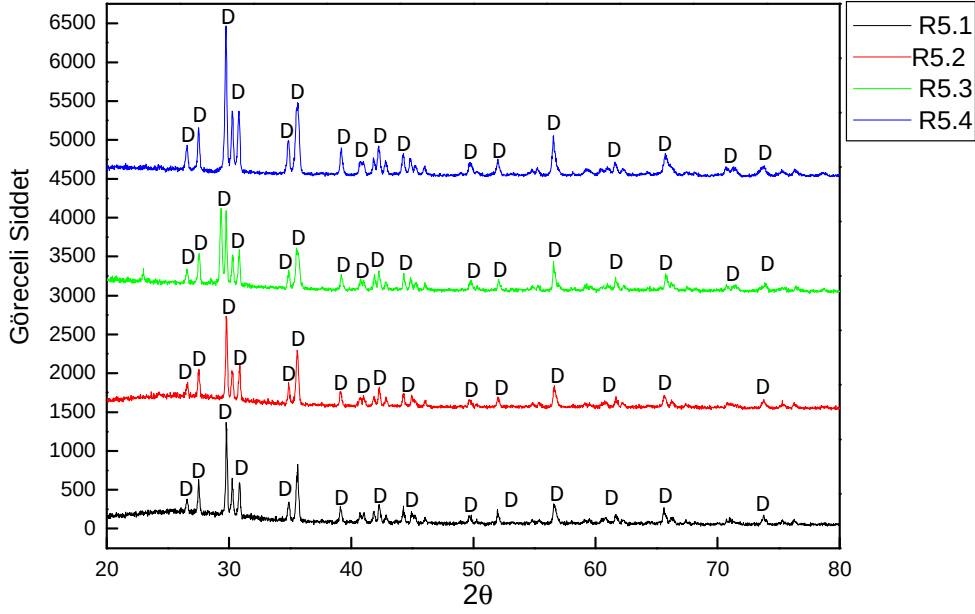
Firitlerin sıcaklıkla viskozitedeki değişimleri incelendiğinde $(CaO+MgO)/(B_2O_3+K_2O+Na_2O)$ oranının azaltıldığı R5.1, R5.2 ve R5.3 firitlerinin hepsi standart RO firitinden daha düşük viskozite sergilemişlerdir (Şekil 2.88).



Şekil 2.88. RO, R5.1, R5.2, R5.3 ve R5.4 firitlerine ait viskozite-sıcaklık eğrisi

2.6.5.3. R5 grubundaki sırlarda faz gelişimi

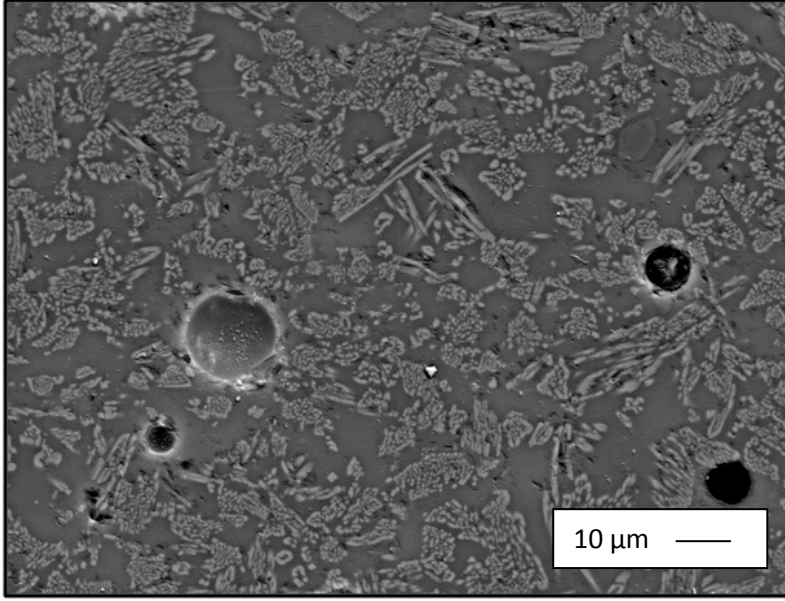
Şekil 2.89’da R5 grubundaki sırlara ait XRD paternleri verilmiştir. R5 grubundaki sırlarda oluşan ana faz diopsit olarak saptanmıştır.



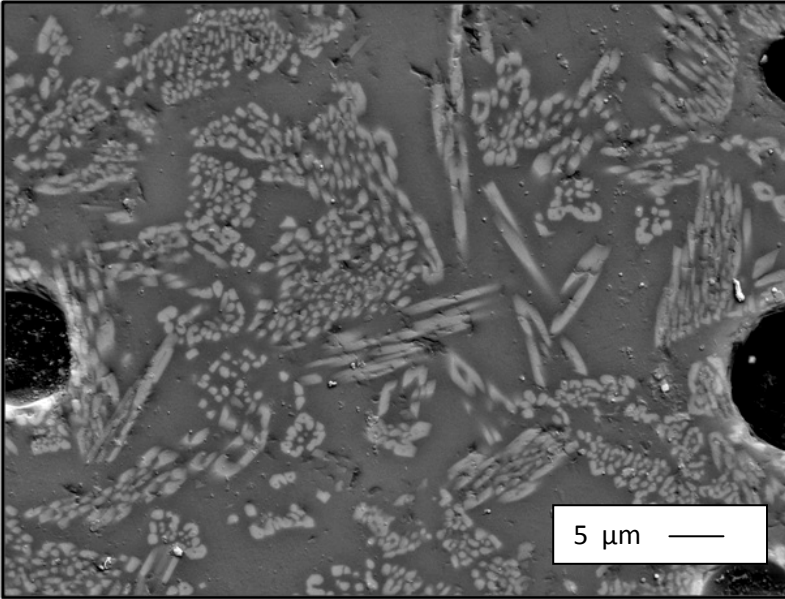
Şekil 2.89. R5 grubundaki sırlara ait XRD analiz sonuçları (D: Diopsit)

2.6.5.4. R5 grubundaki sırlarda mikroyapı gelişimi ve kimyasal dağılım

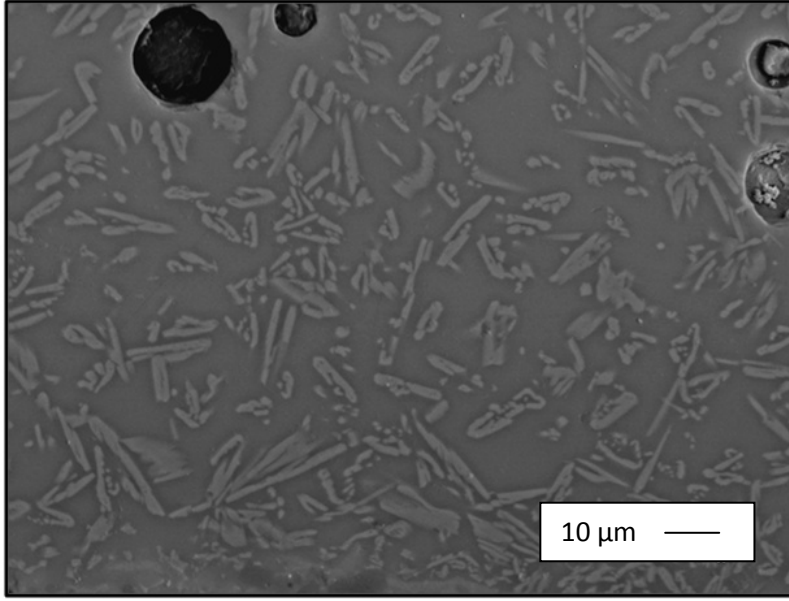
R5 grubundaki sırların 2500 ve 5000 büyütmedeki geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 2.90 ile 2.97 arasında verilmiştir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde R5.1, R5.3, R5.3 sırlarının sırasıyla R4.1, R4.2 ve R4.3 sırlarına benzer mikroyapılar sergilediği gözlenmiştir. R5.1 sırında daha çok $\approx 1 \mu\text{m}$ boyutunda küresele yakın diopsit kristallerinin yer aldığı; bazı bölgelerde ise kristallerin çubuksu şekilde $20 \mu\text{m}$ 'a kadar büyüdüğü saptanmıştır. R5.2 sırında boyutu $\approx 5\text{--}20 \mu\text{m}$ arasında değişen çubuksu ve $\approx 1 \mu\text{m}$ boyutunda küresel diopsit kristalleri saptanmıştır. R5.3 sırında ise $\approx 1 \mu\text{m}$ boyutunda küresel ve boyutu $2\text{--}10 \mu\text{m}$ arasında değişen çubuksu diopsit kristallerinin olduğu saptanmıştır. R5.4 sırı yüksek $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$ oranı nedeniyle diğer sırlara nazaran yüksek porozite sergilemiştir. Yapıda oluşan kristallerin genelde küresel şekilde ve mikron altı boyutta olduğu; bazı bölgelerde ise çubuksu şekilde $\approx 3 \mu\text{m}$ 'a kadar büyüdüğü gözlenmiştir.



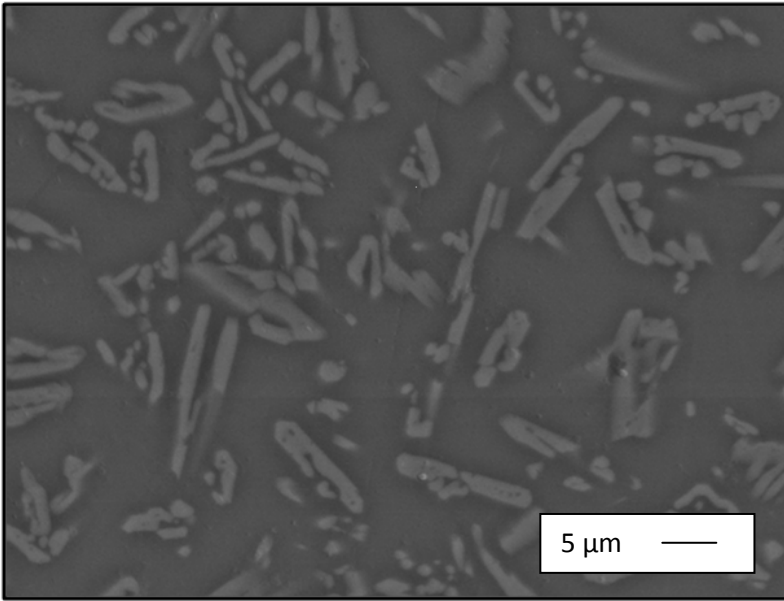
Şekil 2.90. R5.1 sıırına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)



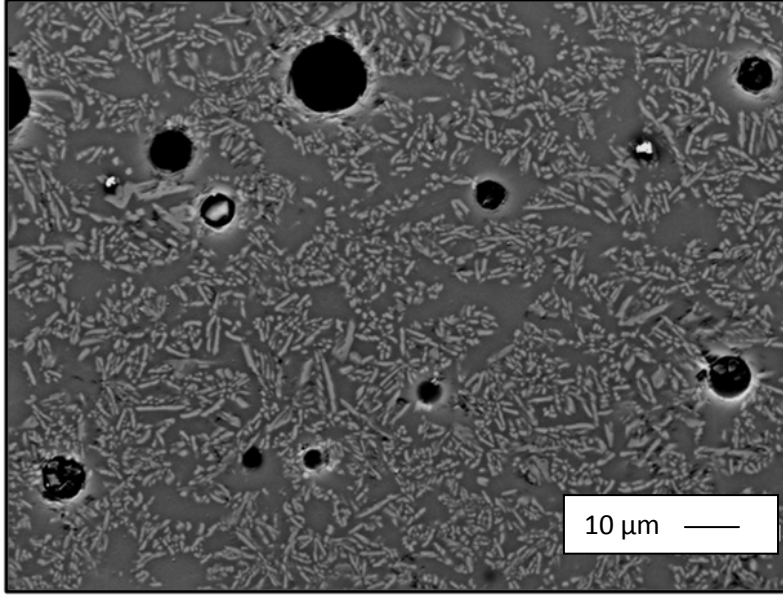
Şekil 2.91. R5.1 sıırına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)



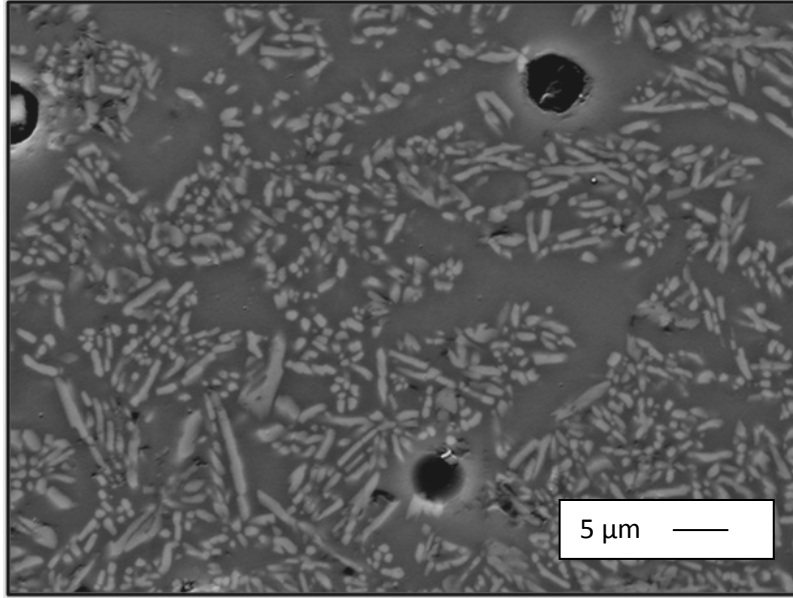
Şekil 2.92. R5.2 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)



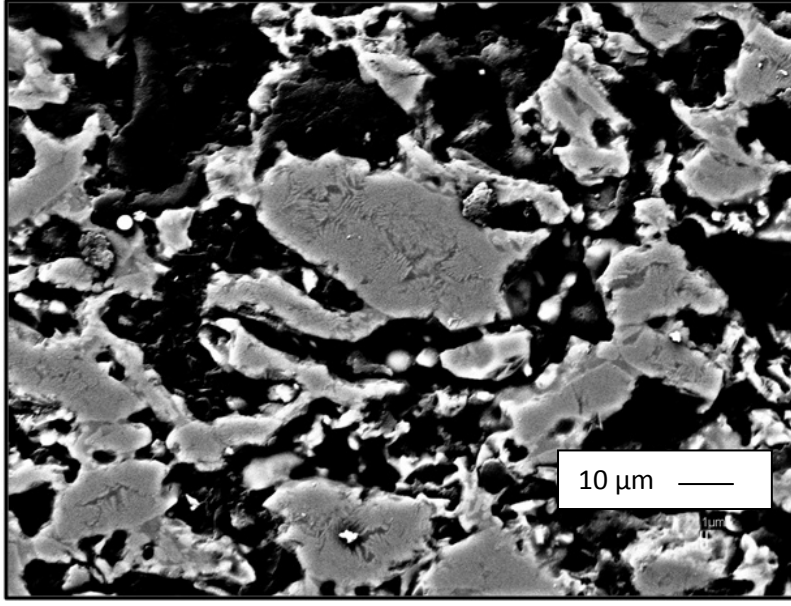
Şekil 2.93. R5.2 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)



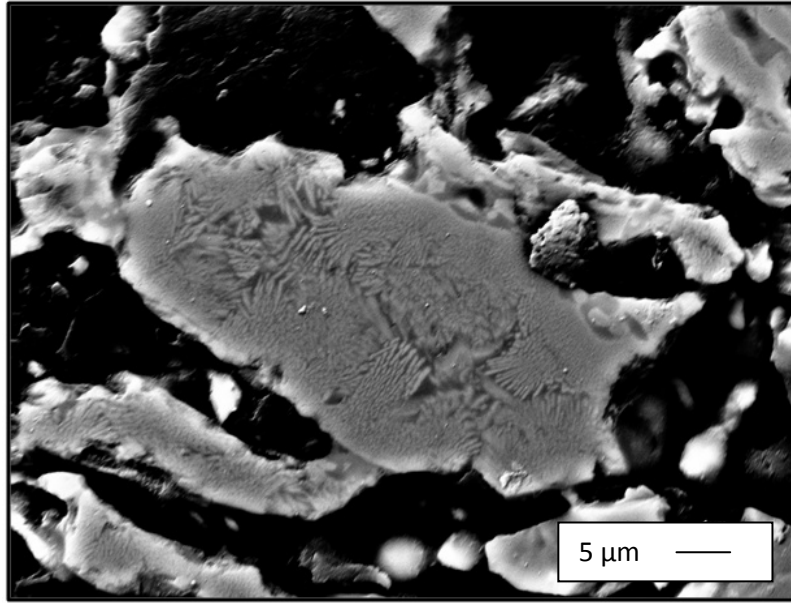
Şekil 2.94. R5.3 sırtına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)



Şekil 2.95. R5.3 sırtına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)

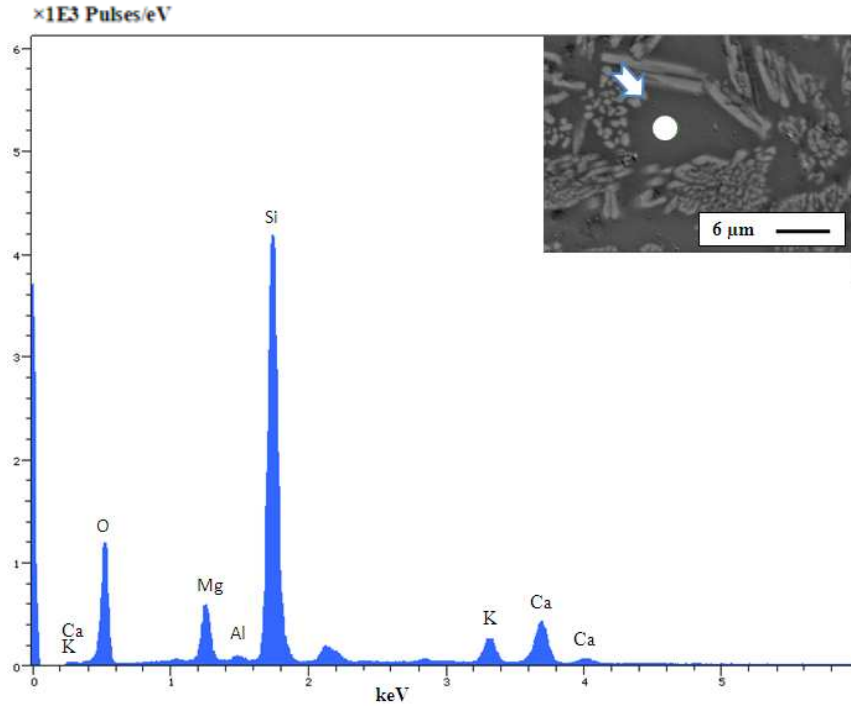


Şekil 2.96. R5.4 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)

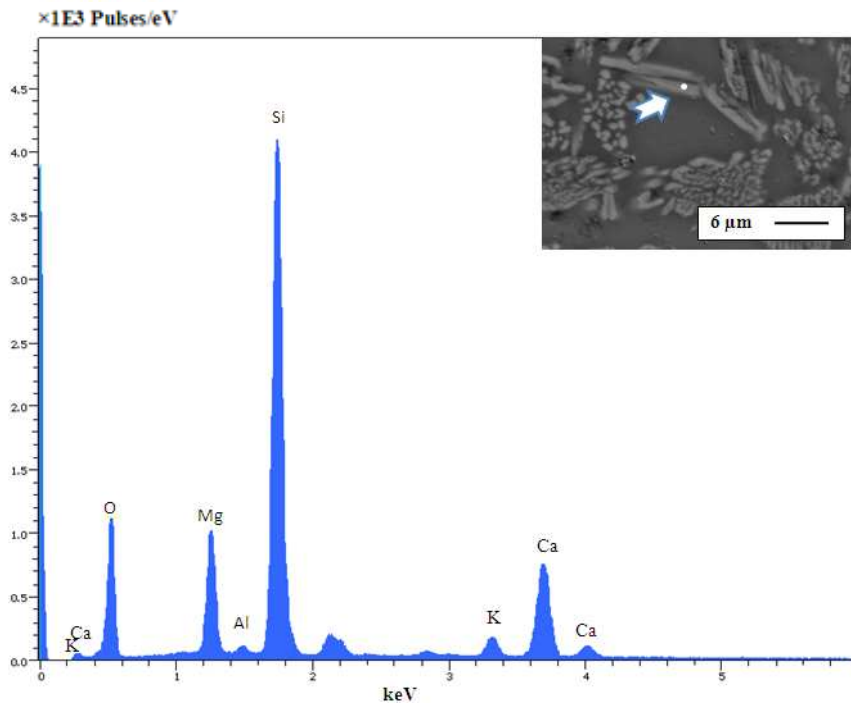


Şekil 2.97. R5.4 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)

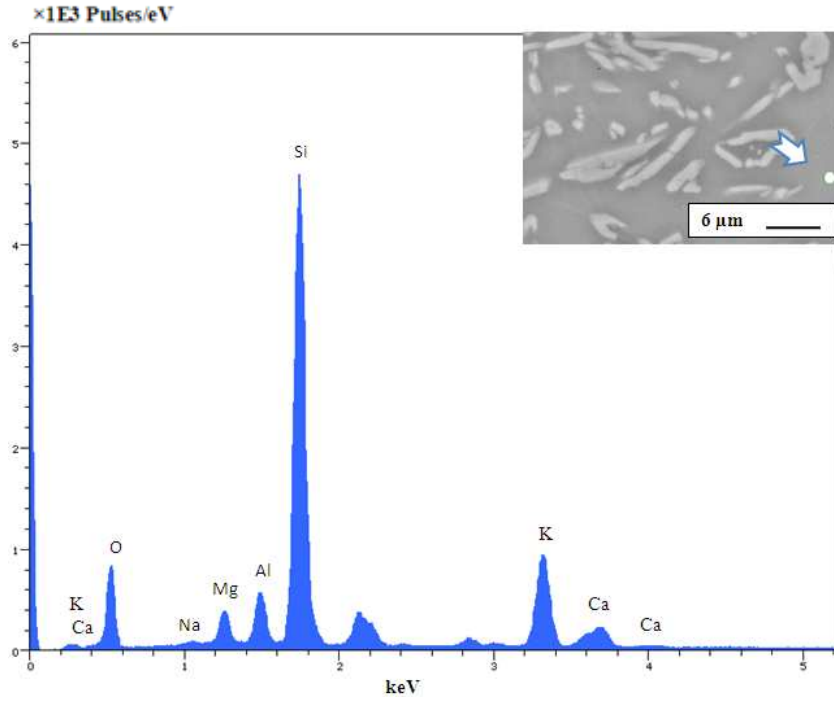
Şekil 2.98 ve 2.103’de sırların camsı ve kristalin fazına yapılmış elementel analiz sonuçları görülmektedir.



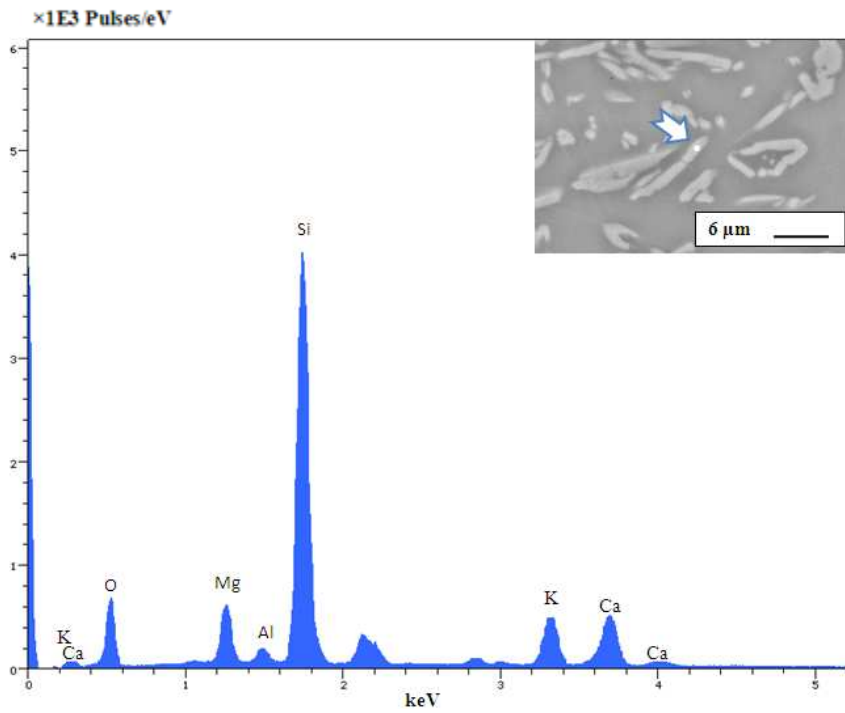
Şekil 2.98. R5.1 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu



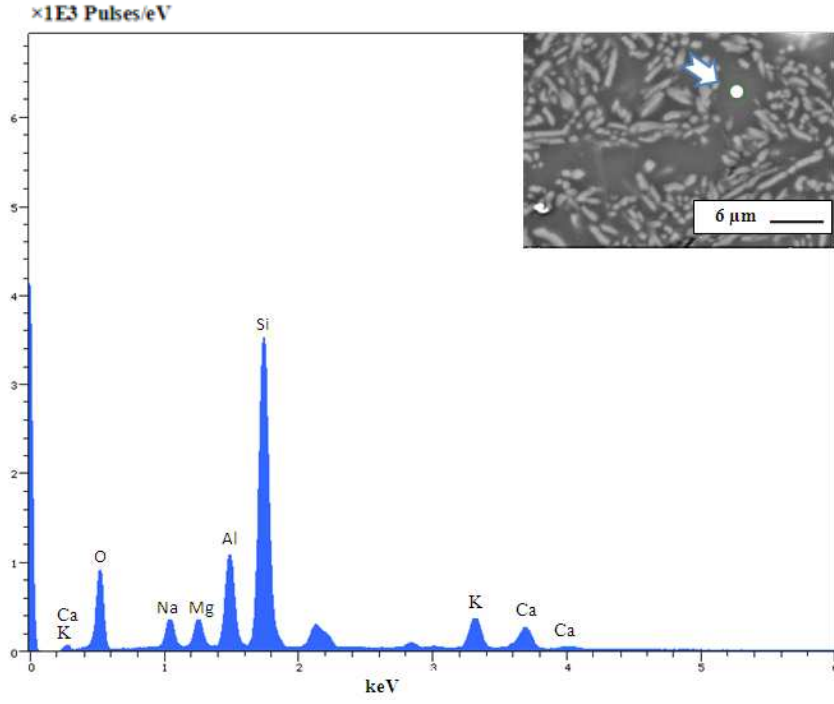
Şekil 2.99. R5.1 sıradaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu



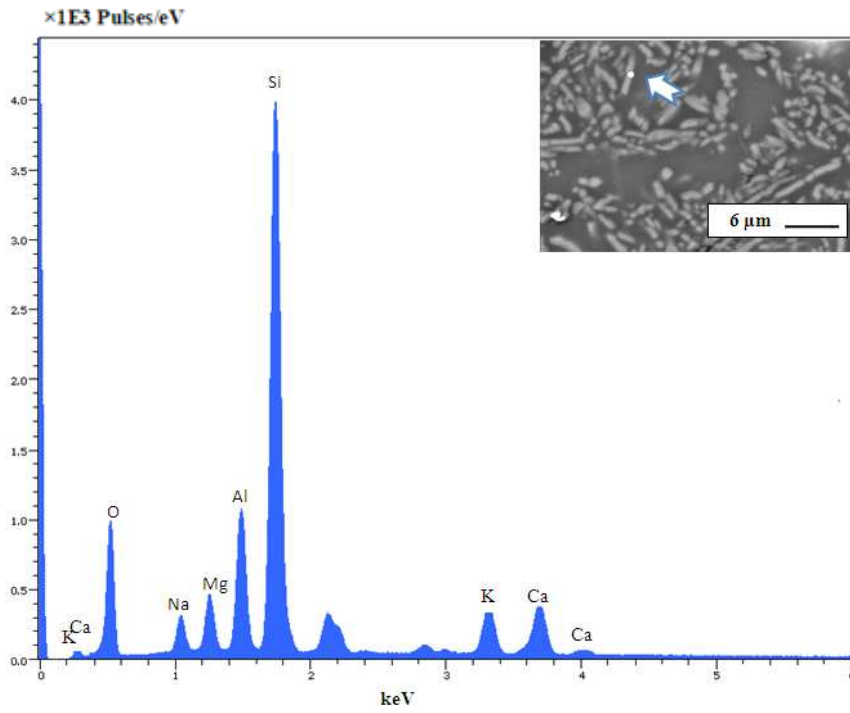
Şekil 2.100. R5.2 sırrındaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu



Şekil 2.101. R5.2 sırrındaki kristal faza yapılan EDX analiz sonucu



Şekil 2.102. R5.3 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu



Şekil 2.103. R5.3 sıradaki sıvı faza yapılan EDX analiz sonucu

Çizelge 2.47’de görüldüğü gibi R5.2 sırında yüksek oranda K_2O ; R5.3 sırında ise yüksek oranda Na_2O tespit edilmiştir.

Çizelge 2.47. R5 kodlu sırların EDX analiz sonuçları (Ağırlıkça%)

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO
R5.1 Sıvı Faz		9,52	0,5	72,71	4,87	12,40
R5.2 Sıvı Faz	0,22	4,38	7,29	67,46	15,64	5,01
R5.3 Sıvı Faz	5,55	4,81	17,27	59,75	6,36	6,26
R5.1 Kristal Faz		14,65	0,55	62,32	2,39	20,09
R5.2 Kristal Faz		9,22	1,89	65,57	9,20	14,12
R5.3 Kristal Faz	3,92	5,50	15,24	61,21	5,52	8,60

2.6.5.5. R5 grubundaki sırların renk ve parlaklık ölçümleri

Çizelge 2.48 ve 2.49’da sırasıyla R5 grubundaki sırların L^* , a, b renk değerleri ile 60° ve 80° ’ler de ölçülen parlaklık değerleri verilmiştir. Çizelge 2.48’de R5 grubunda geliştirilen sırlarda en yüksek L^* değerini R5.4 sırnın; en düşük L^* değerini ise K_2O kullanımının artırıldığı R5.2 sırnın gösterdiği görülmektedir (R4 sırlarına benzer şekilde). R1, R2, R3, R4 ve R5 grubundaki tüm sırların parlaklık değerleri karşılaştırıldığında en yüksek parlaklık değerlerine R5.1, R5.2 ve R5.3 sırları ile ulaşıldığı saptanmıştır. R5 sırları içerisinde en yüksek parlaklığı R5.3 sırı; en düşük parlaklığı ise yüksek poroziteye sahip R5.4 sırı sergilemiştir (Çizelge 2.49).

Çizelge 2.48. R5 sırlarının L*, a*, b* renk değerleri

Renk Sır Kodu	L*	a*	b*
R5.1	88,3	0,9	1,3
R5.2	83,8	2,2	4,3
R5.3	87,7	1,1	1,7
R5.4	96,3	-0,2	1,1

Çizelge 2.49. R5 sırlarının 60° ve 80°'deki parlaklık değerleri

Sır Kodu	60°	80°
R5.1	23,5	58,2
R5.2	27,5	83,5
R5.3	83,3	103,5
R5.4	2,4	1,6

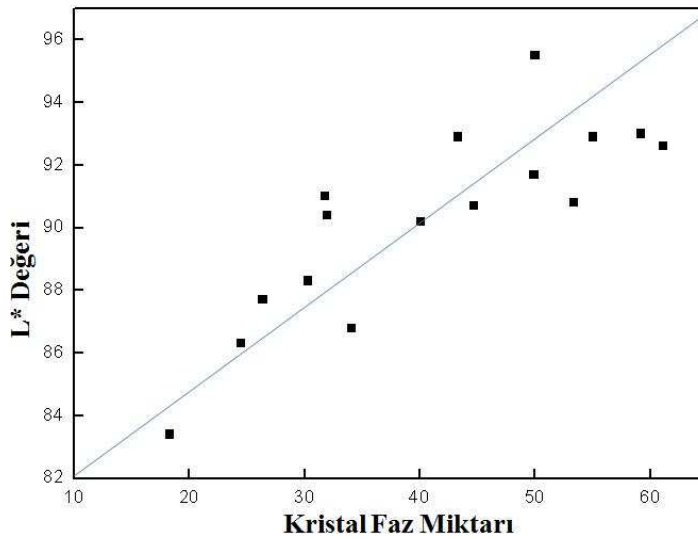
2.6.6. Sırların optik özelliklerine (opaklık ve parlaklık) etki eden faktörlerin incelenmesi

Sırların iki tane önemli optik özelliğe sahip olduğu söylenebilir. Bunlar; transparanlık & opaklık ve matlık & parlaklık derecesidir. Bu bölümde firit kompozisyonunun ve nihai mikroyapının sırların optik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Mikroyapının etkisini inceleyebilmek için görüntü analizi yönteminden faydalanılarak tüm R sırlarına ait % kristal, camsı faz ve porozite miktarı ölçülmüştür.

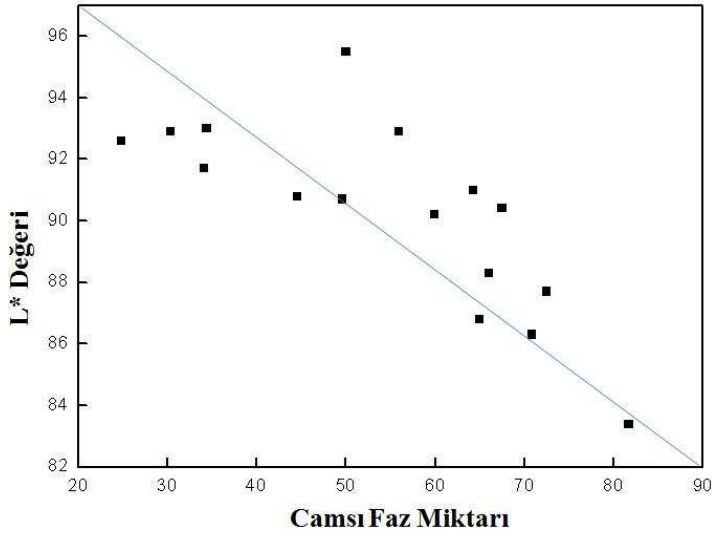
L* Değeri: Sırların optik karakteristikleri küçük partiküllerden veya sır içerisindeki düzensiz çekirdeklerden kaynaklanan ışığın yansımaları ve saçılmasına bağlıdır (Santos ve ark. 2004). Sır içerisindeki kristaller ara yüzey gibi davranarak saçılmaya neden olmaktadır (Eppler ve Eppler 1998). Sır içerisindeki

saçının artması ile de sır opaklığı artmaktadır. Bu nedenle opaklaştırıcı fazın konsantrasyonunun artması saçının artmasına dolayısıyla opaklığın artmasına sebep olacaktır.

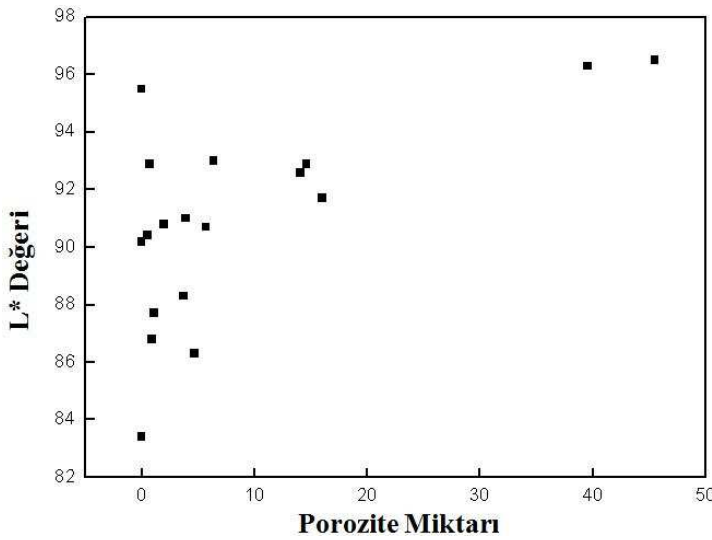
Şekil 2.104, 2.105 ve 2.106'da sırasıyla %kristal faz, camsı faz ve porozite miktarının L^* değeri üzerindeki etkisi görülmektedir. L^* değeri sır opaklığının bir işareti olarak düşünülebilir. Şekil 2.104 ve 2.105'teki grafiklerde görüldüğü gibi kristal faz miktarının artması; camsı faz miktarının azalması ile L^* değeri lineer olmayan bir artış göstermektedir. Bu sonuç sır içerisindeki kristal faz miktarının artması ile sır içerisindeki saçının artmasına bağlanabilir. Şekil 2.104'te görüldüğü gibi ≈ 40 'dan fazla kristal faz içeren R sırlarının L^* değerleri 90'ın üzerinde ölçülmüştür. Şekil 2.106'da ise %porozite miktarının L^* değeri üzerinde belirgin bir etkiye sahip olmadığı görülmektedir.



Şekil 2.104. Kristal faz miktarına bağlı olarak L^* değerinin değişimi



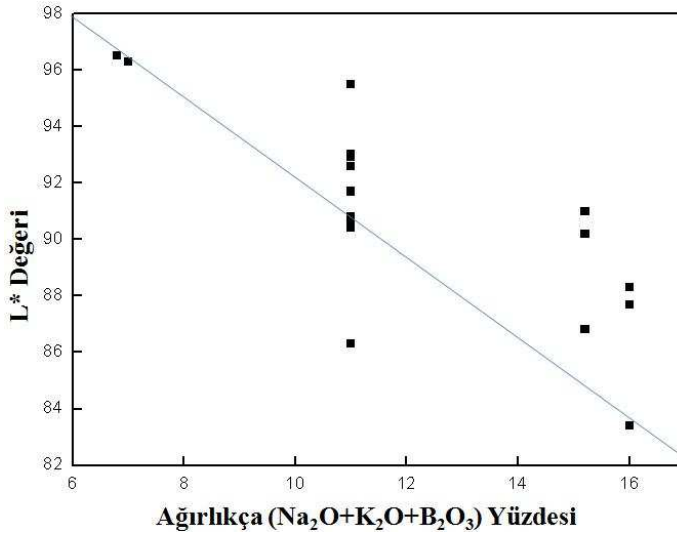
Şekil 2.105. Camsı faz miktarına bağlı olarak L* değerinin değişimi



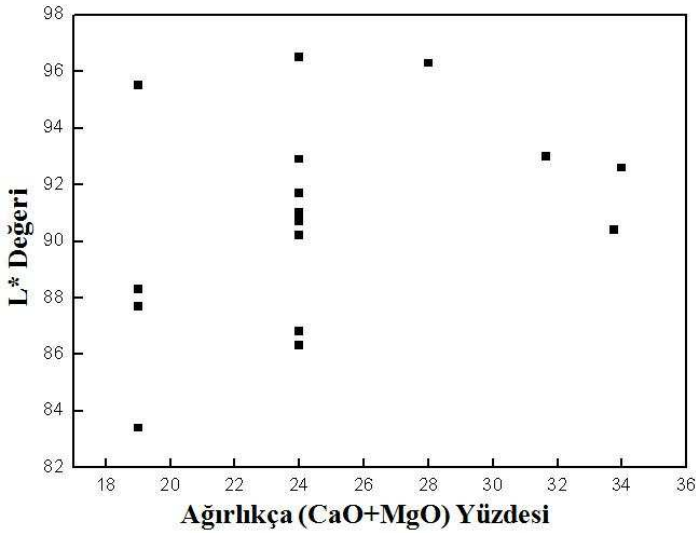
Şekil 2.106. Porozite miktarına bağlı olarak L* değerinin değişimi

Firit reçetelerinde yapılan kompozisyonel değişimlerin L* değeri üzerindeki etkisini araştırabilmek için tüm R sırlarında sırasıyla ağırlıkça $\%(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$, $(\text{CaO}+\text{MgO})$ ve SiO_2 miktarının sırların L* değeri üzerindeki etkisi incelenmiştir (Şekil 2.107, 108, 109). Şekil 2.108 ve 2.109’da görüldüğü gibi firit bileşimindeki $\%(\text{CaO}+\text{MgO})$ ve $\%\text{SiO}_2$ miktarı ile L* değeri arasında belirgin bir ilişki tespit edilmemiştir. Ancak 2.107’deki grafikte de görüldüğü gibi $\%(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$ miktarının artması ile L* değeri azalma

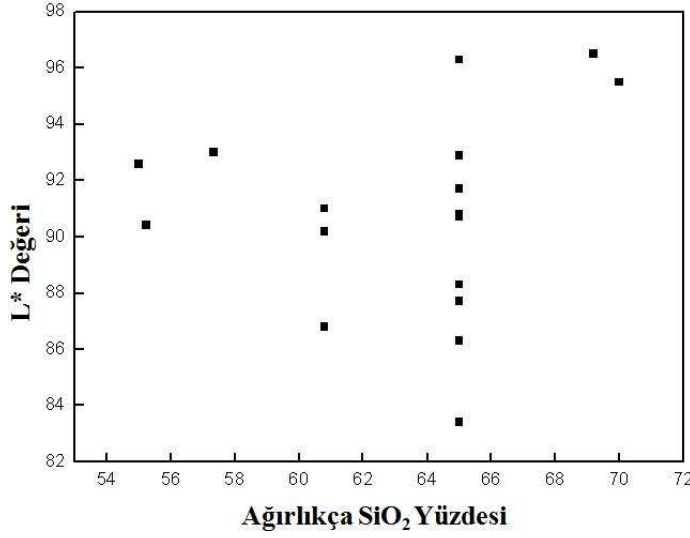
eğilimi göstermiştir. Bu sonuç düşük sıcaklık ergiticilerinin firit reçetesinde artırılması ile pişirim esnasında sıvı viskozitesinin düşmesine ve dolayısıyla nihai sıvı mikroyapısındaki camsı faz miktarını arttırması ile açıklanabilir. Şekil 2.105'te de görüldüğü gibi sıvı mikroyapısında camsı faz miktarının artması ile L^* değeri düşüş göstermektedir.



Şekil 2.107. Ağırlıkça (Na₂O+K₂O+B₂O₃) yüzdesine bağlı olarak L^* değerinin değişimi



Şekil 2.108. Ağırlıkça (CaO+MgO) yüzdesine bağlı olarak L^* değerinin değişimi

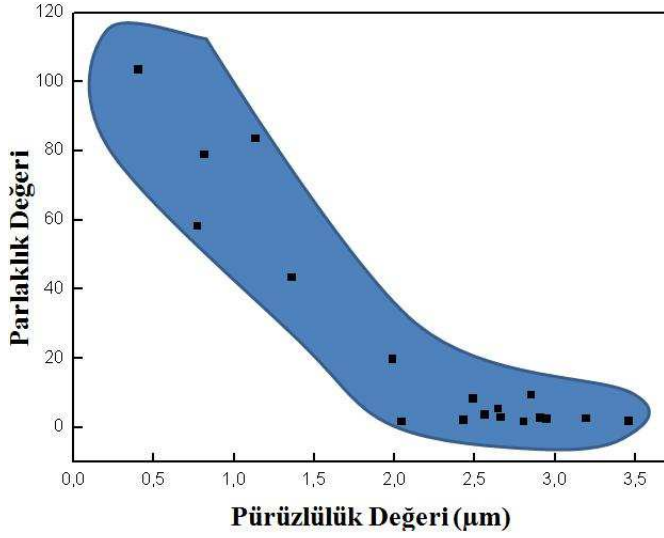


Şekil 2.109. Ağırlıkça SiO₂ yüzdesine bağlı olarak L* değerinin değişimi

Parlaklık Değeri: Sırlarda matlık ve parlaklık kavramları genellikle sır yüzeyinden düzgün yansıyan ışığın miktarı ile ilişkilendirilerek açıklanmakta; düzgün yansıyan ışığın miktarının artması ile (dağınık yansıyan ışığın miktarının azalması ile) sır parlaklığının artacağı belirtilmektedir. Düzgün yansımanın şiddetini dolayısıyla da sır parlaklığını etkileyen parametreler; yüzey düzgünlüğü, faz ayrışması veya kristaller nedeniyle sır içerisinde oluşan iç ara yüzeyler ve sıran kırınım indisi olarak sıralanabilir. Yüzey pürüzlülüğünün gelen ışığın farklı açılarda yansımaya yol açarak düzgün yansımayı azalttığı ve dolayısıyla da sır parlaklığının azalmasına neden olduğu bilinmektedir (Eppler ve Eppler 1998).

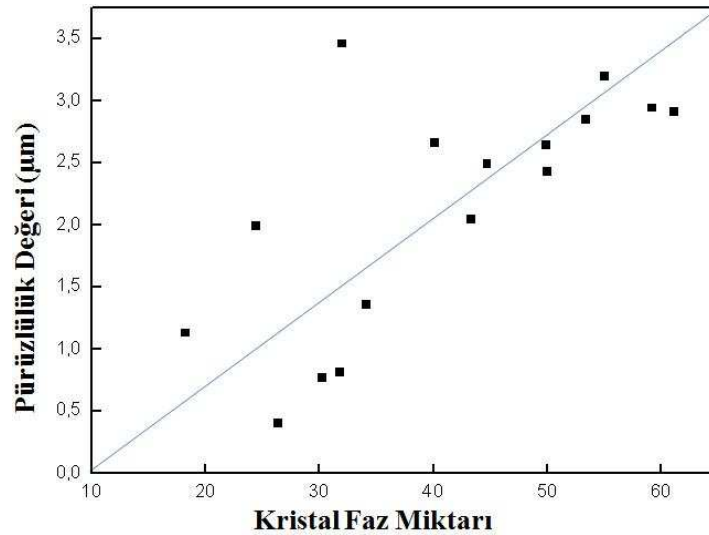
Sırlarda mat görünüme yol açan pürüzlülüğün; yüzeye yakın ve yüzeydeki kristallerin varlığından mı yoksa kristallerin varlığı yüzünden eriyik haldeki sır viskozitesinin artması sonucu yüzey gerginliğinin engellenmesinden mi kaynaklandığı henüz belirlenmemiştir. Fakat kristal içermeyen ancak yüksek viskoziteye sahip sırların yüzeyin yeterince düzgün olmaması nedeniyle mat görüldüğü bilinmektedir (Bou 2002).

Gerçekleştirilen çalışmalarda tüm R sırlarında pürüzlülüğün parlaklık üzerindeki etkisi incelenmiştir (Şekil 2.110). Beklendiği gibi artan pürüzlülük değeri ile parlaklık değeri azalma göstermiştir. Grafik incelendiğinde pürüzlülük değeri 1,5 µm'dan küçük olan sırlar ile parlaklık değeri 40'dan yüksek olan sırların elde edilebileceği görülmüştür.

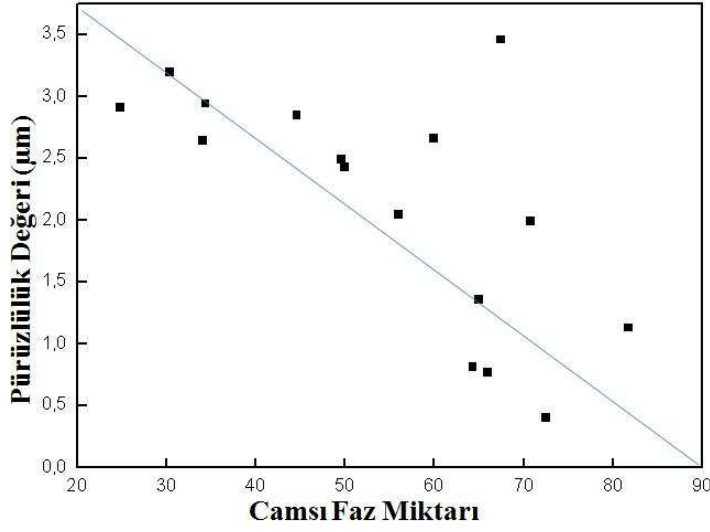


Şekil 2.110. Pürüzlülük değerine bağlı olarak parlaklık değerinin değişimi

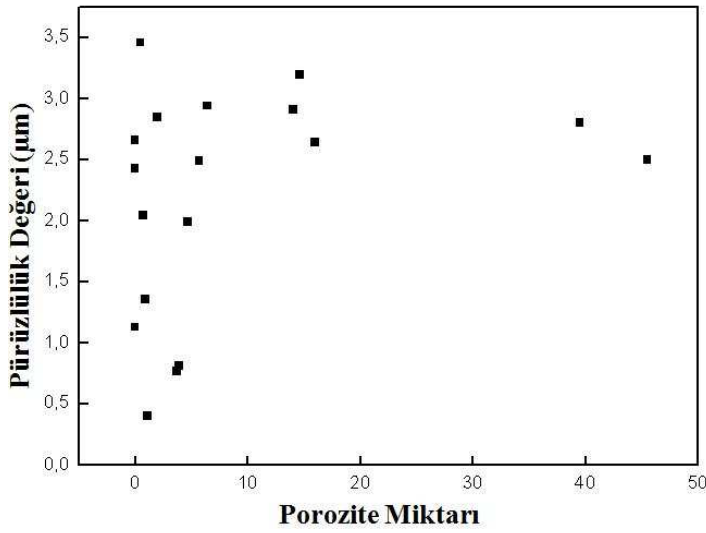
Mikroyapının pürüzlülük üzerindeki etkisini inceleyebilmek için %kristal faz, camsı faz ve poroziteye bağlı olarak pürüzlülük değeri değişim grafikleri çizilmiştir. Şekil 2.111 ve 2.112’de görüldüğü gibi nihai mikroyapıda %kristal faz miktarının artması (%camsı faz miktarının azalması ile) sırn yüzey pürüzlülüğünde artış gözlenmiştir. Şekil 2.113’te ise %porozite miktarı ile pürüzlülük arasında belirgin bir ilişkinin olmadığı görülmektedir.



Şekil 2.111. Kristal faz miktarına bağlı olarak pürüzlülük değerinin değişimi



Şekil 2.112. Camsı faz miktarına bağlı olarak pürüzlülük değerinin değişimi

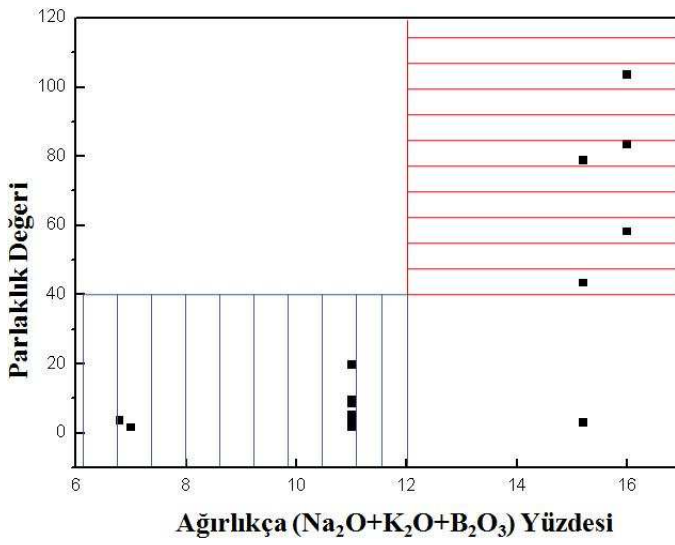


Şekil 2.113. Porozite miktarına bağlı olarak pürüzlülük değerinin değişimi

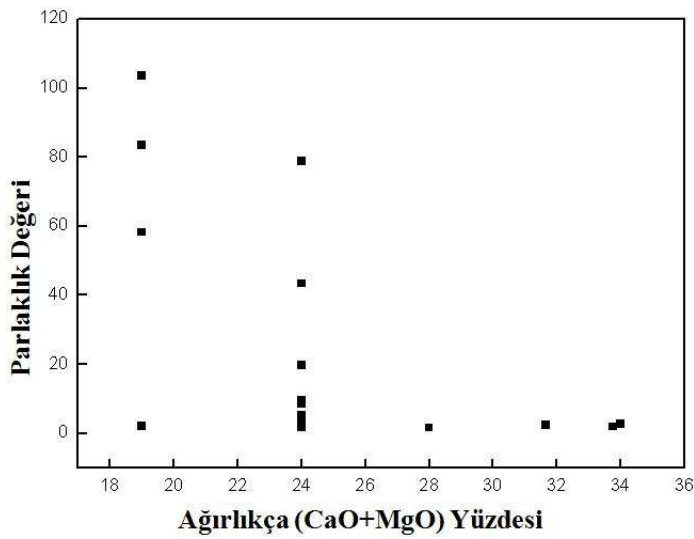
Elde edilen sonuçlar parlak diopsit esaslı sır için yüzey pürüzlülüğünün 1 µm'dan küçük tutulması gerektiğini ve pürüzlülüğün sır mikroyapısındaki kristal faz ve camsı faz miktarına belirgin bir şekilde bağlı olduğunu göstermiştir.

Firit reçetelerinde yapılan kompozisyonel değişimlerin parlaklık değeri üzerindeki etkisini araştırabilmek için tüm R sırlarında sırasıyla ağırlıkça $\%(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$, $(\text{CaO}+\text{MgO})$ ve SiO_2 miktarına bağlı olarak sırların parlaklık değerlerindeki değişim incelenmiştir. (Şekil 2.114, 115, 116). Şekil

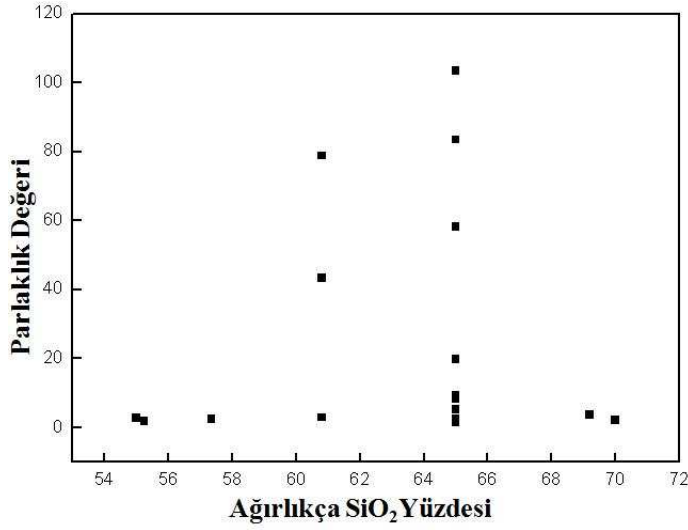
2.115 ve 2.116’da görüldüğü gibi firit bileşimindeki $\%(\text{CaO}+\text{MgO})$, $\%\text{SiO}_2$ miktarı ile parlaklık değeri arasında belirgin bir ilişki tespit edilmemiştir. Ancak 2.114’deki grafikte de görüldüğü gibi $\%(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$ miktarının artması ile parlaklık değeri artma eğilimi göstermiştir. Bu sonuç düşük sıcaklık ergiticilerinin firit reçetesinde arttırılması ile sır yapısındaki camsı faz miktarının artması ve dolayısıyla sır pürüzlülüğünün azalması ile açıklanabilir. Şekil 2.114 incelendiğinde genel olarak ağırlıkça $\%12$ ’den fazla $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$ içeren sırların parlaklık değerinin 40’dan yüksek olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2.114. Ağırlıkça $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$ yüzdesine bağlı olarak parlaklık değerinin değişimi

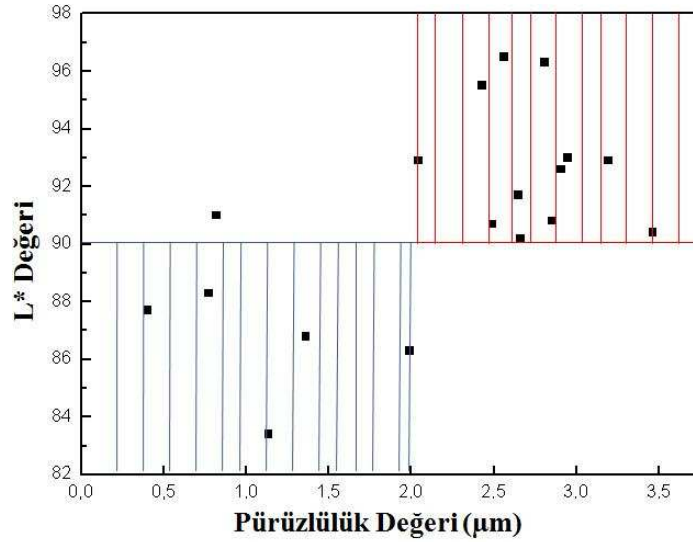


Şekil 2.115. Ağırlıkça $(\text{CaO}+\text{MgO})$ yüzdesine bağlı olarak parlaklık değerinin değişimi



Şekil 2.116. Ağırlıkça SiO₂ yüzdesine bağlı olarak parlaklık değerinin değişimi

Şekil 2.117’de pürüzlülüğe bağlı olarak L* değerindeki değişim görülmektedir. Şekil incelendiğinde pürüzlülük değeri 2 µm’dan büyük sınırlar ile L* değeri 90’dan yüksek sınırların elde edilebileceği tespit edilmiştir. L* değeri ve pürüzlülük arasındaki bu ilişki her iki parametrenin %kristal faz miktarının artması ile artış göstermesine bağlanabilir.

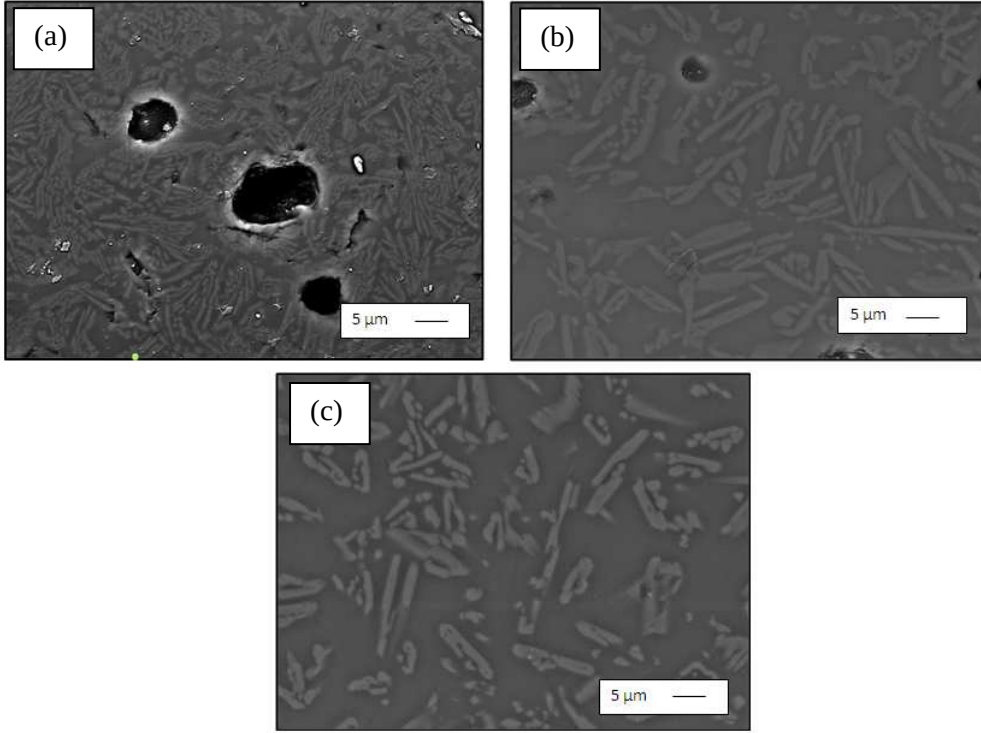


Şekil 2.117. Pürüzlülük değerine bağlı olarak L* değerinin değişimi

2.7. Diopsit Esaslı Firit Çalışmaları Genel Değerlendirme ve Öneriler

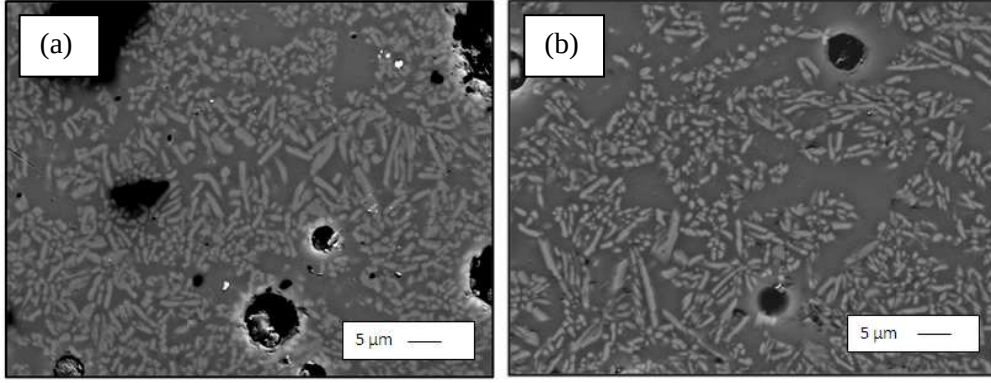
Tezin bu bölümünde $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ cam seramik sisteminde geliştirilen diopsit esaslı firitlerde gerçekleştirilen kompozisyonel değişikliklerin firitin ısı davranışı (sinterleme ve kristalizasyon prosesleri) üzerindeki etkisine dolayısıyla da son mikroyapı ve sır optik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Gerçekleştirilen reçete ve karakterizasyon çalışmaları sonucunda $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ cam seramik sisteminde;

- 1) Endüstriyel hızlı pişirim duvar karosu fırınında sinterlenen sırlarda yoğun bir diopsit kristalizasyonu elde edilmiştir.
- 2) R sırlarının çoğunda yüksek oranda kristalizasyon gerçekleştiği saptanmış ve camsı faz oluşturacak Na_2O , K_2O ve B_2O_3 'ün az miktarda (ağırlıkça $\approx\%10$) kullanılması nedeniyle çalışılan birçok R sırasında pişmemiş yüzey görünümünde mat sırlar elde edilmiştir.
- 3) K_2O kullanımının arttırıldığı R2.1, R4.2 ve R5.2 firitlerinde kristalizasyon sıcaklığının arttığı; K_2O kullanımının azaltıldığı R2.2 ve R2.4 firitlerinde ise kristalizasyon sıcaklığının düştüğü gözlenmiştir. Bu sonuç K_2O 'in kristalizasyon sıcaklığını arttırıcı yönde etki ettiğini göstermektedir. K_2O kullanımının arttırıldığı R2.1, R4.2 ve R5.2 sırları benzer mikroyapılar sergilemiştir (Şekil 118). R sırları içerisinde en yüksek boy/en oranına sahip ve uzunluğu en fazla olan diopsit kristalleri bu sırlarda elde edilmiştir. R4.2 ve R5.2 sırları ile saten görünümde sırlar elde edilmiştir.



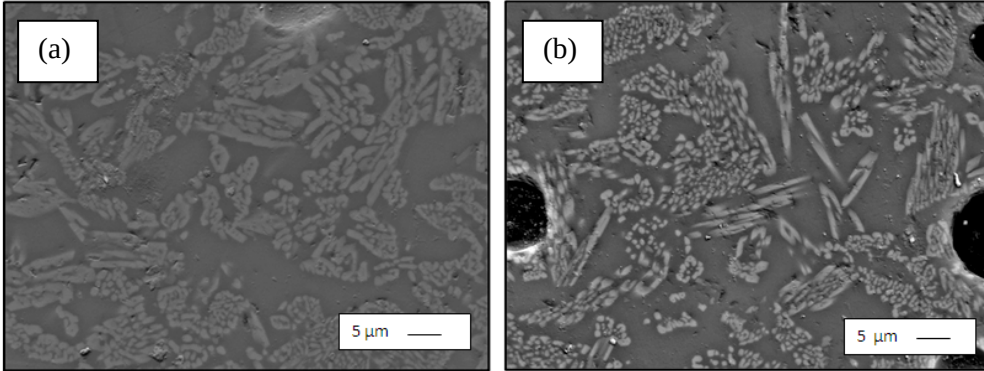
Şekil 2.118. R2.1 (a), R4.2 (b) ve R5.2 (c) sırlarına ait kesitten alınan geri yansıyan elektron görüntüleri (5000 büyütme)

4) Na_2O kullanımının artırıldığı R2.3, R2.4, R4.3 ve R5.3 firitlerinde kristalizasyon sıcaklığında düşüş tespit edilmiştir. Bu sonuç Na_2O 'ın kristalizasyon sıcaklığını azaltma etkisine sahip olduğunu göstermektedir. Na_2O kullanımının artırıldığı R4.3 ve R5.3 sırları benzer mikroyapılar sergilemiş (Şekil 2.119) ve bu sırlar ile parlak sır görünümü elde edilmiştir.



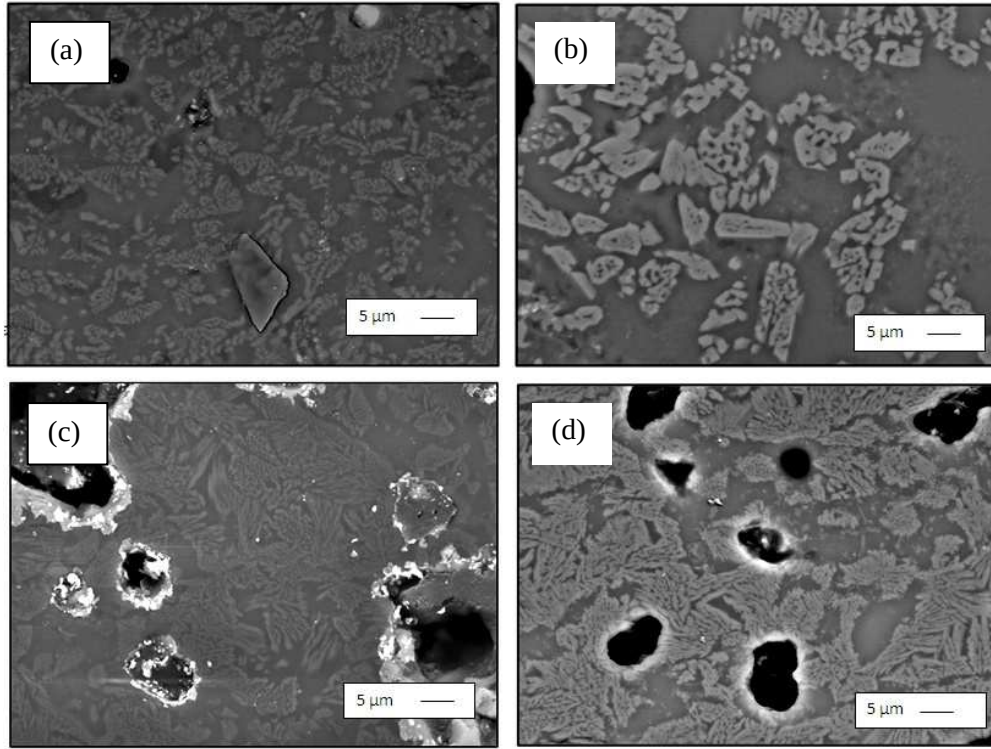
Şekil 2.119. R4.3 (a) ve R5.3 (b) sırlarına ait kesitten alınan geri yansıyan elektron görüntüleri (5000 büyütme)

5) B_2O_3 kullanımının artırıldığı R2.2 ve R4.1 firitlerinde B_2O_3 kristalizasyon sıcaklığını düşürücü yönde etki etse de R5.1 firitinde kristalizasyon sıcaklığını arttırmıştır. R4.1 ve R5.1 sırları benzer mikroyapılar sergilemiştir (Şekil 2.120).



Şekil 2.120. R4.1 (a) ve R5.1 (b) sırlarına ait kesitten alınan geri yansıyan elektron görüntüleri (5000 büyütme)

6) Standart RO firit reçetesinde diopsit kristalinin bileşenleri olan SiO_2 , CaO ve MgO kullanımının artırılmasıyla kristalizasyon kabiliyeti artmış ve kristalizasyon sıcaklığı düşmüştür (R3.1, R3.2 R3.3, R5.4 ve R4.4 firitleri). CaO kullanımının artırıldığı R1.1 ve R3.2 sırları ile MgO kullanımının artırıldığı R1.2 ile R3.1 sırları benzer mikroyapılar sergilemiştir (Şekil 121).



Şekil 2.121. R1.1 (a), R3.2 (b), R1.2 (c) ve R3.1 (d) sırlarına ait kesitten alınan geri yansıyan elektron görüntüleri (5000 büyütme)

7) Görüntü analizi yönteminden faydalanılarak elde edilen sonuçlar mikroyapıda kristal faz miktarının artması; camsı faz miktarının azalması ile L^* değerinin lineer olmayan bir artış gösterdiğini belirtmiştir. Mikroyapılarında ≈ 40 'dan fazla kristal faz içeren R sırlarının L^* değerleri 90'ın üzerinde ölçülmüştür.

8) Firit reçetelerindeki $\%(\text{CaO}+\text{MgO})$ ile $\%\text{SiO}_2$ miktarı ile L^* değeri arasında belirgin bir ilişki tespit edilmemiş ancak $\%(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$ miktarının artması ile L^* değerinde azalma gözlenmiştir. Bu sonuç düşük sıcaklık ergiticilerinin firit reçetesinde artırılması ile pişirim esnasında sır viskozitesinin düşmesiyle ve dolayısıyla nihai sır mikroyapısındaki camsı faz miktarının artması ile açıklanabilir.

9) Çalışmalar sır pürüzlülüğün parlaklığa etki eden önemli bir parametre olduğunu göstermiştir. Yüzey pürüzlülüğünün $1,5 \mu\text{m}$ 'dan az olduğu diopsit esaslı sırlarda parlaklık değerinin ≈ 40 'dan yüksek geldiği belirlenmiştir.

10) Yüzey pürüzlülüğünün sır mikroyapısındaki kristal faz ve camsı faz miktarına belirgin bir şekilde bağlı olduğu görülmüştür. Nihai mikroyapıda %kristal faz miktarının artması (%camsı faz miktarının azalması) ile sıranın yüzey pürüzlülüğünde artış gözlenmiştir. Firit bileşimindeki $\%(\text{CaO}+\text{MgO})$ ile $\%\text{SiO}_2$ miktarı ile parlaklık değeri arasında belirgin bir ilişki tespit edilmemiş ancak $\%(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$ miktarının artması ile parlaklık değeri artma eğilimi göstermiştir. Bu sonuç düşük sıcaklık ergiticilerinin firit reçetesinde arttırılması ile sır yapısındaki camsı faz miktarının artması ve dolayısıyla da sır pürüzlülüğünün azalması ile açıklanabilir. Genel olarak ağırlıkça %12'den fazla $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$ içeren sırların parlaklık değerinin 40'dan küçük olduğu tespit edilmiştir.

11) Yapılan çalışmalar $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ cam seramik sisteminde başlangıç firit reçetesinde gerçekleştirilecek kompozisyonel değişimler ile mikroyapıyı (kristal miktar, boyut ve şekil; camsı faz miktarı) ve dolayısıyla da son optik özellikleri (yüzey görünümü, L, parlaklık) kontrol etmenin mümkün olduğunu göstermektedir.

3. ANGOP ÇALIŞMALARINDA KULLANILMAK ÜZERE $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ CAM SERAMİK SİSTEMİNDE ENDÜSTRİYEL ÜRETİM KOŞULLARINA UYGUN DİOPSİT ESASLI FIRİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

3.1. Angop Çalışmalarında Kullanılmak Üzere Diopsit Esaslı Firitlerin Geliştirilmesi Giriş

Angop, seramik karolarda sırlama öncesi sır ile bünye arasına uygulanan; uygulandığı bünyenin rengini örten; sırlama ve dekorasyon işlemleri öncesinde yüzeye kontrast kazandıran bir çeşit astardır (Vari 2000; Fraser 1998; Sacmi 2002). Seramik angopların, angop uygulamasından sonraki sır uygulamalarında etkin bir gelişme sağlaması için yüksek beyazlık ve opaklık sergilemeleri gerekmektedir (Moreno ve ark. 1998). Angoplara istenilen opaklığı sağlayan; angop reçetelerinde önemli oranda hem serbest hem de opak firit içerisinde kullanılan zirkondur. Ne yazık ki günümüzde angop maliyetini arttıran ana unsurun zirkon olması zirkonlu opak firit ve angoplara alternatiflerin geliştirilmesini zorunlu kılmıştır (Kara ve ark. 2000; Moreno ve ark. 1998). Bu doktora tezinde zirkonlu opak firitlere alternatif olarak geliştirilen diopsit esaslı opak firitler ile düşük maliyetli, yüksek kalitede angop kompozisyonları geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Bu hedef doğrultusunda doktora tezinin ikinci bölümünde $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ cam seramik sisteminde geliştirilen diopsit esaslı firitlerde kompozisyon, ısıl davranış, optik özellik ve mikroyapı ilişkisi incelenmiştir. Tezin bu bölümünde ise duvar karosu angobunda kullanılmak üzere zirkonlu parlak opak firit alternatif olarak endüstriyel kullanıma uygun yüksek beyazlıkta mat, saten ve parlak diopsit esaslı firitler geliştirilmiş ve bu firitlerin angop reçetesinde kullanılmasıyla angop yapısında en yüksek diopsit kristalizasyonu sergileyen firit seçimi gerçekleştirilmiştir.

3.2. Angop ve Angopta Aranan Temel Özellikler Literatür Bilgisi

Bu bölümdeki uzmanlık konuları angop, angop yapısı ve angopta aranan temel özellikler olarak sıralanabilir. Bu nedenle bu bölümde bu konulara dair genel bilgi verilecektir.

3.2.1. Angop tanımı ve görevleri

Angop, seramik karolarda sırlama öncesi sır ile bünye arasına uygulanan, uygulandığı bünyenin rengini örten, sırlama ve dekorasyon işlemleri öncesinde yüzeye kontrast kazandıran bir çeşit astardır (Vari 2000; Fraser 1998; Sacmi 2002). Angop; camlaşmaz veya az bir miktar camlaşır. Genellikle beyaz renktedir ve sırlı ürünlerin hemen hemen hepsinde kullanılır (Vari 2000).

Angobun asıl görevi karo bünyesini örtmek ve sonraki aşama olan sır uygulaması için taban oluşturmaktır. Angop gövdenin rengini izole ederek sonraki aşamalarda uygulanan sır bazlarının gövde rengiyle karışmadan uygulanmasını sağlar. Bunun dışında angop geniş bir aralıkta farklı görevlere de sahiptir. Bunlar;

1. Sır gibi ergiyerek sinterlenmeyen ve bu nedenle çok sayıda küçük poroziteye sahip poroz yapıdaki angop; sır dış yüzeyine ulaşabilen büyük boyuttaki hava kabarcıklarının oluşmasını önler. Angoplar bünyeden pişirim esnasında çıkan gazlar nedeniyle sırda oluşabilecek hava kabarcıklarını azaltır ve çukur veya krater oluşmasına neden olan büyük gaz kabarcıklarını elimine ederler.
2. Angop; karo bünyesi ile sırn doğrudan temasını önler ve bu durum sırn bünyeden veya bünyenin dönüşümü esnasında ortaya çıkan maddeler tarafından kirletilmesini engeller.
3. Angoplar sonraki uygulamalar için su emme derecesini homojenleştirerek sabit olmayan emilim nedeniyle yüzeyde oluşabilecek çukurları azaltır.
4. Angoplar genleşme katsayısını modifiye eder (Vari 2000; Sacmi 2002).

Günümüzde sırlara oranla angopların uygun formülasyonu hakkında daha çok bilgi gerekmektedir. Angop kompozisyonları zirkonyum (örtücülük özelliği için), iyi kalitede feldispatlar, kuvarslar ve killeri; kaolenler gibi plastik hammaddeler (reoloji için) içerir. Angopta kullanılan firinlerin ortalama yüzdeleri

%40 ile %80 arasında değişkenlik gösterir (Sacmi 2002). Camsı matris pişirim sonrası angobun bünyeye bağlanmasını sağlamaktadır. Angopta kullanılan firitin çeşit ve miktarı pişirim sıcaklığına bağlıdır (Vari 2000).

3.2.2. Angopta aranan özellikler

3.2.2.1. Opaklık

Opak malzemeler tüm ışık ışınlarını soğurur ve/veya yansıtır (Callister 1991). Opak sırlarda saçınım sır içerisindeki partiküllerin çevresindeki camsı faza göre farklı kırınım indisine sahip olmalarından kaynaklanır. Pişmiş sıran opaklığı; camsı faz içerisindeki opaklaştırıcı fazın konsantrasyonuna, opaklaştırıcının partikül boyutuna, opaklaştırıcı faz ile camsı faz arasındaki kırınım indisi farkına ve sır kalınlığına bağlıdır (Taylor ve Bull 1986). Opak sırlarda ışığın yolu sır içerisindeki partiküller tarafından ne kadar çok kesilir ise o kadar yüksek opaklıkta sırlar elde edilir. O halde, kristallerin partikül boyutu ne kadar küçük ve ince ise daha yüksek yüzey alanı ve dolayısıyla daha yüksek yansıma olacaktır. Optimum bir opaklaşma için partikül boyutu yaklaşık 0,4 μm olmalıdır (Eppler ve Eppler 1998).

Opak sırlarda opaklığı etkileyen bir diğer parametrede kırınım indisidir. Kırınım indisi; bir ortamdan geçen ışığın bağıl hızını ifade eder. Ortamın kırınım indisi, n değeri, ışığın vakumdaki hızının (c) ışığın ortamdaki hızına (v) oranı ile bulunur.

Seramik angopların; angop uygulamasından sonraki sır uygulamalarında etkin bir gelişme sağlaması için yüksek beyazlık ve opaklık sergilemeleri gerekmektedir. Angoplara istenilen opaklığı kazandıran seramik firit ve sırlarda opaklaştırıcı olarak yaygın bir biçimde kullanılan zirkondur (Moreno ve ark. 1998). Ne yazık ki günümüzde angop reçetelerinde önemli oranda hem serbest hem de opak frit içerisinde kullanılan zirkon angop maliyetini arttıran ana unsur haline gelmiş; zirkon fiyatındaki artış alternatif malzemelerin araştırılmasına neden olmuştur (Kara ve ark. 2000; Moreno ve ark. 1998).

3.2.2.2. Su geçirmezlik

Seramik angopların en önemli özelliklerinden birisi de alttaki bünyeye su geçirmezlik özelliğini kazandırmasıdır (Hocaoğlu 2004). Angobun sıvı geçirimsizliği sahip olduğu porozitenin sonucudur (Kara ve ark. 2000). Su geçirmezlik özelliğini göstermeyen karolarda su lekeleri oluşmaktadır. Su lekesi hatası daha çok transparan ve parlak ürünlerde görülmektedir.

Su lekesi terimi poroz karo bünyesi su absorbladığında sırlı seramik karo yüzeyinin kararmasını tanımlamak için kullanılır. Bu fenomena döşenmiş karolarda ortaya çıktığında karonun rengindeki değişim karonun estetik karakteristiklerini kötü yönde etkileyecektir. Su seramik karolar ile farklı nedenlerden ötürü etkileşime girer.

- o Monte etmede kullanılan harç
- o Karoların döşenmeden önce kasıtlı olarak ıslatılması
- o Dış ortamda bulunan suyun karoların birleşim yerlerinden girmesi
- o Yapıda bulunan boruların su sızdırması
- o Yetersiz su korumalı duvarlardan gelen nem
- o Sabitlemeden önce karonun maruz kaldığı nemli ortamlar

Etkili bir şekilde su lekesi problemini ortadan kaldırmak veya en azından bu problemi kontrol edebilmek için su lekesi oluşumunun nedenini anlamak gereklidir. Su lekesi poroz bünye ıslandığında sırlı yüzeyin görünüşünde fark edilebilir bir değişiklik meydana getirmektedir. Dolayısıyla su lekesi angop-sır kombinasyonu bünyenin rengindeki değişikliği gizlemeye yetecek opaklığa sahip olmadığında gözlenmektedir. Bu nedenle sır transparan ve bünyede poroz isteniyor ise bu problemi çözmek için tek olası yöntem angop opaklığını kontrol etmektir.

Angop opaklığının temelde aşağıda belirtilen üç parametreye bağlı olduğu düşünülebilir. İlk iki belirtilen parametre kendiliğinden anlaşılabilir fakat porozite etkisinin anlaşılabilmesi için bu parametre daha detaylı bir şekilde analiz edilmelidir.

1. Angop tabakasının kalınlığı
2. Katı fazın transparanlığı

3. Açık porların varlığı

Sorunu çözmede en önemli anahtar özellik porlar su veya hava ile tamamen dolu olduğunda meydana gelen olaylar arasındaki farkı bulmaktır. Şekil 3.1’de ıslandıktan sonra poroz yapılı angoplarda meydana gelen opaklık kaybının gösterimi verilmiştir. İki transparan ortam arasındaki yüzeye gelen ışığın bir kısmı gelen ışığın açısına ve refraktif indisler arasındaki farka bağlı olarak iç yansımaya uğrayabilir. İç yansıma oluşumunun gözlemlenebildiği koşullar (3.1) ile verilir;

$$\text{Sen } \theta_c = n_2/n_1 \quad (3.1)$$

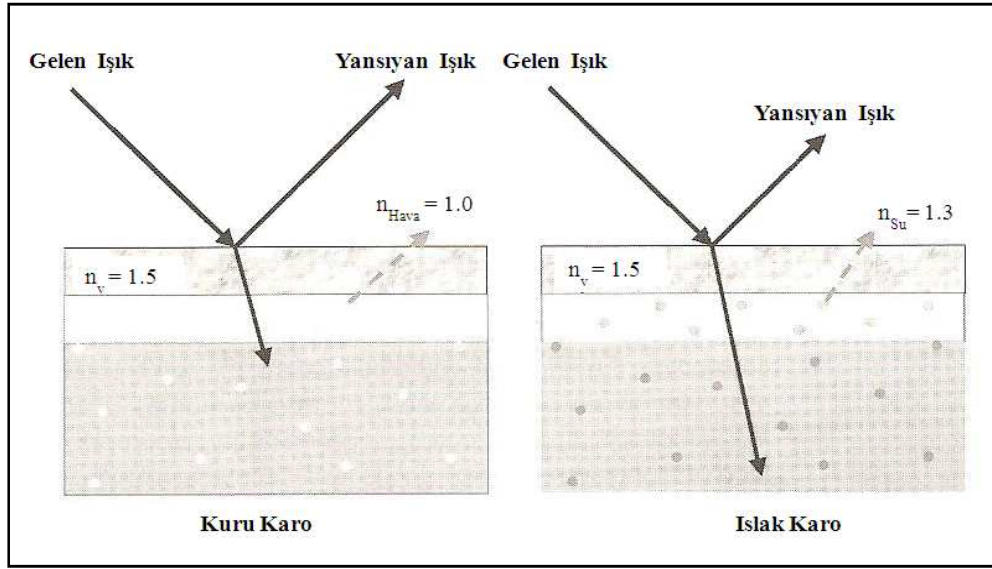
Denklem (4.1)’de θ_c , yansımadaki kritik açıyı; n_1 ve n_2 ise sırasıyla ışığın geldiği ve geçeceği ortamların refraktif indislerini göstermektedir. Kritik açı değerlerinden daha yüksek değerlere sahip ışık ışınları yansıyacaktır ve porların içine işlemeyecektir (Boschi ve ark. 2002).

Yansıma olayının bir sonucu olarak gelen ışığın bir kısmı porun içine işleyemez. Örneğin; $n_{\text{sır}} = 1,5$, $n_{\text{hava}} = 1,0$, $n_{\text{su}} = 1,3$ olduğunda hava ve su ile dolu olan porlara gelen ışığın kritik açıları sırasıyla $41,8^\circ$ ve $50,3^\circ$ çıkmıştır. Bu nedenle angoptaki porlar hava yerine su ile dolu olduğunda porlar içerisine işleyen ışığın miktarı daha fazla olacaktır. Diğer bir deyişle porlar hava yerine su ile dolu olduğunda, porlar daha transparan hale geçecektir.

Bu probleme yaklaşımın diğer bir yoluda farklı refraktif indislere sahip iki malzeme arasındaki arayüzeye gelen ışığın (I_E) yansıyacak (I_R) olan fraksiyonunu (3.2)’nin yardımıyla hesaplamaktır (Boschi ve ark. 2002).

$$I_R = I_E (n_o - n_v)^2 / (n_o + n_v)^2 \quad (3.2)$$

Denklem (3.2)’de yukarıda verilen değerler ($n_{\text{sır}} = 1,5$, $n_{\text{hava}} = 1,0$, $n_{\text{su}} = 1,3$) tekrar kullanıldığında; hava/cam arayüzeyinden yansıyan ışığın şiddeti 0.04, su/cam arayüzeyinden yansıyan ışığın şiddeti 0.0051 olacaktır.



Şekil 3.1. Islandıktan sonra poroz yapılı angoplarda meydana gelen opaklık kaybının gösterimi (Boschi ve ark. 2002)

Temelde su lekesini çözmede kullanılabilecek üç alternatif bulunmaktadır. Bu alternatifler ayrı ayrı veya beraberce kullanılabilir.

1. Angop kalınlığını arttırmak: Angop kalınlığı uygulama koşullarının iyileştirilmesi ile kontrol edilebilir. Ekonomik olarak uygun olduğundan ve diğer karakteristikleri etkilemediğinden bu yöntem kolaylıkla uygulanabilir.

2. Katı fazın opaklığını arttırmak: Angobun katı (poroz olmayan) fazı genelde camsı bir matris (amorf) ve kristalin fazlar içerir. Bu malzeme grubunun opaklığı camsı matris ve kristaller arası refraktif indis farkına bağlıdır. Denklem (3.2)'de görüldüğü gibi refraktif indisi farkı ne kadar yüksek olur ise malzemenin opaklığı o kadar yüksek olacaktır. Kristaller angop formülasyonuna ilave edilebilir veya pişirim esnasında geliştirilebilir. Şu ana kadar zirkonyum silikat yüksek refraktif indisi (1.94) ve pişirim esnasında kristallerin camsı matris içinde çözünmemesi için gerekli olan yüksek refraktifliği direnci nedeni ile en çok kullanılan opaklaştırıcıdır.

3. Açık porları ortadan kaldırmak: Angobun ergiyebilirliğini arttırmak açık porları ortadan kaldıracaktır. Angop formülasyonunda kullanılan ergiticiler birincil ve ikincil ergiticiler olarak gruplandırılmaktadır. Birincil ergiticiler içerisinde 800°C'den daha düşük sıcaklıklarda ergiyen beyaz fritler en kayda

değer olanlarıdır ve bunlar en refrakter bileşenlerin ergime prosesini başlatırlar. Düşük ergime noktasına sahip veya ötektik kombinasyonlara sahip hammaddeler ikincil ergitici olarak kullanılırlar. Feldispatlar, talk, alkali ve/veya toprak alkali elementler içeren hammaddeler bu grubun içerisinde yer alırlar.

Su lekesi problemini çözmede angopla doğrudan alakalı olmayan diğer alternatifler ise bünyenin porozluğunu azaltmak ve/veya sır opaklığını arttırmaktır (Boschi ve ark. 2002).

3.2.2.3. Bünye ve sır ile ısı genleşme katsayısı uyumu

Seramiklerde önemli problemlerden biriside; sır, angop ve seramik malzeme arasındaki genleşme farkından dolayı ortaya çıkan problemlerdir. Genleşme katsayılarının farklı oluşu nedeniyle, sırlanmış seramik malzemede sırların çatladığı ve böylece seramik malzemenin su geçirmezlik özelliğini kaybettiği ve çirkin bir görünüş aldığı çok rastlanan hatalardandır (Hocaoğlu 2004).

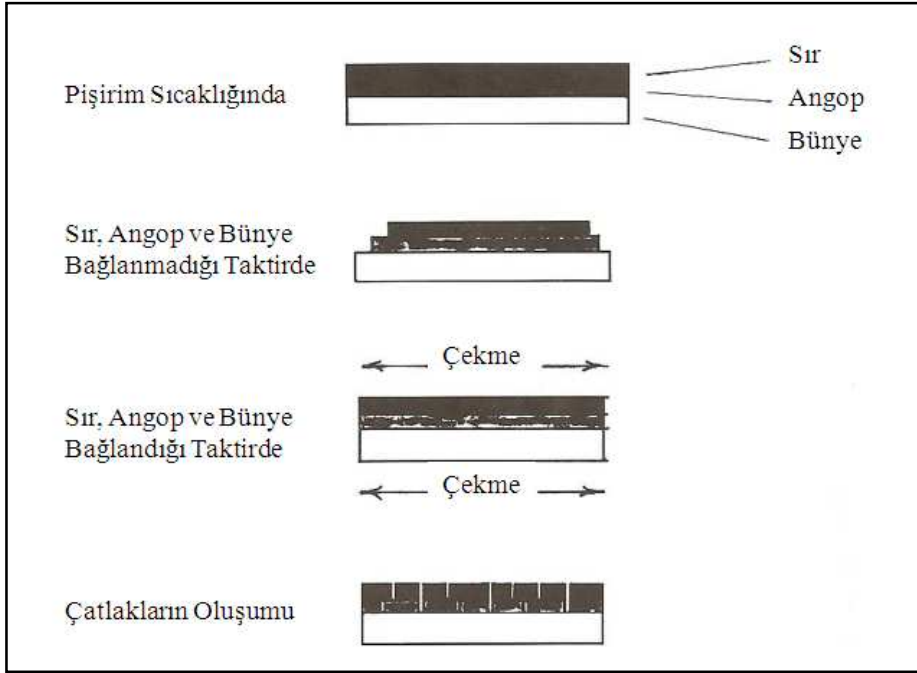
Angop ve sırn uygulandığı bünyelerde düşünülmesi gereken iki arayüz bulunmaktadır; bunlar bünye-angop arayüzeyi ve angop-sır arayüzeyidir. Bunun yanı sıra birçok angop pişirim esnasında tamamen cam haline gelmez ve bu angoplar iki arayüzeydeki arayüz stres limitlerinden daha düşük iç strese sahip olabilirler. Eğer her üç elemanda (sır, angop ve bünye) aynı ısı genleşme katsayılarına sahipse sistemde hiç gerilim olmayacaktır ancak çoğu durumda bünyenin, angobun ve sırn ısı genleşme davranışları farklı olmaktadır (Eppler ve Eppler 1998).

Eğer bünye, angop ve sır farklı ısı genleşme katsayılarına sahipse düşünülmesi gereken dört farklı durum söz konusudur.

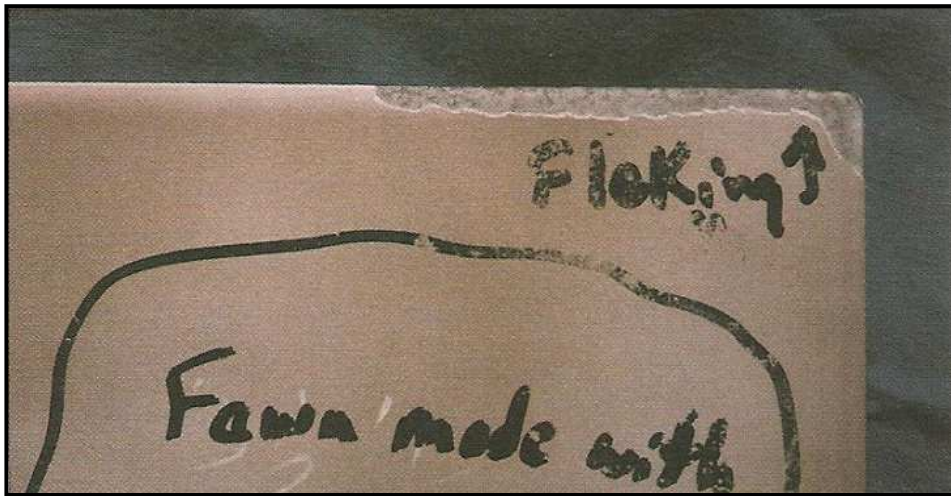
1. Sır genleşmesinin angoptan ve angop genleşmesinin bünyeden büyük olduğu durum ($\alpha_{\text{sır}} > \alpha_{\text{angop}} > \alpha_{\text{bünye}}$)

$\alpha_{\text{sır}} > \alpha_{\text{angop}} > \alpha_{\text{bünye}}$ olduğunda Şekil 3.2’de görüldüğü gibi istenmeyen bir durum ortaya çıkmaktadır. Soğutma esnasında sır angoba göre, angopta bünyeye

göre daha çok küçülmeye çalışacaktır. Her üç elemanında son boyutları eşit olmak zorunda olduğundan sır angobu, angopta bünyeyi sıkıştıracaktır. Sır ve angop çekme kuvvetlerine karşı direnemediklerinden birçok çatlak meydana gelecektir. İlave olarak birçok angobun mekanik mukavemeti düşük olduğundan köşelerde çatlak hatası ortaya çıkabilir (Şekil 3.3) (Eppler ve Eppler 1998).



Şekil 3.2. $\alpha_{\text{sır}} > \alpha_{\text{angop}} > \alpha_{\text{bünye}}$ olduğu durumda (Eppler ve Eppler 1998)



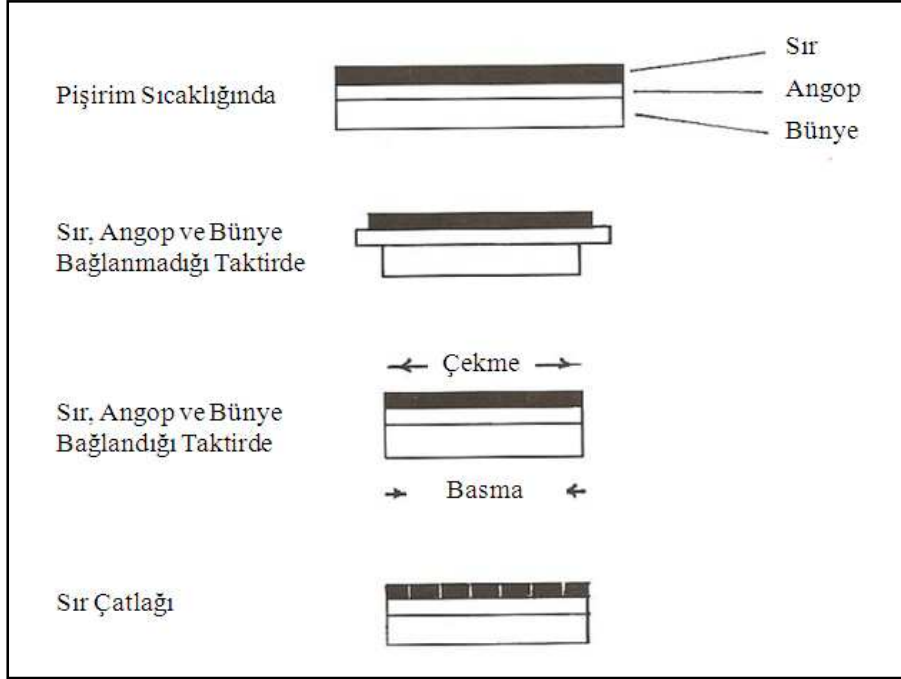
Şekil 3.3. Çatlak hatası (Eppler ve Eppler 1998)

2. Sır genişmesinin angoptan büyük ve angop genişmesinin bünyeden küçük olduğu durum ($\alpha_{\text{sır}} > \alpha_{\text{angop}}$; $\alpha_{\text{bünye}} > \alpha_{\text{angop}}$)

Şekil 3.4’de gösterilen ikinci olası durumda ($\alpha_{\text{sır}} > \alpha_{\text{angop}}$; $\alpha_{\text{bünye}} > \alpha_{\text{angop}}$) angobun ısı genleşmesi bünyeninkinden küçüktür. Bundan dolayı angop bünyeden daha az küçülmeye çalışacaktır. Bu olay angopta basma, bünyede ise çekme gerilmeleri oluşturacaktır. Eğer angopla bünye arasındaki ısı genleşme farkı çok büyük değil ise bünyenin yüksek kalınlığından ötürü bu gerilim tolere edilebilir.

Ancak bu durumda sırn genleşmesi angobunkinden büyük olduğundan sır angoba göre daha fazla çekmek isteyecek ve sır angobu sıkıştıracaktır. Sistem çekme gerilimlerini dengelemek zorunda olduğundan bu durum sırn çatlaması ile sonuçlanacaktır.

Vurgulanması gereken önemli bir diğer nokta; sırn genleşmesi bünyeninkinden küçük olduğu durumlarda bile çatlamanın gerçekleşebileceğidir. Çatlama için potansiyel analiz yapılırken her bir arayüz ayrı ayrı ele alınmalıdır. Eğer sırn genleşmesi bağlı olduğu angobu aşırıyorsa sırn genleşmesinin bünyeden küçük veya büyük olması bir önem taşımaz (Eppler ve Eppler 1998).

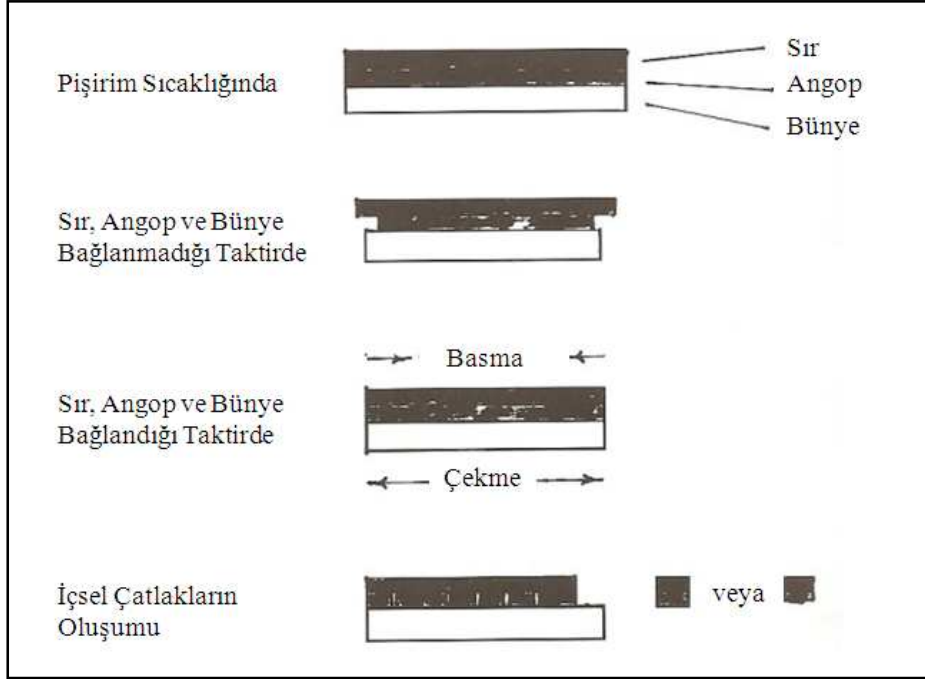


Şekil 3.4. $\alpha_{\text{sır}} > \alpha_{\text{angop}}$; $\alpha_{\text{bünye}} > \alpha_{\text{angop}}$ olduğu durumda (Eppler ve Eppler 1998)

3. Sır genişmesinin angoptan küçük ve angop genişmesinin bünyeden büyük olduğu durum ($\alpha_{\text{sır}} < \alpha_{\text{angop}}$; $\alpha_{\text{angop}} > \alpha_{\text{bünye}}$)

Şekil 3.5'te gösterilen üçüncü durum $\alpha_{\text{sır}} < \alpha_{\text{angop}}$; $\alpha_{\text{angop}} > \alpha_{\text{bünye}}$ oldukça ilginçtir. Birçok angop bünye malzemelerinin ve akışkanlaştırıcıların karışımı ile oluşturulduğundan bu durumla oldukça sık karşılaşılır. Bu durumda sıranın ısı genişmesi angobunkinden ve çoğu durumda da bünyeninkinden küçüktür. Angobun genişmesi bünyeninkinden daha büyük olduğundan angop bünyeden daha fazla küçülmeye çalışacaktır. Hem bünye hem de sır angop üzerinde çekme kuvvetleri oluşturacaktır dolayısı ile angopta çatlamlar gözlenecektir.

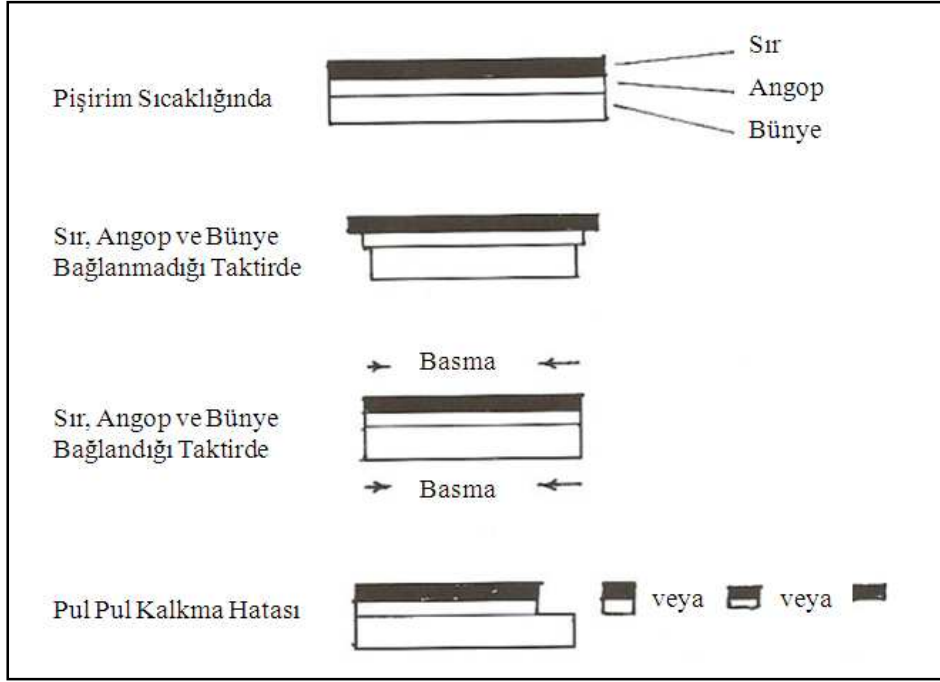
Angopta meydana gelen çatlamlar her zaman karo bünyesinde kendini göstermez. Eğer angop üzerine transparan bir sır atıldıysa çatlaklar görülecektir. Ancak opak bir sır kullanıldığında opaklık mekanizması oluşan çatlakları gizleyecektir (Eppler ve Eppler 1998).



Şekil 3.5. $\alpha_{\text{sır}} < \alpha_{\text{angop}}$; $\alpha_{\text{angop}} > \alpha_{\text{bünye}}$ olduğu durumda (Eppler ve Eppler 1998)

4. Sır genişmesinin angoptan ve angop genişmesinin bünyeden küçük olduğu durum ($\alpha_{\text{sır}} < \alpha_{\text{angop}} < \alpha_{\text{bünye}}$)

Şekil 3.6'da görülen son durumda $\alpha_{\text{sır}} < \alpha_{\text{angop}} < \alpha_{\text{bünye}}$ sıırın ısı genleşmesi angop ve bünyeden küçüktür. Hafif farklılıklarda bünyenin kalınlığı angop ve sıra göre çok fazla olduğundan bu koşul sistem içerisinde tolere edilir. Ancak ısı genleşme farklılıkları çok fazla olduğunda sır içerisinde aşırı basma gerilmeleri meydana gelecek ve bu da pul pul dökülme hatasına yol açacaktır. Üründe meydana gelebilecek hatalardan kaçınmak için her bir yüzde oluşan gerilimler ayrı ayrı ele alınmalıdır (Eppler ve Eppler 1998).



Şekil 3.6. $\alpha_{\text{sır}} < \alpha_{\text{angop}} < \alpha_{\text{bünye}}$ olduğu durumda (Eppler ve Eppler 1998)

3.3. Angop Çalışmalarında Kullanılmak Üzere Diopsit Esaslı Firitlerin Geliştirilmesi Amaç

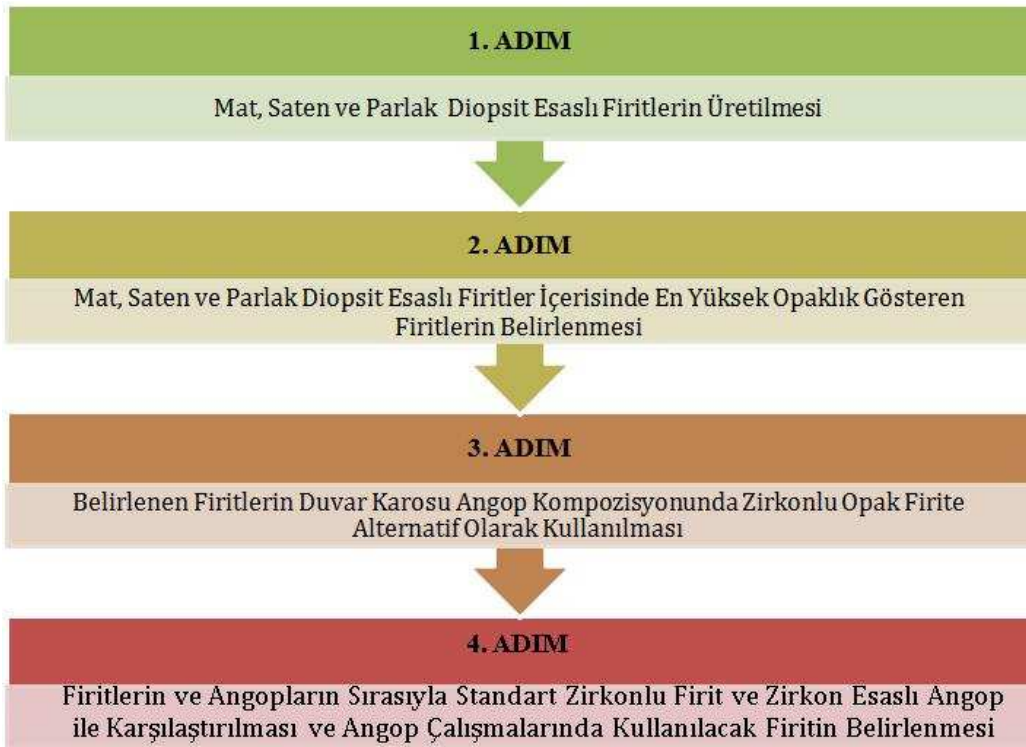
Tezin bu bölümünde ulaşılmak istenen hedefler aşağıda belirtildiği gibi sıralanabilir;

1. Endüstriyel kullanıma uygun, angop kompozisyonlarında kullanılmak üzere zirkonlu firitlere alternatif olarak $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ cam seramik sisteminde yüksek L^* değerine sahip mat, parlak ve saten görünümlü diopsit esaslı firitlerin geliştirilmesi
2. Firit çalışmaları sonucunda en yüksek opaklığı (en yüksek L^* değerini) gösteren mat, parlak ve saten diopsit esaslı firitlerin seçilmesi ve seçilen firitlerin zirkonlu opak firite alternatif olarak duvar karosu angop kompozisyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması
3. Elde edilen firit ve angopların karakterizasyon sonuçlarının birbirleri içinde ve sırasıyla standart zirkonlu opak firit ve angop ile karşılaştırılması

4. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda tezin bir sonraki aşamasında, diopsit esaslı duvar karosu angop çalışmalarında, kullanılacak olan firitin belirlenmesi

3.4. Angop Çalışmalarında Kullanılmak Üzere Diopsit Esaslı Firitlerin Geliştirilmesinde İzlenen Yöntem ve Deneysel Prosedür

Doktora tezinin bu bölümünde izlenen yolun şematik gösterimi Şekil 3.7’de verilmiştir. Bu bölümde angop çalışmalarında kullanılmak üzere SiO_2 - CaO - MgO - B_2O_3 - Na_2O - K_2O cam seramik sisteminde yaklaşık kırk tane farklı firit kompozisyonu çalışılmıştır. Çalışmalar sonucunda yüksek opaklıkta mat, parlak ve saten görünüme sahip diopsit esaslı firitler zirkonlu opak firitte alternatif olarak Yurtbay Seramik standart duvar karosu angop kompozisyonunda kullanılmıştır.



Şekil 3.7. Tezin üçüncü bölümünde izlenen yolun şematik gösterimi

3.4.1. Firit ve angop reçetelerinin belirlenmesi

Çalışmada $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ cam seramik sisteminde yüksek opaklıkta mat, saten ve parlak diopsit esaslı firitleri elde edebilmek için farklı firit kompozisyonları geliştirilmiştir. Firit kompozisyon çalışmalarında oksit yüzdeleri üzerinden çalışılmış ve oksit yüzde değerleri kullanılarak molce Seger ve hammadde yığın yüzde değerlerine ulaşılmıştır.

Çalışmada $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ cam seramik sisteminde yüksek opaklıkta mat, saten ve parlak diopsit esaslı firitler elde edebilmek için yaklaşık kırk tane farklı firit kompozisyonu geliştirilmiştir. Reçete çalışmalarında oksit yüzdeleri üzerinden çalışılmış ve oksit yüzde değerleri kullanılarak molce seger ve hammadde yığın yüzde değerlerine ulaşılmıştır. Tezin bir önceki aşamasından farklı olarak oksit yüzdelерinde tek bir değişken üzerinden çalışılmamış aynı anda birden fazla değişken bir arada çalışılmıştır. Firit reçete çalışmaları sonucunda angop çalışmalarında kullanılmak üzere firit seçimi gerçekleştirilmiştir. Angop kompozisyonunda istenen örtücülüğe ve beyazlığa diopsit esaslı firit ile ulaşmak istendiğinden *firit seçimindeki ana kriter yüksek L^* değeri olmuştur*. Standart zirkonlu opak firitin (Z-F) ve mat, saten, parlak görünümlü diopsit esaslı firitlerin (YS16, 25 ve 42) kompozisyonuna dair veriler sırasıyla Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de verilmiştir. YS16, 25 ve 42 kodlu firitlerin kompozisyonları karşılaştırılacak olursa mat YS16 firitinin YS25 ve YS42 firitlerine göre daha fazla CaO ve MgO içerdiği; daha az Na_2O , K_2O ve B_2O_3 içerdiği söylenebilir. Parlak YS42 firiti ise YS25’e göre daha fazla Na_2O ve daha az B_2O_3 içermektedir. YS16, 25 ve 42 firitlerinde Z-F firitinden farklı olarak zirkon ve çinko oksit kullanılmamıştır. Angop çalışmalarında kullanılmak üzere belirlenen firitler Çizelge 3.3’te verilen Yurtbay Seramik standart duvar karosu angop reçetesinde (R14 reçetesi) zirkonlu opak firitte alternatif olarak kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Standart zirkonlu opak firitin kompozisyonuna dair veriler (Ağırlıkça Oksit %)

Firit	SiO ₂	Al ₂ O ₃	(CaO+MgO)	(Na ₂ O+K ₂ O+B ₂ O ₃)	ZnO	ZrO ₂
Z-F Firiti	% 45-60	% 5-15	% 10-20	%5-15	%0-10	%0-10

Çizelge 3.2. Angopta kullanılmak üzere seçilen firitlerin kompozisyonlarına dair veriler (Ağırlıkça Oksit %)

Firit	SiO ₂	(CaO+MgO)	(Na ₂ O+K ₂ O+B ₂ O ₃)	NOT
Mat YS16	A	B	D	A ≈ % 50-60 B ≈ % 20-30 C ≈ % 15-25 D ≈ % 10-15 E ≈ % 15-20
Saten YS25	A	C	E	
Parlak YS42	A	C	E	

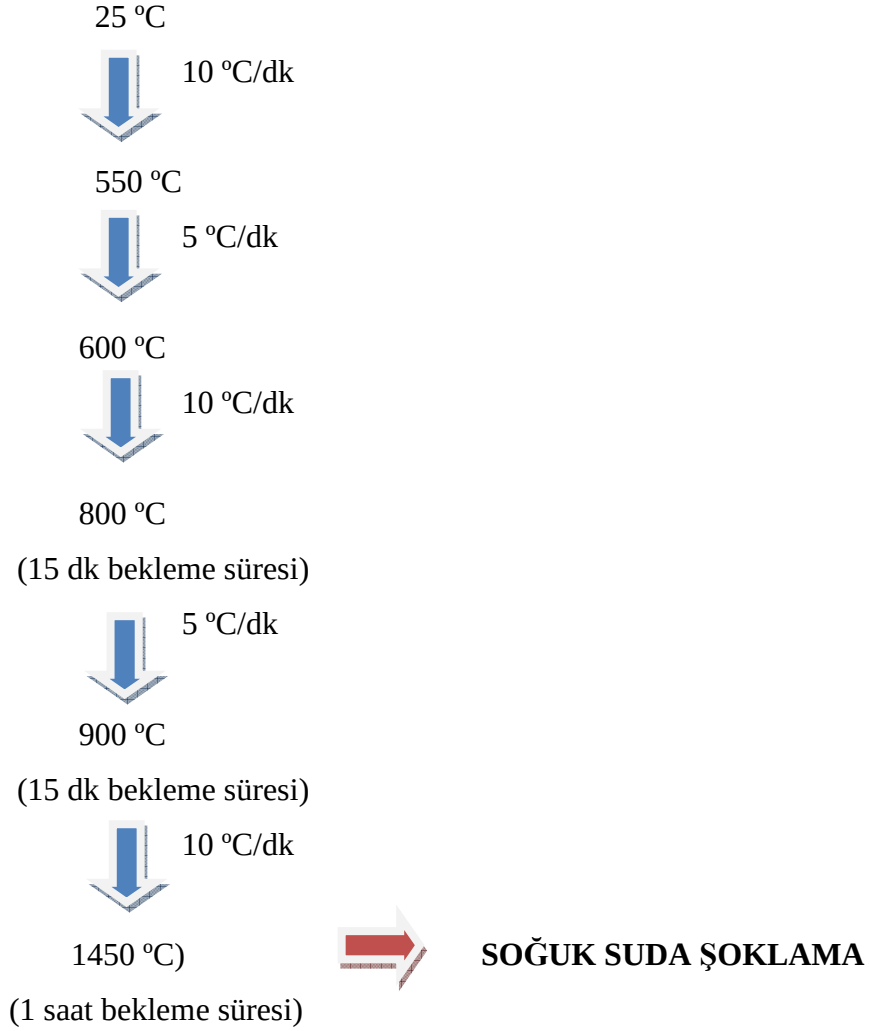
Çizelge 3.3. Çalışmalarda kullanılan standart duvar karosu angop reçetesine (R14 reçetesine) ait kompozisyon

Malzeme	Ağırlıkça %	Malzeme	Ağırlıkça %
Firit	40-50	Kaolen	10-20
Kuvars	10-20	Alümina	0-5
Kil	10-20	Zirkon	5-15

3.4.2. Firit, sır ve angop üretimi

Firit üretiminde kullanılan hammaddeler (manezit, kalsit, silis kumu, borik asit, potasyum karbonat, albit, vb.) Yurtbay Seramik firmasından temin edilmiştir. Firit yığınları 300 gr.'lık yığın halinde tartılmış; homojenleştirme için karıştırıldıktan sonra seramik krozelere yerleştirilmiştir. Elde edilen yığınlar Şekil 3.8'de belirtilen rejime göre 1450°C'de cam ergitme fırınında (Protherm PLF

160/7) ergitilmiş ve bir saat tepe sıcaklığında bekletildikten sonra suda şoklanarak firit haline getirilmiştir.



Şekil 3.8. Firit elde etmede kullanılan ergitme rejimi

Elde edilen firitler sır üretimi için Çizelge 3.4’de verilen oranlarda alümina bilyeli sır değirmenlerine yüklenmiş ve 50 dk. öğütmeye tabi tutulmuştur. Hazırlanan sırlar pişmiş duvar karosuna ragle ile uygulanmış ve Yurtbay Seramik çift pişirim duvar karosu rejiminde 1130°C tepe sıcaklığında toplam 30 dk. sürede sinterlenmiştir.

Çizelge 3.4. Sır hazırlamada kullanılan ağırlıkça malzeme oranları

Malzeme	Ağırlıkça %
Firit	91,7
Kaolen	8
Karboksimetilselüloz	0,1
Sodyumtripolifosfat	0,2

Angop üretiminde ise hazırlanan firitler Yurtbay Seramik firmasına ait standart duvar karosu angop reçetesinde zirkonlu opak firitte alternatif olarak kullanılmıştır. Hazırlanan angop kompozisyonları Çizelge 3.5’de verilen oranlarda alümina bilyeli sır değirmenlerine yüklenmiş ve 22 dk. öğütmeye tabi tutulmuştur. Hazırlanan angoplar pişmiş duvar karosuna ragle ile uygulanmış ve angoplu karonun yarısına sıvı geçirimsizlik testi için transparan sır uygulanmıştır. Hazırlanan angoplu karolar Yurtbay Seramik çift pişirim duvar karosu rejiminde 1130 °C tepe sıcaklığında toplam 30 dk. sürede sinterlenmiştir.

Çizelge 3.5. Angop hazırlamada kullanılan ağırlıkça malzeme oranları

Malzeme	Ağırlıkça %
Katı	59,85
Su	39,85
Karboksimetilselüloz	0,1
Sodyumtripolifosfat	0,2

3.4.3. Firit ve angopların karakterizasyonu

Firit ve angopların yumuşama, sinterleme, tam küre, yarı küre ve ergime sıcaklıkları ısı mikroskobu ile tespit edilmiştir. 63 µm. altına öğütülen kompozisyonlar 2*3 mm. ebatlarında preslenmiş ve alümina altlık üzerine yerleştirilerek Misura ODHT HSM 1600-80 marka ısı mikroskobu cihazında analizleri gerçekleştirilmiştir. Isı mikroskobunda preslenmiş numuneler oda

sıcaklığından 800°C'ye 50°C/dak. ısıtma hızı ile, 800°C'den 1300°C'ye 10°C/dak. ısıtma hızı ile çıkarılarak analizleri gerçekleştirilmiştir. Firitlerin cam geçiş sıcaklıklarını belirleyebilmek amacıyla 63 µm. altına öğütülen firit kompozisyonları 1300°C'ye 10°C/dk. ısıtma hızı ile çıkılarak diferansiyel termal analiz (DTA) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. DTA ölçümlerinden elde edilen cam geçiş sıcaklığı; ısı mikroskobu analizinden elde edilen sinterleme ve yumuşama sıcaklıkları ısı mikroskobu veri tabanına girilerek firitlerin sıcaklık viskozite eğrilerine ulaşılmıştır.

Karo üzerine uygulanan firit ve angoplar pişirildikten sonra yapıda oluşan kristal fazların analizinde X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi kullanılmıştır. Pişmiş sırların mineralojik faz analizleri Rigaku Rint 2000-H serisi XRD cihazında Cu tüpüne 40 kV gerilim ve 30 mA akım uygulanarak 2°/dk tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir.

Mikroyapı analizi için karolar kesit yüzeylerinden parlatılmıştır. Bütün numuneler yüzey iletkenliği sağlamak amacıyla Sputter Coater marka kaplama cihazında altın-paladyum kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Numunelerin mikroyapı analizleri Zeiss Supra 50 VP marka taramalı elektron mikroskobunda (SEM) gerçekleştirilmiştir.

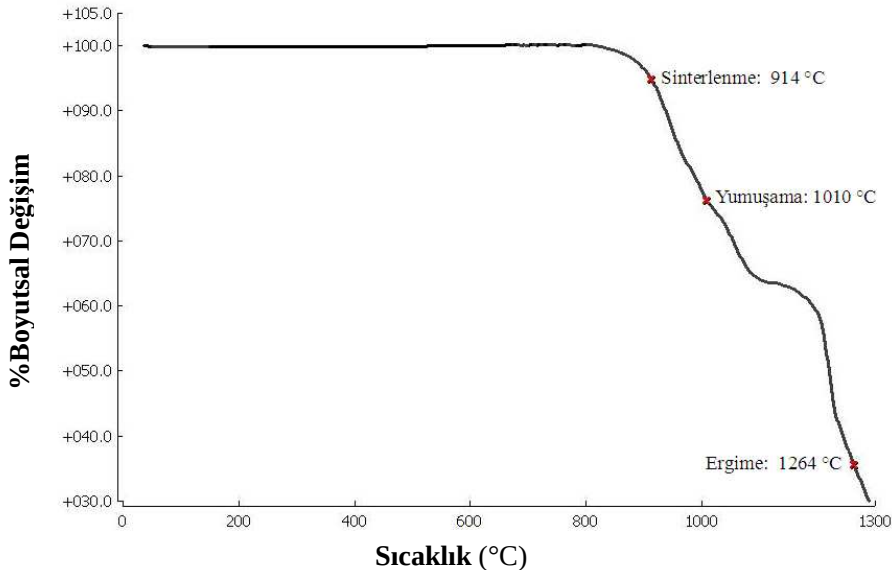
Pişmiş sır ve angopların renk ölçümü (L^* , a^* , b^* renk değerleri) Minolta CR-300 model renk ölçüm cihazı ile; sırların parlaklık değerleri ise Minolta Multi-Gloss 268 model parlaklık ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Angopların sıvı geçirimsizliğini tayin edebilmek için transparan sırlı ve angoplu karoların arka yüzeyine mürekkep uygulanmış ve mürekkebin sırlı yüzeye ulaşma süresi kronometre ile; sırlı yüzeyde oluşan lekenin renk değerleri (L^* , a^* , b^* renk değerleri) ise Minolta CR-300 model renk ölçüm cihazı ile belirlemiştir.

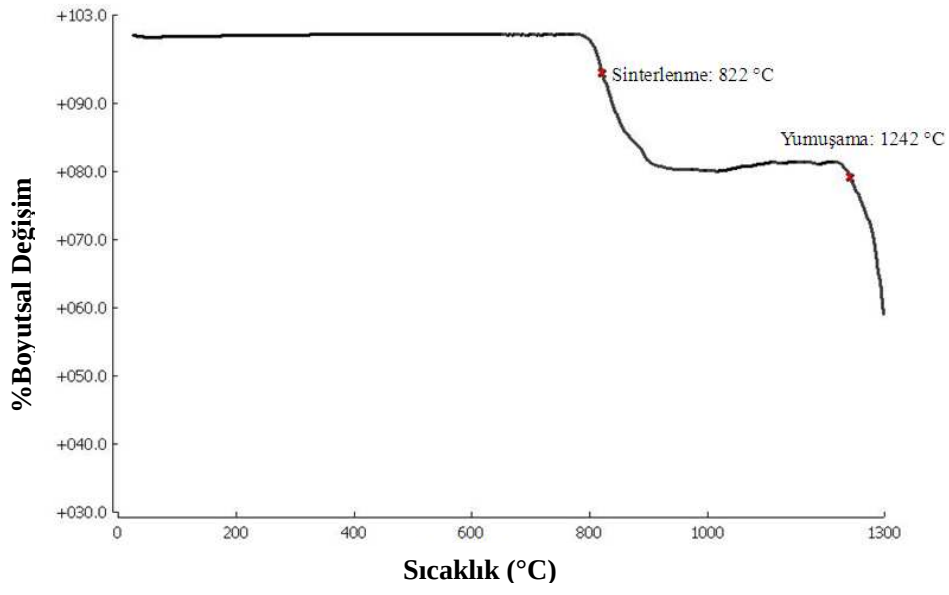
3.5. Angop Çalışmalarında Kullanılmak Üzere Diopsit Esaslı Firitlerin Geliştirilmesi Sonuçlar ve Tartışma

3.5.1. Firitlerin ve angopların ısı davranışlarının incelenmesi

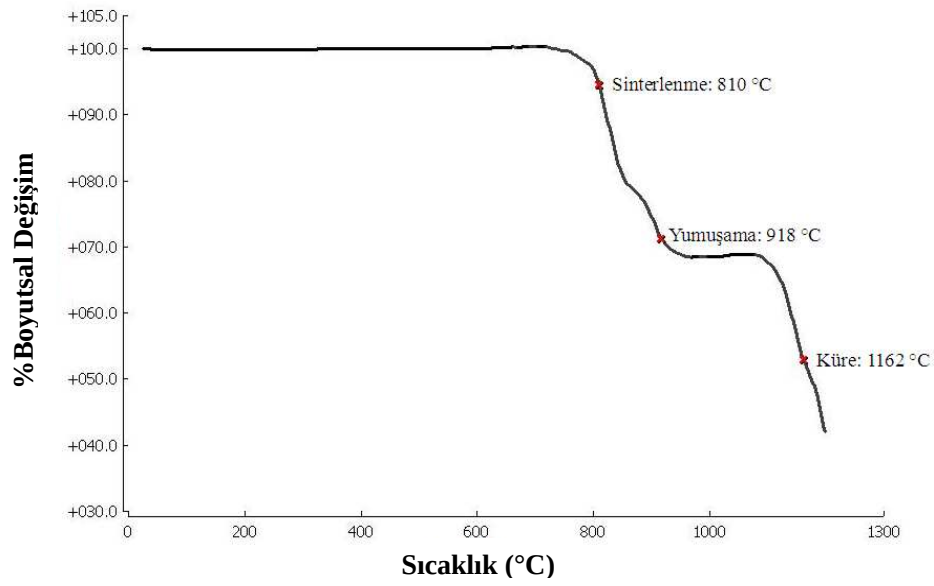
Zirkonlu opak firit (Z-F) ve YS16, YS25 ve YS42 firitlerinin ısı mikroskobu analizi ile elde edilen %boyutsal değişim-sıcaklık eğrileri sırasıyla Şekil 3.9, 3.10, 3.11 ve 3.12’de verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde Z-F firitinin 914°C’de sinterlenmeye başladığı ve diopsit esaslı firitlerin Z-F firitinden $\approx 100^\circ\text{C}$ daha düşük sıcaklıklarda sinterlenmeye başladığı görülmektedir. En yüksek yumuşama sıcaklığını 1242°C ile mat YS16 firiti sergilemiş; en düşük yumuşama sıcaklığını ise saten YS25 firiti sergilemiştir. Zirkon esaslı firit 1264°C’de ergimiş ancak diopsit esaslı firitlerin 1300°C’ye kadar ergimemesi bu firitlerin ergime sıcaklıklarının 1300°C’den yüksek olduğunu göstermiştir.



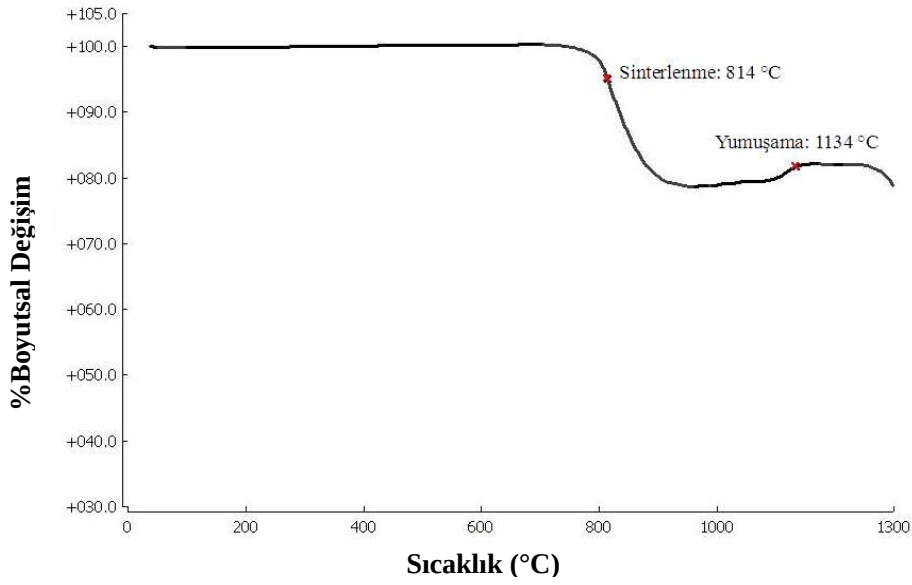
Şekil 3.9. Zirkonlu opak firit (Z-F’ye) ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi



Şekil 3.10. YS16 firitine ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi



Şekil 3.11. YS25 firitine ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi

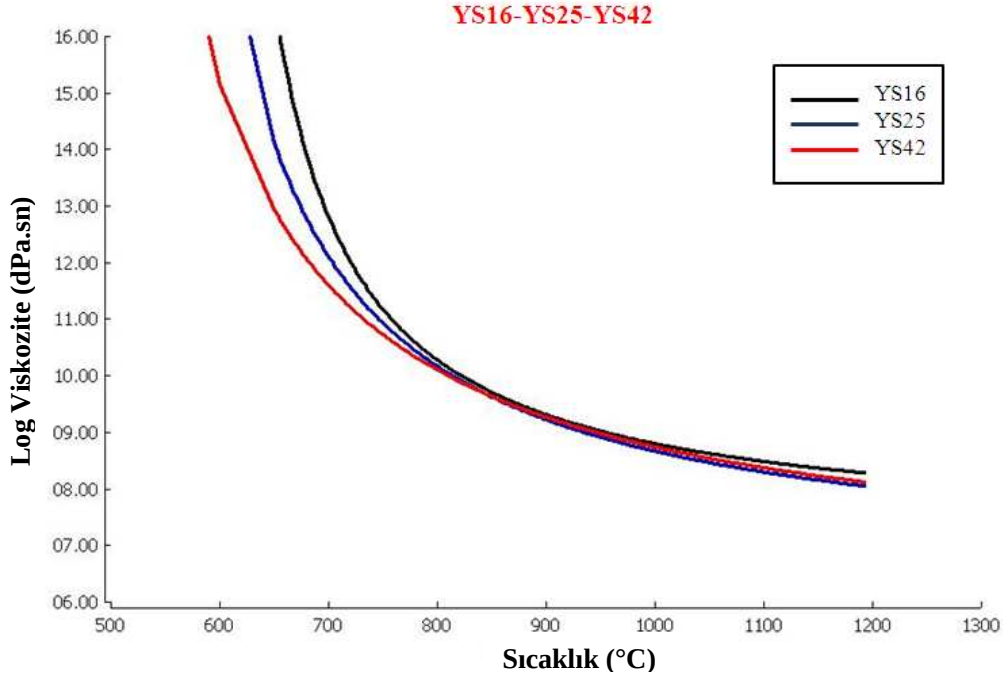


Şekil 3.12. YS42 firitine ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi

Çizelge 3.6'da firitlerin DTA ölçümleri ile bulunan cam geçiş sıcaklıkları; Şekil 3.8'de ise firitlerin karşılaştırmalı olarak viskozite sıcaklık eğrileri verilmiştir. Çizelge 3.6'da görüldüğü gibi YS firitleri içerisinde en yüksek cam geçiş sıcaklığını 696°C ile YS16 firiti; en düşük cam geçiş sıcaklığını ise 648°C ile YS42 firiti sergilemiştir. Şekil 3.13'de firitlerin sıcaklık viskozite eğrileri incelendiğinde 850°C'ye kadar en yüksek viskozitenin YS16 firitine; en düşük viskozitenin ise YS42 firitine ait olduğu görülmektedir. YS16 firit kompozisyonunda YS25 ve YS42 firit kompozisyonlarına göre Na_2O , K_2O ve B_2O_3 oksitlerinin daha az oranda kullanılması ve CaO ile MgO 'in daha yüksek oranda kullanılması viskoziteler ve cam geçiş sıcaklıkları arasındaki farkı açıklamaktadır. Ancak 850°C'nin üzerinde tüm sistemler hemen hemen benzer viskozite değerini göstermektedirler.

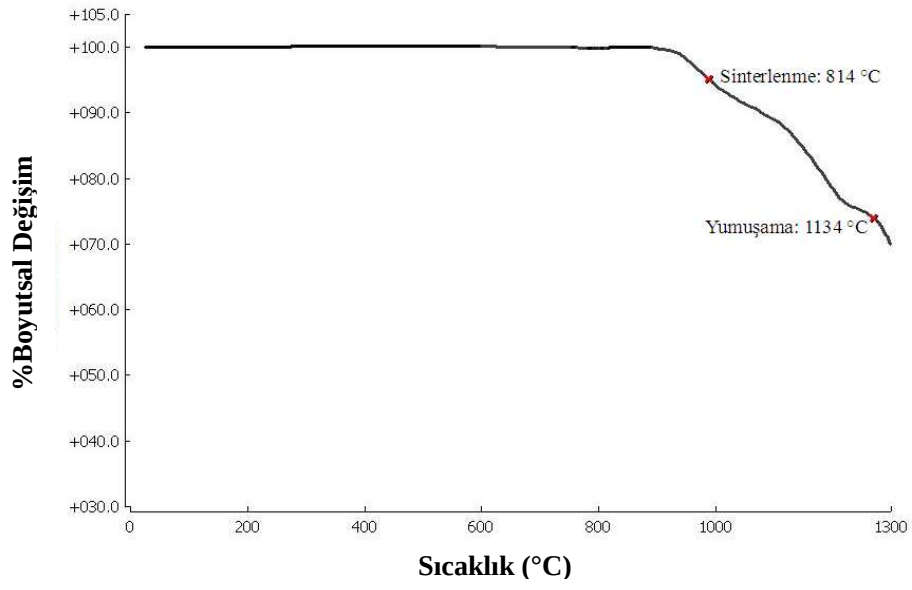
Çizelge 3.6. YS16, YS25 ve YS42 firitlerinin DTA ile belirlenen cam geçiş sıcaklıkları

Firit	YS16	YS25	YS42
Cam Geçiş Sıcaklığı (°C)	696	674	648

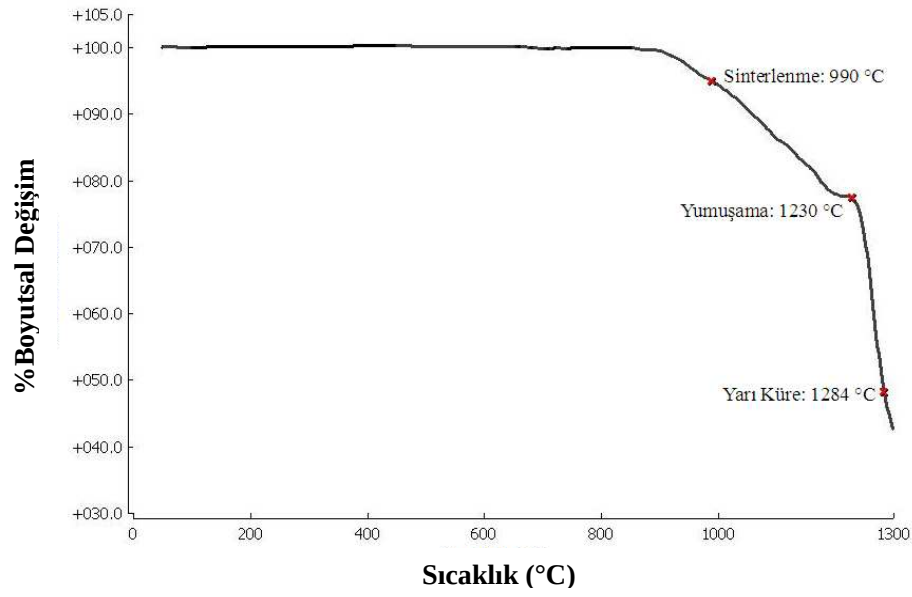


Şekil 3.13. YS16, YS25 ve YS42 firitlerine ait viskozite-sıcaklık eğrisi

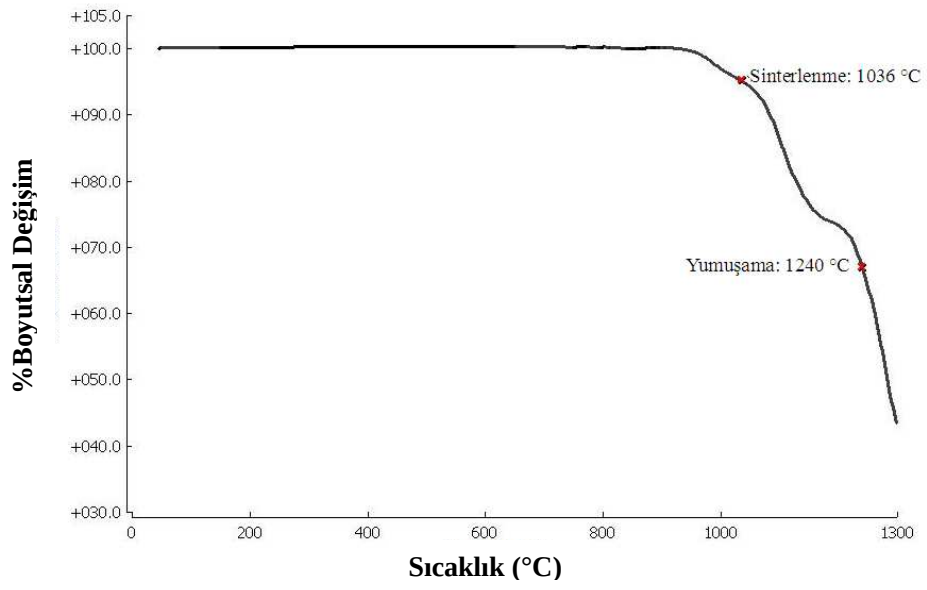
Z-F, YS16, YS25 ve YS42 firitlerinin kullanıldığı R14 angoplarına ait %boyutsal değişim-sıcaklık eğrileri sırasıyla Şekil 3.14, 3.15, 3.16 ve 3.17’de verilmiştir. Analiz sonuçları incelendiğinde zirkonlu firit içeren standart angobun (R14 (Z-F)) 814°C’de sinterlenmeye başladığı ve diopsit esaslı firit içeren R14 angoplarının ise standarda göre $\approx 100^\circ\text{C}$ daha yüksek sıcaklıkta sinterlenmeye başladığı görülmektedir. Angopların yumuşama sıcaklıkları karşılaştırıldığında R14 (Z-F) angobunun 1134°C’de yumuşadığı; diopsit esaslı firitlerin kullanıldığı angopların ise 1225-1240°C arasında yumuşadığı tespit edilmiştir. Analiz sonuçlarında 1300°C’ye kadar ergime görülmemesi denenen tüm angopların ergime sıcaklıklarının 1300°C’den yüksek olduğunu önermektedir.



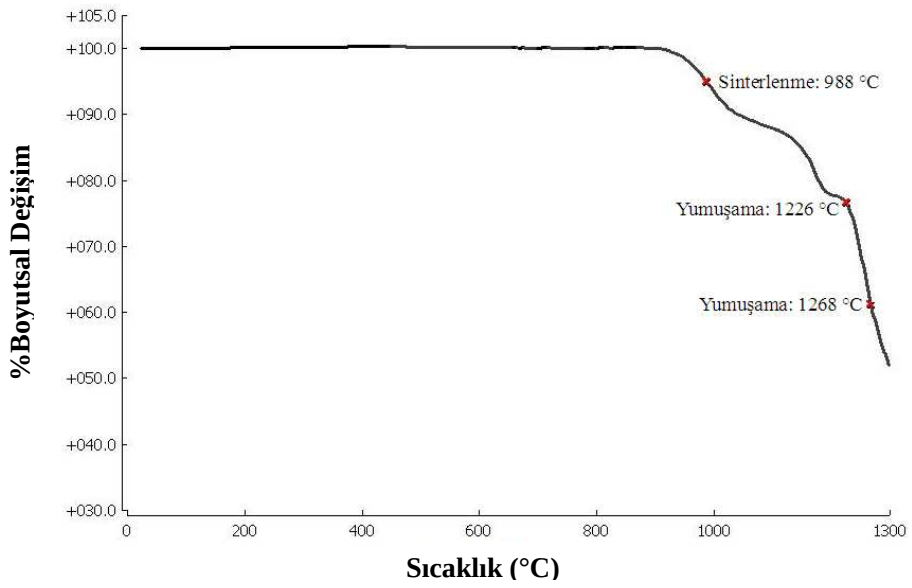
Şekil 3.14. R14 (Z-F) angobuna ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi



Şekil 3.15. R14 (YS16) angobuna ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi



Şekil 3.16. R14 (YS25) angobuna ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi

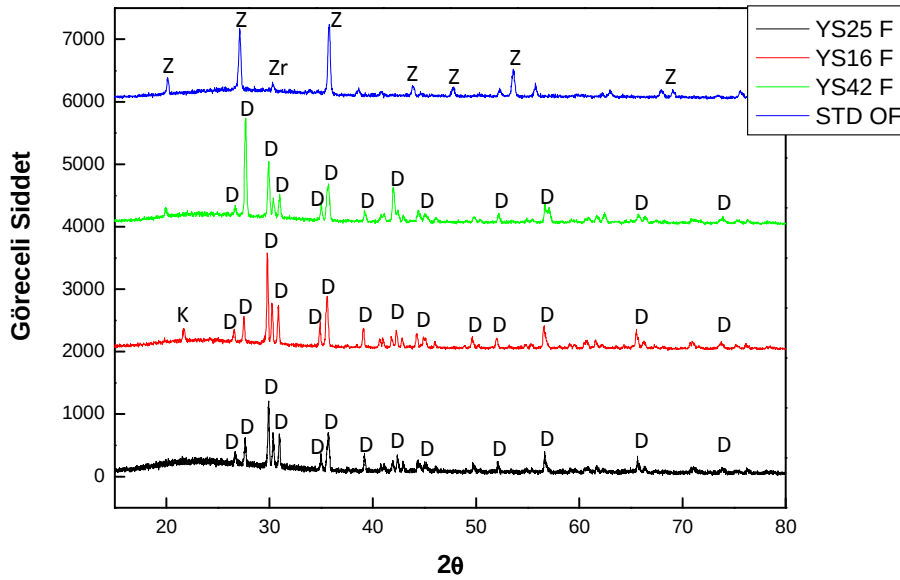


Şekil 3.17. R14 (YS42) angobuna ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi

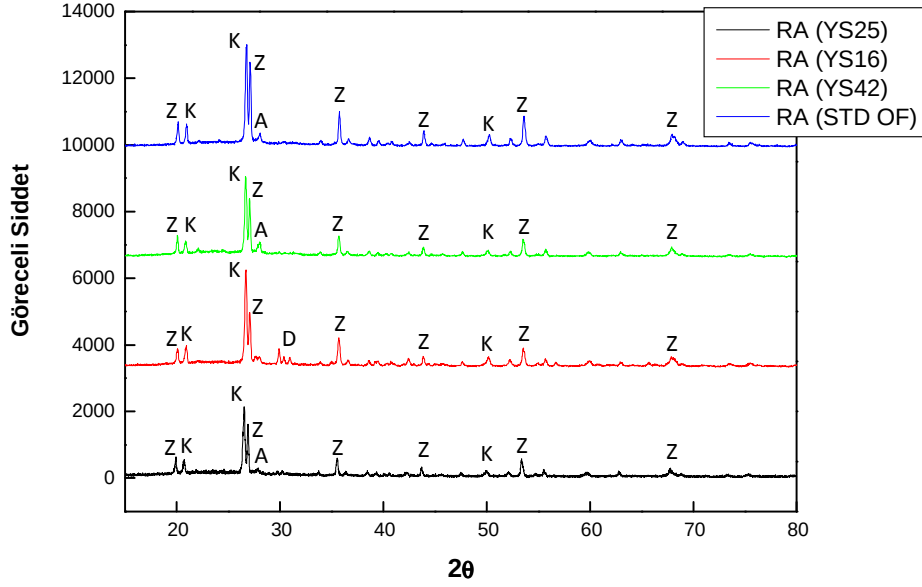
3.5.2. Firit ve angoplarda faz gelişimi

Şekil 3.18’de Z-F, YS16, YS25 ve YS42 sırlarına ait XRD paternleri verilmiştir. YS16, YS25 ve YS42 sırlarında oluşan ana faz diopsit olarak saptanmıştır. YS16 sırasında farklı olarak kristobalit fazına da rastlanmıştır. Diopsit fazına ait göreceli pik şiddetleri karşılaştırıldığında YS16 sırnın en yüksek pik şiddetine sahip olduğu görülmektedir. Z-F sırasında oluşan ana fazlar zirkon ve zirkonya olarak saptanmıştır.

Şekil 3.19’da Z-F, YS16, YS25 ve YS42 firitlerinin kullanıldığı R14 angoplarının XRD paternleri verilmiştir. Bütün angoplarda kuvars ve zirkon fazları saptanmıştır. R14 (YS16) angobunda farklı olarak diopsit fazı da tespit edilmiştir. YS25 ve YS42 sırlarında oluşan ana faz diopsit iken (Şekil 3.13) bu firitlerin %40-50 oranında R14 reçetesinde kullanılmasıyla elde edilen angop kompozisyonlarının XRD paternlerinde diopsit gözlenmemiştir. R14 (25), R14 (42) ve R14 (Z-F) angoplarında R14 (YS16) angobundan farklı olarak anortit fazıda tespit edilmiştir.



Şekil 3.18. Zirkonlu opak firit, YS16, YS25 ve YS42 sırlarına ait XRD analiz sonuçları
(Z: Zirkon, Zr: Zirkonya, K: Kristobalit, D: Diopsit)

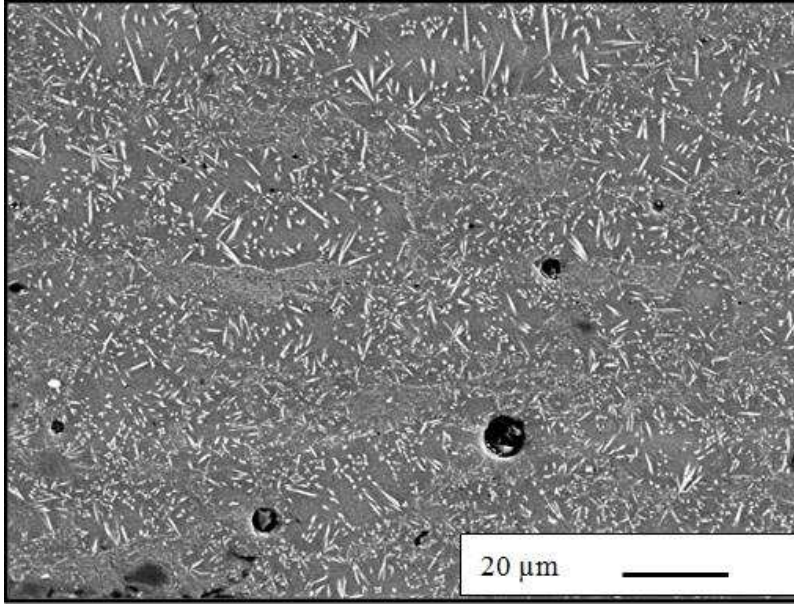


Şekil 3.19. R14 (YOF), R14 (YS16), R14 (YS25) ve R14 (YS42) angoplarına ait XRD analiz sonuçları (Z: Zirkon, K: Kuvars, A: Anortit, D: Diopsit)

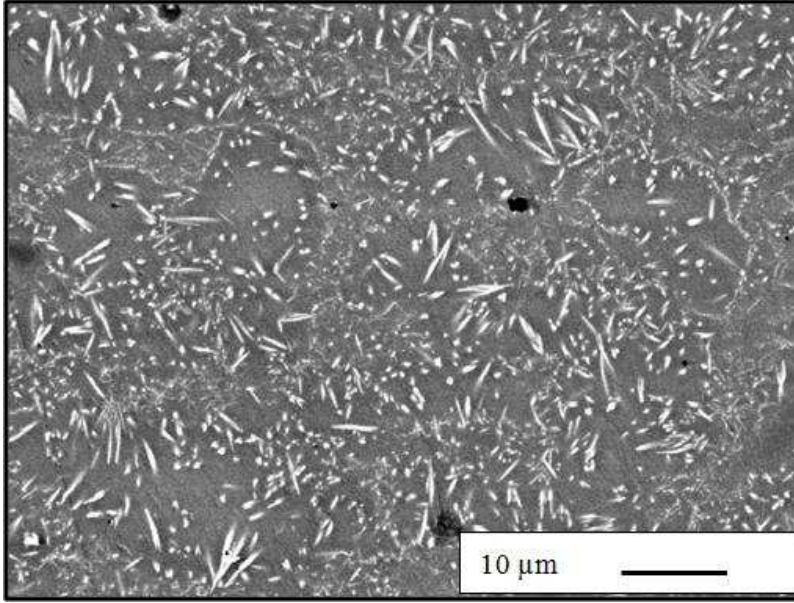
3.5.3. Firit ve angopların mikroyapı analizi

Z-F, YS16, YS25 ve YS42 sırlarına ve R14 (Z-F), R14 (YS16), R14 (YS25) ve R14 (YS42) angoplarına ait 2500 ve 5000 büyütmedeki geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 3.20 ile 3.35 arasında verilmiştir.

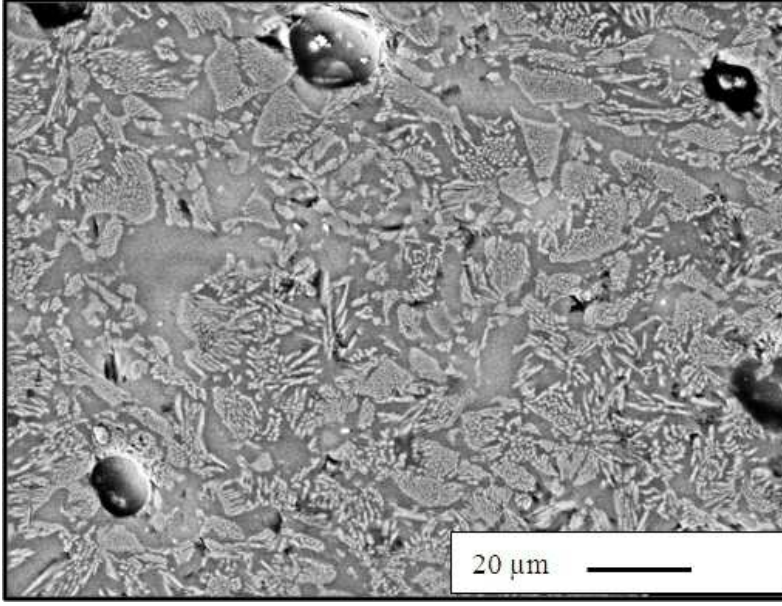
Sırlara ait mikroyapı görüntüleri incelendiğinde Z-F sırında boyutu ≈ 2 -12 μm arasında değişen iğnesel zirkon kristalleri ile boyutu <1 μm arasında değişen küresel kristaller saptanmıştır (Şekil 3.20-3.21). YS16 sır mikroyapısına genel olarak bakıldığında yapıda daha çok nano boyutlu küresel şekilde diopsit kristallerinin adalar oluşturduğu ve bazı bölgelerde kristallerin çubuksu şekilde 2-4 μm 'ye kadar büyüdüğü görülmüştür (Şekil 3.22-3.23). YS25 sırında boyutu ≈ 1 -5 μm arasında değişen düzensiz şekilli diopsit kristallerinin yer aldığı; bazı bölgelerde ise 10-20 μm boyutunda çubuksu diopsit kristallerin yer aldığı tespit edilmiştir (3.24-3.25). YS42 sır yapısında oluşan diopsit kristallerinin genelde <1 μm boyutunda küresel şekilde oluştuğu; bazı bölgelerde ise kristallerin iğnesel şekilde ≈ 10 μm 'a kadar büyüdüğü gözlenmiştir (3.26-3.27)



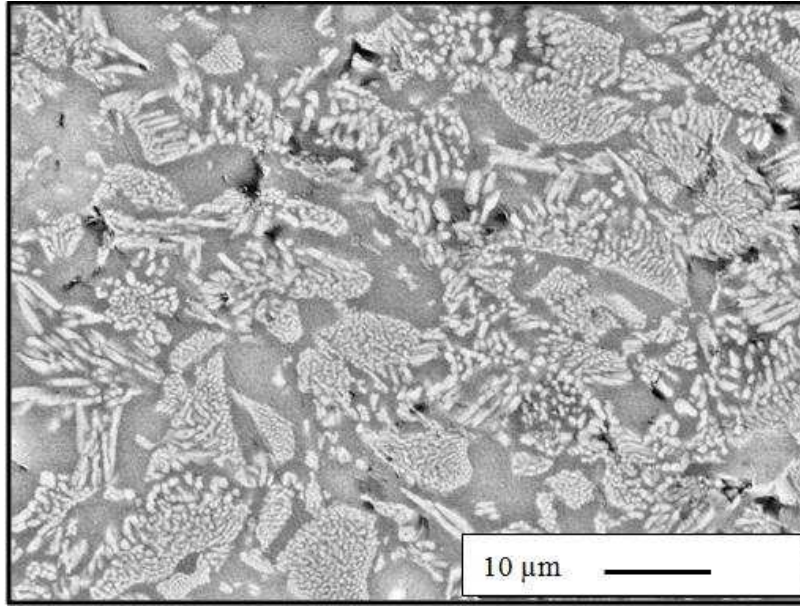
Şekil 3.20. Z-F sırtına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)



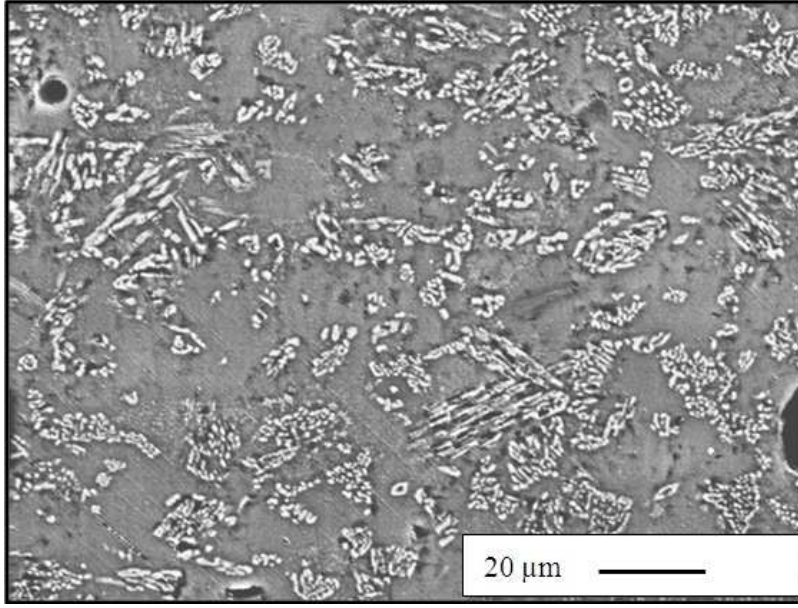
Şekil 3.21. Z-F sırtına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(5000 büyütme)



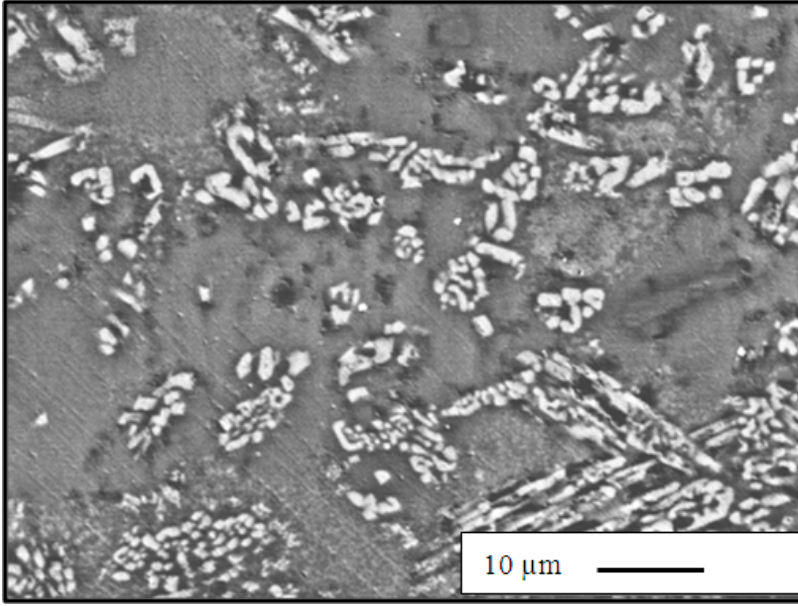
Şekil 3.22. YS16 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)



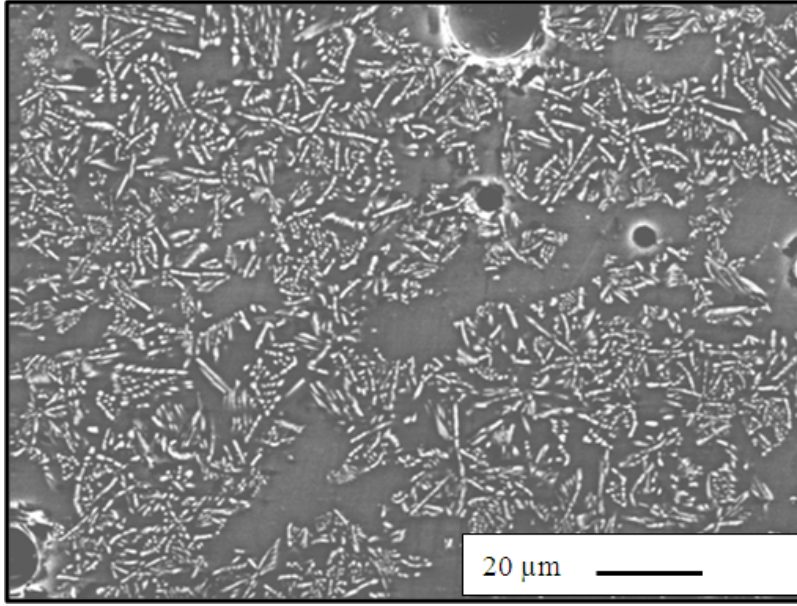
Şekil 3.23. YS16 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(5000 büyütme)



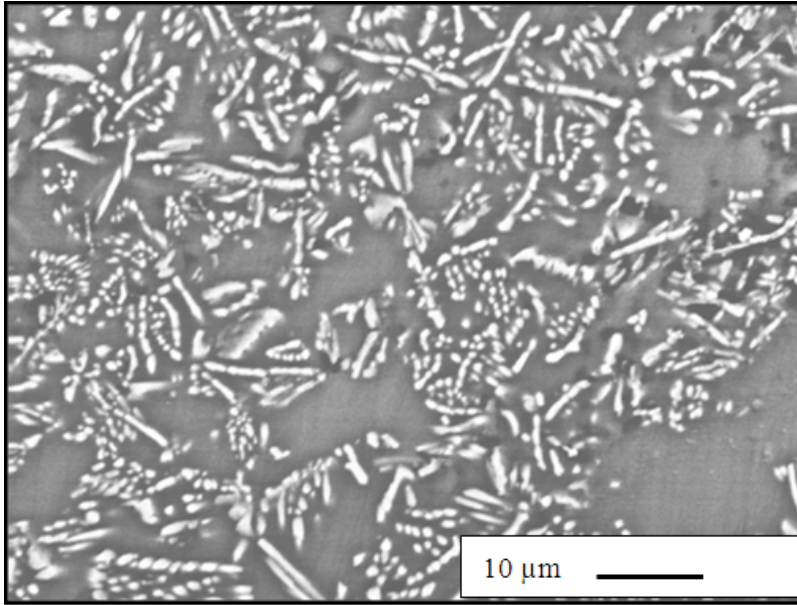
Şekil 3.24. YS25 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)



Şekil 3.25. YS25 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(5000 büyütme)

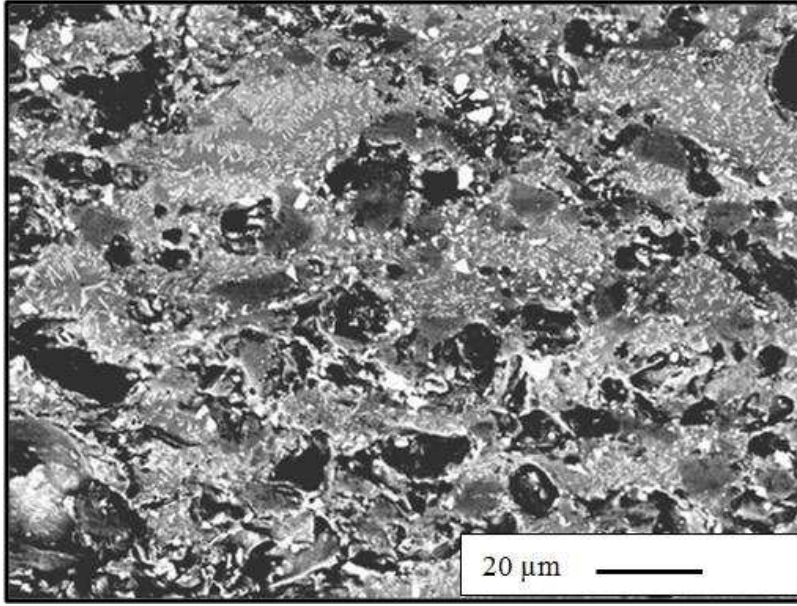


Şekil 3.26. YS42 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)

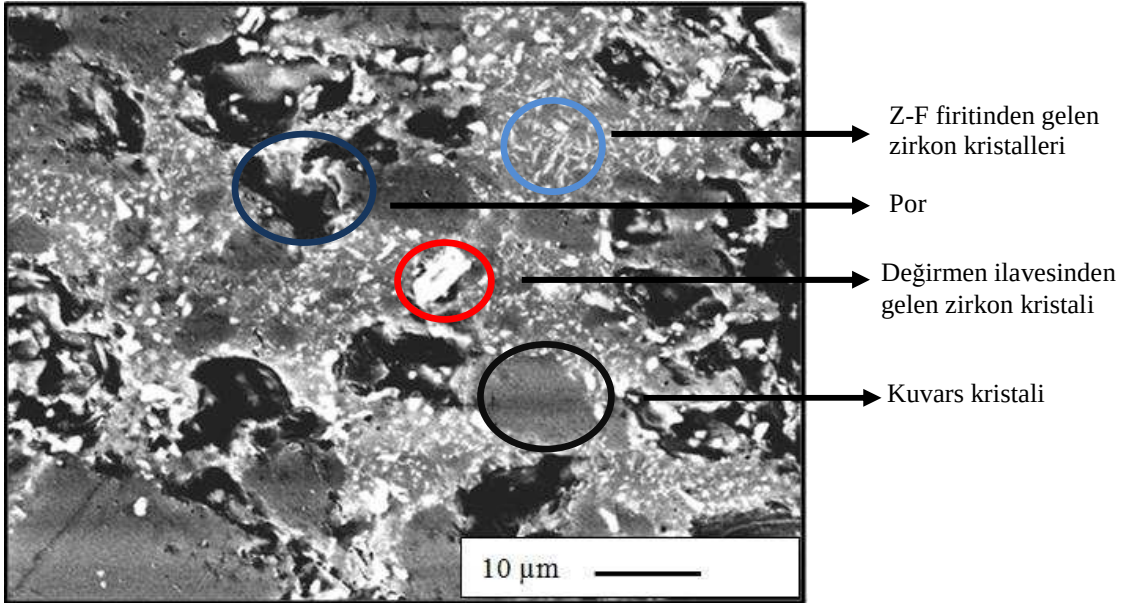


Şekil 3.27. YS42 sırina ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(5000 büyütme)

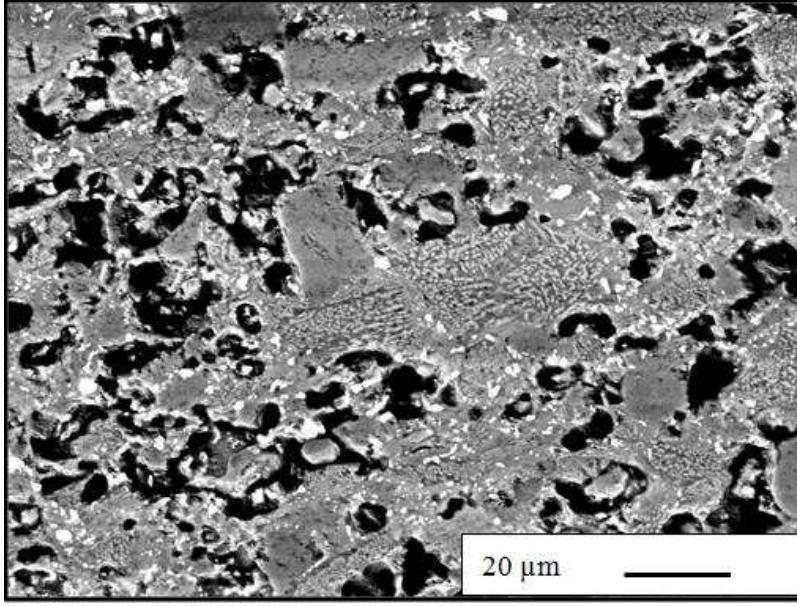
Angoplara ait mikroyapı görüntüleri incelendiğinde (Şekil 3.28-3.35) tüm angop mikroyapılarında boyutu 1–5 μm arasında değişen değirmen dolumu esnasında kompozisyona ilave edilen zirkon kristalleri, boyutu 10–20 μm arasında değişen kuvars kristalleri ve boyutu 20 μm 'a kadar ulaşan düzensiz şekilli porlar tespit edilmiştir. R14 (Z-F) angobunda 1–3 μm boyutunda iğnesel zirkon kristalleri; R14 (16) angobunda nano boyutlu küresel ve 1–3 μm boyutunda çubuksu diopsit kristalleri; R14 (25) angobunda boyutu 1–3 μm arasında değişen düzensiz şekilli diopsit kristalleri; R14 (42) angobunda ise boyutu 5 μm 'a kadar ulaşan iğnesel ve <1 μm boyutunda küresel diopsit kristalleri tespit edilmiştir. Firitler tek başlarına sırlaştırılarak sinterlendikleri zamanki mikroyapılarını angop içerisinde kullandıkları zamanda korumuşlardır. Ancak mikroyapı analizi sonucunda diopsit kristalizasyonunun en yoğun gözlemlendiği angop R14 (YS16) kompozisyonu olmuştur. R14 (YS25) ve R14 (YS42) sırlarının XRD paternlerinde diopsit oluşumu görülmemesine karşın EDX analizleri sonucunda angop içerisinde yer yer diopsit oluşumunun gerçekleştiği tespit edilmiştir. XRD paternlerinde diopsit fazının tespit edilememesinin nedeni oluşan diopsit miktarının eser miktarda oluşması ile açıklanabilir. R14 (YS25) ve R14 (YS42) angoplarında yüksek miktarda diopsit kristalizasyonunun gerçekleşmemesinin nedeni olarak YS25 ve YS42 firitlelerinin YS16 firatine göre daha az refrakter olması (daha erken sinterlenmesi ve yumuşaması) ve son angop ve sır mikroyapılarında camsı faz oranının daha yüksek olması gösterilebilir. Bu sebepler R14 (YS25) ve R14 (YS42) angoplarında oluşan diopsit kristallerinin yapıda çözünmesine neden olarak miktarı azaltmış olabilir.



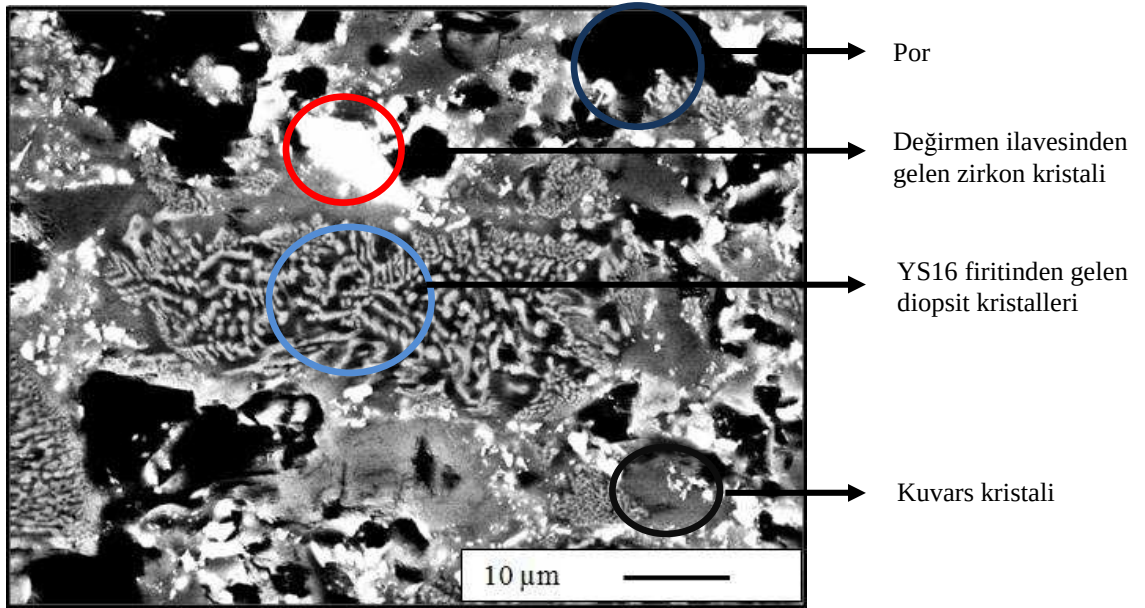
Şekil 3.28. R14 (Z-F) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)



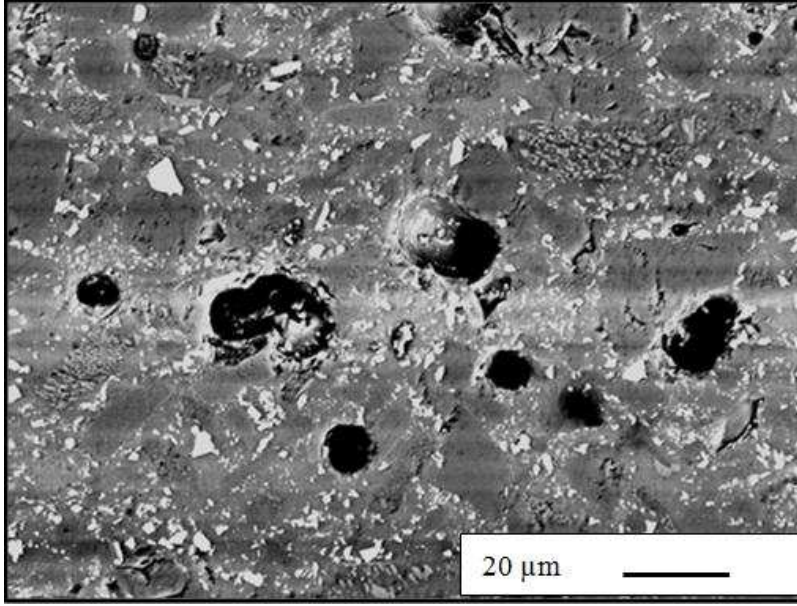
Şekil 3.29. R14 (Z-F) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(5000 büyütme)



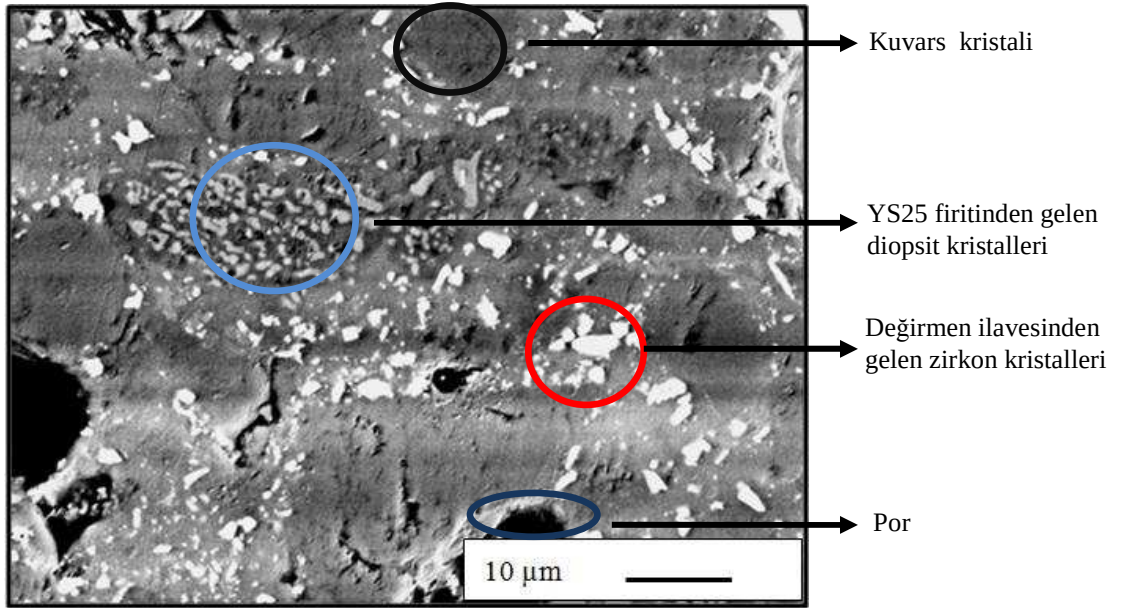
Şekil 3.30. R14 (YS16) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)



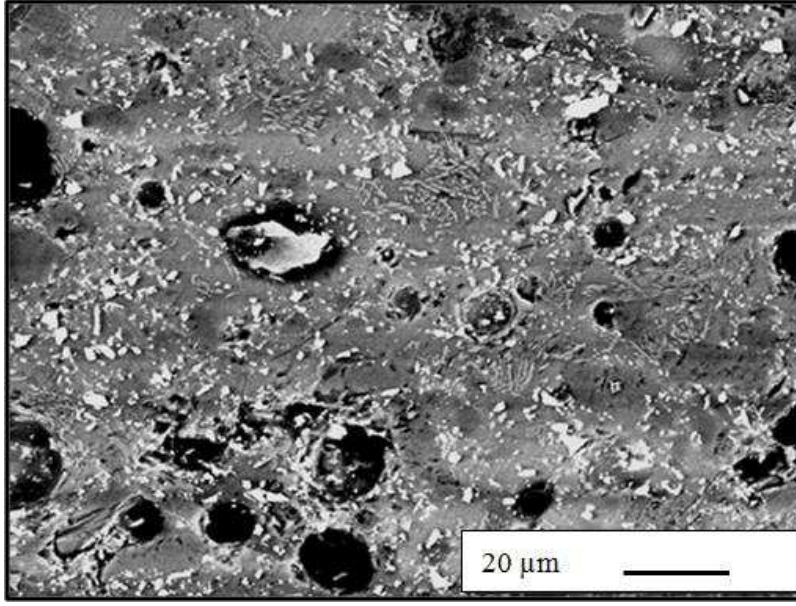
Şekil 3.31. R14 (YS16) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(5000 büyütme)



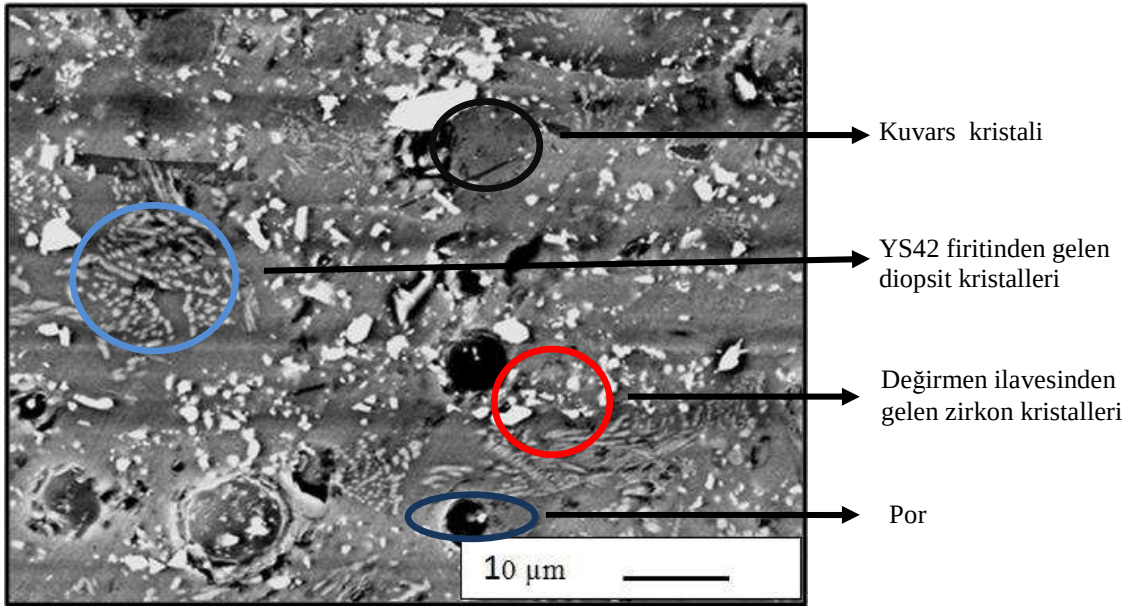
Şekil 3.32. R14 (YS25) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)



Şekil 3.33. R14 (YS25) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(5000 büyütme)



Şekil 3.34. R14 (YS42) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)



Şekil 3.35. R14 (YS42) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(5000 büyütme)

3.5.4. Firit ve angopların renk ölçümleri

Çizelge 3.7’de Z-F, YS16, YS25 ve YS42 sırlarının renk değerleri ve 60° ve 80°’ler de ölçülen parlaklık değerleri verilmiştir. Sırların L* değerleri incelendiğinde Z-F sırnın 88,5; YS16 sırnın 90,2 ve YS25 ile YS42 sırlarının ≈ 85 L* değeri gösterdiği saptanmıştır. Sırların parlaklığı incelendiğinde Z-F, YS16, YS25 ve YS42 sırlarının 60°’deki parlaklık değerleri sırasıyla 98,5, 7,1, 64,4 ve 76,8 ölçülmüştür.

Çizelge 3.8’de R14 reçetesinde Z-F, YS16, YS25 ve YS42 firitlelerinin kullanılmasıyla elde edilen angopların sırlı ve sırsız yüzeylerine ait L*, a*, b* renk değerleri verilmiştir. R14 (Z-F), R14 (YS16), R14 (YS25) ve R14 (YS42) angoplarının sırsız L* değerleri sırasıyla 91,86, 92,11, 87,58 ve 89,04 ölçülmüştür. Sonuçlar R14 (YS16) angobunun diğer angoplardan ve standart R14 (Z-F) angobundan daha yüksek L* değerine sahip olduğunu göstermiştir. Üzerine transparan sır uygulanması ile angopların L* değerlerinde ≈ 1 puanlık düşüş gözlenmiştir. R14 (YS16) angobu sırlama sonrasında da R14 (Z-F) angop renk değerlerini yakalamıştır.

Çizelge 3.7. Z-F, YS16, YS25 ve YS42 sırlarının L*, a*, b* renk ve 60° ve 80°’deki parlaklık değerleri

Sır Reçete Kodları	L*	a*	b*	60°	80°
Z-F Sırı	88,5	0,4	0,2	98,5	87,3
YS16 Sırı	90,2	0,7	0,4	7,1	7,3
YS25 Sırı	85,6	1,6	0,7	64,4	86,4
YS42 Sırı	85,3	1,7	2,6	76,8	87

Çizelge 3.8. R14 (Z-F), R14 (YS16), R14 (YS25) ve R14 (YS42) angoplarının sırlı ve sırsız L*, a*, b* renk değerleri

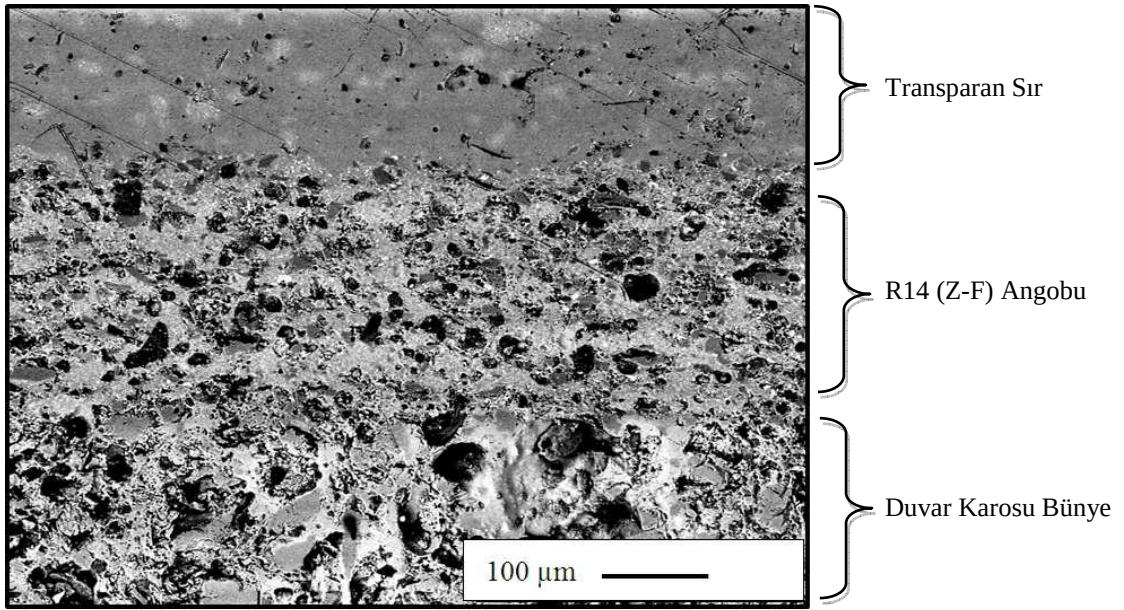
Angop Reçete Kodları	L*	a*	b*	Sırlı L*	Sırlı a*	Sırlı b*
R14 (Z-F)	91,9	0,1	4,8	90,6	-0,6	5,9
R14 (YS16)	92,1	0,3	5,1	90,6	-0,6	5,7
R14 (YS25)	87,6	0,4	3,9	86,3	-0,1	4,5
R14 (YS42)	89	-0,1	4,8	88,1	-0,5	5,2

3.5.5. Angopların sıvı geçirimlilik test sonuçları

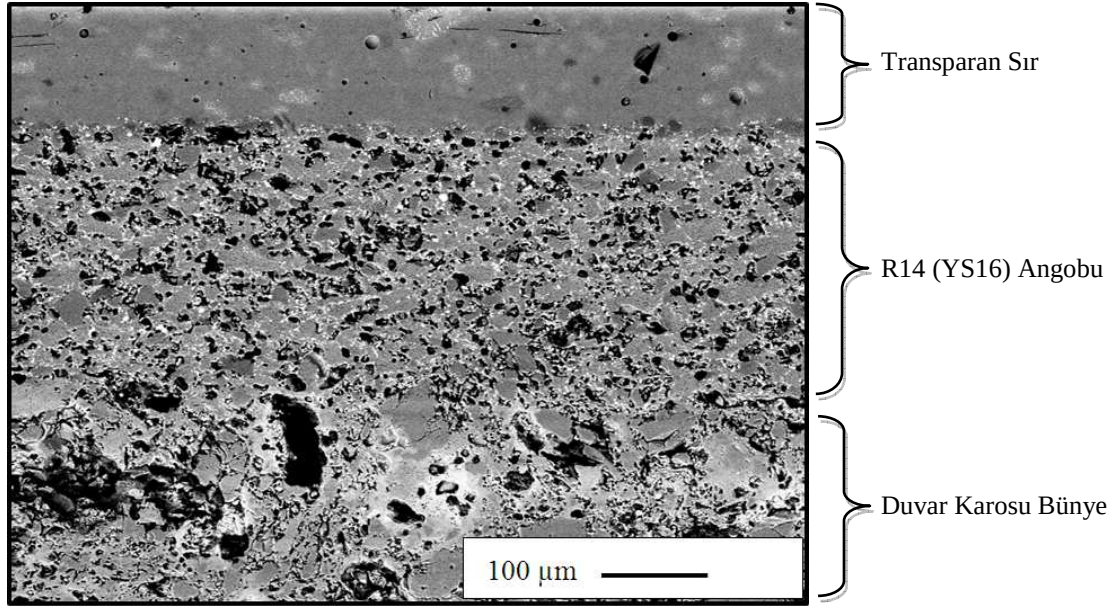
Çizelge 3.9’da R14 (Z-F), R14 (YS16), R14 (YS25) ve R14 (YS42) angoplarının mürekkep testi sonucunda belirlenen sıvı geçirimlilik süreleri ve test sonrası yüzeyde oluşan lekeye ait L*, a*, b* renk değerleri verilmiştir. Sonuçlar angopların sıvı geçirimlilik sürelerinin 2 dk. 30 s. ile 3 dk. 10 s. aralığında değiştiğini göstermektedir. Test sonrası sırlı angop yüzeyinde oluşan lekelerin şiddetlerini karşılaştırmak için lekelerin L* değerleri ölçülmüş ve düşük L* değeri yüksek sıvı geçirimliliğin bir işareti olarak kabul edilmiştir. R14 (YS16) angobu en düşük L* değerini; R14 (YS25) ve R14 (YS42) angopları ise en yüksek L* değerlerini göstermiştir. Angopların sahip olduğu porozitenin sıvı geçirimlilik özelliği üzerindeki etkisini gözlemleyebilmek için R14 angoplarının 500 büyütmedeki karşılaştırmalı mikroyapı görüntüleri Şekil 3.36 ile 3.39 arasında verilmiştir. Mikroyapılar karşılaştırıldığında sıvı geçirimlilik testi sonrasında lekel L* değeri R14 (Z-F) ve R14 (YS16) angoplarından daha yüksek olan R 14 (YS25) ve R14 (YS42) angoplarının daha az porozite içerdiği görülmüştür.

Çizelge 3.9. R14 (Z-F), R14 (YS16), R14 (YS25) ve R14 (YS42) angoplarının sıvı geçirimlilik test sonuçları

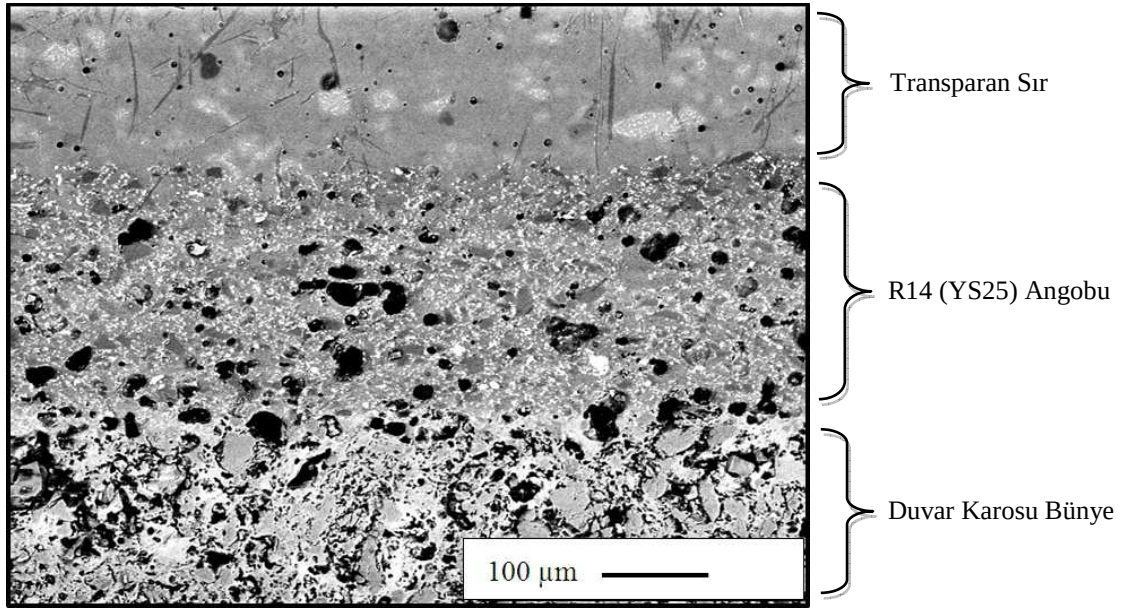
Angop Reçete Kodları	Sıvı Geçirimlilik Süresi	Test Sonrası Leke Renk Ölçüm		
		L*	a*	b*
R14 (Z-F)	2 dk. 40 s.	66,2	1,2	-4,2
R14 (YS16)	2 dk. 55 s.	62	0,8	-3,5
R14 (YS25)	2 dk. 30 s.	84,5	-1,2	2,5
R14 (YS42)	3 dk. 7 s.	86,6	-1	3,6



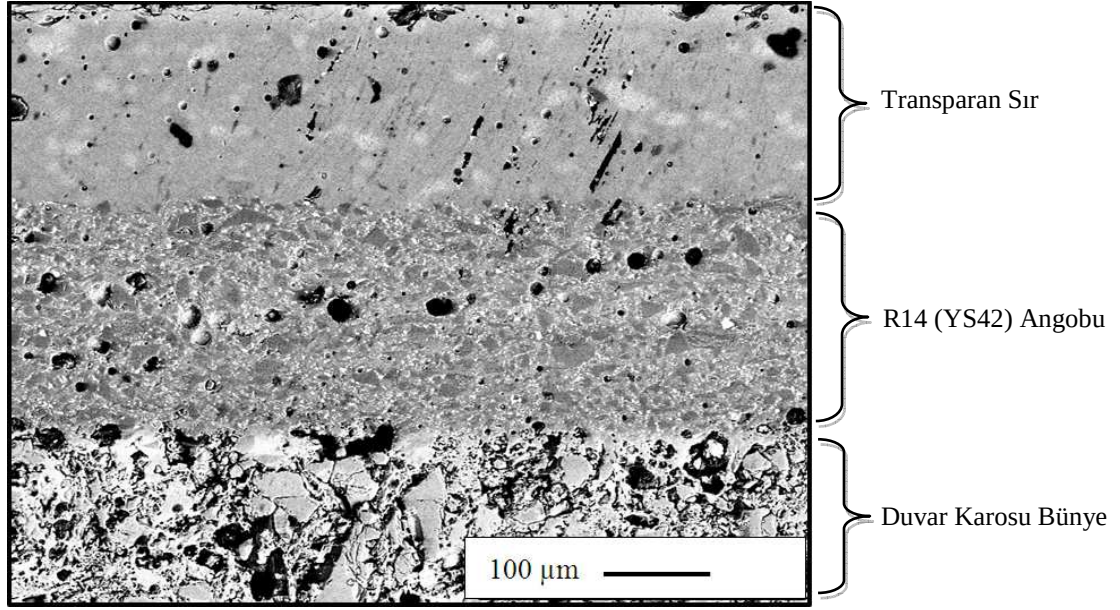
Şekil 3.36. R14 (Z-F) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (500 büyütme)



Şekil 3.37. R14 (YS16) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(500 büyütme)



Şekil 3.38. R14 (YS25) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(500 büyütme)



Şekil 3.39. R14 (YS42) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(500 büyütme)

3.6. Angop Çalışmalarında Kullanılmak Üzere Diopsit Esaslı Firitlerin Geliştirilmesi Genel Değerlendirme ve Öneriler

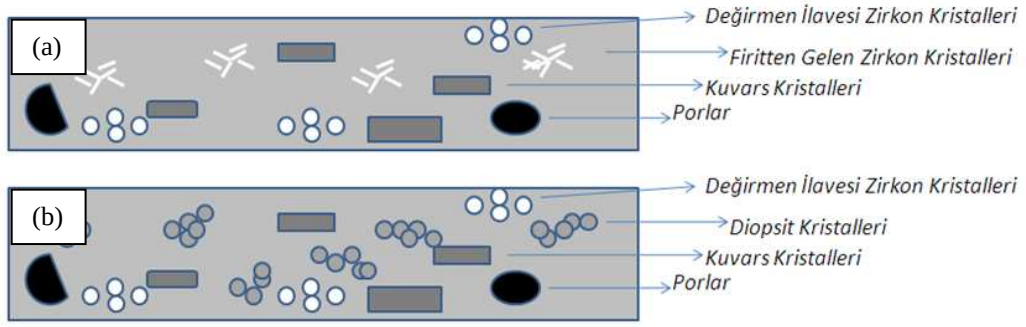
Tezin bu bölümünde duvar karosu angobunda kullanılmak üzere zirkonlu parlak opak firite alternatif olarak endüstriyel kullanıma uygun yüksek beyazlıkta mat, saten ve parlak diopsit esaslı firitler geliştirilmiştir. Firit çalışmaları sonucunda en yüksek opaklığı gösteren mat, parlak ve saten diopsit esaslı firitler seçilmiş ve belirlenen firitler zirkonlu opak firite alternatif olarak Yurtbay Seramik standart duvar karosu angop reçetesinde (R14) kullanılmıştır. Elde edilen firit ve angopların karakterizasyon sonuçları sırasıyla standart zirkonlu opak firit ve standart angop ile karşılaştırılmıştır.

Mikroyapı analizleri sonucunda firitlerin tek başlarına sırlaştırılarak sinterlendikleri zamanki mikroyapılarını angop içerisinde kullanıldıkları zamanda korudukları belirlenmiştir. Diopsit kristalizasyonunun en yoğun gözlemlendiği angop R14 (YS16) kompozisyonu olmuştur. R14 (YS25) ve R14 (YS42) angoplarında ise XRD paternlerinde diopsit oluşumu görülmemesine karşın mikroyapı analizinde yapı içerisinde yer yer diopsit oluşumunun gerçekleştiği tespit

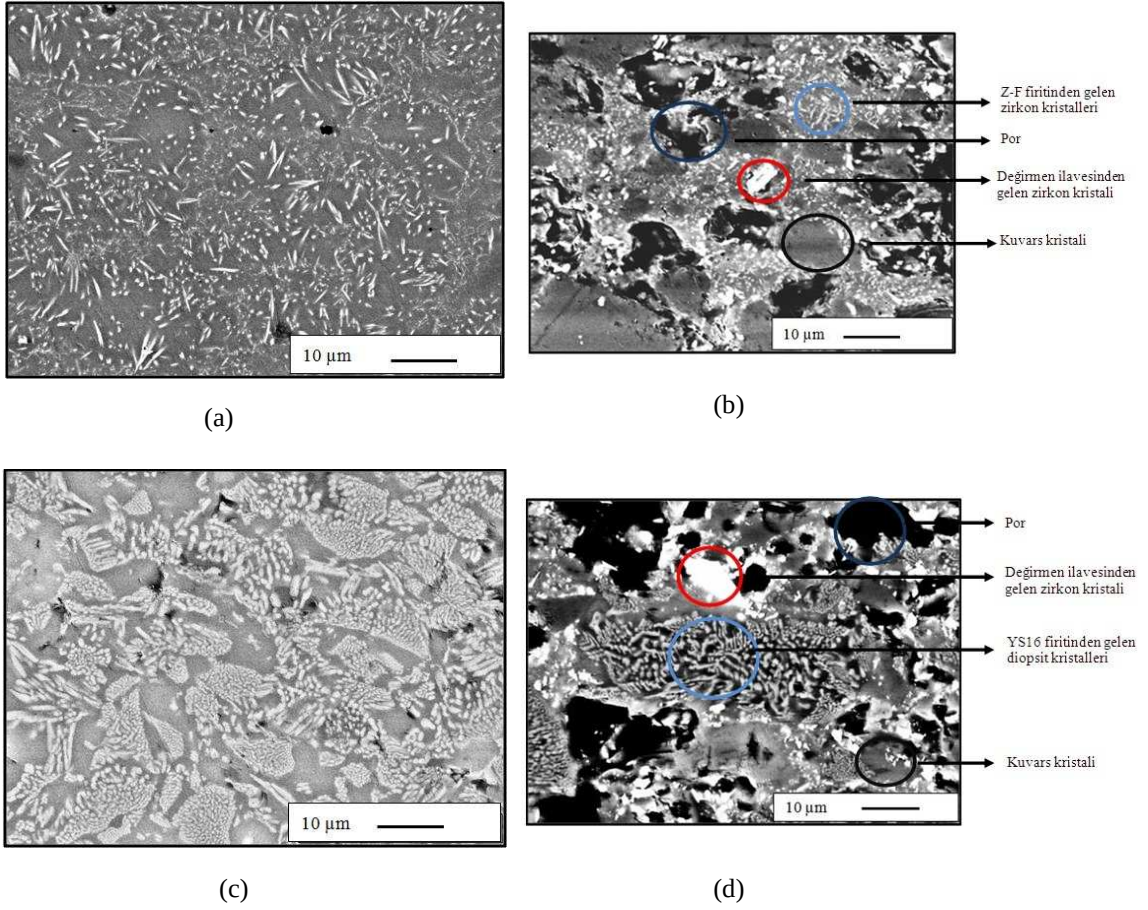
edilmiştir. R14 (YS25) ve R14 (YS42) angoplarının XRD paternlerinde diopsit fazının tespit edilememesinin nedeni oluşan diopsit kristalizasyonunun eser miktarda gerçekleşmesi ile açıklanmıştır. Bu angoplarda yüksek miktarda diopsit kristalizasyonunun gerçekleşmemesinin nedeni olarak YS25 ve 42 firitlerinin YS16 firitine göre daha az refrakter olması (daha erken sinterlenmesi ve yumuşaması) ve son angop ve sır mikroyapılarında camsı faz oranının daha yüksek olması gösterilebilir. Bu sebepler R14 (YS25) ve R14 (YS42) angoplarında oluşan diopsit kristallerinin yapıda çözünmesine neden olarak miktarı azaltmış olabilir.

Renk analizi R14 (YS16) angobunun R14 (YS25), R14 (YS42) ve standart R14 (Z-F) angobundan daha yüksek L^* değerine sahip olduğunu göstermiştir. Sıvı geçirimsizlik testinde por miktarı daha az olan R14 (YS25), R14 (YS42) angoplarının sıvı geçirimsizliği standart angoptan ve R14 (YS16) angobundan daha iyi sonuç vermiştir. R14 (YS16) angobunda oluşan leke L^* değerinin standart R14 (Z-F) angobundan daha düşük olması R14 (YS16) kompozisyonunda sıvı geçirimsizlik özelliğini iyileştirmeye yönelik kompozisyonel iyileştirmelerin yapılması gerektiğini göstermiştir.

Angop reçete ve karakterizasyon çalışmaları sonucunda sinterlenme ve yumuşama sıcaklıkları yüksek mat görünümdeki diopsit esaslı firitler ile yüksek örtücülükte angopların geliştirilebileceği tespit edilmiştir. Şekil 3.40'da zirkonlu opak firit ve diopsit esaslı firitlerin kullanıldığı duvar karosu angop mikroyapılarının şematik gösterimi verilmiştir. Şekil 3.41'de ise zirkonlu opak firit ve zirkonlu opak firit içeren duvar karosuna alternatif olarak geliştirilen diopsit esaslı firit ve diopsit esaslı firit içeren duvar karosu angop mikroyapı görüntüleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 3.40. Zirkonlu opak firit (a) ve diopsit esaslı firitin (b) kullanıldığı duvar karosu angop mikroyapılarının şematik gösterimi



Şekil 3.41. Zirkonlu opak firit (a) ve zirkonlu opak firit içeren duvar karosuna (b) alternatif olarak geliştirilen diopsit esaslı firit (c) ve diopsit esaslı firit içeren duvar karosu angobu (d) mikroyapı görüntüleri

4. DİOPSİT ESASLI FIRITLERİN KULLANILDIĞI DUVAR KAROSU ANGOPLARINDA KOMPOZİSYON, TEMEL ÖZELLİK (OPAKLIK, ISIL GENLEŞME, SIVI GEÇİRİMLİLİK) VE MİKROYAPI İLİŞKİSİNİN İNCELENMESİ

4.1. Diopsit Esaslı Angop Çalışmaları Giriş

Angop, seramik karolarda sırlama öncesi sır ile bünye arasına uygulanan, uygulandığı bünyenin rengini örten, sırlama ve dekorasyon işlemleri öncesinde yüzeye kontrast kazandıran bir çeşit astardır (Vari 2000; Fraser 1998; Sacmi 2002). Angobun asıl görevi karo bünyesini örtmek ve sonraki aşama olan sır uygulaması için taban oluşturmaktır (Sacmi 2002). Angop kompozisyonları zirkon (örtücülük özelliği için), iyi kalitede feldispatlar, kuvarslar ve killeri; kaolenler gibi plastik hammaddeler içerir (Sacmi 2002). Angop reçetelerinde opaklığı sağlayan yüksek kırınım indisine sahip (1.92–1.96) zirkondur. Zirkon angop reçetelerinde hem serbest (değirmen ilavesi) hem de firit bileşeni olarak kullanılmaktadır (Kara ve ark. 2000).

Angopta aranan temel özellikler; bünye ve sır ile uyumlu ısı genleşme katsayısı, yüksek opaklık ve düşük sıvı geçirimsizlik özelliği olarak sıralanabilir. Angoba ait bu temel özellikler nihai mikroyapıya bağlı olarak değişim göstermektedir. Angobun sahip olduğu ısı genleşme katsayısı angop kalınlığına, angopta oluşan kristallerin ve artık camsı fazın ısı genleşme katsayısına bağlı olarak; opaklığı angop kalınlığına, yapıdaki porozitenin miktarına, kristallerin şekline, boyutuna ve miktarına, camsı faz ile kristal faz arasındaki kırınım indisi farkına bağlı olarak; sıvı geçirimsizlik özelliği ise angop kalınlığına, angop opaklığına, yapıda oluşan porozitenin boyutuna, şekline ve miktarına bağlı olarak değişim göstermektedir.

Bu çalışmada angop reçetelerinde opaklığı sağlayan zirkonlu opak firitlere alternatif olarak diopsit esaslı firitlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Tezin üçüncü bölümünde yapılan firit, angop reçete ve karakterizasyon çalışmaları duvar karosu angop reçetesinde sinterleme, yumuşama sıcaklıkları çalışılan diğer firitlerden (YS25 ve YS42) daha yüksek olan mat YS16 firitinin kullanıldığı angop kompozisyonunda (R14 (YS16)) yüksek diopsit kristalizasyonunun

gerçekleştirdiği ve R14 (YS16) angobunun standart angop opaklığını yakaladığını göstermiştir. Ancak belirlenen firitin zirkonlu parlak opak firitte göre daha refrakter olması (geç yumuşamaya başlaması) mat firitin kullanıldığı angobun sıvı geçirimsizlik özelliğinin standart angop kadar iyi olmamasına yol açmıştır. Bu nedenle diopsit esaslı firitlerin kullanılacağı angop reçetelerinde iyileştirme yapılması gerekmektedir.

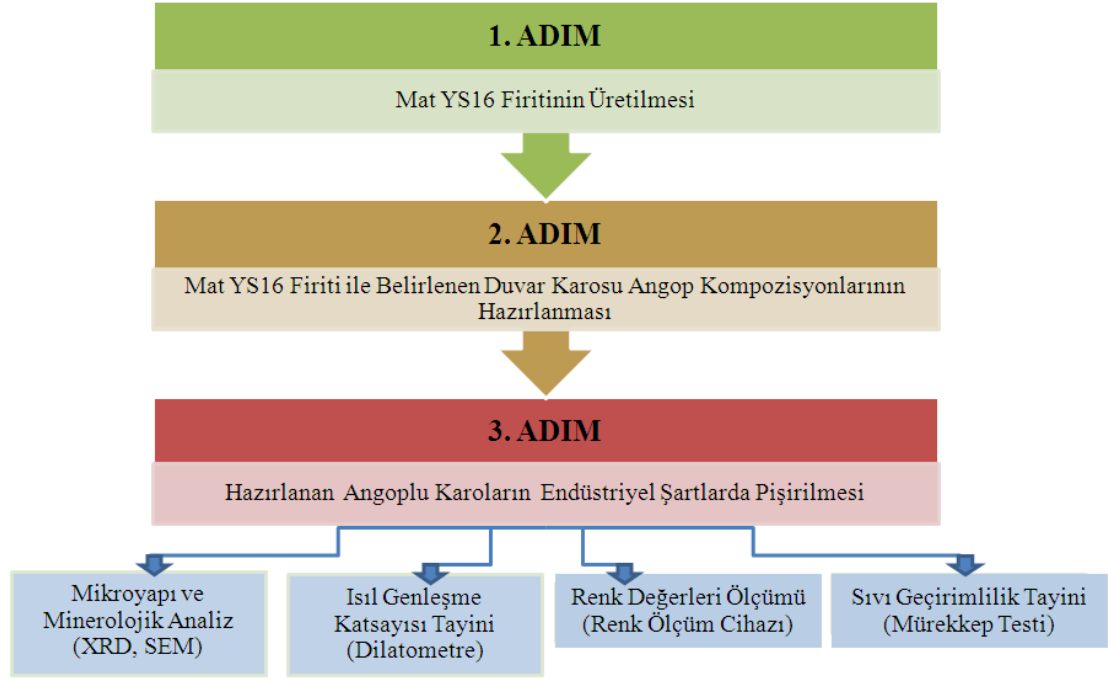
Tezin bu bölümünde diopsit firiti içeren (YS16) duvar karosu angoplarında kompozisyon, mikroyapı ve temel özellik ilişkisi incelenmiştir.

4.2. Diopsit Esaslı Angop Çalışmaları Amaç

Tezin bu bölümünde diopsit esaslı firitlerin kullanıldığı duvar karosu angoplarında gerçekleştirilen kompozisyonel değişikliklerin angobun nihai mikroyapısı ve temel özellikleri (opaklık, sıvı geçirimsizlik ve ısı genleşme katsayısı) üzerindeki etkisine dair anlayış geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu bölümdeki diğer bir amaç bu aşamada geliştirilen anlayışla tezin bir sonraki aşaması olan işletme denemeleri ve iyileştirme çalışmaları için endüstriyel kullanıma uygun duvar karosu angop kompozisyonlarını geliştirmektir.

4.3. Diopsit Esaslı Angop Çalışmalarında İzlenen Yöntem ve Deneysel Prosedür

Doktora tezinin bu bölümünde izlenen yolun şematik gösterimi Şekil 4.1’de verilmiştir. Bu bölümde angop çalışmalarında kullanılmak üzere SiO_2 - CaO - MgO - B_2O_3 - Na_2O - K_2O cam seramik sisteminde geliştirilen YS16 firiti ile duvar karosu angop kompozisyonları hazırlanmış ve karakterizasyon çalışmaları yürütülmüştür.



Şekil 4.1. Tezin dördüncü bölümünde izlenen yolun şematik gösterimi

4.3.1. Angop reçetelerinin belirlenmesi ve üretilmesi

Reçete çalışmalarında kullanılan diopsit esaslı mat YS16 firit kompozisyonuna ve başlangıç angop kompozisyonuna (R14) ait veriler sırasıyla Çizelge 4.1 ve 4.2’de verilmiştir. Çalışmada diopsit esaslı firit kullanımının gerçekleştirildiği duvar karosu angoplarında kompozisyonel değişimlerin angobun temel özellikleri ve mikroyapı üzerindeki etkisini araştırabilmek için dört grup altında farklı angop kompozisyonları geliştirilmiştir (Çizelge 4.3). Angop reçete çalışmalarında hammadde yığın yüzdeleri üzerinden çalışılmıştır.

Çizelge 4.1. Angopta kullanılan YS16 firit kompozisyonuna ait veriler (Ağırlıkça Oksit %)

Firit	SiO₂	(CaO+MgO)	(Na₂O+K₂O+B₂O₃)
Mat YS16	% 50–60	%20–30	%10–15

Çizelge 4.2. Çalışmalarda kullanılan başlangıç duvar karosu angop reçetesine (R14 reçetesine) ait kompozisyon

Malzeme	Ağırlıkça %	Malzeme	Ağırlıkça %
Firit	% 40–50	Kaolen	% 10–20
Kuvars	% 10–20	Alümina	% 0–5
Kil	% 10–20	Zirkon	% 5–15

Çizelge 4.3. Çalışmada kullanılan angop kompozisyonlarına ait veriler

Kompozisyon Grubu	Değişken (Etkisi Araştırılan) Hammaddeler	Sabit Hammaddeler	Grup İçerisinde Çalışılan Reçete Kodları
A	Kil-Kaolen	Firit, Kuvars, Alümina	R28, R29, R30, R31, R32
B	Kuvars-Transparan Firit	Firit, Kil, Kaolen, Alümina	R33, R34
C	Kuvars-Albit	Firit, Kil, Kaolen, Alümina	R35, R36
D	Kuvars-Kaolen	Firit, Kil, Alümina	R37, R38

Hazırlanan angop kompozisyonları Çizelge 4.4’de verilen oranlarda alümina bilyeli sır değirmenlerine yüklenmiş ve 22 dk. öğütmeye tabi tutulmuştur. Hazırlanan angoplar pişmiş duvar karosuna ragle ile uygulanmış ve angoplu karonun yarısına sıvı geçirimsizlik testi için transparan sır uygulanmıştır. Hazırlanan angoplu karolar Yurtbay Seramik çift pişirim duvar karosu rejiminde 1130°C tepe sıcaklığında toplam 30 dk. sürede sinterlenmiştir.

Çizelge 4.4. Angop hazırlamada kullanılan ağırlıkça malzeme oranları

Malzeme	Ağırlıkça %
Katı	59,85
Su	39,85
Karboksimetilselüloz	0,1
Sodyumtripolifosfat	0,2

4.3.2. Angopların karakterizasyonu

Karo üzerine uygulanan angoplar pişirildikten sonra yapıda oluşan kristal fazların analizinde x-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi kullanılmıştır. Angopların mineralojik faz analizleri Rigaku Rint 2000-H serisi XRD cihazında Cu tüpüne 40 kV gerilim ve 30 mA akım uygulanarak 2°/dk tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir.

Mikroyapı analizi için angoplu karolar kesit yüzeylerinden parlatılmıştır. Bütün numuneler yüzey iletkenliği sağlamak amacıyla Sputter Coater marka kaplama cihazında altın-paladyum kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Numunelerin mikroyapı analizleri Zeiss EVO 50 EP marka taramalı elektron mikroskopunda (SEM) gerçekleştirilmiş ve analiz için atom ağırlığına bağlı olarak faz ayrımı yapan geri yansıyan elektron görüntüsü (BEI) yöntemi kullanılmıştır.

Angopların ısı genleşme katsayıları Netzch DIN 402 marka dilatometre cihazı ile ölçülmüştür. Dilatometre numunelerini hazırlamak için sulu öğütülen angoplar etüvde kurutulmuş ve el presi ile 20*25 cm boyutunda preslenmiştir. Elde edilen numuneler duvar karosu rejiminde sinterlenmiş ve pişirim sonrası dilatometre çubukları hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin dilatometre analizi 10°C/dk. ile 800°C'ye çıkılarak yapılmıştır.

Pişmiş angopların renk ölçümü (L*, a*, b* renk değerleri) Minolta CR-300 model renk ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Angopların sıvı geçirimsizliğini tayin edebilmek için transparan sırlı ve angoplu karoların arka yüzeyine mürekkep uygulanmış ve mürekkebin sırlı yüzeye ulaşma süresi kronometre ile; sırlı yüzeyde oluşan lekenin renk değerleri

(L*, a*, b* renk değerleri) ise Minolta CR-300 model renk ölçüm cihazı ile belirlenmiştir.

4.4. Diopsit Esaslı Angop Çalışmaları Sonuçlar ve Tartışma

4.4.1. A grubundaki angoplara ait sonuçlar

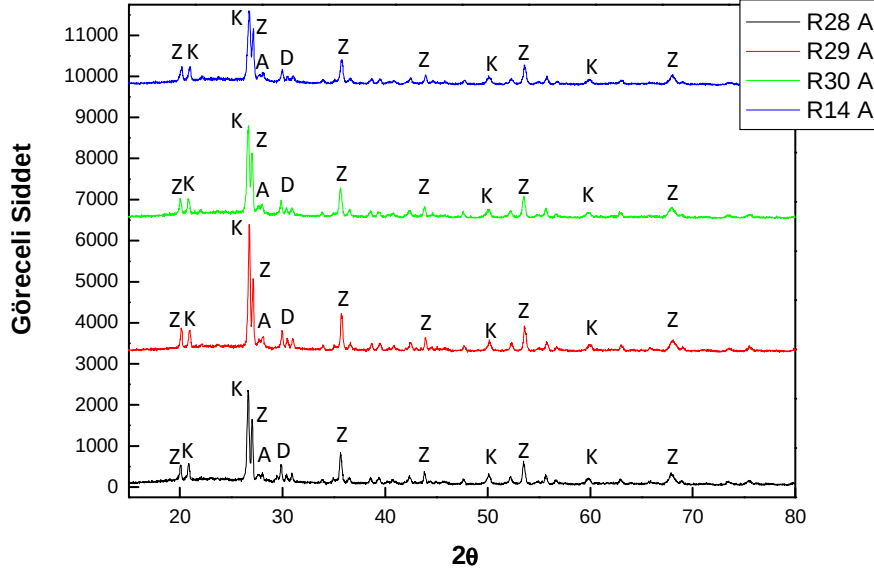
A grubu angop reçete çalışmalarında R14 standart duvar karosu angop reçetesinde kil ve kaolenin kendi içlerindeki oran değişimlerinin etkisi araştırılmıştır. A grubunda çalışılan angop reçetelerine ait veriler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. A grubu angop reçetelerine ait veriler

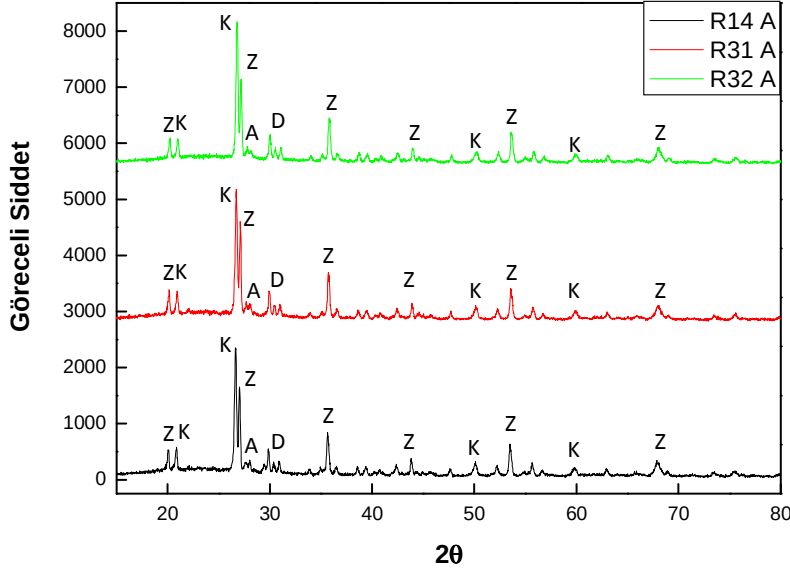
Angop Reçete Kodu	Ağırlıkça %Kil	Ağırlıkça %Kaolen
R28	-	%a+%b
R29	%a-%10	%b+%10
R30	%a-%5	%b+%5
STD R14	%a	%b
R31	%a+%5	%b-%5
R32	%a+%b	-

4.4.1.1. A grubundaki angopların mineralojik analizi

Şekil 4.2’de R14, R28, R29 ve R30 angoplarının; Şekil 4.3’de ise R14, R31 ve R32 angoplarının karşılaştırmalı XRD paternleri verilmiştir. Angoplarda oluşan ana fazlar kuvars, zirkon, diopsit ve anortit olarak tespit edilmiştir.



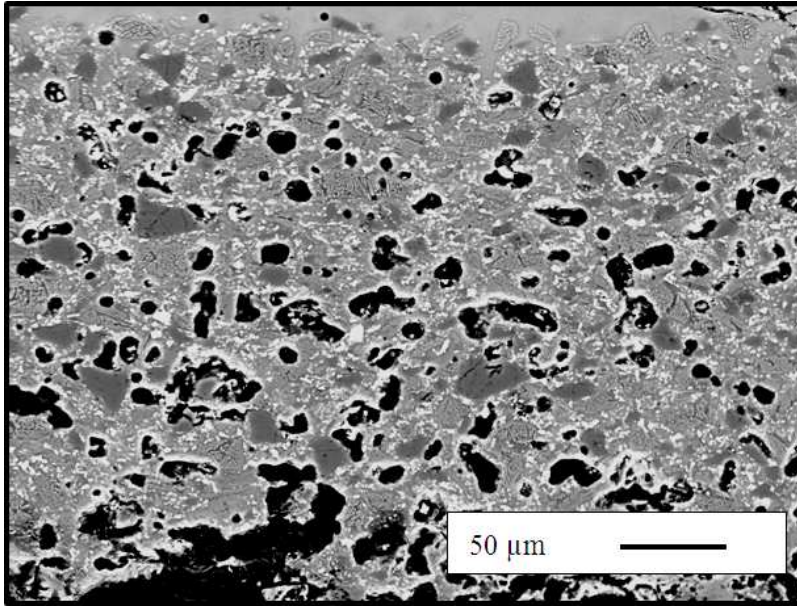
Şekil 4.2. R28, R29, R30 ve R14 angoplarına ait XRD analiz sonuçları
(Z: Zirkon, K: Kuvars, A: Anortit, D: Diopsit)



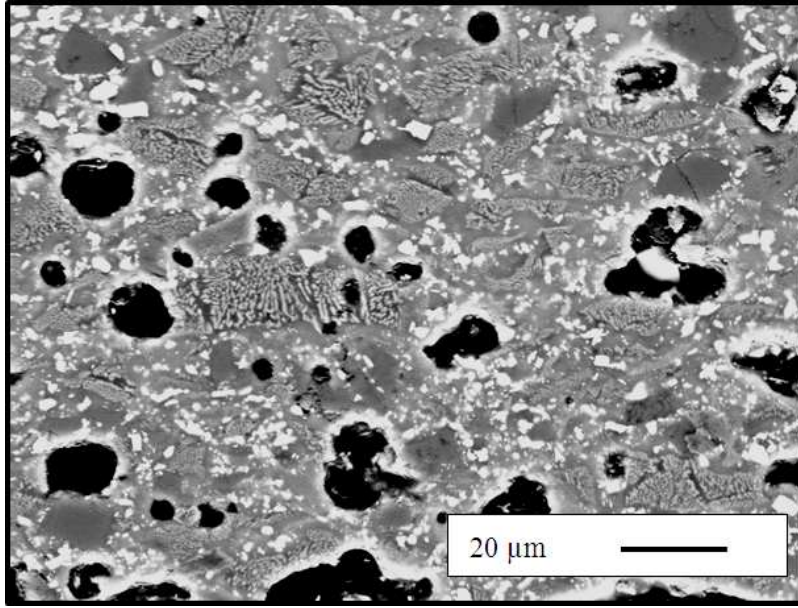
Şekil 4.3. R14, R31 ve R32 angoplarına ait XRD analiz sonuçları
(Z: Zirkon, K: Kuvars, A: Anortit, D: Diopsit)

4.4.1.2. A grubundaki angopların mikroyapı analizi

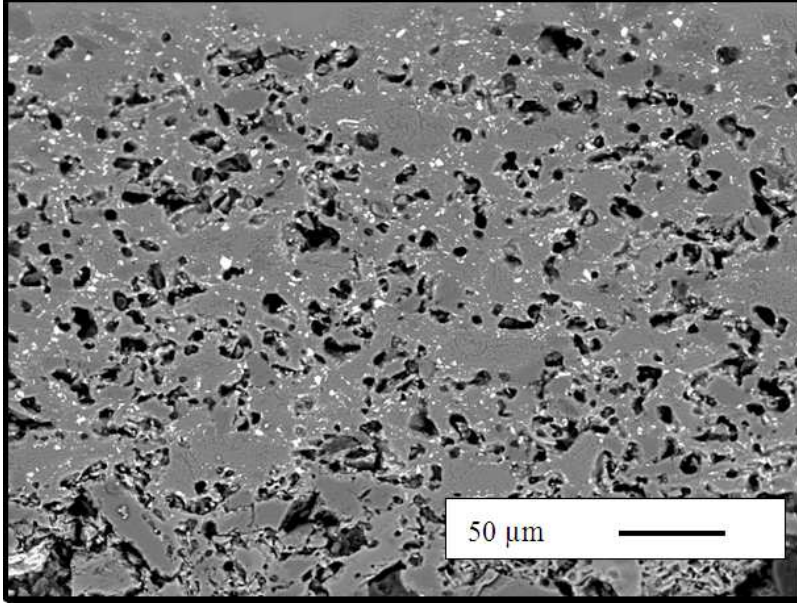
R14, R28, R29, R30, R31 ve R32 angoplarına ait 1000 ve 2500 büyütmedeki geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 4.4 ile 4.15 arasında verilmiştir. Angoplara ait mikroyapı görüntüleri incelendiğinde tüm angop mikroyapılarında boyutu 1–5 μm arasında değişen değirmen dolumu esnasında kompozisyona ilave edilen zirkon kristalleri, boyutu 10–20 μm arasında değişen kuvars kristalleri ve boyutu 30 μm 'a kadar ulaşan düzensiz şekilli porlar tespit edilmiştir. Angop mikroyapılarında oluşan diopsit kristallerinin boyutu <1 μm ile 2-3 μm arasında değişim göstermiş ve diopsit kristalleri ≈ 20 μm boyutunda adacıklar oluşturmuştur. Angopların por miktarının R28 angobundan R32'ye doğru (kil kullanımının artırılması ile) azalım gösterdiği tespit edilmiştir.



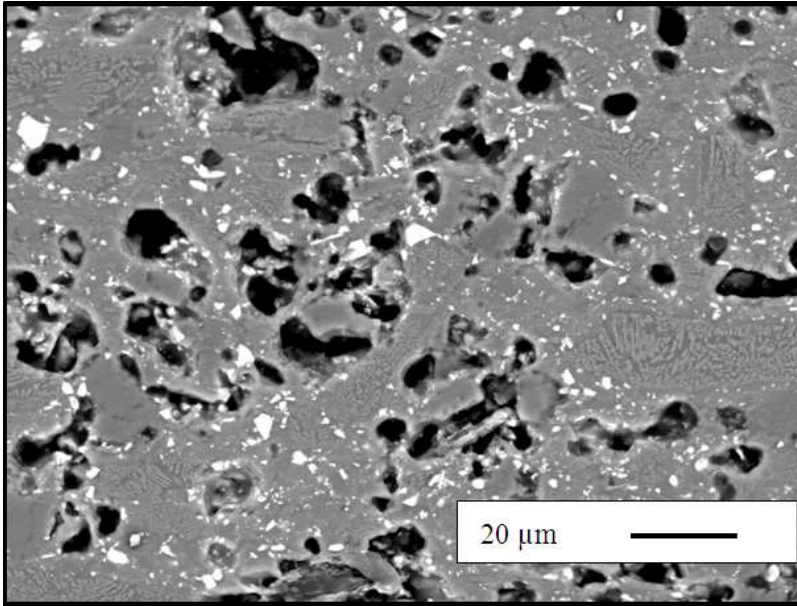
Şekil 4.4. R14 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(1000 büyütme)



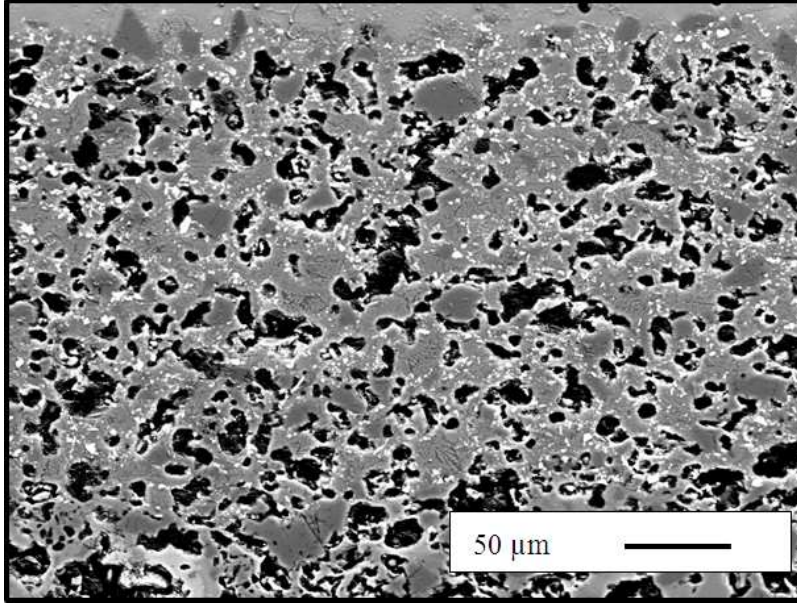
Şekil 4.5. R14 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)



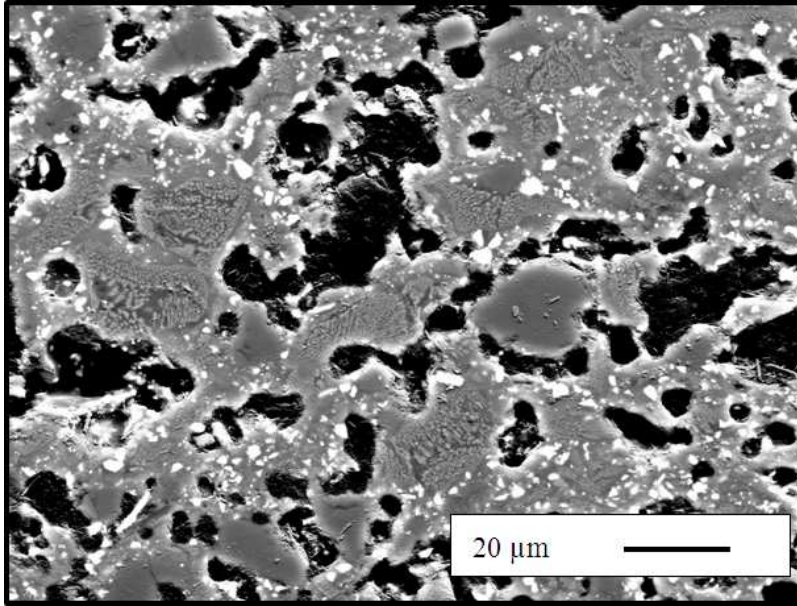
Şekil 4.6. R28 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(1000 büyütme)



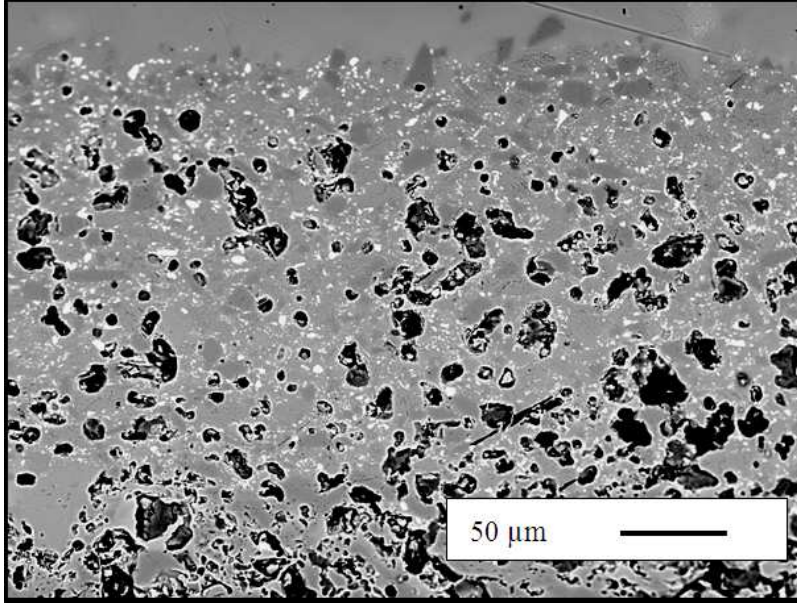
Şekil 4.7. R28 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)



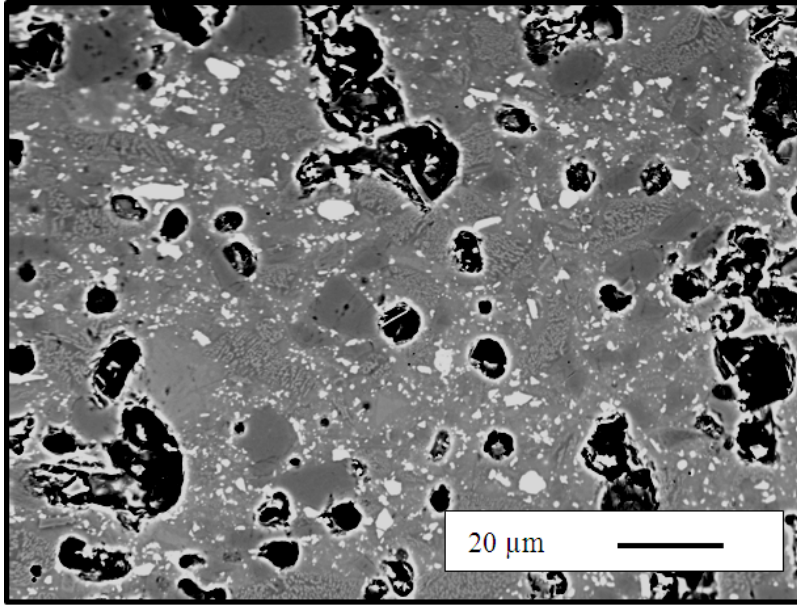
Şekil 4.8. R29 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(1000 büyütme)



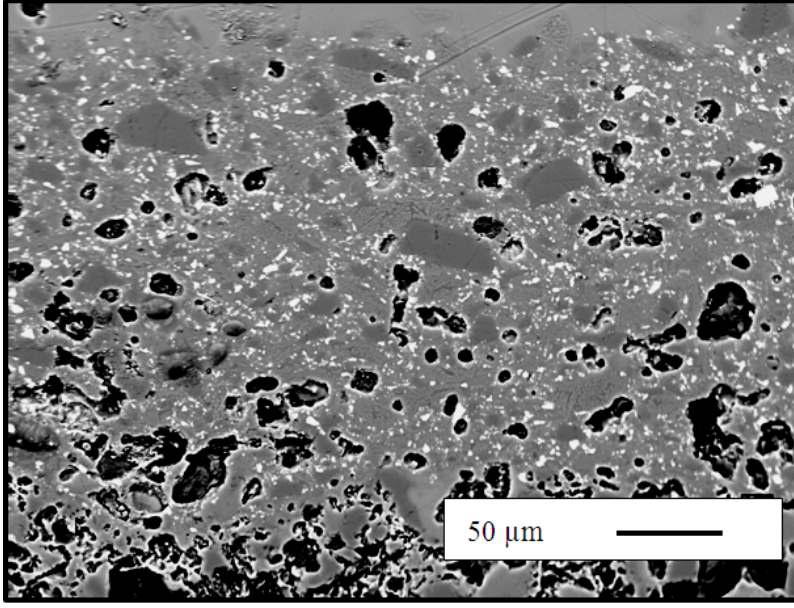
Şekil 4.9. R29 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)



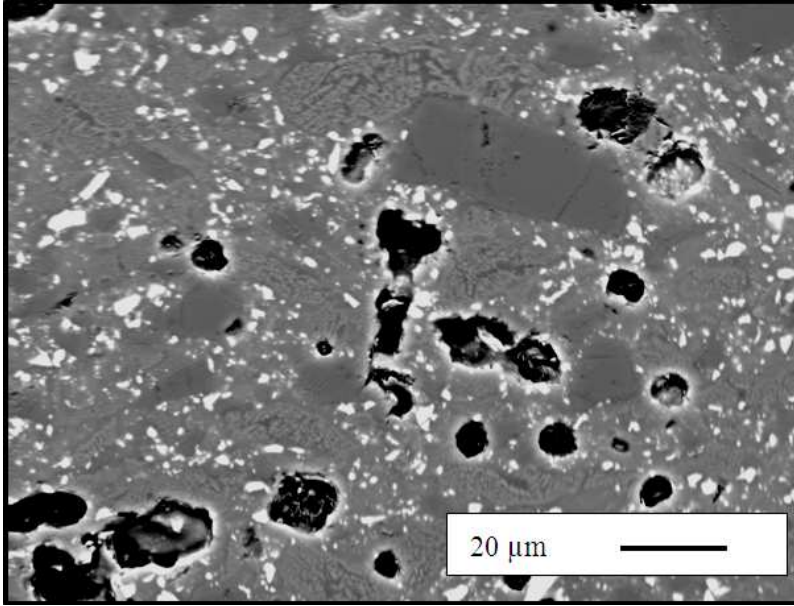
Şekil 4.10. R30 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(1000 büyütme)



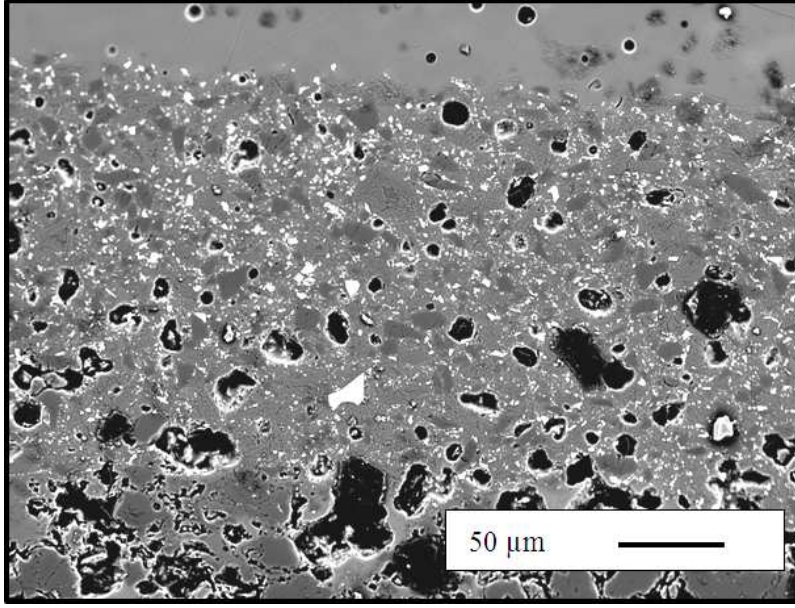
Şekil 4.11. R30 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)



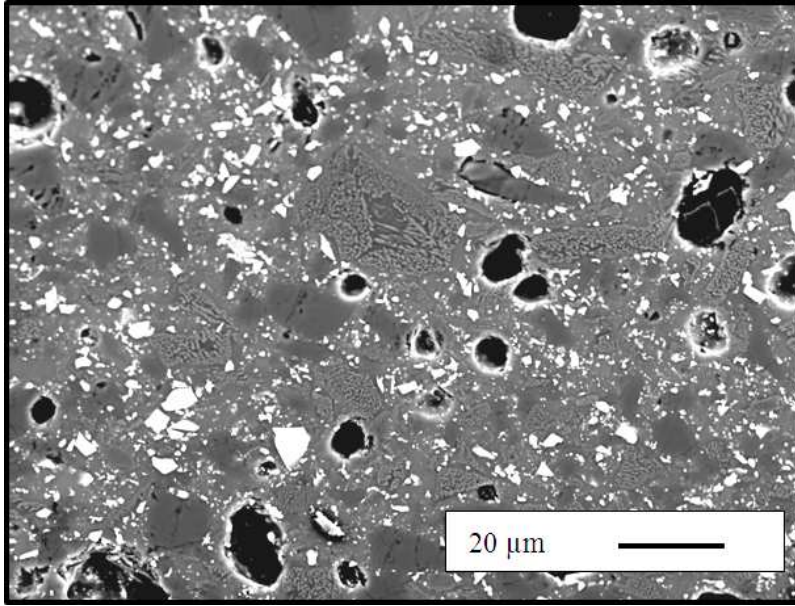
Şekil 4.12. R31 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(1000 büyütme)



Şekil 4.13. R31 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)



Şekil 4.14. R32 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(1000 büyütme)



Şekil 4.15. R32 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)

4.4.1.3. A grubundaki angopların renk ölçümleri

Çizelge 4.6’da standart R14 angobunun ve A grubundaki angopların sırlı ve sırsız yüzeylerine ait L*, a*, b* renk değerleri verilmiştir. Angopların L* değerleri incelendiğinde kil yerine kaolen kullanımının gerçekleştirildiği R28 angobunun L* değerinin 90,36; kaolen yerine kil kullanımının gerçekleştirdiği R32 angobunun L* değerinin ise 86,7 olduğu tespit edilmiştir. Sırasıyla kaolen kullanımının azaltılıp kil kullanımının arttırıldığı A grubu angoplarının L* değerinde lineer olmayan bir düşüş gözlenmiştir. L* değerinde gözlenen düşüş kaolenin kile nazaran daha az kirlilik içeren bir hammadde olmasından ve pişme renginin beyaz olmasından kaynaklanabilir.

Çizelge 4.6. A grubundaki angopların L*, a*, b* renk değerleri

Angop Reçete Kodu	L*	a*	b*	Sırlı L*	Sırlı a*	Sırlı b*
R28	90,4	-0,4	2,4	88,5	-1	3,1
R29	90,9	-0,3	3,1	87,5	-0,5	3,1
R30	88,9	-0,04	3	87,6	-0,9	3,8
R14	88,8	-0,3	3,2	86,9	-1,1	3,7
R31	87,2	-0,4	3,2	86,4	-1	3,7
R32	86,7	-0,4	3,2	85,7	-0,7	3,7

4.4.1.4. A grubundaki angopların sıvı geçirimsizlik test sonuçları

Çizelge 4.7’de A grubu angoplarının ve standart R14 angobunun mürekkep testi sonucunda belirlenen sıvı geçirimsizlik süreleri ve test sonrası yüzeyde oluşan lekeye ait L*, a*, b* renk değerleri verilmiştir. Sonuçlar angopların sıvı geçirimsizlik sürelerinin 2 dk. 35 s. ile 3 dk. 15 s. arasında değiştiğini ve sıvı geçirimsizlik süresinin kil yerine kaolen kullanımının arttırılması ile arttığını göstermiştir.

Test sonucunda sırlı angop yüzeyinde oluşan lekelerin şiddetlerini karşılaştırmak için lekelerin L* değerleri ölçülmüş ve düşük L* değeri yüksek sıvı geçirimsizliğin (sıvı geçirmezlik özelliğinin) bir işareti olarak kabul edilmiştir. Mürekkep testi sonrasında en düşük leke L* değerini 73,83 ile R28 angobu; en yüksek leke L* değerini ise 80,75 değeri ile R32 angobu göstermiştir. Sonuçlar R14 standart angobunda kil yerine kaolen kullanımının arttırılması ile leke L* değerinin düştüğünü göstermiştir.

Çizelge 4.7. A grubundaki angopların sıvı geçirimsizlik test sonuçları

Angop Reçete Kodu	Sıvı Geçirimsizlik Süresi	Test Sonrası Leke Renk Ölçüm		
		L*	a*	b*
R28	3 dk. 13 s.	73,8	0,3	-1,8
R29	3 dk. 15 s.	75,7	-0,1	-1,5
R30	3 dk.	80	-0,2	-0,6
R14	2 dk. 45 s.	76,1	-0,2	-1,1
R31	2 dk. 39 s.	80,6	-0,4	-0,2
R32	2 dk. 35 s.	80,8	-0,6	0,2

4.4.1.5. A grubundaki angopların ısı genleşme katsayısı tayini

Çizelge 4.8’de A grubu angoplarının ve standart R14 angobunun dilatometre cihazı ile belirlenen 400°C’deki ısı genleşme katsayıları verilmiştir. R14 standart angobunun 400°C’deki ısı genleşme katsayısı 69,04; R14 reçetesinde kil yerine tamamen kaolenin kullanıldığı R28 ve kaolen yerine tamamen kilin kullanıldığı R32 angoplarının 400°C’deki ısı genleşme katsayıları sırasıyla $62,12 \times 10^{-7}$ ve $69,44 \times 10^{-7}$ 1/°C ölçülmüştür. Sonuçlar R14 standart angobunda kil yerine kaolen kullanımının arttırılmasının ısı genleşme katsayısını düşürdüğünü göstermiştir. Kilin kaolene göre daha fazla miktarda SiO₂, Na₂O ve

K₂O içermesi nedeniyle ısı genleşme katsayısının arttığı düşünülmektedir. (Çizelge 4.9)

Çizelge 4.8. A grubundaki angopların 400°C’deki ısı genleşme katsayıları

AngopReçete Kodu	Isıl Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$)
R28	62,12
R29	66,5
R30	67,36
R14	69,04
R31	69,5
R32	69,44

Çizelge 4.9. Kil ve kaolen XRF kimyasal analiz test sonuçları (Ağırlıkça %)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Kil	60,32	33,59	0,16	0,48	0,52	2,05	1,75	1,08
Kaolen	57,79	38,52	0,17	0,36	0,16	1,52	1,13	0,317

4.4.2. B grubundaki angoplara ait sonuçlar

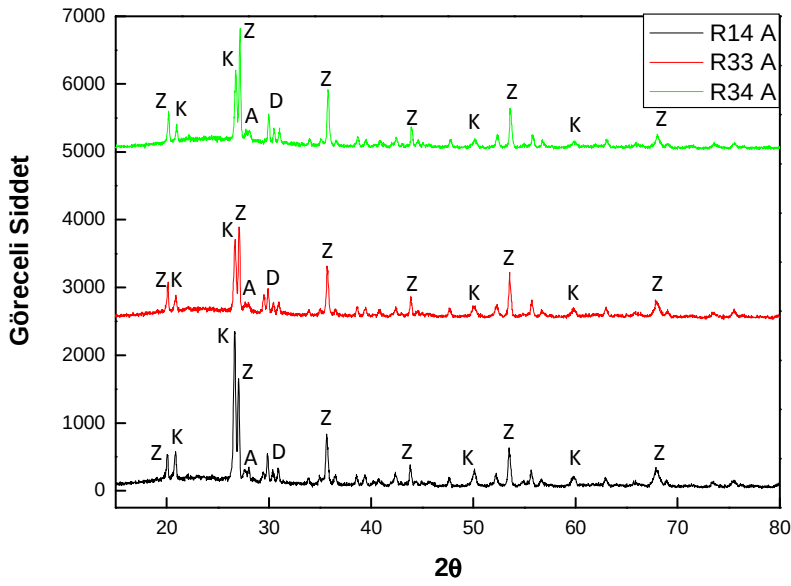
B grubu angop reçete çalışmalarında R14 standart duvar karosu angop reçetesinde kuvars kullanımı azaltılmış ve azaltılan kuvars yerine kompozisyona ergitici olarak %5 ve %10 oranlarında transparan firit ilave edilmiştir. B grubunda çalışılan angop reçetelerine ait veriler Çizelge 4.10’da verilmiştir.

Çizelge 4.10. B grubu angop reçetelerine ait veriler

Angop Reçete Kodu	Ağırlıkça % Kuvars	Ağırlıkça % Transparan Firit
R14	%c	-
R33	%c-%5	%5
R34	%c-%10	%10

4.4.2.1. B grubundaki angopların mineralojik analizi

Şekil 4.16’da R14, R233 ve R34 angoplarının karşılaştırmalı XRD paternleri verilmiştir. Angoplarda oluşan ana fazlar kuvars, zirkon, diopsit ve anortit olarak tespit edilmiştir. Kuvars kullanımının azaltıldığı R33 ve R34 angoplarının kuvars pik şiddetlerinde azalma olduğu görülmüştür.



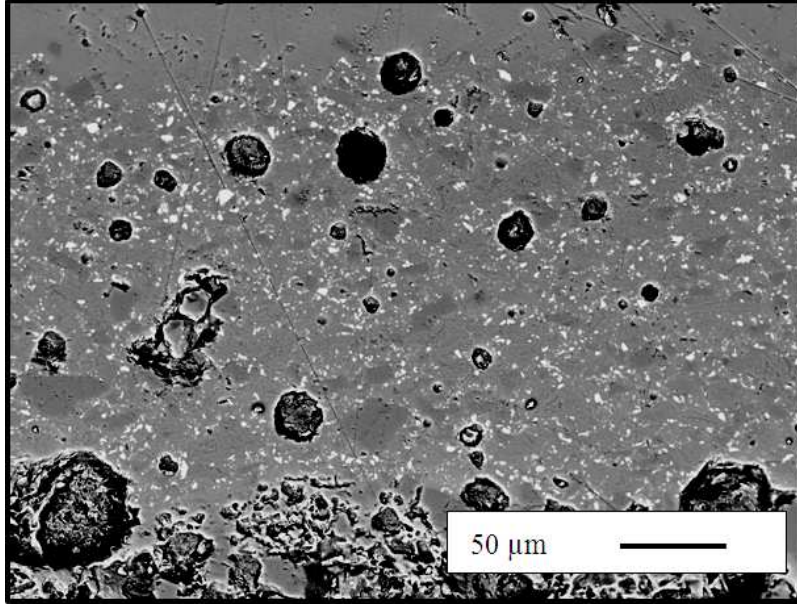
Şekil 4.16. R14, R33 ve R34 angoplarına ait XRD analiz sonuçları

(Z: Zirkon, K: Kuvars, A: Anortit, D: Diopsit)

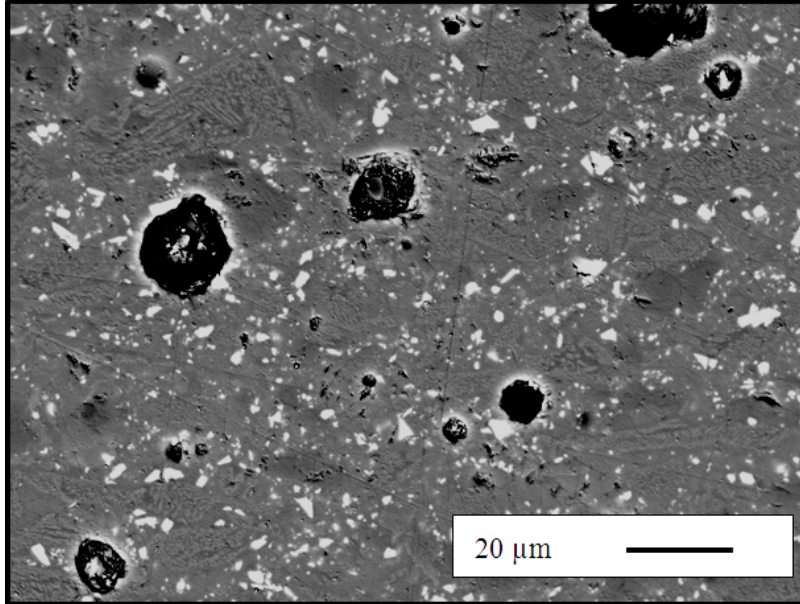
4.4.2.2. B grubundaki angopların mikroyapı analizi

R33 ve R34 angoplarına ait 1000 ve 2500 büyütmedeki geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 4.17 ile 4.20 arasında verilmiştir. Angoplara ait mikroyapı görüntüleri incelendiğinde tüm angop mikroyapılarında boyutu 1–5 μm arasında değişen değirmen dolumu esnasında kompozisyona ilave edilen zirkon kristalleri, boyutu 10–20 μm arasında değişen kuvars kristalleri ve boyutu 30 μm 'a kadar ulaşan düzensiz şekilli porlar tespit edilmiştir. Angop mikroyapılarında oluşan diopsit kristallerinin boyutu <1 μm ile 2–3 μm arasında değişim göstermiş ve diopsit kristalleri ≈ 20 μm boyutunda adacıklar

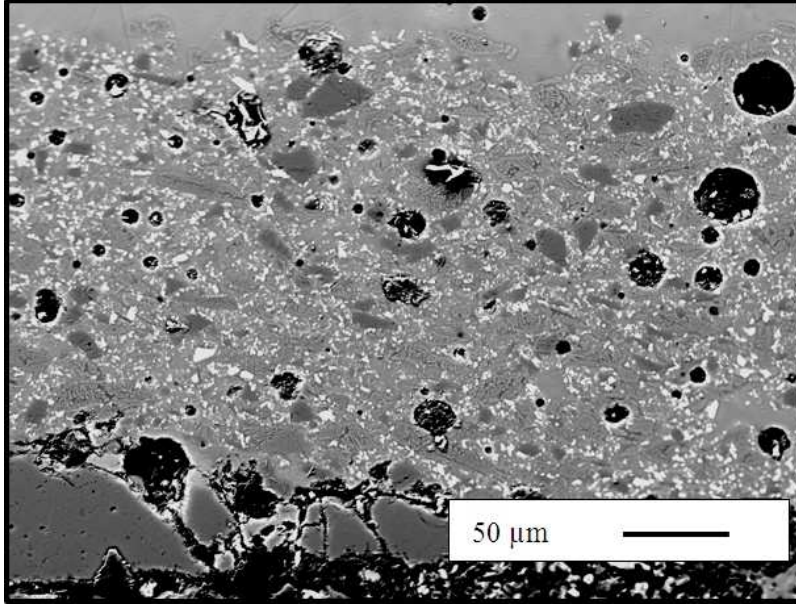
oluşturmuştur. R14 angobunda kuvars kullanımının azaltılıp transparan firit kullanımının gerçekleştirildiği R33 ve R34 angoplarında por miktarının azaldığı görülmektedir.



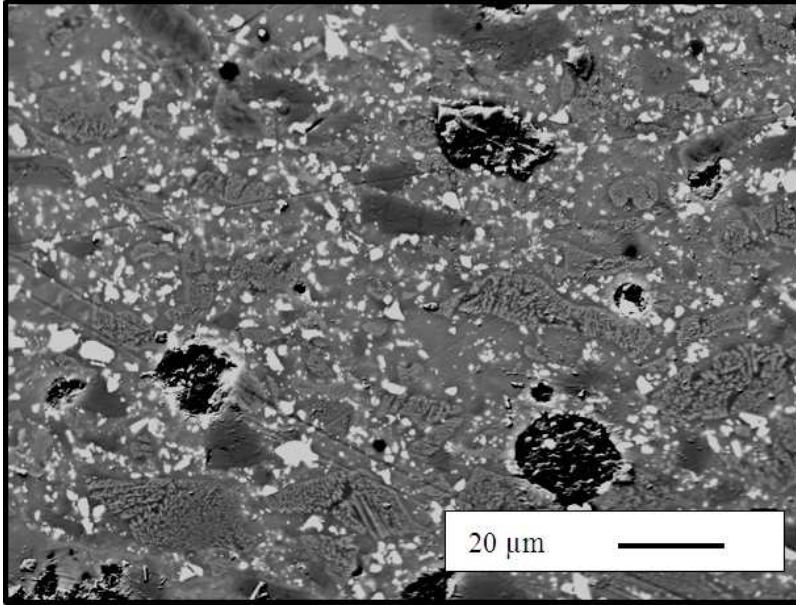
Şekil 4.17. R33 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme)



Şekil 4.18. R33 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)



Şekil 4.19. R34 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(1000 büyütme)



Şekil 4.20. R34 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)

4.4.2.3. B grubundaki angopların renk ölçümleri

Çizelge 4.11’de standart R14 angobunun ve B grubundaki angopların sırlı ve sırsız yüzeylerine ait L*, a*, b* renk değerleri verilmiştir. Angopların L* değerleri incelendiğinde kuvars kullanımının azaltılıp yerine transparan firit kullanımının gerçekleştirildiği R33 ve R34 angoplarının L* değerlerinde yaklaşık ≈ 1 puanlık bir düşüş gözlenmiştir. Transparan firitin %5 ve %10 oranlarında standart R14 reçetesinde kullanılması ile angobun ergiyebilirliği arttırılmış; bu da camsı faz miktarını arttırarak L* değerinin düşmesine yol açmıştır.

Çizelge 4.11. B grubundaki angopların L*, a*, b* renk değerleri

Angop Reçete Kodu	L*	a*	b*	Sırlı L*	Sırlı a*	Sırlı b*
R14	88,8	-0,3	3,2	86,9	1,1	3,7
R33	87,5	-0,1	2,9	86,3	0,8	3,6
R34	87,4	0	2,9	86,3	-0,7	3,4

4.4.2.4. B grubundaki angopların sıvı geçirimsizlik test sonuçları

Çizelge 4.12’de B grubu angoplarının ve standart R14 angobunun mürekkep testi sonucunda belirlenen sıvı geçirimsizlik süreleri ve test sonrası yüzeyde oluşan lekeler için L*, a*, b* renk değerleri verilmiştir. Sonuçlar angopların sıvı geçirimsizlik sürelerinin 2 dk. 45 s. ile 3 dk. 15 s. arasında değiştiğini göstermiştir. R14 angobunda mürekkep 2 dk. 45 s.’de yüzeye ulaşırken bu süre R33 ve R34 angoplarında 3 dk’nın üzerindedir. Mürekkep testi sonrasında R14, R33 ve R34 angoplarının yüzeylerinde oluşan lekelerin L* değerleri sırasıyla, 86,15 ve 86,96 ölçülmüştür. Sonuçlar standart R14 angobunda kuvars kullanımının azaltılarak yerine transparan firit kullanımı ile sıvı geçirimsizlik süresinin ve leke L* değerinin iyileştirilebileceğini göstermiştir.

Çizelge 4.12. B grubundaki angopların sıvı geçirimsizlik test sonuçları

Angop Reçete Kodu	Sıvı Geçirimsizlik Süresi	Test Sonrası Leke Renk Ölçüm		
		L*	a*	b*
R14	2 dk. 45 s.	76,13	-0,18	-1,15
R33	3 dk. 11 s.	86,15	-0,84	1,40
R34	3 dk. 15 s.	86,96	-1,17	1,46

4.4.2.5. B grubundaki angopların ısı genleşme katsayısı tayini

Çizelge 4.13’de B grubu angoplarının ve standart R14 angobunun dilatometre cihazı ile belirlenen 400°C’deki ısı genleşme katsayıları verilmiştir. R14 standart reçetesinde kuvars yerine %5 oranında transparan firit kullanılan R33 ve %10 oranında transparan firit kullanılan R34 angoplarının 400°C’deki ısı genleşme katsayıları sırasıyla $61,98 \times 10^{-7}$ ve $68,79 \times 10^{-7}$ 1/°C ölçülmüştür.

Çizelge 4.13. B grubundaki angopların 400°C’deki ısı genleşme katsayıları

Angop Reçete Kodu	Isı Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-7}$ 1/°C)
R14	69
R33	62
R34	68,8

4.4.3. C grubundaki angoplara ait sonuçlar

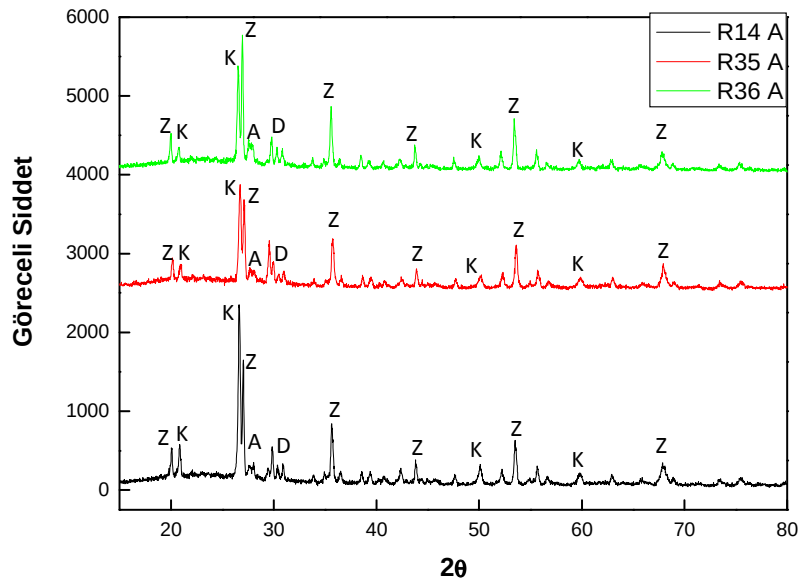
C grubu angop reçete çalışmalarında R14 standart duvar karosu angop reçetesinde kuvars kullanımı azaltılmış ve azaltılan kuvars yerine kompozisyona ergitici olarak %5 ve %10 oranlarında albit ilave edilmiştir. C grubunda çalışılan angop reçetelerine ait veriler Çizelge 4.14’te verilmiştir.

Çizelge 4.14. C grubu angop reçetelerine ait veriler

Angop Reçete Kodu	Ağırlıkça % Kuvars	Ağırlıkça % Albit
R14	%c	-
R35	%c-%5	%5
R36	%c-%10	%10

4.4.3.1. C grubundaki angopların mineralojik analizi

Şekil 4.21’de R14, R35 ve R36 angoplarının karşılaştırmalı XRD paternleri verilmiştir. Angoplarda oluşan ana fazlar kuvars, zirkon, diopsit ve anortit olarak tespit edilmiştir. Kuvars kullanımının azaltıldığı R35 ve R36 angoplarının kuvars pik şiddetlerinde azalma olduğu görülmüştür.

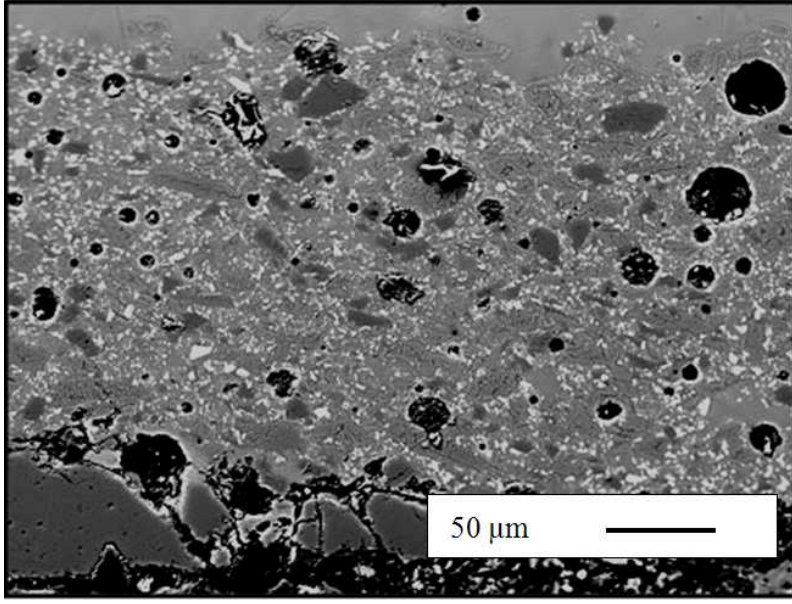


Şekil 4.21. R14, R35 ve R36 angoplarına ait XRD analiz sonuçları

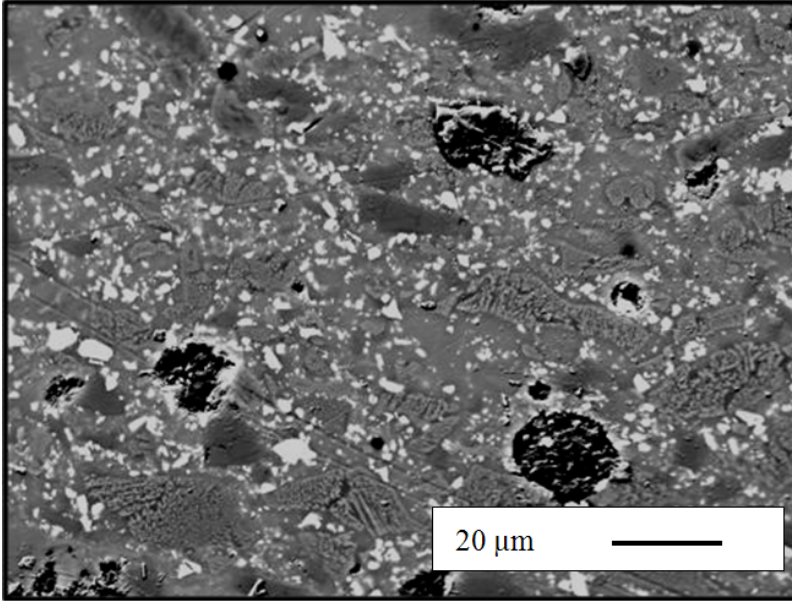
(Z: Zirkon, K: Kuvars, A: Anortit, D: Diopsit)

4.4.3.2. C grubundaki angopların mikroyapı analizi

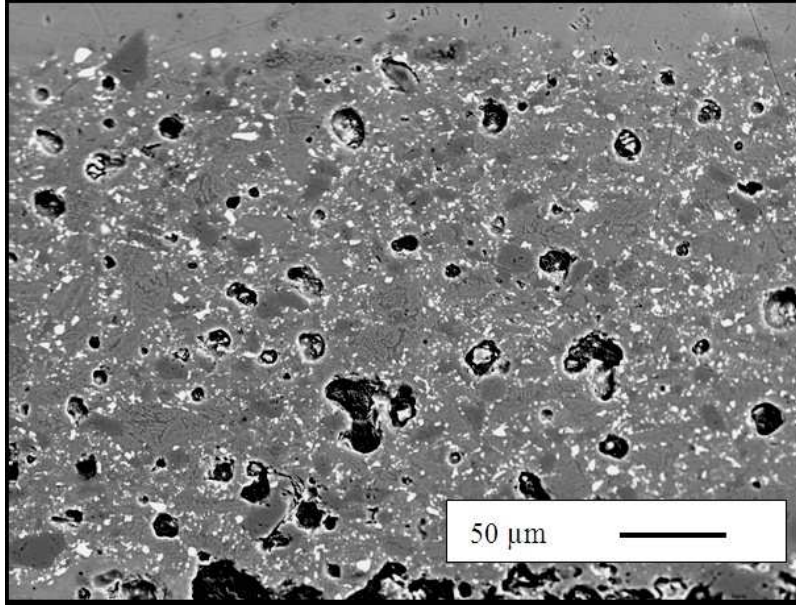
R35 ve R36 angoplarına ait 1000 ve 2500 büyütmedeki geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 4.22 ile 4.25 arasında verilmiştir. Angoplara ait mikroyapı görüntüleri incelendiğinde tüm angop mikroyapılarında boyutu 1–5 μm arasında değişen değirmen dolumu esnasında kompozisyona ilave edilen zirkon kristalleri, boyutu 10–20 μm arasında değişen kuvars kristalleri ve boyutu 30 μm 'a kadar ulaşan düzensiz şekilli porlar tespit edilmiştir. Angop mikroyapılarında oluşan diopsit kristallerinin boyutu $<1\mu\text{m}$ ile 2-3 μm arasında değişim göstermiş ve diopsit kristallari $\approx 20\ \mu\text{m}$ boyutunda adacıklar oluşturmuştur. R14 angobunda kuvars kullanımının azaltılıp albit kullanımının gerçekleştirildiği R35 ve R36 angoplarında por miktarının azaldığı görülmektedir.



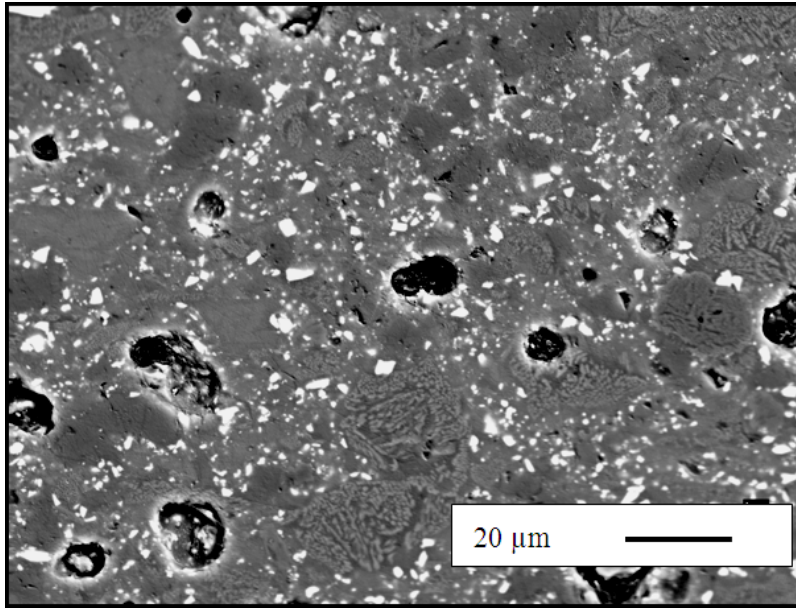
Şekil 4.22. R35 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(1000 büyütme)



Şekil 4.23. R35 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)



Şekil 4.24. R36 anoduna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(1000 büyütme)



Şekil 4.25. R36 anoduna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)

4.4.3.3. C grubundaki angopların renk ölçümleri

Çizelge 4.15'te standart R14 angobunun ve C grubundaki angopların sırlı ve sırsız yüzeylerine ait L*, a*, b* renk değerleri verilmiştir. Angopların L* değerleri incelendiğinde kuvars kullanımının azaltılıp yerine albit kullanımının gerçekleştirildiği R35 ve R36 angoplarının L* değerlerinde yaklaşık ≈ 1 puanlık bir düşüş gözlenmiştir. Albitin %5 ve %10 oranlarında standart R14 reçetesinde kullanılması ile angobun ergiyebilirliği artırılmış buda camsı faz miktarını arttırarak L* değerinin düşmesine yol açmıştır.

Çizelge 4.15. C grubundaki angopların L*, a*, b* renk değerleri

Angop Reçete Kodu	L*	a*	b*	Sırlı L*	Sırlı a*	Sırlı b*
R14	88,8	-0,3	3,2	86,9	1,1	3,7
R35	87,9	-0,3	2,9	86,8	-1	3,6
R36	87,7	-0,2	3,1	86,4	-0,9	3,6

4.4.3.4. C grubundaki angopların sıvı geçirimsizlik test sonuçları

Çizelge 4.16'da C grubu angoplarının ve standart R14 angobunun mürekkep testi sonucunda belirlenen sıvı geçirimsizlik süreleri ve test sonrası yüzeyde oluşan lekeler için L*, a*, b* renk değerleri verilmiştir. Sonuçlar angopların sıvı geçirimsizlik sürelerinin 2 dk. 45 s. ile 4 dk 2 s. arasında değiştiğini göstermiştir. R14 angobunda mürekkep 2 dk. 45 s.'de yüzeye ulaşırken bu süre R35 ve R36 angoplarında ≈ 4 dk'ya ulaşmıştır. Mürekkep testi sonrasında R14, R35 ve R36 angoplarının yüzeylerinde oluşan lekelerin L* değerleri sırasıyla, 85,36 ve 86,69 ölçülmüştür. Sonuçlar standart R14 angobunda kuvars kullanımının azaltılarak yerine albit kullanımı ile sıvı geçirimsizlik süresinin ve leke L* değerinin iyileştirilebileceğini göstermiştir.

Çizelge 4.16. C grubundaki angopların sıvı geçirimsilik test sonuçları

Angop Reçete Kodu	Sıvı Geçirimsilik Süresi	Test Sonrası Leke Renk Ölçüm		
		L*	a*	b*
R14	2 dk. 45 s.	76,1	-0,2	-1,2
R35	3 dk. 58 s.	85,4	-1,1	1,4
R36	4 dk. 2 s.	86,7	-1	2,1

4.4.3.5. C grubundaki angopların ısı genleşme katsayısı tayini

Çizelge 4.17’de C grubu angoplarının ve standart R14 angobunun dilatometre cihazı ile belirlenen 400°C’deki ısı genleşme katsayıları verilmiştir. R14 standart reçetesinde kuvars yerine %5 oranında albit kullanılan R35 ve %10 oranında albit kullanılan R36 angoplarının 400°C’deki ısı genleşme katsayıları sırasıyla $63,86 \times 10^{-7}$ ve $68,52 \times 10^{-7}$ 1/°C ölçülmüştür. Sonuçlar R14 standart angobunda kuvars yerine albit kullanılmasının ısı genleşme katsayısını düşürdüğünü göstermiştir.

Çizelge 4.17. C grubundaki angopların 400°C’deki ısı genleşme katsayıları

Angop Reçete Kodu	Isı Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-7}$ 1/°C)
R14	69
R35	63,9
R36	68,5

4.4.4. D grubundaki angoplara ait sonuçlar

D grubu angop reçete çalışmalarında R14 standart duvar karosu angop reçetesinde kuvars kullanımı azaltılmış ve azaltılan kuvars yerine kompozisyona

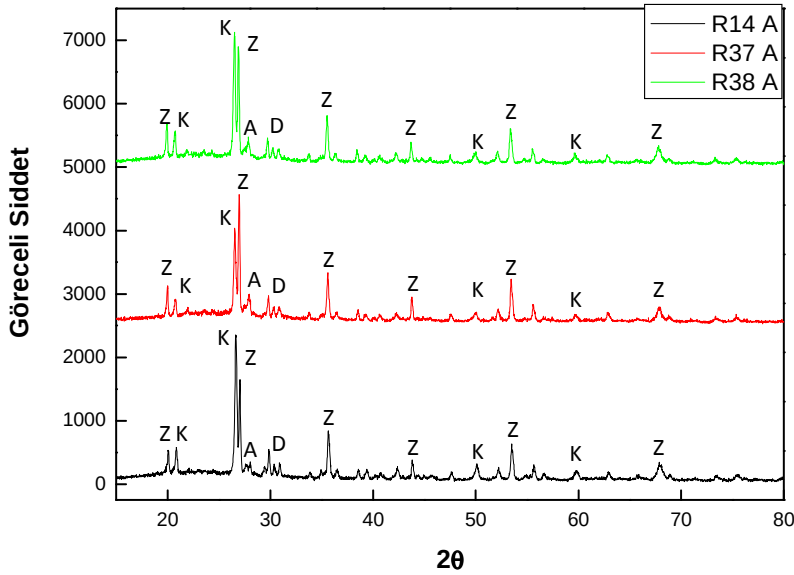
%5 ve %10 oranlarında kaolen ilave edilmiştir. D grubunda çalışılan angop reçetelerine ait veriler Çizelge 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.18. D grubu angop reçetelerine ait veriler

Angop Reçete Kodu	Kuvars Ağırlıkça %	Kaolen Ağırlıkça %
R14	%c	%b
R37	%c-%5	%b+%5
R38	%c-%10	%b+%10

4.4.4.1. D grubundaki angopların mineralojik analizi

Şekil 4.26’da R14, R37 ve R38 angoplarının karşılaştırmalı XRD paternleri verilmiştir. Angoplarda oluşan ana fazlar kuvars, zirkon, diopsit ve anortit olarak tespit edilmiştir. Kuvars kullanımının azaltıldığı R37 ve R38 angoplarının kuvars pik şiddetlerinde azalma olduğu görülmüştür.

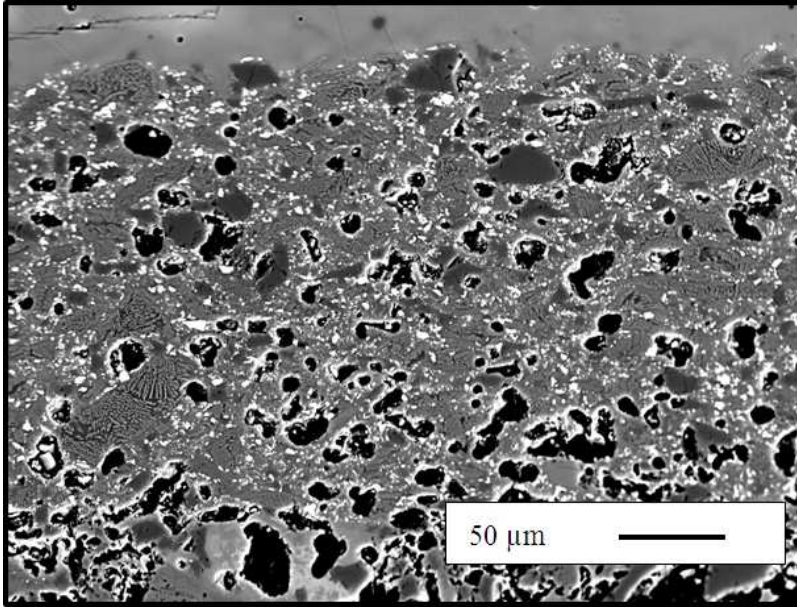


Şekil 4.26. R14, R37 ve R38 angoplarına ait XRD analizleri

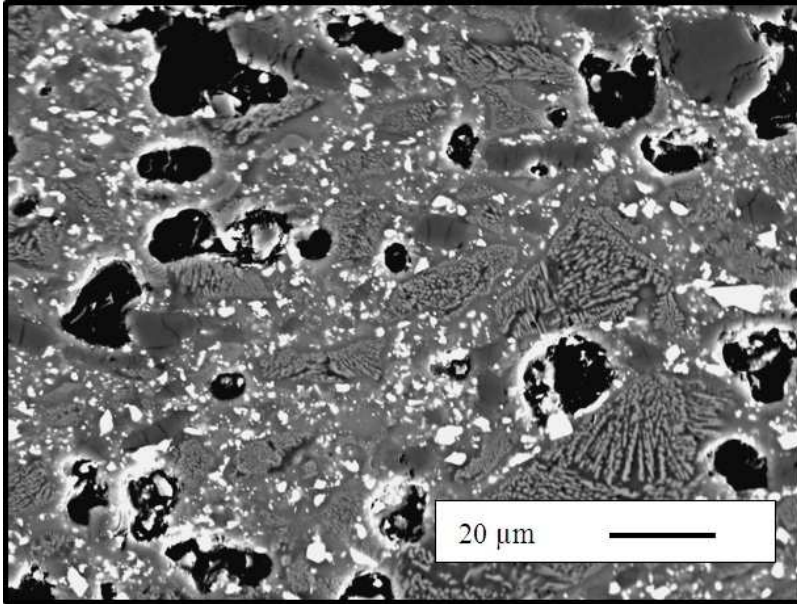
(Z: Zirkon, K: Kuvars, A: Anortit, D: Diopsit)

4.4.4.2. D grubundaki angopların mikroyapı analizi

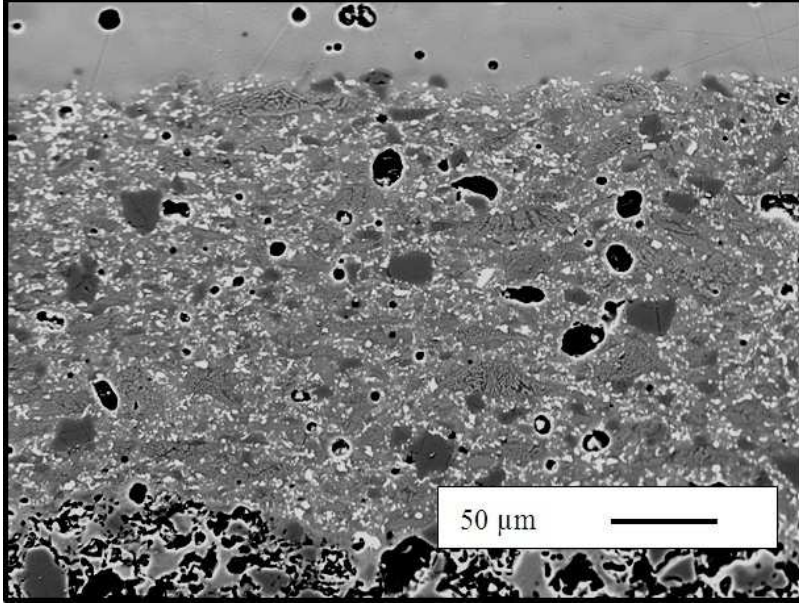
R37 ve R38 angoplarına ait 1000 ve 2500 büyütmedeki geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 4.27 ile 4.30 arasında verilmiştir. Angoplara ait mikroyapı görüntüleri incelendiğinde tüm angop mikroyapılarında boyutu 1–5 μm arasında değişen değirmen dolumu esnasında kompozisyona ilave edilen zirkon kristalleri, boyutu 10–20 μm arasında değişen kuvars kristalleri ve boyutu 30 μm 'a kadar ulaşan düzensiz şekilli porlar tespit edilmiştir. Angop mikroyapılarında oluşan diopsit kristallerinin boyutu $<1\mu\text{m}$ ile 2-3 μm arasında değişim göstermiş ve diopsit kristalleri $\approx 20\ \mu\text{m}$ boyutunda adacıklar oluşturmuştur. R14 angobunda kuvars kullanımının azaltılıp kaolen kullanımının gerçekleştirildiği R37 ve R38 angoplarında porozite miktarının azaldığı görülmektedir.



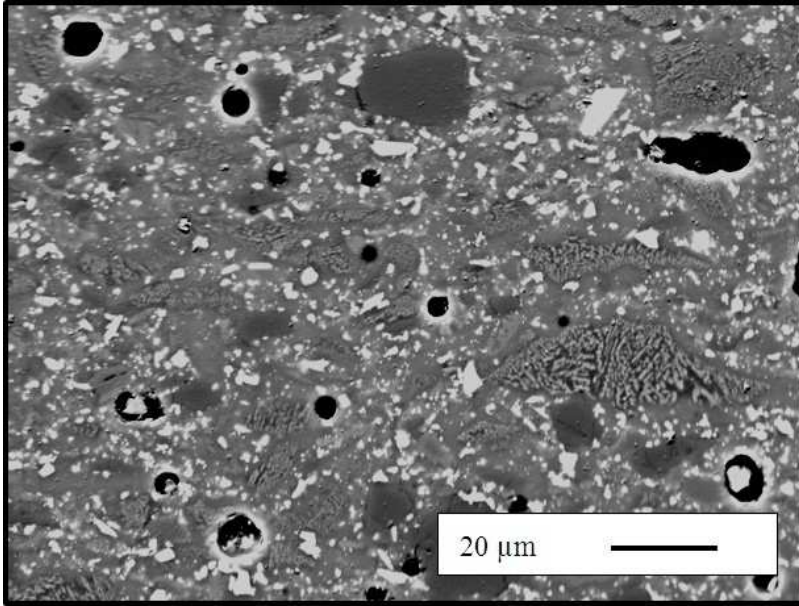
Şekil 4.27. R37 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(1000 büyütme)



Şekil 4.28. R37 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)



Şekil 4.29. R38 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(1000 büyütme)



Şekil 4.30. R38 angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)

4.4.4.3. D grubundaki angopların renk ölçümleri

Çizelge 4.19’da standart R14 angobunun ve C grubundaki angopların sırlı ve sırsız yüzeylerine ait L*, a*, b* renk değerleri verilmiştir. Angopların L* değerleri incelendiğinde kuvars kullanımının azaltılıp yerine kaolen kullanımının gerçekleştirildiği R37 ve R38 angoplarının L* değerlerinde yaklaşık ≈ 1 puanlık bir düşüş gözlenmiştir.

Çizelge 4.19. D grubundaki angopların L*, a*, b* renk değerleri

Angop Reçete Kodu	L*	a*	b*	Sırlı L*	Sırlı a*	Sırlı b*
R14	88,8	-0,3	3,2	86,9	1,1	3,7
R37	87,7	-0,3	3,3	86,7	-0,9	3,8
R38	87,9	-0,3	4,3	86,7	-0,8	4,4

4.4.4.4. D grubundaki angopların sıvı geçirimsizlik test sonuçları

Çizelge 4.20’de D grubu angoplarının ve standart R14 angobunun mürekkep testi sonucunda belirlenen sıvı geçirimsizlik süreleri ve test sonrası yüzeyde oluşan lekeler için L*, a*, b* renk değerleri verilmiştir. Sonuçlar angopların sıvı geçirimsizlik sürelerinin 2 dk. 45 s. ile 2 dk. 52 s. arasında değiştiğini göstermiştir. Mürekkep testi sonrasında R14, R37 ve R38 angoplarının yüzeylerinde oluşan lekelerin L* değerleri sırasıyla, 83,93 ve 85,34 ölçülmüştür. Sonuçlar standart R14 angobunda kuvars kullanımının azaltılarak yerine kaolen kullanımı leke L* değerinin iyileştirilebileceğini göstermiştir.

Çizelge 4.20. D grubundaki angopların sıvı geçirimsizlik test sonuçları

Angop Reçete Kodu	Sıvı Geçirimsizlik Süresi	Test Sonrası Leke Renk Ölçüm		
		L*	a*	b*
R14	2 dk. 45 s.	76,1	-0,2	-1,2
R37	2 dk. 50 s.	83,9	-1	1,1
R38	2 dk. 52 s.	85,3	-1	2,4

4.4.4.5. D grubundaki angopların ısı genleşme katsayısı tayini

Çizelge 4.21’de D grubu angoplarının ve standart R14 angobunun dilatometre cihazı ile belirlenen 400°C’deki ısı genleşme katsayıları verilmiştir. R14 standart reçetesinde kuvars yerine %5 oranında kaolen kullanılan R37 ve %10 oranında kaolen kullanılan R38 angoplarının 400°C’deki ısı genleşme katsayıları sırasıyla $61,86 \times 10^{-7}$ ve $61,5 \times 10^{-7}$ 1/°C ölçülmüştür. Sonuçlar R14 standart angobunda kuvars yerine kaolen kullanılmasının ısı genleşme katsayısını düşürdüğünü göstermiştir.

Çizelge 4.21. D grubundaki angopların 400°C’deki ısı genleşme katsayıları

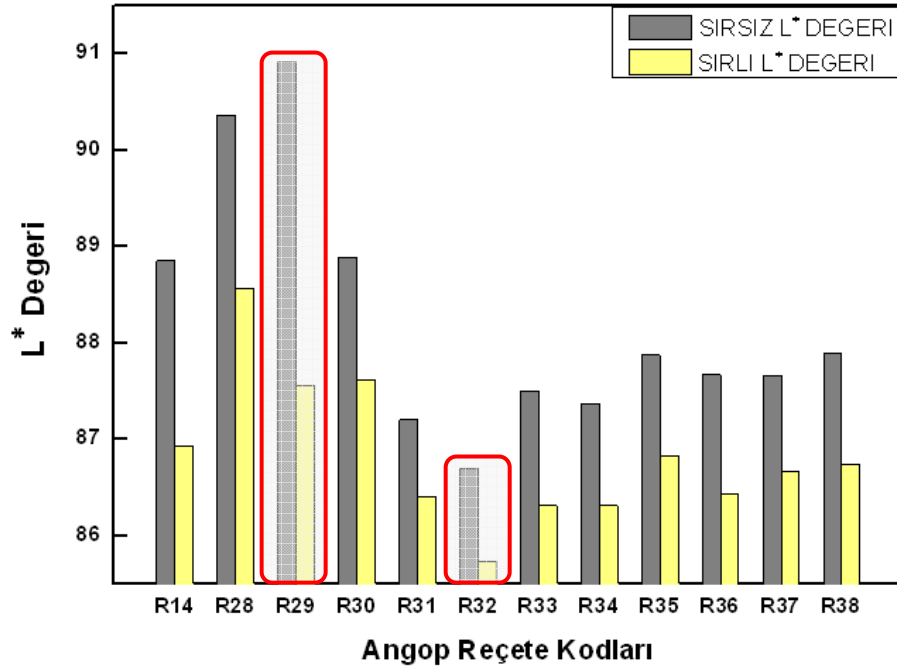
Angop Reçete Kodu	Isı Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-7}$ 1/°C)
R14	69,04
R37	61,86
R38	61,5

4.5. Diopsit Esaslı Angop Çalışmaları Genel Değerlendirme ve Öneriler

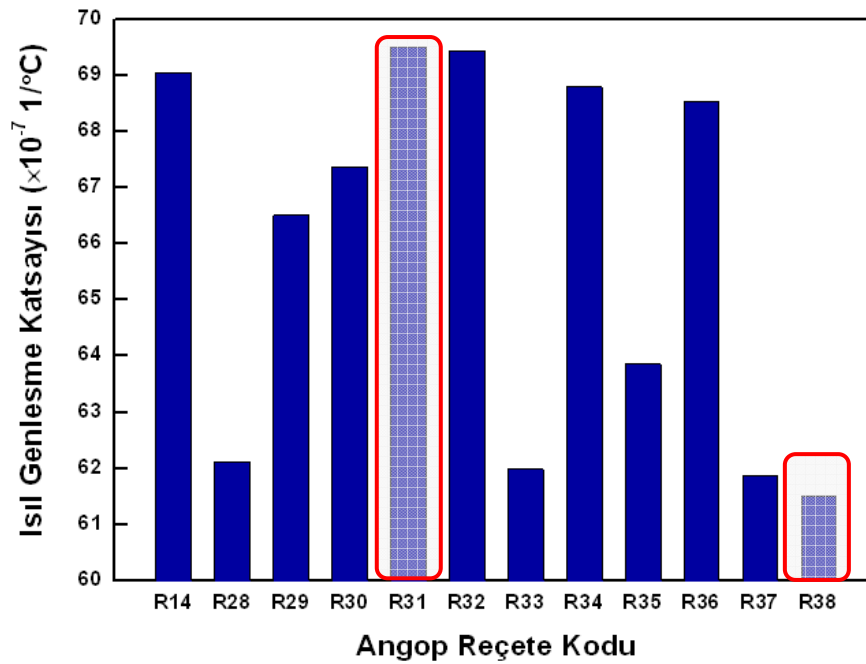
Tezin bir önceki aşamasında sinterleme ve yumuşama sıcaklığı saten ve parlak görünümlü diopsit esaslı firitlerden daha yüksek olan pişmemiş yüzey görünümüne sahip mat diopsit esaslı firitler ile yüksek örtücülükte duvar karosu angop geliştirilebileceği belirlenmiştir. Ancak belirlenen firitin zirkonlu parlak opak firite göre daha refrakter olması (geç yumuşamaya başlaması) mat firitin kullanıldığı angobun sıvı geçirimsizlik özelliğinin standarttan daha kötü olmasına yol açmıştır. Bu nedenle diopsit esaslı firitlerin kullanılacağı angop reçetelerinde iyileştirme yapılması gerekmektedir.

Bu bölümde angop reçete ve karakterizasyon çalışmaları sonucunda kompozisyona bağlı olarak mikroyapı ve angop temel özelliklerindeki (sıvı geçirimsizlik, ısı genleşme ve opaklık) değişim incelenmiştir. Angop kompozisyonlarına bağlı olarak temel özelliklerdeki değişim Şekil 4.31-4.34 grafikleri ile özetlenebilir. Şekil 4.31’de görüldüğü gibi çalışılan angoplar içerisinde en yüksek L^* değerini R29; en düşük L^* değerini ise R32 angobu göstermiştir. Kil yerine kaolen kullanımının arttırılması ile L^* değerindeki artış kaolenlerin killer gibi uzun mesafeler taşınmadıkları için daha saf olmalarına; demir ve titan içeriğinin düşük olmasına ve bu nedenle de pişme sonrası yüksek beyazlık kazandırmalarından (Anonim(a)) kaynaklanmış olabilir. R14 standart duvar karosu angop reçetesinde kuvarsın azaltıldığı ve yerine ergitici kullanımının arttırıldığı R33, R34, R35 ve R36 angoplarında camsı fazın artışı ile beraber L^* değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Kuvars yerine kaolen kullanımının arttırıldığı R37 ve R38 angoplarının L^* değerlerinde de düşüş gözlenmiştir.

Çalışılan angopların ölçülen ısı genleşme katsayıları karşılaştırıldığında (Şekil 4.32) en düşük ısı genleşme katsayısını R38 angobunun en yüksek ısı genleşme katsayısını ise R31 angobunun gösterdiği tespit edilmiştir. Genel olarak kuvars kullanımının azaltıldığı reçetelerde ısı genleşme katsayısında düşüş gözlenmiştir. Kil yerine kaolen kullanımının arttırılması da ısı genleşme katsayısında düşüşe sebep olmuştur.



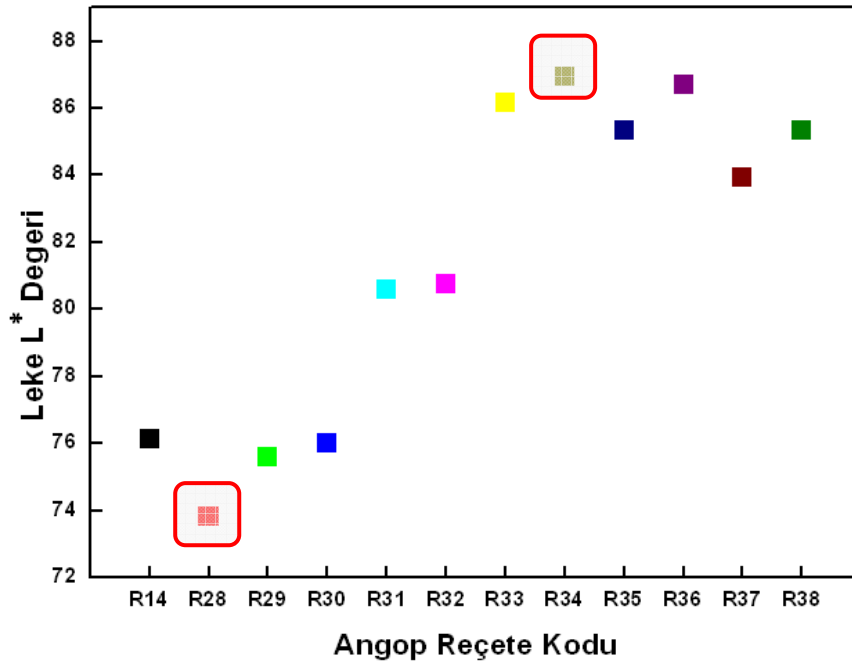
Şekil 4.31. Çalışılan duvar karosu angoplarının sırlı ve sırsız L* renk değerleri



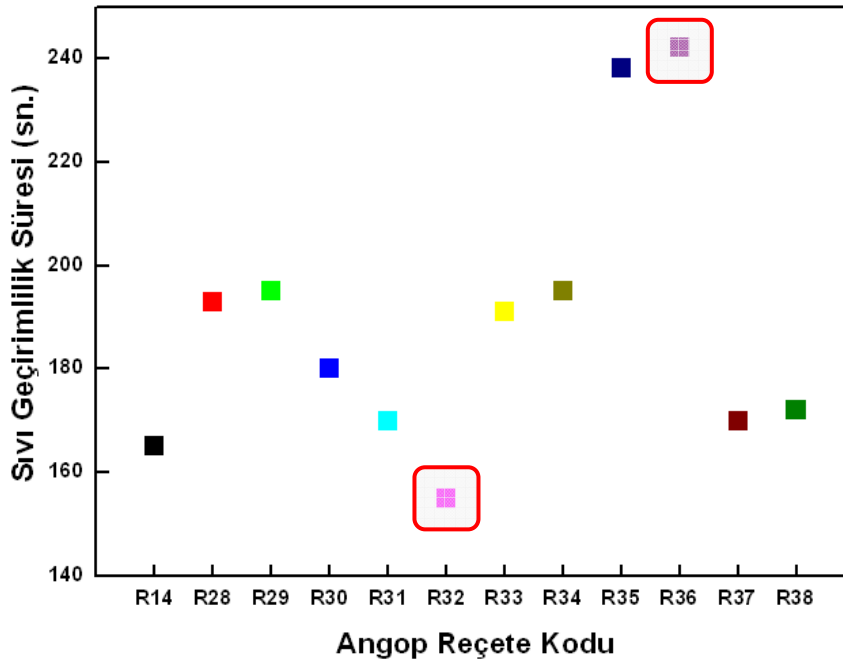
Şekil 4.32. Çalışılan duvar karosu angoplarının 400 °C'deki ısıl genleşme katsayıları

Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’de angopların sıvı geçirimsilik süreleri ve test sonrası angop yüzeylerinde oluşan lekelerin L^* renk değerleri verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde ergitici kullanımının arttırılarak kuvars kullanımının azaltıldığı R33, R34, R35 ve R36 reçetelerinde hem sıvı geçirimsilik sürelerinin hem de test sonrası oluşan leke L^* değerinin arttığı gözlenmiştir.

Elde edilen ilgi çekici sonuçlardan biriside kaolenin azaltılıp yerine kil kullanımının arttırıldığı R28, 29, 30, 31 ve 32 angoplarında sıvı geçirimsilik sürelerinde azalma gözlenirken oluşan leke şiddetlerinin (L^* değerlerinin) düşüş göstermesidir. Bu sonuç R28, R29 ve R30 angoplarının R14 ve R31, R32 angoplarına göre daha yüksek L^* değerine sahip olmaları ile açıklanabilir.

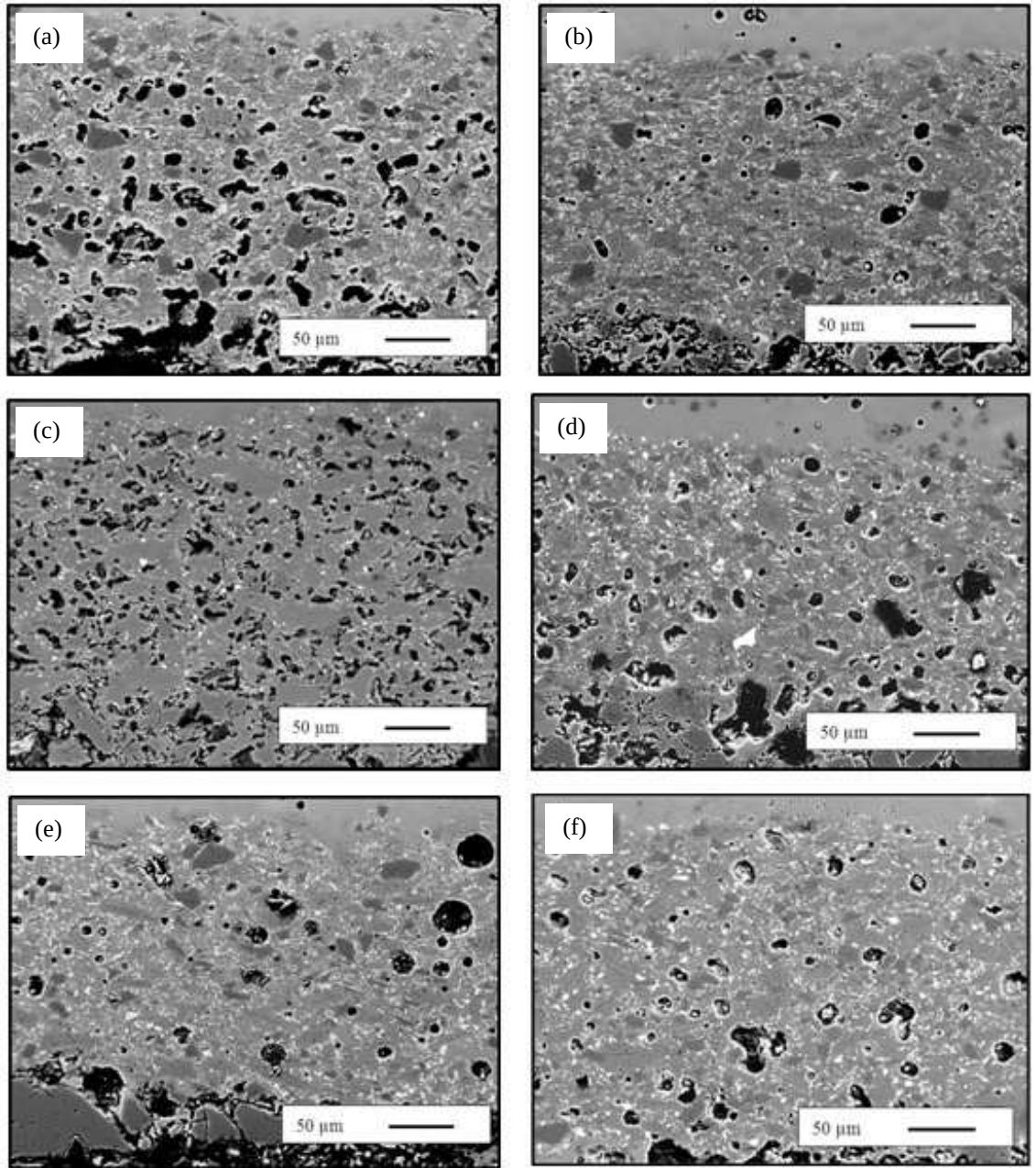


Şekil 4.33. Çalışılan duvar karosu angoplarının sıvı geçirimsizlik testi sonrasında yüzeylerinde oluşan lekelerin L* renk değerleri



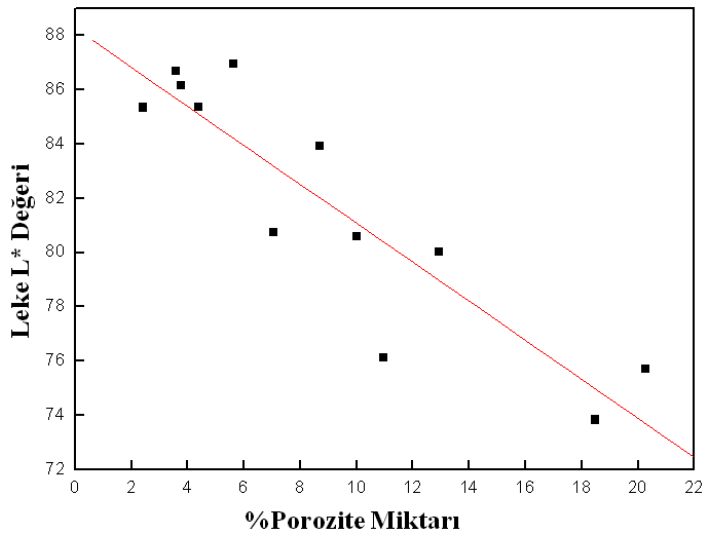
Şekil 4.34. Çalışılan duvar karosu angoplarının sıvı geçirimsizlik süreleri

Şekil 4.35’de karşılaştırmalı olarak angop mikroyapıları verilmiştir. Mikroyapılar incelendiğinde sıvı geçirimsizlik testi sonrasında leke L^* değeri yüksek olan R32, R34, R36 ve R38 angoplarında porozite miktarının R14 angobuna göre daha az; leke L^* değeri R14’ten düşük olan R28 angobunun porozite miktarının R14 angobuna göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Angop porozite miktarındaki artış sıvı geçirimsizlik testinde uygulanan mürekkebin daha fazla miktarda yüzeye ulaşmasına ve leke L^* değerinin azalmasına neden olmuştur.



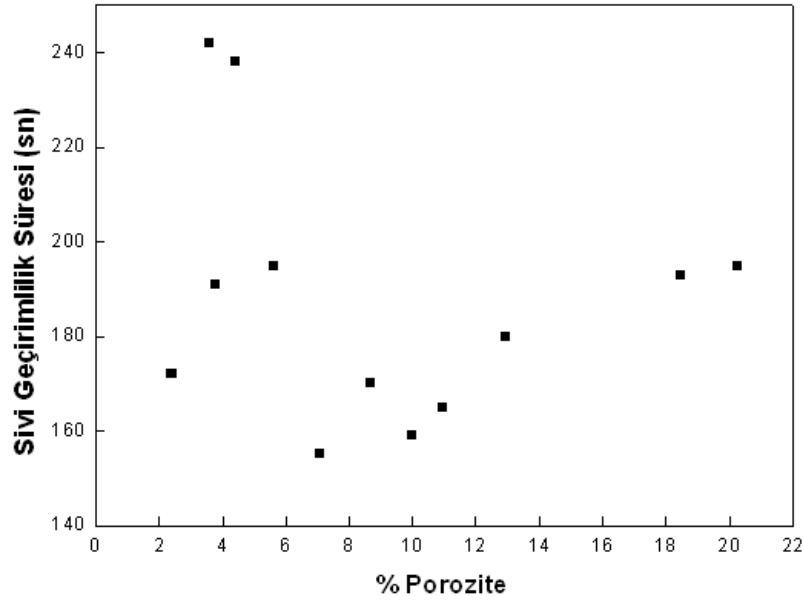
Şekil 4.35. (a) R14, (b) R38, (c) R28, (d) R (32), (e) R34 ve (f) R36 angoplarına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüleri (1000 büyütme)

Angopların sahip olduğu porozite miktarının sıvı geçirimlilik sonrası angop yüzeyinde oluşan lekenin L^* değerine ve sıvı geçirimlilik süresi üzerindeki etkisini inceleyebilmek için görüntü analizi yöntemi ile bu bölümde çalışılan angopların mikroyapılarındaki %porozite miktarı hesaplanmıştır. Analiz sonucunda elde edilen grafikler Şekil 4.36 ve 4.37’de verilmiştir. Şekil 4.36’da görüldüğü gibi %porozite değeri 10’dan küçük olan angoplarda leke L^* değeri 80’den yüksek; %porozite değeri 10’dan yüksek olan angoplara ise leke L^* değeri 80’den düşük ölçülmüştür.



Şekil 4.36. %Porozite miktarına bağlı olarak sıvı geçirimlilik testi sonrasında yüzeyde oluşan leke L^* değerinin değişimi

Şekil 4.37’de %porozite miktarına bağlı olarak sıvı geçirimlilik testi sonrasında yüzeyde oluşan leke L^* değerinin değişimi görülmektedir. %Porozite değişimi ile sıvı geçirimlilik süresi arasında lineer bir ilişki olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.37. %Porozite'ye bağlı olarak sıvı geçirimsizlik testi sonrasında yüzeyde oluşan leke L* değerinin değişimi

Yapılan angop reçete ve karakterizasyon çalışmaları angop reçetelerinde yapılacak iyileştirmeler ile zirkonlu opak firitlerin kullanıldığı duvar karosu angoplarına alternatif olarak diopsit esaslı angopların geliştirilebileceğini göstermiştir.

5. İŞLETME DENEMELERİ VE DENEMELERİN ENDÜSTRİDE KULLANILAN MEVCUT ÜRÜNLER İLE KARŞILAŞTIRILMASI, İYİLEŞTİRME ÇALIŞMALARI

5.1. İşletme Denemeleri ve İyileştirme Çalışmaları Giriş

Tezin üçüncü bölümünde yapılan firit, angop reçete ve karakterizasyon çalışmaları duvar karosu angop reçetesinde sinterleme, yumuşama sıcaklıkları saten YS25 ve parlak YS42 firitlerinden daha yüksek olan mat YS16 firitinin kullanıldığı angop kompozisyonunda (R14 (YS16)) yüksek diopsit kristalizasyonunun gerçekleştiği ve R14 (YS16) angobunun standart angop opaklığını yakaladığını göstermiştir. Ancak belirlenen firitin (YS16) zirkonlu parlak opak firite göre daha refrakter olması (geç yumuşamaya başlaması) mat firitin kullanıldığı angobun (R14 (YS16)) sıvı geçirimsizlik özelliğinin standart angop kadar iyi olmamasına yol açmıştır.

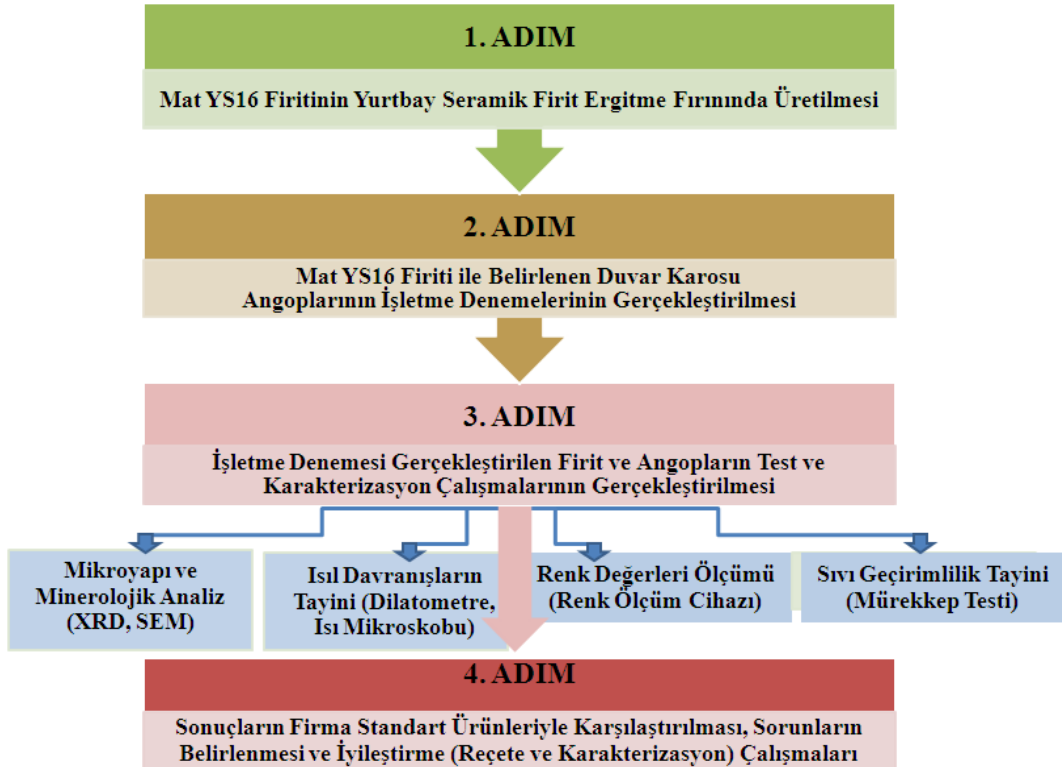
Tezin dördüncü bölümünde ise diopsit firiti içeren duvar karosu angoplarında kompozisyon, mikroyapı ve temel özellik ilişkisini inceleyebilmek için mat YS16 firiti ile farklı angop kompozisyonları hazırlanmış; standart test ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda kuvars kullanımının azaltılıp yerine ergitici kullanımının (transparan firit ve albit) arttırıldığı angoplarda sıvı geçirimsizlik özelliğinin iyileştiği ve ısı genleşme katsayısının düştüğü saptanmıştır. Ancak kuvars yerine ergitici kullanımının arttırılması angop L^* değerinin düşmesine sebep olmuştur. Gerçekleştirilen çalışmalar düşen L^* değerinin kil yerine kirliliği daha az olan ve pişme rengi daha beyaz olan kaolen kullanımının arttırılması ile iyileştirilebileceğini göstermiştir. Tezin bu bölümünde ise laboratuvar koşullarında iyi sonuç alınan diopsit esaslı firitin ve duvar karosu angop reçetelerinin işletme denemeleri ve iyileştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

5.2. İşletme Denemeleri ve İyileştirme Çalışmaları Amaç

Bu bölümde ulaşılmak istenen hedef laboratuvar koşullarında üretimi gerçekleştirilen diopsit esaslı firit içeren angopların işletme şartlarında üretilebilirliğini araştırmak ve üretimde karşılaşılan problemleri belirleyerek iyileştirme çalışmalarına yön vermektir.

5.3. İşletme Denemeleri ve İyileştirme Çalışmalarında İzlenen Yöntem ve Deneysel Prosedür

Doktora tezinin bu bölümünde izlenen yolun şematik gösterimi Şekil 5.1’de verilmiştir. Bu bölümde angop çalışmalarında kullanılmak üzere SiO_2 - CaO - MgO - B_2O_3 - Na_2O - K_2O cam seramik sisteminde geliştirilen YS16 firitinin Yurtbay Seramik sürekli firit fırınında üretimi gerçekleştirilmiş ve üretilen firitle işletme şartlarında duvar karosu angop kompozisyonları hazırlanmıştır. İşletme denemeleri ve karakterizasyon çalışmaları sonunda üretimde karşılaşılan problemler belirlenerek iyileştirme çalışmalarına yön verilmiştir.



Şekil 5.1. Tezin beşinci bölümünde izlenen yolun şematik gösterimi

5.3.1. Firit ve angop üretimi

Bu bölümde angop çalışmalarında kullanılmak üzere $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ cam seramik sisteminde geliştirilen YS16 firinin Yurtbay Seramik sürekli firit fırınında üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen firitle hazırlanan duvar karosu angop reçeteleri üzerinden sır değirmenlerine yükleme gerçekleştirilmiştir. Angopların işletme denemelerinde firmanın kullandığı değirmen çıkışı standartlarına (Çizelge 5.1) uyulmuştur. Değirmen çıkışı elde edilen angoplar işletme bantlarında kampana yöntemi ile duvar karosu bünyelerine uygulanmıştır.

Çizelge 5.1. İşletme denemesi duvar karosu angoplarının değirmen çıkışı kabul standartları

Litre Ağırlığı (g/l)	1800–1920
Viskozite (sn)	40–120
45 µm Üzeri Elek Bakiye (%)	1–1,5

5.3.2. Firit ve angopların karakterizasyonu

Firit ve angopların yumuşama, sinterleme, tam küre, yarı küre ve ergime sıcaklıkları ısı mikroskobu ile tespit edilmiştir. 63 µm. altına öğütülen kompozisyonlar 2*3 mm ebatlarında preslenmiş ve alümina altlık üzerine yerleştirilerek Misura ODHT HSM 1600-80 marka ısı mikroskobu cihazında analizleri gerçekleştirilmiştir. Isı mikroskobunda preslenmiş numuneler oda sıcaklığından 800°C'ye 50°C/dak. ısıtma hızı ile, 800°C'den 1300°C'ye 10°C/dak. ısıtma hızı ile çıkarılarak analizleri gerçekleştirilmiştir.

Firit ve angopların ısıl genleşme katsayıları ise Netzch DIN 402 marka dilatometre cihazı ile ölçülmüştür. Dilatometre numunelerini hazırlamak için sulu öğütülen firit ve angoplar etüvde kurutulmuş ve el presi ile 20*25 cm boyutunda preslenmiştir. Elde edilen numuneler duvar karosu rejiminde sinterlenmiş ve

pişirim sonrası dilatometre çubukları hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin dilatometre analizi 10°C/dk. ile 800°C'ye çıkılarak yapılmıştır.

Karo üzerine uygulanan firit ve angoplar pişirildikten sonra yapıda oluşan kristal fazların analizinde x-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi kullanılmıştır. Pişmiş sırların faz analizleri Rigaku Rint 2000-H serisi XRD cihazında Cu tüpüne 40 kV gerilim ve 30 mA akım uygulanarak 2°/dk tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir.

Mikroyapı analizi için sırlı karolar kesit yüzeylerinden parlatılmıştır. Bütün numuneler yüzey iletkenliği sağlamak amacıyla Sputter Coater marka kaplama cihazında altın-paladyum kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Numunelerin mikroyapı analizleri Zeiss EVO 50 EP marka taramalı elektron mikroskopunda (SEM) gerçekleştirilmiş ve analiz için atom ağırlığına bağlı olarak faz ayrımı yapan geri yansıyan elektron görüntüsü (BEI) yöntemi kullanılmıştır.

Pişmiş firit ve angopların renk ölçümü (L^* , a^* , b^* renk değerleri) Minolta CR-300 model renk ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Angopların sıvı geçirimsizliğini tayin edebilmek için transparan sırlı ve angoplu karoların arka yüzeyine metilen mavisi çözeltisi uygulanmış ve çözeltinin sırlı yüzeye ulaşma süresi kronometre ile; sırlı yüzeyde oluşan lekenin renk değerleri (L^* , a^* , b^* renk değerleri) ise Minolta CR-300 model renk ölçüm cihazı ile belirlenmiştir.

İşletme denemesi angoplarının uygulandığı sırlı duvar karolarının standart harkort ve otoklav testleri TS EN ISO 10545 Türk standartlarına göre gerçekleştirilmiştir. Harkort testinde karoların ısıl şokuna dayanıklılığını tayin etmek için 100, 150, 175, 200 ve 225°C test sıcaklıklarında etüvde bekletilen karolar $\approx 20^\circ\text{C}$ 'deki soğuk su banyosuna birbirine değmeyecek şekilde daldırılmıştır. Test sonrası karo yüzeylerine görünür kusurları incelemek için metilen mavisi çözeltisi sürülmüş ve sır yüzeyinde çatlak oluşup oluşmadığı incelenmiştir. Otoklav testinde ise karolar bir otoklav içinde yüksek basınçta (6 atm.) 6 saat buhara maruz bırakılmış ve sırlı yüzeylerine metilen mavisi çözeltisi sürülerek karoların muayenesi suretiyle, sır çatlağı oluşma dayanımı tayin edilmiştir.

İşletme denemesi angoplarının uygulandığı sırlı duvar karolarının standart duvar karosu ile beraber fırın çıkışı, otoklav çıkışı deformasyonları ölçülmüş; otoklav sonrası karolardaki deformasyon merkez fark ve % değişim hesaplanmıştır.

Tezin bu bölümünde çalışılan firitlerin su içerisindeki çözünürlüğünü araştırabilmek için ICP-OES (Varian 2000, 720 OES, Amerika) analizinden faydalanılmıştır. Firit yapılarından zamanla suya geçen katyonların (Ca, Mg, K, B, Si ve Zr) kalitatif ve kantitatif analizleri için ağırlıkça %40 firit içeren sırlı solüsyonları 45 dk. öğütmeye tabi tutulmuştur. Hazırlanan solüsyonlar farklı zamanlarda (değirmen çıkışı, değirmen çıkışı üç, altı, on iki ve yirmi dört saat sonra) berrak su elde edilinceye kadar santrifüjleme işlemine tabi tutulmuş ve solüsyondan elde edilen sularda ICP analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.3.3. Maliyet analizi

Maliyet analizleri enerji ve işçilik giderleri göz önünde bulundurulmadan sadece hammadde maliyetleri kullanılarak gerçekleştirilmiş; maliyet analizlerinde Yurtbay Seramik firmasına ait 2009 hammadde satınalma maliyetleri kullanılmıştır.

5.4. İşletme Denemeleri ve İyileştirme Çalışmaları Sonuçlar

5.4.1. Firit ve angop reçetelerine dair veriler

İşletme denemesi gerçekleştirilen YS16 firit ve duvar karosu angop kompozisyonlarına ait veriler sırasıyla Çizelge 5.2 ve 5.3’de verilmiştir. Çizelge 5.2’de görüldüğü gibi YS16 firit bileşiminde ZnO ve ZrO₂ yer almamakta; firit kompozisyonunun ağırlıkça %50-60’nı SiO₂, %20-30’unu CaO ve MgO; %10-15’ini ise Na₂O, K₂O ve B₂O₃ oluşturmaktadır. Çizelge 5.3’te verilen angop kompozisyonları incelendiğinde İDRX angobunda sadece YS16 firitinin kullanıldığı; standart duvar karosu angobunda zirkon ve çinko içerikli Z-F firitinin kullanıldığı; İDRY angobunda ise YS16 firiti ile beraber Z-F firitinin kullanıldığı görülmektedir. İDRX ve İDRY angoplarında standart angop kompozisyonunda

kullanılan değirmen ilavesi zirkon ağırlıkça $\approx 5\%$ oranında daha az kullanılmıştır. İDRX ve İDRY angopları standart angoba göre daha az kuvars ve kil ve daha fazla miktarda kaolen içermektedir.

Çizelge 5.2. İşletme denemesi gerçekleştirilen YS16 firit kompozisyonuna ait veriler
(Ağırlıkça Oksit%)

Firit Kodu	SiO ₂	(CaO+MgO)	(Na ₂ O+K ₂ O+B ₂ O ₃)
Mat YS16	% 50–60	%20–30	%10–15

Çizelge 5.3. Standart duvar karosu angobuna ve işletme denemesi gerçekleştirilen angoplara ait kompozisyon (Ağırlıkça hammadde %)

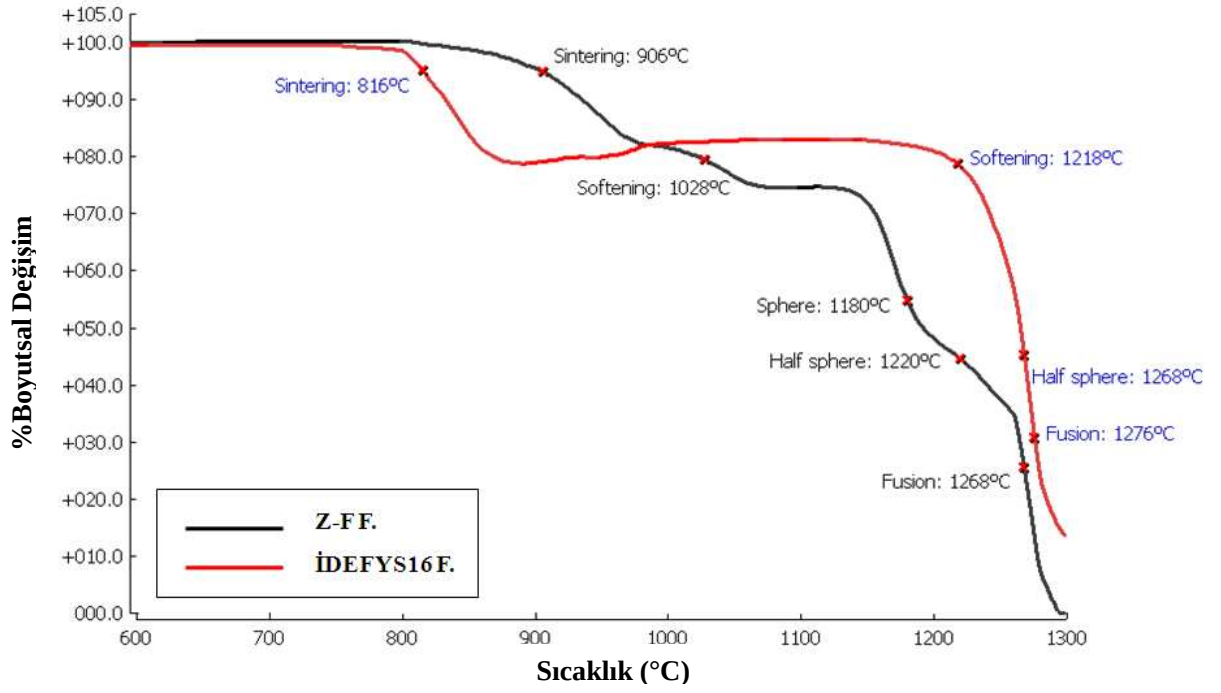
Angop Reçete Kodu	YS16 Firit	Tr. Firit	Z-F Firit	Kuvars	Kil	Kaolen	Alümina	Zirkon
Standart	-	-	40-50	10-20	10-20	5-10	0-5	5-15
İDRX	50-60	1-10	-	5-10	5-10	10-15	-	5-10
İDRY	30-40	-	10-20	10-15	5-10	15-20	0-5	5-10

5.4.2. Firitlerin ve angopların ısı davranışlarının incelenmesi

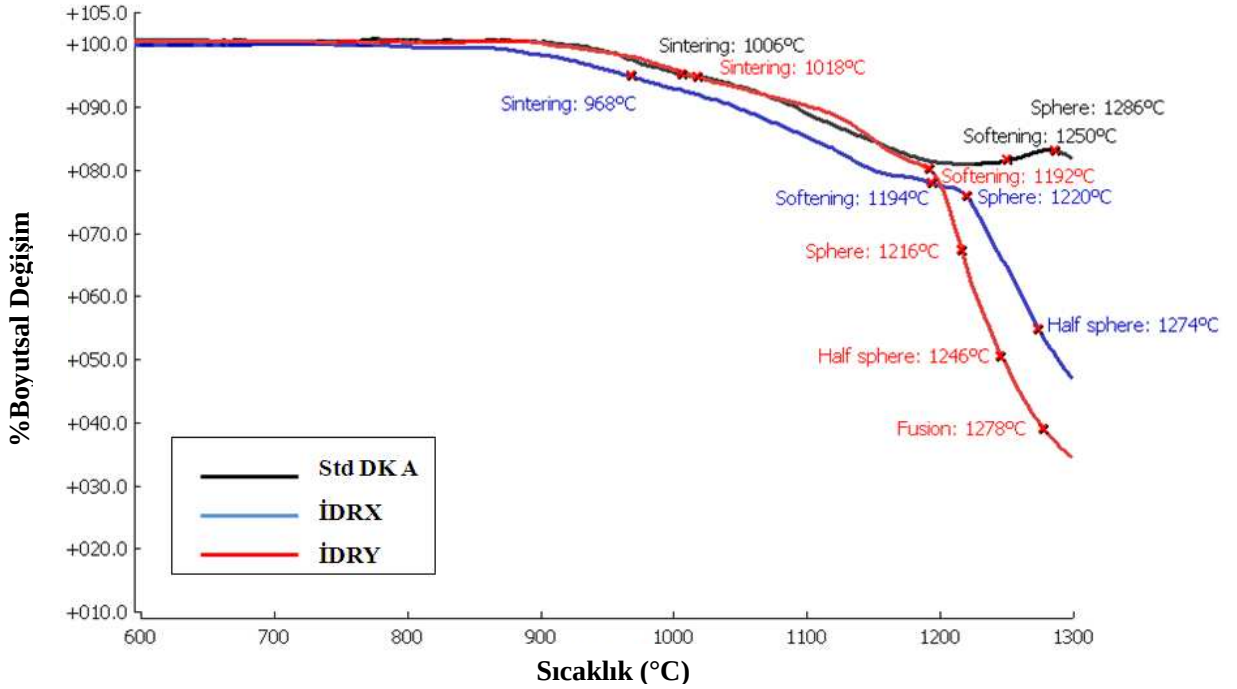
Standart opak firit ve duvar karosu angop; işletme denemesi gerçekleştirilen firit ve angoplara ait ısı mikroskobu verileri Çizelge 5.4'te verilmiştir. Şekil 5.2 ve 5.3'te ise sırasıyla firitlerin ve angopların karşılaştırmalı olarak %boyutsal değişim-sıcaklık eğrileri verilmiştir. Isı mikroskobundan elde edilen veriler incelendiğinde diopsit esaslı işletme denemesi firitin standart zirkon ve çinko içerikli firite göre $\approx 100^\circ\text{C}$ daha düşük sıcaklıkta sinterlenmeye ve $\approx 200^\circ\text{C}$ daha yüksek sıcaklıkta yumuşamaya başladığı görülmektedir. YS16 firitinin kullanıldığı İDRX ve İDRY angopları ise standart duvar karosu angobundan $\approx 60^\circ\text{C}$ daha düşük sıcaklıkta yumuşamaya başlamışlardır.

Çizelge 5.4.Standart duvar karosu angop ve opak firite; işletme denemesi gerçekleştirilen firit ve angoplara ait ısı mikroskobu verileri

	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Yumuşama Sıcaklığı (°C)	Küre Sıcaklığı (°C)	Yarı Küre Sıcaklığı (°C)	Ergime Sıcaklığı (°C)
Standart Opak Firit	906	1028	1180	1220	1268
İDEFYS 16 Firit	816	1218	-	1268	1276
Standart Angop	1006	1250	1286	-	-
İDRX Angobu	968	1194	1220	1274	-
İDRY Angobu	1018	1192	1216	1246	1278



Şekil 5.2. İşletme denemesi YS16 ve standart zirkonlu Z-F firitine ait %boyutsal değişim-sıcaklık eğrisi



Şekil 5.3. İşletme denemesi angoplara ve standart duvar karosu angoba ait %boyutsal değişim-sıcaklık eğrisi

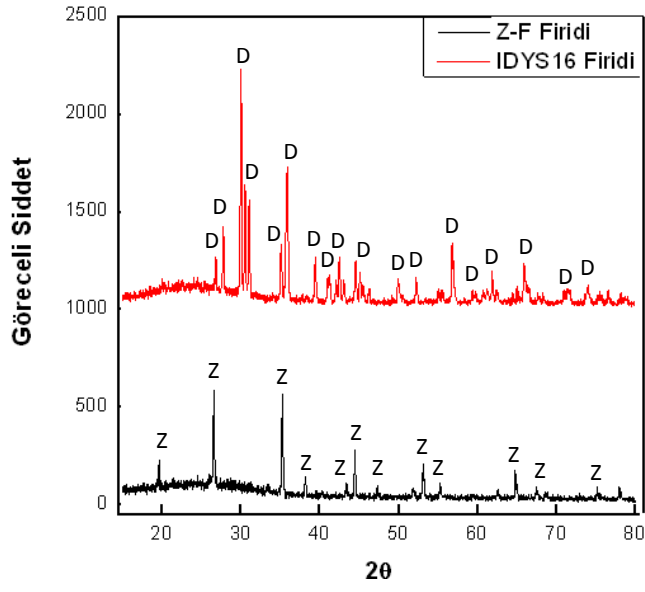
Çizelge 5.5'te duvar karosu ile standart ve işletme denemesi firit ve angopların dilatometre cihazı ile belirlenen 400°C'deki ısı genleşme katsayıları verilmiştir. Standart opak firit ile İDEFYS16 firitinin ısı genleşme katsayıları sırasıyla $64 \times 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ ve $80 \times 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ ölçülmüştür. Standart duvar karosu angop ile İDEFYS16 firitinin kullanıldığı İDRX ve İDRY angoplarının ısı genleşme katsayıları ise sırasıyla $63,76 \times 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, $68,17 \times 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ ve $63,41 \times 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ ölçülmüştür. İşletme denemesi gerçekleştirilen angopların ısı genleşme katsayıları firmanın standart duvar karosu bünyesinin ısı genleşme katsayısından ($72,7 \times 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$) daha düşüktür. Bu nedenle de denenen angopların duvar karosu bünyesi ile ısı genleşme açısından uyumlu olduğu söylenebilir.

Çizelge 5.5. Duvar karosu ile standart ve işletme denemesi firit ve angopların 400°C'deki ısı genleşme katsayıları

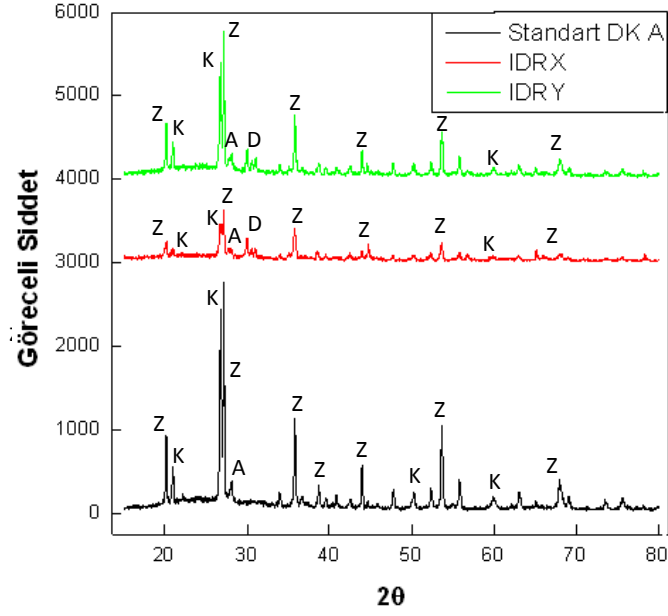
	Isı Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$)
Duvar Karosu Masse	72,7
İşletme Denemesi YS16 Firiti	80
Standart Zirkonlu Z-F Firiti	64
Standart Duvar Karosu Angop	63,76
İDRX İşletme Denemesi Angop	68,17
İDRY İşletme Denemesi Angop	63,41

5.4.3. Firit ve angopların mineralojik analizi

Şekil 5.4'de Z-F ve İDEFYS16 firitlerinin; Şekil 5.5'de ise standart, İDRX ve İDRY duvar karosu angoplarının karşılaştırmalı XRD paternleri verilmiştir. Standart Z-F firitinde ve İDEFYS16 firitinde oluşan ana fazlar zirkon ve diopsit olarak belirlenmiştir. Angoplarda oluşan ana fazlar kuvars, zirkon ve anortit olarak tespit edilmiştir. İDRX ve İDRY angoplarında farklı olarak diopsit fazı da tespit edilmiştir.



Şekil 5.4. İşletme denemesi YS16 ve standart zirkonlu Z-F firitine ait XRD analiz sonuçları
(Z:Zirkon, D: Diopsit)

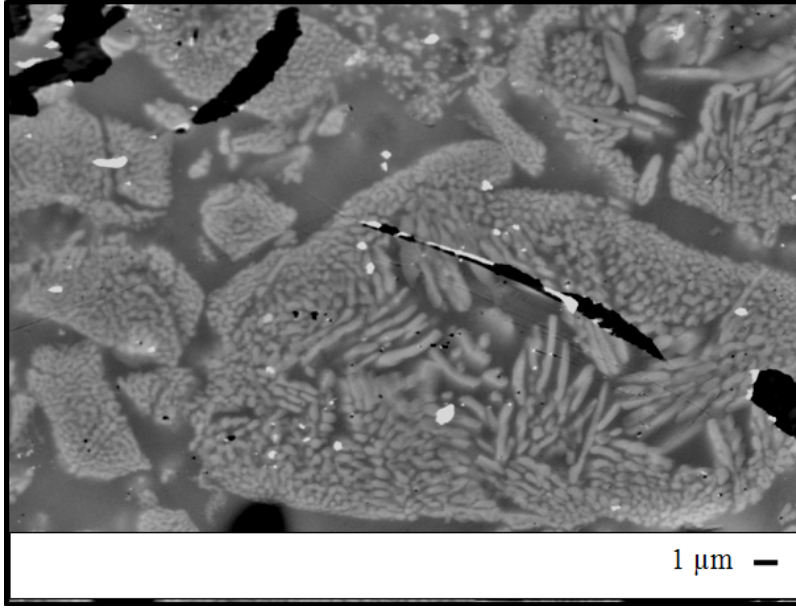


Şekil 5.5. İşletme denemesi angoplara ve standart duvar karosu angoba ait XRD analiz sonuçları
(Z:Zirkon, K:Kuvars, A:Anortit, D: Diopsit)

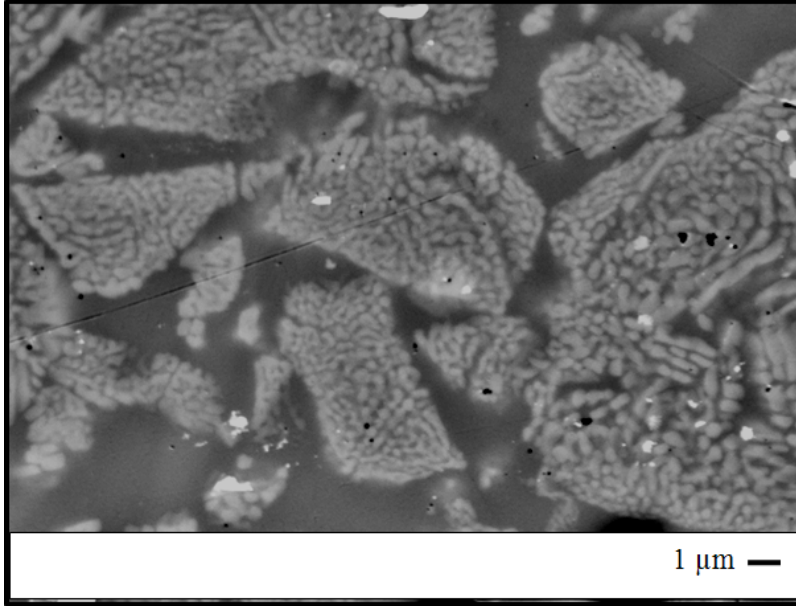
5.4.4. Firit ve angopların mikroyapı analizi

İDEFYS16 firitine ait geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 5.6 ve 5.7’de verilmiştir. Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde İDEFYS16 sırasında daha çok nano boyutlu küresel şekilde diopsit kristallerinin adalar oluşturduğu ve bazı bölgelerde kristallerin çubuksu şekilde 4 μm ’a kadar büyüdüğü saptanmıştır.

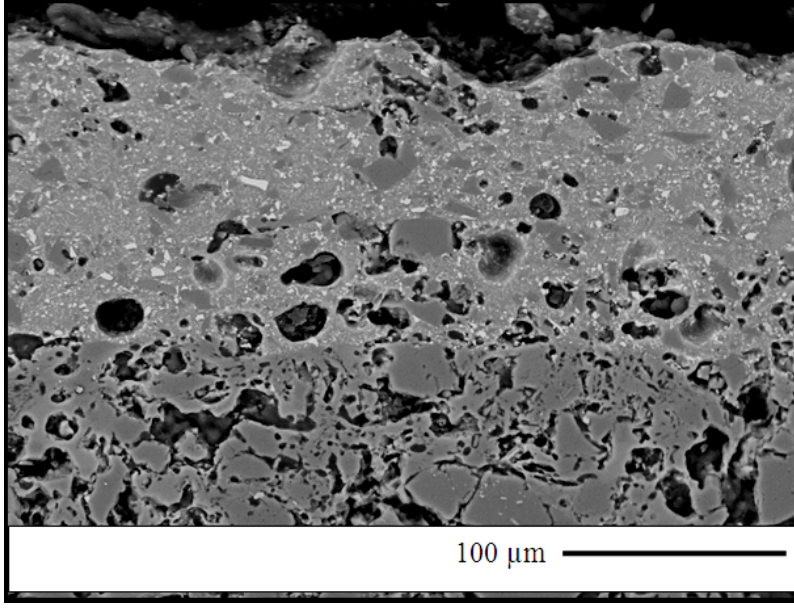
Angoplara ait mikroyapı görüntüleri Şekil 5.8 ile 5.19 arasında verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde tüm angop mikroyapılarında boyutu 1–5 μm arasında değişen değirmen dolumu esnasında kompozisyona ilave edilen zirkon kristalleri, boyutu 10–20 μm arasında değişen kuvars kristalleri ve boyutu 20 μm ’a kadar ulaşan düzensiz şekilli porlar tespit edilmiştir. Standart duvar karosu angobunda 1–3 μm boyutunda iğnesel zirkon kristalleri; IDRX ve IDRY angoplarında ise nano boyutlu küresel ve 1–2 μm boyutunda düzensiz şekilli diopsit kristalleri tespit edilmiştir.



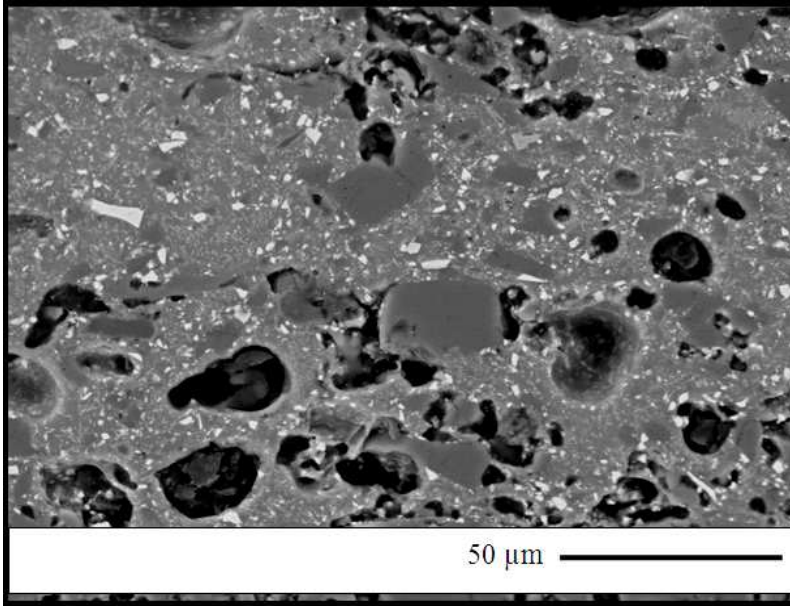
Şekil 5.6. İşletme denemesi İDYS16 firatine ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (10000 büyütme)



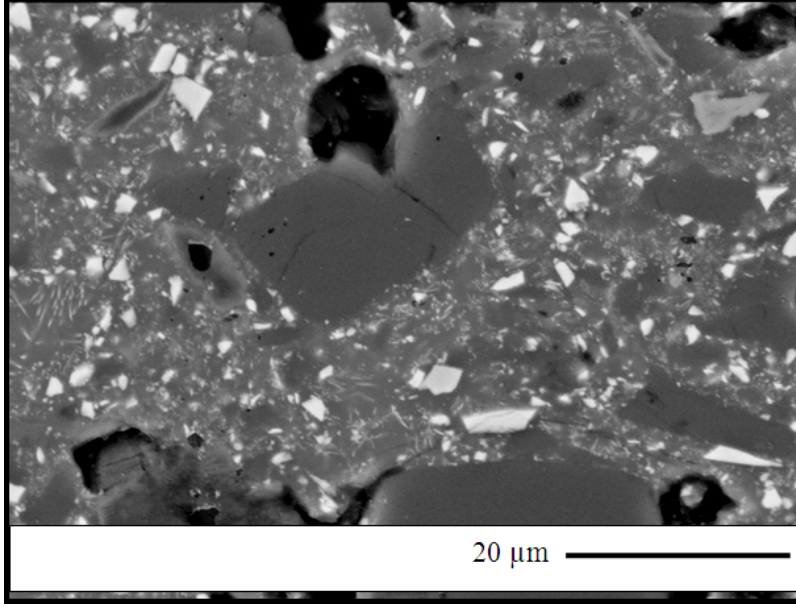
Şekil 5.7. İşletme denemesi İDYS16 firatine ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (15000 büyütme)



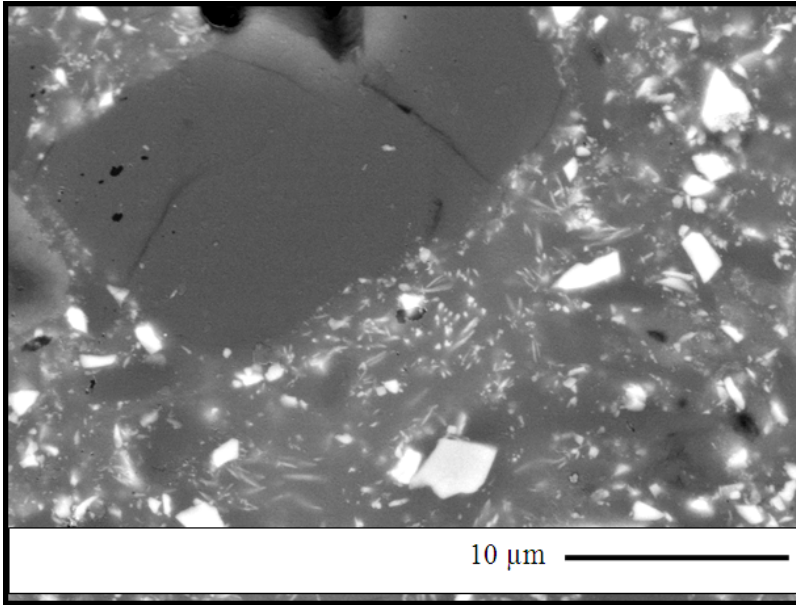
Şekil 5.8. Standart duvar karosu angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme)



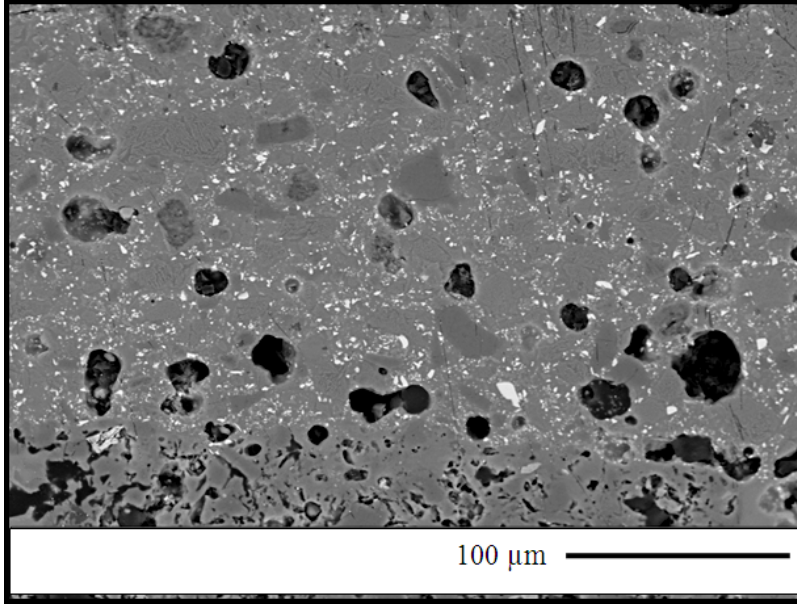
Şekil 5.9. Standart duvar karosu angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2000 büyütme)



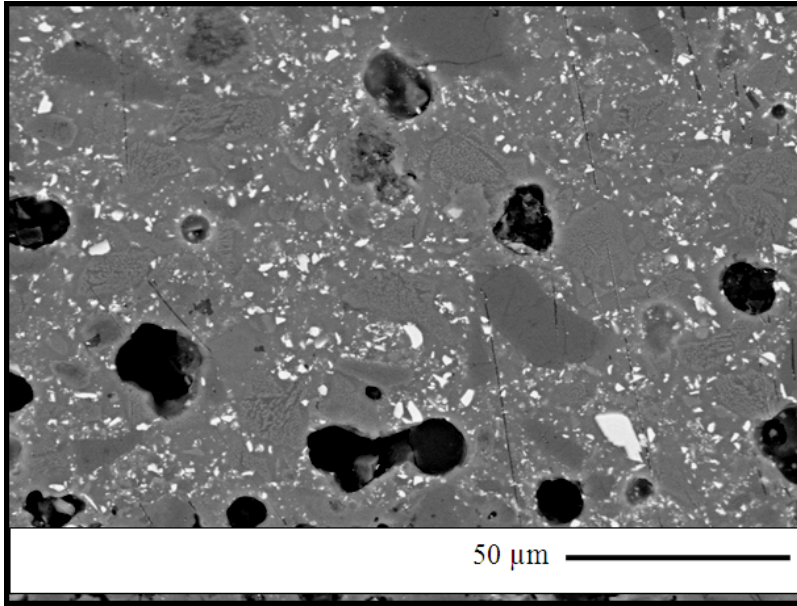
Şekil 5.10. Standart duvar karosu angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)



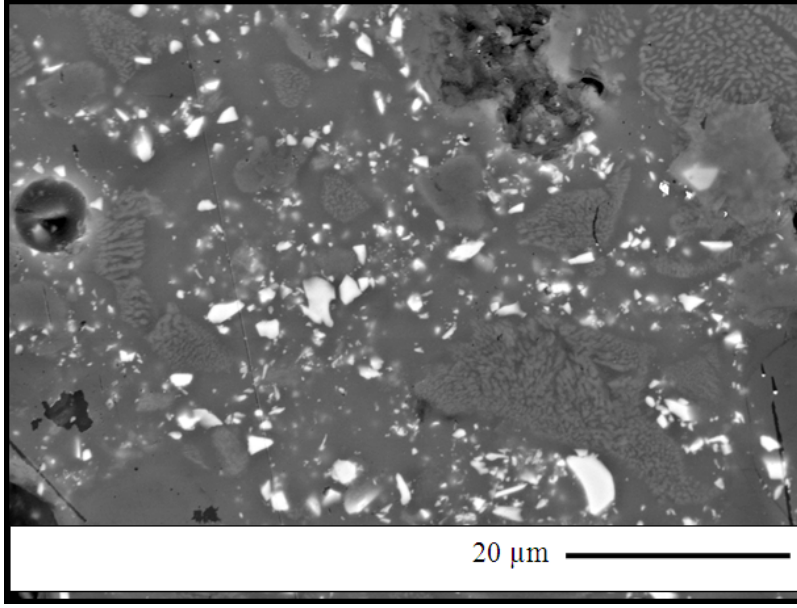
Şekil 5.11. Standart duvar karosu angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (10000 büyütme)



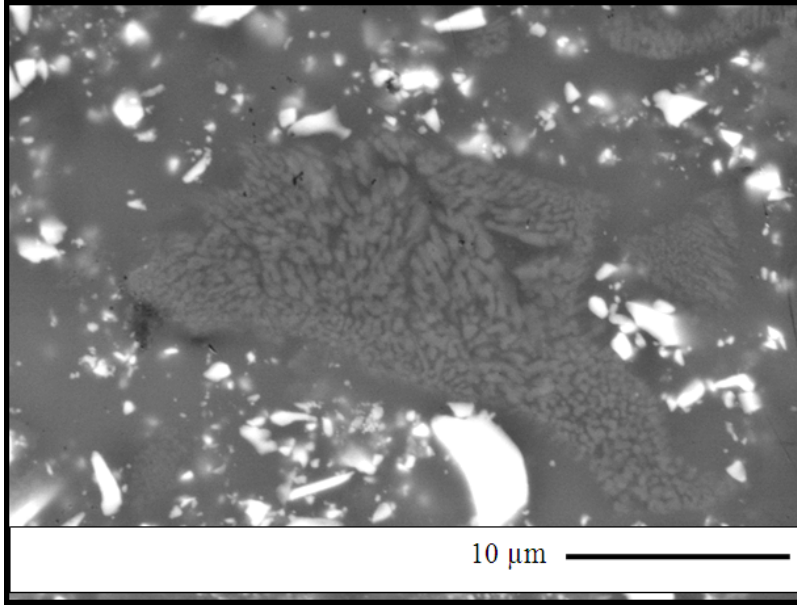
Şekil 5.12. İşletme denemesi İDRX angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme)



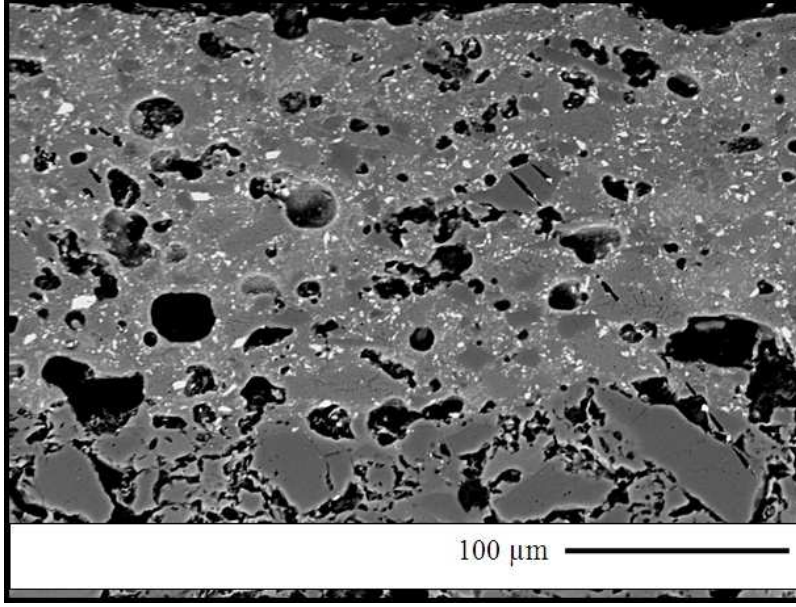
Şekil 5.13. İşletme denemesi İDRX angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2000 büyütme)



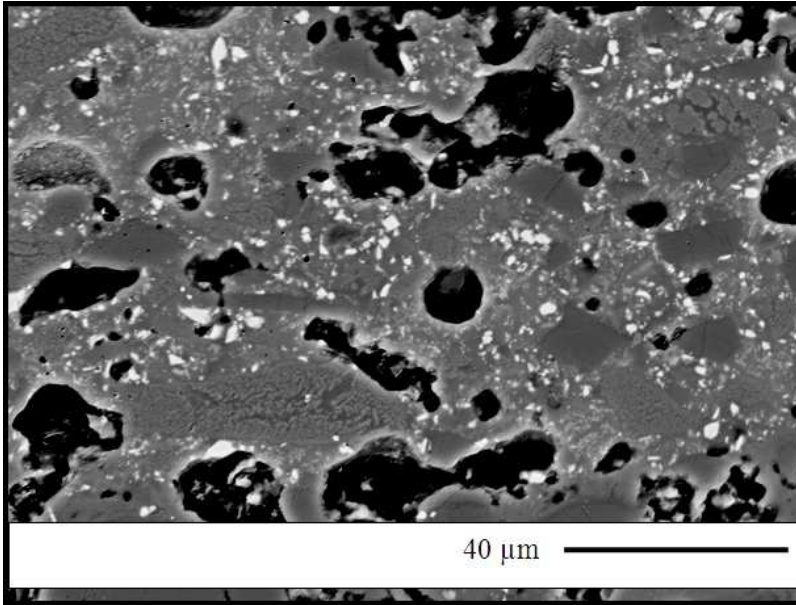
Şekil 5.14. İşletme denemesi İDRX angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)



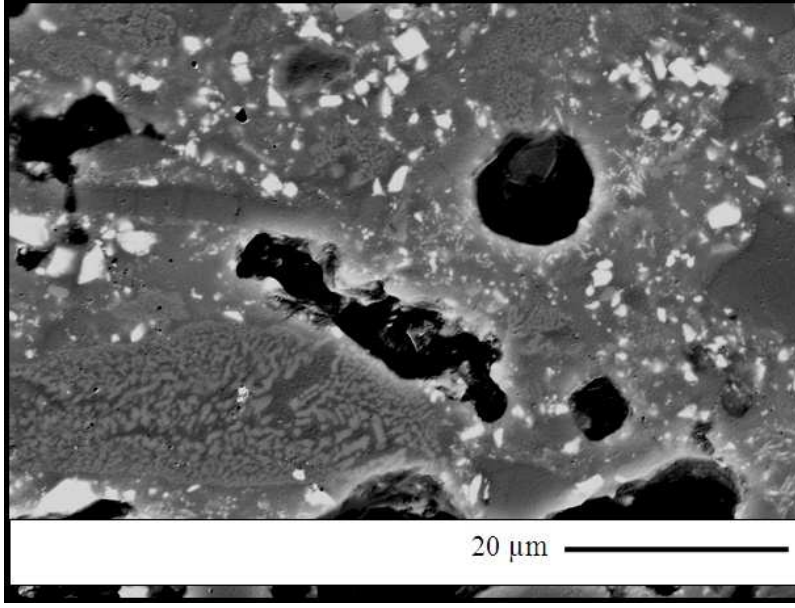
Şekil 5.15. İşletme denemesi İDRX angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (10000 büyütme)



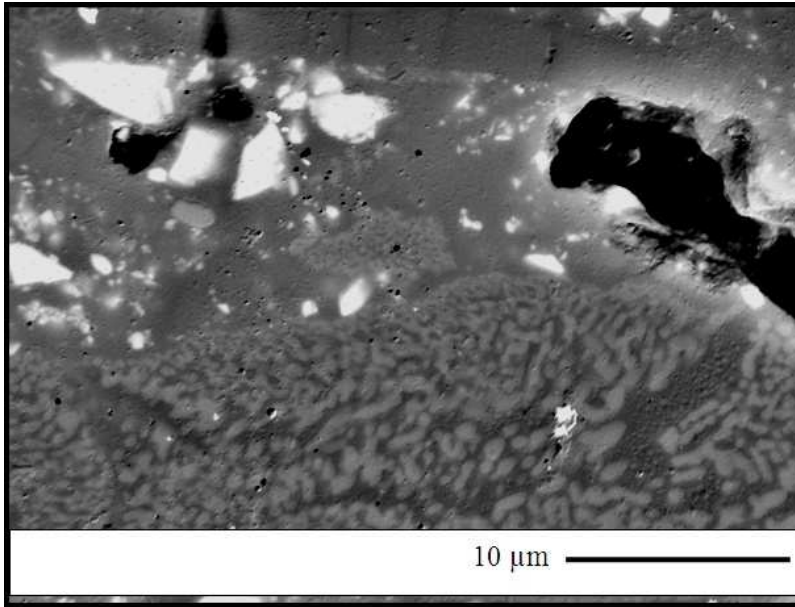
Şekil 5.16. İşletme denemesi İDRY angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (1000 büyütme)



Şekil 5.17. İşletme denemesi İDRY angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (2500 büyütme)



Şekil 5.18. İşletme denemesi İDRY angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)



Şekil 5.19. İşletme denemesi İDRY angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (10000 büyütme)

5.4.5. Firit ve angopların renk analizi

Çizelge 5.6’da standart ve işletme denemesi firit ve angopların sırlı ve sırsız yüzeylerine ait L*, a*, b* renk değerleri verilmiştir. Duvar karosu angoplarında kullanılan Z-F standart firitinin L* değeri 87,4; İDEFYS16 firitinin ise 94,4 ölçülmüştür. İDRX, şahidi standart duvar karosu angop, İDRY ve şahidi standart duvar karosu angobunun sırsız L* değerleri sırasıyla 91,03, 89,7, 89,28, 89,7 ölçülmüştür. Standart duvar karosu angop kompozisyonundan $\approx$ %5 daha az değirmen ilavesi zirkon içeren İDRX ve İDRY angopları standart angop L* değerine ulaşmıştır. Sonuçlar diopsit esaslı firit kullanımı ile yüksek beyazlıkta duvar karosu angoplarının üretilbileceğini göstermiştir.

Çizelge 5.6. Standart ve işletme denemesi firit ve angopların L*, a*, b* renk değerleri

	L*	a*	b*	Sırlı L*	Sırlı a*	Sırlı b*
Standart Zirkonlu Z-F Firiti	87.4	0.01	-0.7	87.4	0	-0.7
İşletme Denemesi YS16 Firiti	94.4	-0.8	0.8	94.4	-0.8	0.8
Standart Duvar Karosu Angop (İDRX’in Şahiti)	89,8	0,3	3	90	-0,2	3,8
İDRX İşletme Denemesi Angop	91	0,1	2,2	89,7	-0,1	3,7
Standart Duvar Karosu Angop (İDRY’nin Şahiti)	89,7	0,2	3	88,6	0,04	3,9
İDRY İşletme Denemesi Angop	89,3	0,4	3,6	89,1	-0,06	4

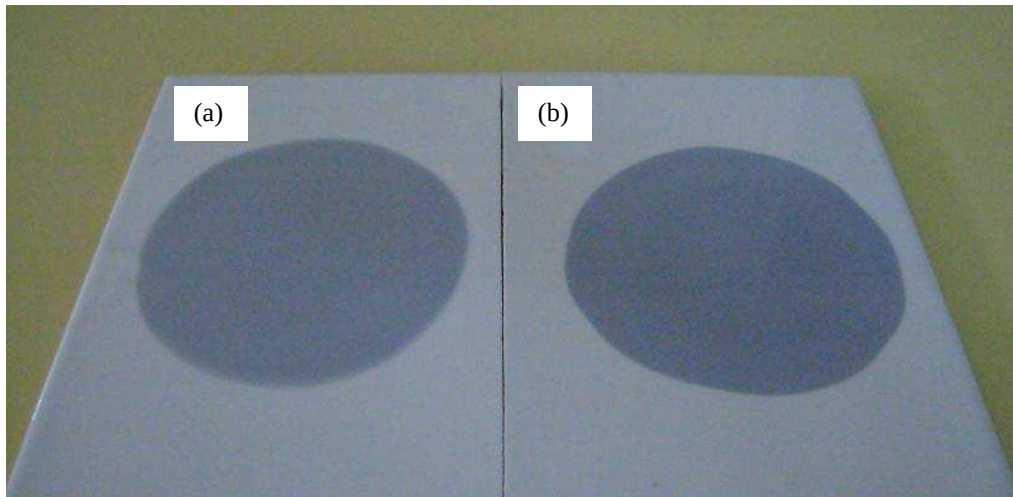
5.4.6. Angopların sıvı geçirimlilik test sonuçları

Çizelge 5.7’de standart duvar karosu angop ve işletme denemesi angopların mürekkep testi sonucunda belirlenen sıvı geçirimlilik süreleri ve test sonrası yüzeyde oluşan lekelerle ait L^* , a^* , b^* renk değerleri verilmiştir. İDRX angobunun ve şahit standart duvar karosu angobunun sıvı geçirimlilik süreleri sırasıyla 3 dk. 21 s. ve 4 dk. ölçülmüştür. İDRY angobunun ve şahit standart duvar karosu angobunun sıvı geçirimlilik süreleri sırasıyla 3 dk. 50s. ve 5 dk. 30 s. ölçülmüştür.

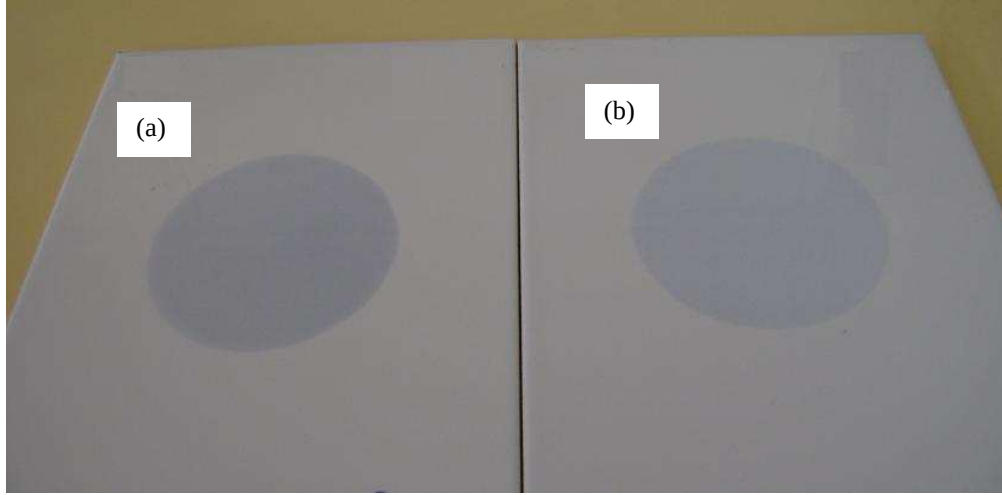
Test sonrası karo sır yüzeyinde oluşan lekelerin şiddetini karşılaştırmak amacıyla leke renk değerleri ölçülmüştür. İDRX angobunun uygulandığı karoda metilen mavisi standarda göre ≈ 40 s. önce yüzeye ulaşmış olsa da test sonrası İDRX uygulanan karonun yüzeyinde oluşan lekenin L^* değeri ≈ 5 puan daha yüksek ölçülmüştür. İDRY angobunun uygulandığı karoda ise hem sıvı geçirimlilik süresi standarda göre daha düşük hem de test sonrasında yüzeyde oluşan lekenin L^* değeri ≈ 4 puan daha düşük çıkmıştır. Şekil 5.20’de sıvı geçirimlilik testi sonrasında İDRX angobunun ve şahidi standart duvar karosu angobunun yüzeylerinde oluşan lekelerin fotoğrafları; Şekil 5.21’de ise sıvı geçirimlilik testi sonrasında İDRY angobunun ve şahidi standart duvar karosu angobunun yüzeylerinde oluşan lekelerin fotoğrafları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Sonuçlar işletme denemesi angopların sıvı geçirimlilik özelliğinde iyileştirme çalışmalarına gidilmesi gerektiğini göstermiştir.

Çizelge 5.7. Standart duvar karosu angop ve işletme denemesi angoplara ait sıvı geçirimlilik test sonuçları

		Test Sonrası Leke Renk Ölçüm		
	Sıvı Geçirimlilik Süresi	L*	a*	b*
Standart Duvar Karosu Angop (İDRX'in Şahiti)	4 dk.	68,16	-1,35	-3,21
İDRX İşletme Denemesi Angop	3 dk. 21 s.	72,88	-1,10	-2,53
Standart Duvar Karosu Angop (İDRY'nin Şahiti)	5 dk. 30 s.	84,63	-1,22	0,83
İDRY İşletme Denemesi Angop	3 dk. 50 s.	80,91	-1,23	-0,45



Şekil 5.20. Sıvı geçirimlilik testi sonrasında İDRX angobunun (a) ve şahidi standart duvar karosu angobunun (b) yüzeylerinde oluşan lekelerin fotoğrafları



Şekil 5.21. Sıvı geçirimsizlik testi sonrasında İDRY angobunun (a) ve şahidi standart duvar karosu angobunun (b) yüzeylerinde oluşan lekelerin fotoğrafları

5.4.7. Harkort ve otoklav test sonuçları

İşletme denemesi angoplarının uygulandığı sırlı duvar karolarının standart harkort ve otoklav testleri TS EN ISO 10545 Türk standartlarına göre gerçekleştirilmiştir. Harkort ve otoklav testleri sonucunda sır yüzeylerinde çatlak tespit edilmemiştir (Çizelge 5.8).

Çizelge 5.8. Standart duvar karosu angobun ve işletme denemesi angopların otoklav ve harkort test sonuçları

	İDRX	İDRY	ŞAHİT STD
Harkort Sonucu 250 °C	Sır çatlağı gözlenmedi.		
Otoklav Sonucu	Sır çatlağı gözlenmedi.		

5.4.8. Deformasyon ölçümleri

Standart angoplu karoların ve işletme denemeleri gerçekleştirilen angoplu karoların fırın çıkışı deformasyon verileri Çizelge 5.9'da; otoklav sonrası deformasyon, merkez fark ve % değişim verileri ise sırasıyla Çizelge 5.10, 5.11 ve Çizelge 5.12'de verilmiştir.

Çizelge 5.9. Fırın çıkışı deneme angoba ve şahit standart angoba ait deformasyon verileri

	Min	Max
Standart Duvar Karosu Angop (İDRX'in Şahiti)	0,6	0,99
İDRX İşletme Denemesi Angop	0,57	0,76
Standart Duvar Karosu Angop (İDRY'nin Şahiti)	0,4	0,76
İDRY İşletme Denemesi Angop	0,24	0,71

Çizelge 5.10. Otoklav sonrası deformasyon

	Min	Max
Standart Duvar Karosu Angop (İDRX'in Şahiti)	-0,07	-0,39
İDRX İşletme Denemesi Angop	-0,44	-0,59
Standart Duvar Karosu Angop (İDRY'nin Şahiti)	-0,39	-0,53
İDRY İşletme Denemesi Angop	-0,22	-0,8

Çizelge 5.11. Otoklav Sonrası Merkez Fark

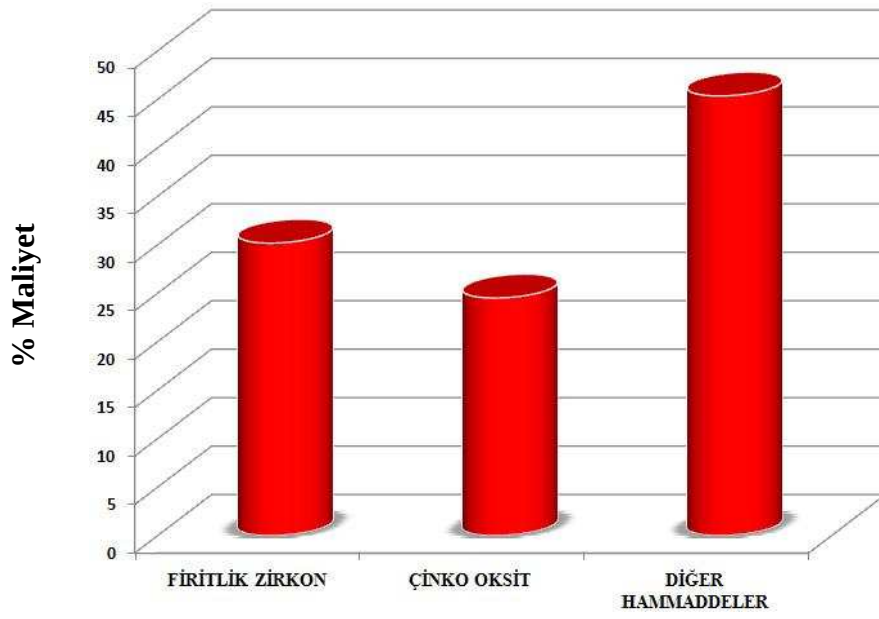
	Min	Max
Standart Duvar Karosu Angop (İDRX'in Şahiti)	1,03	1,11
İDRX İşletme Denemesi Angop	1,13	1,12
Standart Duvar Karosu Angop (İDRY'nin Şahiti)	0,82	0,93
İDRY İşletme Denemesi Angop	0,89	1,13

Çizelge 5.12. Otoklav sonrası % değişim

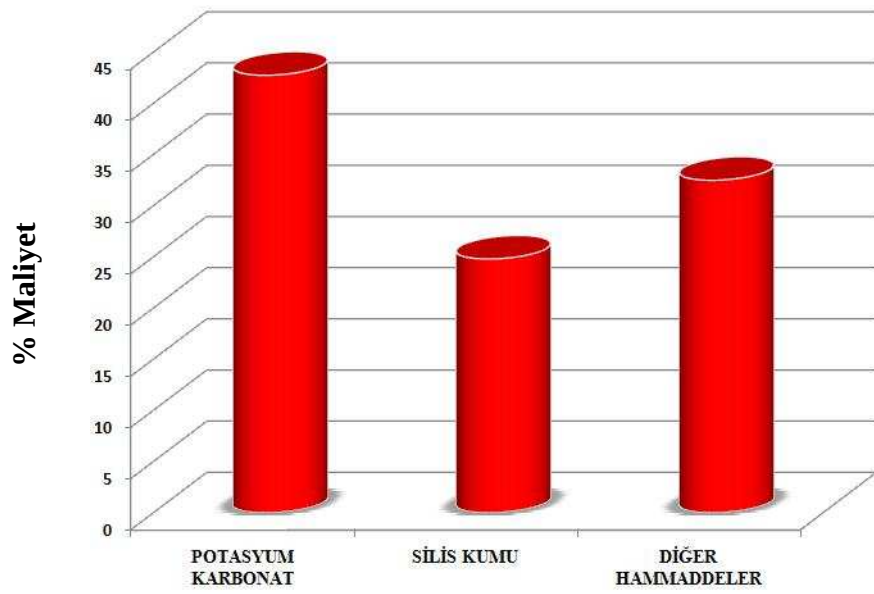
	% Değişim
Standart Duvar Karosu Angop (İDRX'in Şahiti)	0,258
İDRX İşletme Denemesi Angop	0,281
Standart Duvar Karosu Angop (İDRY'nin Şahiti)	0,209
İDRY İşletme Denemesi Angop	0,249

5.4.9. İşletme denemeleri maliyet analizi

Standart ve işletme denemesi gerçekleştirilen firit ve angopların hammadde maliyet analizleri Yurtbay Seramik firmasına ait 2009 hammadde satın alma maliyetleri kullanılarak yapılmıştır. Şekil 5.22 ve 5.23'te sırasıyla Z-F firitine ve İDEFYS16 firitine ait hammadde-% maliyet grafikleri verilmiştir. Şekil 5.22 incelendiğinde Z-F firitine ait hammadde maliyetinin $\approx 25-30$ 'unu zirkonun, $\approx 20-25$ 'ini ise çinko oksitin oluşturduğu görülmektedir. İDEFYS16 firitinde ise hammadde maliyetinin ≈ 40 'ını potasyum karbonatın ve $\approx 20-25$ 'ini ise silis kumunun oluşturduğu görülmektedir (Şekil 5.23).

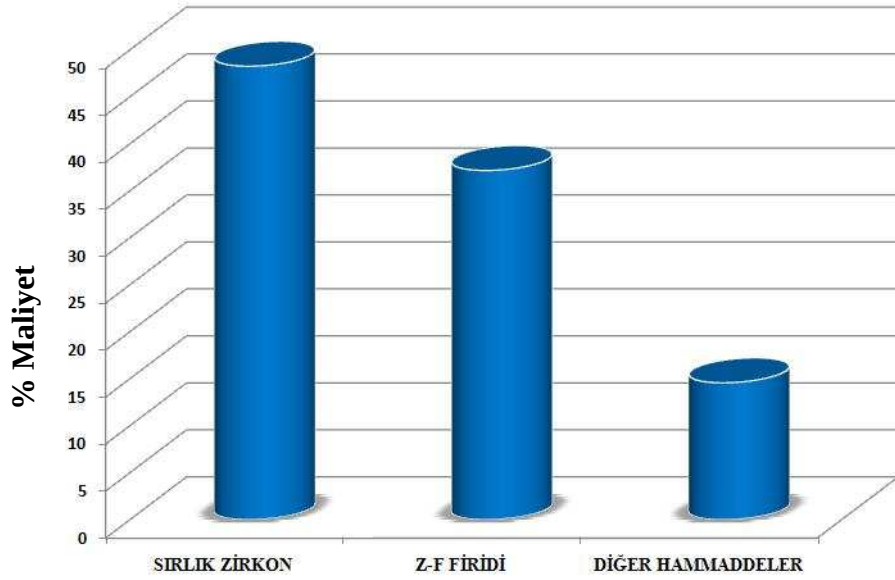


Şekil 5.22. Standart Z-F firitine ait hammadde maliyet analizi

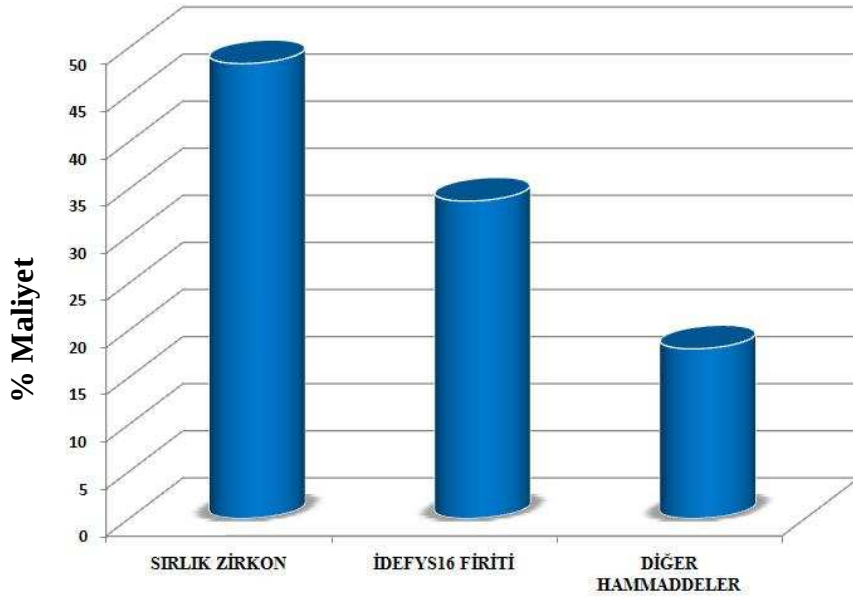


Şekil 5.23. İDEFYS16 firitine ait hammadde maliyet analizi

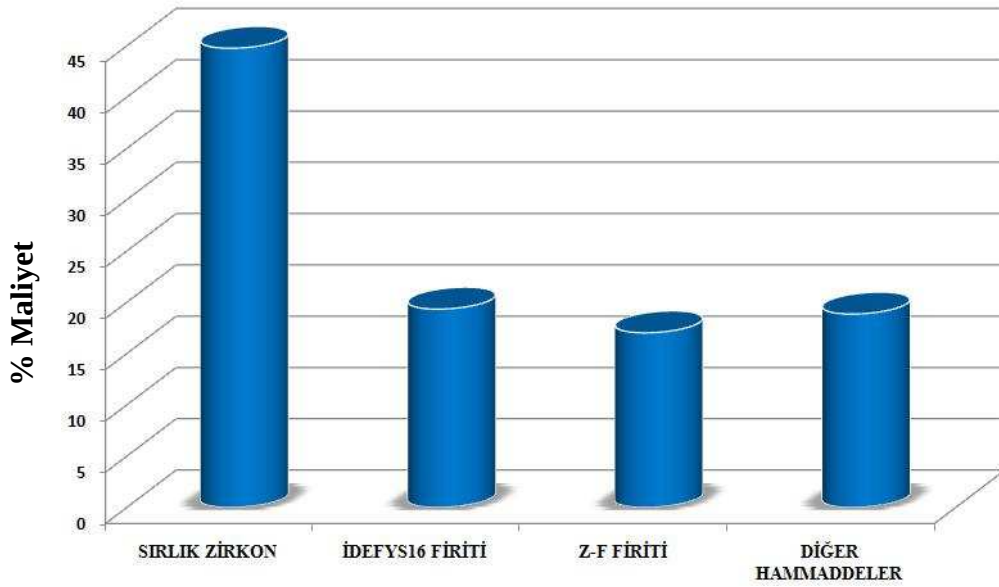
Standart duvar karosu angobu ile İDRX ve İDRY angoplarına ait hammadde-%maliyet grafikleri sırasıyla Şekil 5.24, 5.25 ve 5.26’da verilmiştir. Z-F firitine ait hammadde maliyet grafiği (Şekil 5.24) incelendiğinde standart duvar karosu angop hammadde maliyetinin $\approx\%45$ ’ini sırlık zirkonun, $\approx\%35$ ’ini ise Z-F firitinin oluşturduğu görülmektedir. İDRX angobunda hammadde maliyetinin $\%45$ ’ini sırlık zirkonun, $\%30$ ’unu ise İDEFYS16 firitinin oluşturduğu görülmektedir (Şekil 5.25). İDRY angobunda ise hammadde maliyetinin $\%45$ ’ini sırlık zirkonun, $\%15$ ’ini İDEFYS16 firitinin, $\%15$ ’ini transparan firitin oluşturduğu belirlenmiştir (Şekil 5.26).



Şekil 5.24. Standart duvar karosu angobuna ait hammadde maliyet analizi



Şekil 5.25. İDRX işletme denemesi duvar karosu angobuna ait hammadde maliyet analizi



Şekil 5.26. İDRY işletme denemesi duvar karosu angobuna ait hammadde maliyet analizi

Çizelge 5.13'te standart işletme denemesi firit ve angopların hammadde maliyetleri ve %maliyet düşüşleri görülmektedir. İşletme denemesi gerçekleştirilen İDEFYS16 firiti zirkon ve çinko içermediği için hammadde maliyeti standart Z-F firitinden $\approx$ %48 daha düşüktür. İDEFYS16 firiti ile hazırlanan İDRX ve İDRY angoplarının hammadde maliyetleri ise standart duvar

karosu angop hammadde maliyetinden sırasıyla $\approx\%29$ ve $\approx\%24$ daha düşüktür. Standart duvar karosu angop hammadde maliyeti ≈ 550 TL/ton ve aylık duvar karosu angop tüketimi 200 ton kabul edilen bir firma için İDRX angop kompozisyonunun sağlayacağı yıllık kar ≈ 380000 TL; İDRY angop kompozisyonunun sağlayacağı yıllık kar ise ≈ 310000 TL olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.14).

Çizelge 5.13. Standart ve işletme denemesi firit ve angopların hammadde maliyet analizleri

Ürün	Hammadde Maliyeti (TL/TON)	% Maliyet Düşüşü
Standart Zirkonlu Z-F Firiti	≈ 480	
İşletme Denemesi YS16 Firiti	≈ 250	Z-F firitine göre $\approx\%48$
Standart Duvar Karosu Angop	≈ 550	-
İDRX İşletme Denemesi Angop	≈ 390	STD DKA'na göre $\approx\%29$
İDRY İşletme Denemesi Angop	≈ 420	STD DKA'na göre $\approx\%24$

Çizelge 5.14. Standart duvar karosu angop hammadde maliyeti ≈ 550 TL/ton ve aylık duvar karosu angop tüketimi 200 ton kabul edilerek hesaplanan senelik kar.

Ürün	Ton Başına Kazanç (TL)	Senelik Kazanç (TL)
İDRX	≈ 160	≈ 380000
İDRY	≈ 130	≈ 310000

5.5. İşletme Denemelerinin Değerlendirilmesi ve Problemin Tanımlanması

İşletme denemesi gerçekleştirilen İDEFYS16 firitinde istenilen yoğun diopsit kristalizasyonuna ve yüksek L^* değerine ulaşılmıştır. İDEFYS16 firitinin kullanıldığı İDRX ve İDRY angoplarına ait faz ve mikroyapı analizleri istenilen diopsit kristalizasyonun angoplarda da gerçekleştiğini göstermiştir. İşletme denemesi angoplarına ait deformasyon, harkort, otoklav test sonuçları olumlu sonuç vermiş, ısı genleşme katsayıları firma bünye ve sıı ile uyum göstermiştir. Ancak elde edilen firitlerde istenilen yüksek L^* değerine ulaşılmış olsada sıvı geçirimsizlik sürelerinde iyileştirme çalışmalarının yapılması gerektiği tespit edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar diopsit esaslı firitlerin zirkon ve çinko içerikli standart firit yerine kullanılması ile angop firit hammadde maliyetinin $\approx\%50$ 'ye kadar; angop hammadde maliyetinin ise $\approx\%30$ 'a kadar azaltmanın mümkün olduğunu göstermiştir.

İşletme denemeleri sonucunda elde edilen olumlu sonuçlara rağmen İDEFYS16 firitinin angoba kazandırdığı tiksotropik davranış firitin işletme şartlarındaki kullanımını kısıtlamaktadır. Çizelge 5.15'te Standart ve İDRX angoplarının farklı zamanlarda Fordcup viskozimetresi ile ölçülen viskozite değerleri görülmektedir. İDRX angobunun bir gün sonra viskozitesi ölçülmek istendiğinde akış sağlanamamış ancak 60 s. karıştırma sonrasında viskozitesi 6 dak. 30 s. olarak ölçülmüştür. Bu değer standart duvar karosu angobunda 53 s'dir. Diopsit esaslı firitin angoplara kazandırdığı yüksek tiksotropi angop çamurunun taşınmasında ve karo üzerine uygulanmasında problem yaratmıştır. Bu nedenle işletme denemeleri sonucunda angop çamur reolojisini iyileştirici yönde firit reçete iyileştirme çalışmalarının yapılması gerektiğine karar verilmiştir.

Çizelge 5.15. Standart ve İDRX angoplarına ait viskozite ölçümleri

Angop	Litre Ağ.	Visk-1 (t=0) (Değirmen çıkışı ilk ölçüm)	Visk.-2 (t=2 saat)	Vik.-3 (t=4 saat)	Visk-5 (t=24 sat) (Karıştırmadan)	Visk-6 (t=24 s.) (Karıştırdıktan sonra)
STD DKA	1850	34 s.	35 s.	42 s.	102 s.	53 .
İDRX	1850	44 s.	81 s.	122 s.	-	6 dak. 30 s.

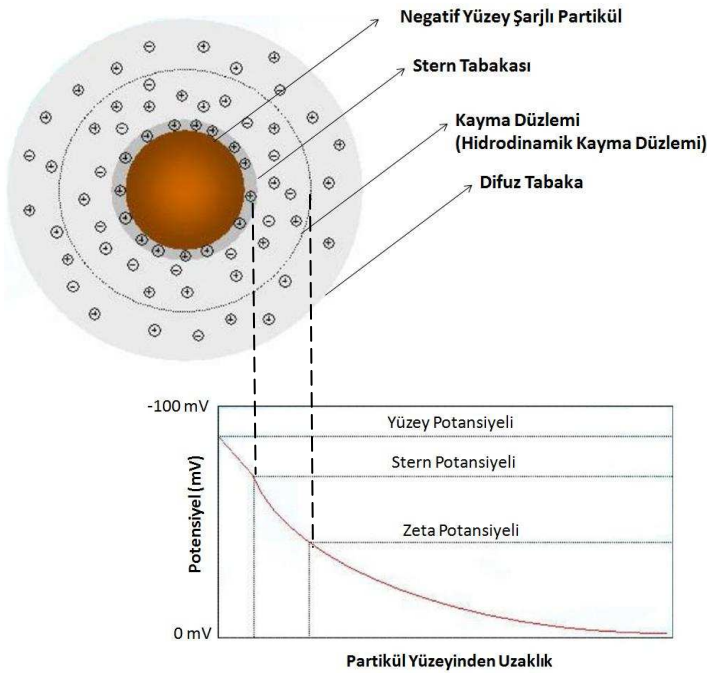
5.6. Tikсотropi Probleminin Sebeplerinin İrdelenmesi ve Problemi Çözmeye Yönelik Yaklaşımlar

Endüstriyel üretimde kullanılan seramik karo sırlarının reolojik özelliklerinin (akma stresi, deflokulasyon derecesi, viskozitesi, vb.) genellikle zamana bağlı olarak değişim gösterdiği bilinmektedir (Negre ve ark. 1996). Seramik sırlar; temelini firit ve kaolenin oluşturduğu farklı malzemeler içeren kompleks karışımlardır. Firitler ise sırdan istenen nihai özelliklere göre metal oksit karışımlarının oluşturduğu farklı kompozisyonlar içerirler. Bu nedenle bu kadar yüksek karmaşıklıkta bir sistemde partiküllerarası etkileşimleri incelemek oldukça zordur (Rasteiro ve Jorge 2007). Kolloidal sistemlerde partikül partikül etkileşim temellerinin iyi anlaşılması seramik sırlarda istenilen kararlılığı sağlayacak şartların belirlenmesinde fayda sağlayacaktır.

Kolloidal Sistemlerde Kararlılık-Elektriksel Çift Tabaka-Zeta Potansiyeli:

Kolloid terimi en azından bir boyutu 10^{-3} -1 mm. aralığında olan partikül içeren sistemleri tanımlamak için kullanılır. Bütün kolloid sistemlerinin karakteristik özelliği partiküller ve dağıtıcı ortam arasındaki temas alanının büyüklüğüdür (yüksek alan/hacim oranı). Dağıtıcı ortam ile dağılan faz arasındaki arayüzlerde elektriksel çift tabaka ve adsorpsiyon gibi karakteristik yüzey özellikleri mevcuttur. Bu karakteristik yüzey özellikleri tüm sistemin fiziksel özelliklerini belirlemede oldukça önemli rol oynar. Bir molekül kalınlığındaki malzeme partikül-partikül ve partikül-dağıtıcı ortam etkileşimleri üzerinde çok büyük etkiye sahiptir (Lewis 2000; Shaw 1992). Solüsyon ile temasta olan şarjlı

yüzey solüsyondaki iyonların karakteristik bir biçimde dağılımına neden olacaktır. Eğer yüzey şarjlanmış ise elektriksel nötrlüğü sağlamak için solüsyonda zıt yüklü iyonlar bulunmalıdır. Şarjlanmış yüzey ile elektriksel nötrlüğü sağlamak için solüsyonda yer alan zıt yüklü iyonların oluşturduğu sistem **elektriksel çift tabaka** olarak bilinir (Gregory 2006). Partikül etrafını çevreleyen sıvı iki tabakadan oluşur; iyonların güçlü bir şekilde bağlandığı iç kısım (Stern tabakası) ve iyonların daha az kuvvetle bağlandığı difüz tabaka. Difüz tabakanın ötesinde soyut bir sınır olduğu düşünülebilir. Bir partikül hareket ettiği zaman (örneğin yer çekiminden dolayı) tabakalardaki iyonlarda partikül ile beraber hareket ederler. Difüz tabakanın ötesindeki iyonlar dağıtıcı ortam içinde kalırlar. Bu sınırdaki (hidrodinamik kayma yüzeyindeki) potansiyel **zeta potansiyelidir** (Şekil 5.27). Zeta potansiyelinin şiddeti sistemin kararlılığı hakkında bilgi verir. Sistemdeki bütün partiküller negatif ya da pozitif zeta potansiyel değerine sahipse partiküller birbirlerini itme eğiliminde bulunacak ve sistemi kararlı hale getirecektir. Diğer yandan düşük zeta potansiyel değerine sahip sistem partiküllerin bir araya gelmesini engelleyecek yeterli kuvvete sahip olmadığından flokulasyona neden olacaktır. +30 mV'den büyük ve -30 mV'den küçük zeta potansiyel değerine sahip partiküllerin genellikle kararlı olduğu düşünülmektedir (Anonim (b)).



Şekil 5.27. Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyelinin şematik gösterimi (Anonim (b))

Zeta potansiyelini etkileyen en önemli parametreler pH ve iletkenlik (solüsyondaki iyonların cins ve miktarı) olarak sıralanabilir. Sulu bir ortamda numunenin pH'ı, zeta potansiyelini etkileyen en önemli etkenlerden birisidir. Tek başına zeta potansiyel değeri yerine pH'la zeta potansiyelin değişimine göre sistemin kararlılığına karar verilmektedir. Zeta potansiyel eğrisinin pH eksenine kesiştiği nokta *izoelektrik nokta* olarak adlandırılmaktadır. Bu nokta koloidal sistemin en az kararlı olduğu pH değeridir. Elektriksel çift tabakanın kalınlığı (κ^{-1}) ortamın iyonik mukavemetinden hesaplanabilen solüsyondaki iyonların konsantrasyonuna bağlıdır. İyonik mukavemetin artması ile elektriksel çift tabaka sıkışmaya başlar. Elektriksel çift tabaka kalınlığını etkileyen bir diğer parametrede iyonların değerliğidir. +3 değerlikli bir iyon örneğin (Al^{3+}) bir değerlikli iyonla göre (örneğin Na^{+}) elektriksel çift tabakayı daha fazla sıkıştırır (Anonim (b)).

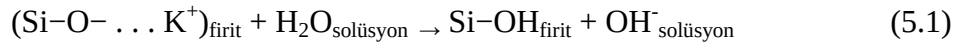
Seramik endüstrisinde genellikle sır süspansiyonlarının zamanla uygun akış davranışını kaybetmesinin nedeni olarak sıranın çözülmesi veya partiküllerin sedimentasyonu sonucunda aglomerasyonun gerçekleşmesi gösterilebilir. Bu olay özellikle geri dönüşümsüz ise endüstri için problemlere neden olmaktadır (Rasteiro ve Jorge 2007). Gerçekleştirilen çalışmalar firitin sır süspansiyonu içerisinde tepkisiz kalmadığını ve çözündüğünü göstermektedir. Firit çözünürlüğü nedeniyle sır süspansiyonuna geçen katyonlar sır reolojisi üzerinde etkin bir role sahiptirler. Bu nedenle firit/su etkileşim temellerinin iyi anlaşılması önem taşımaktadır.

Sır Süspansiyonlarında Firit/Su Etkileşimi-Firitlerin Suda Çözünürlüğü:

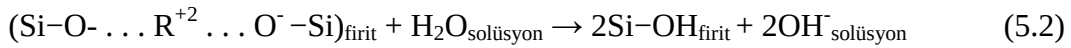
Sırlı duvar ve yer karosu üretiminde kullanılan seramik firitlerin suyun kimyasal etkilerine karşı direncinin normal camlar ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu bilinse de seramik firitler sır süspansiyonlarında tepkisiz (inert) değildirler. (Sanmiguel ve ark. 1998; Negre ve ark. 1996). Konsantre sır süspansiyonunda (yüksek yüzey alanı/birim su hacmi) yüksek sıcaklıklarda, örneğin öğütme aşamasında, süspansiyondaki firit partikülleri ile su arasında reaksiyonlar kolay bir şekilde gelişebilir. Bu reaksiyonlar; (i) yüzeyin şarjlanması (hidratasyona uğrayan firit yüzeylerinin pozitif veya negatif şarjlanması), (ii) iyon değişim reaksiyonları (Ağ yapıyı modifiye edici katyonların, alkali ve toprak

alkaliler gibi, su veya hidratlanmış hidrojen iyonları ile yer değiştirmesi), (iii) Ağ yapıyı oluşturan katyonların selektif çözümleri, (iv) ağ yapının tamamen çözünmesi (Sanmiguel ve ark. 1998).

Suyun oksijen ve cam ağ yapıyı modifiye edici katyonlar arasındaki zayıf bağları kırması sonucu firitte yer alan alkali ve toprak alkali katyonlar çözünür. Alkalilerin çözünürlüğü Denklem (5.1)'de verilmiştir (Sanmiguel ve ark. 1998).

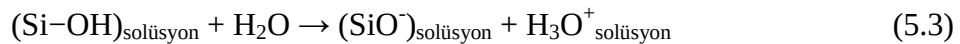


Bu reaksiyonlar suyun pH'ının artmasına neden olur; bu pH artışı ise bir diğer reaksiyon mekanizmasının (alkali attack) oluşmasına neden olur (pH>9). Bunun sonucunda da modifiye edici +2 değerlikli katyonlar su içerisinde çözünürler (5.2) (Marco ve ark. 1996).

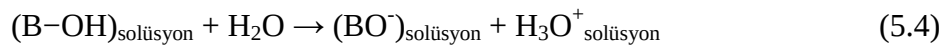


Alkali iyonlar toprak alkalilere göre daha hareketli oldukları için firitten suya geçişleri daha kolaydır. Diğer bir önemli parametre ise su ile temasta olan camın yüzey alanıdır. Süspansiyondaki katı miktarı arttıkça alkali iyonların suya geçiş olasılıkları artacaktır (Yoon ve ark. 1997).

Ağ yapıcı iyonların çözünmesine dair Denklemler ise (5.3) ve (5.4)'te verilmiştir (Sanmiguel ve ark. 1998).



ve

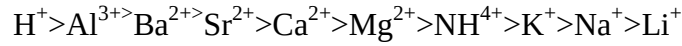


Firit/Su Etkileşimi Sonucunda Sır Süspansiyonuna Geçen Katyonların Sır Reolojisi Üzerindeki Etkileri:

Sır süspansiyonlarında firit partikülleri ile su arasındaki etkileşimler süspansiyonun reolojik özellikleri üzerinde çok önemli bir etkiye sahiptir (Yoon ve ark. 1997). Firitlerin suda çözümleri nedeniyle solüsyona firit katyonlarının geçmesi ve bu katyonların sistemdeki partikül yüzeylerine adsorblanması sistemin

zeta potansiyelini dolayısıyla reolojisini ve kararlılığını etkileyecektir. Reolojik özellikler üzerindeki değişimin sonuçlarından başlıcaları viskozitede değişim, aglomerasyon ve süspansiyondaki partiküllerin segragasyonu nedeniyle sırda homojen olmayan bölgelerin oluşmasıdır (Yoon ve ark. 1997).

Kil yüzeylerinin negatif yüklü olması dolayısıyla kil partikülleri çevresinde bulunan pozitif yüklü iyonları çekme ve adsorblama kapasitesine sahiptir. Çoğu katyonlar hidrojen iyonundan daha büyüktür ve daha kolay şekilde hidrolize olmuşlardır. Bu yüzden eğer kil yüzeyine hidrojen iyonundan daha büyük katyon adsorbe olacak ise hidrolize olmuş tabaka dolayısıyla elektriksel çift tabaka daha kalın olacaktır. Değişik katyonların adsorblanma eğilimleri Hofmeister serisi ile tahmin edilebilmektedir.



Genelde daha yüksek şarjlı ve atomik numaraya sahip katyonlar daha kolay adsorbe olmaktadır ancak katyonlar içerisinde en tercihlisi hidrojendir. Bu yüzden zeta potansiyeli ve kolloid stabilitesini artırması açısından istenen katyonlar, kile daha az adsorbe olma eğilimi olan katyonlardır (değerliği küçük, iyon yarıçapı büyük). Tek değerlikli K^+ ve Na^+ gibi iyonlar büyüktürler ve yüksek oranda hidrolize olmuşlardır. Bu nedenle K ve Na katyonlarının zeta potansiyelleri dolayısıyla partiküller arası itme kuvveti daha fazladır. Adsorblanan katyonun cinsi kadar önemli bir diğer parametre ise katyon konsantrasyonudur. Yüksek katyon konsantrasyonlarında katyonlar difüz çift tabakaya yığılarak negatif yüzeyin etkisini azaltırlar bu nedenle de zeta potansiyeli azalır; buda sistemde flokulasyona neden olabilir.

Literatürde firit/su etkileşiminin sır reolojisi üzerindeki etkisine dair birçok çalışma bulunmaktadır. Negre ve ark. (1996) yaptıkları çalışmada firit çözünürlüğü nedeniyle solüsyona geçen katyonların sır reolojisi üzerindeki etkisini araştırabilmek için; firit ve kaolenden oluşan sır kompozisyonuna (%93 firit, %7 kaolen) NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂, ZnCl₂ ve H₃BO₃ bileşiklerini ilave etmişlerdir. Çalışmalar sonucunda viskozite üzerindeki önem sırasına göre;

potasyumun, boronun, magnezyumun, kalsiyumun ve baryumun viskozitede artışa neden olduğu tespit edilmiştir.

Marco ve ark. (1996) gerçekleştirdikleri çalışmada firitten çözünme yoluyla suya geçen sodyum ve potasyum katyon oranının (Na/K) artması ile sır solüsyonunda akma gerilmesinin azaldığını tespit etmişlerdir. Elde edilen bu sonucu potasyum iyonlarından daha büyük hidrasyon yarıçapına sahip sodyum iyonlarının elektriksel çift tabaka kalınlığını arttırması ile açıklamışlardır. Elektriksel çift tabaka kalınlığının artması ile partiküller arasındaki itme kuvvetinin arttığını ve sodyum adsorbe olmuş sistemler ile potasyum adsorbe olmuş sistemlere kıyasla daha deflokule süspansiyonlar elde edilebileceğini belirtmişlerdir. Marco ve ark. (1996) aynı çalışmada süspansiyondaki kalsiyum iyonunun sınır reolojik davranışları üzerindeki etkisini de incelemişlerdir. Çalışmalar sonucunda süspansiyondaki kalsiyum iyonunun artması ile akma gerilmesinin arttığını tespit edilmiştir. Bu sonucu, kalsiyum iyonunun sodyum ve potasyum iyonlarından daha küçük bir katyon olmasına ve değerliğinin daha yüksek olmasına; bu nedenle çift tabaka kalınlığının azalmasına bağlamışlardır. Ayrıca kalsiyum iyonunun yüksek konsantrasyonu nedeniyle, elektriksel çift tabakada meydana gelen sıkışmanın da akma gerilmesinin artmasına neden olabileceğini belirtmişlerdir.

Firit ve su etkileşiminin sır reolojisi üzerindeki etkisini araştırmaya dair bir diğer çalışma Yoon ve ark. (1997) tarafından gerçekleştirilmiştir. Yoon ve ark. (1997) çalışmalarında üç farklı firit kompozisyonunun sudaki çözünürlüğünü ve firit çözünürlüğünün sır reolojisi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında firit çözünürlüğü sonucunda solüsyondaki toprak alkali miktarının artmasıyla partiküllerin negatif yüzeylerinde toprak alkali iyonların absorpsiyonları sonucu elektrostatik kuvvetlerin azalması nedeniyle sistemin floküle olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca yaptıkları çalışmada firit çözünürlüğü sonucunda açığa çıkan alkali iyonlarının (özellikle Na^+) deflokulant gibi davrandığını ve görünür viskozitenin azalmasına neden olduğunu belirtmişlerdir. Ancak süspansiyondaki alkali iyonlarının fazla artışı firit partiküllerinin birbirine yapışmasına neden olmuş ve bu da viskozitenin önemli oranda artmasına sebep olmuştur.

Rasteiro ve Simoes (2007) gerçekleştirdikleri çalışmada firit çözünürlüğü nedeniyle solüsyonda meydana gelen iyon kompozisyon değişimlerinin (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ve B^{3+}) zamanla sıranın reolojik davranışlarındaki etkisini incelenmiştir. Yapılan çalışmada firit yapısından solüsyona geçen her katyonun etkisini etkili bir şekilde inceleyebilmek için simüle sıranın süspansiyonları hazırlanmıştır. Süspansiyonda her bir katyonun etkisini inceleyebilmek için süspansiyona sırasıyla NaCl , KCl , CaCl_2 ve H_3BO_3 ilave edilmiştir. Çalışmalar Ca^{+2} 'nin düşük konsantrasyonlarda bile sıranın süspansiyonunun reolojisi üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğunu kanıtlamıştır (jelleşme davranışı). Bu davranışa neden olarak Ca^{+2} 'nin yüksek yükü nedeniyle elektriksel çift tabakanın kalınlığına olan etkisi verilmiştir. Na^+ ve K^+ sıranın reolojisi üzerinde en az etkiye sahip katyonlar olarak belirlenmiştir.

Rasteiro ve Jorge (2007) gerçekleştirdikleri çalışmada firit kompozisyonu ile beraber sıranın tane boyutunun da firit çözünürlüğüne ve dolayısıyla sıranın reolojisine etkisini incelemişlerdir. Çalışmalar esnasında firitten suya geçen katyonların cins ve miktarını belirlemek için atomik absorpsiyon yönteminden ve elektriksel iletkenlik ölçümünden faydalanmışlardır. Çalışmalar öğütme süresinin artması ile firit çözünürlüğünün ve dolayısıyla süspansiyondaki katyon miktarının arttığını bu nedenle de viskozitenin yükseldiğini göstermiştir. Yüksek viskoziteye sahip olan süspansiyonların elektriksel iletkenliğide yüksek ölçülmüştür. Süspansiyondaki katyonların artışı partiküllerin etrafındaki elektriksel çift tabakanın sıkışmasına yol açarak partiküllerin flokulasyonuna sebep olmuş ve viskoziteyi arttırmıştır. Ca^{2+} katyonunun süspansiyon reolojisi üzerinde güçlü etkileri olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmalar genel olarak değerlendirildiğinde firit/su etkileşimi sonucunda sıranın süspansiyonuna geçen katyonların cins ve miktarına bağlı olarak sıranın reolojisinin etkilendiği söylenebilir.

Firit Çözünürlüğünü Azaltmak İçin Olası Yöntemler:

Su ile cam arasındaki etkileşimler çok yönlüdür ve bu etkileşimlerin sonuçları birçok parametreye bağlı olarak değişmektedir. Camın su içerisindeki çözünürlüğünün cam kompozisyonuna bağlı olduğu çok iyi bilinmektedir

(Scholze 1988). Bu nedenle firit kompozisyonunda firit kararlılığını artırıcı yönde iyileştirmelerin yapılması firit/su etkileşiminin sır reolojisi üzerindeki etkisini azaltmanın/engellemenin olası bir yöntemi olarak gösterilebilir.

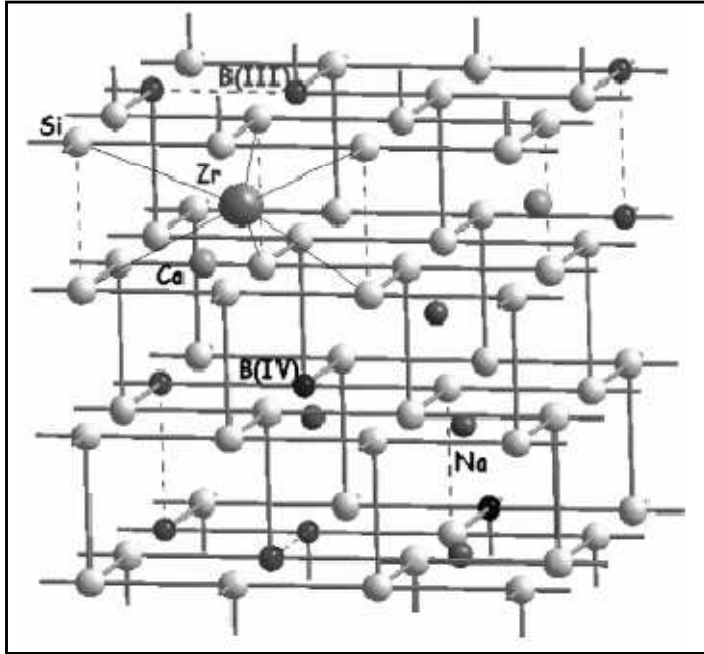
Firitteki alkali ve toprak alkalilerin sır solüsyonuna geçişini gösteren Denklem (5.1) ve (5.2)'deki gerekli hidrasyon serbest enerji değerleri (ΔG_{hid}) diğer bir deyişle bu reaksiyonların gerçekleşmesi için termodinamik eğilim, modifiye edici katyonların özelliklerine bağlıdır (Sanmiguel ve ark. 1998). Çözünürlük olasılıkları tarafından belirlenmiş elementlerin su ile reaktiviteleri her bir atomun cinsine, doğasına, bağına, koordinasyon sayısına, ve komşu katyonların cinsine bağlı olarak değişmektedir. Camdaki oksitler çözünürlüklerine göre üç grupta toplanabilirler; (i) çözünür bileşenler (bor, sodyum ve kalsiyum), (ii) zayıf çözünürler (silisyum) ve (iii) çözünmeyenler (zirkonyum) (Arab ve ark. 2008). Alkali ve toprak alkalilerin katyon alan kuvveti (yük/oran) ne kadar yüksekse camsı ağ yapı okadar kararlı olacaktır. Camsı ağ yapının kararlı olması daha az hareketli katyon anlamına gelmekte buda firitin suya karşı daha dirençli olacağı anlamına gelmektedir. Örneğin Ca^{+2} ye göre daha yüksek alan kuvvetine sahip Mg^{+2} daha az çözünürdür (Sanmiguel ve ark. 1998). Bir moleküllü çözünen oksitlere komşu olan oksitler hemen çözünerek suya geçerler ve sonradan tekrar cam yüzeyine dönemezler (Arab ve ark. 2008).

Zirkonyum atomları çözünmez olarak kabul edilirler ve bu nedenle zirkonyum etrafındaki tüm katyonlar çözünmeden cam yapısından solüsyona geçmezler. Diğer taraftan zirkonyum ve kalsiyum birincil komşularının çözünürlük olasılıklarını etkilerler. Zirkonyumun komşu atomlarının çözünürlüğünü sınırlandıran (kısıtlayan) sertleştirici etkisi bulunduğu bilinmektedir. Zirkonyumun sertleştirici etkisi f_{Zr} katsayısı ile ilişkilendirilir. Eğer f_{Zr} faktörünün değeri 1'den küçükse zirkonyum atomlarının ilk katyon komşularının çözünmesi oldukça zordur. Aynı prensip kalsiyum etkisi içinde geçerlidir, ancak bu sefer f_{Ca} faktörünün değeri birden büyüktür. Silisyum atomunun ise çözünürlüğü bu durumda Denklem (5.5) ile belirlenebilir. (Arab ve ark. 2008).

$$w_{Si}(i, j, k, l) = f_{Ca}^i \times f_{Zr}^k \times f_B^l \times w_{(i+j+k+l)} \quad (5.5)$$

Bu denklemde $w_{Si}(i, j, k, l)$ i silisyum atomlarının, k zirkonyum atomlarının, j boron atomlarının ve l kalsiyum atomlarının komşusu olan i silisyum atomlarının çözünürlük olasılığıdır. $w_{(i+j+k+l)}$ ise komşu atomu sadece silisyum atomu olan silisyum atomunun çözünürlük olasılığıdır.

Arab ve ark. (2008) gerçekleştirdikleri çalışmada bilgisayar ortamında $(61-X)SiO_2-17B_2O_3-18Na_2O-xZrO_2$ sisteminin cam yapısını çizmişlerdir. Bu amaçla her bir zirkonyum atomu iki değerlikli (bir kalsiyum veya iki sodyum atomu) ile sistemin elektronötrülüğünü sağlamak için ilişkilendirilmiştir (Şekil 5.28). Gerçekleştirilen son günlerdeki çalışmaların sonuçları $[ZrO_6]^{2-}$ gruplarının çoğunlukla kalsiyum ile ilişkilendiğini göstermiştir.

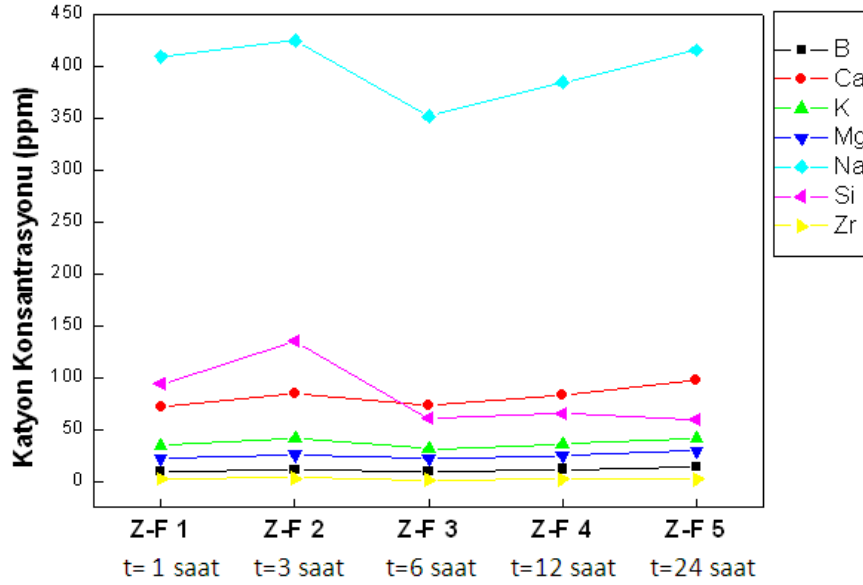


Şekil 5.28. Simule edilmiş cam yapısı (kesikli çizgiler elementlerin koordinasyon sayısını korumak için kırılmış bağları göstermektedir) (Arab ve ark. 2008).

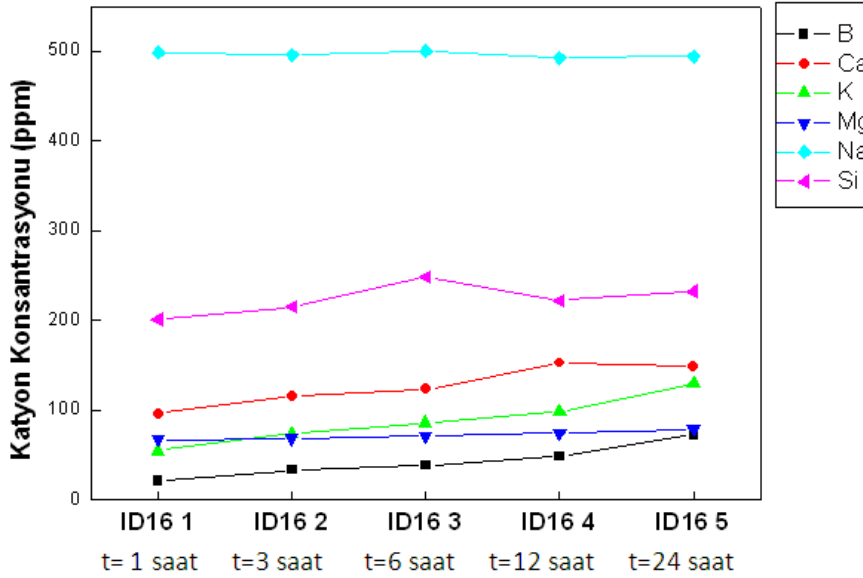
İşletme denemelerinde gözlenen çamur reolojisindeki tiksotropik davranışın yüksek oranda CaO ve MgO içeren İDEFYS16 firitinin sudaki çözünürlüğünden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu hipotezin doğruluğunu araştırmak amacıyla İDEFYS16 ve Z-F firit solüsyonlarının zamana bağlı olarak katyon konsantrasyon değişimleri ICP-OES (Varian 2000, 720 OES, Amerika) yardımı ile incelenmiştir. Firit yapılarından zamanla suya geçen katyonların (Ca,

Mg, K, B, Si ve Zr) kalitatif ve kantitatif analizleri için ağırlıkça %40 firit içeren solüsyonlar 45 dk. öğütmeye tabi tutulmuştur. Hazırlanan solüsyonların farklı zamanlarda (değirmen çıkışı, değirmen çıkışı üç, altı, on iki ve yirmi dört saat sonra) ICP analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.29 ve 5.30'da sırasıyla zirkon ve çinko içerikli standart Z-F firitine ve İDEFYS16 firitine ait zamana bağlı çözünürlük grafikleri verilmiştir.

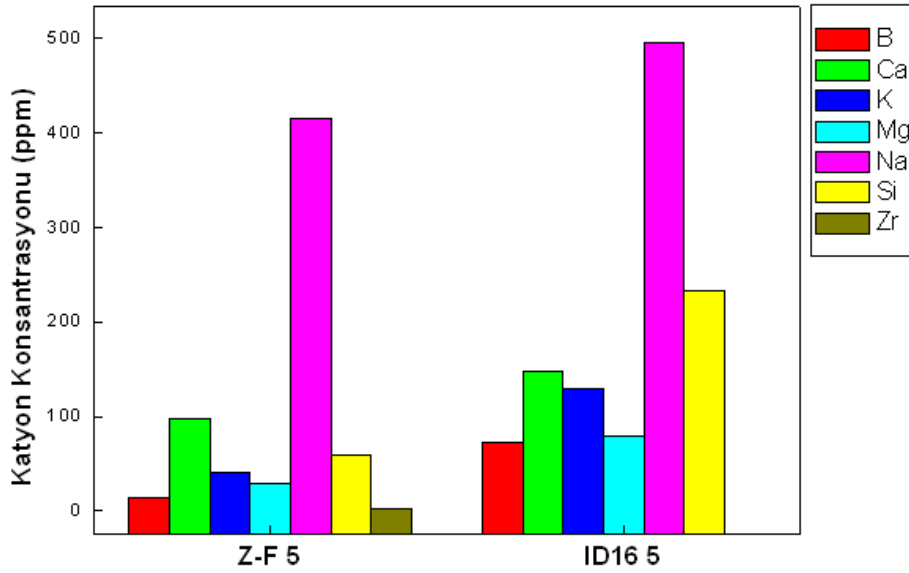


Şekil 5.29. Z-F standart firitinin zamana bağlı olarak çözünürlüğü



Şekil 5.30. İDEFYS16 standart firitinin zamana bağlı olarak çözünürlüğü

Şekil 5.31’de Z-F ile İDEFYS16 firitlerine ait öğütmeden 24 saat sonra ICP analizi ile belirlenen katyon çözünürlükleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 5.31’de görüldüğü gibi İDEFYS16 firitindeki tüm katyonlar Z-F firitine göre daha fazla suda çözünmüştür.



Şekil 5.31. Z-F ve İDEFYS16 firitlerinin öğütmeden 48 saat sonraki çözünürlüklerinin karşılaştırmalı grafiği

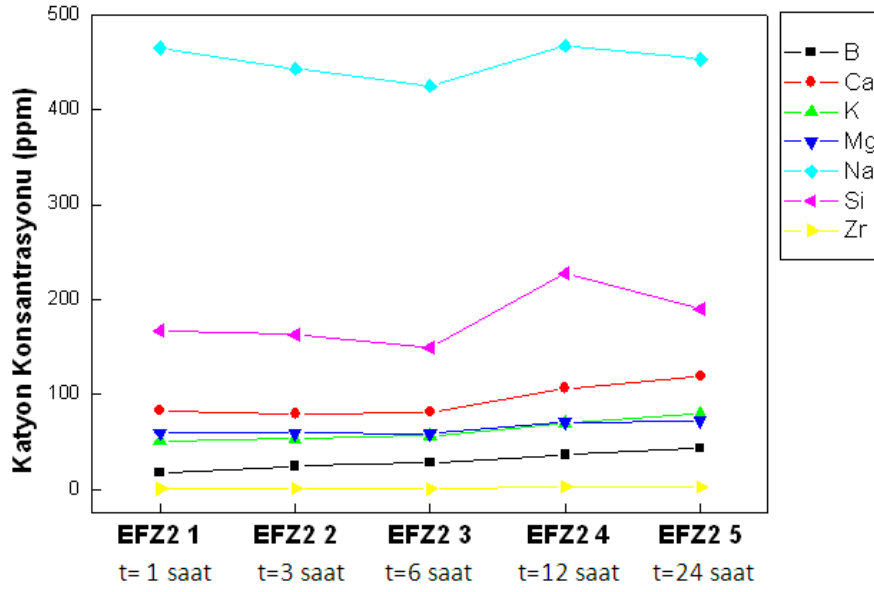
İDEFYS16 firit kompozisyonunda firitin su içerisindeki kararlılığını arttırmak için zirkonyumun komşu atomlarının çözünürlüğünü sınırlandırıcı yöndeki sertleştirici etkisinden faydalanılmıştır. Bu amaçla İDEFYS16 firitine %3 ve %6 oranında zirkon ilavesi gerçekleştirilmiştir. Ulaşılmak istenen hedef $[ZrO_6]^{2-}$ gruplarının çoğunlukla kalsiyum ile ilişkilendirilmesi ile firitin su içerisindeki kararlılığını arttırmaktır. %3 ve %6 oranında zirkon ilavesi yapılan İDEFYS16 firitleri, sırasıyla EFZ1 ve EFZ2, laboratuvar şartlarında üretilmiş ve İDRX angop reçetesinde İDEFYS16 firitinin yerine kullanılmıştır. Çalışılan angopların zamanla viskozitelerindeki değişim firma standart ve İDRX (İDEFYS16) angobu ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 5.16’da verilmiştir. Çizelge 5.16’da görüldüğü gibi YS16 firitinde zirkon kullanımı ile zamanla viskozitede gözlenen artış düşüş göstermiştir. Ancak ağırlıkça %6 zirkon içeren EFZ-2 firitinin kullanıldığı IDRX (EEFZ-2) angobu standart duvar karosu angop

viskozitelerine daha yakın sonuç vermiştir. EFZ-2 firitinin sudaki kararlılığı ile angop viskozitesindeki düşüş arasındaki ilişkinin incelenebilmesi için EFZ-2 firitinin zamanla sudaki çözünürlüğü ICP analizi ile incelenmiş ve sonuçlar standart zirkonlu firit (Z-F) ve YS16 firiti ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.16. Angopların birinci, ikinci, dördüncü ve beşinci gününde alınan viskozite ölçümleri ((-) karıştırmadan, (+) 60 s. elde karıştırıldıktan sonra alınan ölçümler)

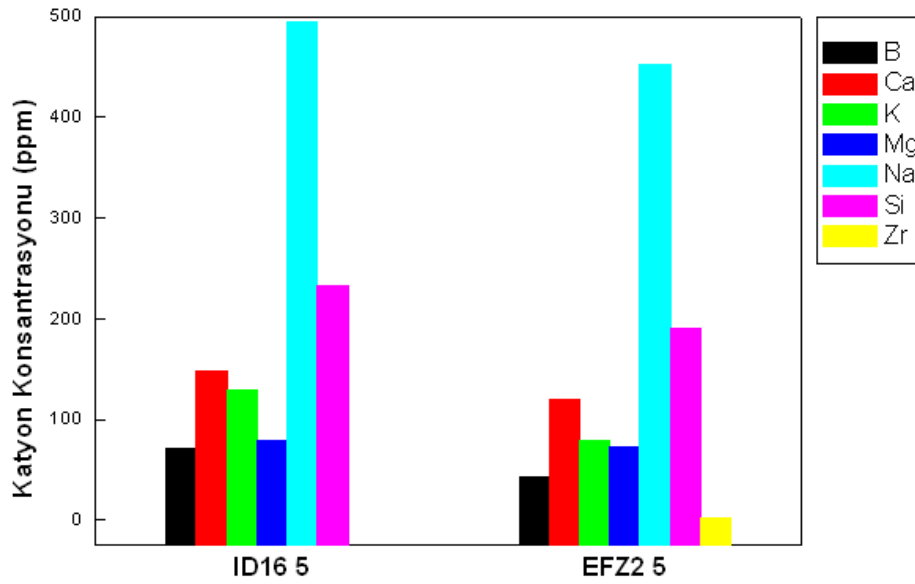
ANGOP	1.Gün	2. Gün (-)	2. Gün (+)	4. Gün (-)	4. Gün (+)	5. Gün (-)	5. Gün (+)
STD DKA	30 s.	54 s.	30 s.	103 s.	35 s.	104 s.	36 s.
IDRX(YS16)	60 s.	Akış Yok	120 s.	Akış Yok	360 s.	Akış Yok	-
IDRX(EFZ1)	45 s.	110	56 s.	280 s.	95 s.	360 s.	120 s.
IDRX(EFZ2)	32 s.	76	32 s.	150 s.	42 s.	197 s.	53 s.

Şekil 5.32’de EFZ-2 firitine ait zamana bağlı çözünürlük grafiği verilmiştir.



Şekil 5.32. EFZ-2 firitinin zamana bağlı olarak çözünürlüğü

Şekil 5.33’de İDEFYS16 ile EFZ-2 firitlerinin öğütmeden 24 saat sonra ICP analizi ile belirlenen katyon çözünürlükleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 5.33’de görüldüğü gibi İDEFYS16 firitinde ağırlıkça %6 oranında zirkon kullanılmasıyla firitin su içerisindeki çözünürlüğü (katyon çözünürlüğü) azalmıştır.

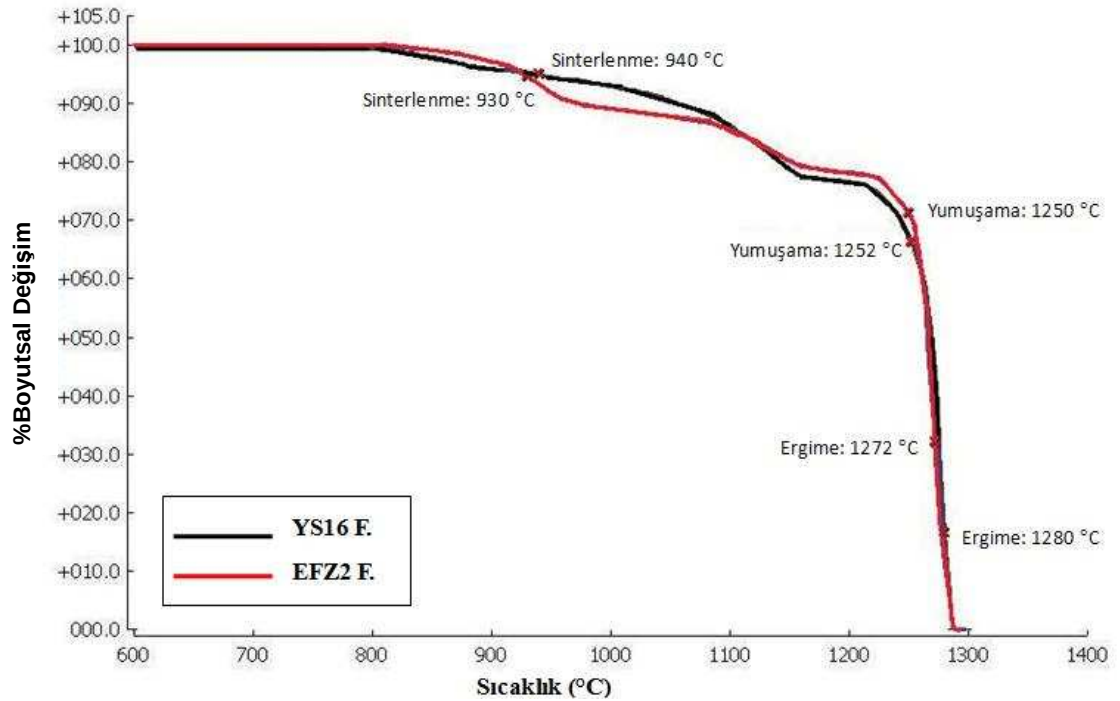


Şekil 5.33. İDEFYS16 ve EFZ-2 firitlerinin öğütmeden 48 saat sonraki çözünürlükleri karşılaştırmalı grafiği

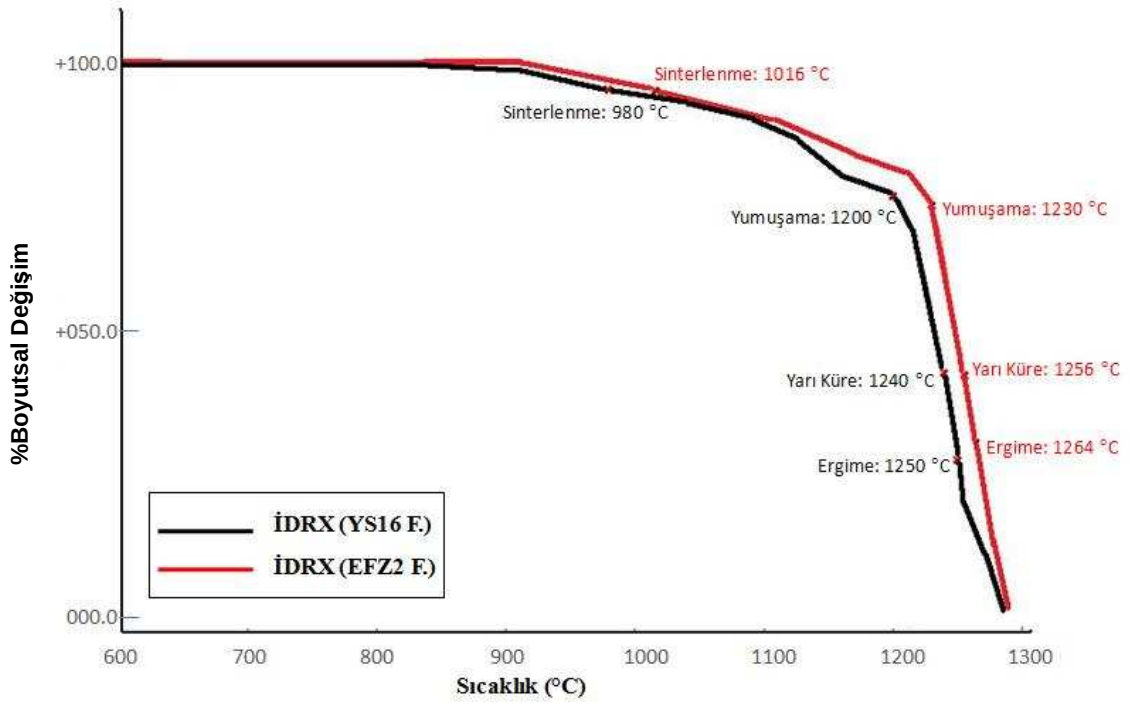
İDEFYS16 firitine %6 zirkon ilavesi ile (EFZ-2 firit kompozisyonu) angop tiksotropi sorunu çözülmüştür. İDEFYS16 firitine zirkon ilavesinin sır ve angop fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki etkisini inceleyebilmek için İDEFYS16 ile EFZ-2 firitleri laboratuvar koşullarında üretilmiş ve hazırlanan firitler ile sır ve angoplar hazırlanarak test ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

-Isıl Analiz

Şekil 5.34'de YS16 ve EFZ-2 firitlerine ait karşılaştırmalı %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi; Şekil 5.35'de ise İDRX (YS16) ve İDRX (EFZ-2) angoplarına ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi verilmiştir. Isı mikroskobundan elde edilen veriler İDEFYS16 firitine zirkon ilavesinin firit ve angop temel sıcaklıkları üzerinde belirgin bir değişime sebep olmadığını göstermektedir. İDEFYS16 ve EFZ-2 firitlerinin sinterleme, yumuşama ve ergime sıcaklıkları sırasıyla $\approx 930^{\circ}\text{C}$, $\approx 1250^{\circ}\text{C}$, $\approx 1270^{\circ}\text{C}$ ölçülmüştür.



Şekil 5.34. YS16 ve EFZ-2 firitlerine ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi



Şekil 5.35. İDRX (YS16) ve İDRX (EFZ-2) angoplarına ait %boyutsal değişim sıcaklık eğrisi

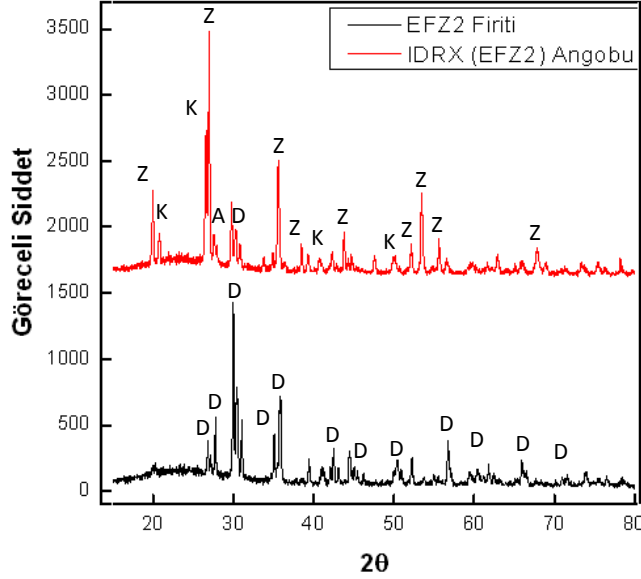
Çizelge 5.17’de İDRX (İDEFYS16) ve İDRX (EFZ-2) angoplarının 400°C’deki ısı genleşme katsayıları verilmiştir. İDRX (İDEFYS16) ile İDRX (EFZ-2) ısı genleşme katsayıları sırasıyla $67,5 \times 10^{-7} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$ ve $67,3 \times 10^{-7} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$ ölçülmüştür. Sonuçlar EFZ-2 firitinin İDRX angobunda kullanılmasının ısı genleşme katsayısında belirgin bir değişime neden olmadığını göstermiştir.

Çizelge 5.17. Standart ve deneme firit ve angopların 400°C’deki ısı genleşme katsayıları

	Isıl Genleşme Katsayısı ($\times 10^{-7} \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$)
İDRX (İDEFYS16)	67,55
İDRX (EFZ-2)	67,3

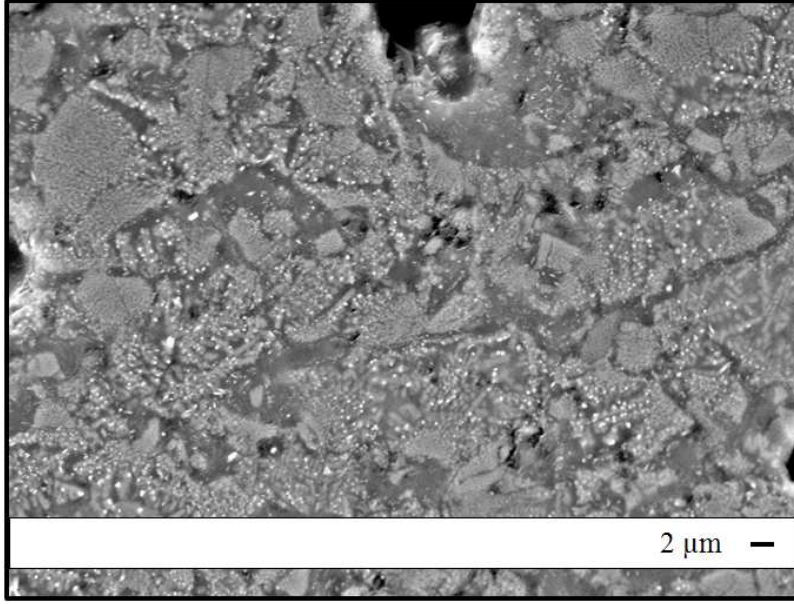
-Faz ve Mikroyapı Analizi

Şekil 5.36’da EFZ-2 firdi ile IDRX (EFZ-2) angobunun XRD paternleri verilmiştir. EFZ-2 firidinde oluşan ana faz diopsit; IDRX (EFZ-2) angobunda oluşan ana fazlar ise kuvars, zirkon, diopsit ve anortit olarak tespit edilmiştir.

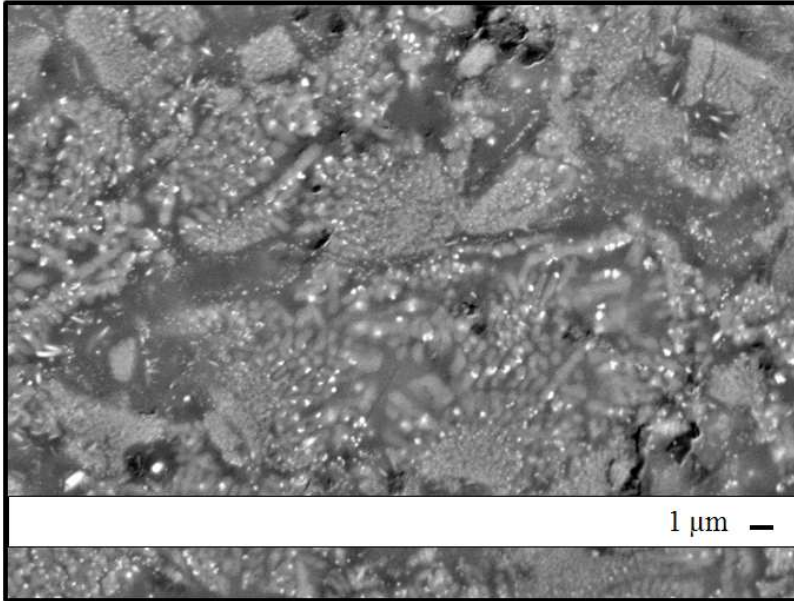


Şekil 5.36. EFZ2 firitine ve İDRX (EFZ2) ait XRD analiz sonuçları
(Z:Zirkon, K:Kuvars, A:Anortit, D: Diopsit)

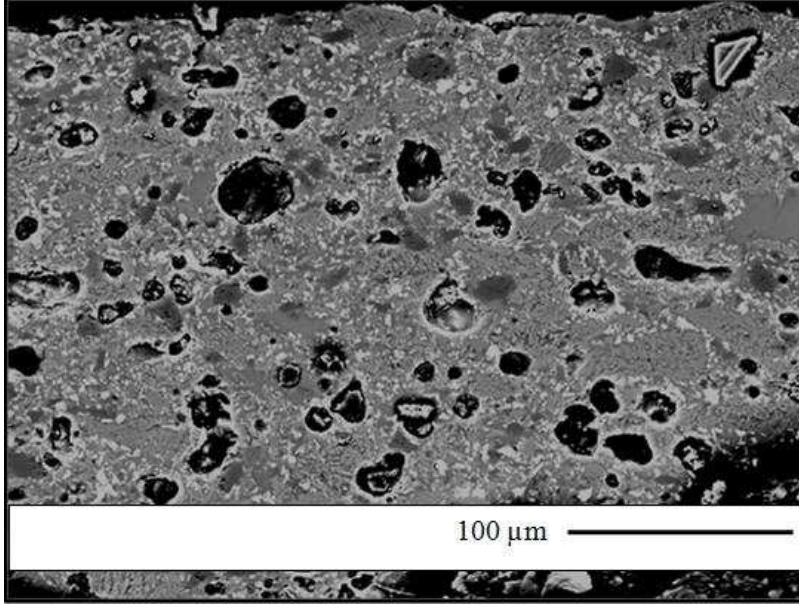
EFZ-2 firitine ait geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 5.37 ve 5.38’de verilmiştir. IDRX(EFZ2) angobuna ait mikroyapı görüntüleri ise Şekil 5.39 ile 5.42 arasında verilmiştir.



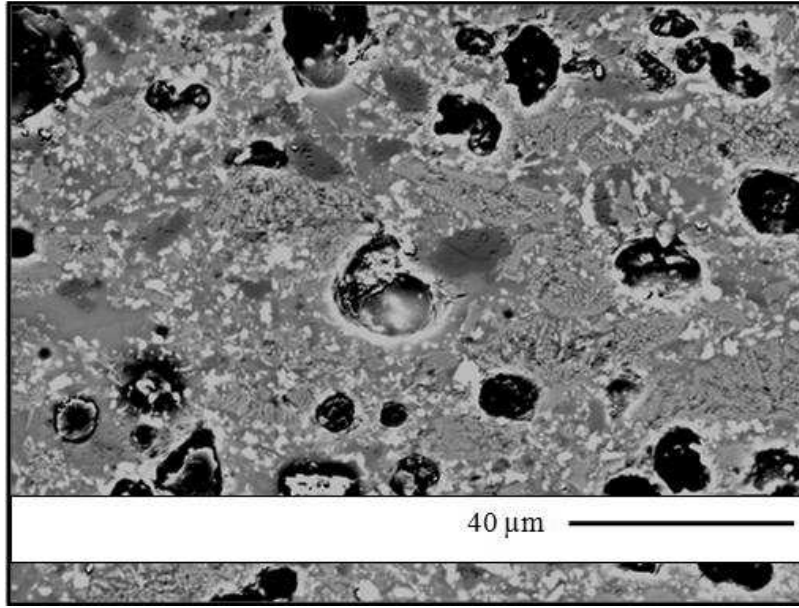
Şekil 5.37. EFZ-2 sıırına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(5000 büyütme)



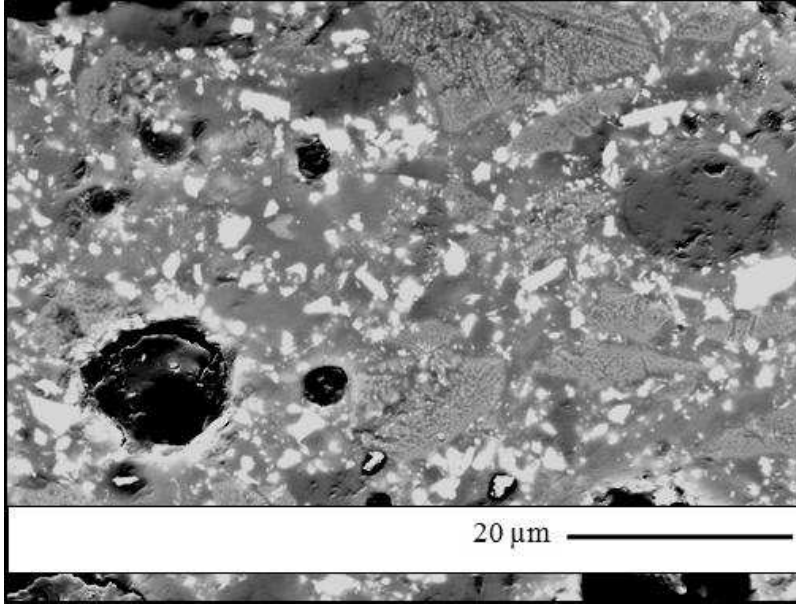
Şekil 5.38. EFZ-2 sıırına ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(10000 büyütme)



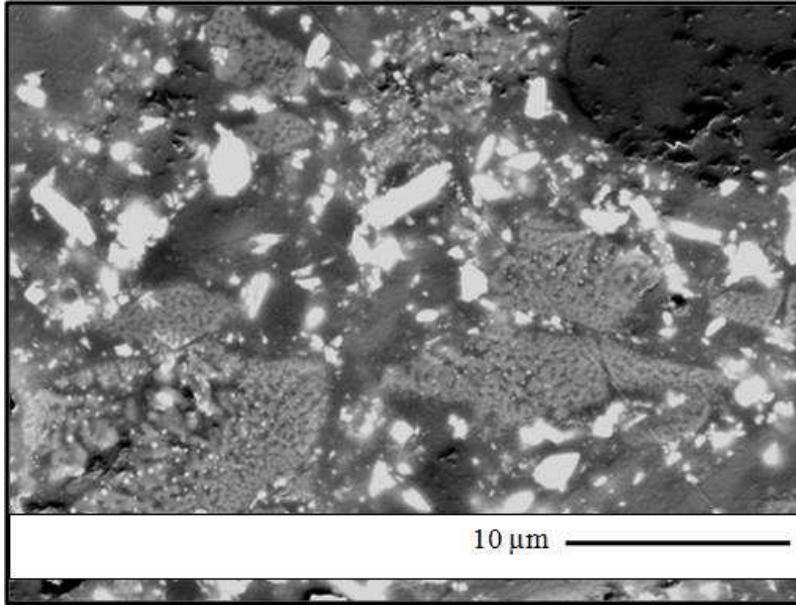
Şekil 5.39. İDRX (EFZ-2) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(1000 büyütme)



Şekil 5.40. İDRX (EFZ-2) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü
(2500 büyütme)



Şekil 5.41. İDRX (EFZ-2) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (5000 büyütme)



Şekil 5.42. İDRX (EFZ-2) angobuna ait kesit yüzeyden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü (10000 büyütme)

-Renk Analizi

Çizelge 5.18’de Z-F, İDEFYS16, EFZ-2 firitlerine ve bu firitlerin kullanıldığı STD DKA, IDRX (İDEFYS16) ve IDRX (EFZ-2) angoplarına ait L*, a*, b* renk değerleri verilmiştir. Duvar karosu angoplarında kullanılan Z-F standart firitinin L* değeri 89,93; İDEFYS16 firitinin 92,94, EFZ-2 firitinin ise 92,87 ölçülmüştür. Standart duvar karosu angobunun, IDRX (İDEFYS16) ve IDRX (EFZ-2) angoplarının sırsız L* değerleri sırasıyla 92,72, 91,92, ve 91,8 ölçülmüştür. Sonuçlar İDEFYS16 firit kompozisyonuna ağırlıkça %6 oranında zirkon ilavesiyle elde edilen EFZ-2 firitinin sır ve angop beyazlığında belirgin bir değişime neden olmadığını göstermiştir. Standart duvar karosu angop kompozisyonundan ≈%5 daha az değirmen ilavesi sırlık zirkon içeren IDRX (YS16) ve IDRX (EFZ-2) angoplarının L* değerleri standart duvar karosu angop L* değerinden ≈1 puan düşük çıkmıştır.

Çizelge 5.18. Firit ve angopların L*, a*, b* renk değerleri

	L*	a*	b*	Sırlı L*	Sırlı a*	Sırlı b*
Z-F	89,9	0,8	-0,4	-	-	-
İDEFYS16	92,9	0,7	0,1	-	-	-
EFZ-2	92,9	0,5	-0,7	-	-	-
STD DKA	92,7	0,7	4,1	91,5	-0,1	4,8
IDRX (YS16)	91,9	0,3	4,1	90,4	-0,2	4,5
IDRX (EFZ-2)	91,8	0,4	3,1	90,5	-1	3,7

-Sıvı Geçirimsizlik Analizi

Çizelge 5.19’da standart duvar karosu angop ve IDRX (İDEFYS16) ve IDRX (EFZ-2) angoplarına ait mürekkep testi sonucunda belirlenen sıvı geçirimsizlik süreleri ve test sonrası yüzeyde oluşan lekeler için L*, a*, b* renk değerleri verilmiştir. Standart duvar karosu angobunun, IDRX (İDEFYS16) ve IDRX (EFZ-2) angoplarının sıvı geçirimsizlik süreleri sırasıyla ≈3 dk., 2 dk. 50 s. ve 3 dk. 24 s. ölçülmüştür. EFZ-2 firitinin kullanıldığı IDRX angobunda YS16 firitinin kullanıldığı IDRX angobuna göre metilen mavisi çözeltisi ≈36 s. daha geç yüzeye ulaşmıştır.

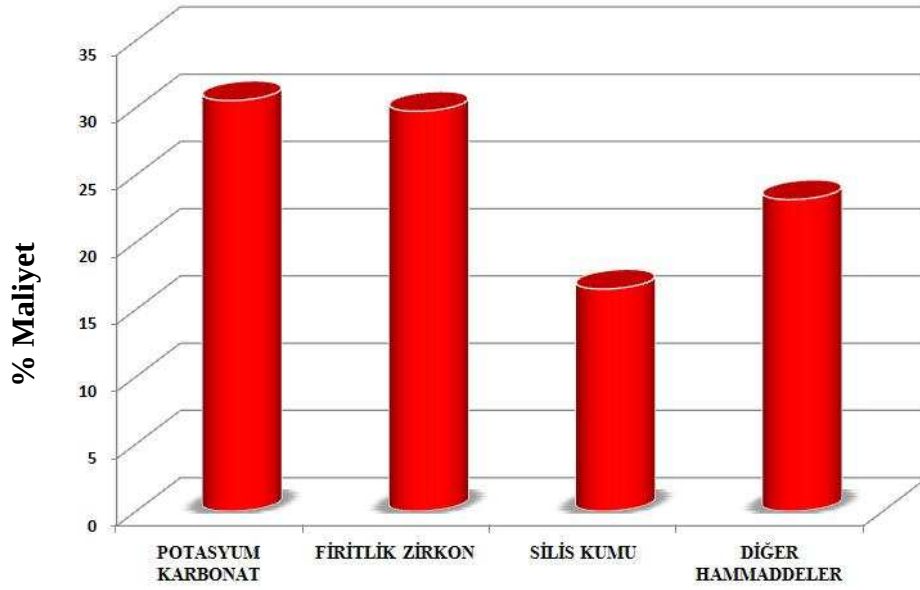
Test sonrası karo sırt yüzeyinde oluşan lekelerin şiddetini karşılaştırmak amacıyla leke renk değerleri ölçülmüştür. IDRX (İDEFYS16) ve IDRX (EFZ-2) angoplarının leke L* değerleri ≈ 89 ölçülürken; standart duvar karosu angobunda bu değer ≈ 71 ölçülmüştür. Sonuçlar IDRX (EFZ-2) angobunun hem sıvı geçirimsizlik süresi yönünden hem de leke şiddeti açısından standart angoptan çok daha iyi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.19. Standart duvar karosu angop ve işletme denemesi angoplara ait sıvı geçirimsizlik test sonuçları

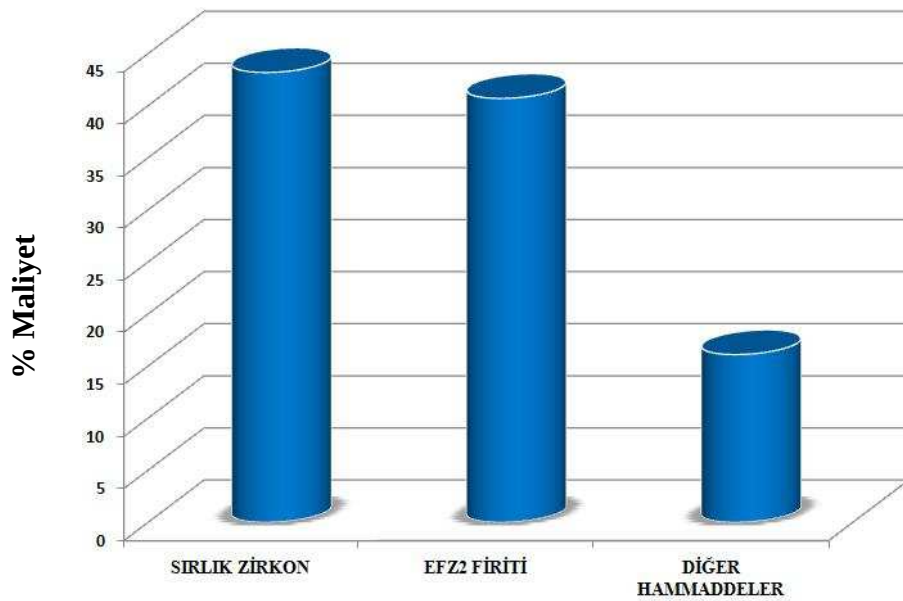
		Test Sonrası Leke Renk Ölçüm		
	Sıvı Geçirimsizlik Süresi	L*	a*	b*
STD DKA	184 s.	70,7	-	-
IDRX (İDEFYS16)	170 s.	89,7	-	-
IDRX (EFZ-2)	206 s.	89,4	-	-

-Maliyet Analizi

Şekil 5.43 ve 5.44’de Yurtbay Seramik firmasına ait 2009 hammadde satın alma maliyetleri kullanılarak hazırlanan EFZ-2 firitine ve IDRX (EFZ-2) angobuna ait hammadde-%maliyet grafikleri verilmiştir. Şekil 5.43 incelendiğinde EFZ-2 firitine ait hammadde maliyetinin $\approx 30\%$ ’unu potasyum karbonatın, $\approx 30\%$ ’unu firitlik zirkonun, 15% ’ini ise silis kumunun oluşturduğu görülmektedir. IDRX (EFZ-2) angobunda ise hammadde maliyetinin $\approx 40\%$ ’ını sırlık zirkonun ve $\approx 40\%$ ’ını ise Z-F firitinin oluşturduğu görülmektedir (Şekil 5.44).



Şekil 5.43. EFZ-2 firtine ait hammadde maliyet analizi



Şekil 5.44. IDR (EFZ-2) angobuna ait hammadde maliyet analizi

Çizelge 5.20’de standart işletme denemesi firit ve angopların hammadde maliyetleri ve %maliyet düşüşleri görülmektedir. Standart Z-F firitinin, YS16 firitinin ve EFZ2 firitlerinin hammadde maliyetleri sırasıyla 480, 250 ve 340 TL/ton ölçülmüştür. YS16 firit kompozisyonuna %6 oranında zirkon ilave edilmesiyle (EFZ-2 kompozisyonu) hammadde maliyeti %36 oranında artmıştır.

Bu artışın angop hammadde maliyetine olan etkisi ise $\approx\%13$ oranında olmuştur. İDRX (YS16) ve İDRX (EFZ-2) angoplarının hammadde maliyetleri standart duvar karosu angop hammadde maliyetinden sırasıyla $\approx\%29$ ve $\approx\%20$ daha düşüktür. Standart duvar karosu angop hammadde maliyeti ≈ 550 TL/ton ve aylık duvar karosu angop tüketimi 200 ton kabul edilen bir firma için İDRX (EFZ-2) angop kullanımının sağlayacağı yıllık kar ≈ 260000 TL olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5.21).

Çizelge 5.20. Standart ve işletme denemesi firit ve angopların hammadde maliyet analizleri

Ürün	Hammadde Maliyeti (TL/TON)	% Maliyet Düşüşü
Standart Zirkonlu Z-F Firiti	≈ 480	
YS16 Firiti	≈ 250	Z-F firitine göre $\approx\%48$
EFZ-2 Firiti	≈ 340	Z-F firitine göre $\approx\%30$
Standart Duvar Karosu Angop	≈ 550	-
İDRX (YS16) Angobu	≈ 390	STD DKA'na göre $\approx\%29$
İDRX (EFZ-2) Angobu	≈ 440	STD DKA'na göre $\approx\%20$

Çizelge 5.21. Standart duvar karosu angop hammadde maliyeti ≈ 550 TL/ton ve aylık duvar karosu angop tüketimi 200 ton kabul edilerek hesaplanan senelik kar.

Ürün	Ton Başına Kazanç (TL)	Senelik Kazanç (TL)
İDRX (YS16) Angobu	≈ 160	≈ 380000
İDRX (EFZ-2) Angobu	≈ 110	≈ 260000

5.7. İşletme Denemeleri ve İyileştirme Çalışmaları Genel Değerlendirme ve Öneriler

İşletme denemesi gerçekleştirilen İDEFYS16 firitinde istenilen yoğun diopsit kristalizasyonuna ve yüksek L^* değerine ulaşılmıştır. İDEFYS16 firitinin kullanıldığı angop denemelerine ait faz ve mikroyapı analizleri istenilen diopsit kristalizasyonun angoplarda da gerçekleştiğini göstermiştir. İşletme denemesi angoplarına ait deformasyon, harkort, otoklav test sonuçları olumlu sonuç vermiş, ısı genleşme katsayıları firma bünye ve sırası ile uyum göstermiştir. Ancak işletme denemeleri esnasında karşılaşılan angop çamurunun tiksotropik davranışı; firit ve angop reçetesinde reolojiyi iyileştirici yönde çalışmaların yapılmasını zorunlu kılmıştır. İşletme denemelerinde gözlenen çamur reolojisindeki tiksotropik davranışın yüksek oranda CaO ve MgO içeren İDEFYS16 firitinin sudaki çözünürlüğünden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu hipotezin doğruluğunu araştırmak amacıyla İDEFYS16 ve Z-F firitlerinin su içerisindeki çözünürlükleri ICP analizleri ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar İDEFYS16 firitinin Z-F standart firitine göre suda daha fazla çözündüğünü göstermiştir. İDEFYS16 firitinin su içerisindeki kararlılığını arttırmak için zirkonyumun komşu atomlarının çözünürlüğünü sınırlandırıcı yöndeki sertleştirici etkisinden faydalanılmıştır. Bu amaçla İDEFYS16 firitine %6 oranında zirkon ilavesi gerçekleştirilmiştir (EFZ-2 firiti). %6 zirkon ilavesi firitin su içerisindeki çözünürlüğünü azaltmış ve angop çamur reolojisini işletme şartlarında kullanıma uygun hale getirmiştir. Standart duvar karosu angop hammadde maliyeti ≈ 550 TL/ton ve aylık duvar karosu angop

tüketimi 200 ton kabul edilen bir firma için İDRX (EFZ-2) angop kullanımının sağlayacağı yıllık kar ≈ 260000 TL olarak hesaplanmıştır.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

✓ Bu tez çalışmasında opaklık; $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ cam seramik sisteminde geliştirilen firitlerde diopsit kristalizasyonu ile sağlanmıştır.

✓ Tezin ikinci bölümünde diopsit esaslı firitlerde kullanılan oksitlerin sıranın ısıl davranış (sinterleme ve kristalizasyon prosesleri) üzerindeki etkisine dolayısıyla da son mikroyapı ve sıranın optik özellikleri üzerindeki etkisine dair anlayış geliştirilmiştir. Yapılan çalışmalar endüstriyel hızlı pişirim duvar karosu fırınında sinterlenen sırlarda yoğun diopsit kristalizasyonunun sağlanabildiğini göstermiştir.

✓ Düşük sıcaklık ergiticilerinin kristalizasyon sıcaklığı üzerindeki etkisi incelendiğinde firit kompozisyonunda Na_2O ve B_2O_3 'ün kristalizasyon sıcaklığını azaltıcı; K_2O 'ün ise kristalizasyon sıcaklığını artırıcı yönde etki ettiği tespit edilmiştir. Diopsit fazı bileşen miktarlarının (CaO , MgO ve SiO_2) firit reçetelerinde artırılması ile de (kristalin bileşenlerin yolu azaldığı için) kristalizasyon sıcaklığında azalma gözlenmiştir. Ancak CaO ve MgO yerine SiO_2 kullanımının artırıldığı firit kompozisyonlarında kristalizasyon sıcaklığı artış göstermiştir.

✓ Çalışmalar, kompozisyonlarında ağırlıkça $\approx\%10$ ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3$) içeren firit kompozisyonlarının pişmemiş yüzey görünümünde mat sırlara sebep olduğunu göstermiştir.

✓ Çalışılan diopsit esaslı duvar karosu sırları içerisinde en yüksek boy/en oranına sahip diopsit kristalleri K_2O 'çe zengin firitlerin kullanımı ile elde edilmiş ve bu kompozisyonlar ile saten görünümde sır eldesi sağlanmıştır.

✓ Na_2O kullanımının artırıldığı tüm sır denemeleri benzer mikroyapılar sergilemiş ve bu sırlar ile parlak sır görünümü elde edilmiştir.

✓ Sır mikroyapısının sıranın L^* renk değeri üzerindeki etkisini inceleyebilmek için görüntü analizi yönteminden faydalanılmıştır. Elde edilen sonuçlar mikroyapıda kristal faz miktarının artması; camsı faz miktarının azalması ile L^* değerinin lineer olmayan bir artış gösterdiğini belirtmiştir. Bu sonuç sır içerisindeki kristal faz miktarının dolayısıyla da sır içerisindeki saçınımın

artmasına bağlanabilir. Mikroyapılarında ≈ 40 'dan fazla kristal faz içeren diopsit esaslı duvar karosu sırlarının L^* değerleri 90'ın üzerinde ölçülmüştür.

✓ Firit reçetelerindeki $\%(\text{CaO}+\text{MgO})$ ile $\%\text{SiO}_2$ miktarı ile L^* değeri arasında belirgin bir ilişki tespit edilmemiş ancak $\%(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$ miktarının artması ile L^* değerinde azalma gözlenmiştir. Bu sonuç düşük sıcaklık ergiticilerinin firit reçetesinde artırılması ile pişirim esnasında sıvı viskozitesinin düşmesine ve dolayısıyla nihai sıvı mikroyapısındaki camsı faz miktarının artması; kristal miktarının azalması ile açıklanabilir.

✓ Çalışmalar sıvı pürüzlülüğünün parlaklığa etki eden önemli bir parametre olduğunu göstermiştir. Yüzey pürüzlülüğünün $1,5 \mu\text{m}$ 'dan az olduğu diopsit esaslı sırlarda parlaklık değerinin ≈ 40 'dan yüksek geldiği belirlenmiştir.

✓ Sıvı mikroyapısının sıvı pürüzlülüğü dolayısıyla sıvı parlaklığı üzerindeki etkisini inceleyebilmek için görüntü analizi yönteminden faydalanılmıştır. Sonuçlar yüzey pürüzlülüğünün sıvı mikroyapısındaki kristal faz ve camsı faz miktarına belirgin bir şekilde bağlı olduğunu göstermiştir. Nihai mikroyapıda $\%$ kristal faz miktarının artması ($\%$ camsı faz miktarının azalması) ile sıvı yüzey pürüzlülüğünde artış gözlenmiştir.

✓ Firit bileşimindeki $\%(\text{CaO}+\text{MgO})$ ile $\%\text{SiO}_2$ miktarı ile parlaklık değeri arasında belirgin bir ilişki tespit edilmemiş ancak $\%(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3)$ miktarının artması ile parlaklık değerinin artma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç düşük sıcaklık ergiticilerinin firit reçetesinde artırılması ile sıvı yapısındaki camsı faz miktarının artması ve dolayısıyla sıvı pürüzlülüğünü azaltması ile açıklanabilir. Genel olarak ağırlıkça $\%12$ 'den fazla ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{B}_2\text{O}_3$) içeren sırların parlaklık değerinin 40'dan yüksek geldiği tespit edilmiştir.

✓ Yapılan çalışmalar $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ cam seramik sisteminde başlangıç firit reçetesinde gerçekleştirilecek kompozisyonel değişimler ile mikroyapıyı (kristal miktar, boyut ve şekil; camsı faz miktarı) ve dolayısıyla son optik özellikleri (yüzey görünümü, L^* değeri, parlaklık) kontrol etmenin mümkün olduğunu göstermiştir.

✓ Karo sırası olarak kullanıma uygun farklı cam seramik sistemlerinde de kompozisyon, mikroyapı ve optik özellik ilişkisine dair çalışmaların yapılmasının faydalı olacağı düşünülmektedir.

✓ Tezin üçüncü bölümünde, duvar karosu angobunda kullanılmak üzere zirkonlu parlak opak firite alternatif olarak endüstriyel kullanıma uygun yüksek beyazlıkta mat, saten ve parlak diopsit esaslı firitler geliştirilmiş ve geliştirilen firitler zirkonlu opak firite alternatif olarak duvar karosu angop reçetesinde kullanılmıştır.

✓ Mikroyapı analizleri firitlerin tek başlarına sırlanarak sinterlendikleri zamanki mikroyapılarını angop içerisinde kullanıldıkları zamanda koruduklarını göstermiştir.

✓ Diopsit esaslı angoplar içerisinde en yoğun diopsit kristalizasyonu ve en yüksek L^* değerine mat firitin kullanıldığı angop kompozisyonu ile ulaşılmıştır. Saten ve parlak görümlü diopsit esaslı firitlerin kullanıldığı angoplarda ise XRD paternlerinde diopsit oluşumu tespit edilememiş ancak yapılan elementel analizler yapı içerisinde az miktarda diopsit oluşumunun gerçekleştiğini göstermiştir. Bu angoplarda yoğun diopsit kristalizasyonunun gerçekleşmemesinin nedeni olarak saten ve parlak diopsit esaslı firitlerin mat diopsit esaslı firite göre daha az refrakter olması (daha erken sinterlenmesi ve yumuşaması) ve son sır ve angop mikroyapılarında camsı faz miktarının daha fazla olması gösterilebilir. Camsı faz miktarındaki artışın diopsit kristallerinin angop yapısında çözünmesine neden olduğu düşünülmüştür.

✓ Angop reçete ve karakterizasyon çalışmaları, sinterleme ve yumuşama sıcaklığı yüksek mat görünümdeki diopsit esaslı firitler ile yüksek örtücülükte angopların geliştirilebileceğini göstermiştir. Ancak belirlenen firitin zirkonlu parlak opak firite göre de daha refrakter karakterde olması angobun sıvı geçirimsizlik özelliğinin standart angop kadar iyi olmamasına yol açmıştır. Bu nedenle diopsit esaslı firitlerin kullanılacağı angop reçetelerinde iyileştirme çalışmalarının yapılması gerektiği saptanmıştır.

✓ Tezin dördüncü bölümünde diopsit esaslı firitin kullanıldığı duvar karosu angoplarında kompozisyona bağlı olarak mikroyapı ve angop temel özelliklerindeki (sıvı geçirimsizlik, ısı genleşme ve opaklık) değişim incelenmiştir.

✓ Çalışmalar kil yerine kaolen kullanımının artırılması ile L^* değerinin arttığını göstermiş; bu sonuç kaolenlerin killer gibi uzun mesafeler taşınmadıkları için daha saf olmalarına; demir ve titan içeriğinin düşük olmasına ve bu nedenle de pişme sonrası yüksek beyazlık kazandırmalarına bağlanmıştır. Kuvars yerine transparan firit, albit ve kaolen kullanımının artırıldığı angop reçetelerinde ise L^* değerinde azalma tespit edilmiştir.

✓ Çalışılan angoplarda genel olarak kuvars kullanımının azaltıldığı kompozisyonlarda ısı genleşme katsayısının düştüğü saptanmıştır.

✓ Çalışmalar angop mikroyapısındaki porozite miktarının angobun sahip olduğu sıvı geçirimsizlik özelliğinde etkin bir parametre olduğunu göstermiştir. Angop porozite miktarındaki artış sıvı geçirimsizlik testinde uygulanan mürekkebin daha fazla miktarda yüzeye ulaşmasına ve leke L^* değerinin düşmesine neden olmuştur. %Porozite miktarı 10'dan az olan angoplarda leke L^* değeri 80'den yüksek ölçülmüştür.

✓ Yapılan çalışmada sadece porozite miktarının etkisi incelenmiş; porozitenin şekil ve boyutunun sıvı geçirimsizlik özelliği üzerindeki etkisi araştırılmamıştır. Görüntü analizi yönteminden faydalanılarak porozite şekil ve boyut parametrelerinin incelenmesinin porozite-sıvı geçirimsizlik etkisini açıklamada fayda sağlayacağı düşünülmektedir.

✓ Tezin beşinci bölümünde laboratuvar koşullarında iyi sonuç alınan diopsit esaslı firit ve angoplar Yurtbay Seramik işletme şartlarında üretilmiştir. Çalışmalar işletme denemesi gerçekleştirilen firit ve angop denemelerinde yoğun diopsit kristalizasyonunun gerçekleştiğini göstermiştir. İşletme denemesi angoplarına ait deformasyon, harkort ve otoklav test sonuçları olumlu sonuç vermiş, ısı genleşme katsayıları firma bünye ve sıvı ile uyum göstermiştir. Ancak işletme denemeleri esnasında karşılaşılan angop çamurunun tiksotropik davranışı; firit ve angop reçetesinde reolojiyi iyileştirici yönde çalışmaların yapılmasını zorunlu kılmıştır.

✓ İşletme denemelerinde gözlenen çamur reolojisindeki tiksotropik davranışın yüksek oranda CaO ve MgO içeren diopsit firitinin sudaki çözünürlüğünden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu hipotezin doğruluğunu araştırmak amacıyla diopsit esaslı firitin ve Yurtbay Seramik firmasında

kullanılan zirkonlu opak firitin su içerisindeki çözünürlükleri ICP analizleri ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlar diopsit esaslı firitin sudaki çözünürlüğünün zirkonlu firitten daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu nedenle firitin su içerisindeki kararlılığını arttırmak amacıyla zirkonyumun komşu atomlarının çözünürlüğünü sınırlandırıcı yöndeki sertleştirici etkisinden faydalanılmıştır. Bu amaçla işletme denemesi gerçekleştirilen firitte %6 oranında zirkon ilavesi gerçekleştirilmiştir. Firitteki bu kompozisyonel değişim firitin su içerisindeki çözünürlüğünü azaltmış ve angop çamur reolojisini işletme şartlarında kullanıma uygun hale getirmiştir.

✓ Standart duvar karosu angop hammadde maliyeti ≈ 550 TL/ton ve aylık duvar karosu angop tüketimi 200 ton kabul edilen bir firma için angop kullanımın sağlayacağı yıllık kar ≈ 260000 TL olarak hesaplanmıştır.

✓ Diopsit esaslı firitlerde gerçekleştirilecek kompozisyonel değişimlerin firitin su içerisindeki çözünürlüğü ve angop tiksotropisi üzerindeki etkisinin ayrıntılı bir şekilde araştırılması fayda sağlayacaktır. Diopsit esaslı firitlerin sudaki çözünürlüğünü azaltacak zirkona alternatif hammaddelerin incelenmesi firit ve dolayısıyla angop hammadde maliyetinin daha fazla azalmasına; katma değerın daha çok artmasına neden olacaktır.

KAYNAKLAR

- Alizadeh, P., Marghussian, V.K. (2000), "The effect of compositional changes on the crystallization behaviour and mechanical properties of diopside-wollastonite glass-ceramics in the $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO (Na}_2\text{O)}$ system", *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 765-773
- Aparisi, J., Sanchez, L. F., Amoros, J.L., Escardino, A., Orts, M. J., Mestre, S., (1998), "Obtaining smooth, white floor tile glazes from zirconium-free frits", *In The Proceedings of the Congress Qualicer*, P.GI 66,67,68
- Arab, M., Cailleteau, C., Angeli, F., Devreux, F., Girard, L., Spalla, O. (2008), "Aqueous alteration of five-oxide silicate glasses: Experimental approach and Monte Carlo Modeling", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 155-161
- Anonim (a), <http://www.mta.gov.tr>
- Anonim (b), <http://www.malvern.com> (Zeta Potential Technical Notes)
- Anonim (2004), Use and Maintenance Manual, Misura ODHT HSM 1600-80, Expert System Solutions Advanced Laboratory Equipment, Modena
- Autori Vari (2000), *Glazing and decoration of ceramic tiles*, ACIMAC, SALA,
- Baldi, G., Generali, E., Leonelli, C., Manfredini, T., Pellacani, G., C., Siligardi, C. (1995), "Effects of nucleating agents on diopside crystallization in new glass-ceramics for tile-glaze application", *J. Mater. Sci.*, 30, 3251-3255
- Bou, E., Bordes, M.C., Feliu, C., Gazulla, M.F., Ferrer, F. Ve Pasies, G. (2002), "Variables that determine the matt appearance of some ceramic floor and wall tile glazes", *in: the Proceedings of the Congress Qualicer2002*, P. GI 349-364
- Boschi, A.,O., et all (2002); "Avoiding water marks by adjusting engobe layer characteristics Part I", *Tile& Brick International*, Volume 18
- Callister, W.D. (1991), *Materials Science and Engineering an Introduction*, John Wiley&Sons, Inc., Second Edition
- Castilone, R., J., Sriram, D., Carty, W. M., Synder, R. L. (1999), "Crystallization of zircon in stoneware glazes", *Journal of the American Ceramic Society.*, 82 [10] 2819-24

- Çavaç, M., ve Kara, F. (2001), “Alternatif duvar karosu angop kompozisyonları”,
V. *Ceramics Congress with International Participations*
- Çavaç, M. 2003, *Diopsit esaslı porselen seramikler*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir
- Dokuzuncu Kalkınma Planı 2007-2013, Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, Seramik Kaplama Malzemeleri Sektörü
- Eppler, R., A. ve Eppler, D., R. (1998), *Glazes and glass coatings*, the American Ceramic Society
- Escardino, A., Moreno, A., Amoros, J.L. ve Gozalbo, A. (1996), “Study of crystalline phase formation in white zirconium glazes”, *Ceramica Acta*, n.6/96, 21-34
- Fraser, H. (1998), *Glazes for the craft potter*, the American Ceramic Society
- Gregory, J. (2006), *Particles in Water Properties and Processes*”, CRC Press, Taylor&Francis Group
- Glass Ceramic Technology (2002), *Am. Ceram. Soc. Bull.*,
- Hocaoğlu, E. (2004), *Diopsit esaslı angop kompozisyonlarının geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- Quinterro, E., Boschi, A.O., Leonelli, C., Manfredini, T. ve Siligardi, C. (2002), “Glass ceramic systems compatible with the firing conditions used in the ceramic tile industry”, *in: the Proceedings of the Congress Qualicer2002*, P.GI 301-311
- Karasu, B. Ve Ay N. (2000), *Cam teknolojisi*, Milli Eğitim Basımevi, Ankara
- Kara, F., 2006, Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, “Reoloji Ders Notları”, Eskişehir
- Kara, F., Çavaç, M., Özdemir, H., Özkaplan, S. (2000), “Sıvı Geçirgenliği Düşük, Opaklığı Yüksek, Angop Kompozisyonlarının Geliştirilmesi”, TÜBİTAK Seramik Araştırma Merkezi, (SAM) Proje Son Raporu, P/2000-6
- Kartal, A., (1998), Sır ve Sırlama Teknikleri, Çizgi Matbaacılık
- Kingery, W., D., Bowen, H., K. ve Uhlmann, D. R. (1976), *Introduction to ceramics*, Second Edition, John Wiley&Sons, Canada
- Katoh, E. (1973), *The Fundamentals of Glaze Preparation*, Nagoya International Training Center, Japon International Cooperation Agency

- Lakatos, T., Johansson, L-G., Simmingsköld, B. (1972), “ The effect of some glass components on the viscosity of glass”, *Glasteknisk Tidskrift*, 27(1972): 2
- Leonelli, C., Manfredini, T. ve Siligardi, C. (2002), “New tile glaze families based on glass ceramic systems,” *International Ceramics Journal*, 31-35
- Lewis, J., A. (2000), “Colloidal processing of ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, 83 [10] 2341-59
- Marco, J., Gimeno, R., Lucas, F., Rodriguez, M., Negre, P., Feliu, C., Sanchez, E., Bou, E. (1996), “Rheological behaviour of glaze suspensions. Influence of frit solubility, pH, water hardness and additives”, *In The Proceedings of the Congress Qualicer*, 257-275
- Moreno, A.; Bou, E., Cabrera, M. J., Quereda, P. (1998); “Zirconium silicate opacification mechanism in ceramic engobes”; *Qualicer98*, Pos 29-31
- Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu (2001) a, Beş Yıllık Kalkınma Planı, Metal Madenler Alt Komisyonu İleri Teknoloji Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, DPT:2622-ÖİK-633, Ankara
- Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu (2001) b, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayii Hammaddeleri II Çalışma Grubu 2001 Raporu, Ankara
- Negre, F., Feliu, C., Moreno, A., Sanchez, E., Bou, E. (1996), “Effect of frit cation release on rheological behaviour of glaze suspensions”, *British Ceramic Transactions*, Vol.95, No.2
- Nestertsov, A., I. (2004), “Underglaze engobe for ceramic facing tiles”, *Glass and Ceramics*, Vol. 61, Nos. 11-12
- Pinckney, L. R. (1991), Ceramic and Glasses, Engineered Materials Handbook, ASM International Handbook Comittee, United States of America, 4, 433-438
- Prado, M.O. ve Zanotto, E.D. (2002), “Glass sintering with concurrent crystallization”, *Academie des sciences*, 773–786
- Rasteiro, M., G., Jorge, A. (2007), “The influence of particle size distribution on the performance of ceramic particulate suspensions”, *Part. Part. Syst. Charact.*, 24, 101-107

- Rasteiro, M. G., Simoes, E. (2007), "Effect of aging on glaze suspensions rheology", *Journal of the American Ceramic Society*, 90 [6], 1693-1702
- Rasteiro, M. G., Gassman, T., Santos, R., Antunes, E. (2006), "Crystalline phase characterization of glass ceramic glazes", *Ceram. Int.*,
- Romero, M., Rincon, J.Ma., Acosta A. (2002), "Effect of iron oxide content on the crystallization of a diopside glass-ceramic glaze", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 883-890
- Romero, M., Rincon, J. M. ve Acosta, A. (2003), "Crystallisation of a zirconium-based glaze for ceramic tile coatings", *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 1629-1635
- Sacmi (2002), *Applied Ceramic Technology*, Italy
- Santos, C.R., Fontana, T.L.B., Uggioni, E., Riella, H.G., Bernardin, A.M., "Achieving opacity in ceramic tiles: microstructural and spectrophotometric analysis", in: *the Proceedings of the Congress Qualicer2004*, Pos 189-193
- Sanmiguel, F., Ferrando, V., Amoros, J. L., Orts, M. J., Gazulla, M. F., Gomez, P. (1998), "Frit solubility in glaze suspensions. Effect of certain operating variables on process kinetics", In *The Proceedings of the Congress Qualicer*, P.GI-81-95
- Scholze, H. (1988), "Glass-water interactions", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Issues 1-3
- Shaw, D., J. (1992), *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann Publications, Fourth Edition
- Shelby, J., E. (1997), *Introduction to glass science and technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England
- Siligardi, C., D'arrigo, M.C., Leonelli, C. (2002), "Sintering behavior of glass ceramic frits", *International Ceramics Journal*, September, Nisan, 88-92
- Sorli, S., Tena, M.A., Mestre, A., Llusar, M. ve Monros, G., "Effect of the major devitrifying phase on ceramic glaze microstructure and mechanical properties", in: *the Proceedings of the Congress Qualicer2004*, P.GI 99-110

- Suvacı, E., Çetkin, S. (2002), “Çeşitli killerin formülasyonu ile angop kompozisyonlarında kullanılabilecek kil geliştirilmesi”, *Tübitak Seramik Araştırma Merkezi Proje Nihai Raporu*
- Şahin A. İ. (1997), “Kalemadenin ürettiği angop killerin özellikleri”, *VIII. Uluslararası Kil Sempozyumu*, DPÜ, 271-272
- Taşpınar, B. (1997), *Duvar karosu üretiminde perlit kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- Taylor, J.R. ve Bull, A.C. (1980), *Ceramics Glaze Technology*, Pergamon Press, London
- Yekta, B., E., Alizadeh, P. ve Rezazadeh, L. (2006), “Floor tile glass-ceramic glaze for improvement of glaze surface properties”, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 3809-3812
- Yoon, C. H., LaCourse, W.C., Mason, W. (1997), “Water/frit interactions as a source of glazing problems”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 18 [2], 439-454
- Xiao, H., Cheng, Y., Yu, L. ve Liu H. (2006), “A study on the preparation of CMAS glass-ceramics by in situ crystallization”, *Materials Science and Engineering*, A 431, 191-195