

**KURU DEKORASYON
YARI MAMULLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

Ayşe TUNALI
Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Eylül - 2009

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ayşe TUNALI'nın “**Kuru Dekorasyon Yarı Mamullerinin Geliştirilmesi**” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora tezi 27.08.2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı		İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. SERVET TURAN	
Üye :	Prof. Dr. FERHAT KARA	
Üye :	Prof. Dr. YÜCEL ŞAHİN	
Üye :	Doç. Dr. ENDER SUVACI	
Üye :	Doç. Dr. CİHANGİR DURAN	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun
.....tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

KURU DEKORASYON YARI MAMULLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Ayşe TUNALI

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

II. Danışman: Yard. Doç. Dr. Emel ÖZEL

2009, 237 sayfa

Son yıllarda geliştirilen yeni üretim teknolojisi kuru dekorasyon, seramik yer ve duvar karolarının, özellikle de porselen karoların daha iyi teknik ve estetik özellikte üretilmesini sağlamıştır. Kuru dekorasyon yarı mamul halindeki motifin preslenmeye hazır bir ya da birden fazla toz tabakası ile ya da daha önceden preslenmiş altlık üzerine uygulanması ile oluşturulmaktadır. Yarı mamul ürünler farklı sistemler ile öğütülüp elenerek uygun tane boyut dağılımına ayarlanan ve toz sır, grit, granül olarak isimlendirilen fritler olup, kompozisyonlarına bağlı olarak karo pişirimi esnasında ısı işlem ile birlikte kristallenme eğilimindedirler. Devitrifikasyonla oluşan kristaller ve artık camsı faz, sertliği ve mekanik mukavemeti yüksek cam-seramik kompozit yapıyı oluştururlar. Bu kristallerin görünümü karonun mermer, granit, taş gibi doğal ürünlerden ayırt edilemeyecek estetik ve teknik özellikler kazanmasını sağlar. Bu çalışmada, daha önce üretilen malzemelerin kompozisyonlarına bakılarak yeni kompozisyonlar dizayn edilmiş ve mat-transparan ve mat-opak görünüm sergileyen yarı mamul ürünler üretilerek karakterizasyonları yapılmıştır. Maliyetler geliştirilen mat-transparan ürün ile % 79, mat-opak ürün ile % 87 oranında azaltılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kuru Dekorasyon, Cam-seramik Kaplamalar, Mat-Transparan Kaplama, Mat-Opak Kaplama, Karakterizasyon

ABSTRACT

PhD Dissertation

EVOLUTION OF DRY DECORATION SEMIFINISHED PRODUCTS

Ayşe TUNALI

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Ceramics Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN

Co-Supervisor: Assist. Prof. Dr. Emel ÖZEL

2009, 237 pages

In the last few years, new production technologies (dry decoration) have enabled the manufacturing of ceramic floor and wall tiles, but especially floor tiles, with aesthetic and technical characteristic unlike those ever made before. Dry decoration is obtained by depositing a decorative motif in semifinished form onto a base constituted by one or more layers of powders to be pressed, or on layers of already pressed powders forming a support. Semifinished products are frits that are dry milled by different systems, with a carefully selected particle size obtained by sieving and called as dry glazes, grits and granules. Given their special chemical composition, they exhibit a high tendency to crystallise on undergoing a heat treatment during tile firing. Arising crystalline phases by devitrification and a residual amorphous phase form glass-ceramic composites that increase the hardness and mechanical strength. The appearance of these crystalline phases results in aesthetic and technical characteristics that make them indistinguishable from natural products such as rocks, marble, granite, etc. In this study, by investigating the composition of commercial semifinished products new compositions were designed and semifinished products which show mat-transparent and mat opaque appearance were produced and characterised. Costs have been reduced by %79 percent with developed mat-transparent product, and reduced by % 87 percent with mat-opaque.

Keywords: Dry Decoration, Glass-Ceramic Coatings, Matt-Transparent Coating, Matt-Opaque Coating, Characterization

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi ve desteklerini hep yanımda bulduğum, kendileri ile çalışmaktan onur duyduğum değerli danışmanlarım Prof. Dr. Servet TURAN ve Yard. Doç. Dr. Emel ÖZEL'e, değerli endüstriyel danışmanım Eczacıbaşı Yapı Grubu Ar-Ge Direktörü Hidayet ÖZDEMİR'e en derin şükranlarımı sunarım. Tez çalışmalarımın yönlenmesi ve değerlendirilmesinde bana yol gösterici olan tez izleme jürimdeki değerli hocalarım Prof. Dr. Ferhat KARA ve Prof. Dr. Yücel ŞAHİN'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince bana her türlü desteği veren Malzeme Bilimi ve Mühendisliği çalışanlarına, Kimya Bölümü çalışanlarına, Seramik Araştırma Merkezi çalışanlarına ve VitrA Karo San. ve Tic. A.Ş. çalışanlarına teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım için destek sağlayan VitrA Karo San. ve Tic. A.Ş.'ne teşekkürlerimi sunarım.

Deneyimlerini ve yardımlarını esirgemeyen Eczacıbaşı Frit Tesisi İşletmesi çalışanlarına, VitrA Karo Ürün Geliştirme çalışanlarına, VitrA Karo Hammadde Arama ve Üretim Müdürü Vedat BAYRAK'a, tez çalışmalarına katkılarından dolayı Veysel CİN, Aysun GÜLGÜN ve Zeki AYAZ'a, fabrikada bulunduğum sürece yardımını esirgemeyen VitrA Karo Bölüm Asistanı Ülkü ZORBA'ya teşekkürlerimi sunarım.

İsimlerini tek tek sayamadığım ama desteklerini unutamadığım herkese, güzel ve hoş anılarla dolu bir eğitim dönemi geçirmemi sağlayan tüm dostlarıma teşekkür ederim.

Canım aileme ve ayrıca tanıştığımız andan itibaren süren doktora katlanan, sevgi ve desteğini esirgemeyen eşim Sancar TUNALI'ya teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. DEKORASYON	2
2.1. Kuru Dekorasyon	2
2.2. Kuru Dekorasyon Yarı Mamulleri ve Üretim yöntemleri	2
2.2.1. Tozlar	3
2.2.2. Grit fritler	4
2.2.3. Granüller	5
2.3. Kuru Dekorasyon Sistemleri	6
2.3.1. Pres öncesi kuru dekorasyon	6
2.3.2. Preste kuru dekorasyon	6
2.3.3. Sırlama bantlarında kuru dekorasyon	6
2.3.4. Kuru dekorasyon sistemlerinin kullanımına örnekler	7
3. CAM SERAMİKLER.....	11
3.1. Cam Seramiklerin Özellikleri	13
3.2. Cam-seramik Dizaynını Etkileyen Faktörler	14
3.3. Faz Dönüşüm Prosesleri.....	15
3.3.1. Çekirdeklenme ve büyüme prosesi ile faz dönüşümünün kinetiği	16
3.3.2. Spinoidal bozunum.....	16
3.3.3. Temel faz geçişleri sırasındaki değişimler.....	17
3.3.4. Sıvı faz ayrışımı	18

3.3.5. Camlarda faz ayrışımı	18
3.4. Cam Seramik Oluşum Prosesleri	22
3.4.1 Çekirdeklenme.....	23
3.4.2 Kristal Büyümesi	33
3.5. Sinterleme Davranışının Belirlenmesi	34
3.6. Sinterlemeyi Etkileyen Parametreler.....	39
3.6.1. Temel kompozisyon	39
3.6.2. Çekirdekleştirici ilavesi.....	39
3.6.3. Isıl işlem (maksimum sıcaklık ve bekleme zamanı)	41
3.6.4. Arayüzeyler	45
3.6.5. Ergime özelliği	46
3.6.6. Eriğin Viskozitesi.....	47
3.6.7. Yüzey aktifliği.....	49
 4. AMAÇ.....	50
 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	51
5.1. Kullanılan Hammaddeler	51
5.2. Kullanılan Analiz Yöntemleri	52
5.2.1. Kimyasal analiz.....	52
5.2.2. Mineralojik analiz	54
5.2.3. Termal analiz.....	54
5.2.4. Mikroyapı analizi	56
5.3. Kullanılan Teorik Hesaplama Yöntemleri	57
5.3.1. Erişlik hesaplama yöntemi	57
5.3.2. Yüzey gerilimi hesaplama yöntemi.....	60
5.3.3. Genleşme katsayısı hesaplama yöntemi.....	62
5.4. Yarı Mamul Üretim ve Uygulama Süreci	64

6. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	66
6.1. Yarı mamuller için en Uygun Karakterizasyon Sürecinin Belirlenmesi	66
6.2. Standart Yarı Mamullerin Karakterizasyon Sonuçları	73
6.2.1. A kodlu yarı mamule ait karakterizasyon sonuçları.....	73
6.2.2. B kodlu yarı mamule ait karakterizasyon sonuçları	85
6.2.3. D kodlu yarı mamule ait karakterizasyon sonuçları.....	96
6.2.4. E kodlu yarı mamule ait karakterizasyon sonuçları	101
6.2.5. Karakterizasyon sonuçlarının genel değerlendirmesi	107
6.3. Mat-Transparan Yarı Mamul Üretim Çalışmaları ve Karakterizasyon Sonuçları	116
6.4. Mat-Opak Yarı Mamul Üretim Çalışmaları ve Karakterizasyon Sonuçları	156
7. GENEL SONUÇLAR	216
8. ÖNERİLER	222
KAYNAKLAR	223

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	Toz üretim süreç akım şemaları	3
2.2.	Grit frit üretim yöntemi (a) Granül halde grit üretim yöntemi (b) Pul halde grit üretim yöntemi	4
2.3.	Granül frit üretim prosesi	5
2.4.	LB EASY COLOR renklendirme ünitesi ve CROMA pres besleme ünitesi	7
2.5.	DRAWER FAST + SPOT FEEDER	9
2.6.	DRAWER FAST + ROLLFEED	9
2.7.	TECHNOSLATE çalışma prensibi	9
2.8.	TWIN PRES	10
3.1.	Camdan cam-seramik oluşumu (a) nüve oluşumu, (b) nüvenin kristal büyümesi ve (c) cam-seramik mikroyapısı	11
3.2.	İçsel çekirdeklenme olmadan camın kristallenmesi	12
3.3.	Cam tozundan cam-seramik oluşumu (a) bir araya getirilmiş cam tozu, (b) yoğunlaşma ve kristalizasyon başlangıcı, (c) fritten geliştirilmiş cam-seramik (Höland ve Beall, 2002)	13
3.4.	(a) Spinoidal bozunum için, (b) çekirdeklenme ve büyüme için konsantrasyon profilinin sistematik gelişimi	15
3.5.	İki sıvı karışmazlığına aittir. (a)'dan (e)'ye kadar (f)'de görülen faz diyagramına ait Gibbs serbest enerji grafikleri görülmektedir. (a) $T=T_1$; (b) $T=T_2$; (c) $T=T_3$; (d) $T=T_4$; (e) $T=T_5$	17
3.6.	Küre topluluklarının (Yarıçap: 0.05) kesit alanından görünümü	19
3.7.	BaO-SiO ₂ camında bağımsız mikronaltı bölgelerin gelişim aşamaları, (a) Ayrışımın ilk aşamaları birbirinden ayrık izole partiküller içermektedir, (b) Ayrışımın ara basamağı birbirine bağlanan partikülleri içermektedir ve (c) Ayrışımın son aşaması yüksek oranda bağlanmayı içermektedir	20
3.8.	(a) Kompozisyonu 67.4 SiO ₂ , 25.7 B ₂ O ₃ ve 6.9 Na ₂ O olan camın oda sıcaklığına soğutulur ve daha sonra 750°C'de 3 saat ısıtılma tabii tutulması ile oluşan mikronaltı yapı. (b) Aynı kompozisyonu eriyik	

halde direk olarak 750°C'ye soğutulması ve 3 saat ısıtılma tabii tutulması ile elde edilen yapı.....	21
3.9. Cam-seramiklerin kontrollü kristalizasyonu için sıcaklık-zaman eğrisi	22
3.10. İndirgenmiş sıcaklığın fonksiyonu olarak çekirdeklenme hızı ve kristal büyüme hızı.....	23
3.11. Sıcaklıkla birlikte molar serbest enerjideki değişim.c: kristalin serbest enerjisi, I : sıvının serbest enerjisi, T _f : ergime sıcaklığı, I': supersoğutulmuş bir sıvı, c': super ısıtılmış bir kristalin eğrisini simgelemektedir.	25
3.12. Boyutuna bağlı olarak çekirdeğin serbest enerjisi. Çekirdeğin kararlı hale gelmesi için kritik boyutu aşması gerekmektedir.....	27
3.13. Heterojen çekirdeklenme modeli. H heterojen altlığı, S çekirdeği/katıyı, L ana fazı, θ temas açısını temsil etmektedir.	30
3.14. Boyun oluşturma için kısa bir süre sinterlenen cam kürelere ait görüntü.....	36
3.15. Cam-seramik fritlerin sinterleme davranışı. (a) istenilen davranış, (b) istenilmeyen davranış.....	38
3.16. a) F1 fritine ait doğrusal çekme ve DTA eğrisi, b) F2 ve F3 fritine ait doğrusal çekme ve DTA eğrisi, c) F4 fritine ait doğrusal çekme ve DTA eğrisi	40
3.17. Farklı sıcaklıklarda ve farklı bekleme sürelerinde sinterlenen vollastonit kristalizasyonuna ait grafik	42
3.18. (a) 950 °C'de üçlü partikül noktası, (b) Viskoz akışın başlangıç kısmına ait, 20 dakika bekleme sonucu elde edilen görüntü, (c) 30 dakika beklendiğinde, yüzey kristalizasyonu başlamıştır ve küçük cam tozları tamamen kristallenmiştir. (d) 60 dakika beklenildiğinde, hızlı yüzey kristalizasyonundan dolayı yüksek kristalli faz.....	43
3.19. 950 °C'de 60 dakika bekletilen cam-seramiğin yüzeyden büyümesini gösteren dağlama sonrası çekilen SEM görüntüsü.....	43
3.20. (a) 800 °C' de iki saat bekletilen pyroxene cam seramiğine ait SEM görüntüsü, (b) 800 °C' de 6 saat bekletilen pyroxene cam-seramiğine ait SEM görüntüsü, (c) 1190 °C' ye hızlı bir şekilde ısıtılan ve bu	

sıcaklıkta 5 dakika bekletilen pyroxenecam seramiğine ait SEM görüntüsü.....	44
3.21. Arhenius eşitliği kullanılarak hesaplanan değerler	45
3.22. (a) Farklı boyutlardaki granüllerin kristabolit devitrifikasyon kinetiği, (b) Partikül boyutu ile aktivasyon enerjisinin değişimi	47
3.23. Mg-CZS ve K-CZS sistemine ait DTA ve HeMA'dan elde edilen bilgilerden kristalizasyon sıcaklıkları ve bu sıcaklıklardaki viskoziteler	48
3.24. Çalışılan sırların ve granülün eriyik viskozitelerinin değişimi ısı mikroskobu sonucunda görülmektedir.....	49
5.1. Yarı mamul üretim ve uygulama süreci	65
6.1. Kompozisyonu bilinmeyen yarı mamullere uygulanacak karakterizasyon süreci.....	72
6.2. A kodlu yarı mamulünün toz halinde (TOZ) ve pişirim sonrasında (PSM) çekilen XRD grafikleri	74
6.3. A kodlu yarı mamulün granül halde SEM görüntüsü	75
6.4. (a) Şekil 6.3'te belirtilen bölgeden (granül üzerinden) ve (b) öğütülerek hazırlanan pelet üzerinden elde edilen EDX spektrumları ve kantitatif analiz sonuçları	76
6.5. A kodlu yarı mamulün pişmiş (a) yüzeyinden çekilen ve (b,c,d) daire ile belirtilen alandan daha büyük büyütmelede çekilen ikincil elektron görüntüleri	77
6.6. A kodlu yarı mamulün pişmiş yüzeyinden çekilen ikincil elektron görüntüsü ve artı şeklinde gösterilen bölgeden alınan EDX spektrumu	78
6.7. Pişirilen A kodlu yarı mamulün kesitten çekilmiş geri yansıyan elektron görüntüsü.....	79
6.8. Şekil 6.7'de görülen (a) yoğun kristal içeren bölgeye ve (b) ara bölgeye ait geri yansıyan elektron görüntüsü	80
6.9. A kodlu yarı mamulün kesit görüntülerinde belirtilen noktalardan elde edilen EDX spektrumları ve kantitatif analiz sonuçları	81
6.10. A kodlu yarı mamulün (a) ısı mikroskobu ve (b) TG-DTA sonuçlarının karşılaştırılması	83

6.11. A kodlu yarı mamulün 830 °C ve 950°C'ye kadar pişirilmiş hallerine yapılan XRD analiz sonuçları	84
6.12. B kodlu yarı mamulün toz halinde (TOZ) ve pişirim sonrasında (PSM) çekilen XRD sonuçları	86
6.13. B kodlu yarı mamulün (a) granül halde SEM görüntüsü ve (b) kare içerisinde gösterilen bölgenin daha büyük büyütmelede çekilen görüntüsü.....	87
6.14. (a) B kodlu yarı mamul tanesinin içinden alınan SEM görüntüsü ve (b) çizgisel EDX analizi ile belirlenen kompozisyonlara ait patern.....	88
6.15. Pişirilen B kodlu yarı mamulün yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü ve bu görüntü üzerinde belirtilen A ve Z noktalarına ait EDX spektrumları.....	89
6.16. Pişirilen B kodlu yarı mamulün yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü ve X şeklinde belirtilen noktaya ait EDX spektrumu	90
6.17. B kodlu yarı mamulün kesitten çekilmiş geri yansıyan elektron görüntüsü.....	91
6.18. B kodlu fritinin kesitten çekilmiş geri yansıyan elektron görüntüsü	92
6.19. Şekil 6.18'de (a) beyaz kristallerin yoğun olduğu ve (b) daire ile gösterilen bölgenin geri yansıyan elektron görüntüleri.....	93
6.20. B kodlu yarı mamulün (a) ısı mikroskobu ve (b) TG-DTA sonuçlarının karşılaştırılması	95
6.21. D yarı mamulünün toz halinde ve pişirim sonrasında çekilen XRD sonuçları	96
6.22. Pişirilen D kodlu yarı mamulün (a) yüzeyinden çekilen ve (b) daha büyük büyütmelede çekilen geri yansıyan elektron görüntüsü.....	97
6.23. Pişirilen D kodlu yarı mamulün kesitten çekilmiş geri yansıyan elektron görüntüsü ve görüntü üzerinde belirtilen noktalara ait EDX analizi spektrumları.....	98
6.24. D kodlu yarı mamulün (a) ısı mikroskobu ve (b) TG-DTA sonuçlarının karşılaştırılması	100
6.25. E kodlu yarı mamulün toz halinde ve pişirim sonrasında çekilen XRD sonuçları	102

6.26. Pişirilen E kodlu yarı mamulün (a) yüzeyinden çekilmiş ikincil elektron görüntüsü ve (b) görüntü üzerinde belirtilen bölgenin daha yüksek büyütmelede geri yansıyan elektron görüntüsü.....	103
6.27. Pişirilen E kodlu yarı mamulün (a) kesitinden çekilmiş geri yansıyan elektron görüntüsü ve daha yüksek büyütmelede yarı mamul tabakasından çekilen görüntüsü	104
6.28. Şekil 6.27b’de belirtilen Z ve A noktalarına ait EDX spektrumları	105
6.29. E kodlu yarı mamulün (a) ısı mikroskobu ve (b) TG-DTA sonuçlarının karşılaştırılması	106
6.30. A ve D kodlu yarı mamullerde kristallerin kararlı olduğu sıcaklık aralığı.....	109
6.31. A ve D kodlu yarı mamullerin sıcaklığa bağlı olarak viskozite değerleri.....	109
6.32. B ve E kodlu yarı mamullerde kristallerin kararlı olduğu sıcaklık aralığı.....	110
6.33. B ve E kodlu yarı mamullerin sıcaklığa bağlı olarak viskozite değerleri ..	110
6.34. Sırlarda sıcaklığa bağlı olarak viskozite değişimi.....	111
6.35. X ve E yarı mamullerine toz halde uygulanan XRD analizinin Standart-A ile karşılaştırılması.....	118
6.36. STN-A ve X fritlerinin karşılaştırmalı ısı mikroskobu analiz sonuçları	118
6.37. Standart A friti (STN-A) ve X fritinin DTA sonuçlarının karşılaştırılması	119
6.38. Standart (A) ve X yarı mamullerine pişmiş halde uygulanan XRD analizi sonuçları	120
6.39. (a) Standart fritinin ve (b) X fritinin kesitten çekilen SEM görüntüleri	121
6.40. (a) Standart fritin ve (b) X fritinin kesitten çekilen tepe bölgelerine ait SEM görüntüleri.....	123
6.41. (a) Standart fritin ve (b) X fritinin kesitten çekilen ara bölgelerine ait SEM görüntüleri.....	124
6.42. X fritinin kesitinden görülen koyu ve açık tondaki kristallerden alınan EDX sonucu	125
6.43. Standart fritin yüzeyinden çekilen SEM görüntüleri	127

6.44. X fritinin yüzeyinden çekilen SEM görüntüleri.....	127
6.45. STN-A ve X fritlerinin karşılaştırmalı ısı mikroskobu analiz sonuçları	128
6.46. STN-A ve E fritinin DTA sonuçlarının karşılaştırılması	128
6.47. STN-A ve E yarı mamullerine pişmiş halde uygulanan XRD analizi sonuçları	129
6.48. E fritinin kesitinden çekilen (a) genel, (b) tepe bölgesine ait ve (c) ara bölgeye ait görüntüleri	130
6.49. E fritinin yüzeyinden çekilen (a) genel (b) tepe bölgesine ait ve (c) tepe bölgesinden daha büyük büyütme ile çekilen görüntüleri.....	131
6.50. (b) X ve (c) E fritlerinin yüzeyinden çekilen genel görüntülerinin (a) STN-A ile karşılaştırılması	132
6.51. (b) X ve (c) E fritlerinin tepe bölgelerinin yüzeyden büyük büyütmelerde çekilen geri yansıyan elektron görüntülerinin (a) STN-A ile karşılaştırılması	133
6.52. X yarı mamulüne ve X yarı mamulünden geliştirilen pişmiş ürünlere uygulanan XRD analizi sonuçlarının Standart ile karşılaştırılması	136
6.53. X11 fritinin kesitinden çekilen SEM görüntüsü.....	137
6.54. X14 fritinin kesitinden çekilen SEM görüntüsü.....	138
6.55. (a) E fritinin ve (b) E7 fritinin kesitinden çekilen SEM görüntüleri.....	139
6.56. (a) E10 fritinin yüzeyinden çekilen ve (b) bu bölge üzerinden daha büyük büyütmelerde çekilen SEM görüntüsü	141
6.57. X22 yarı mamulüne toz halde uygulanan XRD analizinin Standart-A ile karşılaştırılması	142
6.58. (a) X22 fritine ait kesit görüntüsünün (b) standart ile karşılaştırılması	143
6.59. X ve E yarı mamullerinin sıcaklığa bağlı olarak viskozite değerlerinin standart yarı mamul ile karşılaştırması	145
6.60. X 22 yarı mamulünün sıcaklığa bağlı olarak viskozite değerinin standart yarımamul ile karşılaştırması	145
6.61. (a) Viskoz silikanın yapısı ve (b)Soda-silika camının yapısı.....	147
6.62. X22 denemesinin ve SiO ₂ miktarının azaltıldığı denemelerin XRD sonuçları	148
6.63. (a) X22 ve (b) X28 denemelerinin kesitten çekilen SEM görüntüleri	149

6.64. Farklı sıcaklıklarda B_2O_3/SiO_2 oranı ile viskozite arasındaki bağ	150
6.65. Standart (STN-47) ve X-47 fritlerinin (a) viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi, (b) ısı mikroskobu sonuçlarının karşılaştırılması ve (c) DTA sonuçlarının karşılaştırılması.....	152
6.66. X47 fritine ait XRD paterni ve standart ile karşılaştırılması.....	153
6.67. STN47 ve X47 fritlerinin yüzeyden çekilen SEM görüntüleri	154
6.68. STN-47 ve X47 fritlerinin kesitten çekilen SEM görüntüleri.....	155
6.69. AS-30 ve AS-31 yarı mamullerinin pişmiş hallerine ait XRD paternleri ..	160
6.70. AS-30 ve AS-31 fritine ait DTA sonucu.....	161
6.71. AS-30 fritinin (a) yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü ve (b) yüzeyinden daha yüksek büyütmelede çekilen SEM görüntüsü.....	162
6.72. Şekil 6.71(b)'de belirtilen C ve D noktalarından elde edilen EDX spektrumları ve kantitatif analiz sonuçları	163
6.73. (a) AS-30 fritinin kesitinden çekilen SEM görüntüsü ve (b) bu görüntü üzerinden büyütülen bölge	164
6.74. Şekil 6.73(b)'de belirtilen D,C ve A noktalarından elde edilen EDX spektrumları ve kantitatif analiz sonuçları	165
6.75. AS-31 fritinin (a) yüzeyinden ve (b) kesitinden çekilen SEM görüntüsü.....	166
6.76. Şekil 6.75(b)'de belirtilen D ve A noktalarından elde edilen EDX spektrumları ve kantitatif analiz sonuçları	167
6.77. Çizelge 6.26'da belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri.....	170
6.78. Çizelge 6.27'de belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri.....	171
6.79. Çizelge 6.28'de belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri.....	172
6.80. AS-30 ve AS-73 yarı mamullerinin karşılaştırmalı DTA sonucu.....	173
6.81. (a) AS-73 fritinin yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü ve (b) bu görüntü üzerinden büyütülen bölge.....	174
6.82. Şekil 6.81(b)'de belirtilen noktalardan elde edilen EDX spektrumları ve kantitatif analiz sonuçları	175
6.83. Çizelge 6.29'da belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri.....	176
6.84. AS-72 fritinin yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü	177

6.85. (a) AS-72 fritinin kesitinden çekilen SEM görüntüsü ve (b) bu görüntü üzerinden büyütülen bölge	178
6.86. AS-72 fritinin Şekil 6.85'te verilen görüntüsü üzerinden haritalama metodu ile yapılan EDX analiz sonucu	179
6.87. (a) AS-93 fritinin yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü ve (b) bu görüntü üzerinden büyütülen bölge.....	180
6.88. Çizelge 6.30'da belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri.....	181
6.89. (a) AS-81 fritinin yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü ve (b) bu görüntü üzerinden büyütülen bölge.....	182
6.90. AS-82 fritinin yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü	183
6.91. Şekil 6.90'da (a) faz ayrışımının görüldüğü bölgenin ve (b) kristallerin yoğun olduğu bölgenin daha büyük büyütmelerde SEM görüntüsü.....	184
6.92. Çizelge 6.31'de belirtilen kompozisyonların karşılaştırmalı XRD paternleri	186
6.93. Çizelge 6.31'de belirtilen denemelerin karşılaştırmalı DTA sonucu.....	187
6.94. AS-30, AS-72 ve AS-92'nin aynı şartlarda çekilen kesit görüntüleri.....	188
6.95. AS-92 fritinin (a) kesitinden ve (b) yüzeyinden çekilen SEM görüntüleri	189
6.96. Şekil 6.95'te küçük küreler şeklinde oluşumların görüldüğü bölgeye ait SEM görüntüsü	190
6.97. Şekil 6.96'da görülen beyaz küresel çekirdeklere ait EDX spektrumu ve kantitatif analiz sonucu.....	190
6.98. Çizelge 6.32'de belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri.....	191
6.99. Çizelge 6.33'de belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri.....	192
6.100. Çizelge 6.34'te belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri ...	194
6.101. (a) AS-30 ve (b) AS-83 fritlerinin yüzeyden çekilen SEM görüntüleri..	195
6.102. Şekil 6.101'de belirtilen noktalara ait EDX spektrumları ve kantitatif analiz sonuçları.....	196
6.103. Çizelge 6.35'te belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri ...	197
6.104. (a) AS-31 ve (b) AS-58 fritlerinin yüzeyinden çekilen SEM görüntüleri	198
6.105. (a) AS-31, (b) AS-57 ve (c) AS-58 fritlerinin kesitten çekilen SEM	

görüntüleri	199
6.106. AS-57 fritinin kesitten çekilen SEM görüntüsü	200
6.107. Şekil 6.106'da görülen beyaz küresel şekilli kristallere ait EDX spektrumu ve kantitatif analiz sonucu.....	200
6.108. AS-58 fritinin kesitinden çekilen SEM görüntüleri	201
6.109. Çizelge 6.36'da belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri...	202
6.110. Çizelge 6.36'da belirtilen denemelerin karşılaştırmalı DTA sonuçları ...	203
6.111. Çizelge 6.37'de belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri...	204
6.112. Zirkon ilave edilen fritlerin toz haline uygulanan XRD analiz sonuçları	205
6.113. Çizelge 6.38'de belirtilen denemelere ait XRD paternleri.....	206
6.114. AS-72 ve AS-98 yarı mamullerinin (a) sinterleme davranışlarının, (b) DTA sonuçlarının ve (c) sıcaklığa bağlı olarak viskozite değişimlerinin karşılaştırılması	207
6.115. (a) AS-86 ve (b) AS-88 fritlerinin yüzeylerinden çekilen SEM görüntüleri	208
6.116. (a) AS-90 ve (b) AS-98 fritlerinin yüzeylerinden çekilen SEM görüntüleri	209
6.117. (a) AS-90 fritinin yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü (b) Belirtilen bölgenin daha büyük büyütme ile çekilen görüntüsü	211
6.118. (a) AS-98 fritinin yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü (b) Belirtilen bölgenin daha büyük büyütme ile çekilen görüntüsü	212
6.119. (a) AS-101 fritinin kesitinden çekilen SEM görüntüsü (b) AS-101 fritinin yüzeyinden daha büyük büyütme ile çekilen SEM görüntüsü	213
6.120. AS-101 fritinin kesitinden çekilen SEM görüntüsü	214
6.121. Şekil 6.120'de belirtilen noktalara ait EDX spektrumları.....	214

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1.	Cam sistemleri için geliştirilen sinterleme modelleri.....	35
3.2.	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -ZnO sisteminde çalışılan fritlerin kompozisyonları	40
3.3.	Farklı sırlar üzerine uygulanan granül fritin bu sırlarla yaptığı arayüzeyde ve hava olan arayüzeyinde vollastonit kristalizasyonu için enerji değerleri	45
3.4.	Farklı tane boyutundaki granüllerin granül boyutuna ve ısıtma hızına bağlı olarak DTA-TG sonuçları	46
3.5.	Farklı cam-seramik sistemleri için büyük tane boyutundaki frit partiküllerinin (177-297µm) ve küçük partiküllerin (<44µm) temel karakteristik kristalizasyon pik sıcaklıkları arasındaki farklar.....	47
5.1.	Yarı mamul üretim çalışmalarında kullanılan hammaddelerin kimyasal kompozisyonları	51
5.2.	Karakterizasyon çalışmalarında uygulanan analizler ve kullanılan teknikler.....	52
5.3.	X ve Y değerlerinin hesaplanmasında kullanılan oksitler ve eriticilik katsayıları	59
5.4.	F değeri ile sıcaklık arasındaki ilişki.....	60
5.5.	Frit bileşenlerine ait yüzey gerilim katsayısı değerleri	61
5.6.	Frit bileşenlerine ait genleşme katsayısı değerleri	63
5.7.	Standart yarımamülün tane boyut dağılımı	64
6.1.	A kodlu yarı mamule ait ICP-OES ve AAS sonuçları	66
6.2.	A kodlu yarı mamule ait kimyasal analiz sonuçları	67
6.3.	B kodlu yarı mamule ait kimyasal analiz sonuçları	68
6.4.	A kodlu yarı mamule farklı zamanlarda yapılan XRF kimyasal analiz sonuçları	70
6.5.	XRF analizi için hazırlanan B1, B2 ve B3 kodlu frit kompozisyonları ve XRF analiz sonuçları	70
6.6.	A kodlu yarı mamule ait XRF kimyasal analiz sonucu.....	73
6.7.	B kodlu yarı mamule ait kimyasal analiz sonucu.....	85
6.8.	Şekil 6.19’da belirtilen noktaların EDX analizleri.....	94

6.9. D kodlu yarı mamule ait kimyasal analiz sonucu	96
6.10. E kodlu yarı mamule ait XRF kimyasal analiz sonucu	101
6.11. Yarı mamullere ait karakterizasyon sonuçları özeti.....	107
6.12. Porselen karo cam-seramik sıırı olarak alışılımtış sistemler	114
6.13. CMAS sisteminde devitrifiye olan fazlar ve kırınım indisleri	114
6.14. Transparan frit çalışmalarında kullanılan seger değerleri	116
6.15. Analiz sonuçlarına göre geliştirilen fritler	117
6.16. X fritinin nodifiye edilmesi ile hazırlanılan reçetelerin seger değerleri	134
6.17. E fritinin nodifiye edilmesi ile hazırlanılan reçetelerin seger değerleri	138
6.18. X denemesine ve SiO ₂ miktarının azaltıldığı denemelere ait kompozisyonlar	147
6.19. X22 reçetesine artan oranlarda B ₂ O ₃ ilavesi yapılan denemeler	151
6.20. Opak yarı mamul çalışmalarında kullanılan seger değerlerine ait aralık	156
6.21. Opak yarı mamul üretimi için çalışılan seğer değerleri	157
6.22. Çalışılan frit reçetelerinin teorik olarak hesaplanan yüzey gerilim değerleri.....	159
6.23. AS-30 ve AS-31 yarı mamullerine ait seger değerleri	160
6.24. AS-30 yarı mamulünün seğerinde yapılan değişikliklerle üretilen yarı mamullere ait seger değerleri	168
6.25. AS-31 yarı mamulünün seğerinde yapılan değişikliklerle üretilen yarı mamullere ait seger değerleri	169
6.26. AS-30 reçetesi ve yapılan bazık oksit değişiklikleri	170
6.27. AS-31 reçetesi ve yapılan bazık oksit değişikliği	171
6.28. AS-30 reçetesi ve yapılan SiO ₂ değişikliği	172
6.29. AS-72 reçetesi ve yapılan SiO ₂ değişikliği	176
6.30. AS-81 reçetesi ve yapılan SiO ₂ değişikliği	181
6.31. AS-30 reçetesi ve yapılan B ₂ O ₃ değişiklikleri	185
6.32. AS-81 reçetesi ve yapılan B ₂ O ₃ değişiklikliği	191
6.33. AS-31 reçetesi ve yapılan B ₂ O ₃ değişiklikleri	192
6.34. AS-30 reçetesi ve yapılan Al ₂ O ₃ değişikliği	193
6.35. AS-31 reçetesi ve yapılan Al ₂ O ₃ değişiklikleri	197
6.36. AS-31 reçetesi ve yapılan ZrO ₂ değişiklikleri	202

6.37. AS-58 reçetesi ve yapılan ZrO_2 değişiklikleri	203
6.38. AS-72 reçetesi ve yapılan ZrO_2 değişiklikleri	204

1.GİRİŞ

Son otuz yılda endüstriyel seramik kaplama malzemelerinde kaydedilen iki önemli aşama, hızlı tek pişirim fırınının bulunuşu ve bu fırın teknolojisi için geliştirilen sırlardır. Kaplama malzemelerinin özellikle yer karolarının gelişiminde teknik kalitenin artırılması ön plana çıkmıştır. Yer karolarının aşınma sonucu yüzey kalitesini yitirmemesi, sert malzemelerin neden olduğu çizilmelerin önlenmesi ve bünyesinde bulunan gözeneklerden dolayı lekelenmenin engellenmesi için çalışmalar yapılmıştır ve bu çalışmalar sonucunda beklenen özelliklerin geliştirilmesiyle porselen karo üretimine başlanmıştır. Bu ürün çok hızlı gelişme göstererek neredeyse tüm yer karosu üretimini porselen karo üretimine dönüştürmüştür (Savorani ve Biffi 2002; Garcia 2004).

Porselen karo üretimi ile birlikte teknik kalite ile beraber estetik kaliteye olan ilgi artmış dekorasyon teknolojisinde büyük gelişmeler yaşanmıştır. Kuru uygulanan yarı mamul malzemeler olarak kalsine sır, granül frit, grit, pul, mikronize toz, metalik frit gibi ürünler üretilmeye başlanmış, aplikasyonları için yeni kuru dekorasyon sistemleri geliştirilmiştir ve bu konuda çalışmalar devam etmektedir.

Kuru uygulanan yarı mamul malzemeler geleneksel sırlara göre çok üstün özelliklere sahip cam-seramik sistemlerini içermektedirler. Cam seramik sistemlerinin geleneksel sırlara göre yüksek yumuşama noktası, uygulanan altlığı iyi kaplama kabiliyeti, düşük ısıl genleşme katsayısı, kimyasallara ve aşınmaya karşı dayanımının yüksek oluşu gibi özellikleri cam-seramikleri yeni ve özel alternatif sırlar haline getirmiştir.

Bu çalışmadaki amaç; üretimi sadece yurt dışında gerçekleşen mat-taransparan ve mat-opak görünüm sergileyen kuru dekorasyon yarı mamullerini üretmek ve özelliklerini geliştirmektir. Öncelikle ithal edilen yarı mamul ürünlerin karakterizasyonları gerçekleştirilerek kimyasal kompozisyonları, termal, mineralojik ve mikroyapı özellikleri belirlenecektir. Nihai üründe istenilen özellikleri geliştirmek ve daha düşük maliyetli üretim için kompozisyon ve mikroyapı tasarımları yapılacaktır.

2. DEKORASYON

Estetik amaçlı yapılan bütün uygulamalara dekorasyon denilmektedir. Seramik karoların dekorasyonu sürekli gelişen bir alana sahiptir. Dekorasyonun önemi teknik kaliteye bakmaksızın alıcı tarafından estetiğe verilen değerden kaynaklanmaktadır. Üretim prosesi tamamlanmış ürünün estetiğine verilen önem ve araştırma geliştirme çalışmaları sürekli devam etmektedir (Vari 2000).

Basınç altında istenilen boyut ve formlarda şekillendirilen karolar kurutucularda kurutulup sırlama bantlarına ham olarak beslenir. Bünye özellikleri dikkate alınarak hazırlanan sırlar tanklar vasıtası ile sırlama bantlarına gelir. Sırlama bantları sırtın bir tabaka şeklinde masse yüzeyine yayılması için uygun cihazların yerleştirildiği sistemdir. Burada ürüne sahip olduğu dekoratif özellikler kazandırılır. Geleneksel dekorlama yöntemleri; fırçalama, püskürtme, grit uygulaması, parlatma, düz elek baskı, döner elek baskıdır. Son yıllarda farklı renk ve fiziksel formdaki malzemeleri kullanmak için kuru dekorasyon teknikleri geliştirilmiştir (Biffi 1999 ve Vari 2000).

2.1. Kuru Dekorasyon

Frit ve sır uygulama sistemlerinde en son teknoloji kuru dekorasyondur ve 2000’li yıllara hakim olacağı düşünülmektedir (Anonim 2006h). Yarı mamul geliştirilmesi ve uygulama için gereken sistemlerin tasarlanması bir arada olup, kuru preslemenin bütün karakteristiklerini taşır ve geleneksel sırlama ve dekorlama tekniklerinden ayrılır (Vari 2000).

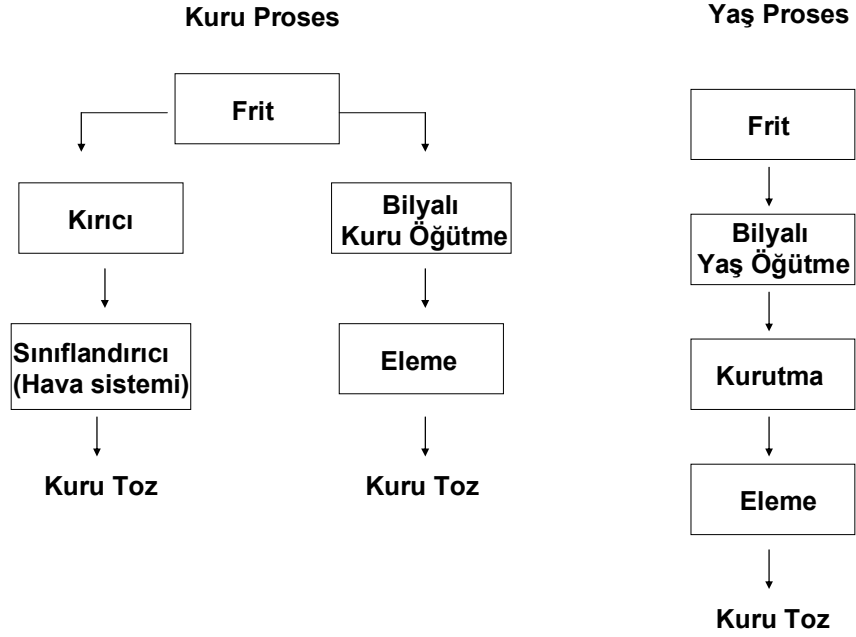
2.2. Kuru Dekorasyon Yarı Mamulleri ve Üretim Yöntemleri

Kuru dekorasyon için kullanılan yarı mamuller farklı sistemlerle kuru olarak öğütülmüş ve belirli tane boyutuna ayarlanmış fritlerdir. Yüksek spesifik yüzey alanına sahip olan cam tozları (fritler) tek ısıtma işlemle sinterlenerek, kimyasal kompozisyonlarına bağlı olarak kristallenirler, sonuçta bünyeyi kaplayan temel sırtı tamamlayıcı cam-seramik yüzeyi oluştururlar (Sanmiguel ve ark. 2000).

Yarı mamuller tane boyut dağılımları dikkate alınarak tozlar, grit fritler ve granüller olarak üç grupta incelenmektedir.

2.2.1. Tozlar

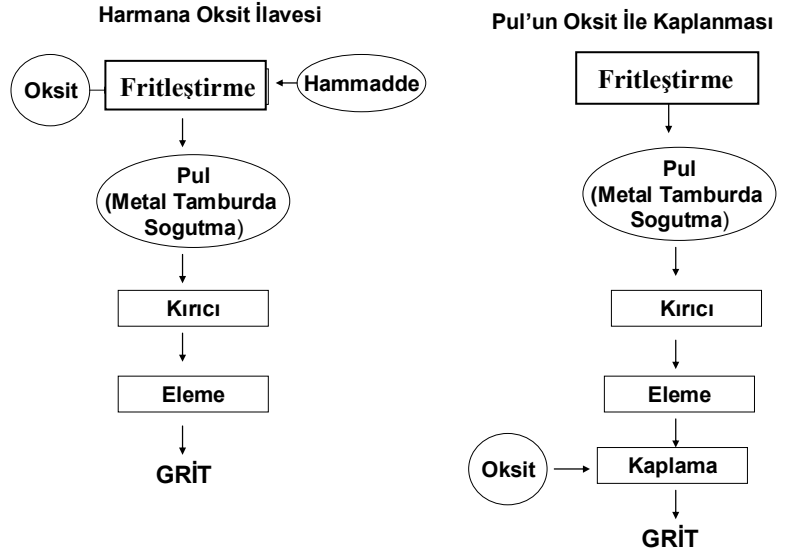
Tane boyutları 10–100 µm arasında değişen yarı mamullerdir. Yaş ya da kuru yöntem ile Şekil 2.1’de görüldüğü gibi üretilebilmektedir. Tozlaştırılmış sırlar, tek pres sırları, kuru elek baskı sırları bu grup içerisinde (Anonim 2006h).



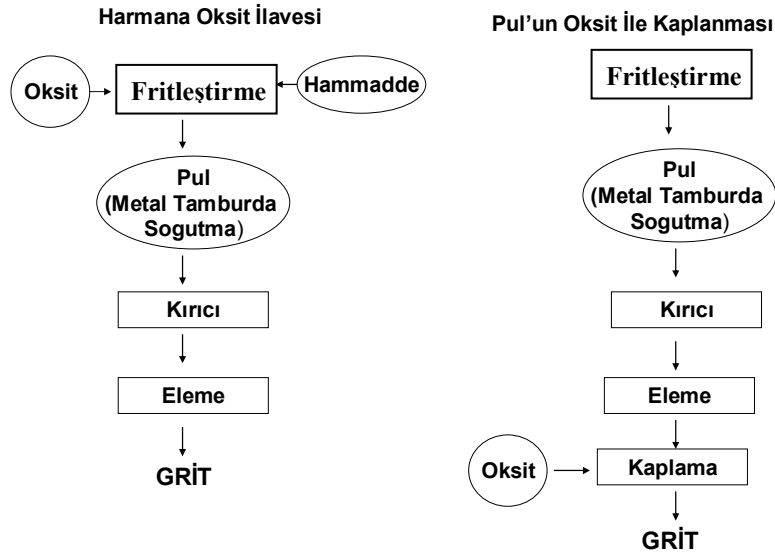
Şekil 2.1. Toz üretim süreç akım şemaları (Anonim 2006a)

Kuru yöntemde fritler kırıcıdan geçirilerek tane boyutları küçültülebildiği gibi, değirmenlerde kuru olarak öğütülerek de tane boyutları küçültülebilmektedir. Kırıcıda tane boyutu küçültülen fritlerde oluşan toz, basınçlı hava ile giderilmektedir. Kuru olarak öğütülen fritler ise eleme işlemleri ile belirli tane boyut dağılımına ayarlanmaktadır. Toz ürünler yaş yöntemle üretilirken, geleneksel yöntemlerle üretilen frite hammadde, su ve kimyasal ilaveler eklenerek bilyalı değirmende yaş öğütme gerçekleştirilir. Elde edilen karışım kurutulur ve elenerek istenilen tane boyut dağılımı elde edilir (Anonim 2006h).

Tane boyutları 100–3000 μm arasında değişen grit fritlerin üretim yöntemleri Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Belirtilen tane boyutları aralığında küresel şekilde (granül grit) ve çubuk şeklinde (pul grit) üretilabilmektedir (Anonim 2006h).



(a)



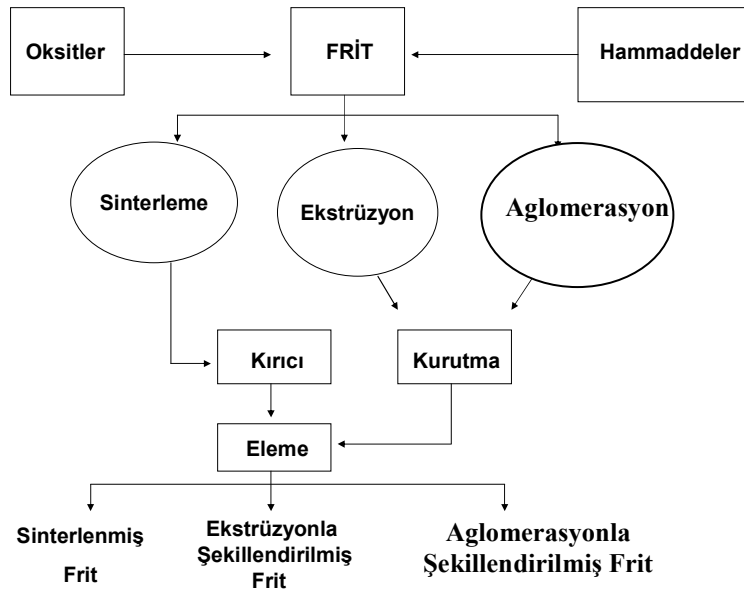
(b)

Şekil 2.2. Grit frit üretim yöntemi (a) Granül halde grit üretim yöntemi ve (b) Pul halde grit üretim yöntemi (Anonim 2006h)

Her iki yöntemde de renklendirme işlemi frit harmanına oksit ilavesi ile yapılabildiği gibi granül ya da pul şeklinde üretildikten sonra oksit ile kaplama işlemi ile de yapılabilir. Granül şeklinde grit üretiminde eritilen harman su içerisinde soğutulmaktadır ve sonra kurutulmaktadır. Pul şeklinde grit üretiminde ise eritilen frit harmanının dönen metal tambur üzerine dökülerek soğuması sağlanmaktadır. Bu ürünler kırıcıdan geçirilip daha sonra elenerek istenilen tane boyutuna ayarlanmaktadır. Harmana oksit ilavesi farklı renkler için ayrı fırınlar gerektirmesi nedeni ile maliyetleri artırsa da kaplama ile renklendirilen ürünlerde aşınmadan kaynaklı renk kaybı olma riskinden dolayı fritleştirme aşamasında renklendirme tercih edilmektedir (Anonim 2006h).

2.2.3. Granüller

100–5000 µm tane boyut dağılımı aralığında üretilmiş fritler bu grupta yer almaktadır. Granül frit üretiminde amaç, daha önce geleneksel yöntemlerle üretilen fritlere sinterleme, ekstrüzyon, aglomerleştirme gibi ikinci bir işlem uygulayarak daha düzgün ve iri taneli granüller elde etmektir. İzlenilen yöntem Şekil 2.3’ te gösterilmektedir (Anonim 2006h).



Şekil 2.3. Granül frit üretim prosesi (Anonim 2006h)

2.3. Kuru Dekorasyon Sistemleri

Kuru dekorasyon pres öncesinde, preste, sırlama bantlarında olmak üzere üç farklı teknikle ve uygulanacak tasarımın gereğine göre bu tekniklerin birleştirilmesiyle oluşturulabilmektedir (Anonim 2006h).

2.3.1. Pres öncesi kuru dekorasyon

Belirlenen tasarımın gerektirdiği renkli masse ve renkli yarı mamül ürünler pres öncesine yerleştirilen silolar ve silo altında bulunan tartım üniteleri sayesinde gereken miktarlarda karıştırılmakta ve ürünler pres kalıbı içerisine gereken oranlarda boşaltılmaktadır. Böylece henüz şekillendirilmemiş ürün kalıp içerisinde dekorlu haldedir. Günümüzde kullanılan başlıca sistemler SITEC, MANFREDINI & SCHIANCHI Color Dry, LB Easy Color, SIMAC, SPOT FEEDER, ROLLFEED'dir (Anonim 2006h).

2.3.2. Preste kuru dekorasyon

Presleme işlemi renksiz granüllerden karo bünyesi oluşturmak için sadece şekillendirme amacıyla gerçekleştirilen bir proses aşaması iken, günümüzde renkli bünye granülü, pul ve granül frit karışımları ve bu ürünler için geliştirilen dekorasyon sistemlerinin kullanımı ile ürünü şekillendirmenin yanında dekorasyonun tamamlandığı bir aşama halini almıştır. Bu tip sistem olarak en yaygın kullanılanlar TECNOGRAFICA-WELKO Picasso, CMF MAC, LB Croma, SACMI Twin Pres, DRAWER FAST, TECNOSLATE'dir (Anonim 2006h).

2.3.3. Sırlama bantlarında kuru dekorasyon

Şekillendirilmiş karo yüzeyinde oluşturulacak desene göre farklı dekorasyon teknikleri uygulanabilmektedir. Geçmişte sırlama bantlarında tamamen yaş teknik kullanılırken günümüzde yaş ve kuru dekorasyon teknikleri birleştirilerek kullanılmaktadır. Kuru dekorasyon için sırlama bantlarında kullanılan, farklı firmalar tarafından üretilen dekorasyon sistemlerinin başlıcaları: TSC Decor Dry, SMAC Decodry, TECNOITALIA Color Vertical Dry, RICOTH Dried Rolls'dur (Anonim 2006h).

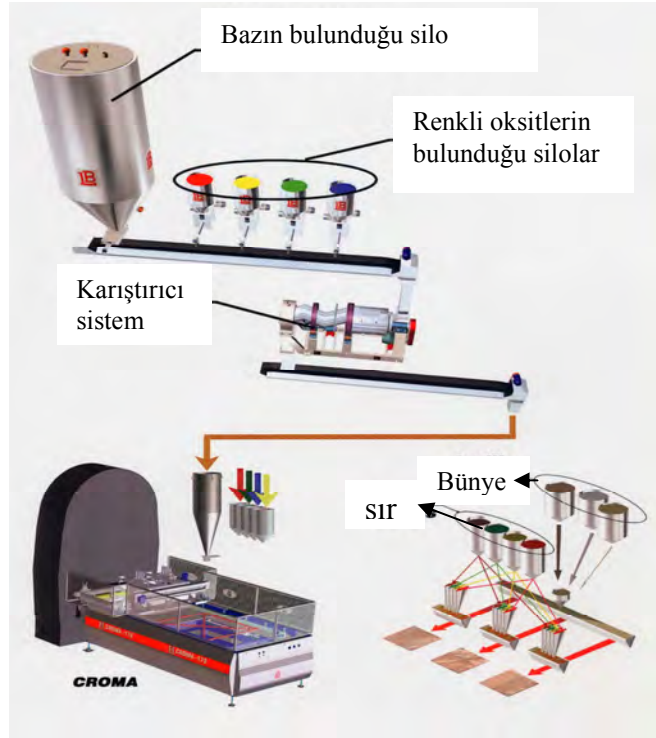
2.3.4.Kuru dekorasyon sistemlerinin kullanımına örnekler

Daha öncede belirtildiği gibi kuru dekorasyon için farklı firmalar tarafından çok çeşitli sistemler geliştirilmiştir. Burada sadece ülkemizde kullanılan birkaç sisteme yer verilmiştir.

EASY COLOR+CROMA

LB firması tarafından patenti alınan pres öncesi dekorasyon tekniğine uygun EASY COLOR cihazı ile yine LB firması tarafından geliştirilen preste dekorasyon için kullanılan CROMA cihazı birleştirilerek (Şekil 2.4) estetik kalitesi yüksek ürünler üretilmektedir (Anonim 2005a).

EASY COLOR ünitesi presin arkasına yerleştirilmektedir. Massenin belirlenen oranlarda renklendirici pigmentler ile karıştırılarak renklendirilmesini sağlar. Renksiz massenin (baz) bulunduğu büyük bir silo, bazı tartmak için tartım ünitesi, bazı renklendirmek için gerekli oksitlerin bulunduğu silolar, oksit tartımını sağlayacak tartım üniteleri ayrıca bazın renklendirilme işleminin gerçekleştirileceği karışım ünitelerinden oluşmaktadır (Anonim 2006b, 2006i).



Şekil 2.4. LB EASY COLOR renklendirme ünitesi ve CROMA pres besleme ünitesi
(Anonim 2006a)

Renklendirme işlemi bu karışım üniteleri içerisinde gerçekleştiğinden, püskürtmeli kurutucu sadece renksiz masse (baz) üretiminde kullanılır. Böylece renkli üretimin arkasından püskürtmeli kurutucuyu yıkamaya gerek kalmaz, zamandan ve enerjiden tasarruf sağlanır. Ayrıca renkli olarak üretilecek bünye granülleri için ayrı siloların kullanımı ortadan kalkacağından fabrikadaki alan daha verimli kullanılabilir (Anonim 2006c).

CROMA yeni geliştirilmiş bir çift yükleme sistemidir. Parlatmaya gerek kalmadan pres aşamasından sonra karolardaki estetik etki görülmektedir. Püskürtmeli kurutucuda oluşturulan masse, püskürtmeli kurutucuda oluşturulan sır, mikronize masseler CROMA ile kalıba beslenebildiği için traverten, damarlı gibi farklı ürünlerin üretimine olanak tanımaktadır (Anonim 2005b).

DRAWER FAST

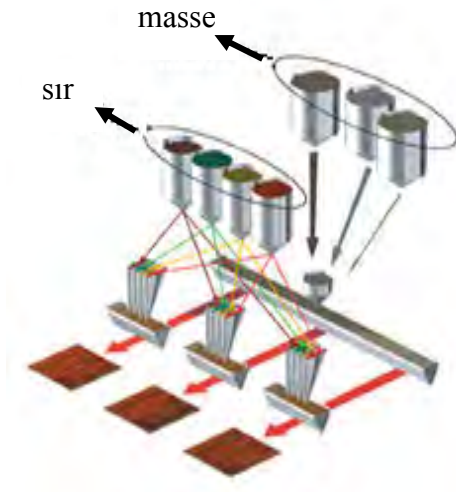
LB tarafından geliştirilmiş tek yükleme pres besleme sistemidir. Özel bir işleme gerek kalmadan tüm preslere uygulanabilir. Üretilecek ürüne göre beslemenin hızı, ve zamanı değiştirilebilir. Bu besleme sistemi SPOT FEEDER ve ROLLFEED besleme üniteleri ile birlikte kullanılabilir (Anonim 2006e).

SPOT FEEDER pres aşaması boyunca mikroharman hazırlama tekniği ile, püskürtmeli kurutucudan elde edilen sırların kuru olarak uygulanmasına olanak tanır. Bu sistem ile granül sırların pres aşamasında uygulanabilmesi “preste sırlama” gibi yeni bir alanın oluşmasına imkan sağlamıştır (Anonim 2006d).

DRAWER FAST ve SPOT FEEDER besleme üniteleri birlikte kullanıldığında kuru sırlama ile doğal görünümlü ürünler üretilmektedir. Sistem Şekil 2.5’de gösterilmektedir.

Damarlı, gölgeli ve tabakalı ürünlerin üretilmesi için pres besleme ünitesi olarak kullanılan bir başka yeni teknoloji ürünü ROLLFEED sistemidir. Tek renkli ya da karışım halindeki granüllerin kalıp boşluğuna istenilen oranlarda doldurulmasını sağlar (Anonim 2006f).

ROLLFEED, DRAWER FAST ünitesi ile birlikte Şekil 2.6’da görüldüğü gibi kullanılabilir (Anonim 2006f).



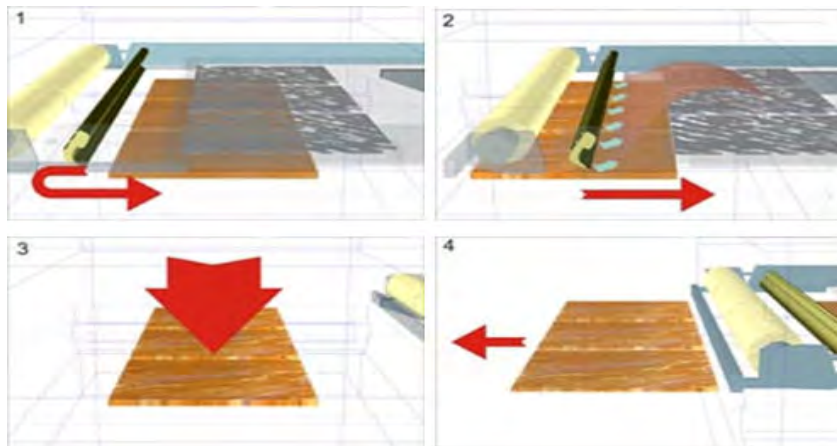
Şekil 2.5. DRAWER FAST + SPOT FEEDER
(Anonim 2006d)



Şekil 2.6. DRAWER FAST + ROLLFEED
(Anonim 2006f)

TECNOSLATE

Kaba dokulu karolar üzerinde damarlı görüntüyü sağlayabilen yeni bir sistemdir. Damarlı etkinin görülebilmesinin tek yolu, yükleme sırasında oluşan ve bu etkiyi kapatan malzemenin parlatma ile atılmasıdır. Bu sistem ile karonun parlatılmasına gerek kalmadan pres çıkışında damarlı etki görülebilmektedir. Damarlı etkinin görülebilmesi için, malzemenin yüklemesi ve preslenmesi işlemleri arasında kalıp boşluğuna hava verilmektedir.



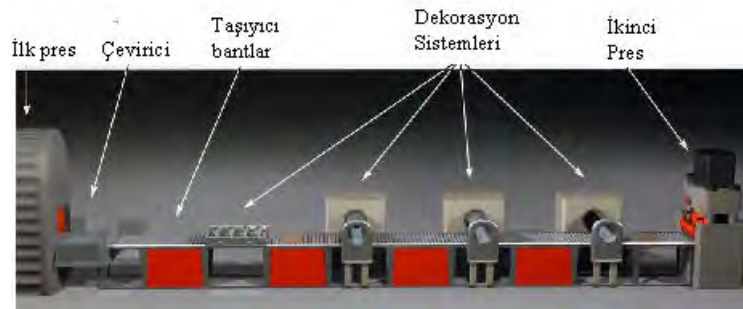
Şekil 2.7. TECNOSLATE çalışma prensibi (Anonim 2006g)

Şekil 2.7’de gösterilen uzunluğu karonun boyutuna göre değişen belirli bir açıklığa sahip çelik bıçak sistemine sahiptir. Basınçlı hava bu açıklığa yönlendirilmektedir. Bıçak, besleme yapılmış kalıp üzerinde hareket ederken, basınçlı havanın yarattığı malzemeyi karo üzerinden süpürmektedir (Anonim 2006g)

TWIN PRES (ÇİFT PRES)

Çift pres SACMI tarafından geliştirilmiş bir tekniktir (Şekil 2.8). İlk presin amacı, püskürtmeli kurutucudan çıkmış masseyi düşük basınçta şekillendirmek ve bünyeye iki pres arasında uygulanacak dekorasyonlara dayanacak kadar mekanik mukavemet kazandırmaktır. Geleneksel şekillendirme yöntemlerinden farkı kullanılan basıncın daha az olmasıdır. (Garcia, 2004).

İlk presten sora düz ya da şekillendirilmiş yüzey üzerine pek çok dekorasyon uygulanabilir. En son geliştirilen kuru dekorlama cihazları kullanılarak granül sırlar, pullar, mikro granüller gibi yarı mamüller ilk presle şekillendirilen ürünün üzerine uygulanabilir. Ayrıca ikinci preste sorun çıkarmayacak şekilde elek baskı yöntemi ile yaş dekorlama uygulanabilir. Çünkü elek baskıda kullanılan pasta yüksek katı içeriğine, ilk preste oluşturulan bünye yüksek absorpsiyon kabiliyetine sahiptir ve ikinci preste sorun çıkmasını engeller. Estetik kaliteyi belirleyen aşama olduğundan pek çok üretici iki pres arasında farklı dekorasyonlar sağlayacak yeni cihazlar kullanmaya çalışmaktadır (Lopez 2004).

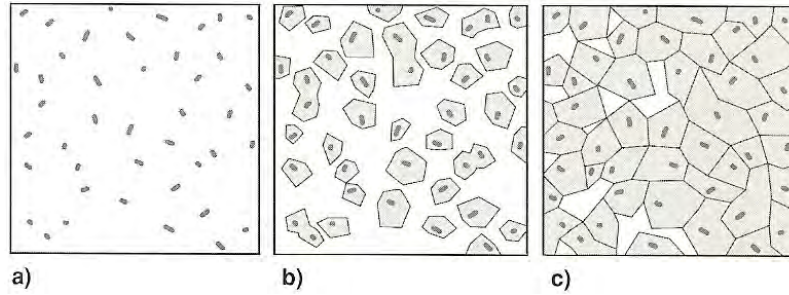


Şekil 2.8. TWIN PRES

Tüm dekorlama işlemleri tamamlandıktan sonra ürün geleneksel proseste ulaştığı yoğunluğa ve mekanik mukavamete sahip olacak şekilde standart basınç değerinde tekrar preslenir (Garcia 2004).

3. CAM-SERAMİKLER

Cam-seramikler, camların kontrollü kristalizasyonu ile elde edilen polikristalin katılardır (Rasteiro ve ark. 2007). Kristalleşme, uygun camlara kontrollü ısıtıl işlem programı uygulanmasıyla, camda çekirdek oluşturulması ve bu çekirdeklerin etrafında ana kristallerin büyütülmesi şeklinde gerçekleştirilir. Bu işlemler sırasında genellikle camın tamamı kristalleştiği halde bazen az miktarda cam fazı da kalabilir. Sonuçta gözenekten ve çatlaklardan arınmış, ince, rastgele dağılmış taneleri içeren bir yapı oluşur. Şekil 3.1’de gösterildiği gibi cam-seramik oluşum prosesi basit ısıtıl prosestir (Höland ve Beall 2002).

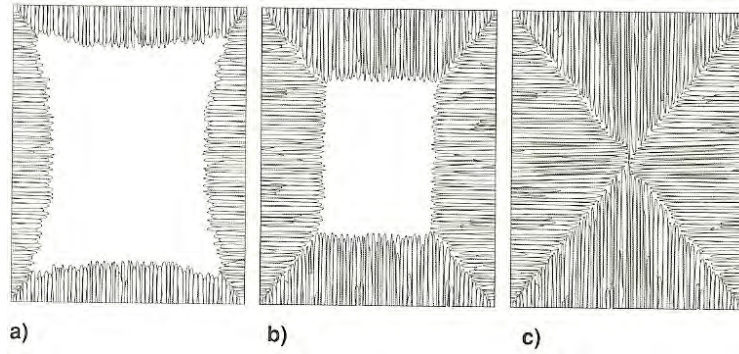


Şekil 3.1. Camdan cam-seramik oluşumu (a) nüve oluşumu, (b) nüvenin kristal büyümesi ve (c) cam-seramik mikroyapısı (Höland ve Beall 2002)

Devitrifikasyon, kristalizasyona öncü olan içsel çekirdeklenme dışında düşük enerjili yüzeylerde gerçekleşmektedir. Sonuçta Şekil 3.2’de görüldüğü gibi buz kübüne benzer bir yapı oluşmaktadır ve yüzeye yönelmiş kristaller zayıf bir düzlemle karşılaşmaktadır. Kristalleşme sırasında merkezde bulunan kristalleşmemiş camdan gerçekleşen akış yoğunluğu değiştirmektedir ve orijinal şeklin garip bir şekle dönüşmesine neden olmaktadır. Diğer taraftan, kristalleşme homojen bir şekilde ve yüksek viskozitelerde gerçekleştiğinden, içten çekirdekleştirilmiş camlar orijinal şekillerinde hiç değişikliğe neden olmadan camdan seramiğe dönüşmektedir (Höland ve Beall 2002).

Cam-seramiklerin avantajları düşünülürken temel cama göre oluşturuldukları eşsiz düzenli yapıları dikkate alınmalıdır. Kristallerde yapısal süreksizlikler ve tane sınırları mevcuttur. Kristaller camların aksine çatlağın dönmesini, dallanmasını ya da parçalanmasını sağlayan ayrı yapıya sahiptir. Bu

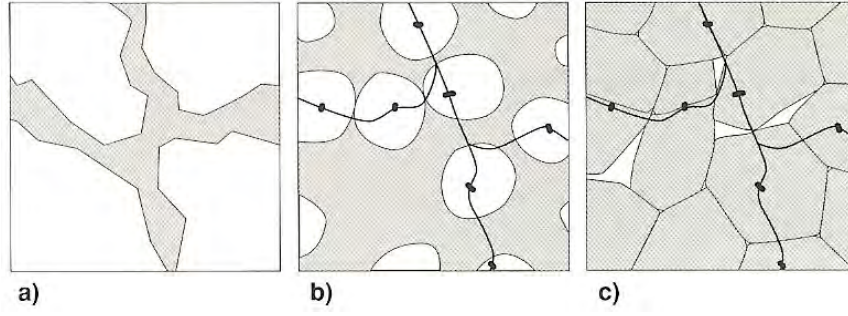
yüzden yarıkların ve tane sınırlarının varlığı çatlak ilerlemesini engelleyici olarak davranırlar. İnce kristalli camların mekanik mukavemeti bu şekilde açıklanmaktadır. Ayrıca, kristallerin özellik spektrumu camlara göre çok geniştir. Bazı kristaller negatif olabilecek kadar düşük termal genleşmeler göstermektedir. Safir camdan daha sertken mika gibi kristaller ise oldukça yumuşak olabilmektedir. Belirli kristal aileleri sıra dışı parlaklık, dielektrik ve magnetik özellikler gösterebilmektedir (Höland ve Beall 2002).



Şekil 3.2. İçsel çekirdeklenme olmadan camın kristallenmesi (Höland ve Beall 2002)

Cam-seramikler için teknik ve ticari olarak uygulanabilen yeni bir üretim metodu geliştirilmiştir. Metod toz haldeki camın sinterleştirilmesini ve kristalleştirilmesini içermektedir. Hacimsel kristelleşmenin gerçekleştirildiği cam-seramiklere göre avantajlara sahiptir. Dökme, presleme ve ekstrüzyon gibi geleneksel cam-seramik teknikleri uygulanabilir ancak en önemli avantajı şoklanmış frit yüzeylerindeki kusurların çekirdekleşme bölgeleri olarak davranmasıdır. Suda soğutma ile hazırlanan cam öğütülerek belirli (3-15µm gibi) bir tane boyutu aralığına ayarlanır. Tane boyutu ayarlanan cam tozları kristalleşme prosesi tamamlanmadan viskoz sinterleme ile tamamen yoğunlaşırlar.

Şekil 3.3 bir araya getirilmiş cam tozlarının (Şekil 3.3a) yüzey çekirdeklenme bölgeleri içeren yoğun sinterlenmiş cama (Şekil 3.3b) ve sonrasında yüksek kristalli fritten geliştirilmiş cam-seramiğe (Şekil 3.3c) dönüşümünü göstermektedir (Höland ve Beall 2002).



Şekil 3.3. Cam tozundan cam-seramik oluşumu (a) bir araya getirilmiş cam tozu, (b) yoğunlaşma ve kristalizasyon başlangıcı, (c) fritten geliştirilmiş cam-seramik (Höland ve Beall 2002)

3.1. Cam Seramiklerin Özellikleri

Cam-seramikler, metallere ve polimerlere göre daha iyi ısı, kimyasal, biyolojik ve dielektrik özellikler sergilerler. Ayrıca cam seramikler, cam ve seramik gibi inorganik malzemelere göre belirgin avantajlara sahiptirler. Özellikle kompozisyon çeşitliliği ve özel mikroyapı geliştirebilme olasılığının yüksek oluşu dikkate alınmalıdır. Bu avantajlar nihai cam-seramik yapının uygun karakteristiklerde olmasını sağlar (Höland ve Beall 2002; Torres ve Alarcon 2004a).

İsminden de anlaşıldığı üzere cam-seramikler inorganik camlar ile seramikler arasında sınıflandırılır. Bir cam-seramik tamamıyla kristalin olabilir ya da artık camsı faz içerebilir. Bir yada birden fazla camsı ve kristalin fazdan oluşabilir. Cam seramikler temel camsı fazın kontrollü kristalizasyonu ile üretilirler. Bu yolla üretilen yeni kristal, cam faz içerisinde büyümeye başlar ve aynı zamanda artık camsı fazın kompozisyonunu yavaş yavaş değiştirir (Alptekin 2003).

Temel camın kimyasal bileşimi cam-seramik malzeme üretiminde önemli bir noktadır. Sol-gel, kimyasal buhar çöktürmesi ve diğer temel cam üretim yöntemleri olduğu gibi pek çok geleneksel cam eritme ve şekillendirme yöntemi mevcuttur. Cam-seramik üretimi karışık ve zaman alıcı olsa da kimyasal bileşiminin genişliği farklı özellik eldesi için kullanışlıdır (Höland ve Beall 2002).

Cam-seramik oluşturmanın en önemli avantajı geniş aralıkta özel mikroyapıların oluşturulabilmesidir. Cam-seramiklerde oluşan pek çok mikroyapı tipi diğerk malzemelerde oluşturulamamaktadır. Cam fazların kendileri farklı yapılar sergileyebilirler, mikroyapı içinde farklı şekillerde dñzenlenebilirler. Kristal fazlar ise daha geniş çeşitlilikte karakteristiğı sahiplerdir. Farklı şekillerde mikroyapı oluşturma yolları temel cam fazın seğıimine bağılı olması kadar kontrollñ çekirdeklenme ve kristalizasyon prosesine de bağılıdır (Ayaz 2000).

Sonuçta cam-seramikler kimyasal kompozisyon ve mikroyapı çeşitliliğı gibi iki anahtar avantaja sahip olmalarından dolayı uygun ve istenilen özelliklerde üretilirler.

3.2. Cam-seramik Dizaynını Etkileyen Faktörler

Cam seramiklerin tasarımında üç anahtar değışken mevcuttur.

- Cam kompozisyonu
- Cam-seramik faz topluluğı
- Kristalin mikroyapının doğası

Kimyasal kompozisyon cam oluşturabilme yeteneğini kontrol eder ve çalışma aralığını, ayrıca hacim ya da yüzey kristalizasyonu oluşumunu belirler. Eğer hacim kristalizasyonu isteniyorsa yığın kompozisyonunun yanında uygun çekirdekleştirici elemanlarda eritilmelidir.

Kimyasal kompozisyon direk olarak oluşacak cam-seramik faz topluluklarını (kristal tipini ve kristal fazın cam faza oranını) belirlemektedir ki bu da sertlik, yoğunluk, ısı genleşme katsayısı, asit dayanımı, elektriksel özellikler ve kimyasal dayanım gibi genel fiziksel ve kimyasal özellikleri belirler (Höland ve Beall 2002).

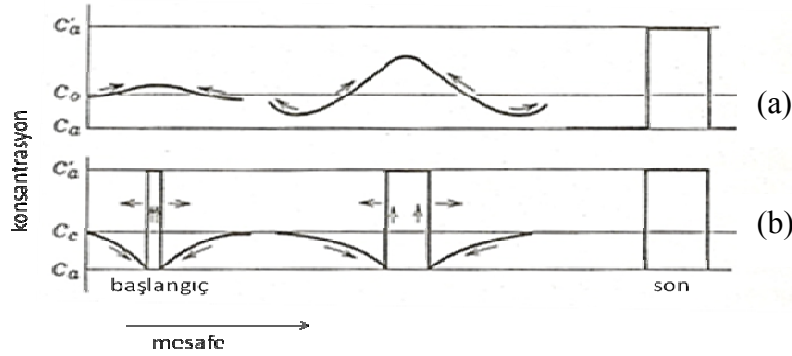
Son olarak, kristalin mikroyapının doğası (kristal boyutu ve morfolojisi, camsı faz ve kristal faz etrafında yönelme ilişkileri) transparantlık/opaklık, mukavemet, tokluk ve işlenebilirlik gibi optik ve mekanik özellikler için anahtar rolü üstlenir. Mikroyapı bağımsız bir değışken değırdir, temel camın kompozisyonuna ve kristal faz topluluğına bağılı olarak değışmektedir ve ısı işlemini değıştirerek iyileştirilebilmektedir (Pinkney 1991; Höland ve Beall, 2002).

3.3. Faz Dönüşüm Prosesleri

Faz-denge diyagramları, farklı fazların dengede olduğu sıcaklık, basınç ve kompozisyon aralığını grafiksel olarak ifade etmektedir (Bergeron ve Risbud 1984). Sıcaklık, basınç ya da kompozisyon değiştiğinde faz diyagramında gösterildiği gibi yeni bir denge durumuna gelinir. Ancak yeni düşük enerji durumuna ulaşılması uzun sürebilir (Mittemeijer 1992). Özellikle atomik hareketliliğin sınırlı olduğu katı ve sıvı sistemlerinde geçerlidir. Pek çok önemli sistemde dengeye erişilemez, genelde dengeye ulaşma hızı denge halinin bilinmesi kadar önemlidir. Yüzyıl önce J.W.Gibbs tarafından tartışıldığı gibi bir fazın diğerine dönüşümünde iki genel proses vardır.

- Şekil 3.4.a'da gösterildiği gibi dönüşümün başlangıcında kompozisyonel dalgalara benzeyen, küçük derecede fakat uzamsal genişlikte ki değişimler
- Başlangıçta geniş (büyük) derecede fakat uzamsal genişlikte küçük olan değişimler (Şekil 3.4.b).

İlk tipteki faz dönüşümleri spinoidal bozunum diğeri ise çekirdeklenme ve büyümedir.



Şekil 3.4. (a) Spinoidal bozunum için ve (b) çekirdeklenme ve büyüme için konsantrasyon profilinin sistematik gelişimi (Kingery ve ark. 1975)

Her iki prosesin kinetiği de; termodinamik itici güç, atomik hareketlilik, örnekteki heterojenlik gibi faktörlere bağlı olarak yavaş ya da hızlı olabilir. Çekirdeklenme ve büyüme prosesi ile dönüşüm sırasında dengeye kolay ulaşılmayacak kadar çekirdeklenme ya da büyüme adımları toplam proses hızını sınırlar. Örneğin süper doymun bulut oluşumundan çökeltme sağlamak için nüveleşme engelleyicidir ve bulutların çekirdeklenmesi yağmur ve kar şeklinde

çökelmeye neden olur. Tersine, altın-yakut camı soğutulduğunda, soğutma sırasında nüveler oluşur ancak cam tekrar ısıtılana kadar büyümezler güzel yakut rengini oluştururlar (Kingery ve ark. 1975).

3.3.1. Çekirdeklenme ve büyüme prosesi ile faz dönüşümünün kinetiği

Çekirdeklenme ve büyüme prosesi ile faz dönüşümünde, belirli bir zamanda oluşan hacim değişimini tanımlamak uygundur. Belirli bir sıcaklığa hızlı bir şekilde ulaştırılan bir örneği düşünelim ki bu sıcaklıkta yeni bir faz dengede olsun ve bu sıcaklıkta belli bir süre (τ) bekletilsin. Dönüşümün gerçekleştiği bölgenin hacmi V^{β} ve geriye kalan orijinal faz V^{α} ile gösterilirse, küçük bir zaman aralığında ($d\tau$) yeni fazın partikül sayısı (N_T);

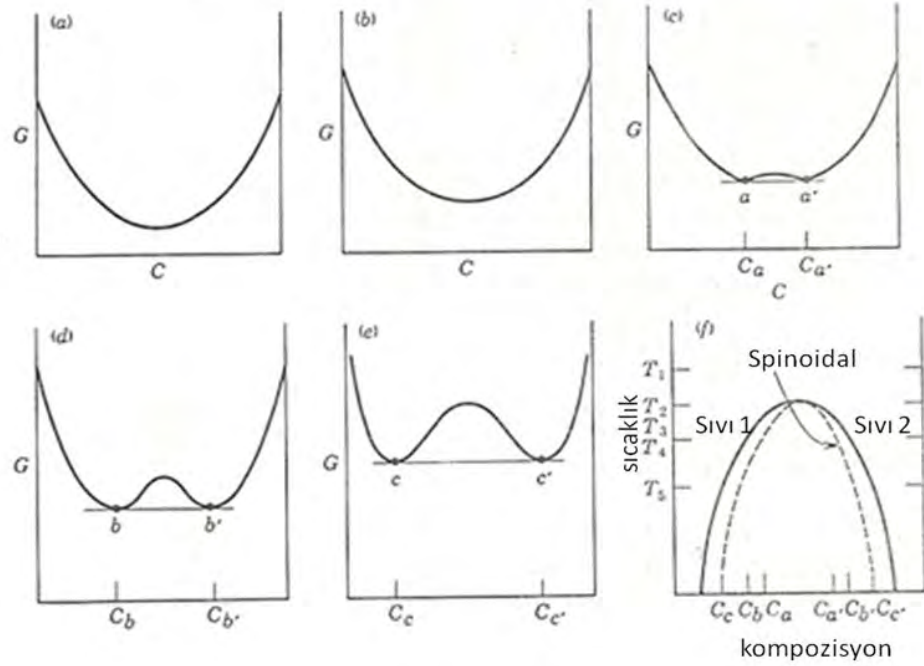
$$N_T = I_v V^{\alpha} d\tau \quad (3.1)$$

Burada, I_v : Birim hacimde ve birim zamanda oluşan yeni partikül sayısıdır (Kingery ve ark. 1975).

3.3.2. Spinoidal bozunum

Spinoidal bozunum, küçük genlikteki ve geniş uzamsal eksenlerdeki kompozisyonel dalgalarla başlayan değişimler ile oluşan sürekli faz dönüşümünü tanımlamaktadır (Şekil 3.4). Şekil 3.5'te farklı sıcaklıklarda serbest enerjiye karşı kompozisyon ilişkisini gösteren karışmazlık aralığını içeren faz diyagramı görülmektedir. Serbest enerjiye karşılık kompozisyon ilişkisi çözünürlüğün olduğu sıcaklığın altındaki sıcaklıklar için negatif eğrilik bölgesi ($\partial^2 G / \partial^2 C < 0$) ile tanımlanmıştır. Büküm noktaları ($\partial^2 G / \partial^2 C = 0$) spinods olarak adlandırılır ve onların sıcaklığın fonksiyonu olarak bölgeleri Şekil 3.5'teki spinoidal eğriyi tanımlar (Kingery ve ark. 1975).

Spinoidal kimyasal kararlılığın sınırlarını ifade eder. Spinoidal dışındaki bir kompozisyon için, belirtilen kompozisyonun kimyasal potansiyeli bileşen yoğunluğu ile artar ve belirtilen kompozisyonun karışmazlık aralığının içinde ya da dışında oluşuna göre homojen çözelti kararlı ya da yarı kararlı olabilir.



Şekil 3.5. İki sıvı karışmazlığına aittir. (a)'dan (e)'ye kadar (f)'de görülen faz diyagramına ait Gibbs serbest enerji grafikleri görülmektedir. (a) $T=T_1$; (b) $T=T_2$; (c) $T=T_3$; (d) $T=T_4$; (e) $T=T_5$ (Kingery ve ark. 1975)

Aralığın içinde ancak spinoidal'ın dışında, çok küçük kompozisyonel dalgalanmalara, düzensizliklere karşı homojen çözelti kararlıdır ancak nüveleşme ve büyüme prosesi ile dengedeki iki fazlı sisteme ayrılabilir. Tam tersine spinoidal içindeki kompozisyonlar için, yoğunlukta ve kompozisyonda olan küçük dalgalanmalara karşı homojen çözelti kararsızdır, ve yeni bir fazın büyümesi için termodinamik bariyer söz konusu değildir (Kingery ve ark. 1975).

3.3.3. Temel faz geçişleri sırasındaki değişimler

Bir faz, dönüşüm mekanizması sergiliyorsa meydana gelen değişimler,

- Yapı içindeki değişimler
- Kompozisyonundaki değişimler
- Bu değişimlerin kombinasyonları ya da atomik düzendeki değişimler

şeklinde incelenebilir.

Ergime ya da katılaşma esnasında malzemenin durumu yapı içindeki değişime örnek olarak verilebilir. Kompozisyondaki değişim, sıvı ya da katı hal sistemlerinin çoğunda görülen faz ayrışımı esnasında meydana gelebilir. Atomik düzendeki değişim ise, bazı alaşımlarda (Cu,Zn gibi) belirli sıcaklık aralıklarında ortaya çıkan atomik düzendeki uyarlamalar (kısa ya da uzun mesafede) esnasında ya da ferromanyetik kristallerde Curie geçiş noktasında meydana gelir (Strnad 1986).

3.3.4. Sıvı faz ayrışımı

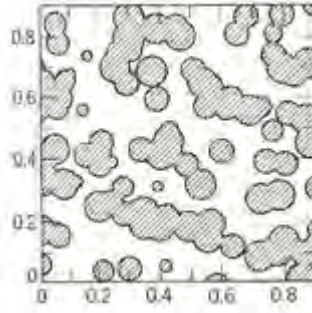
Sıvı fazda ayrışımın termodinamik kavramı, kolaylığı ve birincil olarak solüsyonun genel karakterinin belirlenmesi açısından yararlıdır. Eğer iki (ya da daha fazla) farklı faza sahip bir sistemin serbest enerjisi, tek homojen fazlı sistemin serbest enerjisinden daha düşük ise homojen olan tek faz, farklı kompozisyonda iki (ya da daha fazla) sayıda faza ayrışacaktır (Strnad 1986).

Çekirdekleşme prosesi esnasında meydana gelen sıvı faz ayrışımı; yeni faz oluşumunu, yeni kimyasal kompozisyon ya da yeni bir sıvı-sıvı ara yüzeyinin ortaya çıkmasını sağlar. Ayrışan sıvı fazla birlikte, yeni katı fazın çekirdekleşmesi için itici güç ya da bazı atomların (iyonların) hareketliliği, oluşan yeni kimyasal kompozisyonun bir sonucu olarak değişebilir. Yeni bir sıvı-sıvı ara yüzeyinin gelişimi (itici güç) bazı iyonların hareketliliği ya da ara yüzey enerjilerinin bile lokal olarak değiştiği bazı bileşiklerde, katı faz çekirdeklerinin oluşumuna tercihi olarak izin verir (Strnad 1986).

3.3.5. Camlarda faz ayrışımı

Faz ayrışımı cam oluşturan sistemlerde yaygın bir olaydır. Özellikle her iki fazında yüksek hacim oranında bulunduğu birbirine bağlı yapılarda ilgi çekmiştir. Cahn'ın birbirine bağlı yapılar için, spinoidal bozunum ile ilgili teorisine bağlı olarak yaptığı hesaplamalarından önce faz ayrışım olayı çekirdeklenme ve büyüme prosesine bağlı olarak açıklanmıştır. Örneğin alkali silikat ve diğer camlarda iki faz dikkate alındığında, hızlı bir şekilde büyüyen ve birbirlerine bağlanarak sürekli ağ yapıyı oluşturan yüksek konsantrasyonda ikincil faz damlacıklarından ikinci fazın oluştuğu öngörülmüştür (Kingery ve ark. 1975).

Düzensiz çekirdek noktalarının eş zamanlı sabit hızla büyüyerek malzemenin belirtilen hacmini oluşturmaya kadar bu varsayım desteklenerek hesaplamalar yapılmıştır. Örneğin hacmin % 50'sinde oluşum sağlandığında her kürenin ortalama 5.5 diğer küre ile kesiştiğini ve % 0.4 kürenin kesişemediği görülmüştür. Küre topluluklarının hesaplanmış kesit alanından görünümü Şekil 3.6' da görülmektedir. Şekilde yüksek oranda bağlantı noktaları mevcuttur, partiküller arasındaki boyun bölgelerinde yüzey geriliminin yumuşatılmasını sağlayan bu morfoloji cam ayrışımına uğrayan pek çok camda görülene benzerdir (Kingery ve ark. 1975).



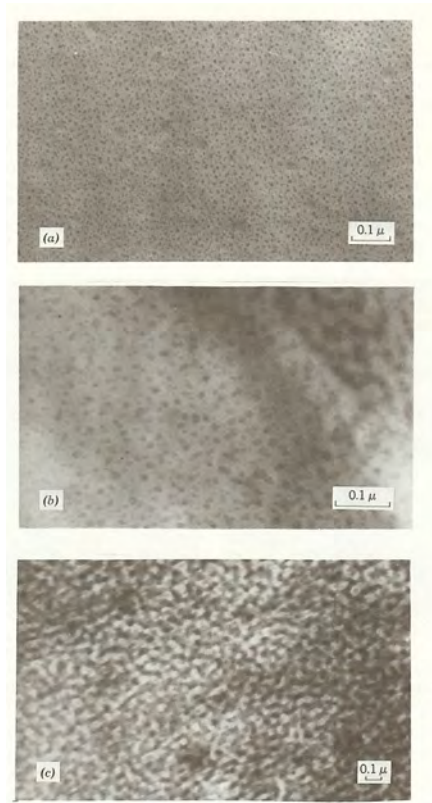
Şekil 3.6. Küre topluluklarının (Yarıçap: 0.05) kesit alanından görünümü (Kingery ve ark. 1975)

Büyüyen iki partikülün birbirlerine temasta oldukları alanda difüzyon bölgelerinin çakışması, o bölgeye akışı azaltır ve daha fazla büyümeyi durdurur. Yüzey gerilim etkisi ihmal edildiğinde partikül içi girişim etkisi birleşmeyi tamamen önlemektedir (difüzyon kontrollü büyüyen iki küre birleşmemelidir, yaklaştıkları noktalarda düzleşmelidirler). Girişim örneklerinde kritik parametre partikül ayrışımının yarıçapa oranıdır. Girişim etkisine rağmen partikül birleşmelerine imkan sağlayan birkaç mekanizma düşünülmüştür. Bunlar:

- (1) İtici gücün kapiler etki olduğu, düzleşmiş yüzey yaklaşımı ile zenginleştirilmiş partikülün içine ya da dışına doğru difüzyon.
- (2) Boyundan birbirine bağlı iki partikülün çekirdekleşmesi
- (3) Partikül içi ayrışmalarla azalan yüzey enerjisinin itici güç olduğu partiküller arası bölgelerdeki difüzyon

Bu mekanizmaların her biri uygun zamanlarda partikül birleşmelerine izin verirler, ancak partiküller küçük ayrışımara uğradığı ($10\text{\AA}$) zaman etkindirler. Partiküllerin difüzyon kontrollü büyümelerinden daha yakın yaklaşımlar oluşabilir, ancak pek çok sefer büyüme prosesi ikincil faz tanelerinin Brownian hareketi gösterdiği durumda desteklenir. Bu hareket çok sayıda küçük ikincil-faz çekirdeklerinin ($30\text{-}100\text{\AA}$ çapında) sıvı sistemde yüksek hacim oranı oluşturduğunda geçerlidir (Kingery ve ark. 1975).

Faz ayrışımının sonraki aşamasında birbirine bağlanmış mikronaltı yapılar bu yüzden ya spinoidal bozunuma uğrarlar ya da bu ayrık partiküller birleşir. Birbirine bağlı yapıların ayrık ikincil faz partiküllerinin oluşumu, büyümesi ve birleşmeleri ile oluştuğu BaO-SiO_2 sisteminde faz ayrışımının elektron mikroskop çalışmaları ile gösterilmesi sonucu kanıtlanmıştır. Bu aşamalar Şekil 3.7’de görülmektedir.

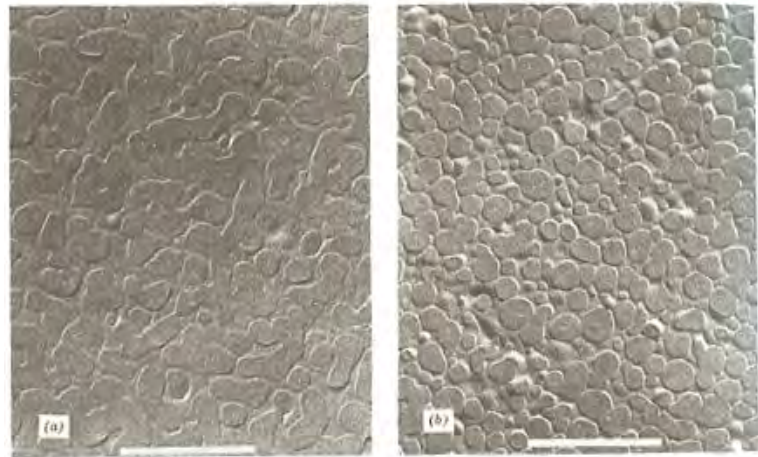


Şekil 3.7. BaO-SiO_2 camında bağımsız mikronaltı bölgelerin gelişim aşamaları. (a) Ayrışımın ilk aşamaları birbirinden ayrık izole partiküller içermektedir, (b) Ayrışımın ara basamağı birbirine bağlanan partikülleri içermektedir ve (c) Ayrışımın son aşaması yüksek oranda bağlanmayı içermektedir. (Kingery ve ark. 1975).

Benzer birleşme prosesi $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ camlarında gösterilmiştir; daha hızlı soğutulan örnekte ayrık ikincil faz partikülleri mevcutken, daha yavaş soğutulanda birbirine bağlı mikron altı yapılar mevcuttur (Kingery ve ark. 1975).

Birleşmeye hazır ayrık partiküller çekirdeklenme ve büyüme prosesi ile ya da difüzyon eşitliğinde yüksek-derecenin kullanıldığı spinoidal bozunum ile oluşmaktadırlar. Bu olasılıklar üzerinde ayırım yapabilmek için faz ayrışımının başlangıcında yeterli bilgiye sahip olunmalıdır.

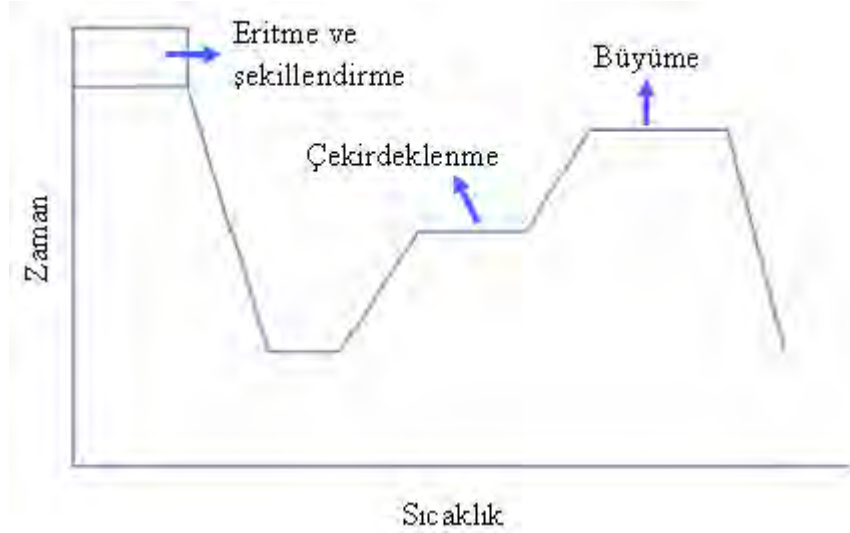
BaO-SiO_2 camları hakkında başka bir bilgi, tavlama işleminin yapıldığı bazı durumlarda birbirine bağlı yapıların kabalaştığını ve yüksek oranda birbirlerine bağlı kaldıklarını, kabalaşmanın gerçekleştiği başka durumlarda ise kırılarak ayrık parçalara ayrıldıklarını ve küreselleştiklerini göstermiştir. Ayrık partiküllerin birleşimi ile oluşan birbirine bağlı yapılarla birlikte elde edilen bu bilgiler mikroyapı gelişiminin kronolojik sıralaması için önemlidir. Isıl işlemlerin faz ayrışımı üzerine etkisini gösteren dikkat çekici başka bir örnek ağırlıkça % 67.4 SiO_2 , % 25.7 B_2O_3 ve % 6.9 Na_2O içeren borasilikat camlarına aittir. Oda sıcaklığına soğutulan ve 750 °C’de 3 saat ısıl işleme tabii tutulan cam örneği belirgin bir bağlanma göstermiştir (Şekil 3.8.a). Aynı kompozisyon direk olarak 750°C’ye soğutulularak 3 saat bekletildiğinde daha az bağlantı (Fig 3.8.b) gerçekleşmiştir (Kingery ve ark. 1975).



Şekil 3.8. (a) Kompozisyonu % 67.4 SiO_2 , % 25.7 B_2O_3 ve %6.9 Na_2O olan camın oda sıcaklığına soğutulularak ve daha sonra 750 °C’de 3 saat ısıl işleme tabii tutulması ile oluşan mikronaltı yapı. (b) Aynı kompozisyonu eriyik halde direk olarak 750 °C’ye soğutulması ve 3 saat ısıl işleme tabii tutulması ile elde edilen yapı (Kingery ve ark. 1975).

3.4. Cam Seramik Oluşum Prosesleri

Cam seramik proses aşamaları Şekil 3.9'da sıcaklık zaman döngüsüne bağlı olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.9. Cam-seramiklerin kontrollü kristalizasyonu için sıcaklık-zaman eğrisi (Kingery ve ark. 1975)

Malzeme yüksek sıcaklıklarda eritilmekte ve sonra genelde oda sıcaklığına soğutulmaktadır. Bu aşamada malzeme genelde homojendir, ya da faz ayrışım bölgeleri içerebilir, çekirdeklenen fazın küçük kristallerini içerebilir. Daha sonra örnek, termal şoklara neden olmayacak bir hızla temel fazın çekirdekleyeceği bekleme yapılacak sıcaklığa ısıtılır. Çekirdekleşmenin gerçekleştiği sıcaklık bir iki saat viskozitenin 10^{11} , 10^{12} P olduğu sıcaklıktır (Kingery ve ark. 1975).

Çekirdekleşme gerçekleştikten sonra temel kristal fazın büyümesi için malzeme ısıtmaya devam edilmektedir. Büyüme için maksimum sıcaklık örneğin deformasyonuna, kristal fazda istenmeyen dönüşümlere, bazı fazların tekrar çözünümüne neden olmayacak ve kristal büyüme kinetiğini maksimuma ulaştıracak şekilde seçilmektedir. Malzemenin bekletileceği sıcaklık ve bekleme süresi çalışılan sisteme ve kompozisyona bağlı olduğu kadar nihai üründe istenilen fazlara ve özelliklere de bağlıdır. İlk oluşan çekirdekler genelde 30-70Å aralığındadırlar (Kingery ve ark. 1975).

Cam-seramik oluşumunu sağlayan bu prosesler ayrıntılı olarak incelenmiştir.

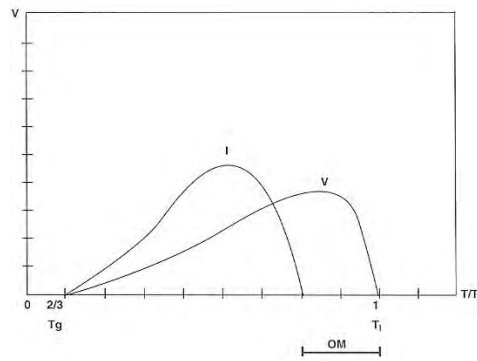
3.4.1. Çekirdeklenme

Cam seramiğin oluşumunda camın kontrollü bir şekilde kristalleştirilmesi ön koşuldur. Kontrollü kristalizasyon gerçekleştirilmezse eşsiz özelliklere sahip cam-seramik elde edilemez. Temel camda kristal gelişimi mikronaltı nüvelerin oluşumu ve bunların büyüyerek mikroskobik kristalleri oluşturması şeklinde iki aşamadan oluştuğundan nüve oluşumu kristalizasyon için gerekli koşuldur. Bu iki aşama çekirdeklenme ve kristal büyümesi olarak isimlendirilir (Müller ve ark. 2000).

Çekirdeklenme ve büyüme prosesi ile yeni bir faz oluştuğunda çok küçük bir bölgeden başlayıp daha sonra boyutlar artar. Başlangıçta yüksek yüzey enerjisi/hacim oranına sahiptir ki bu da onu yüksek yüzey enerjisinden dolayı kararsız yapma eğilimindedir (Kingery ve ark. 1975).

Camların çekirdeklenmelerinin ve kristalizasyonunun sıcaklılığa bağlılığı Tammann tarafından 1933 de açıklanmıştır. Stookey (1959) bu fonksiyonu cam-seramik oluşumu için kullanmış ve çekirdeklenme ve kristal büyümesi teorisini geliştirmiştir (Höland ve Beall 2002).

Şekil 3.10'da çekirdeklenme hızı (I) ve kristal büyüme hızı (V) indirgenmiş sıcaklığın (T/T_1) fonksiyonu olarak gösterilmiştir. T_1 liküdüs sıcaklığını belirtmektedir.



Şekil 3.10. İndirgenmiş sıcaklığın fonksiyonu olarak çekirdeklenme hızı ve kristal büyüme hızı (Höland ve Beall 2002)

Pekçok durumda kristal büyümesi sadece bir kristal faz yerine farklı tipte kristaller üretir ve cam seramik ürüne karakteristik özellikler kazandırır. Kristaller cam matriks içerisinde özel bir düzenleme, dağılım göstermelidir. Ayrıca belirli cam-seramikler pek çok kristal fazlarına ilave olarak cam-fazlar içerirler. Bu nedenle proses oldukça kompleks yapıdadır. Bütün farklı prosesleri açıklayan etraflı matematiksel teori henüz geliştirilememiştir. Bugünün bilgileri ile cam-seramiklerin gelişimi düşünüldüğünde çekirdeklenmenin iki genel faktörden etkilendiği varsayılmaktadır (Höland ve Beall 2002).

- Temel cam kompozisyonu ile birlikte ilave edilen çekirdekleştiricinin uygun seçilmesi.
- Sıcaklık ve zaman proses değişkenleri olmak üzere, temel camın kontrollü ısıtılması.

Özellikle tuz eriyiği ile yapılan iyileştirme sonradan yapılan sentez işlemlerine ve yüksek çözünürlü analitik metodlarla (örneğin elektron mikroskobu, X-ışınları difraksiyonu (XRD), termal ve kimyasal metodlar) faz gelişim prosesinin analizine bağlıdır. Volmer'in klasik tanımlamasına göre (1939), çekirdek yeni faza ait elemandır ama doymuş olan ilk faz içerisinde dengede değildir ve kararsızdır (Höland ve Beall 2002).

Bu çekirdeğin oluşumunu açıklama da daha iyi bir tanımlama için termodinamik ve kinetik dikkate alınmalıdır. Bununla ilgili pek çok temel bilgi özetlenebilir: Cam-kristal geçişi için termodinamik itici güç eriyik ve kristal arasındaki kimyasal potansiyel ya da serbest enerjidir. Çekirdeklenmenin reaksiyon hızı özellikle çekirdeklenmenin kinetiğine göre araştırılmalıdır. Malzemenin geliştirilmesinde bu araştırmalardan çıkarılan sonuçlar yararlıdır. Cam-kristal dönüşümünde homojen ve heterojen çekirdeklenme arasında ayrım yapılmalıdır (Weinberg 1987; Höland ve Beall 2002).

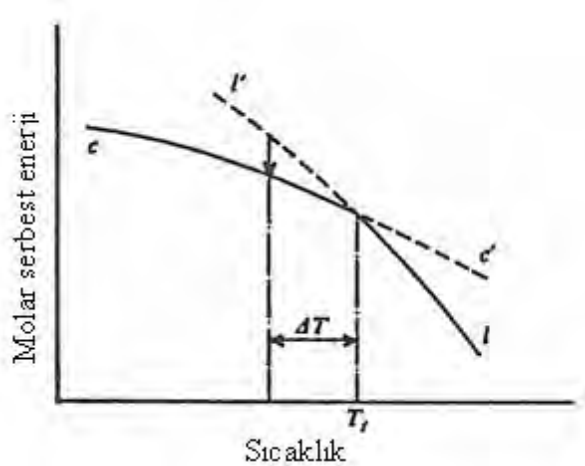
Homojen çekirdeklenme prosesi, yoğunluk ve kinetik enerjinin yerel değişimlerinden dalgalanmalarından kaynaklanan herhangi yabancı sınırların olmadığı durumlarda yeni faz oluşmasıdır. Homojen bir fazdan çekirdeklenmedir (Höland ve Beall 2002).

Heterojen çekirdeklenme de yüzeyler, tane sınırları, ikincil faz partikülleri ve yapıdaki diğer süreksizlikler destekleyici bölgeler olarak davranırlar ve çekirdekleşmeyi kolaylaştırırlar (Kingery ve ark. 1975). Tane sınırlarını dahil etmemek mümkün olmadığından heterojen çekirdeklenme cam-seramik gelişiminde tipik mekanizmadır ve genelde pek çok cam-seramiğin gelişiminde efektiftir (Höland ve Beall 2002).

Homojen çekirdeklenme

Liküdüs sıcaklığının altındaki bir eriyikte, optik olarak gözlenebilen kristallerin oluşturulabilmesi için, bir çekirdeğin varlığına ihtiyaç olur. Bu çekirdek kendisinden hareketle daha büyük boyutlu kristallerin oluşabilmesi için bir merkez rolü üstlenir. Söz konusu çekirdekler genelde mikron altı boyutlarda, bazense sıvı damlacıkları halinde bulunan kristalin tabakalardır (Karasu 1994).

Eğer eriyiğin ısısı liküdüs sıcaklığının altında ise, homojen bir çekirdekleşme kendiliğinden oluşabilir. Eriyik soğutulduğunda, çökeltme kapasitesine sahip bazı maddeler küçük oranlarda başlangıç cam yığına eklenebilir ve böylece yüksek yoğunluklu çekirdeklenmeler meydana gelebilir. Bir sıvı, donma noktasından soğutulduğu zaman, belli sayı ve oranda kristallerin büyümesi sonucu kristalleşme meydana gelir (Karasu 1994).



Şekil 3.11. Sıcaklıkla birlikte molar serbest enerjideki değişim. c: kristalin serbest enerjisi, l: sıvının serbest enerjisi, T_f : ergime sıcaklığı, l': supersoğutulmuş bir sıvı, c': super ısıtılmış bir kristalin eğrisini simgelemektedir.

Şekil 3.11 sıvı ve kristalin fazların moleküler serbest enerjisini (G) gösterir. Eğriler, fazlar arasında dengeyi gösteren füzyon sıcaklığında (T_f) kesişir. Bu noktada, iki faz arasındaki serbest enerji farkı sıfırdır. Kararlı sıvı ve kristalin fazı gösteren eğri bölümleri katı çizgileri ile gösterilmektedir. Yarı kararlı fazlar, süper soğutulmuş sıvı ve süper ısıtılmış kristal ise kesikli çizgilerle belirtilmektedir.

$T < T_f$ sıcaklığı ya da, $\Delta T = T_f - T$ süper soğutma derecesi için, süper soğutulmuş sıvı-kristale göre yarı kararlı bir dengededir. Homojen çekirdekleşmedeki yeni faz tanesi kararlılığı iki faz arasındaki serbest enerji farkı ve arayüzey enerjisine bağlıdır (Karasu 1994).

Başka bir ifade ile nüvenin oluşumu iki faz arasında arayüzey oluşumuna ihtiyaç duyduğundan çok küçük partiküllerin oluşumu genelde sistemin serbest enerjisinin artmasına ihtiyaç duyar. Partiküller yeterli büyüklüğe ulaştıklarında, hacim enerjisi azalmasına göre arayüzey enerjisi daha azdır, bu yüzden yeni faz oluşumu için toplam serbest enerji değişimi negatif olur. Küçük yeni faz bölgelerinin oluşumunu artıran bölgesel serbest enerji artışları homojen sistemdeki dalgalanmalardan kaynaklanır (Kingery ve ark. 1975).

Nüvenin oluşum kinetiği, hem küçük bölgelerin oluşumundaki serbest enerjiyi ki buda yüzey enerjisini içerir hem de arayüzey sınırlarındaki atom taşınım hızını içerir. T_0 geçiş sıcaklığının üzerinde α fazının, bu sıcaklığın altında β fazının kararlı olduğu bir sistem düşünelim. Katılaşma, çökelme ya da başka bir faz geçişi olabilir. Homojen α fazının içerisinde küçük bölge de β fazı oluşmasını isteyelim. Serbest enerjideki toplam değişimin iki önemli parçadan oluştuğu düşünülebilir. Birincisi arayüzey oluşumundan diğeri ise α - β faz değişimine bağlı hacim serbest enerjisindeki değişimdir (Kingery ve ark. 1975).

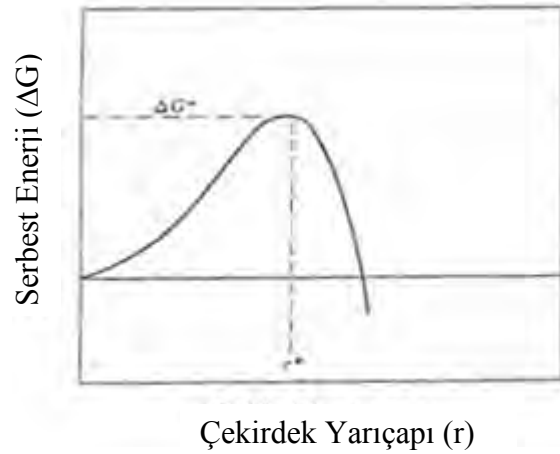
Basitlik için yeni β bölgelerinin küresel olduğu ve r yarıçapında olduğu varsayıldığında (8.1)'deki denklem yazılabilmektedir.

$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + \Delta G_E \quad (3.2)$$

Çekirdeğin yeni yüzeyinin oluşması için gerekli enerjiye karşılık gelen arayüzey entalpisi γ ile gösterilmiştir.

ΔG_E yapısal değişim sırasındaki elastik distorsiyon enerjisini gösteren fraksiyondur. ΔG_v nüvenin oluşumu ile üretilen hacim başına serbest entalpi değişimidir. Matematiksel açıdan bakıldığında ΔG_E 'nin katılımı eriyik-kristal ve buhar-kristal dönüşümlerinde ihmal edilebilir (Höland ve Beall, 2002).

Çok küçük partiküller için eşitlik (3.2)'deki ilk ifade baskındır, embriyonun boyutu arttıkça (embriyo= kararlı çekirdekten daha küçük partikül), onu oluşturmak için gerekli serbest enerji de artar. Daha da büyüdüğünde, ikinci ifade baskın hale gelmeye meyillidir, bu nedenle embriyo kritik çapa ulaştığında Şekil 3.12'de ikinci ifade baskın hale gelir ve devam eden büyüme serbest enerjiyi hızlı bir şekilde düşürür ve sistemi dengeler.



Şekil 3.12. Boyutuna bağlı olarak çekirdeğin serbest enerjisi. Çekirdeğin kararlı hale gelmesi için kritik boyutu aşması gerekmektedir (Kingery ve ark. 1975)

Ancak, kritik çekirdekten düşük boyutta, denge konsantrasyonunda embriyo bulunabilir. Embriyoların sayısına bağlı olarak (embriyoların birleşmemiş moleküllerle karışımından entropiden bir kazanç vardır) sistemin serbest enerjisini azaltarak r yarıçaplı embriyoların dengedeki konsantrasyonları şu şekilde ifade edilebilir (Kingery ve ark. 1975).

$$\frac{n_r}{n_0} = \exp \left(-\frac{\Delta G_r}{kT} \right) \quad (3.3)$$

Kritik boyuttaki çekirdekçiklerin konsantrasyonu ise (3.4)'teki gibi ifade edilebilmektedir.

$$\frac{n^*}{n_0} = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (3.4)$$

n_r : r yarıçapındaki embriyoların sayısı

n^* : kritik çekirdekçik

n_0 : birim hacimdeki tekli moleküller

ΔG_r : r yarıçapındaki embriyonun oluşumu için serbest enerji

ΔG^* : kritik boyuttaki embriyonun oluşumu için serbest enerji

Maksimum serbest enerjiye sahip olan kümelerin boyutu ve bunların devam eden büyümeleri serbest enerjide sürekli azalışa neden olur (Kingery ve ark. 1975).

Kritik yarıçap, r^* , ΔG 'nin türetilmesi ile bulunabilir. ΔG 'nin türevi r cinsinden yazılıp, sıfıra eşitlendiğinde r^* çözülür (Karasu, 1994).

$$\partial(\Delta G_r)/\partial r = 0 \quad (3.5)$$

$$d(\Delta G)/dr = (-12/3)\pi(r^*)^2 \cdot \Delta G + 8\pi r\gamma = 0 \quad (3.6)$$

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (3.7)$$

- r^* 'den daha küçük boyuttaki yeni β faz bölgeleri kritik altı ya da embriyo olarak ifade edilir ve büyüme yetisine sahip değildir, sonunda parçalanırlar.
- r^* yarıçapındakiler kritik çekirdek olarak adlandırılır.
- r^* yarıçapından büyükler super kritik çekirdek olarak isimlendirilir.

Çekirdekler genelde büyür, ancak kritik çaptakiler belirsiz bir şekilde büyüyebilir ya da küçülerek (çekerek) yok olurlar. Her iki proseste kritik çekirdeğin serbest enerjisini azaltır (Kingery ve ark. 1975).

Kritik çaptaki çekirdek içerisindeki molekül sayısı genelde 100 molekül civarındadır. Bu büyüklükteki bir çekirdek tekil dalgalanmalardan oluşabilmek için çok büyüktür, çekirdeklenme prosesinin embriyoya birer birer molekül ilavesi ile gerçekleştiği farz edilmiştir. Kritik boyuttaki çekirdek konsantrasyonu dengenin karakteristiği olarak kabul edilirse ve tüm çekirdeklerin henüz superkritik büyüklükten geniş boyutlara ulaştığı düşünülürse birim hacim için dengedeki çekirdeklenme oranı $(I_v)_{eq}$ şu şekilde ifade edilir.

$$(I_v)_{eq} = v n_s n^* \quad (3.8)$$

v : tekil moleküllerin çekirdekçikle çarpışma frekansı, n_s : kritik boyuttaki çekirdeğin çevresindeki molekül sayısı

Böylece birim hacim için çekirdeklenme oranı; birim hacimdeki kritik çaptaki kümelerin sayısının, kritik çaptaki çekirdekle temas halindeki moleküllerin sayısı ile ve tekil moleküllerin kritik çaptaki çekirdeğe yapışabilme frekansı ile çarpılması sonucu elde edilir (Kingery ve ark. 1975).

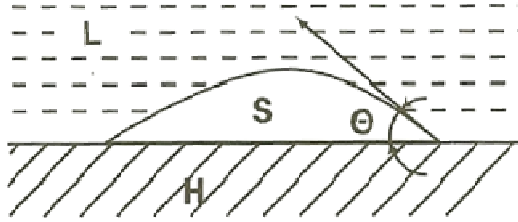
Heterojen çekirdeklenme

Pek çok faz dönüşümünde çekirdeklenme heterojen olarak taşıyıcı duvarlarında, safsızlık partiküllerinde ya da yapı hatalarında meydana gelir. Bu tür çekirdekleştirici altlıkların genel davranışı yüzey enerjisi ile tanımlanan çekirdeklenme bariyerini azaltmaktır (Kingery ve ark. 1975).

Bu tip durumlar, yeni bir fazın oluşumu için gereken itici gücün ana fazın kristal faza dönüşümü için gerekenden daha yüksek olduğu zamanlarda oluşur. Şekil 3.13'te heterojen çekirdeklenmeyi temel alan model gösterilmektedir. Heterojen çekirdeklenmede (ΔG_H^*) kritik serbest entalpi oluşumu için teori young eşitliğindeki kontak açısı ilişkisinden türetilmiştir (Höland ve Beall, 2002).

$$\Delta G_H^* = \Delta G^* f(\theta) \quad (3.9)$$

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (3.10)$$



Şekil 3.13. Heterojen çekirdeklenme modeli. H heterojen altlığı, S çekirdeği/katıy, L ana fazı, θ temas açısını temsil etmektedir (Höland ve Beall 2002)

Şekil 3.12'ye bağlı olarak üç özel durum tartışılabilir. İlk olarak eğer heterojen altlık (H) ıslatılmadıysa, kontak açısı 180° 'ye eşit olur ve $f(\theta)$ 1'e eşit olur. Bu olay homojen çekirdeklenme prosesine dönüşür. İkinci olarak, eğer H'nin yüzeyi tamamıyla ıslanırsa ve kontak açısı (θ) 0° 'ye yakınsa, $f(\theta) \geq 0$ ve ΔG_H^* çok küçüktür. Bu yüzden $\theta < 180^\circ$ iken homojen çekirdeklenme yerine heterojen çekirdeklenme gerçekleşir. Ayrıca, kritik yarıçapı r^* olan nüve tercihli olarak oluşturulur (Höland ve Beall 2002).

Üç fazın farklı arayüzey enerjileri arasındaki ilişki, /oluşan kristal (S), heterojen altlık (H) ve eriyik (L) / çekirdekleştiricinin etkisini belirlemek için pek çok kriter sağlar. Heterojen altlığın ve eriyiğin arayüz enerjisi, γ_{HL} (3.11)'deki gibi belirtilir.

$$\gamma_{HL} = \gamma_{SH} + \gamma_{SL} \cos \theta \quad (3.11)$$

Etkin heterojen çekirdeklenme için istenilen kriterlerin üç örneği aşağıda belirtilmiştir.

- 1) Küçük γ_{SH} heterojen katalizör ve yeni oluşan kristal arasında düşük arayüzey enerjisini belirtir.
- 2) Yüksek γ_{HL} , SH ile karşılaştırıldığında termal genleşme katsayısında büyük uygunsuzluk olduğunu belirtir.
- 3) Heterojen kristalin ve yeni oluşan kristalin latis parametrelerinin benzerliği çekirdek üzerinde büyüyen katı hal reaksiyonların belirlenmesini engeller.

Farklı kristallerin latis geometrileri benzerse epitaksi (bir kristal tabakası üzerinde başka bir kristalin büyümesi) olayı meydana gelir. İlk yaklaşımda, açıktır ki eğer latis parametreleri arasındaki fark %15'den az ise epitaxy oluşur. Latis parametrelerinin oryantasyonunu dikkate alan yukarıda belirtilen kurala ilave olarak epitaksin oluşumundan aşağıdaki kurallarda sorumludur (Höland ve Beall 2002).

- Latis yapılarının benzerliği (içerden büyüyen latis düzlemine yapısal yaklaşım)
- Ev sahibi kristal ile konuk kristal arasındaki bağ durumu
- Gerçek yapı
- Yabancı nüveler tarafından kristal yüzeyinin kaplanma derecesi

Pek çok örnekte, latis uzunlukları arasındaki fark yüksek olduğunda epitaksi oluştuğu görülmüştür. Örneğin epitaks, arayüzeylerin ötesinde dislokasyonları başlatabilir. Bu yüzden ev sahibi ve misafir kristal arasındaki fark %15'den büyüktür (Höland ve Beall 2002).

Cam oluşturan sıvılarla ilgili deneyimlere göre kristal çekirdeklenmesi neredeyse değişmeksizin dış yüzeylerde oluşur. Dış yüzeylerde oluşan çekirdeklenme yoğunlaşmış faz safsızlıkları ile bağdaştırılabilir ve içeride hava kabarcığının yüzeylerinde meydana gelen kristallenmenin nedeni de bazen bu olabilir. Çekirdekleştirici ilavesi yapılmayan oksit camlarında iç kristallenme nadiren elde edilir ve bu tür kristallenmenin çalışıldığı araştırmalar nispeten düşük sıcaklıklarda ısıtma işlemi ile oluştuğunu göstermiştir (Kingery ve ark. 1975).

Pek çok cam oluşturan malzeme camsı durumuna soğutulduğunda ve tekrar cam geçiş sıcaklığı ile erime sıcaklığı arasındaki bir T sıcaklığına

ısıtıldığında kristalleşme gerçekleşir. Tersine aynı malzemenin örneği erime noktasının üzerine direk T sıcaklığına soğutulduğunda geniş bir periyotta görülebilir kristalizasyondan uzaktır. Bu farkın nedeni soğutma boyunca ve tekrar ısıtma şeklindeki ilk ısıtma işlemi ile oluşan embriyo ile bağdaştırılabilir. Hiçbir durumda bu tarz çekirdeklenmenin homojen ya da heterojen olacağı belirlenemez (Kingery ve ark. 1975).

Heterojen çekirdeklenme ve mikrokarişmazlık

Çekirdeklenme ve mikrokarişmazlık arasındaki temel noktalar aşağıda özetlenmiştir. Temel camda faz ayrışımından yararlanarak, hacim kristalizasyonu ilk aşamalarda ya da matriks fazın kompozisyondaki değişimden dolayı gecikmeli olarak başarılıdır.

- Faz ayrışımı homojen kristalizasyonu simgeleyen oldukça hareketli faz oluşumunu sağlarken matriks bu prosese paralel olarak ya da bu proseden sonra heterojen olarak kristallenebilir.
- Faz ayrışımı, tercih edilen kristalizasyonu simgeleyen, arayüzey bölgelerinin oluşumuna öncülük edebilir.

Çekirdeklenme prosesi temel alındığında faz ayrışımı ile, çekirdeklenmenin neden kontrol edilebildiğini ve faz ayrışımı ile oluşan birincil kristallerin daha sonraki çekirdeklenme prosesinin kontrolüne neden izin verdiği ortaya çıkmıştır (Höland ve Beall 2002).

Çekirdek için çekirdeklenme bölgelerine (damlacık cam faz) moleküler blokların malzeme taşınımı ile iletilmesi faz ayrışımı ile sağlanır. Bu yüzden faz ayrışımının kontrol edilebilir bir proses olması çekirdeklenme için önemlidir. Damla halindeki cam fazda elde edilen çekirdeklenme artık özel kristal fazın, homojen çekirdeklenmesi halini almıştır. Bu kristal faz, çevresindeki cam matriste heterojen etki yaratır. TiO_2 ya da TiO_2 ve ZrO_2 'nin birlikte karışık hali SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O camı içerisinde aktif merkezleri başlatır. Daha sonra çekirdeklenme hızını artırır ve kendileri arasındaki ve yeni faz arasındaki arayüz enerjisini (γ) azaltır ve çekirdeklenme hızı artar (Höland ve Beall 2002).

3.4.2. Kristal büyümesi

Çekirdek kritik çapa r^* ulaştığında, sıcaklık durumuna ve doygunluk derecesine bağlı olarak belirlenen bir hızla kristal büyümesi başlar. Şekil 3.10'da görüldüğü gibi, I (çekirdeklenme hızı) ve V (kristal büyüme hızı) eğrileri çakıştığında, r^* yarıçapındaki kristal büyür. Yarıkararlı supersoğuma aralığında ise çekirdeklenme yoktur. Sonuç olarak, sadece I aralığında düşük sıcaklıklarda oluşan nüveler kristal oluşumu için büyümektedir. Ancak yüksek sıcaklıktan T_1 cam soğutulursa tamamen farklı bir durum oluşur. Kristal büyüme hızı hala yüksek olsa da nüve ve sonuç olarak kristal gelişemez. Bu yüzden çekirdeklenme ve kristalizasyon arasındaki direkt ilişkinin altı her zaman çizilmelidir (Höland ve Beall 2002).

Camın kristalizasyon hızı, çekirdek ile etrafındaki cam matris ara yüzeyine olan malzeme taşınım miktarı ile belirlenmektedir. Başka bir ifade ile büyümenin hızı, malzemenin yüzeye ulaşma hızına ve kristal yapı içerisine yerleşme hızına bağlı olarak belirlenir. (Kingery ve ark. 1975; Höland ve Beall, 2002). Sonuçta kristal büyümesinin kinetik ve morfolojik prosesi açısından ara yüzey çok önemlidir. Teorik kristalizasyon modelinde ara yüzeydeki entropi değişimi temel termodinamik özellik olarak düşünülmüştür. Bu yüzden kristalizasyon boyunca ara yüzeydeki düzen derecesine göre bilgi edinilmektedir. Yapılan çalışmalar ara yüzeydeki düzenin derecesine göre farklı kristal büyüme hızlarının ortaya çıktığını göstermiştir (Höland ve Beall 2002).

Kristal büyüme hızlarını tanımlamak için üç temel model geliştirilmiştir. Bunlar; normal büyüme, vida dislokasyonu büyümesi ve yüzey kristalizasyonudur (Höland ve Beall 2002). Kristal büyüme proseslerinin hepsi de ara yüzeye farklı bir bakışla, büyüme için uygun olan bölgeleri dikkate almıştır (Kingery ve ark. 1975).

Cam-seramik üretiminde hacim kristalizasyonu mekanizmasının uygulaması ile normal büyümenin özellikle önemli olduğu kanıtlanmıştır. Yüzey kristalizasyonu isminden de anlaşılan bir mekanizmayla oluşmaktadır. Monolitik cam-seramikler ince buhar çöktürme kaplamalarında kristalizasyon boyunca vida dislokasyonu mekanizması ile geliştirilmişlerdir (Höland ve Beall 2002).

3.5. Sinterleme Davranışının Belirlenmesi

Seramik karo üzerine uygulanan yarı mamullerin, sinterleme sonrasında yüksek estetik ve teknik kalite kazandırması beklenir. Teknik olarak beklenen özellikler şunlardır; aşınmaya ve çizilmeye karşı yüksek direnç, yüksek mekanik mukavemet, kimyasal kararlılık (Hong ve ark. 2003). Estetik olarak beklenen özellikler; opak ya da yanardöner bir etki ile doğal taş görünümünü sağlayan heterojen oluşum ve yüzeyden bakıldığında üç boyutta bir görüntü (Rincón ve ark. 1998).

Nihai üründe beklenen özelliklere ulaşabilmek için;

- (i) Sinterleme sonrasında yapıda homojen olarak dağılmış belirli miktar artık camsı faz ve devitrifikasyonla gerçekleşen belirli oranda kristal faz bulunmalı,
- (ii) Pordan arınmış bir mikroyapı olmalı ve
- (iii) Karoya uygulanan granüller kendi kimliğini kaybetmemiş olmalıdır.

Yarı mamuller sinterleme ve devitrifikasyon sonucu kristal faz ve artık camsı fazdan meydana gelen cam-seramik kompoziti oluşturduğunda, granül frit (oluşan kristallerin karakteristik şekillerinden) ve temel sıran arasındaki “parlakmat” zıtlığından doğan doğal bir görünüm elde edilir, ürünün sertliği ve mekanik mukavemeti artar, gözenek içermediğinden kimyasal dayanımı yükselir (Sanmiguel ve ark. 2000).

İstenilen özelliklerin eldesi için uygun cam-seramik mikroyapıya ulaşmanın tek yolu yarı mamullerin sinterleme kinetiklerinin iyi bilinmesidir.

Pek çok değişik camsı sistemde sinterleme için itici güç yüzey enerjisidir. Yüzey alanının azalmasıyla açığa çıkan enerji viskoz akış için kullanılır ve yoğunlaşmayı sağlayan kütle akışı gerçekleşir (Clark ve Reed 1986; Scherer 1987). Camların sinterlenme kinetiğini belirlemek için farklı modeller (Çizelge 4.1) geliştirilmiştir:

Çizelge 3.1. Cam sistemleri için geliştirilen sinterleme modelleri (Prado ve Zanatto 2002)

Model	Yoğunluk Değişimi	Geçerli Olduğu Yoğunluk Aralığı
Frenkel Modeli	$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\rho_g} \left(1 - \frac{3\gamma t}{8\eta(T)r} \right)^{-3}$	<0,8
Manckenzie-Shuttleworth Modeli (M-S)	$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma}{2a_0\eta(T)} (1 - \rho)$	3>0,9
Scherer Modeli		0,15-0,94

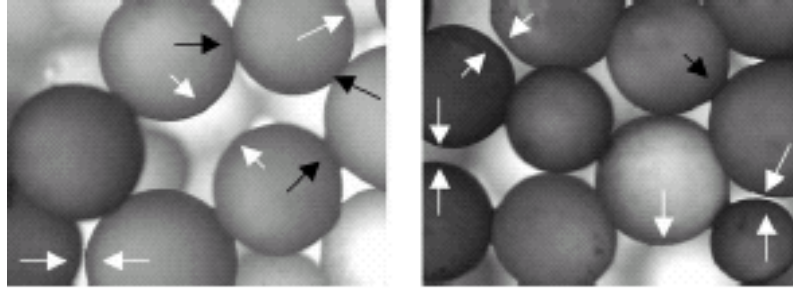
Yaş yoğunluktan tam yoğunluğa kadar, her çeşit partikül düzenlenmesi için sinterleme sürecini tanımlayan tek bir model yoktur. Silindirik düzenlemeye dayanan Scherer modeli bile % 94 yoğunluğa kadar açıklayabilmektedir. Bu nedenle Cluster modeli kullanılabilir (Prado ve Zanatto 2002).

Cluster modeli

Bu model Frenkel ve M-S modelini V_r hacim fraksiyonunu da dikkate alarak birleştirmiştir. Belirli tane boyut dağılımına sahip bir numunenin sinterlenmesi Frenkel ve M-S'e göre eşzamanlıdır. Cluster modeli; küçük partiküllerin, büyük partiküllerin oluşturduğu boş alanlarda kümeleştiği ve daha hızlı sinterlendiğini temel almaktadır. r yarıçapındaki partiküllerin V_r hacim fraksiyonu oluşturduğu farklı boyutta dağıtılmış kompakt için verilen sıcaklıkta yoğunlaşma kinetiği r yarıçapındaki her partikül için, t zamanına bağlı olarak göreceli yoğunluğu $\rho(r,t)$ özetlemektedir (Prado ve Zanatto 2002).

$$\rho(t) = \frac{\sum_r [\rho_F(r,t) \xi_r \theta_F(t_{0,8} - t) + \rho_{M-S}(r,t) \theta_{M-S}(t - t_{0,8})] V_r}{\sum_r [V_r \xi_r \theta_F(t_{0,8} - t) + \theta_{M-S}(t - t_{0,8})]} \quad (4.1)$$

0.6-0.8 yoğunluk değeri arasında Frenkel modelini temel almaktadır. Göreceli yoğunluk 0.6'dan 0.8'e ulaşana kadar partiküller boyun oluşturur, merkezleri birbirine yaklaşır ve ilk tane sınırları kaybolur. Bu bölgede doğrusal çekme %10 civarındadır. Ancak iki tane arasında boşluk olduğu durumlarda ya da paketlenmiş yapıda düzensizlik varken Şekil 4.1'de olduğu gibi boyun oluşumu gerçekleşmeyebilir.



Şekil 3.14. Boyun oluşturması için kısa bir süre sinterlenen cam kürelere ait görüntü (Prado ve Zanatto 2002)

Yüksek yoğunluk aralığında ise 0.9'dan itibaren geçerli olan M-S modelini, Cluster modeli 0.8 değerine genişleterek kullanmaktadır. Göreceli yoğunluk 0.8 iken birbirine bağlı gözeneklerden izole gözeneklere geçişte nitel bir kayma vardır. Yani 0.8 yoğunluk değerinden sonra sistemde birbirine bağlı gözenek kalmaz ve tam yoğunluğa kadar M-S modeli geçerli olur. Böylece 0.6 yaş yoğunluğa sahip poroz camsı malzemenin sinterlenmesi tam yoğunluğa ulaşana kadar açıklanabilmektedir (Prado ve Zanatto, 2002).

Sinterlenen cam tozun kompozisyonuna, sıcaklığa ve ısıtma hızına bağlı olarak sistemde devitrifikasyon meydana gelebilir. Sinterleme ve kristalizasyonun aynı anda meydana geldiği pekçok analizde içten kristallenme ya da yüzey kristallenmesi gerçekleşir. İçten kristallenme ihmal edilir çünkü pratikte hacim kristalizasyonunun etkisi yüzey kristalizasyonundan daha azdır (kristaller hacim içinde çekirdekler ve partikülün yüzeyine yükselir). Partikülün yüzeyinde başlayan kristallenme viskoz akışı engelleyerek sinterlemeye engel olmaktadır. Bu nedenle sinterleme kinetiği üzerine yüzey kristallenmesinin etkisi bilinmelidir.

Sıcaklığa bağlı, yüzey kristalizasyon fraksiyonu ısıtma hızının fonksiyonu olarak yazılır.

$$\alpha_s(T) = 1 - e^{-\pi \frac{N_s}{2} \left(\int_{T_g}^T U(T^2) dT' \right)^2} \quad (4.2)$$

Bu çıkarım, Fenkel ve M-S eşitliklerine uygulanarak Cluster modelinde birleştirildiğinde sinterleme ve kristalizasyonun birlikte gerçekleştiği sistem için yoğunlaşma kinetiği elde edilir (Prado ve Zanatto 2002).

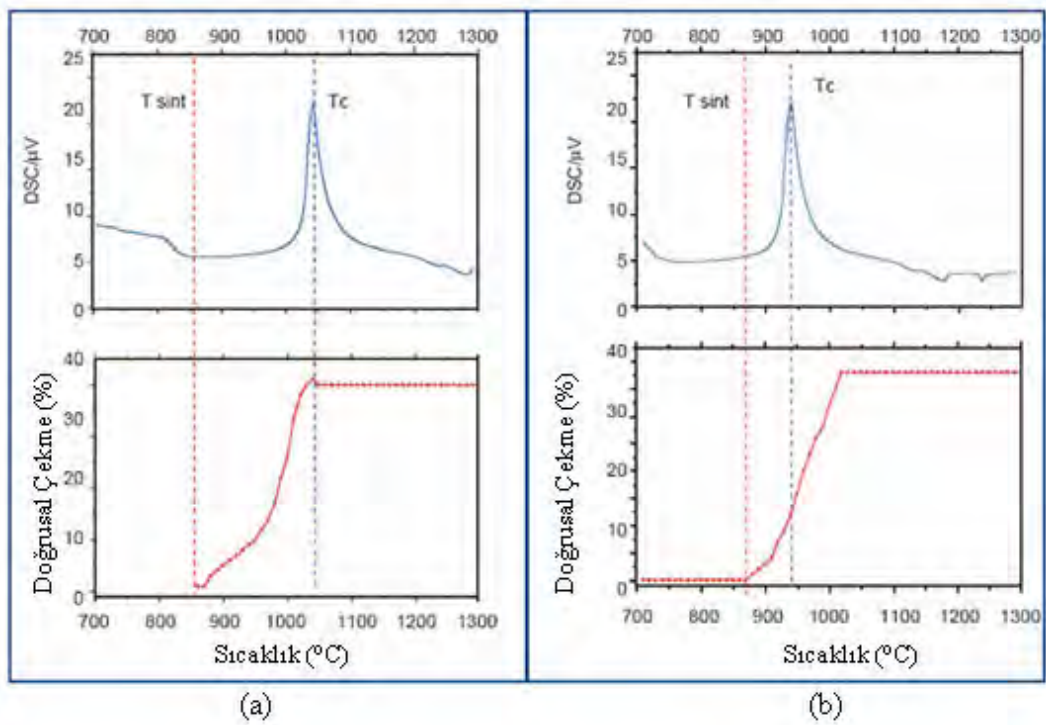
Cam sinterleme modelleri temel alınarak yarı mamullerin sinterleme davranışları yorumlanabilir. Sırlı porselen karo üretiminde, bünyeye uygulanmış temel sırn üzerine bir tabaka olarak uygulanan katı frit partikülleri pişirme sırasında derece derece yumuşar ve sıvı faz eşliğinde sinterleme prosesinin gelişimini sağlayarak, bünye üzerinde aşınması güç estetik bir tabaka oluşturur.

Cam toz ısıtıldığında, viskozite düşer ve her bireysel tanenin şekli küresel hale gelir. Partiküller arasında ıslatıcı sıvı oluşur. Eğer sıcaklık belirli bir viskozite değerini sürdürecekt kadar yüksekse, taneler boyunlardan birbirlerine bağlanmaya başlarlar. Birbirine bağlı gözenekler izole hale gelmeye başlar. Merkezlerin birbirine yaklaşması ve yüzey alanının azalması ile açığa çıkan enerji viskoz akış için kullanılır ve kütle akışı gerçekleşir. Kütle akışı ile beraber izole gözeneklerde doldurularak sistemden uzaklaştırılır. Yoğunlaşmanın en yoğun olduğu bölgedir. Ancak fritler pişirme süresi boyunca kristallenme eğiliminde olduklarından, oluşan kristaller devitrifikasyonun olduğu sıcaklığa göre eriyiğin viskozitesini artırıp gözeneklerin giderilmesine engel olabilir (Rahaman 1987; Panda 1989; Jagota ve Dawson 1990; Siligardi ve ark. 2000; Garabedian ve Helble 2001; Amoros ve ark. 2002; Anonim 2008).

Pişirme işlemi boyunca kristallerin oluşumunu sağlayan devitrifikasyon sinterleme işleminin ilerleyişi üzerinde çok etkindir (Xu ve ark. 1991; Weinberg 1991; Kelton 1992). Bu nedenle sinterleme davranışı incelenecek olan numunenin DTA ile elde edilen ekzotermik ve endotermik pikleri ile ısı mikroskobu analizi ile elde edilen doğrusal çekme eğrileri aynı sıcaklık eksenini üzerinde gösterilir. Doğrusal çekme grafiğinde sinterlemenin bittiği nokta ile DTA grafiğinde kristal

oluşumunun başlangıç sıcaklığı karşılaştırılır. Böylece her bir frit için endüstride kullanılan standart pişirme rejimi ile görünür gözenek içerip içermeyeceği tahmin edilebilmektedir (Siligardi ve ark. 2000).

DTA (ya da DSC) ve ısı mikroskobu sonuçlarına göre (Şekil 4.2) istenilen ve istenilmeyen iki farklı sinterleme davranışı gözlenmektedir. Şekil 4.2a'da belirtilen davranışı gösteren seramik fritler düşük sıcaklıklarda yüksek yoğunlaşma derecesine sahiptirler ve neredeyse tamamı camsı fazdır. Kristallenme ise cam tanelerinin yüzeyinden başlar ve sıcaklık artışıyla artar. Yüksek sıcaklıklarda numuneler tamamen kristallenmiş haldedir. SEM görüntüleri incelenerek yüzey kristallenmesinin ardından cam tanelerinin içinde de devitrifikasyonun olduğu görülmüştür. Bu tür davranış gösteren cam tozlarında sinterlemenin son noktasına gelene kadar devitrifikasyon gerçekleşmez ve oldukça yoğun, düşük gözenekli malzemeleri oluştururlar (Siligardi ve ark. 2000). Şekil 4.2b'de görülen maksimum yoğunluğa ulaşmadan kristal oluşumunun başladığı durumdur. Gözenekli ve heterojen malzemelerin oluşmasına neden olur (Siligardi ve ark. 2000).



Şekil 3.15. Cam-seramik fritlerin sinterleme davranışı. (a) istenilen davranış ve (b) istenilmeyen davranış (Siligardi ve ark. 2000)

3.6. Sinterlemeyi Etkileyen Parametreler

Malzemelerin sinterleme prosesi, işlem sırasında gerçekleşen devitrifikasyondan etkilendiğinden ve devitrifikasyon sonucu oluşacak kristallerin miktarı, tane boyutu gibi özellikleri nihai ürün özelliklerini etkileyeceğinden devitrifikasyon işlemi kontrol altında olmalıdır. Devitrifikasyon prosesini etkileyen parametreler sırasıyla incelenmiştir.

3.6.1. Temel kompozisyon

Cam-seramik üretiminde uygun oksitler seçilerek, transparanlık, mukavemet, çizilme dayanımı, termal genleşme katsayısı gibi özellikler iyileştirilebilir. Seçilen kompozisyon kristalizasyon oluşumunu, oluşan kristallerin miktarını, şeklini ve boyutunu etkiler (Arora ve ark. 2008).

İstenilen özellikleri sağlayacak olan kristal fazları endüstriyel pişirim sıcaklığında devitrifiye etmek için gerekli oksit oranları faz diyagramlarına bakılarak belirlenebilir (Watts 1961).

3.6.2. Çekirdekleştirici ilavesi

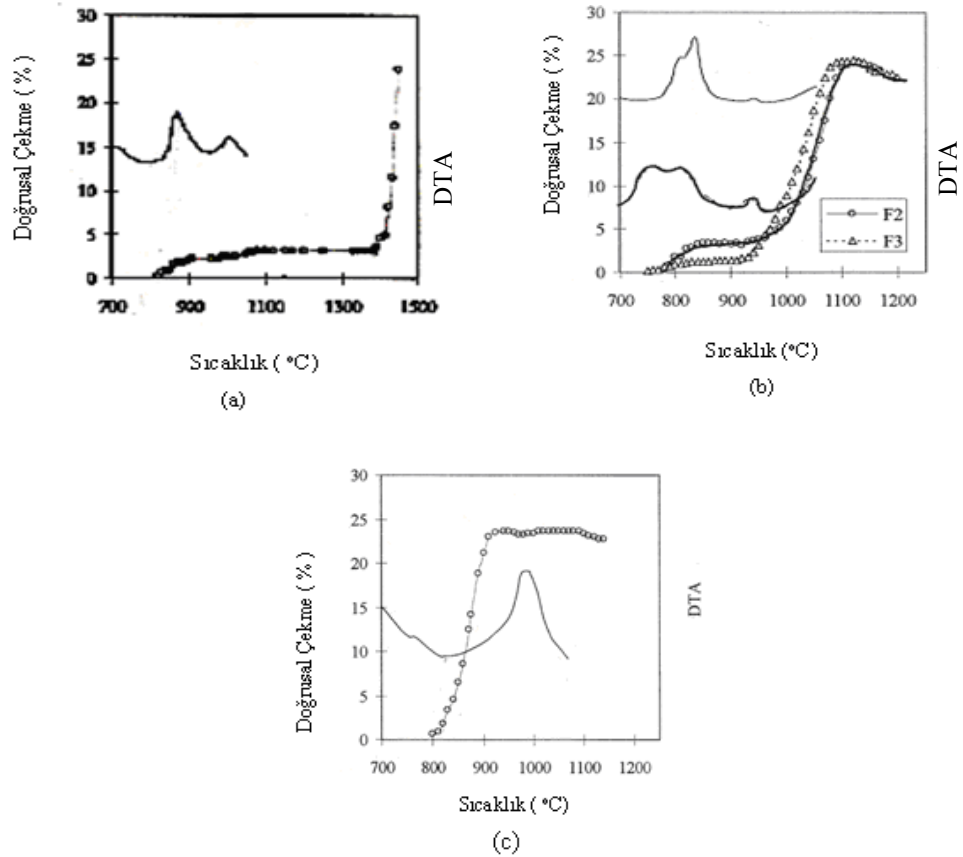
Seramik bünye üzerine uygulanan sır tabakasının oldukça ince olmasından ve endüstriyel pişirim rejimlerinin çok kısa olmasından dolayı yüzey kristalizasyonu gerçekleşmekte ve istenilen oranda kristalizasyonun gerçekleşmesi zorlaşmaktadır. Bu nedenle pek çok sır sisteminde yapıya çekirdekleştirici ilavesi denenmiştir. Örneğin sfen devitrifikasyonu elde etmek için sisteme TiO_2 ilavesi (Bou ve ark. 2007), diopsit kristalizasyonu için Fe_2O_3 ilavesi (Romero ve ark. 2002, 2003; Alizadeh ve ark. 2004; Karamanov ve ark. 2004), kurşunlu sırlarda opaklık için SnO_2 ilavesi (Molero ve ark. 1999), LAS sistemi için TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 , BaO , Sb_2O_3 ve ZnO çekirdekleştirici olarak çalışılmıştır.

Ancak çekirdekleştirici olarak yapılacak ilaveler çok dikkatli seçilmelidir. Bazı kompozisyonlara ilave edilen çekirdekleştiriciler kristalizasyonu destekleyerek oluşacak kristal miktarını artırsa da bazı kompozisyonlarda kristalleşmenin başladığı sıcaklığı daha düşük sıcaklıklara indirmekte ya da eriyiğin viskozitesini artırmaktadır, buda porozitenin uzaklaştırılmasını önleyebilmektedir.

TiO₂ çekirdekletiricisinin SiO₂-Al₂O₃-ZnO sistemine ilavesinin etkisini görmek için Çizelge 4.2’de verilen kompozisyonlar kullanılarak yapılan çalışmanın sonuçları Şekil 4.3’te verilmiştir.

Çizelge 3.2. SiO₂-Al₂O₃-ZnO sisteminde çalışılan fritlerin kompozisyonları (Amoros ve ark. 2002)

Frit	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	B ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	K ₂ O
F1	52.3	23.9	19.1	-	-	4.5	-
F2	43.8	23.1	18.4	3.9	3.2	7.5	-
F3	40.8	23.1	18.4	3.9	3.2	10.5	-
F4	48.9	23.9	19.1	3.2	3.2	-	1.6



Şekil 3.16. a) F1 fritine ait doğrusal çekme ve DTA eğrisi, b) F2 ve F3 fritine ait doğrusal çekme ve DTA eğrisi, c) F4 fritine ait doğrusal çekme ve DTA eğrisi (Amoros ve ark. 2002)

Frit çalışmaları, TiO_2 'nin kristalleşme sıcaklığını daha düşük sıcaklıklara kaydırıldığını teyit etmiştir. Camsı partiküllerin birleştirilmesiyle oluşan tabakada sinterleme tamamlanmadan önce, kristalleşme oluşmaktadır, bu da yoğunlaşmayı sınırlayarak görünür gözenek içeren sır oluşumuna neden olmaktadır. Frit 4'te ise TiO_2 uzaklaştırılıp yerine akışkanlaştırıcı K_2O ilave edildiğinde sinterleme kristalleşme oluşmadan önce tamamlanmaktadır (Amoros ve ark. 2002).

3.6.3. Isıl işlem (maksimum sıcaklık ve bekleme zamanı)

Isıl işlemin cam kompozisyonlarına olan etkileri pek çok çalışma ile gösterilmiştir. Prada ve ark. (1980) genel bir çalışma yaparak camın sinterleme ve kristalizasyonunun ısıtma hızına bağlılığını incelemişlerdir. Fröberg ve ark (2006) tarafından yapılan çalışmada 15 farklı kompozisyon farklı sıcaklıklarda çalışılarak ısııl işlemin nihai faz kompozisyonunu etkilediği belirtilmiştir. Qinteiro ve ark. (2002) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (MAS), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2\text{-ZnO-Li}_2\text{O}$ (ZnLAS) ve $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZrO}_2$ (ZrLS) sistemlerinde soğutma işleminin devitrifiye olacak fazlara etkisini incelemişler ve her sistemde farklı bir etki yarattığını göstermişlerdir.

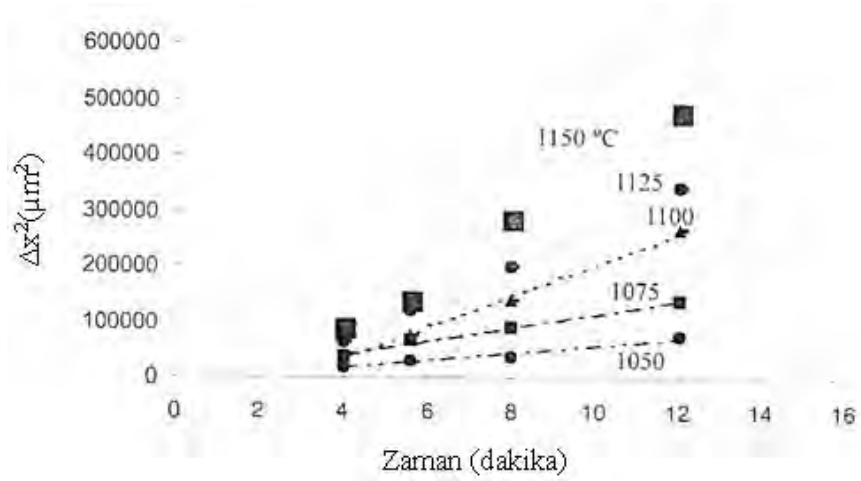
Farklı ısıtma hızlarında cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve kristalizasyon sıcaklığı (T_c) değerlerinin değiştiği, ısıtma hızı arttıkça arttığı farklı zamanlarda pek çok çalışma ile gösterilmiştir (Kissinger 1956; Thakur ve Thiagarajan 1966; Skavára ve Satava 1970; Sestak 1974; Matusita ve Sakka 1980). Molera ve ark (2001) tarafından yapılan çalışmada ısıtma hızının elde edilen sıranın homojenliğini ve kompozisyonunu etkilediğini belirtmişlerdir.

Sanmiguel ve ark. (2002) ise devitrifikasyon kalınlığının ısııl işleme bağlılığını incelemiştir. Schmalzried'in devitrifikasyon için geliştirdiği modele göre kristalizasyonun gerçekleştiği bölge kristallenme zamanı ile doğru orantılıdır.

$$(\Delta x)^2 = Kvt \quad (4.3)$$

K: hız sabiti, V: ürünün spesifik hacmi, t: zaman ve x: devitrifikasyon kalınlığıdır.

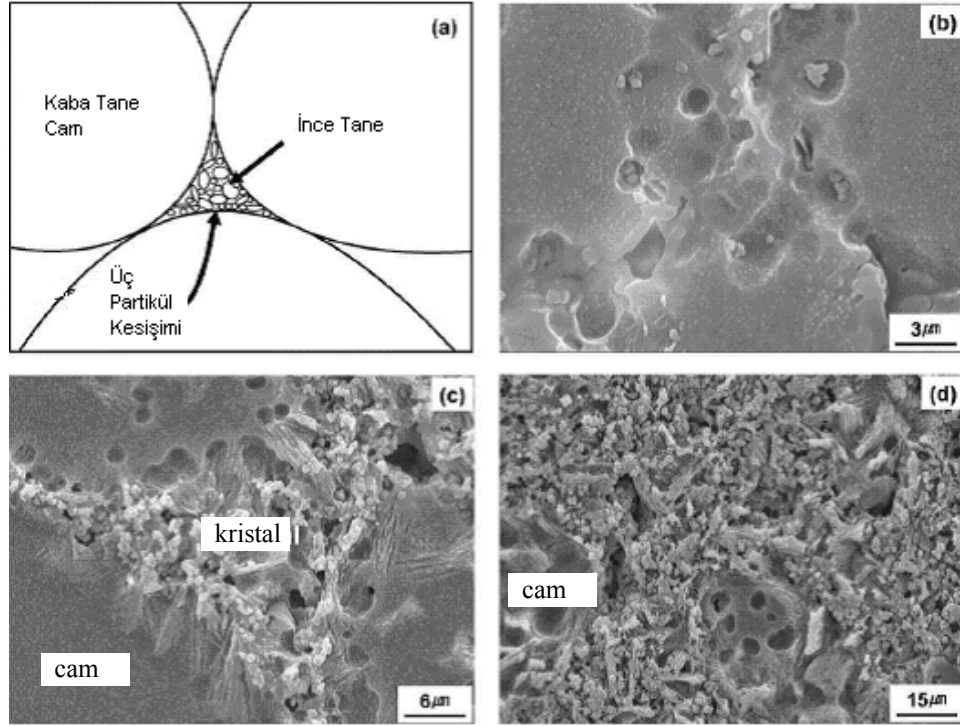
Vollastonit kristalizasyonunun gerçekleştiği sistemde denklem 4.3 kullanılarak hesaplanan değerler Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Devitrifikasyon kalınlığının zamana ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı görülmektedir (Sanmiguel ve ark. 2002).



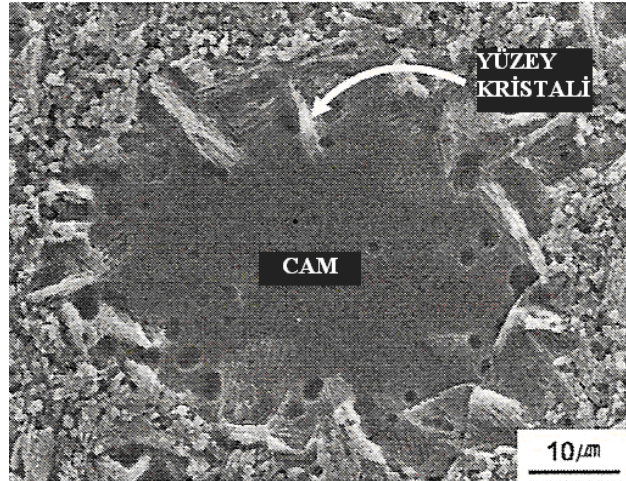
Şekil 3.17. Farklı sıcaklıklarda ve farklı bekleme sürelerinde sinterlenen vollastonit kristalizasyonuna ait grafik (Sanmiguel ve ark. 2002)

Bu etki $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ sisteminde yapılan çalışmada mikroyapı görüntüleriyle (Şekil 4.5) gösterilmektedir. Şekil 4.5b'de üç partikülün birleştiği noktada kristalizasyon henüz başlamamıştır, sinterlemenin henüz başlarında iken viskoz akış ile boyun büyümesini göstermektedir. Bu sıcaklıkta beklendiğinde yüzey kristalizasyonu meydana gelmektedir (Şekil 4.5c). Bekleme süresi daha da arttırıldığında baskın bir yüzey kristalizasyonu görülmektedir (Şekil 4.5d). Çünkü yüzeydeki kristaller büyüklerin merkezine doğru büyür (Şekil 4.6) ve küçük cam partiküllerinin tamamı kristallenir (Hong ve ark. 2003).

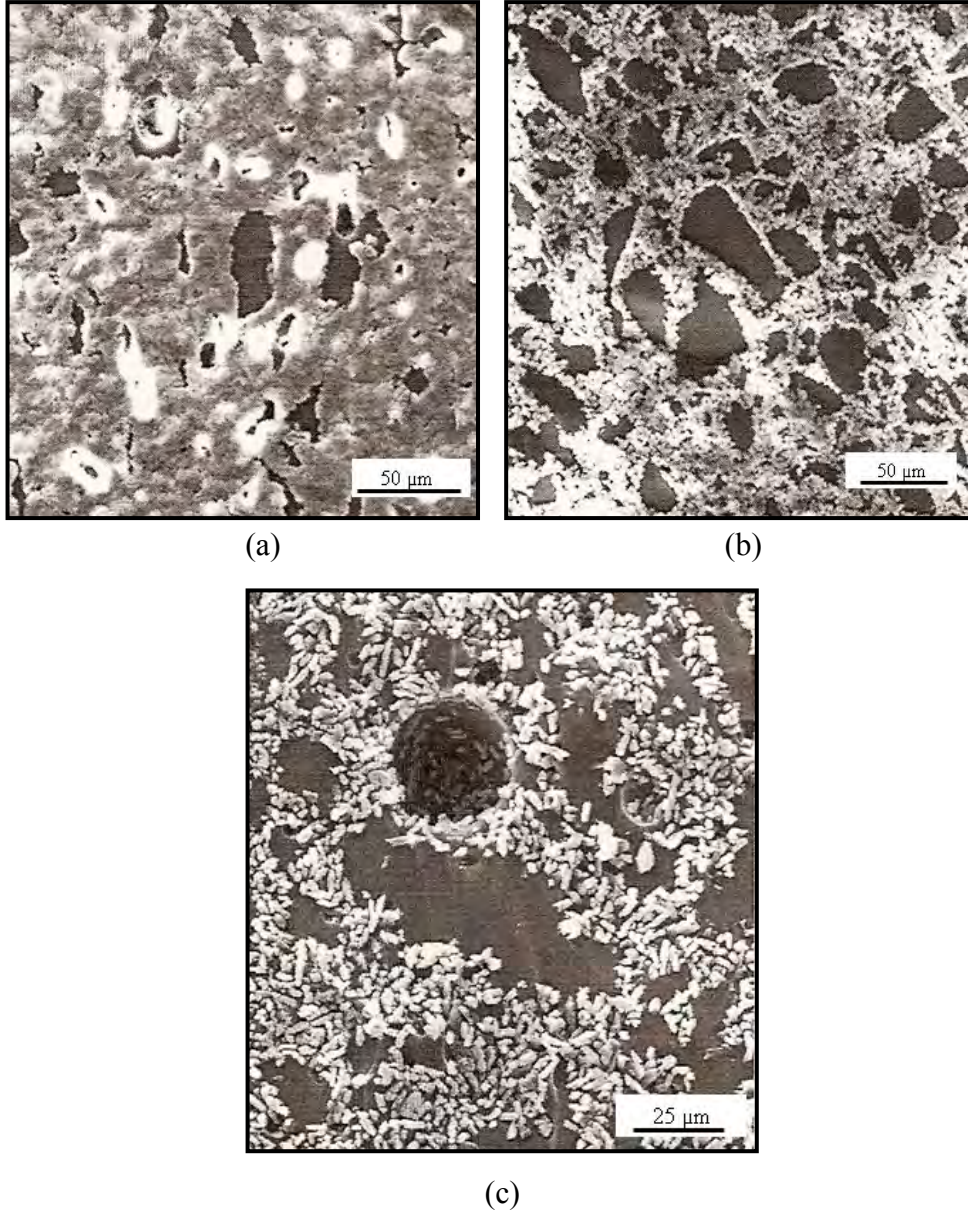
Ancak karoların sinterlenmesi için oluşturulan sıcaklık ve bekleme zamanında çok fazla değişiklik yapılamamaktadır. Aynı etki Torres ve Alarcon tarafından $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde endüstriyel fırın rejiminde dikkate alınarak çalışılmıştır (Şekil 4.7). 800 °C'de bekleme zamanları arttırılarak kristal miktarı arttırılan örneklerle karşılık hızlı pişirim uygulanan örnekte kristal miktarı daha azdır (Torres ve Alarcon 2004b)



Şekil 3.18. (a) 950 °C’de üçlü partikül noktası, (b) Viskoz akışın başlangıç kısmına ait, 20 dakika bekleme sonucu elde edilen görüntü, (c) 30 dakika beklendiğinde, yüzey kristalizasyonu başlamıştır ve küçük cam tozları tamamen kristallenmiştir. (d) 60 dakika beklenildiğinde, hızlı yüzey kristalizasyonundan dolayı yüksek kristalli faz (Hong ve ark. 2003)



Şekil 3.19. 950 °C’de 60 dakika bekletilen cam-seramiğin yüzeyden büyümesini gösteren dağlama sonrası çekilen SEM görüntüsü (Hong ve ark. 2003)



Şekil 3.20. (a) 800 °C’ de iki saat bekletilen pyroxene cam seramiğine ait SEM görüntüsü, (b) 800 °C’ de 6 saat bekletilen pyroxene cam-seramiğine ait SEM görüntüsü, (c) 1190 °C’ ye hızlı bir şekilde ısıtılan ve bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilen pyroxenecam seramiğine ait SEM görüntüsü (Torres ve Alarcon 2004b)

Sonuç olarak bekleme zamanı ve sıcaklık artırılarak nihai ürünlerdeki kristal miktarı artırılabilir.

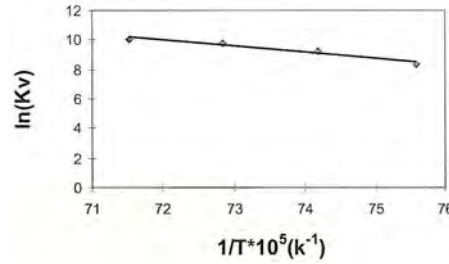
3.6.4. Arayüzeyler

Yığınsal camdan farklı olarak daha fazla arayüzey (hava-granül frit, temel sır- granül frit, granül frit-granül frit) olduğundan devitrifikasyon bu noktalarda farklı hızlarla gerçekleşmektedir. Vollastonit kristalizasyonunun yapıldığı çalışmada kristalizasyon hızı Arrhenius eşitliğine bağlı olarak şu şekilde belirtilmiştir (Sanmiguel ve ark. 2000).

$$K=K_a \exp(-E_a/RT) \quad (4.4)$$

$$\ln K_v = \ln(K_a v) - E_a/r \quad (4.5)$$

Denklem (4.5)'ten yararlanarak oluşturulan grafiğin (Şekil 4.8) eğiminden aktivasyon enerjileri (Çizelge 4.3) hesaplanmıştır. Sonuç olarak, arayüzey kristalizasyonu etkilemektedir. Sır-granül arayüzeyinde kristalizasyon granül-hava arayüzeyindekinden daha çabuk gerçekleşmektedir.



Şekil 3.21. Arrhenius eşitliği kullanılarak hesaplanan değerler (Sanmiguel ve ark. 2000)

Çizelge 3.3. Farklı sırlar üzerine uygulanan granül fritin bu sırlarla yaptığı arayüzeyde ve hava olan arayüzeyinde vollastonit kristalizasyonu için enerji değerleri (Sanmiguel ve ark. 2000)

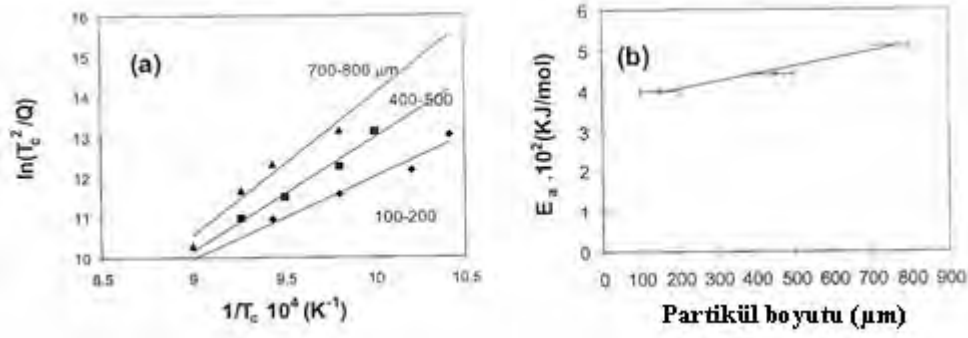
Sır	E_a (KJ/mol)	E_a (hava) (KJ/mol)
Parlak	76.4	108
Yarı parlak	68.8	111
Mat	98.32	104

3.6.5. Ergime özelliği

Ergime özelliği; kimyasal kompozisyona, granül boyutuna ve granül boyut dağılımına bağlı olarak değişir. Granül fritin ergime noktası yüksek olmalıdır. Fritin eririliliği yüksek olursa fritler sırt üzerinde tamamen eriyerek kendi kimliğini kaybeder ve istenen estetik kalite elde edilemez. Bu nedenle akışkanlaştırıcı oksitler çok iyi seçilmelidir. Tane boyutunun artmasıyla yüzey alanı azaldığından erime zamanı, kristalizasyon sıcaklığı (Çizelge 4.4) ve Şekil 4.9’da gösterildiği gibi kristalizasyon için gerekli enerji artar (Sanmiguel ve ark. 2000).

Çizelge 3.4 Farklı tane boyutundaki granüllerin granül boyutuna ve ısıtma hızına bağlı olarak DTA-TG sonuçları (Sanmiguel ve ark. 2000)

Granüller	(°C/zaman)	Devitrifikasyon (ekzotermik) Kristalizasyon sıcaklığı (°C)
Küçük 100–200 µm	2	825, 960
	5	960, 980
	10	1020, 1130
	20	900, 1060
Orta 400–500 µm	2	820, 1000
	5	1000, 1020
	10	980, 1080
	20	1045, 1080
Büyük 700–800 µm	2	820, 1020
	5	980, 1060
	10	860, 1080
	20	980, 1115



Şekil 3.22 (a) Farklı boyutlardaki granüllerin kristabolit devitrifikasyon kinetiği ve (b) Partikül boyutu ile aktivasyon enerjisinin değişimi (Sanmiguel ve ark. 2000)

Tane boyutunun devitrifikasyona etkisi çeşitli cam-seramik sırlarında Quenterio ve arkadaşları (2002) tarafından çalışıldığında tane boyutundaki değişimin temel kristalizasyon sıcaklığında ciddi değişmelere neden olduğu görülmüştür (Çizelge 4.5).

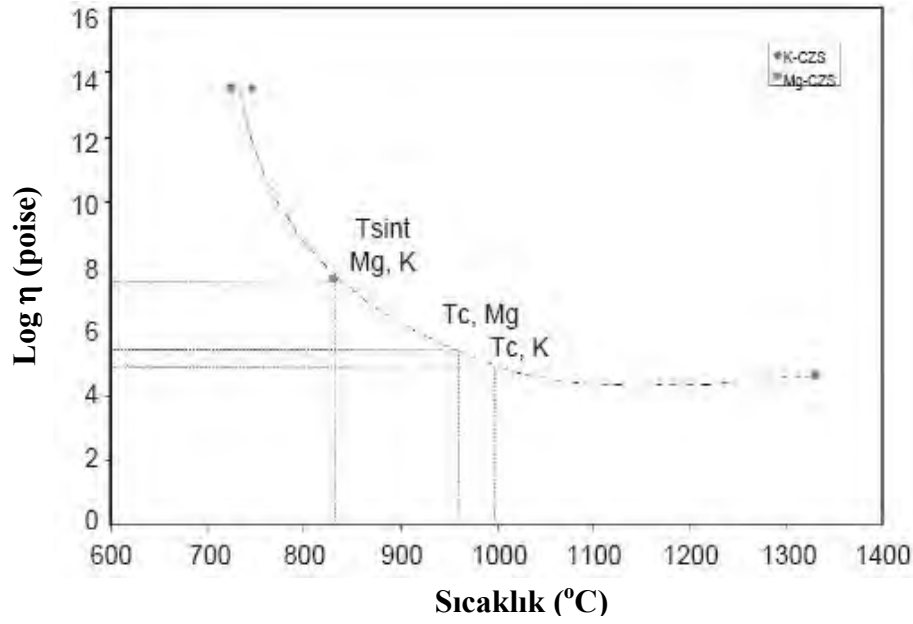
Çizelge 3.5. Farklı cam-seramik sistemleri için büyük tane boyutundaki frit partiküllerinin (177-297 μm) ve küçük partiküllerin (<44 μm) temel karakteristik kristalizasyon pik sıcaklıkları arasındaki farklar (Quenterio ve ark. 2002)

	FRİT							
	MAS	ZnLAS	ZrLS	ZrKCS	ZnAS	CBAS	ZrCMS	CMAS
$\Delta T_c (^{\circ}C)$	43.3	42.8	53.3	53.3	66.5	55.5	58.1	84.5

3.6.6. Eriyiğin viskozitesi

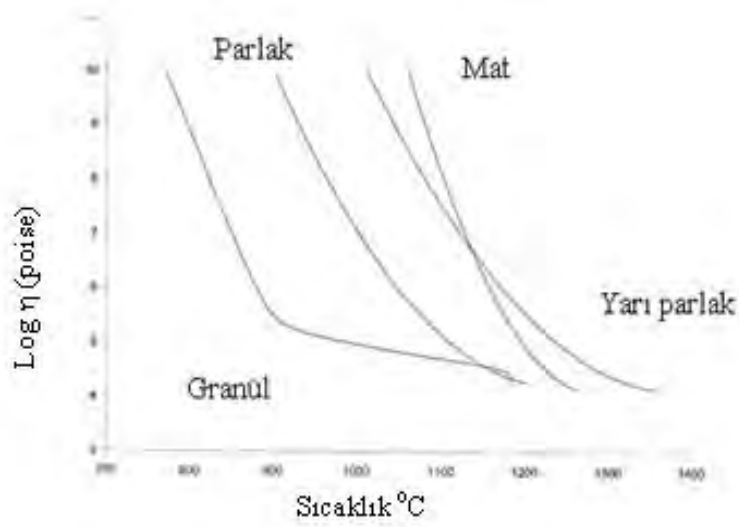
Sinterleme için gereken viskozite değerine daha düşük sıcaklıklarda ulaşılması devitrifikasyonun başladığı viskozite değerine ise daha yüksek sıcaklıklarda ulaşılması istenir. Bu değerler arasındaki fark artarsa sistemin sinterlenmesi daha etkin olacaktır. Şekil 4.10'da bu etki görülmektedir.

CaO-ZrO-SiO₂ sistemine ait vollastonit fazının dengede olduğu kompozisyona %5 K₂O ve %5 MgO ilave edildiğinde sinterleme ve kristalizasyon başlangıç sıcaklıkları ve bu sıcaklıktaki viskozite değerleri görülmektedir. K₂O ilaveli kompozisyon istenilen sinterleme davranışını gösterirken (değerler arasındaki fark daha fazla) MgO ilaveli faz istenmeyen sinterleme davranışını göstermiştir.



Şekil 3.23. Mg-CZS ve K-CZS sistemine ait DTA ve HeMA'dan elde edilen bilgilerden kristalizasyon sıcaklıkları ve bu sıcaklıklardaki viskoziteler (Siligardi ve ark. 2000)

Ayrıca granül fritin sıcaklıkla viskozitesinin değişimi temel sınır viskozitesiyle uyumlu olmalıdır. Şekil 4.11'de gösterilen temel sınırlar içerisinde granül ile uyumlu olan sır parlak sırdır (Sanmiguel ve ark. 2000).



Şekil 3.24. Çalışılan sırların ve granülün eriyik viskozitelerinin değişimi ısı mikroskobu sonucunda görülmektedir (Sanmiguel ve ark. 2000)

3.6.7. Yüzey aktifliği

Granülün yüzey aktifliği bazın yüzey aktifliğinden düşük olmalıdır. Böylece granül baz üzerinde ıslatıcı solvent olarak davranır, etkileşim arayüzeyi oluşturur ve kendi kimliğini korur. Eğer baz granülden daha düşük yüzey aktifliğine sahipse, baz granülü ıslatır ve çözer (Sanmiguel ve ark. 2000).

4. AMAÇ

Literatürün değerlendirmesi yapıldığında cam ve sır hakkında pek çok çalışma görülmektedir. Frit yarı mamulünün sır içinde kullanımı pek çok çalışmada yer almasına rağmen, ham frit kullanımı ile ilgili yeterince araştırma yoktur.

Bu çalışmada yarı mamul halinde kullanılabilen frit kompozisyonları incelenecek, kompozisyonlarına bağlı olarak sinterlenme ve devitrifikasyon davranışları gözlemlenecektir. Sinterleme ve devitrifikasyon süreci sonunda ürünün mikroyapısı ve içerdiği fazlar belirlenerek nihai ürüne kazandırdığı özellikler ortaya çıkarılacaktır.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda nihai ürünün teknik ve estetik özelliklerini iyileştirecek şekilde yeni kompozisyonlar tasarlanacaktır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kuru dekorasyon yarı mamullerinin geliştirilebilmesi için öncelikle ticari olarak kullanılan standart yarı mamullerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra karakterizasyon sonucundan elde edilen bilgiler ve literatür doğrultusunda kompozisyon tasarım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu bölümde, kullanılan hammaddeler, ürünlerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar, teorik hesaplamalarda kullanılan formülasyonlar ve yarı mamul üretim süreci hakkında bilgi verilmiştir.

5.1. Kullanılan Hammaddeler

Yarı mamul üretim çalışmalarında kullanılan hammaddeler ve XRF analizi ile belirlenen kimyasal kompozisyonları Çizelge 5.1’de özetlenmiştir. 0.1 altında çıkan analiz sonuçları toplanarak safsızlık olarak verilmiştir. Seger hesaplamalarında safsızlıklar dikkate alınmamıştır.

Çizelge 5.1. Yarı mamul üretim çalışmalarında kullanılan hammaddelerin XRF ile belirlenen kimyasal kompozisyonları

Hammaddeler	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂	Ateş zaiyatı	Safsızlık
Kalsit	-	-	55.00	-	-	-	-	-	-	43.00	2
Potasyum feldispat	3.00	10.00	-	-	-	17.40	67.50	-	-	0.40	1.7
Sodyum-feldispat	10.10	-	-	-	-	18.50	69.70	-	-	0.50	1.2
KNO ₃	-	46.60	-	-	-	-	-	-	-	53.00	0.4
Borik asit	-	-	-	-	-	-	-	56.30	-	43.70	-
Zirkon	-	-	-	-	-	-	33.10	-	66.90	0	-
Dolomit	-	-	34.00	19.00	-	-	-	-	-	46.81	0.19
Çinko	-	-	-	-	99.50	-	-	-	-	0	0.50
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	98.50	-	-	-	0	1.5
Na ₂ CO ₃	58.48	-	-	-	-	-	-	-	-	41.52	-
Kuvars	-	-	-	-	-	-	99.50	-	-	0	0.50
Manyezit	-	-	-	47.70	-	-	-	-	-	52.3	-

5.2. Kullanılan Analiz Yöntemleri

Ürünlerin karakterizasyonu için gerçekleştirilen analizler ve kullanılan teknikler Çizelge 5.2’de özetlenmiştir. Bazı analizler granül haldeki yarı mamul frite bazıları ise yarı mamulün karo yüzeyine uygulandıktan sonra pişirilmesi sonucu elde edilen cam-seramik ürüne uygulanmıştır. Pişirim sonrası elde edilen cam-seramik yüzey sır olarak belirtilmiştir.

Çizelge 5. 2. Karakterizasyon çalışmalarında uygulanan analizler ve kullanılan teknikler

ÜRÜN	KİMYASAL ANALİZ	MİNERALOJİK ANALİZ	TERMAL ANALİZ	MİKROYAPI ANALİZİ
Yarı mamul	ICP-OES AAS XRF SEM/EDX	XRD	ISI MİKROSKOBU DTA	SEM
Pişmiş Ürün (Cam-seramik)	SEM/EDX	XRD	-	SEM

Yarı mamullerin özelliklerini belirlemek için uygulanan kimyasal, mineralojik, termal ve mikroyapı analiz teknikleri ve kullanılan cihazlar bölüm 5.2.1’de açıklanmıştır.

5.2.1. Kimyasal analiz

Yarı mamullerin kompozisyon tasarımlarının doğru bir şekilde yapılabilmesi için en gerekli bilgi kimyasal kompozisyonudur. Kimyasal analiz için X-ışınları floresans spektrometresi (XRF-Rigaku ZSX Primus), taramalı elektron mikroskobu’na (SEM-Zeiss Evo 50 EP ve ZEISS SUPRA 50 VP) bağlı enerji saçılımlı X-ışınları spektrometresi (EDX), ICP-OES (Perkin Elmer Emission Optima 4300 DV) ve atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS-Perkin Elmer AAnalyst 800) teknikleri kullanılmıştır.

X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF) ile kimyasal analiz

XRF analizinin gerçekleştirilebilmesi için numuneler eritiş yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu yöntemde 0.6 g yarı mamule 6 g ergitici (lityum tetraborat) ilave edilerek homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Karışım platin krozeeye alınmış ve XRF eritiş cihazına yerleştirilerek 1000 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Eriyik haldeki karışım standart boyutlardaki platin kroze kapaklara dökülerek soğutulmuştur. Kapak içerisinden çıkarılan camlaştırılmış numuneler XRF cihazına yerleştirilerek analizleri gerçekleştirilmiştir. Titanyum'dan Uranyum'a kadar olan ağır elementler 50 kV voltaj ve 60 mA akım uygulanarak incelenmiştir. Bor'dan Uranyum'a kadar olan elementler için farklı voltaj ve akım değerleri kullanılmıştır. Bu değerler Ca ve K elementleri için 40 kV ve 75 mA iken Cl, S, P, Si, Al, Mg, Na, F ve B elementleri için 30 kV ve 100 mA'dır.

Taramalı Elektron Mikroskobu'na (SEM) Bağlı Enerji Saçılımlı X-Işınları Spektrometresi (EDX) ile kimyasal analiz

Karakterizasyonu gerçekleştirilecek kuru aplikasyon yarı mamul numuneleri bilyalı değirmende 20 dakika öğütülerek etüvde kurutulmuştur. Kurutulan frit tozu 63 µm'luk elekten elenmiştir. Elek altından alınan toz "tek eksenli pres"te 18 mm çapında silindirik pelet halinde şekillendirilmiştir. İletken olmayan seramik malzemenin yüzey iletkenliğini sağlamak ve böylece elektronların yüzeye şarj olmasını engellemek için peletlerin yüzeyi altın ile 20 saniye kaplanmıştır. 8 mm çalışma mesafesinde, 20 kV hızlandırma voltajı kullanılarak numunenin üç farklı bölgesinden analiz gerçekleştirilmiştir ve sonuçların ortalaması alınmıştır.

ICP-OES ile kimyasal analiz

İlk olarak mikrodalga çözücüde toz fritlerin çözeltileri hazırlanmıştır. % 37'lik 3 ml HCl, % 65'lik 3ml HNO₃ ve % 40'lık 2 ml HF karışımı içerisinde 50 mg yarı mamul frit örneklerinin çözünmesi sağlanmıştır (Dondi ve ark, 1998). HF ile B₂O₃ reaksiyonunu engellemek için ZrOCl₂.8H₂O ilave edilmiştir. Çözelti hazırlandıktan sonra kalibrasyon için 1000 ppm'lik standartlar % 2 lik HNO₃ ile seyreltilmiştir. Önce standartlar daha sonra numune cihaza okutulmuştur.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile kimyasal analiz

ICP analizi için çözelti şeklinde hazırlanan numune atomik absorpsiyon cihazında da incelenmiştir. AAS, gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, UV ve görünür bölgedeki ışığı absorblaması ilkesine dayanır. Bu nedenle çözeltiyi gaz halindeki atomlarına dönüştürecek bir atomlaştırıcıya ihtiyaç vardır. AAS’de alevli ve elektrotermal olmak üzere iki çeşit atomlaştırıcı kullanılmaktadır.

Yarı mamullerin analizinde alevli atomlaştırıcılar kullanılmıştır. Alevli atomlaştırıcıda kullanılan alev, yanıcı ve yakıcı gazların belirli hacimlerde kullanılması ile elde edilir. Yanıcı ve yakıcı gazlar analizi yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığına göre seçilmiştir.

5.2.2. Mineralojik analiz

Toz haline getirilen (63 μm altı) yarı mamullerde ve porselen karo yüzeyine uygulanarak endüstriyel şartlarda sinterlenmiş yarı mamul yüzeylerde oluşan fazları belirlemek üzere (cam-seramik ürün) XRD (Rigaku Rint 2000) tekniği kullanılmıştır. Analizler Cu tüpüne 40 kV gerilim ve 30 mA akım uygulanarak elde edilen $\text{Cu}_{K\alpha}$ ışınımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler 2θ , 10° ’den 70° ’ye $2^\circ/\text{dakika}$ tarama hızıyla incelenmiştir.

5.2.3. Termal analiz

Sinterlenme davranışının belirlenmesi

Yarı mamullerin sinterleme davranışlarını ve küçülme değerlerini görmek için optik dilatometre ve ısı mikroskobu cihazı (ODHT-HSM 1600/80 model Misura 3.32) kullanılmıştır.

Isı mikroskobu için 63 μm altı frit tozundan 2 mm çapında 3 mm yüksekliğinde silindirik numuneler hazırlanmıştır. $50^\circ\text{C}/\text{dak}$ ile 700°C ’ye ve $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ile 1300°C ’ye çıkılarak numunelerin sinterlenme, yumuşama, küre, yarı küre ve erime sıcaklıkları aşağıda açıklanan prosedüre göre belirlenmiştir.

Sinterleme sıcaklığı: Sinterleme fazında örneğin boyutu azalır ancak gerçek şeklinde değişme olmaz. Sinterleme prosesinin nedeni granüllerin camı faz oluşturmasıyla oluşan yüzey gerilimidir. Granüller erirken bir taraftan da yüzey geriliminin etkisi ile birbirlerine yaklaşırlar. Sinterleme aşaması numune maksimum yoğunluğa ulaştığında sona erer, sistem belirgin bir akışkan camı faza sahip olana kadar örneğin boyutunun değişmediği bir sıcaklık aralığı vardır. Sinterleme sıcaklığının değeri numunenin belirli oranda (genelde %5) boyut değiştirdiği nokta olarak belirlenir. Sinterleme yükseklikteki azalma ve toplam şeklin çekmesi düşünülerek hesaplanır (Anonim 2004).

Yumuşama sıcaklığı: Yumuşama noktası sıvı fazın numune yüzeyinde görüldüğü noktadır. Bu noktadan itibaren sıvı fazın yüzey geriliminden dolayı numunenin şekli belirgin bir şekilde değişir. Bu noktayı belirlemek için köşelerin yuvarlaklığı ve örneğin üst kısımlarının duvarları göz önünde bulundurulur (Anonim 2004).

Küre sıcaklığı: Küre sıcaklığında numune tamamen sıvı fazdan oluşur ve numunenin şekli yüzey gerilimi tarafından kontrol edilir. Yüzey gerilimi yüzeyi küresel hale getirmeye çalışırken, sıvı fazın yoğunluğuna bağlı olarak oluşan hidrostatik basınç şekli düzleştirmeye çalışır, bu nedenle numune çok küçük olmalıdır, çünkü büyük numuneler küre şeklini oluşturamazlar. Yüksek yoğunluğa ve düşük yüzey gerilimine sahip camlar asla küre noktasına ulaşamazlar. Bütün numuneler teorik küre ile karşılaştırılırlar (Anonim 2004).

Yarı küre sıcaklığı: Numunenin yüksekliği genişliğin yarısı olduğu durumdur. Eğer cam normal davranırsa yarı küre sıcaklığında kontakt açısı 90° olur. Ancak genelde bu sıcaklıkta kontakt açısı 90° 'den yüksek olur ve bazı durumlarda numunenin şekli çan şekli gibi olur. Bu anormallik örnek içerisinde kristallenme ya da cam-cam ayrışımı gibi homojen olmayan bir faz oluşumunu gösterir (Anonim 2004).

Erime sıcaklığı: Numune ilk yüksekliğinin üçte birinin altına düştüğündeki noktadır (Anonim 2004).

Devitrifikasyon davranışının belirlenmesi

Yarı mamullerin devitrifikasyon davranışının belirlenmesi için, cam geçiş sıcaklıkları (T_g) ve kristalizasyon sıcaklıkları (T_c) simultane termal analiz cihazı (TG-DTA- STA 409 PG model) ile ölçülmüştür.

Viskozitenin belirlenmesi

Yarı mamullerin sıcaklık ile viskozite değişimlerinin belirlenmesi için ısı mikroskobu cihazı (ODHT-HSM 1600/80 model Misura 3.32) ve TG-DTA (STA 409 PG) kullanılmıştır. DTA analizinden elde edilen T_g sıcaklığı, ısı mikroskobundan elde edilen sinterleme ve yumuşama sıcaklıkları ısı mikroskobunda viskozite ölçüm sayfasına girilerek sıcaklığa karşı viskozite değerleri elde edilmiştir.

Isıl genleşme katsayısının belirlenmesi

Elde edilen fritlerin, termal genleşme katsayılarını belirlemek ve dolayısıyla kullanılacakları bünye ile uyumunu kontrol etmek için dilatometre cihazı (Netzsch DIN 402 PC) ile ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Dilatometre analizi için, sulu olarak öğütülen fritler, alçı kalıplarda kurutularak karo çevrimine uygun olarak sinterlenmişlerdir. Sinterlenen kütleden uygun boyutlarda (yaklaşık 25 mm) dilatometre çubuğu hazırlanarak ölçüm yönüne paralel olan numune tutucuya yerleştirilmiştir. Elde edilen frit numunelerinin dilatometre analizi 10 °C/dk ısıtma hızı ile 600 °C'ye çıkılarak yapılmıştır.

5.2.4. Mikroyapı analizi

Mikroyapı analizi için taramalı elektron mikroskobu (SEM-ZEISS EVO 50 EP ve ZEISS SUPRA 50 VP) kullanılmıştır. İkincil elektronlar ve atom ağırlığına bağlı olarak faz ayrımını sağlayan geri yansıyan elektronlarla numunenin hem yüzeyinden hem de kesitinden mikroyapı görüntüleri elde edilmiştir. İkincil elektron görüntüleri ve topografik görüntüler, boyut ve biçimsel incelemeler için kullanılırken, geri saçılımlı elektron görüntüleri ise atomik ağırlığına bağlı olarak kontrast sağlaması sebebiyle ikincil fazların ve bunların dağılımlarının incelenmesinde kullanılmıştır. Yarı mamul ürünün pişirilmesi

sırasında oluşan kristallerin ve artık camsı fazın kompozisyonunu belirlemek için mikroskoba bağı olarak çalışan enerji saçılımlı X-ışınları spektrometresinden (EDX-Oxford Instrument marka 7430 model) yararlanılmıştır. Yüzeyden incelenen numuneler daha önce XRD analizine tabii tutulan numunelerdir. XRD analizi tamamlanan numuneler 30 saniye altın paladyum karışımı ile kaplanarak incelenmiştir. Kesitten incelenecek numuneler ise önce sıcak kalıplama cihazı (STRUERS marka LaboPress-3 model) ile kalıba alınmış daha sonra otomatik parlatma cihazı (STRUERS marka TegraPol-25 model) ile farklı kademeler kullanılarak parlatılmıştır. Parlatılan numuneler 100 °C'lik etüvde 10 dakika kurutulmuştur. 20 saniye kaplandıktan sonra 20 kV hızlandırma voltajı ve 10-20 mm çalışma mesafesinde numunelerin mikroyapıları incelenmiştir. Numunelerin yüzeyi granül frit uygulamasından dolayı biraz pürüzlü olduğu ve parlatılmadan incelendiği için kesitten incelenenden daha uzun sürelerde kaplanmışlardır.

5.3. Kullanılan Teorik Hesaplama Yöntemleri

Yarı mamul ürün belirli tane boyutuna ayarlanmış frit parçaları olduğundan frit için geliştirilmiş teorik hesaplama yöntemleri yarı mamul içinde geçerlidir.

5.3.1. Eriticilik faktörü hesaplama yöntemi

Yapılan çalışmalar sonucu fritin eriticiliğinin artmasının:

- Dört oksijen atomu ile bağ kuran silisyumun, örgüde üç bağ oluşturan bor atomu ile değiştirilmesine,
- Sır örgüsünde oksijen-silisyum atomlarının oranlarının değiştirilmesine ve oksijen oranının arttırılmasına (alkali, toprak alkali ve P_2O_5 katkısına)
- Sır örgüsünde Al_2O_3 , TiO_2 , PbO gibi ara oksitlerin SiO_2 yerine geçmesine (bu oksitler, örgü yapısını zayıflatarak erime derecesini düşürürler)
- Örgünün bağ yapısını zayıflatan oksitlerin kation boyutlarının küçültülmesine, örneğin; K^+ 'un Na^+ ile, Na^+ 'un Li^+ ile bileşimide değiştirilmesine bağımlı olduğu belirlenmiştir (Lewis 1989).

Sejer formülü bilinen bir fritin değiştirilmesi halinde, teorik olarak fritin erime derecesinin belirlenmesi oldukça zordur. Literatürde verilen erirlik katsayıları kullanılarak, yöntemin ampirik olduğu ve sadece yaklaşımları sağladığı unutulmadan fritin erime derecesi hesaplanabilir (Lewis 1989).

Eriticilik faktörü (F) denklem 5.1’de belirtilen veriler kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$F=100 \times Y / (X+Y) \quad (5.1)$$

Denklemden belirtilen X ve Y değerlerinin hesaplanması sırası ile denklem 5.2 ve 5.3’te verilmiştir.

$$X=0.38[20/17(Al_2O_3+ZrO_2)+SiO_2] \quad (5.2)$$

$$Y=B_2O_3+Sb_2O_3 \quad (5.3)$$

X ve Y değerlerinin hesaplanmasında kullanılacak oksitler Çizelge 5.3’te belirtilmektedir.

Çizelge 5. 3. X ve Y değerlerinin hesaplanmasında kullanılan oksitler ve eriticilik katsayıları
(Fortuna 2000)

Oksit	Eriticilik katsayısı	Formülde kullanıldığı yer
ZrO ₂	0.38	X
Al ₂ O ₃	0.38	
SiO ₂	0.38	
TiO ₂	0.38	
MgO	0.54	Y
CaO	0.50	
BaO	0.60	
ZnO	0.60	
SnO ₂	0.60	
MnO	0.60	
CoO	0.60	
NiO	0.60	
Fe ₂ O ₃	0.60	
K ₂ O	0.88	
Na ₂ O	0.88	
PbO	2.00	
Sb ₂ O ₃	1.00	
B ₂ O ₃	1.00	

F değerinin hangi sıcaklığa karşılık geldiği Çizelge 5.4'te gösterilmiştir.
Bu tablo kullanılarak fritin hangi sıcaklıkta kullanılabileceği belirlenir.

Çizelge 5. 4. F değeri ile sıcaklık arasındaki ilişki (Fortuna 2000)

Sıcaklık (°C)	Eriticilik katsayısı, F
1000	57.0
1040	55.0
1100	49.2
1160	46.1
1200	45.7
1280	36.2
1300	35.1
1350	31.8
1460	26.6

5.3.2. Yüzey gerilimi hesaplama yöntemi

Fritlerin pişme sırasındaki akışkanlıkları, yüzey geriliminden de önemlidir. Örneğin, düşük yüzey gerilimi gösteren fritlerde gaz kabarcıkları kolayca çıkabilirken, yüksek yüzey gerilimli sırlarda soğuma esnasında kabarcıkların çıkamadığı gözlenir. Yüzey geriliminin sıcaklık ile değişimi oldukça düşük (her 1°C için 0.01-0.04) olduğundan kimyasal bileşime bağımlı olarak hesaplanması mümkündür (Fortuna 2000).

Çizelge 5.5'te oksitlerin yüzey gerilim katsayıları belirtilmiştir. Denklem 5.4'ten anlaşıldığı gibi bileşenlerin frit içerisindeki yüzde oranları ile yüzey gerilim katsayıları çarpılarak tüm sonuçlar toplanır, elde edilen değer fritin 900°C'de sahip olduğu yüzey gerilim değeri olarak kabul edilir. Artan her 100 °C için toplamdan 4 birim çıkarılır (Fortuna 2000).

$$\text{Yüzey gerilimi } (\sigma) = f_1.M_1 + f_2.M_2 + F_3.M_3 + \dots + (\text{dyn/cm}) \quad (5.4)$$

M: Oksitin kimyasal bileşimindeki % olarak ağırlığı

f: Oksite ait yüzey gerilim katsayısı (Çizelge 5.5)

Çizelge 5. 5. Frit bileşenlerine ait yüzey gerilim katsayısı değerleri (Fortuna 2000)

Frit bileşenleri	Yüzey gerilim katsayısı (Din/cm)
MgO	6.6
Al ₂ O ₃	6.2
V ₂ O ₅	6.1
CaO	4.8
ZnO	4.7
Li ₂ O	4.6
Fe ₂ O ₃	4.5
CoO	4.5
NiO	4.5
MnO	4.5
ZrO ₂	4.1
CaF ₂	3.7
BaO	3.7
SiO ₂	3.4
TiO ₂	3.0
Na ₂ O	1.5
PbO	1.2
B ₂ O ₃	0.8
K ₂ O	0.1

1200 °C’de pişirilmesi düşünülen örnek bir sır için yüzey gerilim katsayısının hesaplanması aşağıdadır (Kartal 1998).

Sırın kimyasal bileşimi (%)	X	Katsayı	=	Sonuç(dyn/cm)
Na ₂ O: 0.64	X	1.5	=	0.960
MgO: 1.73	X	6.6	=	11.418
Al ₂ O ₃ : 15.30	X	6.2	=	94.860
SiO ₂ : 75.40	X	3.4	=	256.360
K ₂ O: 2.37	X	0.1	=	0.237
CaO: 4.26	X	4.8	=	20.448
TiO ₂ : 0.1	X	3.0	=	0.390
Fe ₂ O ₃ : 0.17	X	4.5	=	0.765
Toplam=				385.438

Bu değer 900 °C’de sırn sahip olduğu teorik yzney gerilimidir. 1200 °C’deki değer için 900 °C’den sonra her 100 °C için dört birim çıkartılması gerektiğinden $4 \times 3 = 12$ birim çıkartılır. 1200 °C’de sırn yzney gerilim değeri $385.438 - 12 = 373.438$ ’dir.

5.3.3. Genleşme katsayısı hesaplama yöntemi

Na_2O , Li_2O ve K_2O genleşme katsayısını kuvvetle artırırken CaO , BaO , ZnO ve PbO genleşme katsayısı yzerinde daha az etkilidir (Richerson 1982). Fritin genleşme katsayısı dilatometre ile ölçülerek saptanır. Ayrıca verilen (izelge 5.6) değerler yardımı ile fritin kimyasal bileşimine bağımlı olarak genleşme katsayısının hesaplanması ve böylece bir yaklaşım sağlanması mümkündür (Fortuna 2000).

Denklem 5.5’te görüldüğü gibi bileşenlerin frit içerisinde bulunma oranları (% olarak) genleşme katsayıları ile çarpılarak toplanır. Bu değer e bölünerek doğrusal genleşme katsayısı bulunur (Fortuna 2000).

$$\text{Doğrusal genleşme katsayısı } (\alpha) = [\alpha_1.x_1 + \alpha_2.x_2 + \alpha_3.x_3 + \dots] / 3 \quad (5.5)$$

x: oksidin ağırlık cinsinden kimyasal bileşimde yüzde miktarı

α : okside ait ısı genleşme katsayısı (izelge 5.6)

Çizelge 5. 6. Frit bileşenlerine ait genleşme katsayısı değerleri (Fortuna 2000)

Bileşen	Winkelman ve Schoot'a göre ($\times 10^{-7}$)	English ve Turner'e göre ($\times 10^{-7}$)	Mayer ve Havaş'a göre ($\times 10^{-7}$)
Al ₂ O ₃	5.00	0.42	-
AlF ₃	-	-	4.40
As ₂ O ₅	2.00	-	-
B ₂ O ₃	0.10	1.98	-
BaO	3.00	4.20	-
BeO	-	-	4.70
CaF ₂	-	-	2.50
CaO	5.00	4.89	-
CeO	-	-	4.20
CoO	-	-	4.40
CuO	-	-	2.20
Cr ₂ O ₃	-	-	5.10
Fe ₂ O ₃	-	-	4.00
K ₂ O	8.50	11.70	-
Li ₂ O	2.00	-	-
MgO	0.10	1.35	-
MnO	-	-	2.20
Na ₂ O	10.00	12.96	-
Na ₃ Al ₆	-	-	7.40
NaF	-	-	7.40
NiO	-	-	4.00
Pb ₂ O ₅	2.00	-	-
PbO	3.00	3.20	4.20
Sb ₂ O ₅	-	-	3.60
SiO ₂	0.80	0.15	-
SnO ₂	-	-	2.00
ThO ₂	-	-	6.30
TiO ₂	-	-	4.10
ZnO	1.80	2.10	-
ZrO ₂	-	0.69	2.10

5.4. Yarı Mamul Üretim ve Uygulama Süreci

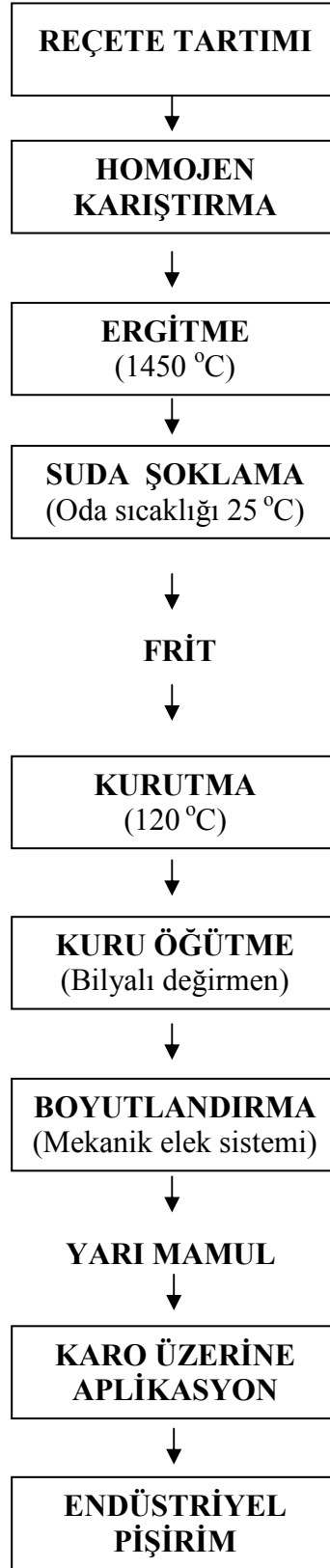
Şekil 5.2’de yarı mamullerin üretim aşamaları yer almaktadır. Tasarlanan kompozisyonlardan 300 gr tartılarak, homojen hale gelene kadar karıştırılmıştır. Hazırlanan frit harmanı cam ergitme fırınında alümina krozede 1480 °C’ye kadar ısıtılmıştır. Fırından alınan eriyik oda sıcaklığındaki suya akıtılarak frit elde edilmiştir. Fritler 120 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Kurutulan fritler bilyalı değirmende 4.5 dakika öğütülmüş ve 150 µm’luk elekten elenmiştir. Elek üstünde kalan kısım 2.5 dakika öğütülmüştür. Fritin büyük kısmı 150 µm’luk elekten geçene kadar 2.5 dakikalık öğütme işlemi tekrarlanmıştır. 150 µm altı fritler 125, 100, 90 ve 63 µm’luk elekleri içeren elek sarsma cihazında elenerek ticari fritlere uygun olacak şekilde tane boyut aralığına ayarlanmıştır (Çizelge 5.7).

Çizelge 5.7. Standart yarımamülün tane boyut dağılımı

Tane Boyut Aralığı	Miktar (gr)
-125, +100	33
-100, +90	14
-90, +63	53

Granül halde hazırlanan yarı mamul ürünlerin aplikasyonu için 30x30 cm porselen karo kullanılmıştır. Karo yüzeyine angop ve sır atılmıştır. Hazırlanan granüller test eleği kullanılarak elek baskı sistemi ile sırlanmış karo yüzeyine uygulanmıştır. Test eleği 40 meshliktir ve tüm denemeler bu standart test eleği ile yapılmıştır. Fritler karo yüzeyine uygulandıktan sonra dağılmamaları için üzerlerine spreyci yöntemi ile sabitleyici (fixatif) atılmıştır. Porselen karo, etüvde 120 °C’de 20 dakika kurutularak işletme fırınında 1215 °C tepe sıcaklığına sahip fırın rejiminde pişirilmiştir.

Yarı mamuller Vitra Karo San. ve Tic. A.Ş. Frit Bölümü Ar-Ge laboratuvarında üretilmiştir. Kullanılan porselen karo, angop ve sır yine aynı şirketten temin edilerek şirketin Ür-Ge laboratuvarında yarı mamul aplikasyonları yapılmıştır ve işletme içerisinde bulunan rulolu fırınlarda ürünler pişirilmiştir.



Şekil 5.1. Yarı mamul üretim ve uygulama süreci

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmanın başlangıcında yarı mamullerin kompozisyonlarını belirlemek için farklı karakterizasyon teknikleri uygulanarak sonuçlar yorumlanmış ve en uygun karakterizasyon tekniği belirlenmeye çalışılmıştır.

6.1. Kompozisyon Analizi için en Uygun Tekniğin Belirlenmesi

Kompozisyonların tasarlanmasında en önemli bilgi kimyasal kompozisyon olduğundan farklı kimyasal analiz teknikleri uygulanarak bu tekniklerin kompozisyon belirlemedeki avantajları ve dezavantajları saptanmıştır.

Bu amaçla mat-transparan görünüm sergileyen A kodlu ve mat-opak görünüm sergileyen B kodlu yarı mamullerinin analizleri ICP-OES, AAS, XRF ve EDX teknikleri ile gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. A kodlu yarı mamule uygulanan ICP-OES ve AAS sonuçları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1. A kodlu yarı mamule ait ICP-OES ve AAS sonuçları

Elementler	Analiz için kullanılan dalga boyu (nm)	ICP-OES SONUCU	AAS SONUCU
Na	589.59	28.82 ppm, % 2.818	21.14 ppm
K	766.49	11.09 ppm, % 1.085	15.30 ppm
Mg	285.21	1.03 ppm, % 0.101	gerçekleştirilemedi
Al	396.15	107.20 ppm, % 10.48	gerçekleştirilemedi
Si	251.61	243.50 ppm, % 23.81	gerçekleştirilemedi
Ca	317.93	116.80 ppm, % 11.43	gerçekleştirilemedi
Zn	206.20	23.32 ppm, % 2.28	32.70 ppm
B	249.77	8.69 ppm, % 0.85	gerçekleştirilemedi

Kuru dekorasyon için kullanılan yarı mamuller oksit bileşiklerinden oluşmaktadır. XRF ve EDX analizlerinde elementel olarak elde edilen sonuçları oksit yüzdelere çeviren bir program bulunmaktadır. ICP-OES ve AAS⁽¹⁾ analizlerinin gerçekleştirildiği cihazlarda böyle bir program bulunmadığı için sonuçlar Çizelge 6.1’de elementel olarak verilmiş daha sonra XRF ve EDX

analizinden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmak amacı ile oksit yüzdelere çevrilerek Çizelge 6.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.2. A kodlu yarı mamule ait kimyasal analiz sonuçları (Ağırlıkça %)

OKSİTLER	ICP-OES	XRF	EDX (5 analiz ortalaması)
Na₂O	3.92	4.60	5.11
MgO	0.17	0.22	-
Al₂O₃	20.45	20.59	19.64
SiO₂	52.60	52.77	53.49
K₂O	1.35	1.70	1.06
CaO	15.74	15.39	12.33
ZnO	2.93	4.05	8.36
B₂O₃	2.83	-	-

Farklı tekniklerle gerçekleştirilen kimyasal analiz sonuçları, özellikle XRF ve ICP-OES sonuçları birbirleri ile tutarlı sonuçlar vermiştir. Ancak EDX analizinde ZnO miktarı diğerlerine göre daha yüksek, CaO miktarı ise daha düşük belirlenmiştir. ICP-OES analizinde numune çözelti haline getirildiği ve XRF analizinde eritiş tekniği kullanıldığı için daha homojen numuneler üzerinden analiz yapılmaktadır. EDX analizinde ise bazen analizi yapılan numunenin tamamını temsil eden bölge seçilememektedir.

Bu sorun eritiş yöntemi ile homojen olarak hazırlanan XRF numunesi üzerinden EDX analizi yapılarak çözülmeye çalışılmıştır. Ancak XRF numunesi hazırlanırken 6 g ergitici (lityum tetraborat) içerisine 0.6 gr analizi yapılacak örnek ilave edilmekte ve eritilerek cam haline getirilmektedir. Numunenin ergitici ile birlikte hazırlanmasından ve analizi yapılacak numune miktarının çok düşük olmasından dolayı EDX için uygun bir numune olmamıştır.

⁽¹⁾AAS ile tüm elementlerin analizleri gerçekleştirilemediğinden karşılaştırmaya dahil edilmemiştir. Çünkü Al ve Si elementlerinin lambaları analizin gerçekleştirildiği laboratuvarında mevcut değildir. B elementinin analizinde nitrozoksit (N₂O) gazı kullanılmaktadır ve analiz sırasında ani alev oluşumlarına neden olarak ölçüm yapılmasını engellemiştir.

ICP-OES ve AAS analizleri için numune hazırlanırken, (yarı mamullerin çözeltisi hazırlanırken) çok kuvvetli asitler ve mikrodalga çözücü kullanılmasına rağmen sorunlar yaşanmıştır. A yarı mamulü mikrodalga çözücüde kullanılan program dört defa tekrarlanarak çözdürülebilirken B yarı mamulü daha fazla tekrara rağmen çözdürülememiştir. B yarı mamulü tam olarak çözdürülemediği ve çözelti içinde katı parçacıklar kaldığı için heterojen numuneye AAS ve ICP-OES analizleri yapılmamıştır. B yarı mamulüne yapılan XRF ve EDX analiz sonuçları Çizelge 6.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.3. B kodlu yarı mamule ait kimyasal analiz sonuçları (Ağırlıkça %)

OKSİTLER	XRF	EDX (3 analiz ortalaması)
Na₂O	3.08	4.48
MgO	0.25	-
Al₂O₃	14.60	13.77
SiO₂	47.71	42.49
K₂O	1.23	0.96
CaO	11.45	9.70
ZnO	2.97	4.98
ZrO₂	18.53	23.56

B kodlu yarı mamule ait kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde XRF ve EDX sonuçlarında bazı oksitler için farklılıklar dikkat çekmektedir. EDX analizinden elde edilen ZrO₂ miktarının XRF analizi sonucundan daha yüksek olduğu görülmektedir. EDX analizi için altın-paladyum karışımı ile kaplama yapılmıştır ve Au ve Zr elementlerine ait pikler çakışarak sonucu değiştirmiştir.

Analiz tekniklerinde yaşanan sorunlar ve elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirilirse, ICP-OES ve AAS teknikleri çözeltileri kolaylıkla ve homojen olarak hazırlanabilen malzemeler için uygun ve güvenilir bir teknik olsada kuvvetli asitler ile bile çözdürülemeyen yarı mamuller için ilk başvurulacak teknik değildir. Ayrıca ürünlerin çözdürülmesi için kullanılan hidroflorik asit (HF) B₂O₃ ile reaksiyona girmektedir ve bor tayinini engellemektedir. Zirkonyum (Zr) ile

flor (F) çözünmeyen florit yapı oluşturduğundan HF'i nötralize etmek ve B₂O₃ ile reaksiyona girmesini engellemek için ZrOCl₂ gibi kompleksleştiriciler kullanılmaktadır. Bu yöntem uygulandığında ise fritte bulunan ve opaklığı sağlayan zirkon'dan gelen Zr miktarı tayin edilememektedir. ICP-OES ve AAS analizlerinde ortaya çıkan en önemli sorun numune hakkında bilgi bulunmadığında analiz yapmak için tüm elementlerin standartlarından kalibrasyon eğrilerinin çizilmesi gerekliliğidir ki bu nedenle bu analizler ancak diğer kimyasal analiz tekniklerinin arkasından doğrulayıcı ve tamamlayıcı olarak gerek görülürse yapılmalıdır.

EDX'te ise belirli bölgelerden yapılan analizlerin ortalamaları alındığı için analiz sonucu seçilen bölgelere bağlıdır. EDX analizi bulk analiz için üretilmiş bir cihaz değildir. En uygun kullanım alanı mikroyapıdaki mikron boyutundaki kristallerin kompozisyonunun belirlenmesidir. Diğer yöntemlerde analiz ettiğimiz bölgeyi göremediğimiz için, geniş bir numunenin çok küçük bir kısmını, matriks içerisindeki kristalleri yada farklı bölgeleri görerek analiz etmek istediğimizde diğer yöntemlere göre avantaj sağlamaktadır.

Yarı mamullerin analizi en hızlı ve en kolay XRF ile gerçekleştirilmiştir. Numunenin eritilmesi ve XRF analizinin yapılması çok kısa sürmektedir. Numune, eritiş yöntemi ile hazırlandığından homojenlik sağlanmakta ve doğru sonuçlar elde edilmektedir. XRF analizinin dezavantajı ise bor gibi hafif elementlerin analizinin yapılamamasıdır.

XRF analizinin tekrarlanabilir olduğunu görmek için A kodlu yarı mamul farklı dönemlerde tekrar ölçülmüş ve ölçüm sonuçları Çizelge 6.4'te verilmiştir. Birbirleri ile oldukça tutarlı olan bu sonuçlar bize XRF analizinin tekrarlanabilir bir analiz tekniği olduğunu göstermiştir. XRF tekniği ile yapılan kimyasal analiz sonuçlarının doğruluğundan emin olmak için kompozisyonları bilinen farklı yarı mamuller üretilerek XRF ile kimyasal analizleri yapılmıştır. Üretilen yarı mamullerin içeriğindeki B₂O₃ miktarı artırılarak reçeteler oluşturulmuştur. Ancak hiçbirinde B₂O₃ tespit edilememiştir. Bu nedenle XRF analiz sonucu ile karşılaştırmak için reçete içerisinden B₂O₃ çıkarılarak tekrar % ağırlıkları hesaplanmış ve XRF sonuçları ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Çizelge 6.5).

Çizelge 6.4. A kodlu yarı mamule farklı zamanlarda yapılan XRF kimyasal analiz sonuçları
(Ağırlıkça %)

OKSİTLER	I. Analiz	II. Analiz	III. Analiz
Na₂O	4.60	4.52	5.44
MgO	0.23	0.23	0.26
Al₂O₃	20.58	20.69	20.16
SiO₂	52.7	52.63	51.99
K₂O	1.70	1.69	1.72
CaO	15.38	15.48	15.45
Fe₂O₃	0.44	0.44	0.44
ZnO	4.05	4.07	4.25
ZrO₂	0.11	0.14	0.11
Safsızlık⁽²⁾	0.21	0.11	0.18

Çizelge 6.5. XRF analizi için hazırlanan B1, B2 ve B3 kodlu frit kompozisyonları ve XRF analiz sonuçları

OKSİTLER	B1 (%)	B1 (B ₂ O ₃ çıkartılmış hali (%))	XRF (%)	B2 (%)	B2 (B ₂ O ₃ çıkartılmış hali (%))	XRF (%)	B3 (%)	B3 (B ₂ O ₃ çıkartılmış hali (%))	XRF (%)
Al₂O₃	4.90	4.97	5.17	4.85	4.99	5.2	4.78	4.99	5.2
SiO₂	60.24	61.1	59.2	59.4	61.1	59.12	58.59	61.1	58.7
K₂O	3.78	3.83	3.89	3.72	3.83	3.83	3.67	3.83	3.83
CaO	9.00	9.13	9.90	8.87	9.12	10.02	8.75	9.13	9.89
ZnO	11.44	11.60	11.98	11.28	11.60	12.12	11.1	11.58	12.41
BaO	9.24	9.37	9.86	9.1	9.36	9.71	8.98	9.37	9.97
B₂O₃	1.4	-	-	2.78	-	-	4.13	-	-

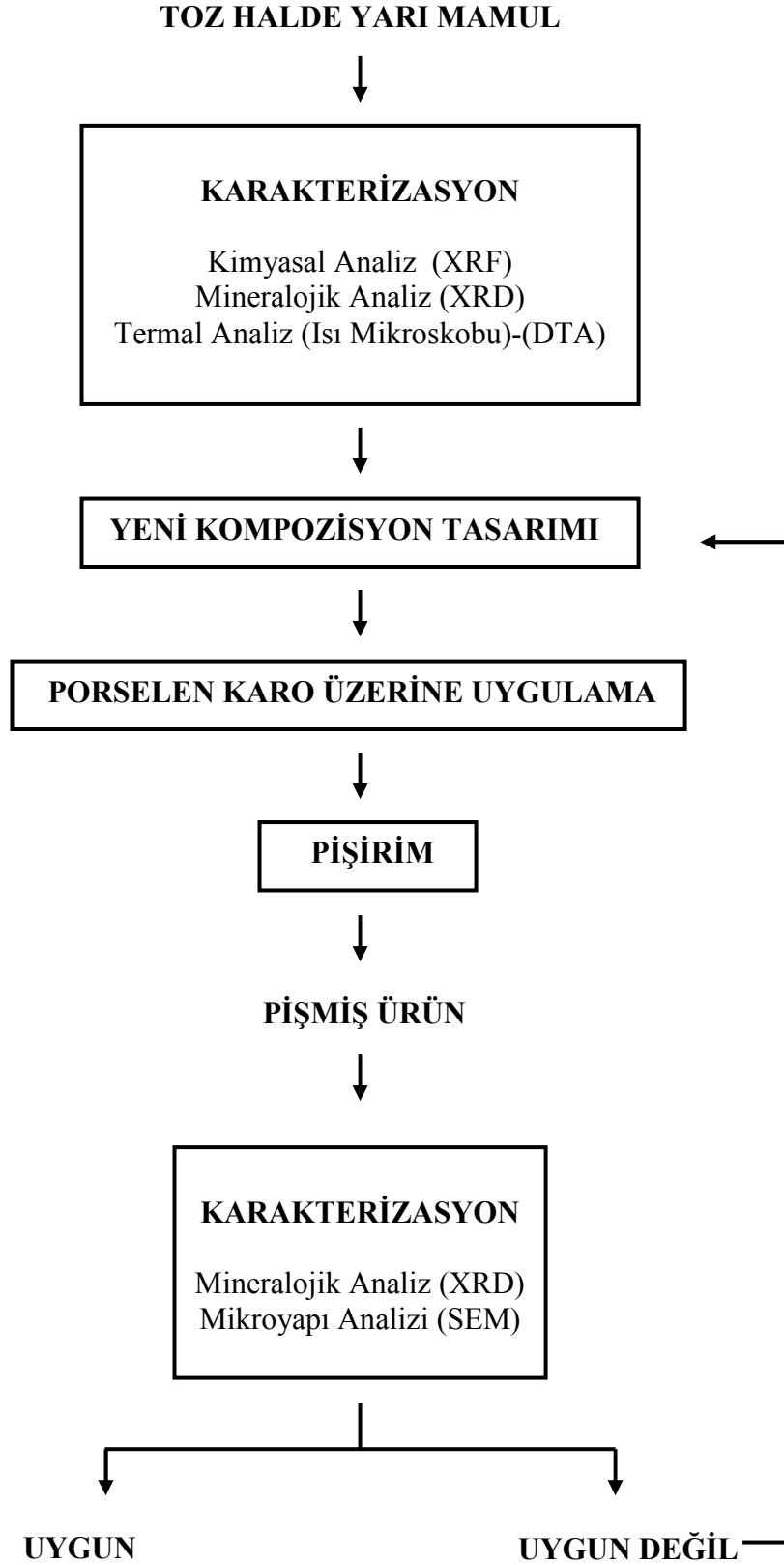
(2) XRF analizinde ağırlıkça % 0.05 altında belirlenen oksitler (bu analizlerde saptanan oksitler P₂O₅, TiO₂, CuO ve SrO'dir) analiz sonucuna dahil edilmemiş safsızlık olarak alınmıştır.

Kullanılan XRF cihazı ile B_2O_3 analizi yapılamamasına rağmen diğer oksitler için gerçek değere çok yakın değerler tespit edilmiştir.

Sonuç olarak yarı mamul frit örneklerinin kimyasal analizlerinin XRF tekniği ile yapılması, örneklerin belirli bölgelerinden ya da pişirilmiş nihai ürünlerin içerisinde oluşan kristallerin ya da amorf fazın kimyasal analizinin ise EDX ile yapılması uygun görülmüştür. Yarı mamul frit örneklerinin karakterizasyonunda ve kompozisyon tasarımlarında Şekil 6.1’de görülen karakterizasyon sürecinin uygulanmasına karar verilmiştir.

Şekil 6.1’de görüldüğü gibi ilk olarak yarı mamulün toz haline analiz yapılmıştır. Kolay ve hızlı olan XRF yöntemi yarı mamulün kimyasal analizi için kullanılmıştır. Sonra yarı mamul ürünün içerdiği fazları tespit etmek için mineralojik analiz gerçekleştirilmiştir. Daha sonra sistemin sinterlenme ve devitrifikasyon davranışının incelenmesi; sinterlenme, yumuşama, cam geçiş sıcaklıklarının ve kristal fazların oluşum sıcaklıklarının belirlenmesi için yarı mamul frite termal analiz teknikleri uygulanmıştır.

Ayrıca pişirim sonrasında oluşan fazları tespit etmek için yarı mamul karo yüzeyine uygulanarak pişirilmiş ve pişmiş yüzey üzerinden mineralojik analizleri yapılmıştır. Sistemin mikroyapısı nihai ürün özelliklerini belirlediğinden mineralojik analiz yapılan numune üzerinden mikroyapı incelemesi de gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu kullanılarak cam-seramik sistemde bulunan kristallerin şekilleri, boyutları belirlenmiş ve bu kristaller üzerinde yapılan EDX analizleri ile XRD’de belirlenen fazlar karşılaştırılmış, ayrıca görüntülerden bu fazların dağılımları belirlenmiştir. Yarı mamulün porselen karo için uygun olmadığına karar verildiğinde özelliklerin iyileştirilmesi yönünde yeni kompozisyonlar tasarlanmıştır.



Şekil 6.1. Kompozisyonu bilinmeyen yarı mamullere uygulanacak karakterizasyon süreci

6.2. Standart Yarı Mamullerin Karakterizasyon Sonuçları

Farklı firmalar tarafından üretilen ve ticari olarak kullanılan dört farklı yarı mamulden (A, B, D ve E kodlu granül fritleri) pişirim sonrasında A ve D kodlu mat-transparan, B ve E kodlular ise mat-opak görünüm sergilemişlerdir. Karakterizasyon çalışmalarına A ve B kodlu yarı mamullerin kimyasal analizlerinden başlanmış ve elde edilen sonuçlara göre Şekil 6.1’de görülen karakterizasyon süreci belirlenmiştir. Yarı mamuller belirlenen sürece uygun olarak incelenmiştir.

6.2.1. A kodlu yarı mamule ait karakterizasyon sonuçları

Kimyasal analiz sonucu

A kodlu yarı mamulüne farklı tekniklerle yapılan kimyasal analiz sonuçları daha önce Çizelge 6.2’de verilmiştir. Bu bölümde ise belirlenen karakterizasyon sürecine uygun olarak XRF analizinden elde edilen sonuç (Çizelge 6.6) değerlendirilmiştir.

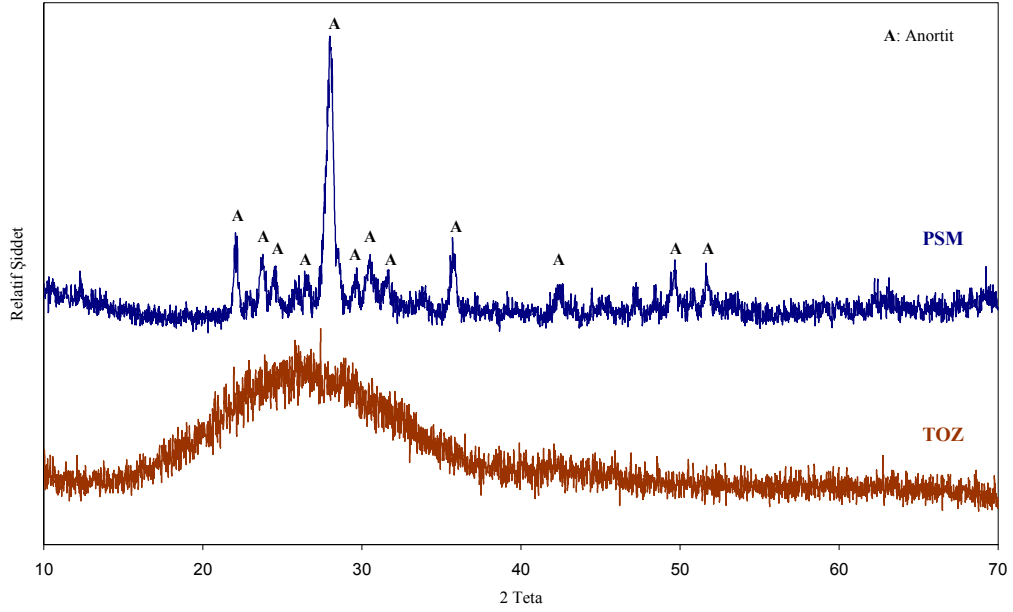
Çizelge 6.6. A kodlu yarı mamule ait XRF kimyasal analiz sonucu

OKSİTLER	Ağırlıkça %
Na ₂ O	4.60
MgO	0.22
Al ₂ O ₃	20.59
SiO ₂	52.77
K ₂ O	1.70
CaO	15.39
ZnO	4.05

CaO, Al₂O₃ ve SiO₂ değerlerinin diğer oksitlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Yarı mamulün pişirim sırasında CaO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde kristalleneceği, diğer oksitlerin ise ürünün olgunlaşmasına yardımcı olmak amacı ile ilave edildiği düşünülmektedir.

Mineralojik analiz sonucu

A kodlu kuru dekorasyon yarı mamulüne toz halinde uygulanan ve karo yüzeyinde pişmiş haliyle uygulanan XRD sonuçları Şekil 6.2’de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



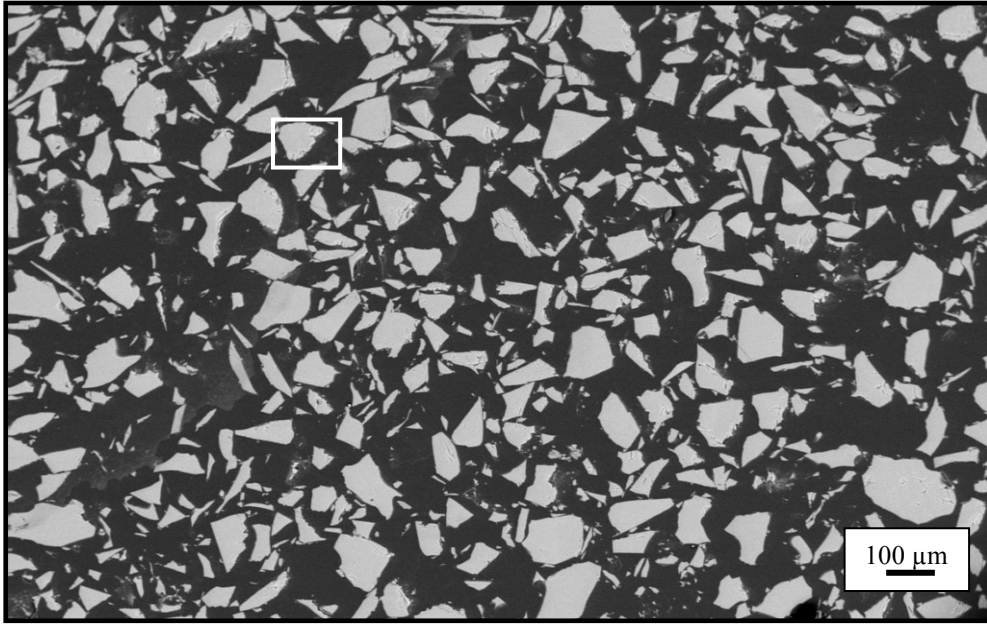
Şekil 6.2. A kodlu yarı mamulünün toz halinde (TOZ) ve pişirim sonrasında (PSM) çekilen XRD grafikleri

Toz haldeki yarı mamulün XRD paterni (Şekil 6.2), yapının amorf olduğunu göstermektedir. Yarı mamulün (1215 °C tepe sıcaklığı olan) Vitra Karo A.Ş porselen karo fırın rejiminde pişirilmiş halinde ise amorf fazın yanında temel kristal faz olarak anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ve $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}_2\text{Al})_4\text{O}_8$) kristalleri tespit edilmiştir.

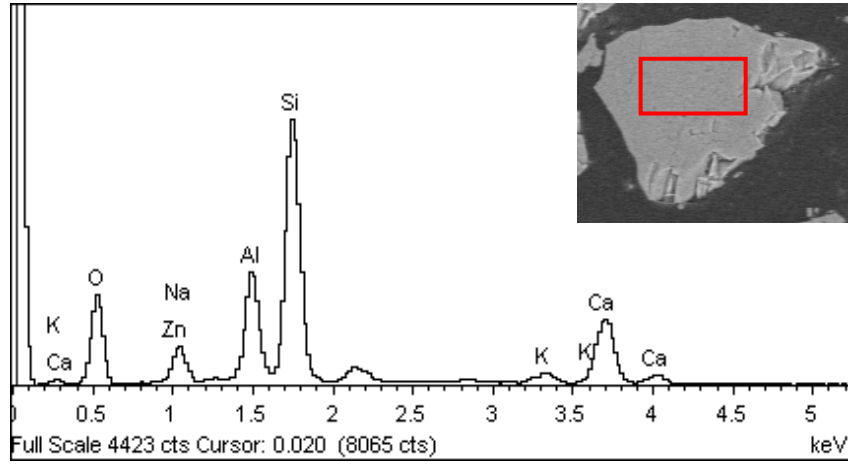
Mikroyapı analiz sonucu

XRD analizi ile amorf olduğu belirlenen yarı mamuller vakum ortamında granül halde kalıp içerisinde dağıtılmış, daha sonra otomatik parlatma cihazında parlatılarak SEM ile incelenmiştir (Şekil 6.3).

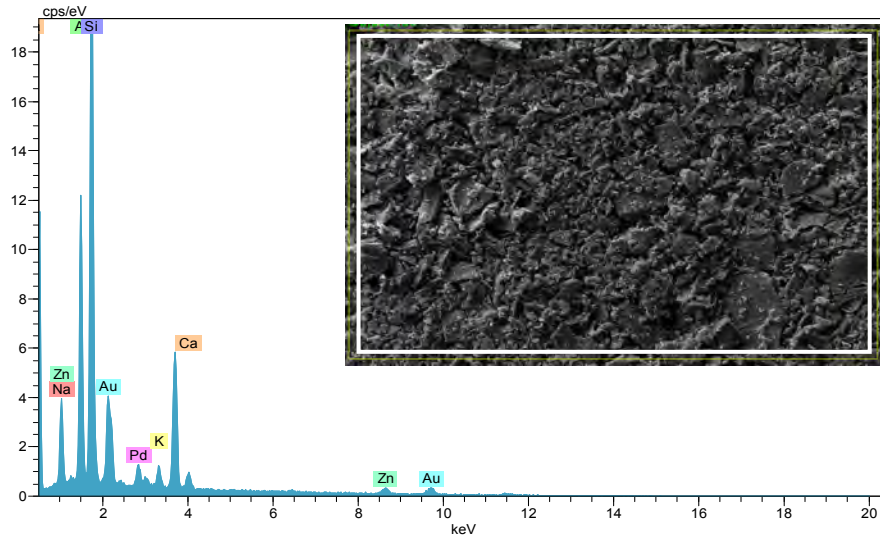
Yarı mamuller düzensiz şekildedir. Şekil 6.3'te işaretlenen tek tane üzerinden alınan EDX analizi sonucu, öğütülerek pelet haline getirilen ve içerisinde pek çok tane içeren numune üzerinden alınan EDX analizi ile karşılaştırıldığında (Şekil 6.4) benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Bunun nedeni yarı mamulün tamamen amorf olmasıdır. Her bölgede aynı kompozisyondadır.



Şekil 6.3. A kodlu yarı mamulün granül halde SEM görüntüsü



(a)

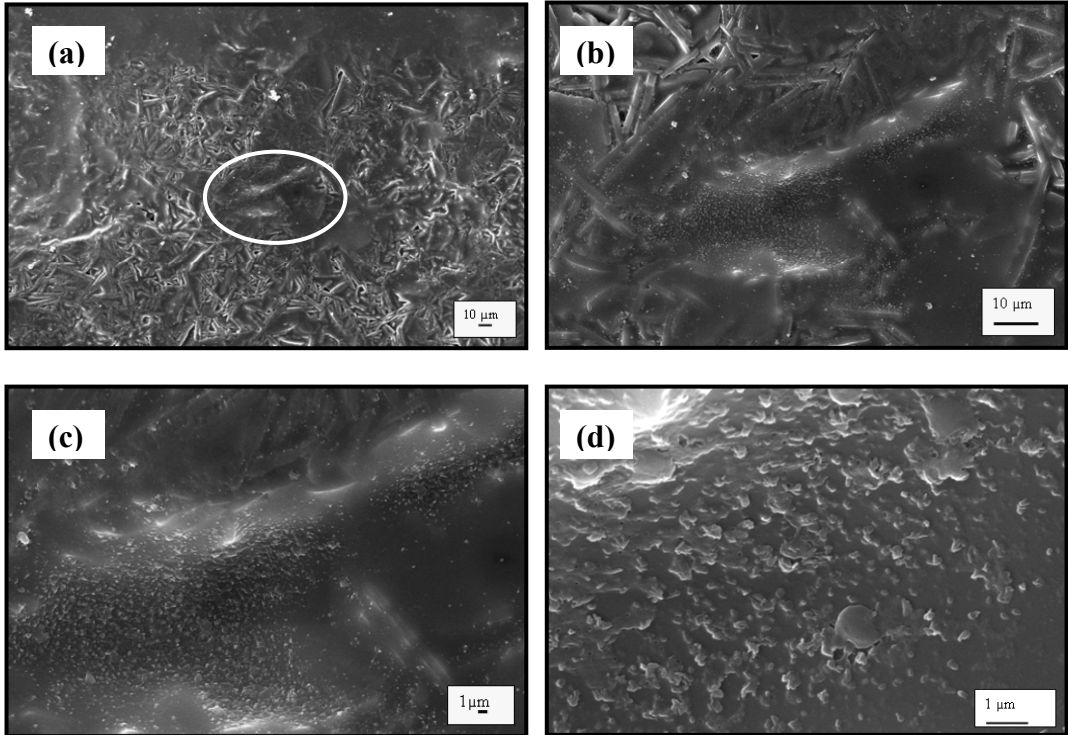


(b)

	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	ZnO
(a)	5.23	18.24	55.74	1.56	13.35	5.47
(b)	5.08	18.76	54.59	1.34	12.59	7.64

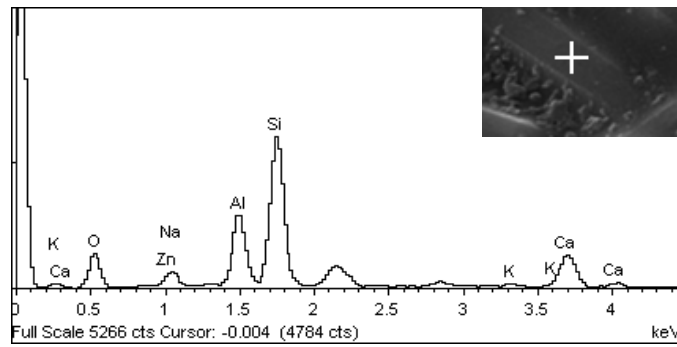
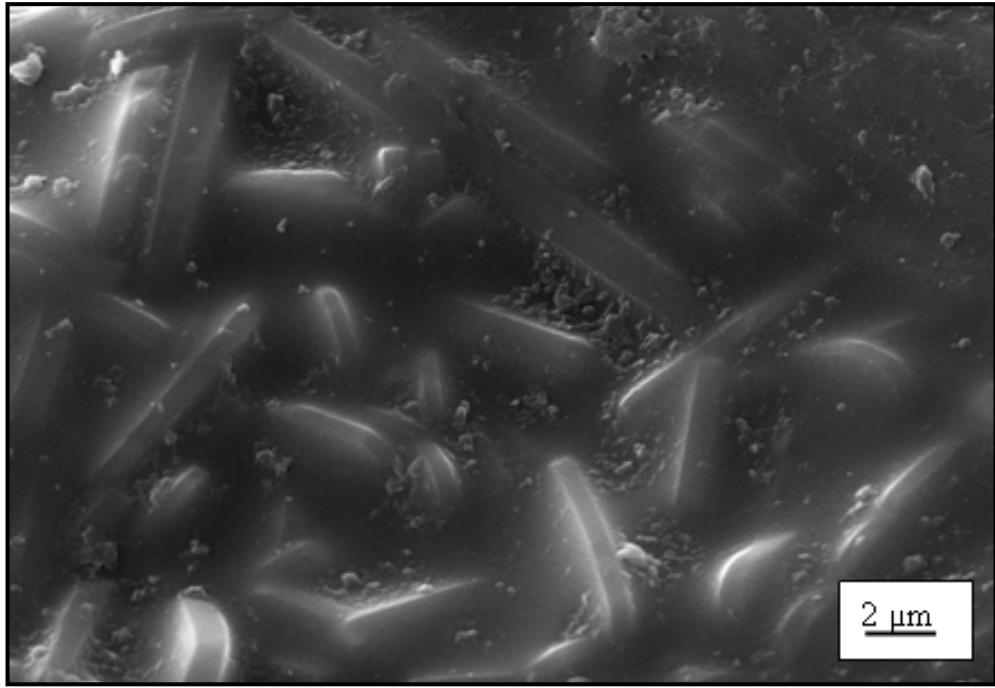
Şekil 6.4. (a) Şekil 6.3'te belirtilen bölgeden (granül üzerinden) ve (b) öğütülerek hazırlanan pelet üzerinden elde edilen EDX spektrumları ve kantitatif analiz sonuçları

XRD analizinde amorf faz ile birlikte anortit kristallerini içerdiği tespit edilen pişmiş yarı mamul ürün SEM ile yüzeyden ve kesitten incelenmiştir. Şekil 6.5(a)'daki SEM görüntüsünde yoğun ve homojen bir şekilde dağılmış yaklaşık 10 µm boyutunda çubuk şeklinde ve daire içine alınan bölgede ise çok daha küçük 1 µm boyutunda küresel tanelerin varlığı tespit edilmiştir. Şekil 6.5a'da daire içine alınan bölgenin büyütülmesi sonucu elde edilen görüntülerde (Şekil 6.5b, c, ve d) daha net görülen küçük damlalar faz ayrışımının olduğunu belirtmektedir. De Vekey ve Majumdar'ın (1970) çalışmalarında CMAS sisteminde belirli oranda CaO içeren camda faz ayrışımının kalsiyum ve magnezyum iyonlarının çökmesi sonucu olduğu belirtilmiştir (Torres 2004a, 2005a). Bu nedenle incelenen frit kompozisyonunda yüksek miktarda bulunan CaO'in faz ayrışımını sağladığı ve oluşan nüvelerden XRD'de belirlenen anortit kristallerinin oluştuğu düşünülebilir.



Şekil 6.5. A kodlu yarı mamulün pişmiş (a) yüzeyinden çekilen ve (b,c,d) daire ile belirtilen alandan daha büyük büyütmelerde çekilen ikincil elektron görüntüleri

Şekil 6.6'da mikroyapı daha yüksek büyütmelemlerde incelendiğinde de büyük çubuk şeklindeki kristaller arasında büyüymeden kalan küçük kristal damlaları faz ayrışımını net bir şekilde göstermektedir. XRD sonucu (Şekil 6.2) ve EDX analizi sonucu (Şekil 6.6) birlikte değerlendirildiğinde amorf faz içinde dağılan kristallerin anortit kristali olduğu anlaşılmaktadır. Cam faz içinde yoğun olarak dağılan kristaller ise cam-seramik yapının oluştuğunu kanıtlamaktadır.

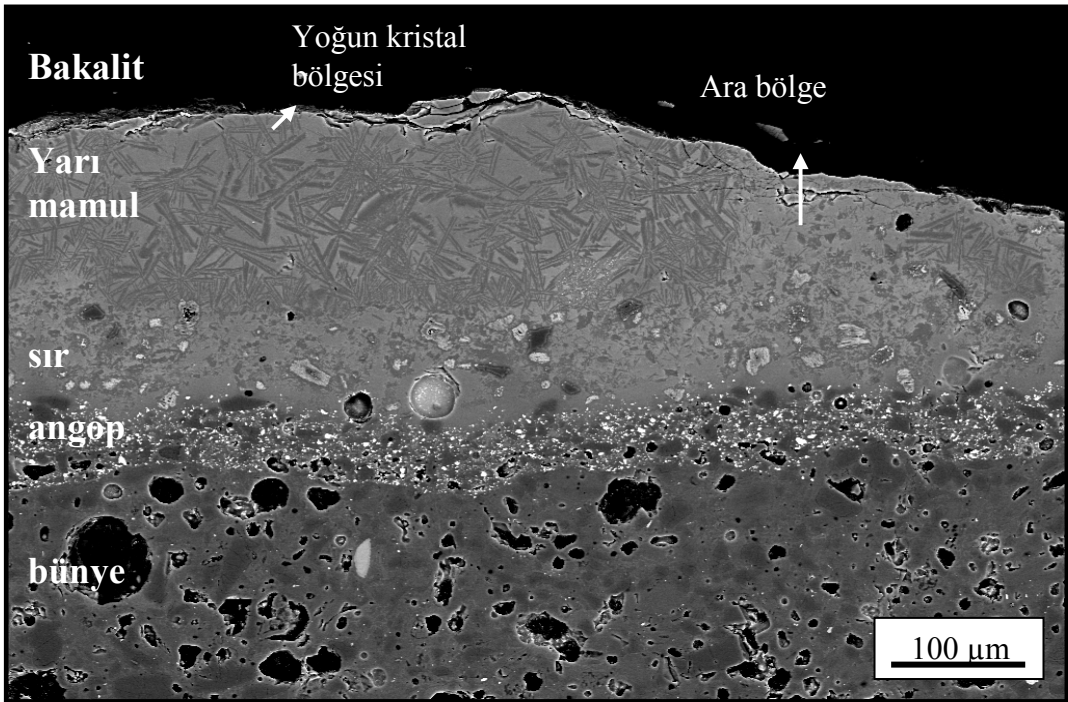


Şekil 6.6. A kodlu yarı mamulün pişmiş yüzeyinden çekilen ikincil elektron görüntüsü ve artı şeklinde gösterilen bölgeden alınan EDX spektrumu

Cam-seramiklerin sahip oldukları özellikler mikroyapılarına bağlıdır. Bu nedenle cam seramik sırların mikroyapılarıyla özellikleri arasında sonuca gitmek için nihai cam-seramik yapı çok iyi karakterize edilmelidir. Yüzeyden alınan görüntülerde büyük anortit kristalleri çubuk şeklinde görülse de sadece yüzey görüntüsüne bakılarak yorum yapmak doğru olmayacaktır. Kesitten de görüntüler alındığında kristal fazların dağılımları, şekilleri ve boyutları hakkında daha doğru sonuçlara ulaşılabilecektir.

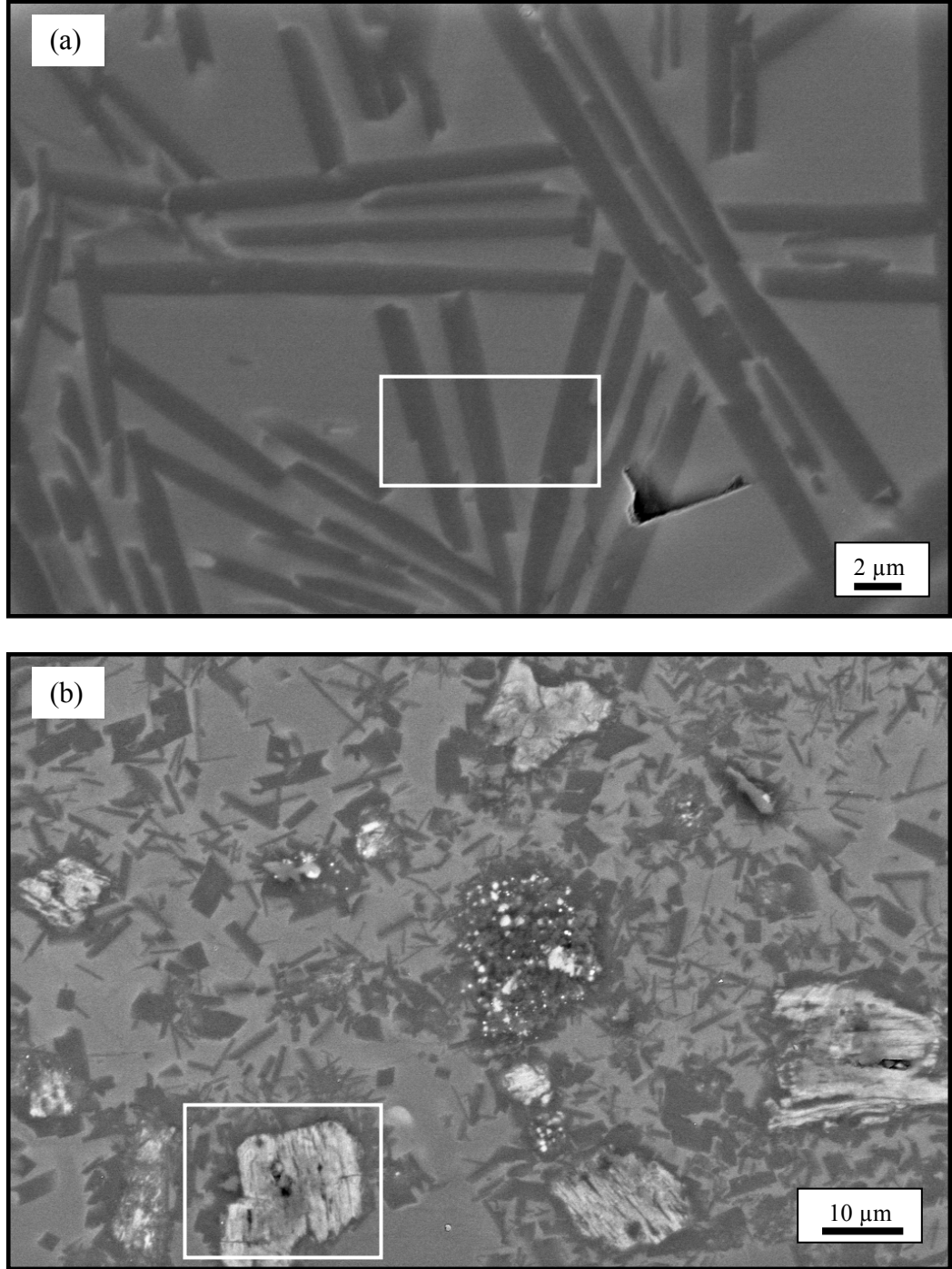
Şekil 6.7’de kesitten alınan görüntüde porselen bünye üzerine uygulanan angop, sır ve en üstte yarı mamul tabakası görülmektedir.

Zirkon kristallerini içeren angop tabakası ve kuru granül halde uygulanan frit tabakası net olarak görülse de iki tabaka arasında kalan sır tabakası çok belirgin değildir. Çünkü angop üzerine atılan sır kompozisyonu frit kompozisyonunda olduğu gibi yüksek oranda CaO , Al_2O_3 , SiO_2 içermektedir ve kompozisyonlar birbirine yakın olduğu için kontrast azalmaktadır.



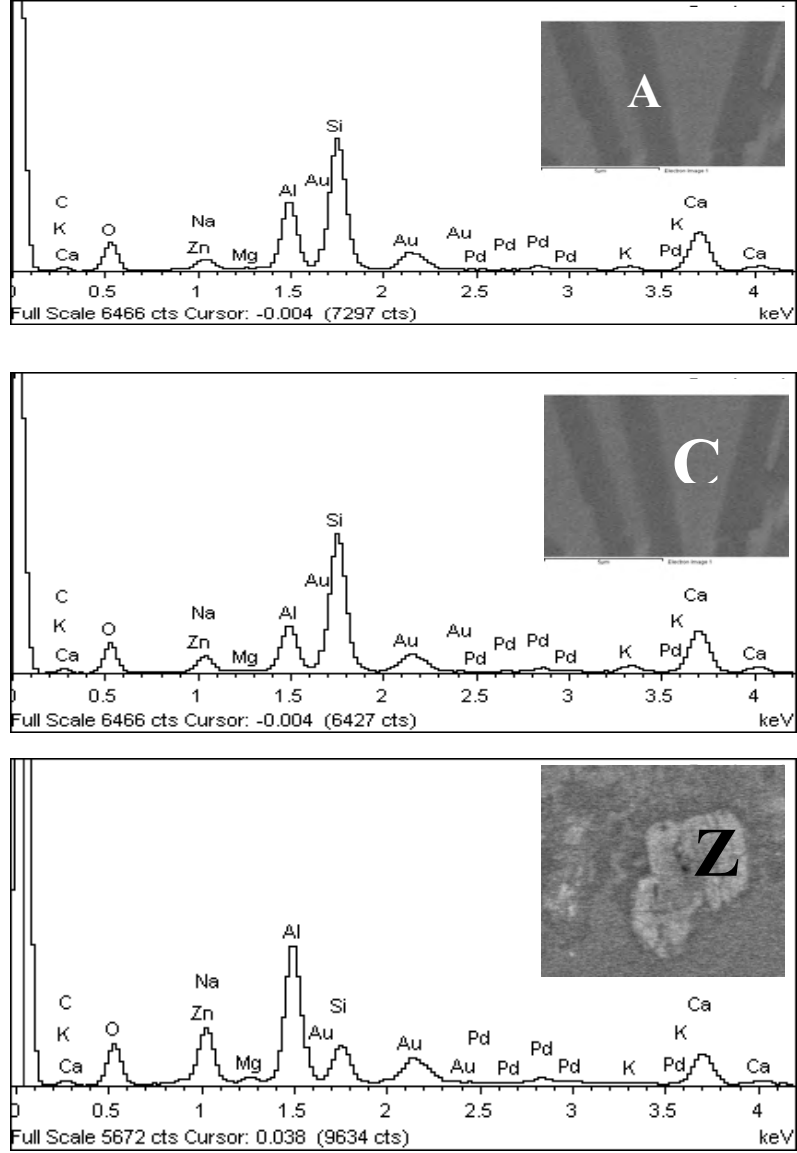
Şekil 6.7. Pişirilen A kodlu yarı mamulün kesitten çekilmiş geri yansıyan elektron görüntüsü

Şekil 6.7’de ok ile gösterilen yoğun kristal kümelerinin bulunduğu bölge ve yoğunluğun azaldığı ara bölge Şekil 6.8’de daha büyük büyütmelerde gösterilmiştir.



Şekil 6.8. Şekil 6.7’de görülen (a) yoğun kristal içeren bölgeye ve (b) ara bölgeye ait geri yansıyan elektron görüntüleri

Şekil 6.8’de kare içinde belirtilen bölgelerden alınan noktasal EDX analiz sonuçları (A, B ve Z noktalarından) Şekil 6.9’da özetlenmiştir.



	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	ZnO
A Noktası	3.36	-	22.03	54.98	1.22	15.61	2.80
C Noktası	4.25	0.23	15.03	55.55	1.93	16.76	6.26
Z Noktası	4.24	1.74	42.85	15.97	-	8.82	26.39

Şekil 6.9. A kodlu yarı mamulün kesit görüntülerinde belirtilen noktalardan elde edilen EDX spektrumları ve kantitatif analiz sonuçları

Görüntüden elde edilen noktasal analiz sonuçları ve XRD analiz sonucu birleştirildiğinde çubuk şeklinde görülen kristallerin anortit olduğu anlaşılmaktadır. Çok az miktardaki Na_2O varlığından dolayı bir miktar Na^{+} 'in Ca^{+2} ile yerdeğiştirerek anortit yapısına girmiş olabileceği düşünülmüştür. Çünkü XRD sonucunda da $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ve $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}_2\text{Al})_4\text{O}_8$ yapılarının her ikisine de rastlanılmıştır. Ancak kristal etrafındaki camsı fazdan da sinyal alma ihtimali olduğundan kesin yargıya varılamamıştır.

Anortit kristallerinin etrafını saran açık tondaki amorf bölge üzerinden noktasal analiz gerçekleştirildiğinde (C) bu bölgenin temelde CaO , SiO_2 ve Al_2O_3 içerdiği, koyu tonda görülen çubuk şeklindeki kristallere göre alkali oranının ve ZnO oranının yüksek olduğu görülmüştür.

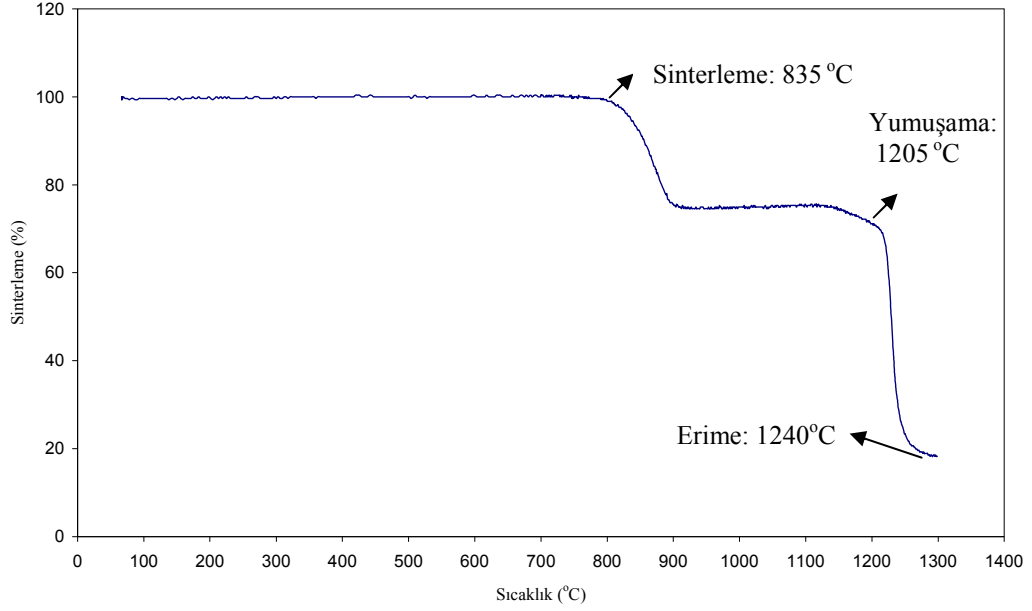
Camsı faz (açık bölgeler) içerisinde dağılmış anortit (koyu bölgeler) kristallerinin yanında çok az miktarda beyaz bölgeler (Z) farkedilmiştir. Camsı fazdan daha açık görünen bu kristaller daha iç kesimlerde ve çok nadir olduğundan XRD'de tespit edilememiştir.

Sinterleme ve devitrifikasyon davranışı

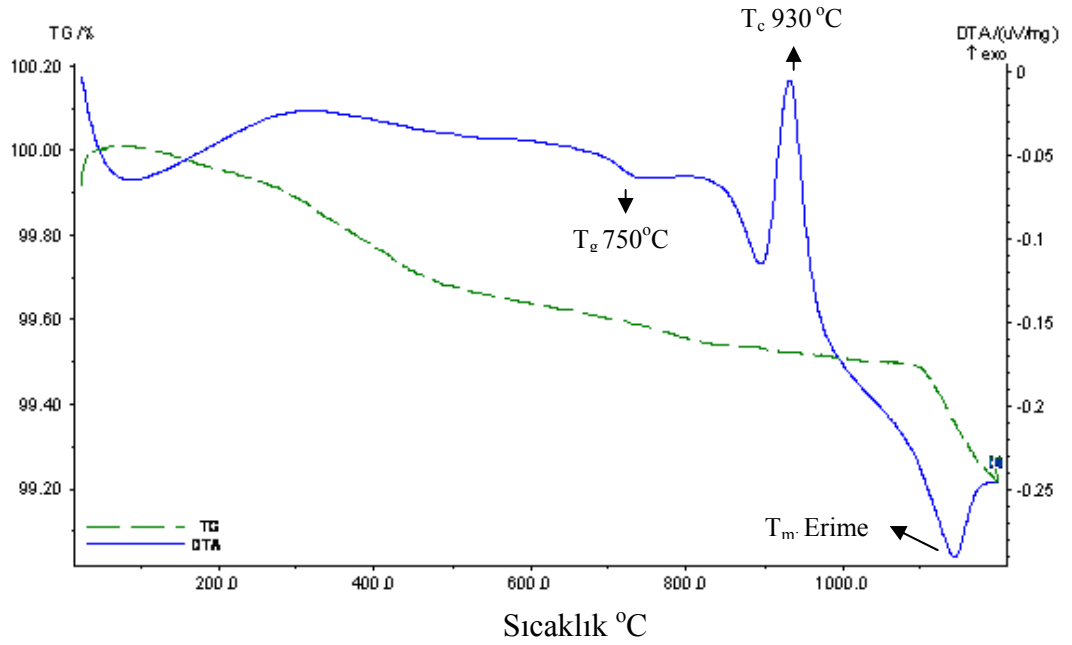
Şekil 6.10'da yarı mamulün ısı mikroskobu analiz sonucu ve DTA sonucu karşılaştırılarak sinterleme ve devitrifikasyon davranışı yorumlanmıştır.

Sinterleme eğrisine bakıldığında sistem belirgin bir akışkan camsı faza sahip olana kadar örneğin boyutu değişmemiştir. DTA eğrisinde görülen cam geçiş sıcaklığına (T_g : 750 °C) ulaşılmasıyla belirli bir viskozite değeri elde edilir, her bireysel tanenin şekli küresel hale gelir ve partiküller arasında ıslatıcı sıvı oluşmaya başlar. Eğer sıcaklık belirli bir viskozite değerini sürdürecekt kadar yüksekse taneler boyunlardan birbirine bağlanmaya ve birbirine bağlı porlar izole hale gelmeye başlar. Merkezlerin birbirine yaklaşması ve yüzey alanının azalması ile açığa çıkan enerji viskoz akış için kullanılır ve kütle akışı gerçekleşir. Kütle akışı ile beraber izole porlarda doldurularak sistemden uzaklaştırılır. Yoğunlaşmanın en yoğun olduğu bölgedir. Sinterleme eğrisine bakıldığında bu oluşum cam geçiş sıcaklığının biraz üstünde yani 800 °C'nin üzerinde başlamıştır ve 930 °C'ye kadar yoğunlaşma devam etmektedir. Bu sıcaklıktan sonra sistemin yoğunlaşması 1100 °C'ye kadar durmuştur. Bunun nedeni 930 °C'de anortit

devitrifikasyonunun maksimuma ulaşmasından dolayı oluşan kristallerin yığın akışını engelleyerek porların giderilmesine engel olmasıdır.



(a)



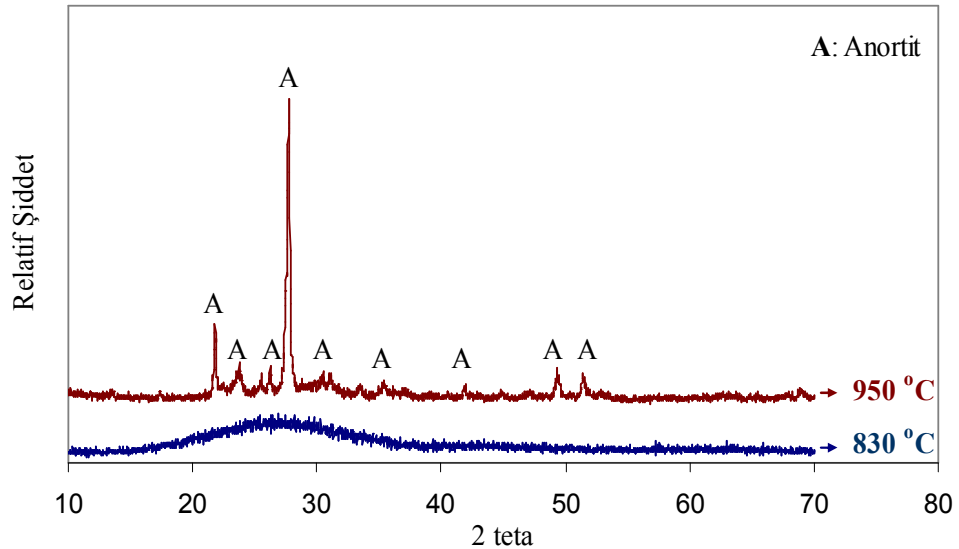
(b)

Şekil 6.10. A kodlu yarı mamulün (a) ısı mikroskobu ve (b) TG-DTA sonuçlarının karşılaştırılması

DTA eğrisinde görüldüğü gibi 1140 °C'ye gelindiğinde oluşan anortit kristallerinin bir kısmı çözünmeye başlamıştır bu da viskozitenin azalmasına neden olmuştur. Belirli bir viskozite değerine tekrar ulaşıldığında sinterleme eğrisinde görülen yoğunlaşma tekrar başlamıştır. Kim ve So (2000) tarafından yapılan çalışmaya dayanarak, sinterleme işleminin önemli kısmı kristalizasyondan önce gerçekleştiğinden porsuz homojen yapı oluşturma beklenmektedir.

DTA eğrisinde 100 °C'de görülen endotermik pik fritin neminin buharlaşmasından kaynaklanmıştır. TG grafiğine baktığımızda ise toplamda % 0.8'lik kütle kaybı görülmektedir, bu değer bize sistemde aslında belirgin bir kütle kaybının olmadığını göstermektedir. Frit hazırlama aşamasında (1450 °C) çok yüksek sıcaklıklarda eritme yapıldığı için tüm reaksiyonlar tamamlanmaktadır, bu nedenle sistemde kütle kaybının olmaması beklenen bir sonuçtur.

DTA eğrisinde 930 °C'de anortit kristalizasyonundan önce 830 °C civarında geniş ekzotermik pik görünümünde bir yükselti dikkat çekmektedir. Bu yükseltinin kristalizasyonun gerçekleştiğini gösteren bir pik mi ya da cihazın ölçüm şartlarından kaynaklanan bir sonuç mu olduğunu anlamak için pelet haline getirilen fritler 10°C/dakikalık pişirim hızı ile 830 °C'ye ve 950 °C'ye ulaşana kadar protherm marka fırında pişirilmiştir ve daha sonra XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 6.11'de görülmektedir.



Şekil 6.11. A kodlu yarı mamulün 830 °C ve 950 °C'ye kadar pişirilmiş hallerine yapılan XRD analiz sonuçları

830 °C'ye kadar pişirilen frit sadece amorf fazdan oluşurken 950 °C'ye çıkılarak pişirilen frit amorf faz içerisinde anortit kristalleri içermektedir. Böylece 830 °C'de herhangi bir kristalizasyonun gerçekleşmediği anlaşılmıştır. Sinterleme eğrisinde 900 °C civarında eğrinin durmaya başlayarak 1150 °C civarına kadar sabit kalmasıda kristalizasyonun bu sıcaklıklar arasında olduğunu doğrulamaktadır.

6.2.2. B kodlu yarı mamule ait karakterizasyon sonuçları

Kimyasal analiz sonucu

Yarı mamul analiz sürecine uygun olarak B yarı mamulünün XRF tekniği ile yapılan kimyasal analiz sonucu (Çizelge 6.7) incelendiğinde yüksek miktarda ZrO_2 ve SiO_2 varlığı tespit edilmiştir. Bu nedenle sistemde zirkon kristalizasyonu olma ihtimali oldukça yüksektir.

Çizelge 6.7. B kodlu yarı mamule ait kimyasal analiz sonucu

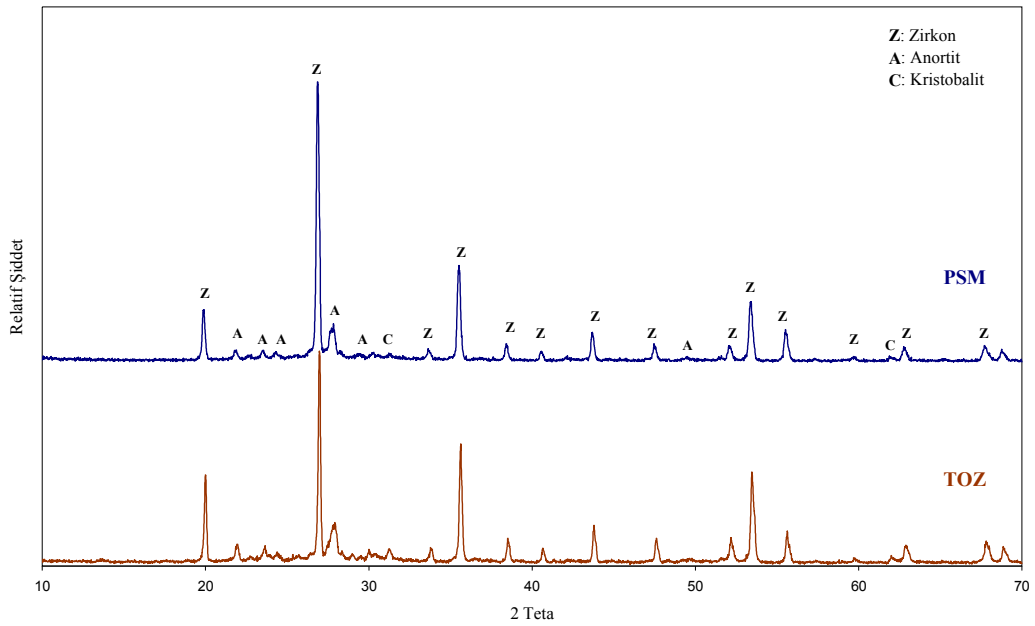
OKSİTLER	Ağırlıkça %
Na_2O	3.08
MgO	0.25
Al_2O_3	14.60
SiO_2	47.71
K_2O	1.23
CaO	11.45
ZnO	2.97
ZrO_2	18.53

Yarı mamul içerisinde bulunan ZrO_2 'in tamamının kristallendiği varsayıldığında 18.53 gr ZrO_2 için 9.02 gr SiO_2 'e ihtiyaç vardır. Kalan SiO_2 ise farklı bir kristal yapı oluşturabilir ya da amorf faz içerisinde kalabilir.

Mineralojik analiz sonucu

B kodlu kuru dekorasyon yarı mamulüne toz halinde uygulanan ve karo yüzeyinde pişmiş haliyle uygulanan XRD analizi sonuçları Şekil 6.12’de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Temel kristal faz zirkondur ve yanında anortit fazı ile çok az miktarda kristobalit fazı bulunmaktadır. Yarı mamulün opak beyaz görünümü kırınım indisi yüksek zirkon kristallerinden kaynaklanmaktadır.

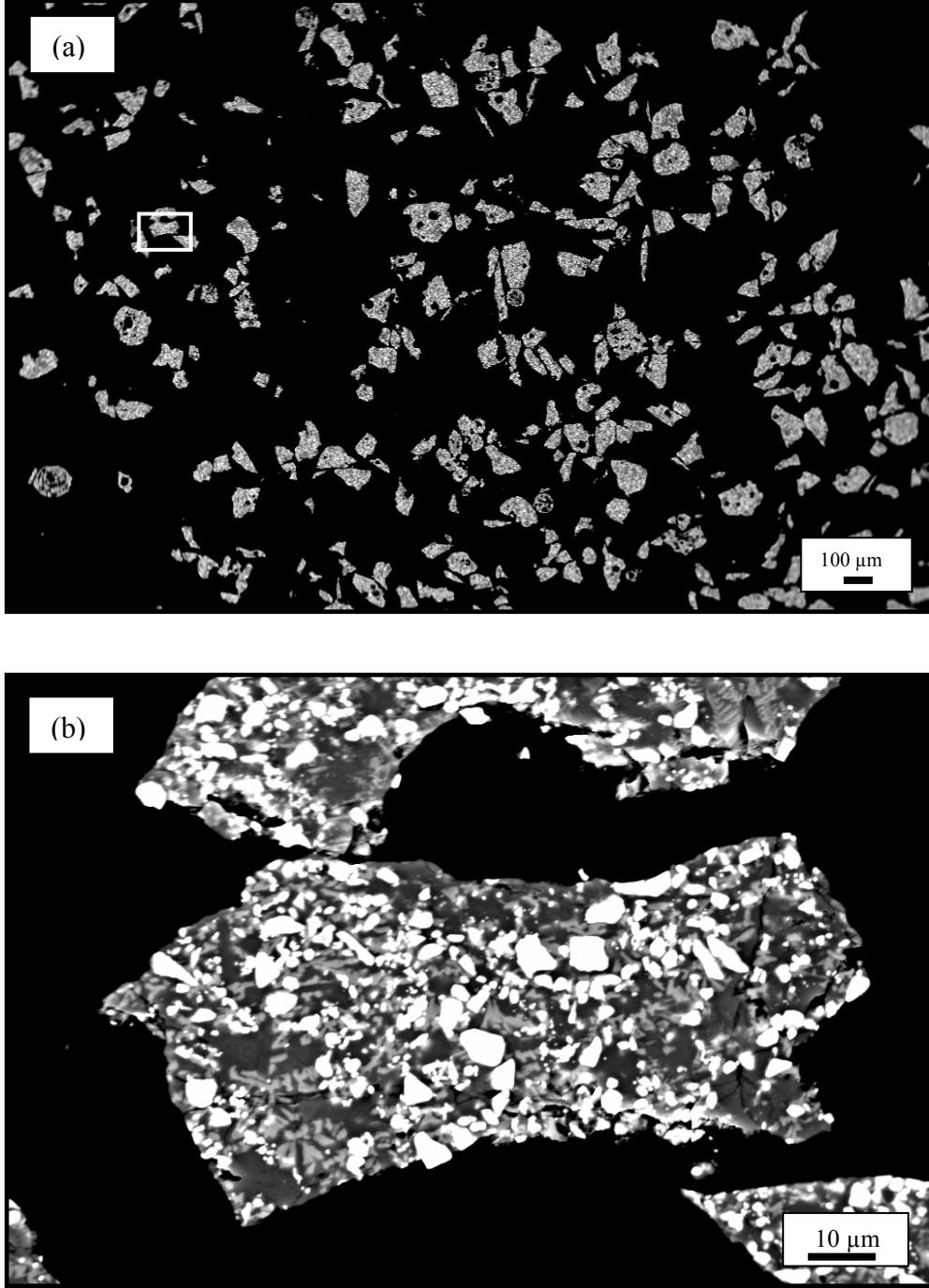
Frit tozunda sadece amorf faz görülmesi beklenirken fritin pişmiş halinde daha şiddetli olmak üzere toz halinde aynı fazlar tespit edilmiştir. Bunun nedeni yapıdaki zirkon miktarının çok fazla olması ve çökmesi olabilir. Ya da frit üretim sürecinden kaynaklanabilir. Bazı üretim tekniklerinde 1500 °C’deki eriyik suda soğutularak frit oluşturulduktan sonra daha homojen bir yapı elde etmek için fritler daha düşük sıcaklıkta tekrar eritilmekte ve soğutulmaktadır (Torres ve ark. 2006b). İkinci ısıtma daha düşük sıcaklıkta gerçekleştiğinden oluşan kristaller tamamen erimeyip suda soğutma sırasında yapıda kalmış olabilir. Ya da su içerisinde soğutma işlemi tam olarak gerçekleştirilememiş olabilir. Bazı yarı mamul üretim tekniklerinde fritler düşük sıcaklıklarda sinterlenmekte daha sonra kırıcıda daha küçük taneler haline getirilmektedirler. Böylece yarı mamul halinde yapıda bulunan kristaller pişirim sırasında kristalizasyonu destekleyici bölgeler olarak davranmaktadırlar (Anonim 2006h).



Şekil 6.12. B kodlu yarı mamulün toz halinde (TOZ) ve pişirim sonrasında (PSM) çekilen XRD sonuçları

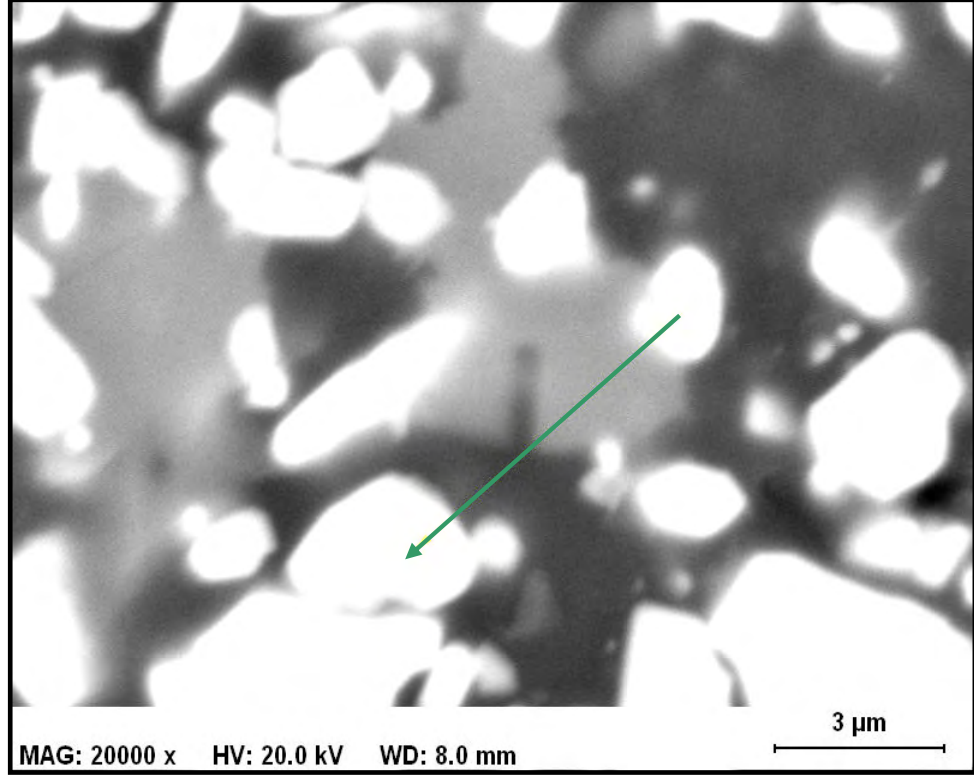
Mikroyapı analiz sonucu

B kodlu yarı mamulün XRD analizi amorf faz içerisinde yüksek miktarda kristal faz olduğunu göstermiştir. Yarı mamuller öğütülmeden granül halde kalıp içerisinde dağıtılmış, daha sonra otomatik parlatma cihazında parlatılarak SEM ile incelenmiştir (Şekil 6.13).

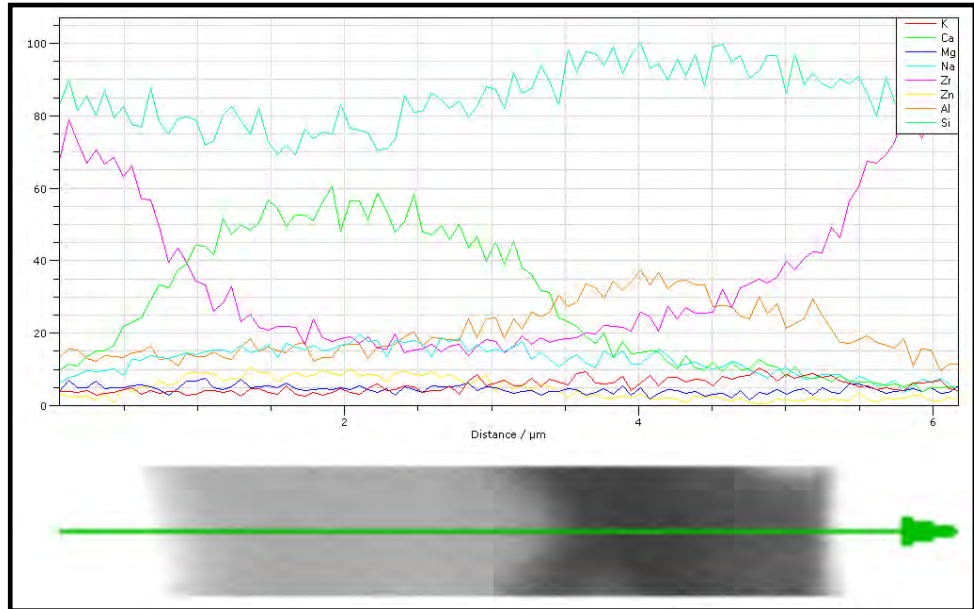


Şekil 6.13. B kodlu yarı mamulün (a) granül halde SEM görüntüsü ve (b) kare içerisinde gösterilen bölgenin daha büyük büyütmelerde çekilen görüntüsü

Görüntüler XRD analizini doğrulamıştır. Düzensiz şekilli yarı mamuller kristal faz içermektedir. Fazların kompozisyonlarını belirlemek için Şekil 6.14'te belirtilen çizgiden EDX analizi yapılmıştır.



(a)

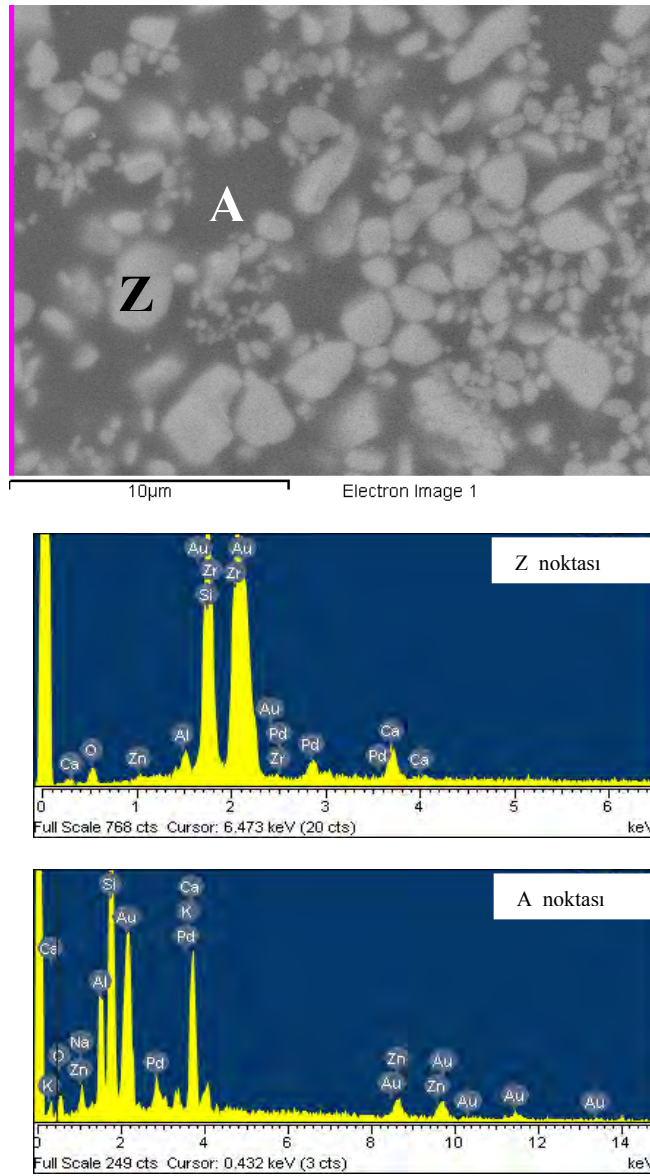


(b)

Şekil 6.14. (a) B kodlu yarı mamul tanesinin içinden alınan SEM görüntüsü ve (b) çizgisel EDX analizi ile belirlenen kompozizyonlara ait patern

Çizgi yöntemi ile elde edilen EDX analiz sonucu XRD sonucu ile birlikte yorumlandığında Zr ve Si elementlerinin yüksek miktarda olduğu beyaz taneler zirkon, Ca ve Si ve diğer elementlerinin yüksek miktarda olduğu gri tonda bölgeler amorf, koyu tonda bölgeler ise anortittir.

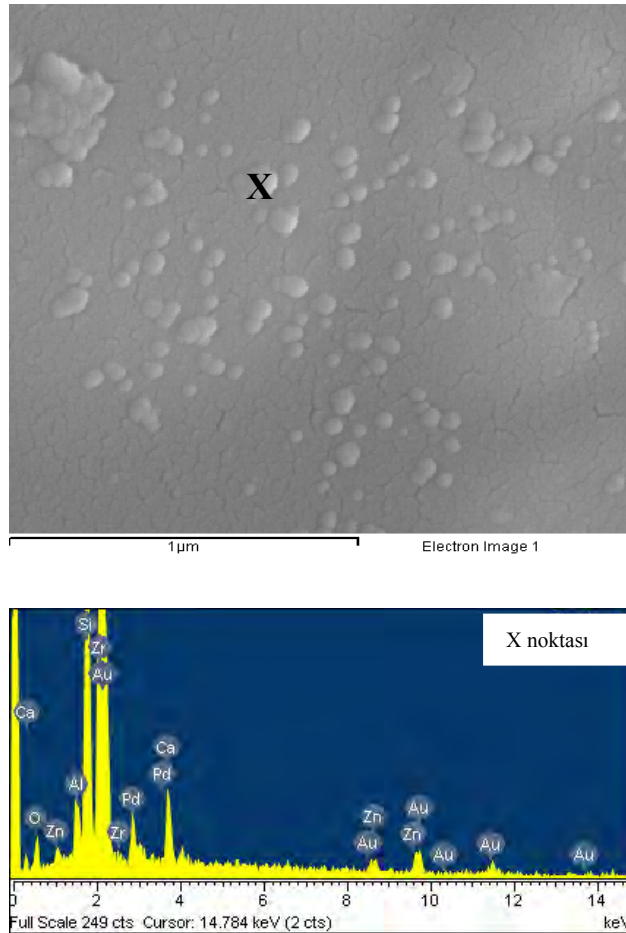
Yarı mamul taneleri incelendikten sonra endüstriyel şartlarda ısıtılma işlemi tabii tutularak pişirilen yarı mamul mikroyapısı incelenmiştir. B kodlu yarı mamulün yüzeyden çekilen SEM görüntüsü Şekil 6.15'te görülmektedir.



Şekil 6.15. Pişirilen B kodlu yarı mamulün yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü ve bu görüntü üzerinde belirtilen A ve Z noktalarına ait EDX spektrumları

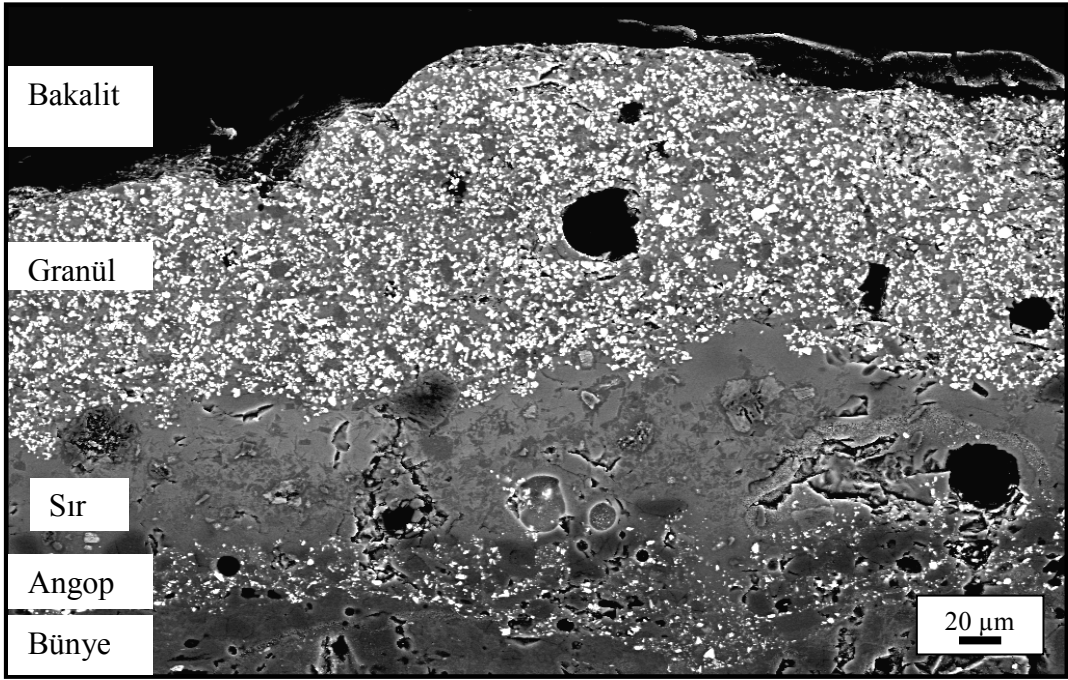
Pişmiş yarı mamul yüzeyinde 1-3 μm civarında ve bir mikrondan daha küçük taneler olmak üzere geniş tane boyut dağılımına sahip düzensiz, küresel şekilli, yoğun olarak dağılmış kristaller görülmektedir. Şekil 6.15'te belirtilen Z noktası üzerinden yapılan EDX analizi XRD analizi sonucu ile birlikte yorumlandığında açık tondaki bu kristallerin zirkon kristalleri olduğunu göstermiştir. Amorf bölgeden yapılan noktasal analiz sonucuna ait spektrumda Ca, Al ve Zn elementlerine ait pik şiddet oranlarının arttığı görülmektedir.

Yarı mamulün yüzeyinden daha büyük büyütmeyle alınan görüntü (Şekil 6.16) amorf matris içinden ayrılan ve bir araya gelerek büyüyen nano boyuttaki kristalleri göstermektedir. X şeklinde belirtilen nokta üzerinden alınan EDX spektrumu nano boyuttaki bu kristallerin zirkon olduğunu göstermektedir.



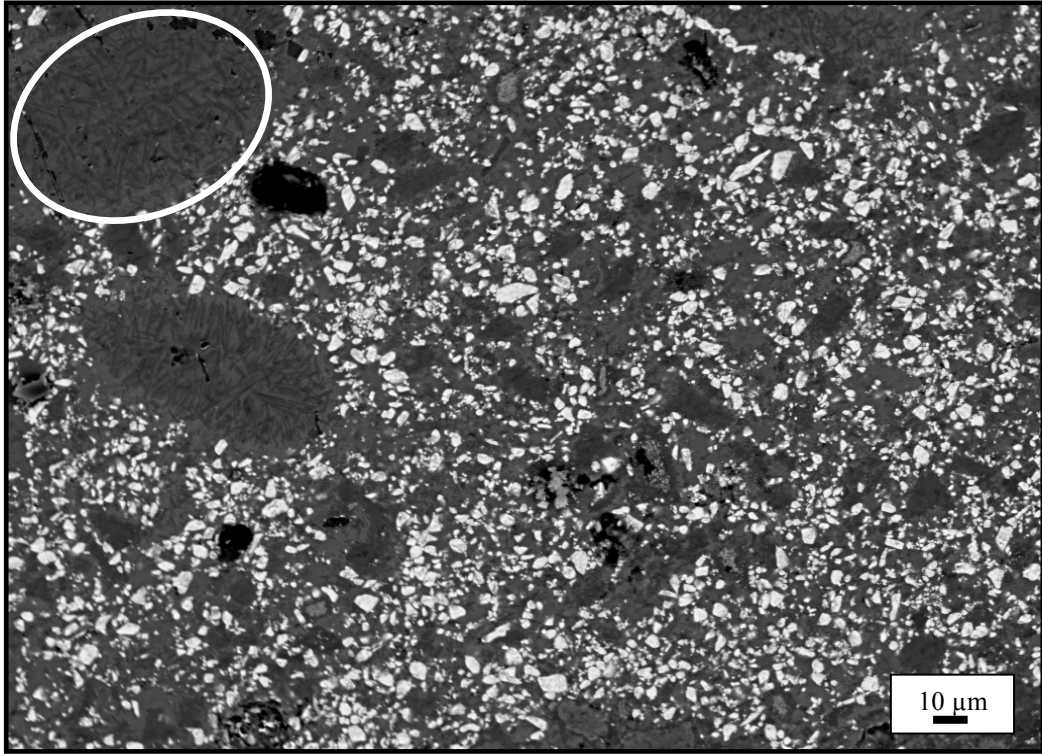
Şekil 6.16. Pişirilen B kodlu yarı mamulün yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü ve X şeklinde belirtilen noktaya ait EDX spektrumu

Şekil 6.17’te pişmiş numune kesitinden alınan görüntüde bünye, angop, sır ve yarı mamul tabakaları belirgin şekilde gösterilmiştir. Yarı mamulün uygulandığı en üst tabaka içerisinde kapanmamış izole porlar mevcuttur, bu da sinterlemenin devitrifikasyondan sonra gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.17. B kodlu yarı mamulün kesitten çekilmiş geri yansıyan elektron görüntüsü

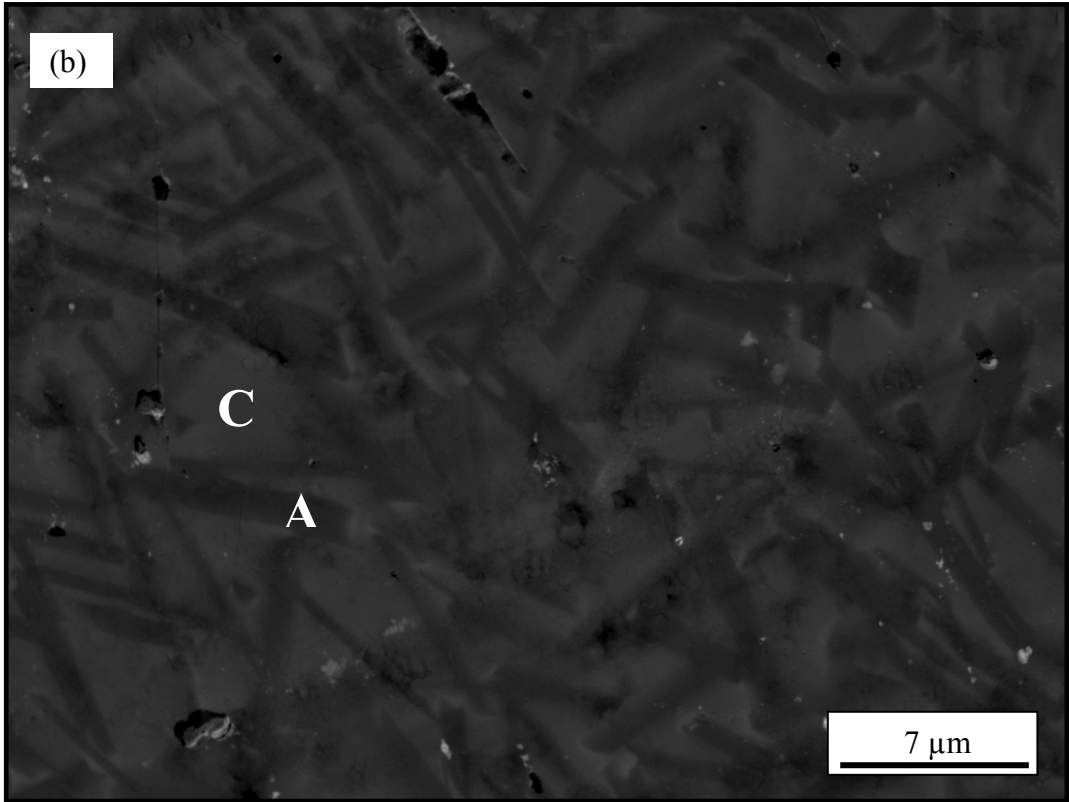
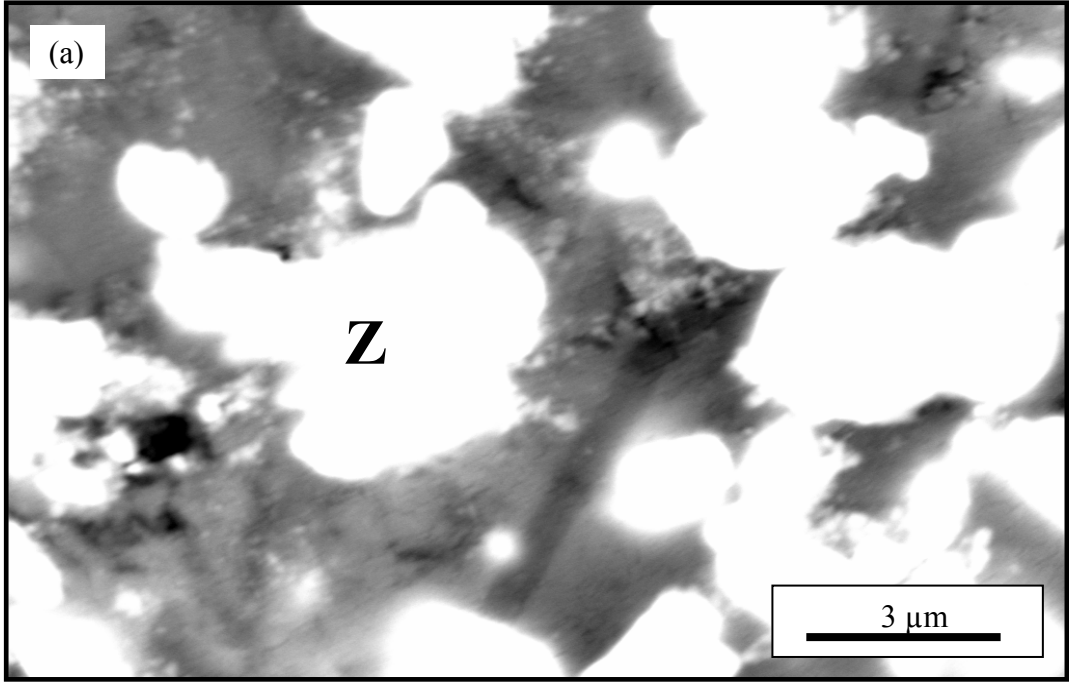
Yalnızca yarı mamullerin uygulandığı tabakanın SEM görüntüsü incelendiğinde (Şekil 6.18) çok açık tonda olan ve yüzeyden yapılan analizlerde zirkon olduğu belirlenen kristaller açık gri camsı faz içerisinde dağılmış durumdadır. Daire ile belirtilen camsı fazın yoğun olduğu bölgelerin içerisinde daha koyu başka bir faz mevcut olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 6.18. B kodlu fritinin kesitten çekilmiş geri yansıyan elektron görüntüsü

Şekil 6.18’de görülen beyaz kristal bölgeleri ve gri amorf bölgeler Şekil 6.19’da daha büyük büyütmelelerde gösterilmiştir ve her bölge üzerinden yapılan noktasal analiz sonuçları Çizelge 6.8’de verilmiştir.

Sonuçlara göre beyaz bölgeler zirkon kristalidir. Açık gri bölgeler alkali oranı yüksek camsı fazı oluşturmuştur. Camsı faz içerisindeki çubuk şeklindeki koyu taneler ise temelde kalsiyum, alüminyum ve silisyum ağırlıklıdır ve çok az miktarda Na_2O ile K_2O içermektedir. XRD sonucu ile birlikte düşünüldüğünde bu tanelerin anortit fazı olduğu anlaşılmaktadır. Kesitten alınan görüntülerde 5-10 μm tane boyutu aralığında dağılmış, çubuk şeklinde kristaller olarak görülmektedirler. SiO_2 ’in bir kısmı amorf fazı oluştururken bir kısmı anortit ve zirkon kristal oluşumunda yer almıştır.



Şekil 6.19. Şekil 6.18’de (a) beyaz kristallerin yoğun olduğu ve (b) daire ile gösterilen bölgenin geri yansıyan elektron görüntüleri

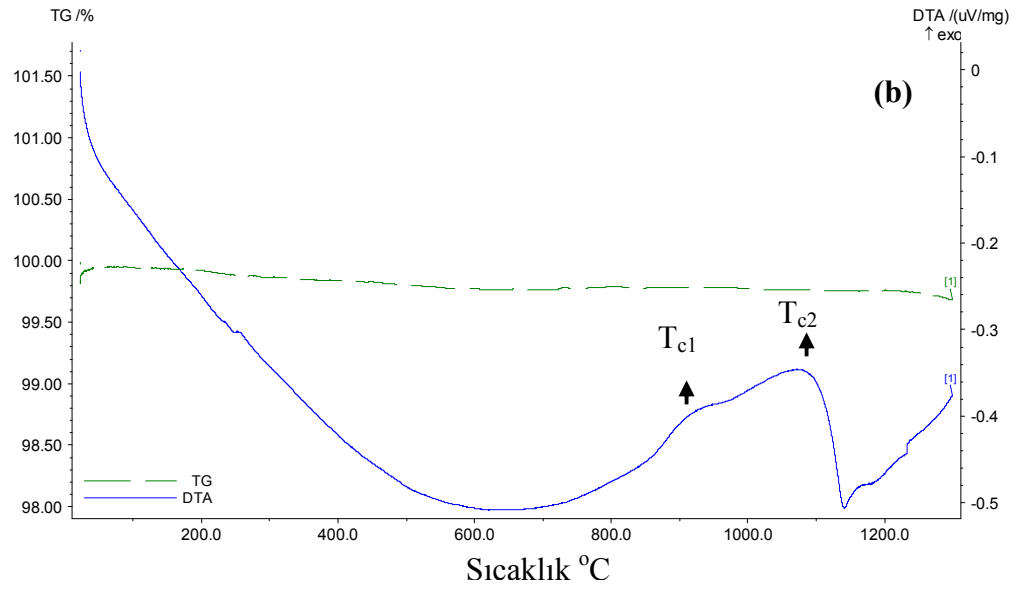
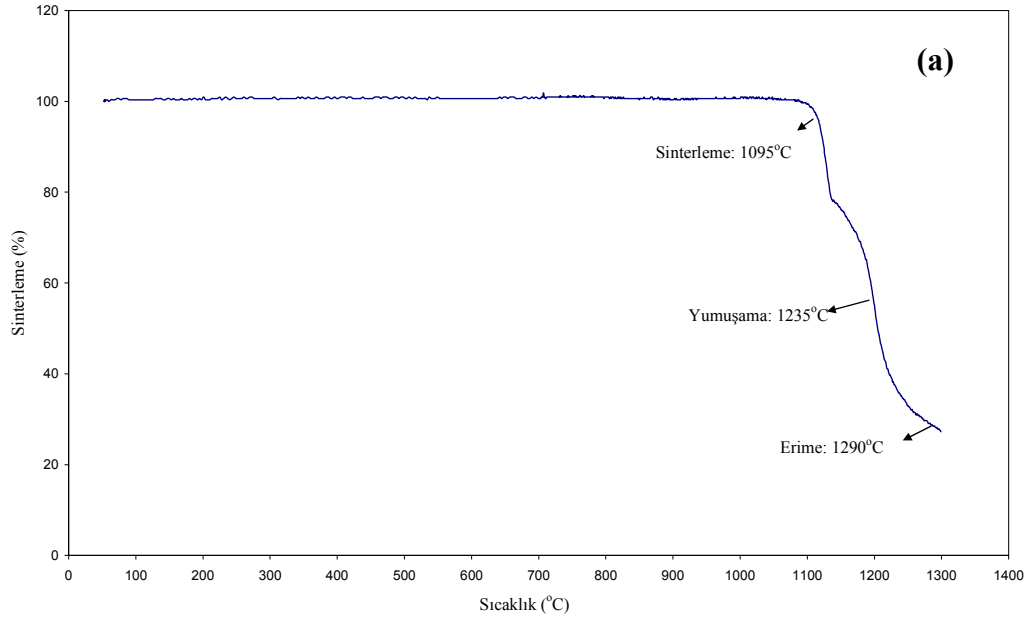
Çizelge 6.8. Şekil 6.19’da belirtilen noktaların EDX analizleri

	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	ZrO ₂
Zirkon	-	-	30.91	-	-	69.09
Koyu bölge	2.94	19.87	60.51	0.99	15.68	-
Amorf bölge	4.95	14.58	60.81	2.39	17.26	-

Sinterlenme ve devitrifikasyon davranışı

Şekil 6.20’de sinterleme eğrisine bakıldığında 1100 °C’ye kadar sistemde hiçbir değişikliğin olmadığı görülmektedir. DTA eğrisinde ise kararlı bir kristalizasyon oluşumunu gösterecek keskin bir pik yerine 930 ve 1080 °C’lerde (T_{c1} ve T_{c2}) birbirlerini tamamlayan yayvan pik oluşumları dikkat çekmektedir. A kodlu yarı mamulde anortit kristalizasyonunun 930°C civarında olduğu belirlendiği için 1080 °C civarında zirkon kristalizasyonunun gerçekleştiği söylenebilmektedir. B kodlu yarı mamulde ısıtıl işlem öncesinde de yapıda kristal fazlar mevcut olduğu için bu kristaller kristalizasyonu destekleyici çekirdek gibi görev almakta ve kristalizasyonu desteklemektedirler. Sinterlemenin başlayabilmesi için sistem gerekli viskozite değerine ancak 1095 °C’de ulaşabilmiştir, yarı mamul tabakasının genel görüntüsünde görüldüğü gibi por oluşumuna neden olmuştur.

Çünkü cam-seramik sisteminde sinterleme tamamlandıktan sonra ya da sinterlemenin büyük kısmı tamamlandıktan sonra kristalizasyon başladığında homojen ve porsuz bir yapı elde edilirken kristallenme sinterlemeden önce başladığı durumlarda viskoz akış engellenerek por oluşumuna neden olmaktadır (Djambazov ve Damgaliev 2000).



Şekil 6.20. B kodlu yarı mamulün (a) ısı mikroskobu ve (b) TG-DTA sonuçlarının karşılaştırılması

6.2.3. D kodlu yarı mamule ait karakterizasyon sonuçları

Kimyasal analiz sonucu

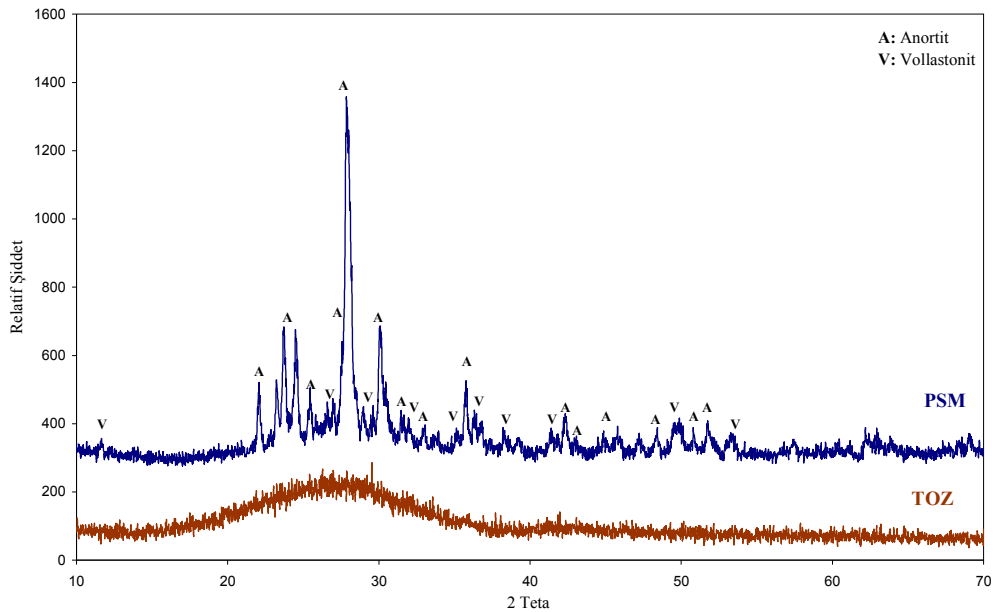
Çizelge 6.9’da D kodlu yarı mamule ait kimyasal analiz sonucu incelendiğinde bu fritin $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde kristalleneceği anlaşılmaktadır.

Çizelge 6.9. D kodlu yarı mamule ait kimyasal analiz sonucu

OKSİTLER	Ağırlıkça %
Na_2O	2.28
MgO	0.26
Al_2O_3	20.14
SiO_2	53.00
K_2O	3.43
CaO	20.54

Mineralojik analiz sonucu

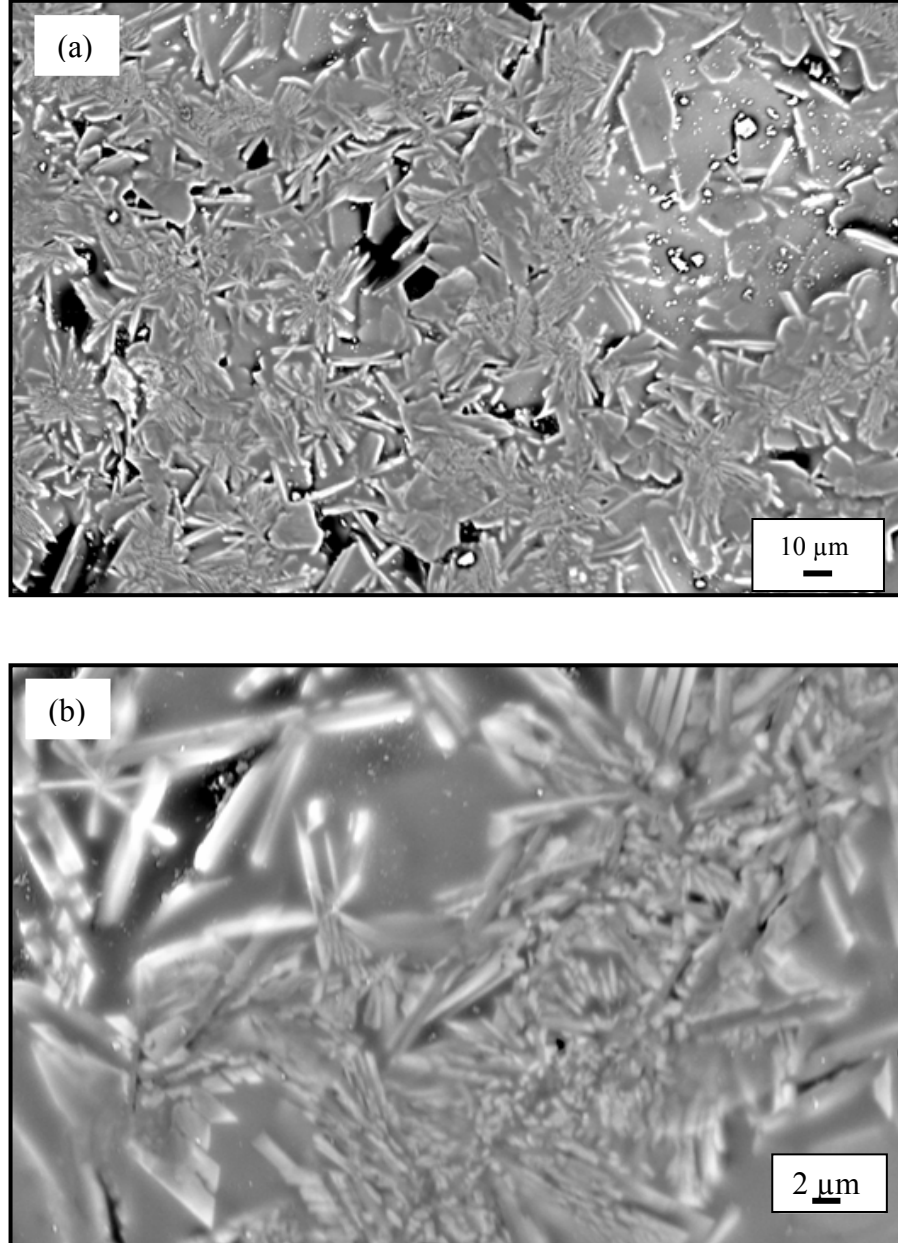
Şekil 6.21’de D kodlu yarı mamule ait XRD paterni yapının amorf fazdan oluştuğunu göstermiştir. Pişirim sonucunda nihai üründe camsı faz ile beraber temel kristal faz olarak anortit kristalleri ve vollastonit kristalleri bulunmaktadır.



Şekil 6.21. D yarı mamulünün toz halinde ve pişirim sonrasında çekilen XRD sonuçları

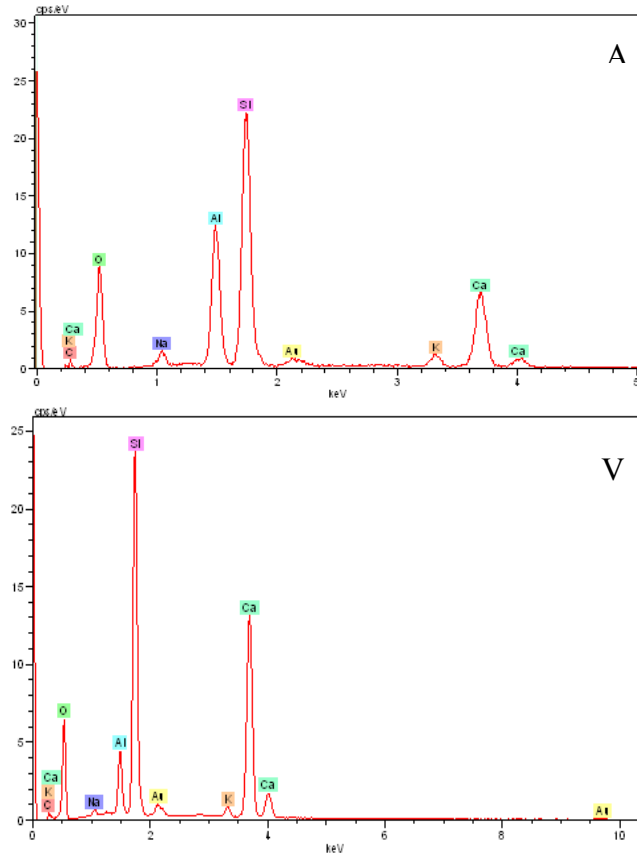
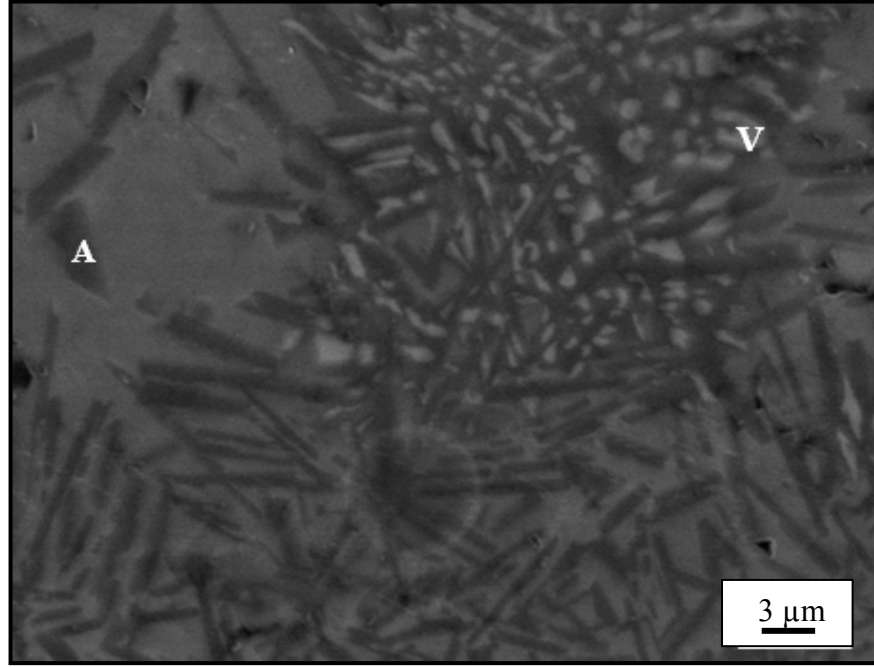
Mikroyapı analiz sonucu

D kodlu yarı mamul porselen karoya uygulanıp pişirildikten sonra yüzeyinden çekilen geri yansıyan elektron görüntüsü Şekil 6.22a'da görülmektedir. Amorf faz içerisinde dağılmış çubuk şeklindeki kristaller dikkat çekmektedir. Şekil 6.22b'de daha büyük büyütmede ise kristallerin bazılarının diğerlerinden daha açık tonda olduğu belirgin bir şekilde görülmüştür.



Şekil 6.22. Pişirilen D kodlu yarı mamulün (a) yüzeyinden çekilen ve (b) daha büyük büyütmelerde çekilen geri yansıyan elektron görüntüsü

Şekil 6.23'te kesitten alınan görüntü, yüzeyden alınan görüntü ile (6.22a ve b) tutarlı sonuçlar vermiştir.



Şekil 6.23. Pişirilen D kodlu yarı mamulün kesitten çekilmiş geri yansıyan elektron görüntüsü ve görüntü üzerinde belirtilen noktalara ait EDX analizi spektrumları

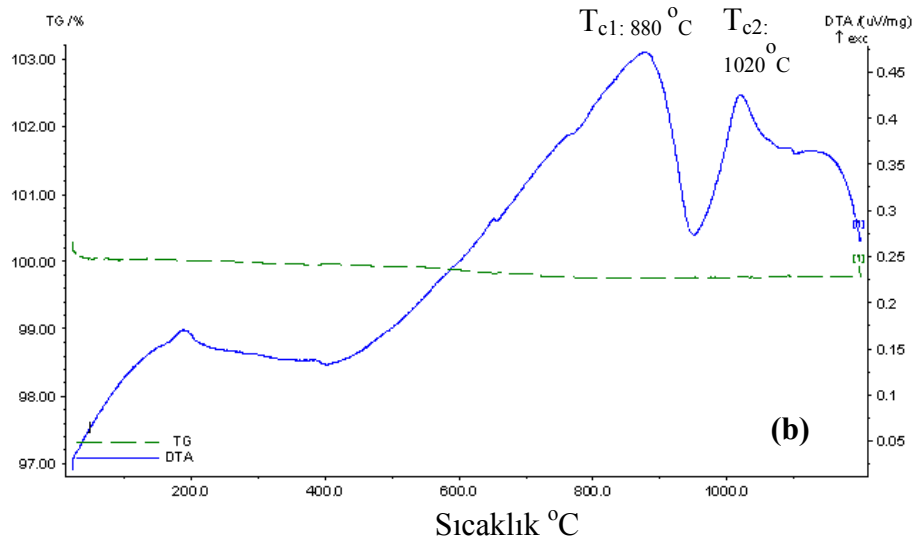
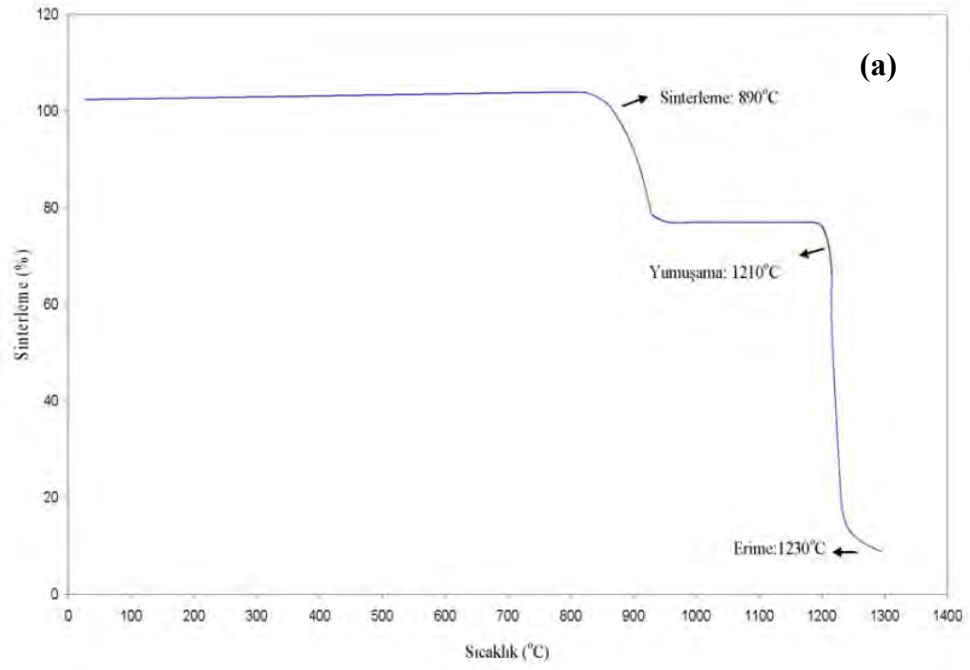
Amorf faz içinde homojen olarak dağılmış daha koyu ve daha büyük boyutlu çubuk şeklinde kristaller ve bazıları iğnesel şekilde bazıları düzensiz şekilli daha küçük boyutlarda ve daha açık tonda kristaller belirlenmiştir. Açık tondaki kristaller frit içerisinde homojen dağılım sergileyememiş, kümeler halinde belirli bölgelerde toplanmıştır. Kristallere uygulanan EDX sonuçları (Şekil 6.23) XRD’de belirlenen sonuçları doğrulamıştır: açık tondaki kristallerden (V) elde edilen EDX analizi yüksek oranda Ca ve Si elementlerini içerdiği için XRD analizinde belirlenen vollastonit (CaSiO_3) kristalleri olduğu, koyu tondaki kristallerden (A) elde edilen EDX analizi yüksek oranda Ca, Al ve Si elementleri içerdiğinden anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) olduğu belirlenmiştir.

Sinterlenme ve devitrifikasyon davranışı

Şekil 6.24’te D yarı mamulünün ısı mikroskobu ve DTA sonucuna bakıldığında 680 °C’de cam geçiş sıcaklığının ardından 880 °C’de kristalizasyon ve 890 °C’de sinterlemenin başladığı, ikinci kristalizasyon başlayana kadar ilk kristalizasyonun ve sinterleme işleminin birlikte ilerlediği görülmektedir.

990 °C civarlarında ikinci kristalizasyonun başlamasının ardından sistemin sinterlenmesi durmuştur. 1020 °C civarlarında maksimuma ulaşan kristalizasyon 1150 °C’lerde tamamlanmıştır. Sistem 1210 °C’de yumuşama noktasına ulaşır belirli bir viskozite değerini yakaladığında tekrar sinterlenmeye başlamıştır. İlk kristalizasyon işlemi sinterleme prosesini durduracak kadar etkin olmadığından nihai mikroyapı da por görülmemiştir.

A kodlu yarı mamulün analiz sonucundan anortit kristalizasyonunun 1000 °C’den daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği belirlenmiştir. Ayrıca literatürde M^+ iyonlarının düşük çaplarından dolayı matriks içerisinde M^{2+} iyonlarından daha hızlı hareket ederek kristalizasyon sıcaklığını düşürdüğü belirtilmiştir. Bu nedenle XRD sonucu ile birlikte yorumlandığında 880 °C’de anortit, 1020 °C’de vollastonit kristalizasyonu gerçekleşmiştir.



Şekil 6.24. D kodlu yarı mamulün (a) ısı mikroskobu ve (b) TG-DTA sonuçlarının karşılaştırılması

6.2.4. E kodlu yarı mamule ait karakterizasyon sonuçları

Kimyasal analiz sonucu

Çizelge 6.10'da E yarı mamulüne ait kimyasal analiz sonucu incelendiğinde ZrO_2 - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 oksitlerinin yüksek miktardaki varlığı ve diğer fritlerde bulunmayan P_2O_5 'in varlığı dikkat çekmektedir. P_2O_5 'in çok az miktardaki ilavesinin çekirdekleştirici olarak davrandığı bilinmektedir (Baldi ve ark. 1995; Agathopoulos ve ark. 2006).

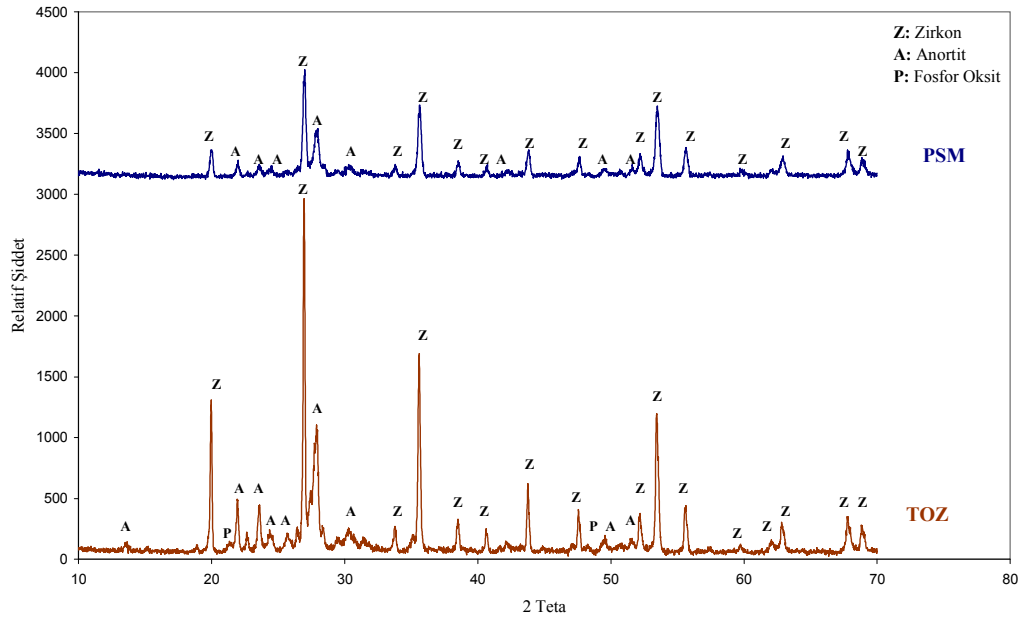
Çizelge 6.10. E kodluyarı mamule ait XRF kimyasal analiz sonucu

OKSİTLER	Ağırlıkça %
Na_2O	3.65
MgO	0.12
Al_2O_3	20.08
SiO_2	46.80
K_2O	2.07
CaO	12.38
ZnO	0.30
ZrO_2	14.04
BaO	0.32
P_2O_5	0.04

Mineralojik analiz sonucu

Şekil 6.25'de görülen E yarı mamulünün mineralojik analiz sonucu ile kimyasal analiz sonucu uyumlu çıkmıştır. Ancak toz haldeki fritte tamamen amorf faz beklenirken amorf fazın yanında baskın bir şekilde kristal faz gözlenmiştir.

Daha öncede belirtildiği gibi yarı mamul üretim teknolojilerinden biri frit üretiminden sonra friti düşük sıcaklıklarda ön sinterleme işlemeine tabii tutmaktır. Daha sonra frit öğütülerek granül halde yarı mamul oluşturulur. Ön sinterleme amorf fazdan kristal oluşumunu sağlar. Böylece nihai üründe daha fazla kristal oluşturulabilir. Şekil 6.25'te toz haldeki yarı mamule uygulanan XRD sonucunda zirkon kristallerini gösteren pik şiddetinin anortit kristallerini gösteren pik şiddetine oranı pişirilen numuneden daha yüksektir. Bu da bize yarı mamulün pişirimi sırasında daha fazla anortit oluştuğunu göstermektedir.



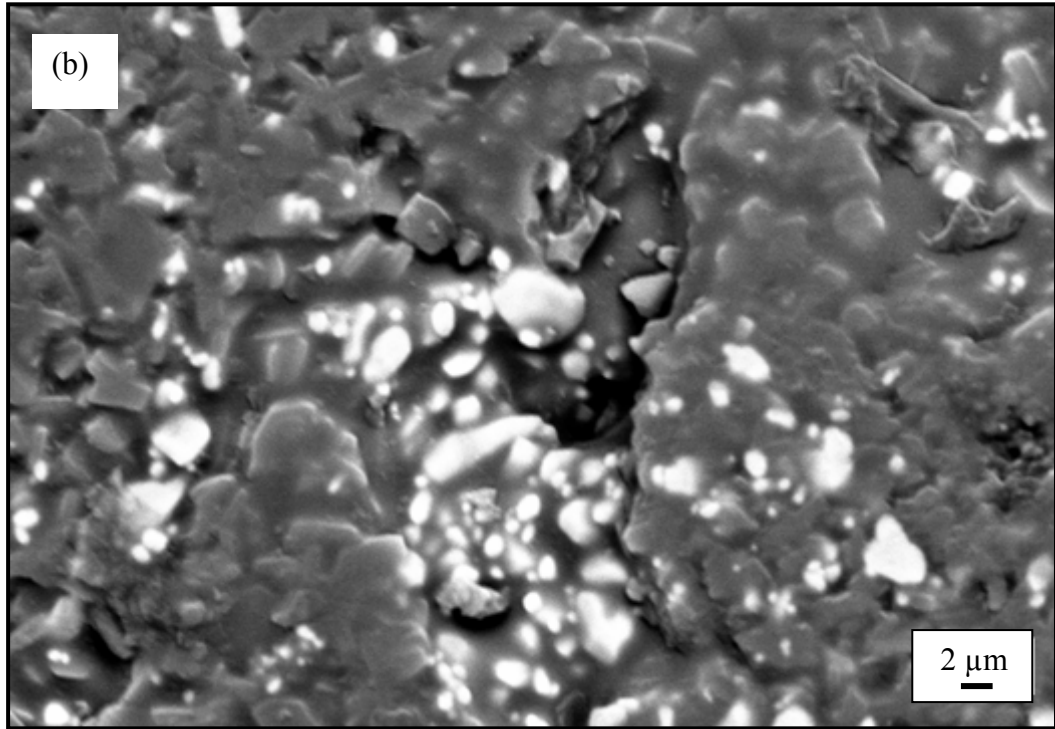
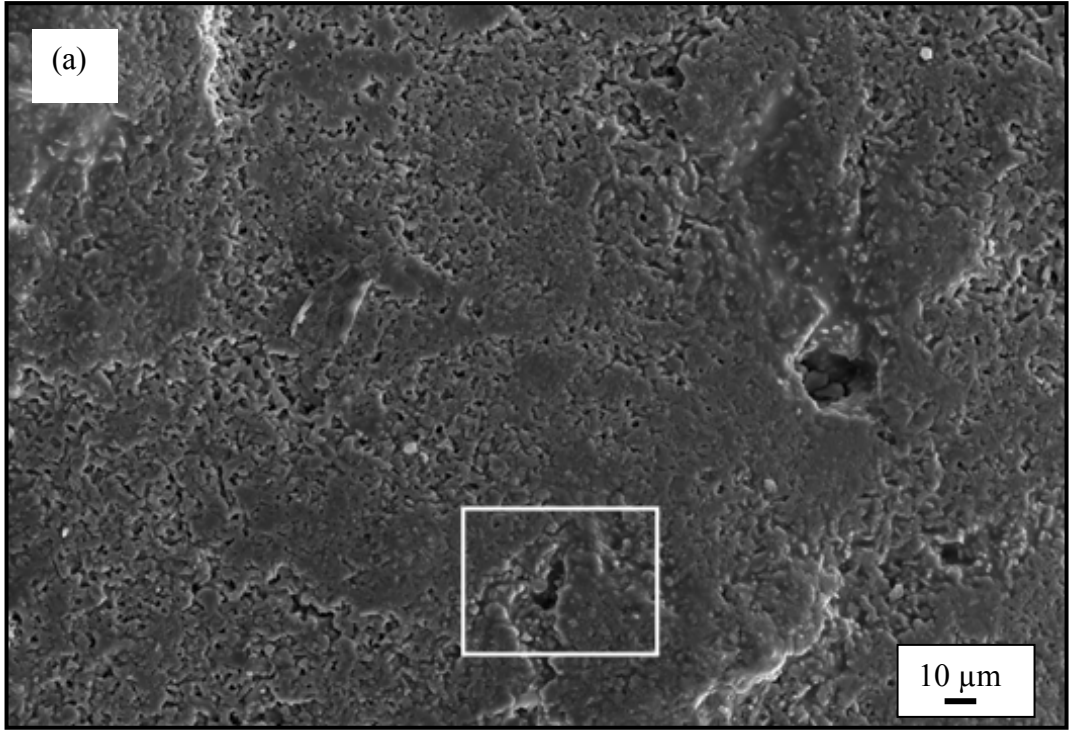
Şekil 6.25. E kodlu yarı mamulün toz halinde ve pişirim sonrasında çekilen XRD sonuçları.

Mikroyapı analiz sonucu

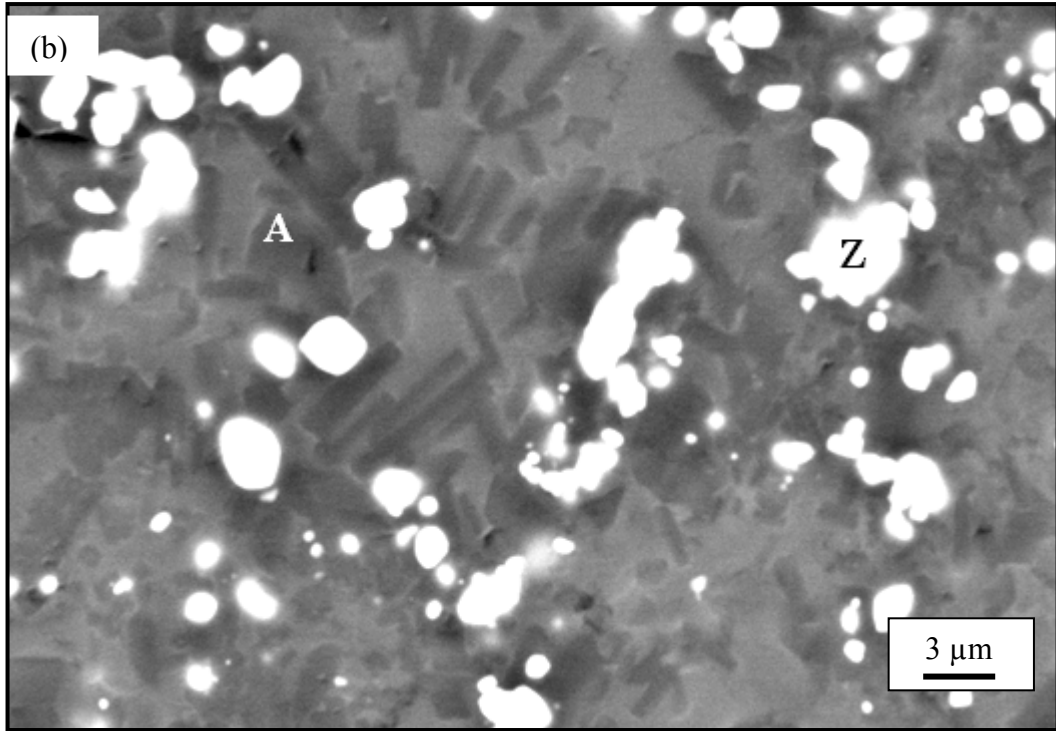
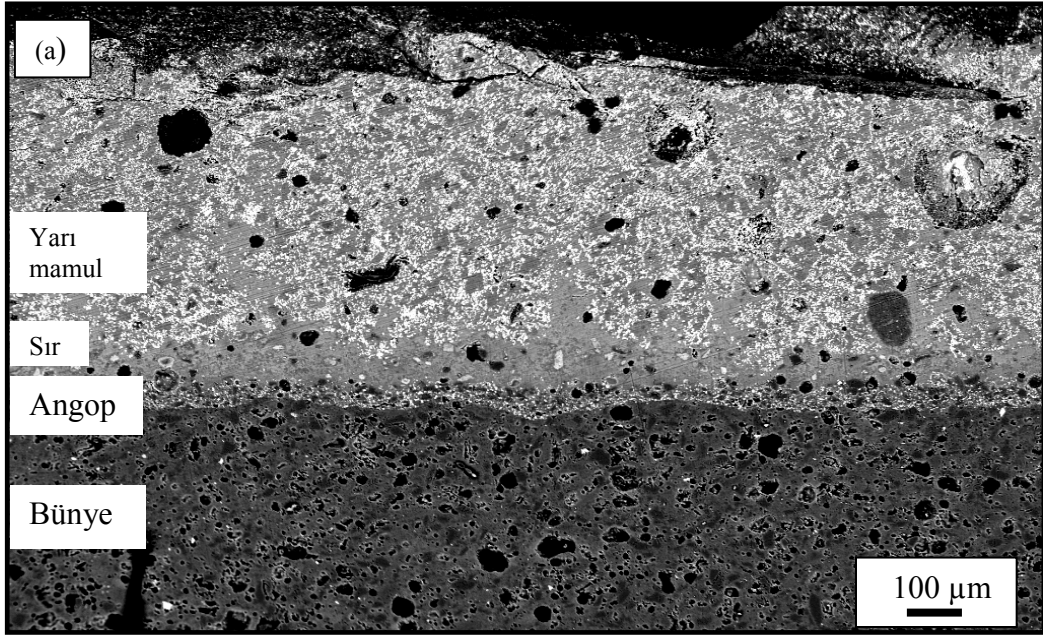
Şekil 6.26a'da E kodlu yarı mamulün yüzeyinden çekilen ikincil elektron görüntüsünde etrafları amorf fazla çevrili düzensiz şekilli kristaller görülmektedir. Bu görüntü üzerinden alınan bölge daha büyük büyütmelede geri yansıyan elektronlar kullanılarak görüntülendiğinde (Şekil 6.26b) aslında amorf faz içerisinde açık ve koyu tonda iki farklı fazın var olduğu belirlenmiştir.

Yarı mamulün kesitten alınan genel görüntüsünde (Şekil 6.27a) yüksek miktarda por oluşumu gözlenmiştir. Büyük büyütmelede yalnızca yarı mamul tabakasından alınan görüntüde (Şekil 6.27b) küresel ve düzensiz şekilli beyaz renkli kristaller ve bazı bölgelerde düzensiz bazı bölgelerde çubuk şeklinde görülen amorf fazdan daha koyu tonda kristaller görülmektedir. Kristaller üzerinden alınan EDX sonuçları (Şekil 6.28), XRD sonuçları ile birlikte değerlendirildiğinde beyaz renklilerin zirkon, koyu tonda olanların ise anortit kristalleri olduğu belirlenmiştir.

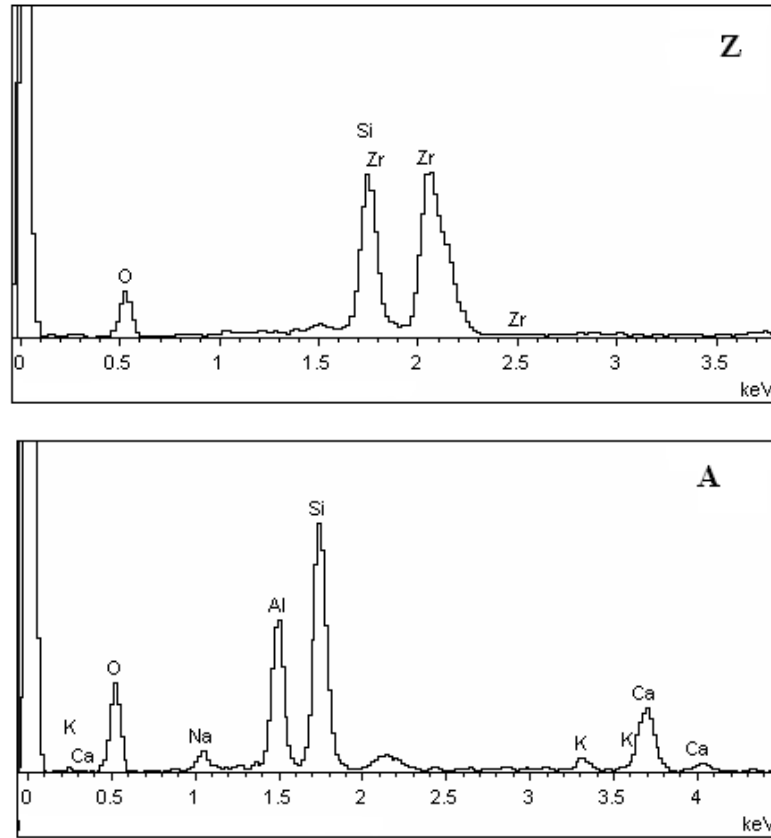
Kimyasal analiz sonucunda safsızlık derecesinde olduğu halde fritin toz halinde yapılan XRD analizinde kristal olarak saptanan ancak pişmiş halinde görülmeyen P_2O_5 'in camsı faz içerisinde eridiği düşünülmüştür. Ancak çok az miktarda olduğundan amorf fazdan alınan noktasal analiz ile tespit edilememiştir.



Şekil 6.26. Pişirilen E kodlu yarı mamulün (a) yüzeyinden çekilmiş ikincil elektron görüntüsü ve (b) görüntü üzerinde belirtilen bölgenin daha yüksek büyütmelerde geri yansıyan elektron görüntüsü



Şekil 6.27. Pişirilen E kodlu yarı mamulün (a) kesitinden çekilmiş geri yansıyan elektron görüntüsü ve (b) daha yüksek büyütmelerde yarı mamul tabakasından çekilen görüntüsü

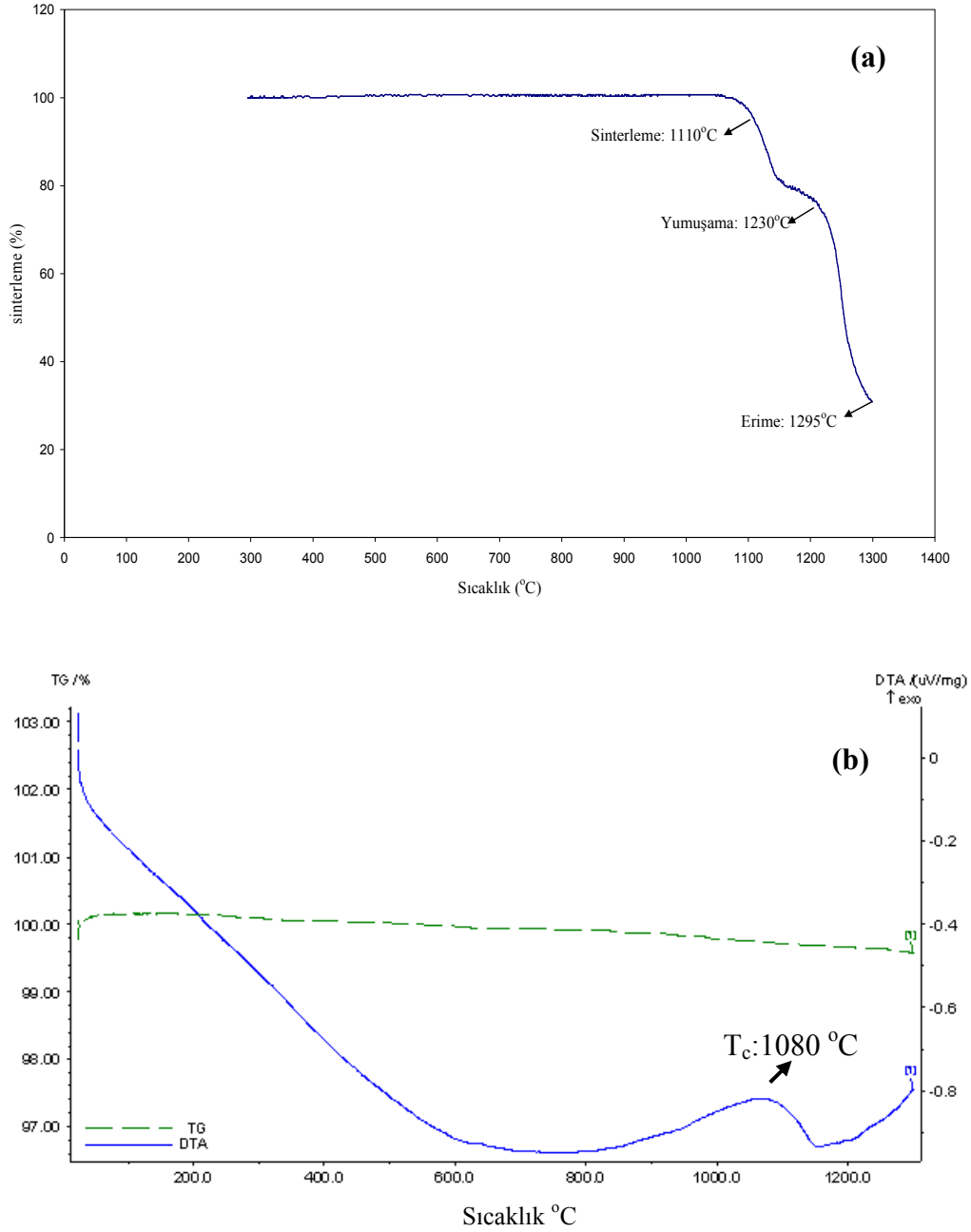


Şekil 6.28. Şekil 6.27b’de belirtilen Z ve A noktalarına ait EDX spektrumları

Sinterlenme ve devitrifikasyon davranışı

Sinterleme eğrisinde 1110 °C’ye kadar sistemde değişim görülmemektedir. B kodlu yarı mamulde olduğu gibi yapıda yüksek miktarda kristal olduğu için sistemin yeterli amorf faza sahip olup sinterlemenin başlaması için gerekli viskozite değerine ulaşması yüksek sıcaklıkta olabilmıştır. DTA sonucuna bakıldığında ise 900 -1180 °C aralığında geniş ekzotermik bir pik görülmektedir. Yarı mamulün içerisinde bulunan kristaller ve bu kristallerin üzerinde ya da etrafında olan hatalar kristalizasyonu desteklediği için kristalizasyon sinterlemeden önce 900 °C’de başlamıştır. XRD analizinde tespit edilen anortit ve zirkon kristallerinin sırası ile yaklaşık 900 ve 1000 °C’lerde kristallendikleri bilinmektedir. Anortit ve zirkon kristalizasyonu arka arkaya gerçekleştiğinden geniş bir kristalizasyon piki görülmektedir.

1200 °C civarlarında sinterlenme eğrisinin eğiminde bir değişim gözlenmekte sinterleme biraz yavaşlamaktadır, bunun nedeni oluşan kristallerin bir kısmının yüksek sıcaklıklarda erimeye başlayarak amorf fazın viskozitesini artırmasıdır ve sinterleme hızını değiştirmesidir. 1230 °C’de yumuşama noktasına ulaşıldıktan sonra yüksek sıcaklığın etkisi ile viskozite yeterince düştüğünden sistem hızlı bir şekilde sinterlenmeye devam etmiştir.



Şekil 6.29. E kodlu yarı mamulün (a) ısı mikroskobu ve (b) TG-DTA sonuçlarının karşılaştırılması

Kristalizasyon sinterleme başlamadan çok önce başlayıp tamamlandığı için sistem içindeki kristaller yığın akışını ve dolayısı ile porların kapanmasını engellemiştir. Bu nedenle, kesitten genel mikroyapı görüntüsüne (Şekil 6.27a) bakıldığında yüksek miktarda por görülmektedir.

6.2.5. Karakterizasyon sonuçlarının genel değerlendirmesi

Porselen karoya uygulanarak endüstriyel rejimde pişirildiklerinde A ve D kodlu yarı mamuller mat-transparan, B ve E kodlu yarı mamuller mat-opak cam-seramik kaplama oluşturmuştur. Karakterizasyon sonuçları Çizelge 6.11’de özetlenmiştir.

Çizelge 6.11. Yarı mamullere ait karakterizasyon sonuçları özeti

YARIMAMÜL FRİTLER	A	B	D	E
Cam Geçiş Sıcaklığı (°C)	750	620	765	700
Kristalizasyon Sıcaklığı (°C)	930	930, 1080	880, 1020	1080
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	835	1094	890	1110
Yumuşama Sıcaklığı (°C)	1205	1235	1210	1230
Erime (°C)	1240	1290	1230	1295
Sinterleme ve Devitrifikasyon Davranışı	Çok İyi	Kötü	İyi	Kötü
Yarı Mamul Üründe Görülen Fazlar	Amorf	Amorf Zirkon Anortit Kristabolit	Amorf	Amorf Zirkon Anortit
Nihai Üründe Görülen Fazlar	Amorf Anortit	Amorf Zirkon Anortit Kristabolit	Amorf Anortit Vollastonit	Amorf Zirkon Anortit Fosfor Oksit

Kuru dekorasyon özellikle doğal taş görünümlü porselen karoların üretimi için kullanılmaktadır ve bu görünüm mat yarı mamullerle sağlanmaktadır. Sırlarda matlık, sıra gelen ışığın camsı faz içindeki mikro heterojenliklerden saçılması sonucu oluşmaktadır. Bu mikroheterojenlikler sır içindeki kristalin fazlar veya ana cam faz içinde çözünmeyen bir diğer camsı faz olabilir (Benlloch 1996; Bou ve ark. 2002). Matlığın artması için camsı faz içinde devitrifiye olmuş kristallerin boyutları, miktarları ve kırınım indisleri yüksek olmalıdır (Santos ve ark. 2004; Amarós ve ark. 2006). Devitrifikasyon davranışını ise sistemin viskozitesi ve erime davranışı belirlemektedir (Ahmed ve Earl 2002).

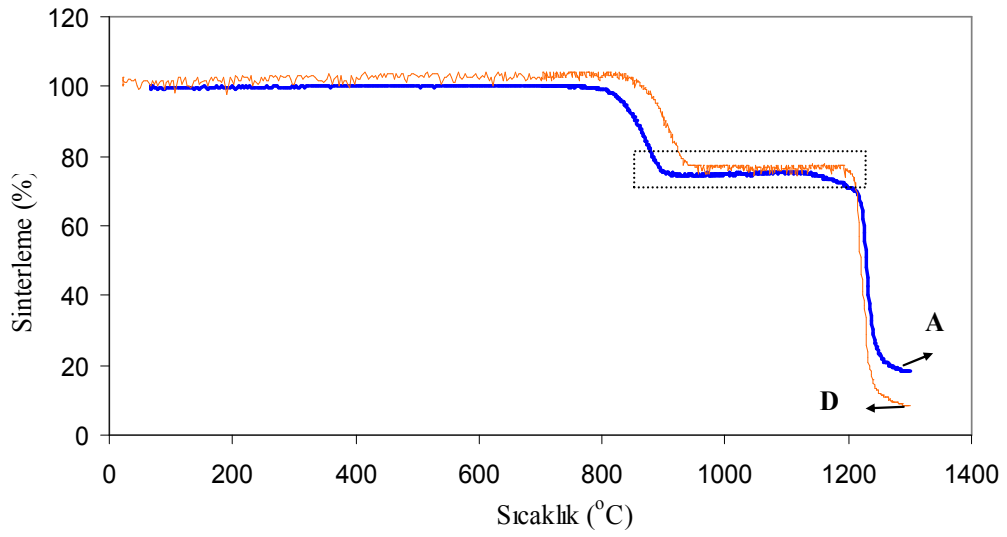
Paganelli ve Sighinolfi (2008) tarafından yapılan çalışmada camların ve sırların sıcaklığa bağlı olarak viskozite ölçümleri ısı mikroskobu ve optik dilatometre verileri birleştirilerek belirlenebilmiştir. Mat fritlerde olduğu gibi endüstriyel tek pişirim rejiminde yoğun kristalizasyon gerçekleştirecek cam-seramiklerin viskozite değerlerinin belirlenmesinin mümkün olmadığı ancak ısı mikroskobundan elde edilen grafikten kristalizasyonun gerçekleştiği sıcaklık aralığının görülebileceği belirtilmiştir. Şekil 6.30'da mat-transparan görünüm sergileyen A ve D yarı mamullerinde çerçeve içinde gösterilen bölge sinterleme eğrisinin sabit kaldığı kristallerin kararlı olduğu sıcaklık aralığıdır.

Siligardi ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmada ise ısı mikroskobu ve DTA verileri birleştirilerek sıcaklığa karşılık viskozite değişim grafiği elde edilmiştir.

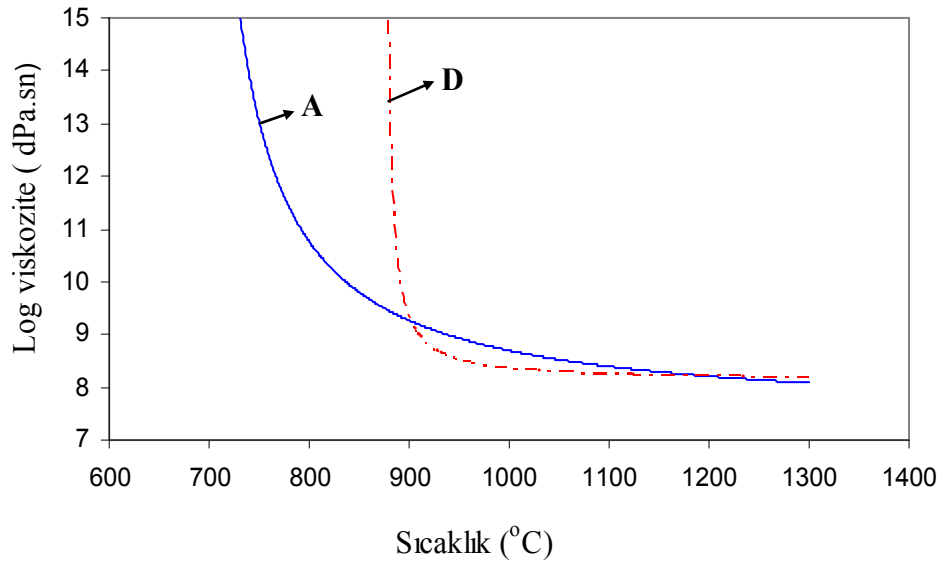
Bu veriler doğrultusunda yarı mamullerin viskozitelerini hesaplamak üzere ısı mikroskobunun viskozite ölçüm sayfasına ısı mikroskobundan elde edilen sinterleme ve yumuşama sıcaklıkları, DTA analizinden elde edilen cam geçiş sıcaklığı bilgileri girilerek Şekil 6.31'de görülen viskozite değerleri elde edilmiştir.

B ve E mat-opak yarı mamullerin toz haline yapılan XRD analizinde yapıda yüksek miktarda kristal fazın bulunduğu belirlenmiştir. DTA analizinde ise kristalizasyonu gösteren ekzotermik pikin görülememesi (E yarı mamulü için) ya da çok düşük şiddette görülmesi (B yarı mamulü için) ve pişmiş hallerine yapılan XRD sonucunda toz haline göre amorf fazın arttığının görülmesi kristallerin bir kısmının pişirim sırasında eridiği ve çok düşük miktarda bir kristalizasyon olduğu

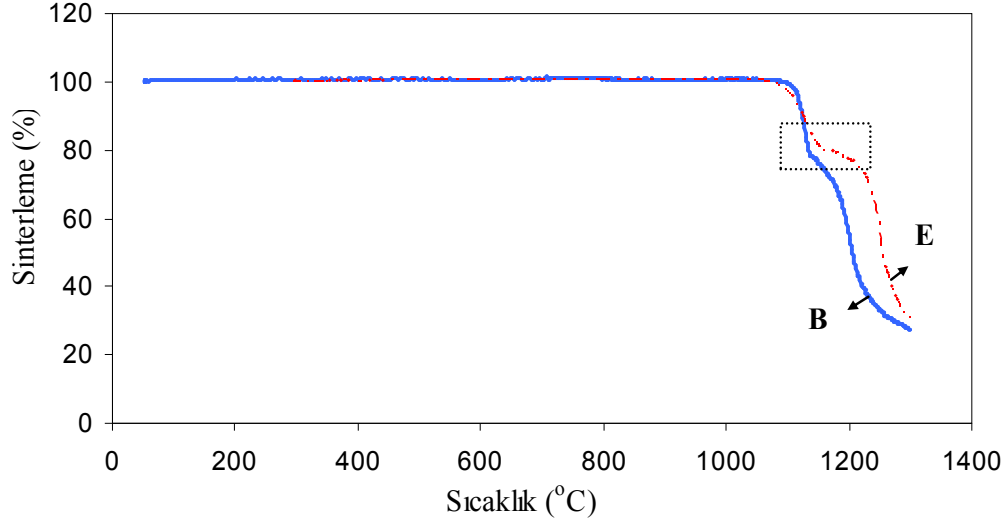
sonucunu vermektedir. B ve E yarı mamullerinin ısı mikroskopundan elde edilen sonuçlarında da (Şekil 6.32) devitrifikasyonla gerçekleşen kristallerin kararlı olarak bulunduğu sıcaklık aralığı mat-transparan yarı mamullerde olduğu gibi net görülememektedir. Viskozite grafikleri çizildiğinde ise (Şekil 6.33) mat-transparan fritlerde görülen viskozite grafiğinden oldukça farklı sonuç elde edilmiştir.



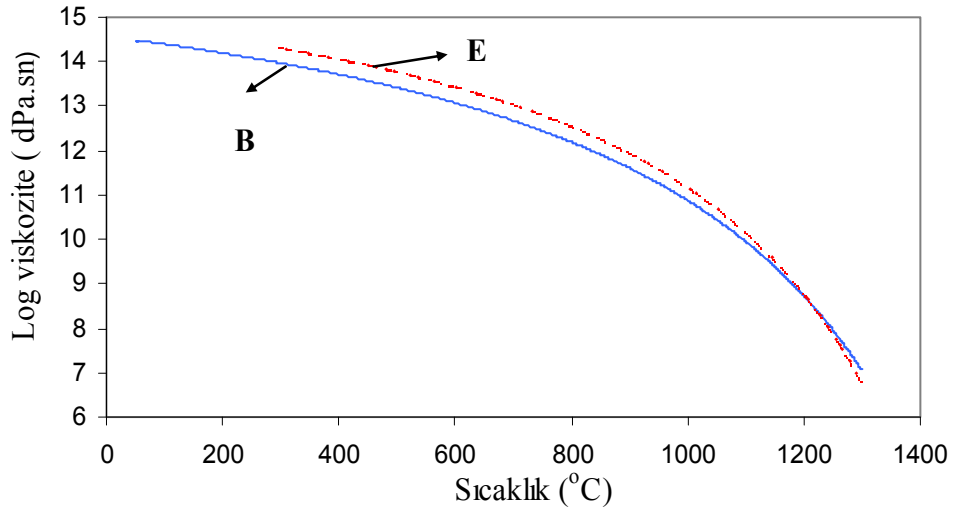
Şekil 6.30. Ave D kodlu yarı mamullerinde kristallerin kararlı olduğu sıcaklık aralığı



Şekil 6.31. A ve D kodlu yarı mamullerin sıcaklığa bağlı olarak viskozite değerleri

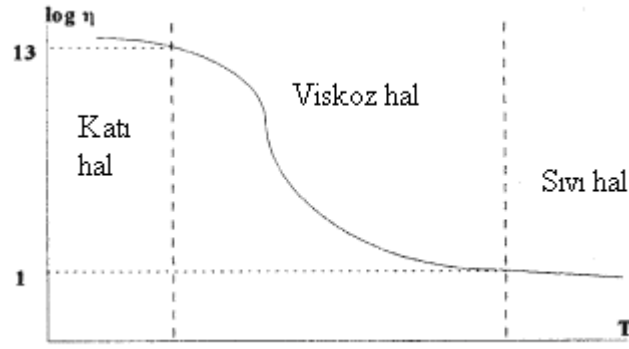


Şekil 6.32. B ve E kodlu yarı mamullerde kristallerin kararlı olduğu sıcaklık aralığı



Şekil 6.33. B ve E kodlu yarı mamullerin sıcaklığa bağlı olarak viskozite değerleri

Elde edilen farklılığın nedenlerini açıklamak için literatürde fritlerin sıcaklığa bağlı olarak viskozite değişimleri ile ilgili açıklamalar incelemiştir. Sırlar (fritler) sabit bir erime noktasına sahip değildir, ısıtıldıklarında sıvı hale gelip serbest bir akışa sahip olana kadar viskozitenin azaldığı pek çok aşamadan (Şekil 6.34) geçerler. Karışımın kompozisyonu ağ yapının (network) oluşum derecesini ve sonuç olarak viskoziteyi belirler (Bormans 2003).



Şekil 6.34. Sırlarda sıcaklığa bağılı olarak viskozite değışimi (Bormans 2003).

Oda sıcaklığında camlar elastik kıtı gibi davranırlar, cam geğış sıcaklığı ve erime sıcaklığı arasında viskoelastik davranış sergilerler. Yüksek sıcaklıklarda ise sıvı gibi davranırlar (Paganelli ve Sighinolfi 2008). Bu düşünce ile sonuçlar değeriendirildiğinde B ve E yarı mamulleri öncelikle elastik kıtı gibi davranmışlardır, cam geğış sıcaklığını geçerek viskoz hale gelseler de sistemde yüksek miktarda kristal bulunduğundan viskozite sıcaklıkla çok fazla düşüş göstermemiştir. A ve D yarı mamulleri ise pişirim öncesi tamamen amorf yapıda olduklarından cam-geğış sıcaklığından sonra viskozite hızla düşmüştür. Sonuçta mat-opak fritlerde viskozite yeterince düşük değere ulaşamadığından ve sistemdeki kristallerin viskoz akışa engel olmasından dolayı sistemlerden por uzaklaştırılamamıştır. A ve D yarı mamulleri ise pişirim sonrası por içermeyen mikroyapıya sahiptir.

Mat-transparan ürünler karşılaştırıldığında A yarı mamulünün transparanlık, matlık ve yüzey dokusu açısından D yarı mamulünden daha üstün özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuca götüren öncelikli nedenlerden biri A yarı mamulünün sinterleme ve devitrifikasyon davranışının D'den daha iyi olmasıdır. Çünkü anortit kristallerinin devitrifikasyonu sinterlemenin büyük bir bölümü tamamlandıktan sonra başlamaktadır. A yarı mamulünün D'den daha üstün olmasının diğeri bir nedeni transparanlığının daha iyi olmasıdır. Bir malzemenin transparan olması için ışığı göreceli olarak çok az soğurma ve yansıma ile geçirebilmesi gerekmektedir (Calister 1991; Smith 1993).

Yarı mamuller pişirim işleminin sonucunda amorf faz içinde dağılmış kristaller içeren cam-seramik yapıyı oluşturmaktadır. Cam-seramik sırların

transparanlığı (ışığı geçirebilmesi) ise aşağıda belirtilen faktörlere bağlıdır (Aparisi ve ark. 1998).

- Kristal ve cam arasındaki kırınım indisi farkına
- Kristal boyut dağılımına ve şekline
- Kristallerin camsı faz içerisinde dağılımına ve miktarına

Kristal ve cam arasındaki kırınım indisi arttıkça transparanlıktan uzaklaşmakta opaklık artmaktadır (Schabbach ve ark. 2007). Bu nedenle camın kırınım indisi değerine (~ 1.5) yakın değerlerde kristal fazlar içeren sistemler daha transparan olmaktadır (Parmelee 1951). A yarı mamulü cam faz içerisinde kırınım indisi 1.58 (Sorli ve ark. 2004) olan anortit kristal fazını içerirken D yarı mamulünde anortit fazına ilave olarak kırınım indisi 1.63 (Sorli ve ark. 2004) olan vollastonit bulunmaktadır. Diğer faktörlerin sabit olduğu kabul edildiğinde kırınım indisi daha yüksek olan kristal faz içeriğinden dolayı D yarı mamulünün transparanlığının A'dan daha düşük olması doğaldır.

Dağıtılan fazların miktarı ne kadar çok ve boyutuda ne kadar küçük olursa opaklık o kadar yüksek olacaktır. Ancak kristal boyutları ışığın dalga boyundan daha küçük olduğunda ışığın kırınımı engelleneceğinden transparan görünüm sergileyecektir. Sonuç olarak opaklığın yüksek olması için kristal boyutları ışığın dalga boyundan daha küçük olmayacak kadar küçültülmelidir. Transparanlığın yüksek olması için kristal boyutlarının ışığın dalga boyundan daha küçük olması gerekmektedir. Bu kadar küçük tane boyutunun sağlanması mümkün olmadığı durumlarda ise düzenli geniş yüzeyli ve büyük kristallerin homojen ve düzenli şekilde matriks içinde dağıtılması gerekmektedir. Çünkü heterojenlikler opaklığı artırır (Aparisi ve ark. 1998; Perez ve ark. 2006).

A yarı mamulünde büyük boyutlarda oluşan ve homojen dağılan anortit kristalleri bu kurala uymaktadır. Ancak D yarı mamulünde anortit kristallerine ilave olarak oluşan düzensiz ve daha küçük boyuttaki vollastonit kristalleri camsı faz içerisinde belirli bölgelerde kümeler halinde oluşmuştur ve homojen dağılım sağlanamamıştır.

Transparanlık, matlık ve yüzey dokusu bakımından istenilen özelliklere sahip A kodlu yarı mamul temel alınarak benzer özellikte yarı mamul üretebilmek

için kompozisyon çalışmalarının yapılmasına karar verilmiştir. Pişirim sırasında anortit kristalizasyonu gerçekleştirerek cam-seramik oluşumunu sağlayacak yarı mamul üretimi için kompozisyonlar CAS sisteminde tasarlanmıştır. Ayrıca, sistem oksitleri kolay ve ucuz bulunabilmektedir ve zehirsizdir (Turan 2000).

Mat-opak ürünler (B ve E) karşılaştırıldığında ise birbirleriyle benzer özellikler sergiledikleri görülmüştür. Yarı mamullerin her ikisinde hem toz hallerinde hem de pişmiş hallerinde temel kristal faz zirkondur. Ayrıca zirkon kadar olmasa da yüksek miktarda anortit görülmektedir. Toz haldeki fritte bulunan kristaller pişirme sırasında viskoz akışı engelleyerek porlu bir yapıya neden olmaktadır. Pişirim sonucunda oluşan cam-seramik üründe bulunan kristallerin kırınım indisleri değerlendirildiğinde; kırınım indisi 1.9-2.01 arlığında olan zirkonun opaklığı artırması beklenirken (Kirk 1931; Kinzie ve Commons 1934; Castilone ve ark. 1999; Romero ve ark. 2003) kırınım indisi cama çok yakın olan anortit kristallerinin opaklığa çok fazla etkisinin olmayacağı düşünülmektedir. Kimyasal analizde yarı mamullerde yüksek miktarda zirkon tespit edilmiştir, zirkonun fiyatı oldukça yüksek olduğundan yarı mamul maliyetlerini artıracaktır.

CZAS (kalsiyum zirkonyum alüminyum silikat) sisteminde zirkon kristalizasyonu ile oluşturulan opak yarı mamullerin maliyetlerinin yüksek olması ve nihai üründe negatif özellikler görülmesi nedeni ile alternatif cam-seramik sistemleri araştırılmıştır. Porselen karo sırası olarak kullanmak için şu ana kadar çalışılan cam-seramik sistemleri Çizelge 6.12’de görülmektedir.

Cam-seramik sır olarak çalışılmış sistemler genel olarak değerlendirildiğinde mat-opak yarı mamul kompozisyon çalışmalarının CMS ve CMAS sisteminde yapılmasına karar verilmiştir. Bu sistemlerin seçilme nedenleri şunlardır:

- Sistem oksitleri kolay bulunabilir, ucuz ve zehirsizdir.
- Sistemde devitrifikasyon kolaylıkla gerçekleşir.
- Kristal faz miktar ve boyutu
 - (i) Başlangıç fritindeki CaO ve MgO oranları ile
 - (ii) Artık camsı fazın viskozitesi ile kontrol edilebilmektedir.
- Sistemde farklı kırınım indisine sahip fazlar oluşturulabilmektedir.

Çizelge 6.12. Porselen karo cam-seramik sıırı olarak çalışılmış sistemler

Sistemler	Sistem Oksitleri
LAS	$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Leonelli ve ark. 1991, 2002; Barbieri ve ark. 1997; Riello ve ark. 2001)
ZnLAS	$\text{ZnO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
ZrLS	$\text{ZrO}_2-\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (Oliveria ve ark.1996a, 1996b, 1998; Quenterio ve ark. 2002)
ZrKCS	$\text{ZrO}_2-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$
ZnAS	$\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Escardino ve ark. 2000a; Yekta ve ark. 2007)
ZnCAS	$\text{ZnO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Escardino ve ark. 2000a)
LZSA	$\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (Montedo ve ark. 2002)
CMAS	$\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Tulyaganov ve Ismatov 1993; Tulyaganov ve ark. 2002; Corradi ve ark. 2005)
CBAS	$\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$
CZS	$\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$
CMS	$\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$
CAS	$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Fortanet ve ark. 2002)
MAS	$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Hummel ve Reid 1951; Hwang ve Wu 2001)
ZrCMS	$\text{ZrO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$
ZrZAS	$\text{ZrO}_2-\text{ZnO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ (Li ve ark. 2007)

CMAS sisteminde devitrifiye olan farklı kırınım indisine sahip fazlar Çizelge 6.13’da sıralanmıştır.

Çizelge 6.13. CMAS sisteminde devitrifiye olan fazlar ve kırınım indisleri

Kristal faz	Kırınım indisi
Kristobalit SiO_2	1.5 (Sánchez-Muñoz ve ark 2002)
Korderit ($2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$)	1.53-1.57 (El-Shennawi ve ark. 2007)
Anortit ($\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$)	1.58 (Sorli ve ark. 2004)
Vollastonit ($\text{CaO}.\text{SiO}_2$)	1.63 (Preda ve Rehner 1997; Hupa ve ark. 2005)
Müllit ($3\text{SiO}_2.2\text{Al}_2\text{O}_3$)	1.64 (Yekta ve ark. 2007)
Forsterit ($2\text{MgO}.\text{SiO}_2$)	1.63-1.66
Enstatit ($\text{MgO}.\text{SiO}_2$)	1.66-1.67
Diopsit $\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$	1.67-1.70 (Aparisi ve ark. 1998; Sorli ve ark. 2004)
Gehlenit ($2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$)	1.70 (Orsine ve ark. 1975; Sorli ve ark. 2004)
Sapharin ($4\text{MgO}.5\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$)	1.70-1.73
Spinel ($\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$)	1.72 (Tichell ve ark. 2000)

Bu fazlar içinde diopsit kırınım indisi yüksek olması, mekanik özelliklerinin iyi olması ve endüstriyel pişirim şartlarına uygulanabilmesi bakımından pek çok çalışmada yer almıştır (Tulyaganov ve ark.2002; Romero ve ark. 2002, 2003; Torres 2005a; Karamanov ve Pelino 2006a, 2006b;Fröberg ve ark. 2009)

Geleneksel yaş aplikasyona uygun, diopsit kristalizasyonu gerçekleştiren sır üretim çalışmaları yapılmasına rağmen literatürde şu ana kadar **kuru aplikasyona uygun olarak granül halde kullanılabilecek diopsit kristalizasyonu gerçekleştiren yarı mamul frit üretimi çalışılmamıştır.**

Yüzeyden bakıldığında mat-opak görünümü iyi olmasına rağmen, sinterleme ve devitrifikasyon davranışı kötü olan ve bu nedenle por içeren B ve E yarı mamullerine alternatif olarak, CMAS sisteminde, diopsit devitrifikasyonu gerçekleştiren zirkonsuz mat-opak yarı mamulünün ve zirkon içeriği düşük diopsit esaslı yarı mamulün çalışılmasına karar verilmiştir. B ve E yarı mamullerinden daha üstün özellikte ve daha düşük maliyetle üretilmesi hedeflenmiştir.

6.3. Mat-Transparan Yarı Mamul Üretim Çalışmaları ve Karakterizasyon Sonuçları

Mat-transparan görünüm sergileyen A kodlu yarı mamulün daha önceki bölümde verilen kimyasal analiz sonucu (Çizelge 6.2) ve literatür bilgisi doğrultusunda kalsiyum-alüminyum-silikat sisteminde Çizelge 6.14’de belirtilen seger aralığında kompozisyonlar tasarlanmıştır.

Çizelge 6.14. Transparan frit çalışmalarında kullanılan seger değerleri

Na₂O 0.1000 - 0.2000 K₂O 0.0000 - 0.0600 CaO 0.5000 - 0.7500 MgO 0.0000 - 0.0150 ZnO 0.0500 – 0.1700	Al₂O₃ 0.4000 – 0.7500 B₂O₃ 0.0000 – 0.1600	SiO₂ 2.0000 – 2.9000
---	---	--

ICP-OES, XRF ve SEM-EDX yöntemleri ile belirlenen kompozisyonlara göre sırasıyla I, X ve E olarak kodlanan reçeteler hazırlanmıştır. Bu reçetelerin teorik olarak hesaplanan genleşme katsayıları (α), eriticilik faktörü (F) ve yüzey gerilimi (σ) değerleri Çizelge 6.15’te belirtilmiştir. Üretilen X, I ve E yarı mamulleri karo yüzeyine uygulanarak pişirilmiştir ve yüzey özellikleri standart mat transparan yarı mamul (A) ile karşılaştırılmıştır. Yarı mamuller porselen karo üzerine granül halde uygulandıkları için pürüzlü bir yüzey oluşturmaktadırlar. Düz yüzey elde edilemediği için karşılaştırmalarda yarı mamulün karo yüzeyinde yayılımı ve transparanlığı göz, sertliği ise elle değerlendirilmiştir. Yüzey görünümü ve sertliği standarta benzer olan kompozisyon çalışmalarının karakterizasyonları gerçekleştirilerek standartla benzerlikleri ve farklılıkları ortaya çıkarılmıştır.

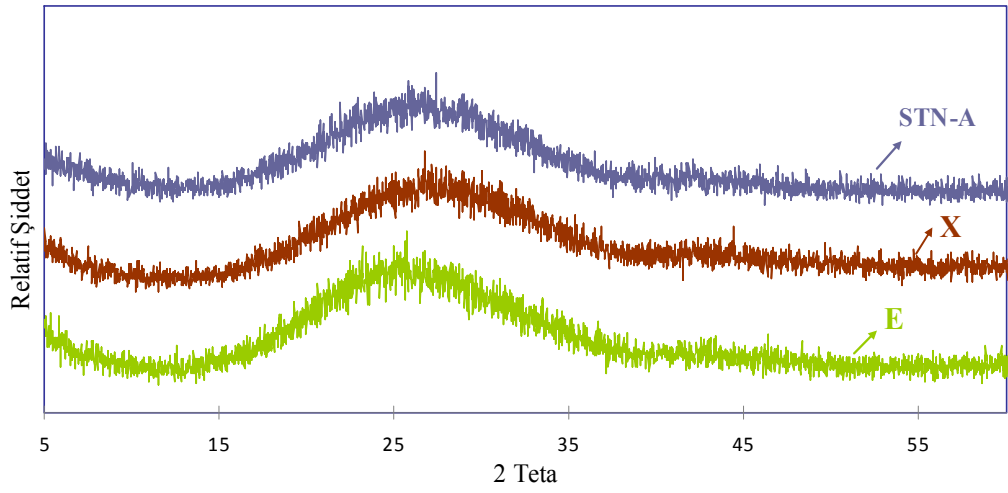
Çizelge 6.15. Analiz sonuçlarına göre geliştirilen fritler

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	α	F	σ
I	IN	IK	IC	IM	IZ	IA	IS	IB	93.03	40.03	404.3
X	XN	XK	XC	XM	XZ	XA	XS	-	97.2	37.96	411.2
E	EN	EK	EC	EM	EZ	EA	ES	-	90.48	33,.71	403.3

XRF ve SEM-EDX analizlerinde B₂O₃ miktarı belirlenememiş ICP-OES yöntemi ile belirlenmiştir. ICP-OES analizinden elde edilen kimyasal analiz sonucu dikkate alınarak hazırlanan I kodlu frit granül halde yarı mamul haline getirilerek karo yüzeyine uygulandığında pişirim sonucunda tamamen erimiş ve granül özelliğini yitirmiştir. B₂O₃ miktarının gerçek değerinden daha yüksek ölçüldüğü düşünülmüştür. Yüzey özellikleri standarttan çok farklı olduğu için karakterizasyonunun yapılmasına gerek duyulmamıştır. Erirlik katsayısı 40,03 olan I friti çok fazla eridiği için bu değerden daha düşük olacak şekilde kompozisyon tasarımı yapılmasına karar verilmiştir.

XRF kimyasal analizi doğrultusunda hazırlanan X friti standarta yakın bir görünüm sergilemektedir. Ancak standarta göre biraz daha sert durmaktadır ve standart tamamen transparanken X fritinde biraz opaklık gözlenmektedir. SEM’e bağlı EDX ile yapılan kimyasal analiz sonuçlarına göre hazırlanan E kodlu frit de standarta benzer bir görünüm sergilese de X fritinde olduğu gibi bir miktar opaklık sorunu ile karşılaşmıştır. Bu nedenle X ve E kodu ile üretilen yarı mamüllerin gerekli karakterizasyonları sırası ile gerçekleştirilerek farklılığın nedenleri belirlenmeye çalışılmıştır.

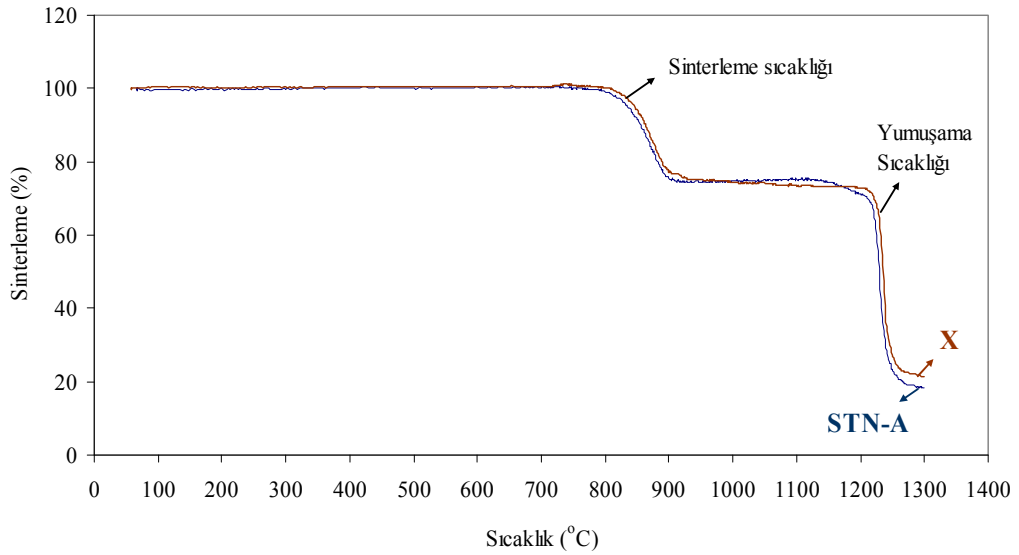
Fritleştirme sıcaklığının yetersiz olması gibi bazı durumlarda fritleştirme sırasında tamamen amorf olması gereken yapı içerisinde kristal oluşmakta ve pişirim sonrasında yapıda kalarak opaklığa neden olabilmektedir. Fritleştirmenin doğru biçimde yapılıp yapılmadığını kontrol etmek amacı ile X ve C fritlerine toz hallerinde XRD analizi yapılmış (Şekil 6.35) ve standartta olduğu gibi tamamen amorf oldukları görülmüştür. Böylece sorunun fritleştirme işleminden kaynaklanmadığı belirlenmiştir.



Şekil 6.35. X ve E yarı mamullerine toz halde uygulanan XRD analizinin Standart-A ile karşılaştırılması

XRF analiz sonucuna göre hazırlanan X fritinin karakterizasyon sonuçları ve Standart (A) ile karşılaştırılması

X fritine uygulanan ısı mikroskobu sonucu standartla karşılaştırmalı olarak Şekil 6.36’da gösterilmiştir.

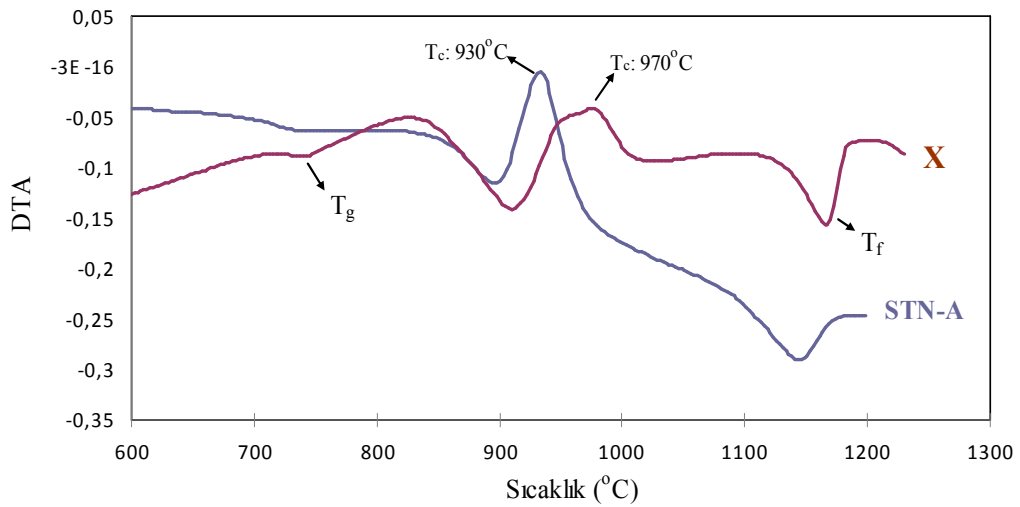


Şekil 6.36. STN-A ve X fritlerinin karşılaştırmalı ısı mikroskobu analiz sonuçları

Isı mikroskobu sonucuna göre X fritinin sinterleme ve yumuşama noktaları standartta çok yakın değerlerdedir ve sinterleme eğrisi standartla uyum halindedir.

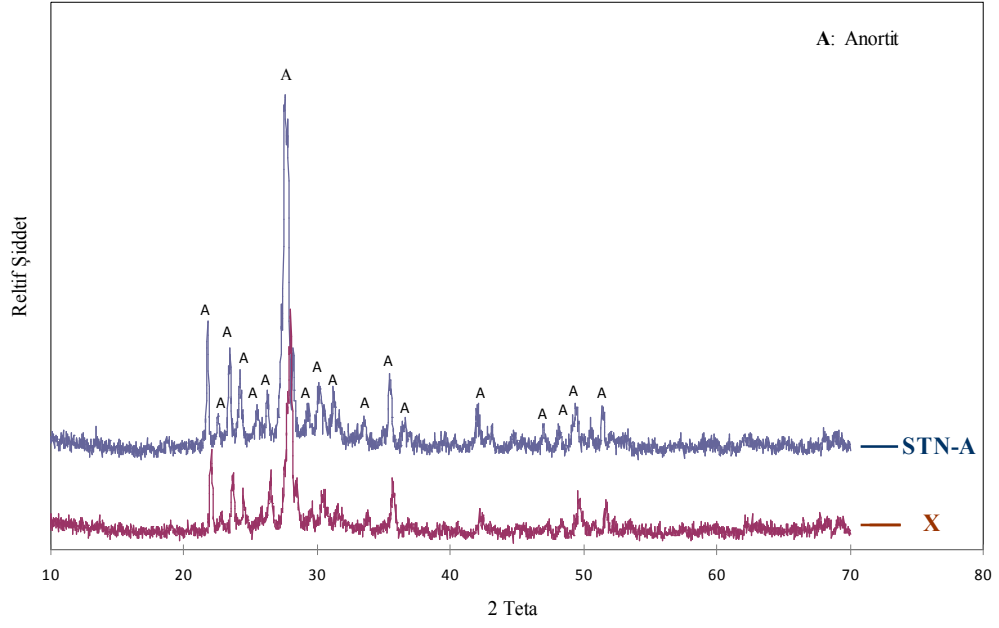
X fritinin DTA analiz sonucu standartla karşılaştırmalı olarak Şekil 6.37'de gösterilmiştir. DTA sonucu da standart ile uyumludur. Cam geçiş sıcaklığından sonra ekzotermik bir pik görülmektedir. Sistemde kristalizasyonun gerçekleştiğini gösteren ekzotermik pik standartta daha düşük sıcaklıklarda görülmektedir ve daha keskin bir yapıya sahiptir. X fritinde ise daha yüksek sıcaklıklarda başlamış ve daha geniş bir görünüm sergilemiştir.

DTA analizinde görülen keskin pik yüksek kristalizasyon, yüksek kristalizasyon hızı ve/veya yığın kristalizasyonu olduğunu ifade etmektedir, daha geniş pikler ise düşük kristalizasyon eğilimini, düşük kristalizasyon hızını ve/veya yüzey kristalizasyonunu ifade etmektedir (Xu ve ark. 1991; Alizadeh ve Marghussian 2000; Abdel-Hameed ve El-khesten 2003).



Şekil 6.37. Standart A friti (STN-A) ve X fritinin DTA sonuçlarının karşılaştırılması

Yarı mamullerin sinterlenmiş hallerine uygulanan XRD analizi de (Şekil 6.38) DTA sonucu ile tutarlıdır. Daha geniş ekzotermik pik oluşturan X yarı mamulü standartta göre daha düşük şiddette patern oluşturmuştur, ancak pikler daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşmiştir.

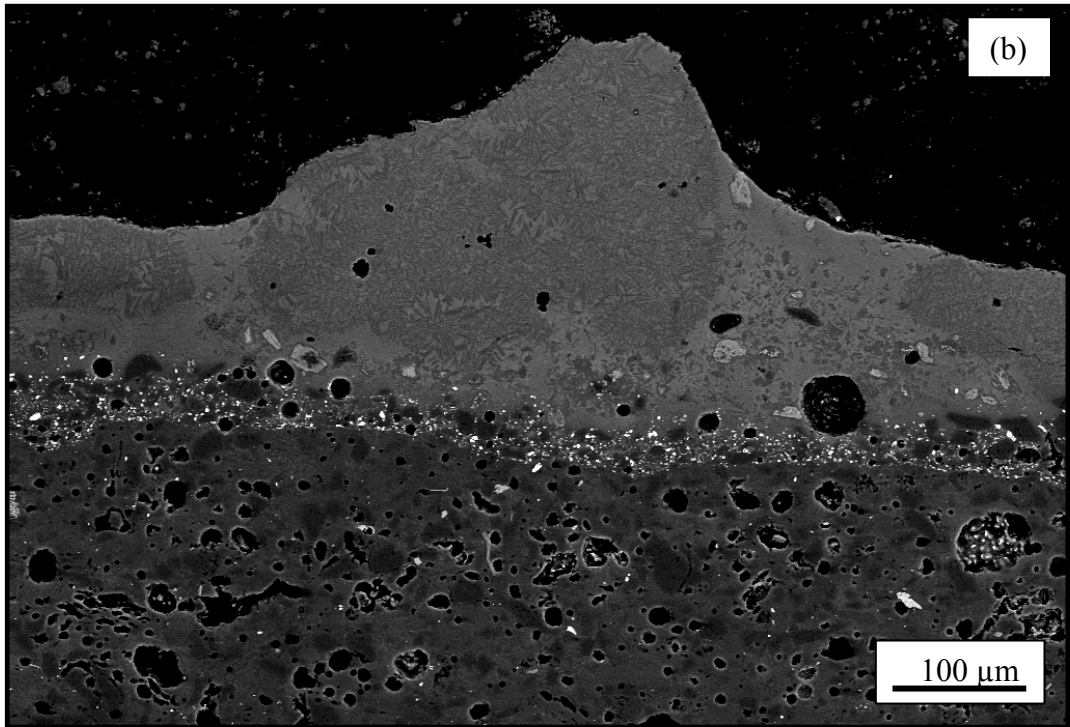
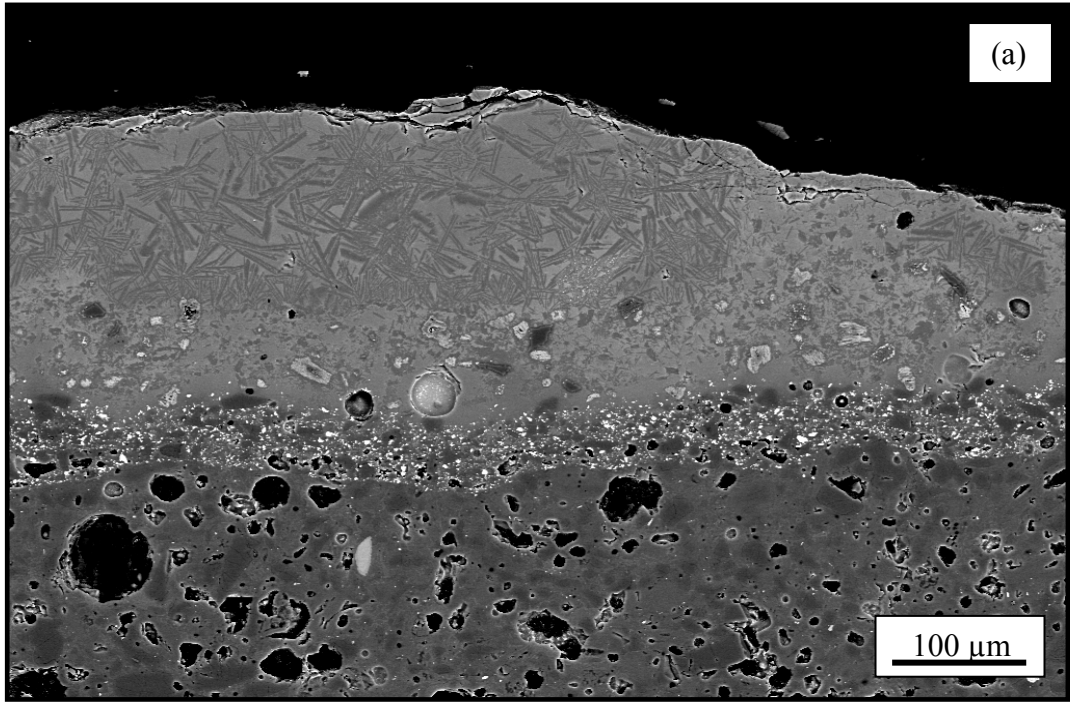


Şekil 6.38. Standart (A) ve X yarı mamullerine pişmiş halde uygulanan XRD analizi sonuçları

Granül haldeki yarı mamuller elek baskı yöntemiyle uygulandıklarında elek boşluklarından akan granüller tepecik oluşturmaktadır. Standart fritin mikroyapısı incelendiğinde tepe bölgelerinde ve tepe aralarında oluşan kristallerin birbirlerinden farklı olduğu görülmüştür. Bu nedenle sırasıyla numune kesitinden genel görüntü, tepe bölgesinden ve tepeler arası bölgeden SEM görüntüleri alınarak standart ile X fritinin mikroyapıları karşılaştırılmaya çalışılmıştır.

Standart fritin Şekil 6.39a’da verilen genel görüntüsüne bakıldığında granüllerin çok iyi yayıldığı ve keskin hatlar oluşturmadığı görülmektedir.

Şekil 6.39b’de X denemesinde tepelerin dağılımı standarttaki gibi düzenli değildir. Standartta tepeler belirli düzende ve yayılarak oluşurken burada tepeler daha keskin haldedir. Fritlerin aplikasyonu aynı standart test eleği ile aynı şekilde yapıldığından bu düzensizliğin nedeni fritlerin tane boyut dağılımının standartla aynı olmaması olabilir.

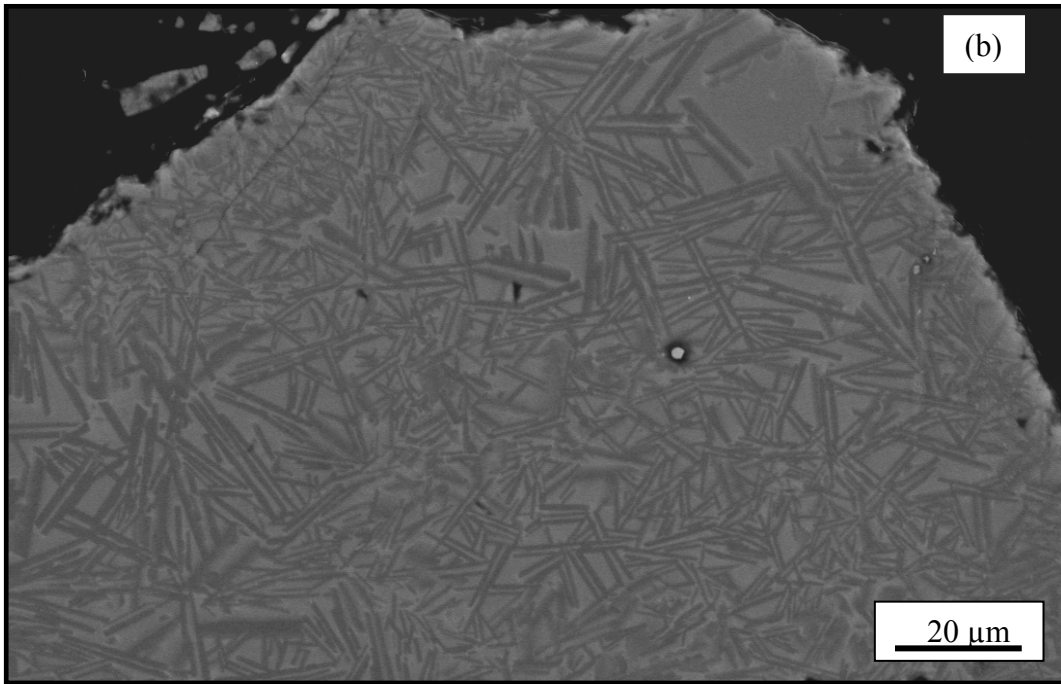
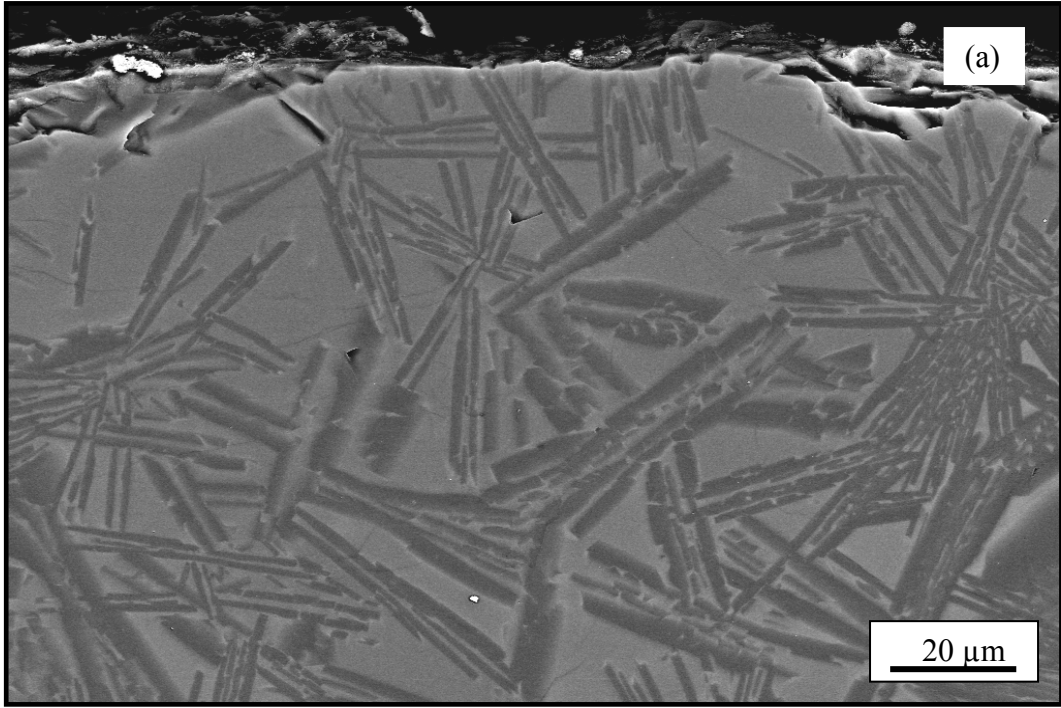


Şekil 6.39. (a) Standart fritinin ve (b) X fritinin kesitten çekilen SEM görüntüleri

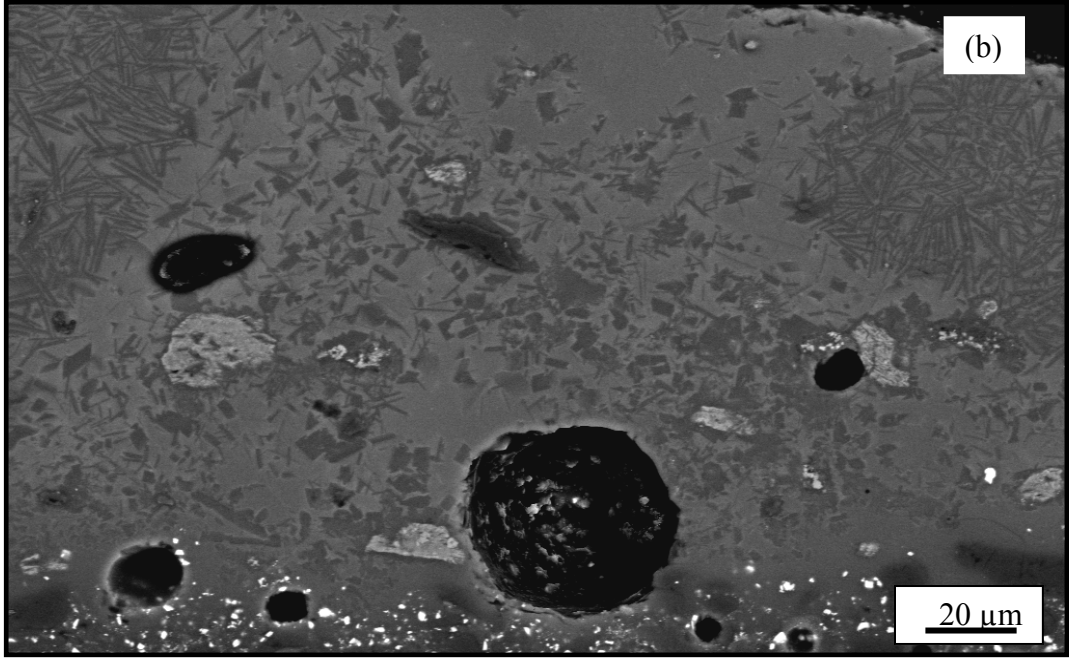
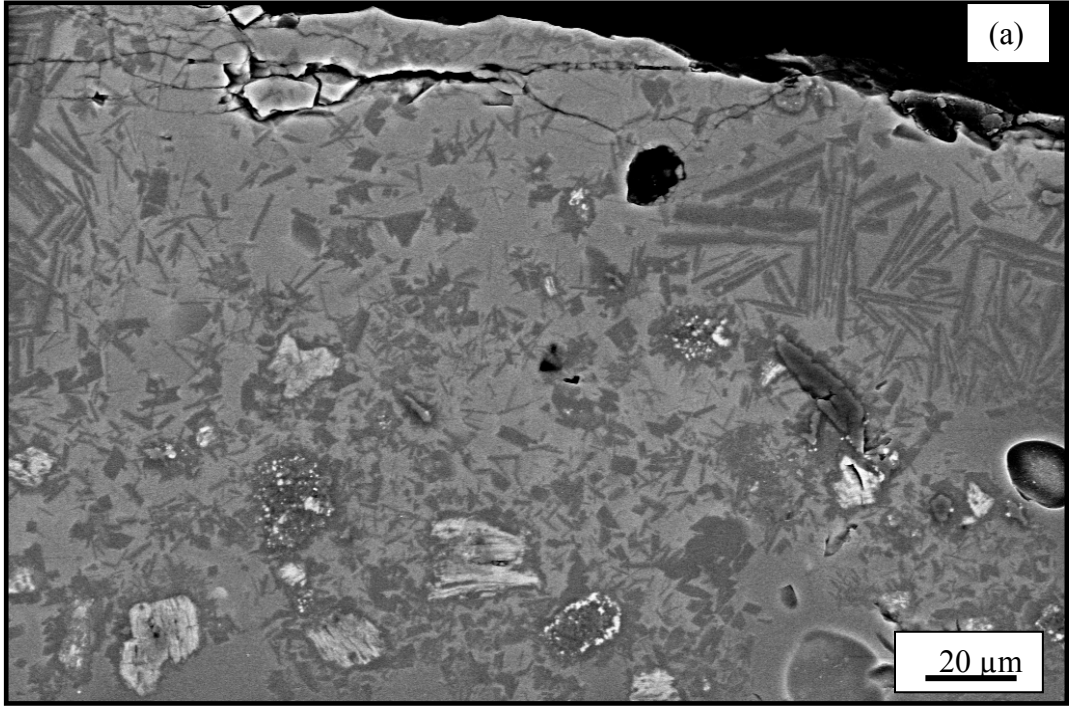
Şekil 6.40a’da standart fritin tepe bölgesinden çekilen görüntüsünde yoğun halde dağılmış çubuk şeklinde kristaller bulunmaktadır. Kristallerin uzunluğu 10-40 μm arasında olup geneli 20 μm civarındır, kalınlıkları ise 1-1,5 μm arasında değişmektedir.

Şekil 6.40b’de ise X fritinin tepe bölgesinden görüntüsü görülmektedir. Standarttaki kristallere göre daha küçük anortit kristalleri bulunmaktadır. Bazı bölgelerde az miktarda uzunluğu 25 μm ’a ulaşan kristaller bulunsa da genelde 10 μm ve 10 μm altında dağılım gözlenmektedir. Özellikle tepe bölgelerinin yüzeyinde ve ara ara bazı bölgelerde kristallerin boyutu daha da düşmektedir.

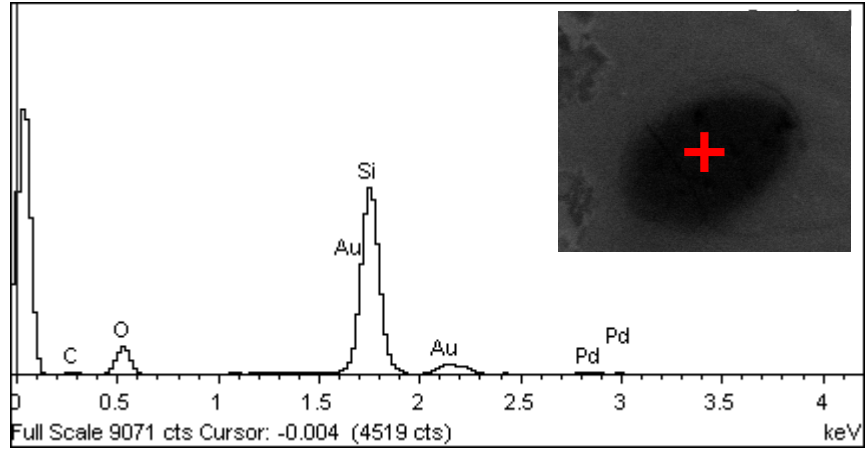
Şekil 6.41’de tepelerin arasındaki bölgeler karşılaştırılmıştır. Standart yarı mamulün ara bölgelerinde X yarı mamulüne göre daha yoğun kristal oluşumu gözlenmiştir. Daha önce standart “A” fritinin karakterizasyonunda da gösterildiği gibi ara bölgelerdeki düzensiz şekilli ve çubuk şeklindeki küçük koyu tondaki kristaller anortit kristalleridir. Anortit kristallerinden daha koyu tonda ve daha açık tonda olan, çok az miktarda ve genelde iç bölgelerde olduğu için XRD analizinde tespit edilemeyen kristallere yapılan EDX sonucu Şekil 6.42’de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre anortit kristallerinden daha koyu olanlar kuvars kristalidir (Şekil 6.42a) ve daha açık tonda olanlar (Şekil 6.42b ve c) yapısında çinko, alüminyum, silisyum, kalsiyum içeren kristallerdir. Kuvars kristallerinin uygulama sırasında ve pişirim sırasında olan etkileşim sonucu sır tabakasından granül tabakasına doğru taşındığı düşünülmüştür. Çünkü granülden önce uygulanan sır tabakasında pişirim sonucunda kuvars kristalleri oluşmaktadır. Şekil 6.44’te bu taşınım kolayca anlaşılmaktadır. Açık tonda görülen kristallerinde granül sır etkileşimi sonucu oluştuğu anlaşılmıştır. Çünkü genelde bu bölgelerde gözlemlenmiştir.



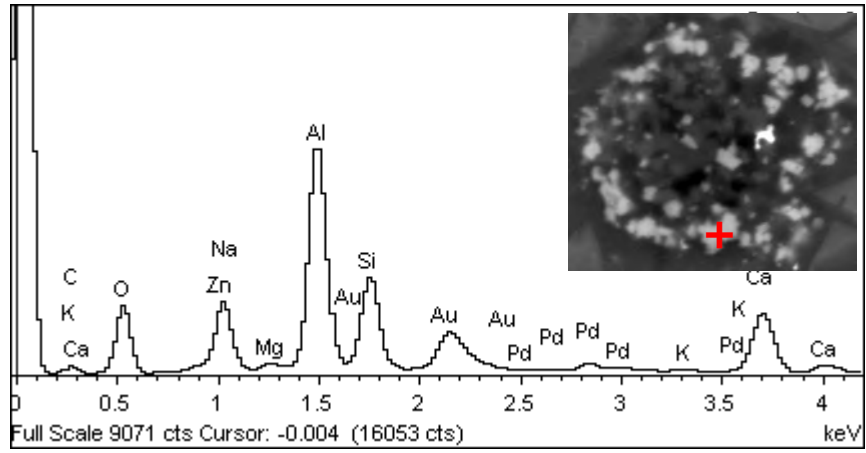
Şekil 6.40. (a) Standart fritin ve (b) X fritinin kesitten çekilen tepe bölgelerine ait SEM görüntüleri



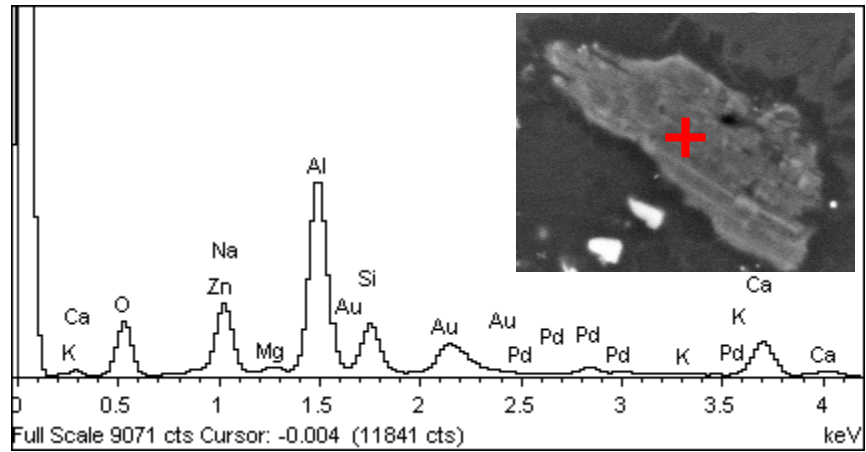
Şekil 6.41. (a) Standart fritin ve (b) X fritinin kesitten çekilen ara bölgelerine ait SEM görüntüleri



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.42. X fritinin kesitinden görülen koyu ve açık tondaki kristallerden alınan EDX sonucu

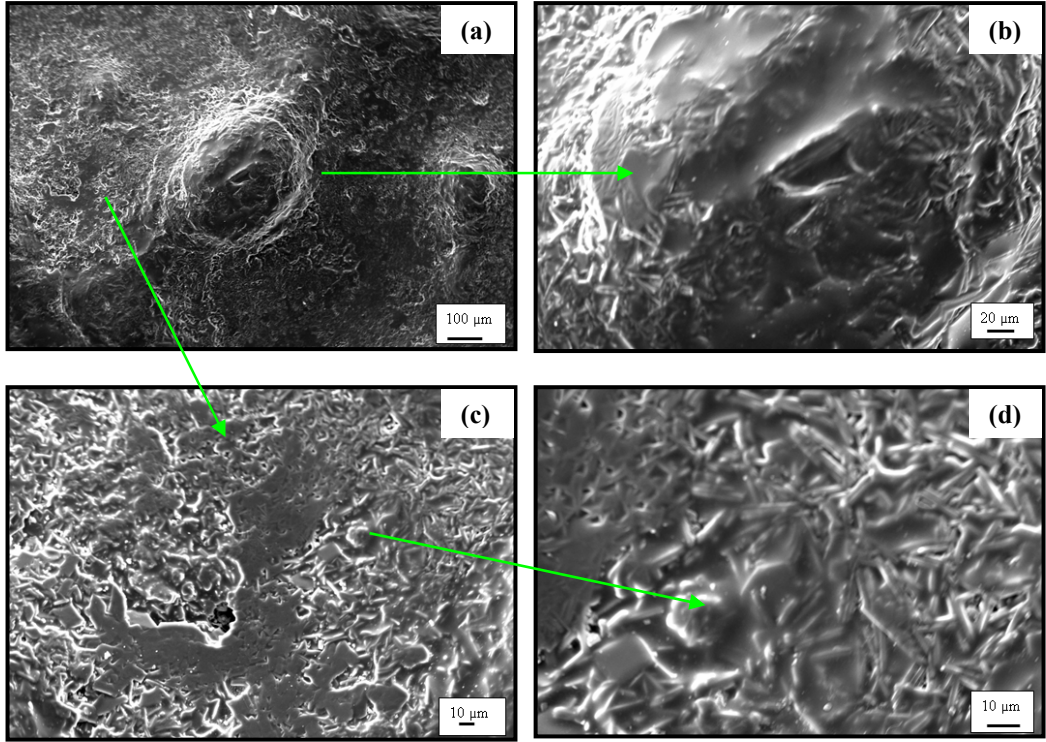
Kesitten çekilen görüntüler tepe bölgelerinde ve tepeler arasındaki bölgede farklı mikroyapı oluşumu olduğunu göstermektedir. Standart fritin yüzeyinden çekilen görüntülerinde de (Şekil 6.43) yine önce tepelere odaklanılmış (a,b) daha sonra tepe kenarlarındaki bölgeler (c,d) gösterilmiştir. Yüzeyden bakıldığında ise hem tepe hemde tepeler arası bölgede aynı oranda yoğun bir kristal oluşumu görülmektedir. Bu da fritin dış yüzeyinde oluşan kristalizasyonun tepe bölgelerinde içlere kadar devam ettiğini fakat tepeler arası bölgede içlere doğru azaldığını ve kristallerin şeklinin değiştiğini göstermiştir.

X friti için yüzeyden alınan görüntüler Şekil 6.44'te standartta olduğu sıra ile verilmiştir. Kesit görüntülerinde olduğu gibi tepelerin karo yüzeyine yayılmak yerine yüzeyden bağımsız küreler halinde kristallendikleri görülmektedir. Standartta ise tepeler yanlardan yayılarak yüzeye bağlanmıştır. Standartta birim alana düşen tepecik sayısı X fritindekinden daha azdır. X fritinde daha küçük boyutta daha fazla tepe oluşumu gözlenmiştir.

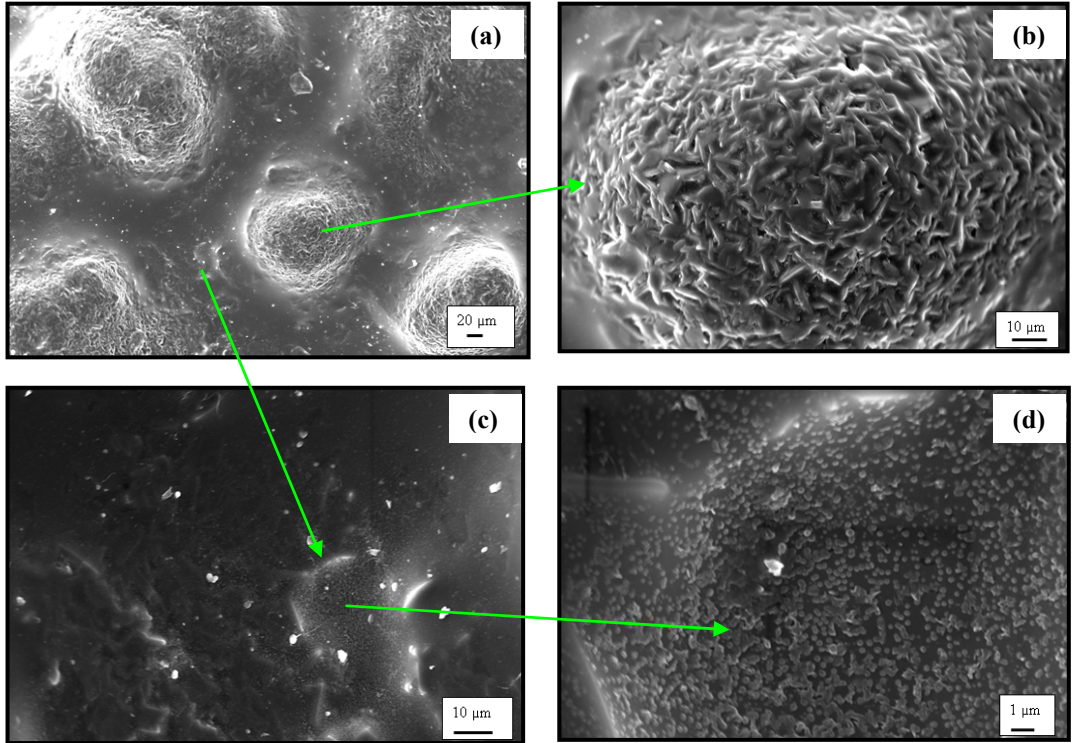
Şekil 6.44b'de tek tepeciğin görüldüğü görüntü Şekil 6.43b'de verilen standart frite ait görüntü ile karşılaştırıldığında; standartta tepe yüzeyinde camı faz ve kristal faz birlikteyken X'te kristaller daha yoğundur.

Şekil 6.43c'de tepe bölgeleri arasını gösteren görüntüde standart fritin yoğun bir şekilde kristallendiği gözlenirken benzer büyütmede çekilen X'e ait (Şekil 6.44c) görüntüsünde sadece bir bölgede noktasal görünüm dikkati çekmektedir. Bu bölge (d)'de büyütüldüğünde camda faz ayrışımının gerçekleşerek yoğun bir çekirdeklenmenin olduğu ancak kristallerin gelişemediği görülmüştür.

Bu sonuç DTA analizinde X için elde edilen yüksek kristalizasyon sıcaklığı ve geniş ekzotermik piki doğrulamaktadır. X fritinde yoğun bir çekirdeklenmenin olduğu fakat çekirdeklerin standartta olduğu kadar büyümediği sonucuna ulaşılmıştır. Kristalizasyon eriyiğın viskozitesinden etkilendiğinden sorunun viskoziteden kaynaklandığı düşünülmektedir.



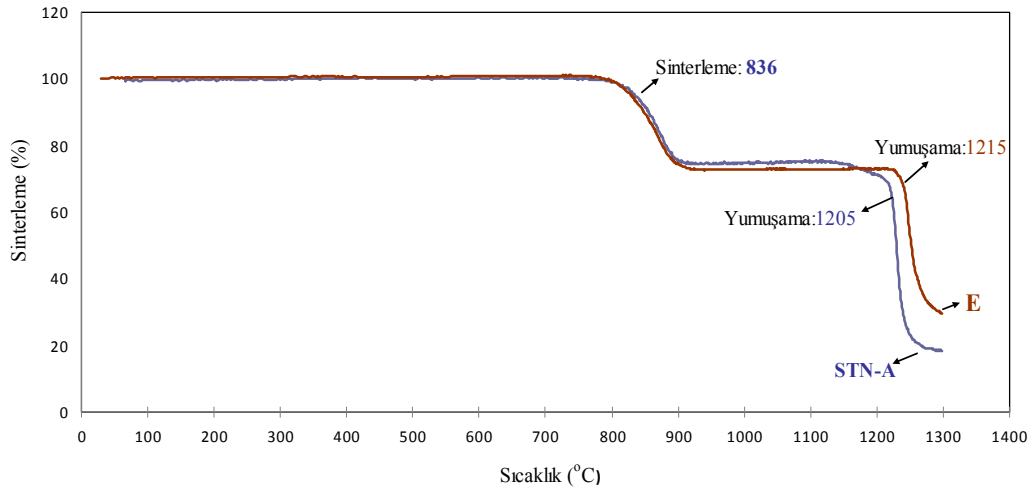
Şekil 6.43. Standart fritin yüzeyinden çekilen SEM görüntüleri



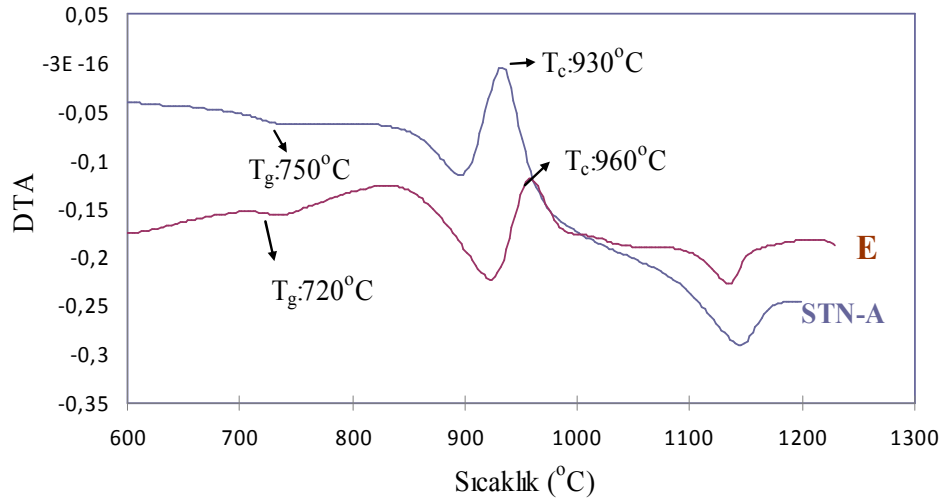
Şekil 6.44. X fritinin yüzeyinden çekilen SEM görüntüleri

SEM-EDX analiz sonucuna göre hazırlanan E fritinin karakterizasyon sonuçları ve Standart (A) ile karşılaştırılması

Taramalı elektron mikroskobu'na bağlı enerji saçılımlı x-ışınları spektrometresi (EDX) ile yapılan kimyasal analiz sonucu dikkate alınarak hazırlanan E kodlu fritin sinterleme ve devitrifikasyon davranışı için yapılan ısı mikroskobu ve DTA sonuçları sırası ile Şekil 6.45 ve 6.46'da standart ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



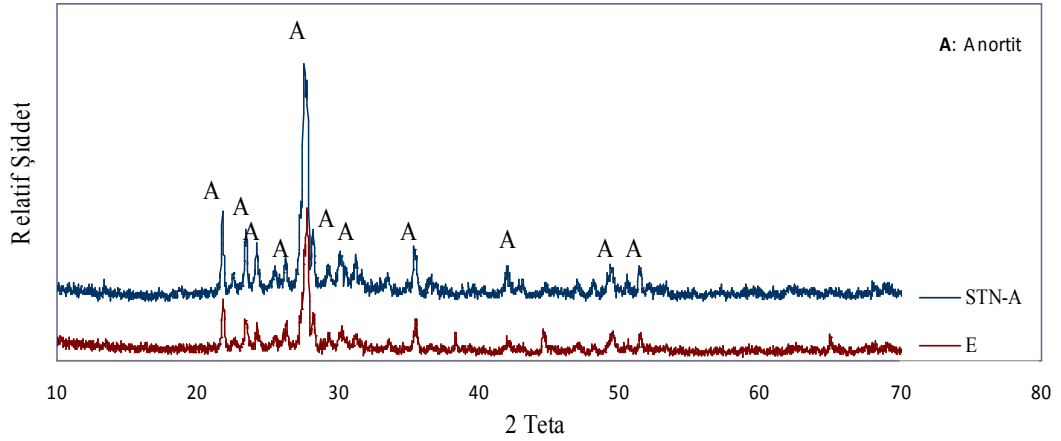
Şekil 6.45. STN-A ve E fritlerinin karşılaştırmalı ısı mikroskobu analiz sonuçları



Şekil 6.46. STN-A ve E fritinin DTA sonuçlarının karşılaştırılması

XRF sonucuna göre hazırlanan fritte (X) olduğu gibi E fritinin de sinterleme davranışı standarta çok uyumludur. Sinterleme noktaları aynıdır fakat E'nin yumuşama noktası standarta göre biraz yüksektir. DTA sonucunda kristalizasyon oluşumunu gösteren ekzotermik pik ise yine standarttakinden daha yüksek sıcaklıklarda görülmüştür ve daha geniş bir yapı sergilemiştir.

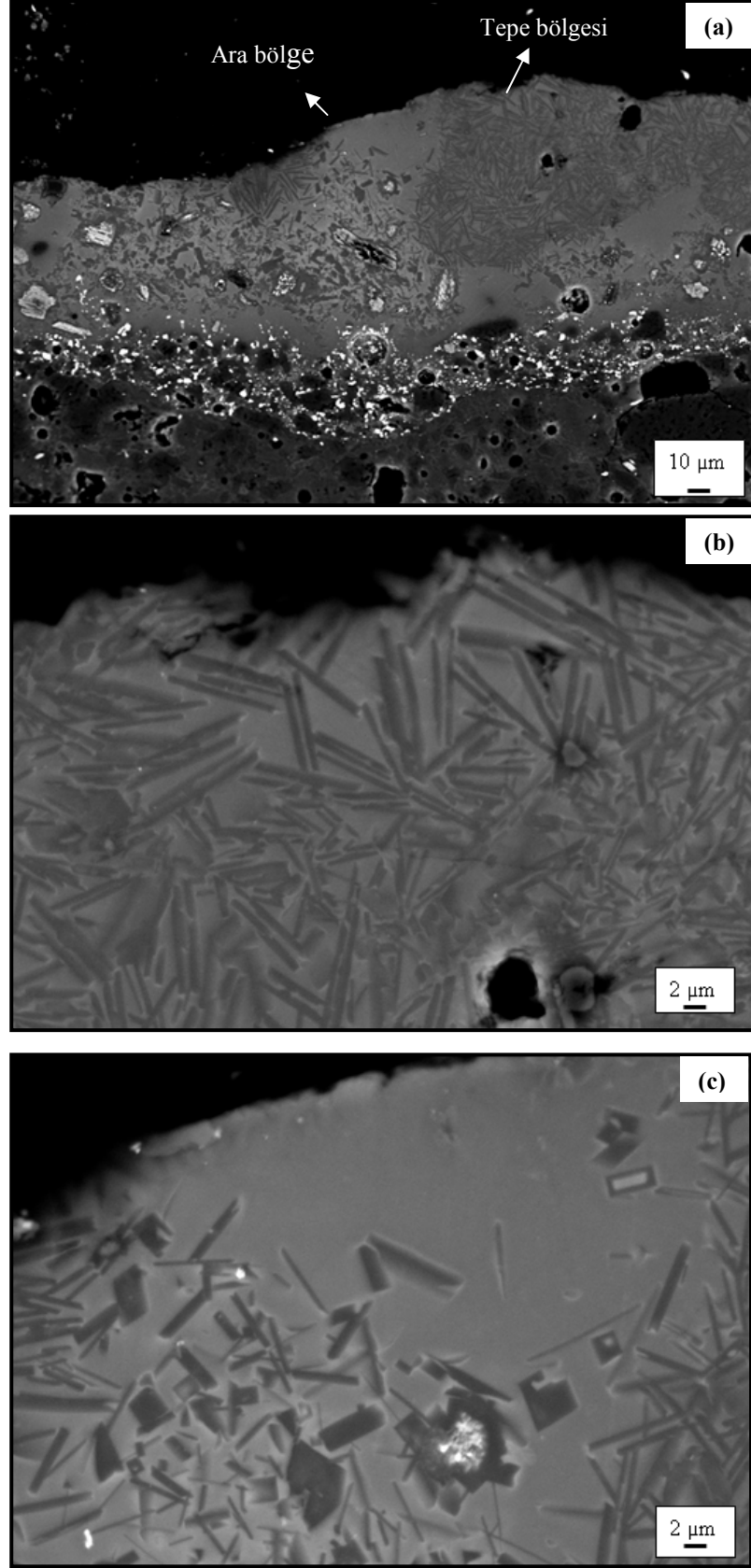
Şekil 6.47'de mineralojik analiz sonucuna bakıldığında E fritinde de standartta olduğu gibi temel kristal faz olarak anortit gözlenmiştir. DTA sonucu ile birlikte yorumlandığında kristalizasyonun standarttan daha yüksek sıcaklıkta 960 °C civarında gerçekleştiği söylenebilir. Ancak XRD'de belirlenen pik şiddetleri standarttakinden daha düşüktür.



Şekil 6.47. STN-A ve E yarı mamullerine pişmiş halde uygulanan XRD analizi sonuçları

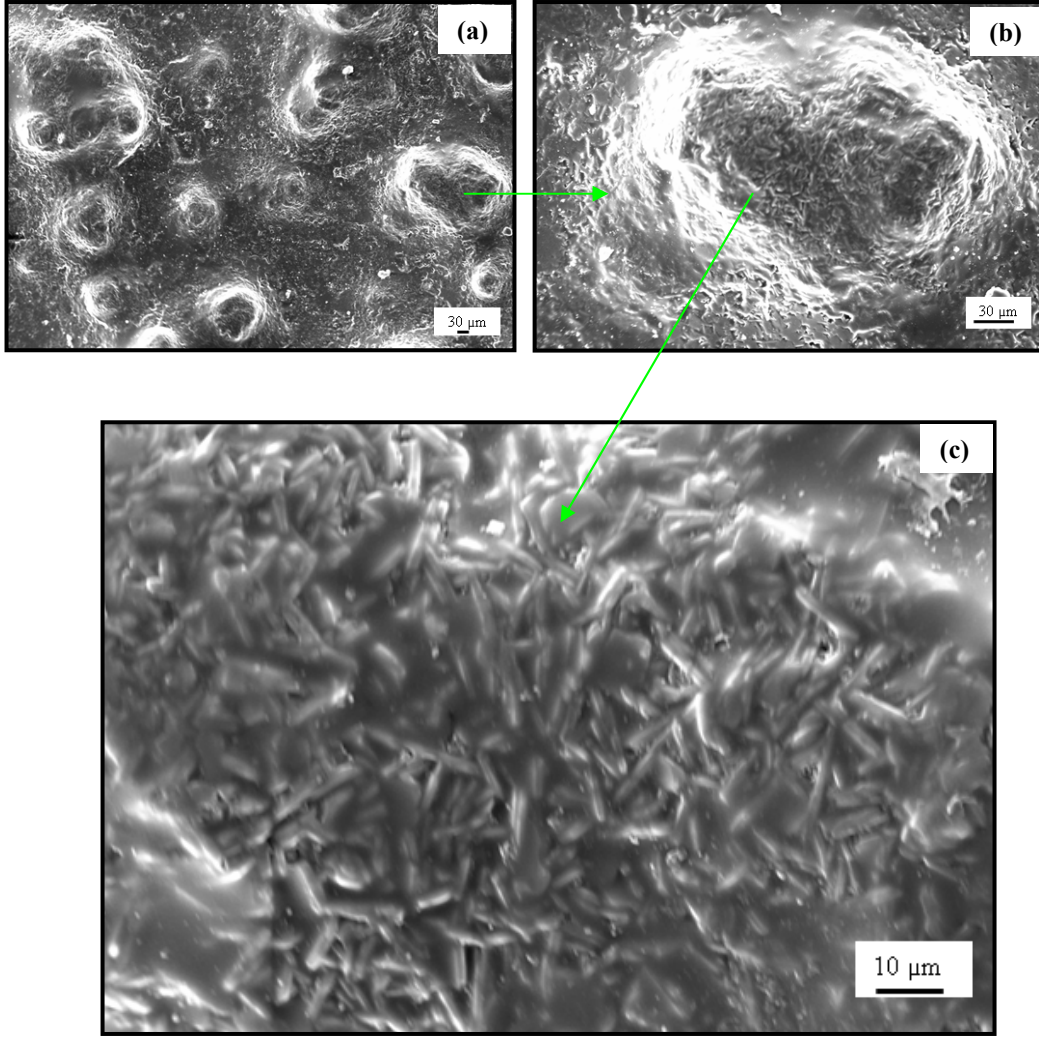
E fritinin mikroyapısı incelenirken yine aynı sıra izlenmiştir; Şekil 6.48'de kesitten genel görüntü (a), tepe bölgesine ait daha büyük büyütme görüntü (b) ve tepeler arası bölgeye ait görüntü (c) gösterilmiştir.

Tepe bölgesine ait görüntüde (b) görülen kristaller standartta oluşan kristallerden daha (Şekil 6.40a) küçüktür. Özellikle ara bölgeden alınan görüntü de (c) görüldüğü gibi bazı bölgelerde hiç kristalizasyon gerçekleşmemiştir. XRD paterninde pik şiddetlerinin bu nedenle daha düşük olduğu düşünülmüştür.



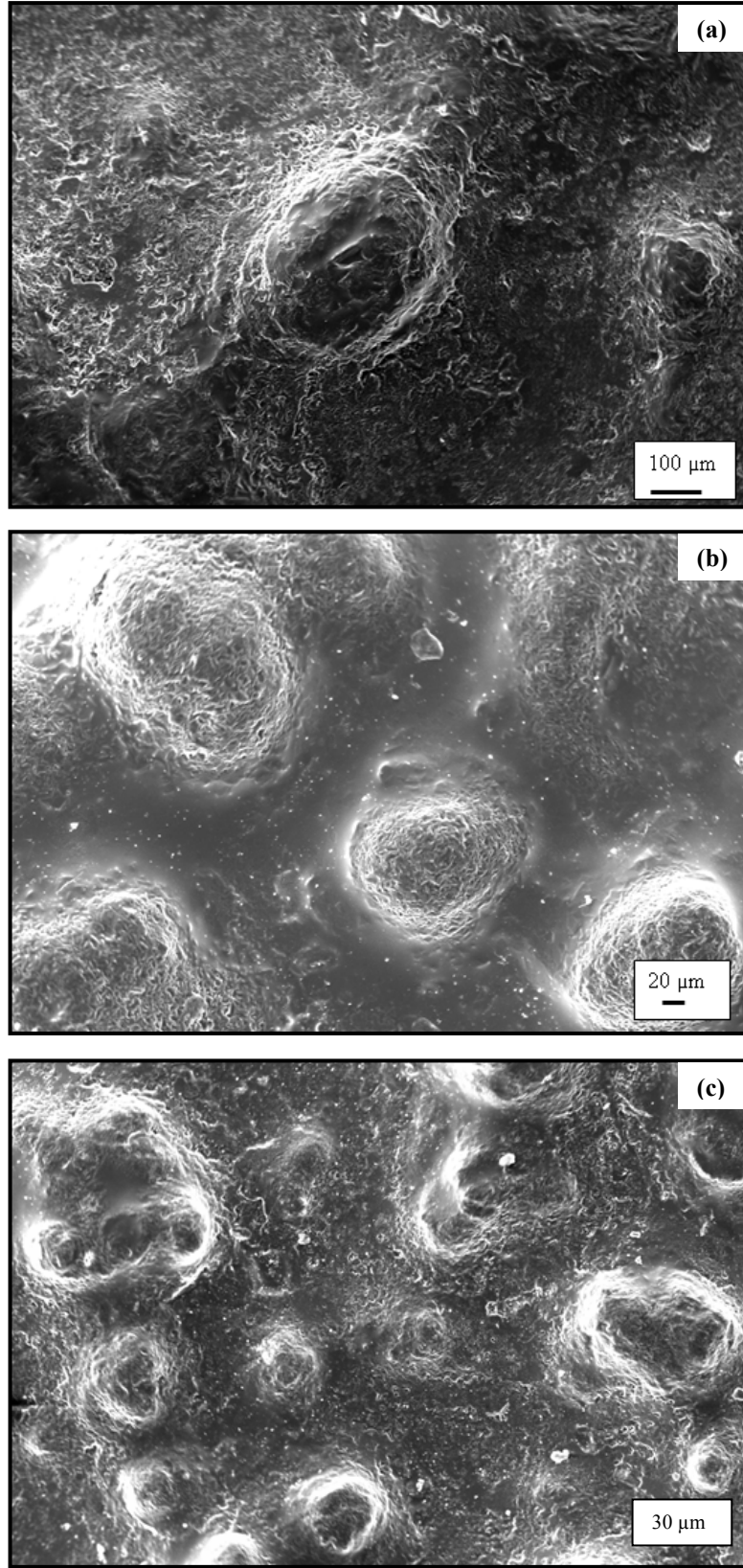
Şekil 6.48. E fritinin kesitinden çekilen (a) genel, (b) tepe bölgesine ait ve (c) ara bölgeye ait görüntüleri

E fritinin mikroyapısı yüzeyden incelenirken; yüzeyden alınan genel görüntü (a), tepe görüntüsü (b) ve tepenin daha büyük büyütmede alınan görüntüsü (c) Şekil 6.49’da görülmektedir.

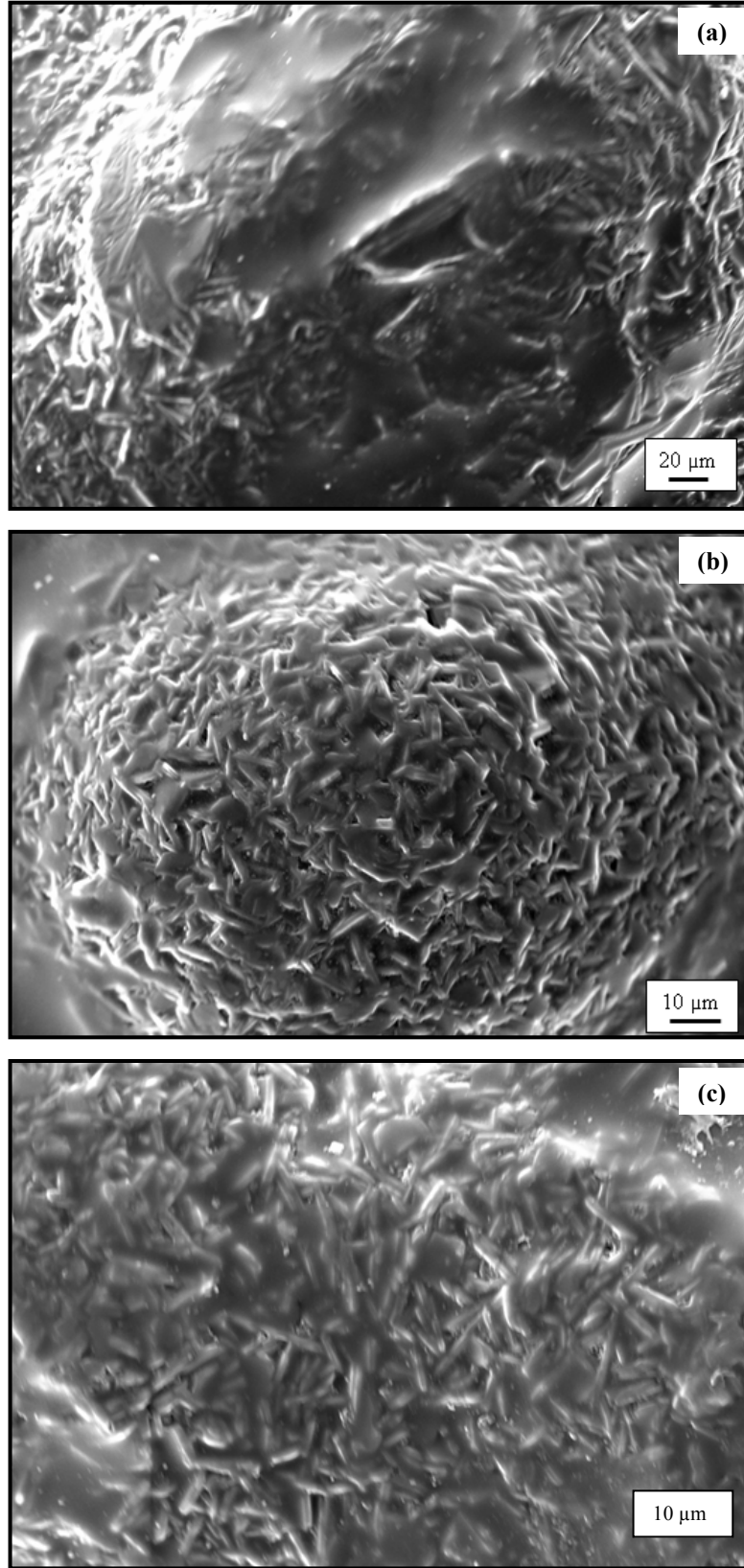


Şekil 6.49. E fritinin yüzeyinden çekilen (a) genel, (b) tepe bölgesine ait ve (c) tepe bölgesinden daha büyük büyütme ile çekilen görüntüleri

Standart yarı mamulün, XRF sonucuna göre hazırlanan (X) ve EDX sonucuna göre hazırlanan (E) yarı mamuller ile olan farklılıklarını özetlemek için Şekil 6.50’de tepeden çekilen genel görüntüleri, Şekil 6.51’de ise sadece bir tepe üzerine odaklanılarak çekilen görüntüleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 6.50. (b) X ve (c) E fritlerinin yüzeyinden çekilen genel görüntülerinin (a) STN-A ile karşılaştırılması



Şekil 6.51. (b) X ve (c) E fritlerinin tepe bölgelerinin yüzeyden büyük büyütmelerde çekilen geri yansıyan elektron görüntülerinin (a) STN-A ile karşılaştırılması

Şekil 6.50’de büyütmele dikkate alınarak incelendiğinde karo yüzeyinde aynı alanda STN-A yarı mamulü ile daha az tepe oluşarak daha iyi yayıldığı, X ve E’de ise daha fazla tepe oluştuğu gözlemlenmiştir.

Tepe bölgesine odaklanıldığında (Şekil 6.51) standartta kristaller ve camsı faz homojen olarak dağılırken X fritinde yoğun bir şekilde kristal dağılımı gözlemlenmiştir. E fritinde standartta olduğu kadar olmasa da kristallerin etrafını saran camsı faz dikkat çekmektedir.

Sonuç olarak; X ve E friti ile $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sisteminde anortit kristalizasyonu gerçekleştiren standart (A) fritinin özelliklerine yaklaşılmamasına rağmen standart (A) fritinin yerine geçebilecek bir frit hazırlanamamıştır. Sonuçlar doğrultusunda seger değerlerinin modifiye edilmesine karar verilmiştir. X friti modifiye edilerek hazırlanan bu fritler Çizelge 6.16’da gösterilmiştir. X fritinde bulunan oksit miktarları X sembolünün yanına oksitin baş harfı getirilerek kodlanmıştır. X reçetesi temel alınarak hazırlanan X1, X2, X3, X4 ve X11 reçetelerinde ise miktarı değiştirilmeyen oksitler aynı kodlama ile belirtilirken X reçetesine göre artırılan oksitler (↑) azaltılan oksitler ise (↓) ile gösterilmiştir. Temel X reçetesinde olduğu halde geliştirilen yeni reçetede kullanılmayanlar (-), temel reçetede olmadığı halde kullanılanlar (+) ile gösterilmiştir.

Çizelge 6.16. X fritinin modifiye edilmesi ile hazırlanan reçetelerin seger değerleri

Geliştirilen reçete isimleri	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	α	F	σ
X	XN	XK	XC	XM	XZ	XA	XS	-	97,2	37,96	411,2
X1	(↑)	XK	XC	(-)	(↓)	XA	XS	-	99,72	38,36	407,9
X2	(↑)	XK	XC	(-)	(↓)	XA	XS	-	100,1	39,05	406,5
X3	(↓)	XK	XC	(-)	(↑)	XA	XS	-	95,47	37,84	412,6
X4	(↓)	XK	XC	(-)	(↑)	XA	XS	-	94,14	37,54	414,2
X11	XN	XK	XC	XM	(↓)	(↑)	(↑)	(+)	94,45	34,58	408,4
X14	XN	XK	XC	XM	(↓)	(↑)	(↑)	(+)	93,22	36,48	404,4

X reçetesi ile hazırlanan üründe standartta olduğu gibi anortit kristallerinin olduğu XRD analizi ile belirlenmiş ve amorf yapı içerisinde dağılmış kristallerin anortit kristalleri olduğu EDX ile doğrulanmıştır. Bu nedenle anortit yapısını oluşturan CaO , Al_2O_3 ve SiO_2 miktarlarının reçete içerisinde doğru kullanıldığı düşünülerek diğer oksitlerin miktarlarında değişiklikler yapılmıştır. MgO diğer oksitlerle birlikte opaklığa neden olabilecek kırınım indisi yüksek fazlar oluşturabileceğinden pek çok reçetede kullanılmamıştır. X yarı mamulünün kompozisyonunu oluşturan oksitler içerisinde MgO çıkartıldığında ve anortit kristallerini oluşturan $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ miktarları değiştirilmediğinde geriye oranları değiştirilebilecek Na_2O , K_2O ve ZnO kalmaktadır. Seger hesaplamalarında bazik oksitlerin seger değerlerinin toplamı bir olması gerektiğinden Na_2O , K_2O ya da ZnO seger değerlerinden biri değiştiğinde diğeride değişmektedir. Üç oksitin seger değeri birlikte değiştirildiğinde değişken sayısı çok yüksek olacağından K_2O seger değeri sabit tutularak artırılan Na_2O seger değerine karşılık aynı miktarda ZnO seger değeri azaltılarak ya da azaltılan Na_2O seger değerine karşılık aynı miktarda ZnO seger değeri arttırılarak bazik oksit toplamının bir olması sağlanabilmektedir.

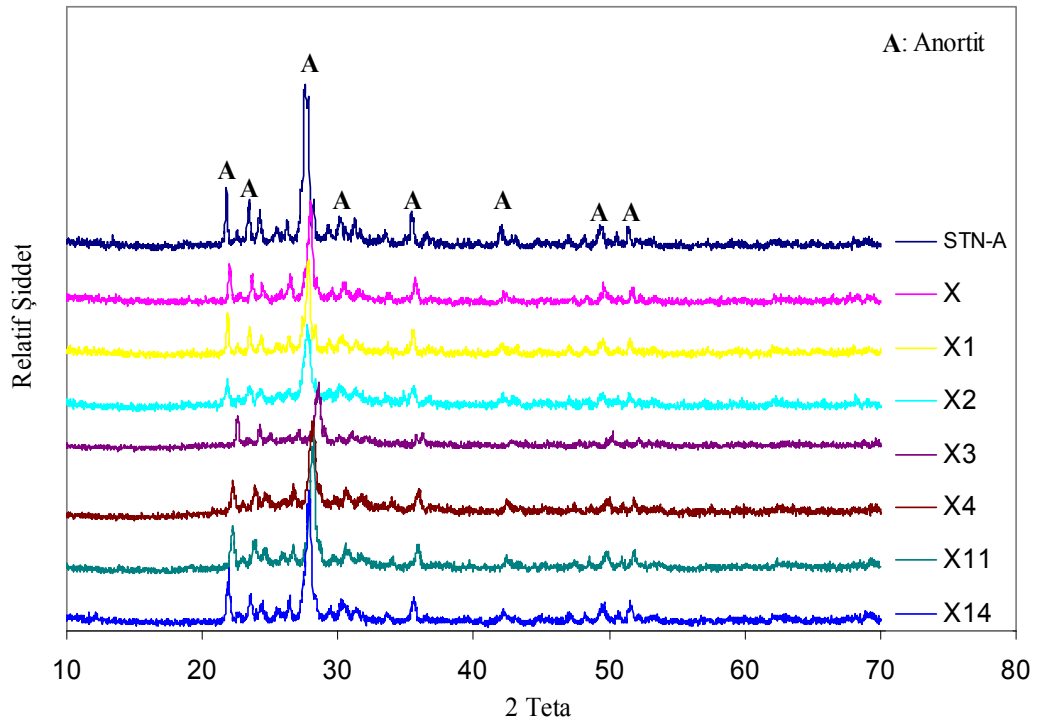
Bu nedenle X1 kompozisyonu hazırlanırken X yarımamulünün segerinde Na_2O artırılmış ve aynı miktarda ZnO azaltılmıştır. Ayrıca X kompozisyonundan çıkarılan MgO bazik oksit toplamının bir olması için aynı oranda Na_2O 'e eklenmiştir. X3 ve X4 kompozisyonlarında ise X1 ve X2'nin aksine Na_2O değeri azaltılırken ZnO değeri artırılmıştır. Ayrıca X kompozisyonundaki MgO artırılan ZnO değerine eklenmiştir. Sonuçta Na_2O artırılıp ZnO azaltıldıkça (X1 ve X2) fritin daha çok eriyip yumuşadığı görülürken tam tersine ZnO artırılıp Na_2O azaltıldıkça (X3 ve X4) fritin sertleştiği ayrıca parladığı görülmüştür.

Bu çalışmalar standart fritin görünümünden uzaklaştığı için yeni kompozisyon çalışmalarında Na_2O ve ZnO değerlerinde fazla değişiklik yapmadan anortit yapısını oluşturan oksitlerden Al_2O_3 ve SiO_2 miktarları değiştirilmiştir. Çünkü frit reçetelerinde $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranları oldukça önemlidir. Ancak çalışmaların sonuçları iyi olmadığı için tamamı burada belirtilmemiştir. Alümina değerinin SiO_2 değerine göre daha yüksek oranda artırıldığı fritlerde granüller erimeyip sert taneler halinde kalırken ve opaklığı artırırken SiO_2

değerinin Al_2O_3 'e göre daha yüksek oranda artırılması ile hazırlanan fritler eriyerek granül özelliğini yitirmiştir.

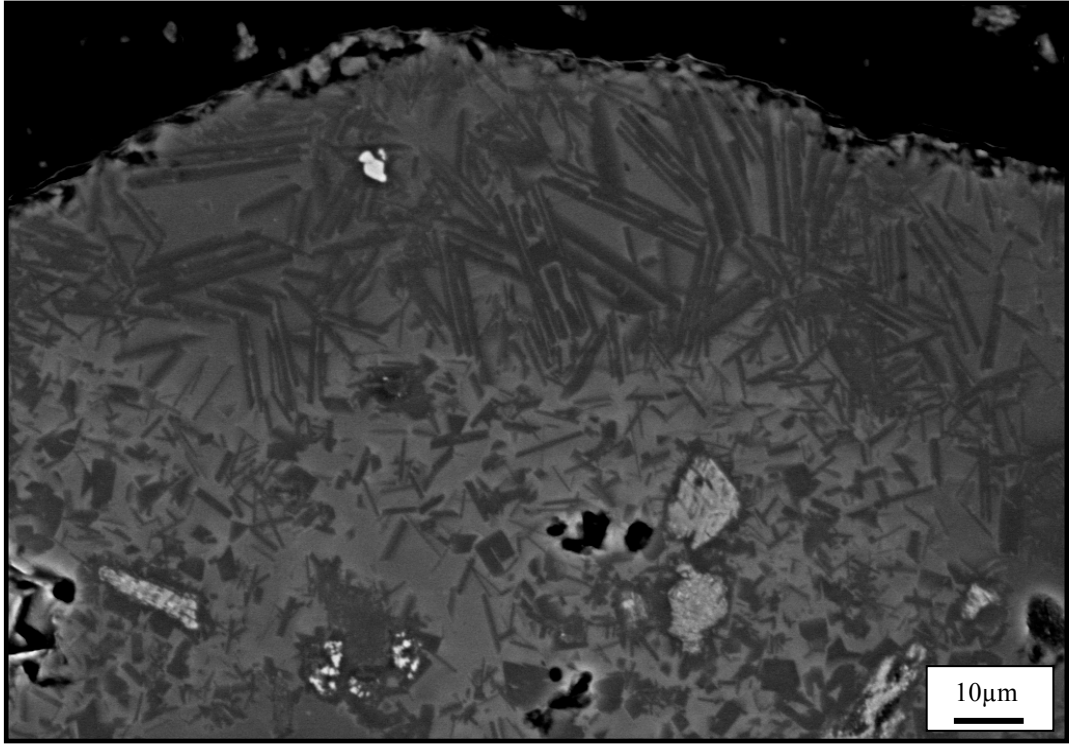
Daha sonra Al_2O_3 ve SiO_2 miktarının belirli oranda artırıldığı fritlere B_2O_3 ilavesi yapılmıştır. X11 friti B_2O_3 ilavesine rağmen sert bir yüzeye sahiptir. Erirlik katsayısı değeri (F) 35'in altına düşen denemelerin oldukça sert yüzey oluşturduğu görülmüştür. Daha önce uygulasyonu gerçekleştirilen, erirlik katsayısı 40.03 olan I reçetesinin ise çok fazla eridiği ve çok yumuşak bir yüzey oluşturduğu görülmüştür. Bu nedenle kompozisyonların erirlik katsayısı 35 ile 40 arasında olacak şekilde tasarlanmasına karar verilmiştir. X11 üzerinde yapılan bazı değişiklikler ve B_2O_3 miktarının biraz daha artırılması ile yüzey özellikleri bakımından standarta yakın görünen, erirlik katsayısı 35'in üstünde olan X14 friti elde edilmiştir. Ancak X fritinde de görülen az miktardaki opasite sorunu devam etmiştir.

X fritinden geliştirilen fritlerde (Şekil 6.52) standart fritte ve X fritinde olduğu gibi anortit kristalleri oluşmuştur.

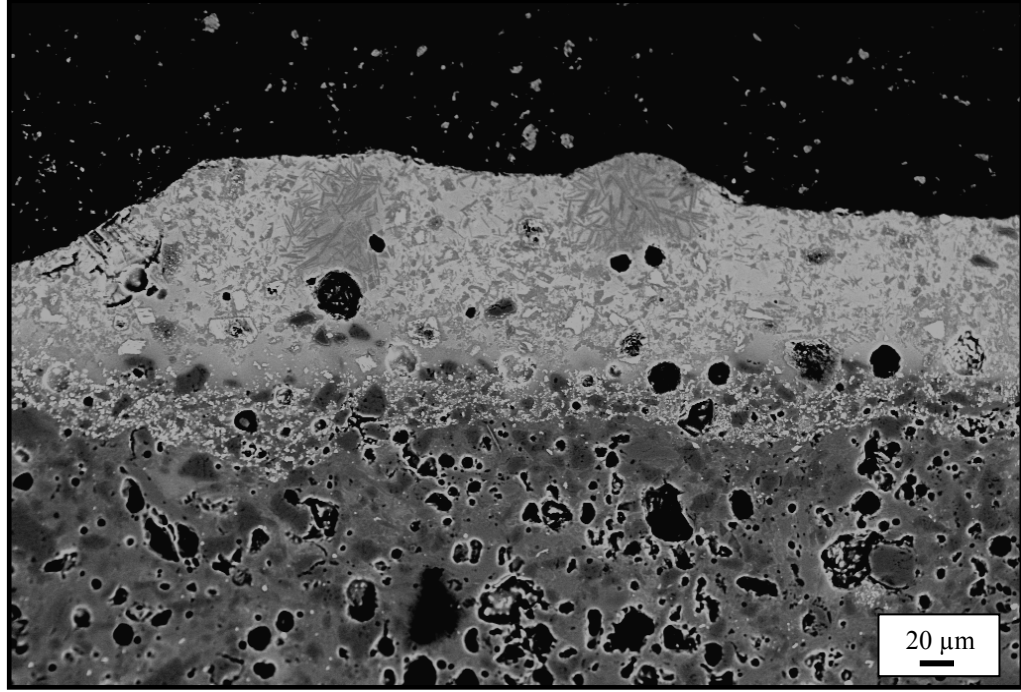


Şekil 6.52. X yarı mamulüne ve X yarı mamulünden geliştirilen pişmiş ürünlere uygulanan XRD analizi sonuçlarının Standart ile karşılaştırılması

X1, X2, X3 ve X4 olarak kodlanan ürünlerin XRD sonucu standarttaki gibi yapıda anortit kristal fazının olduğunu gösterse de karo yüzeyine yayılımları ve görünimleri standarttan farklıdır. Bu nedenle standarta daha yakın özellikler sergileyen X11 (Şekil 6.53) ve X14 (Şekil 6.54) ürünlerine ait mikroyapı görüntüleri verilerek standarta göre farklılıklar özetlenmiştir. X11 fritinde X ve E’de olduğu gibi kristaller standarttan daha küçük boyuttadır. X14 fritinde ise çubuk şeklinde kristaller yerine ara bölgelerde oluşan düzensiz şekilli daha küçük boyuttaki kristaller genel yapıya hakim olmuştur ve yüzey standartta olduğu kadar transparan görünüm sergileyememiştir.



Şekil 6.53. X11 fritinin kesitinden çekilen SEM görüntüsü



Şekil 6.54. X14 fritinin kesitinden çekilen SEM görüntüsü

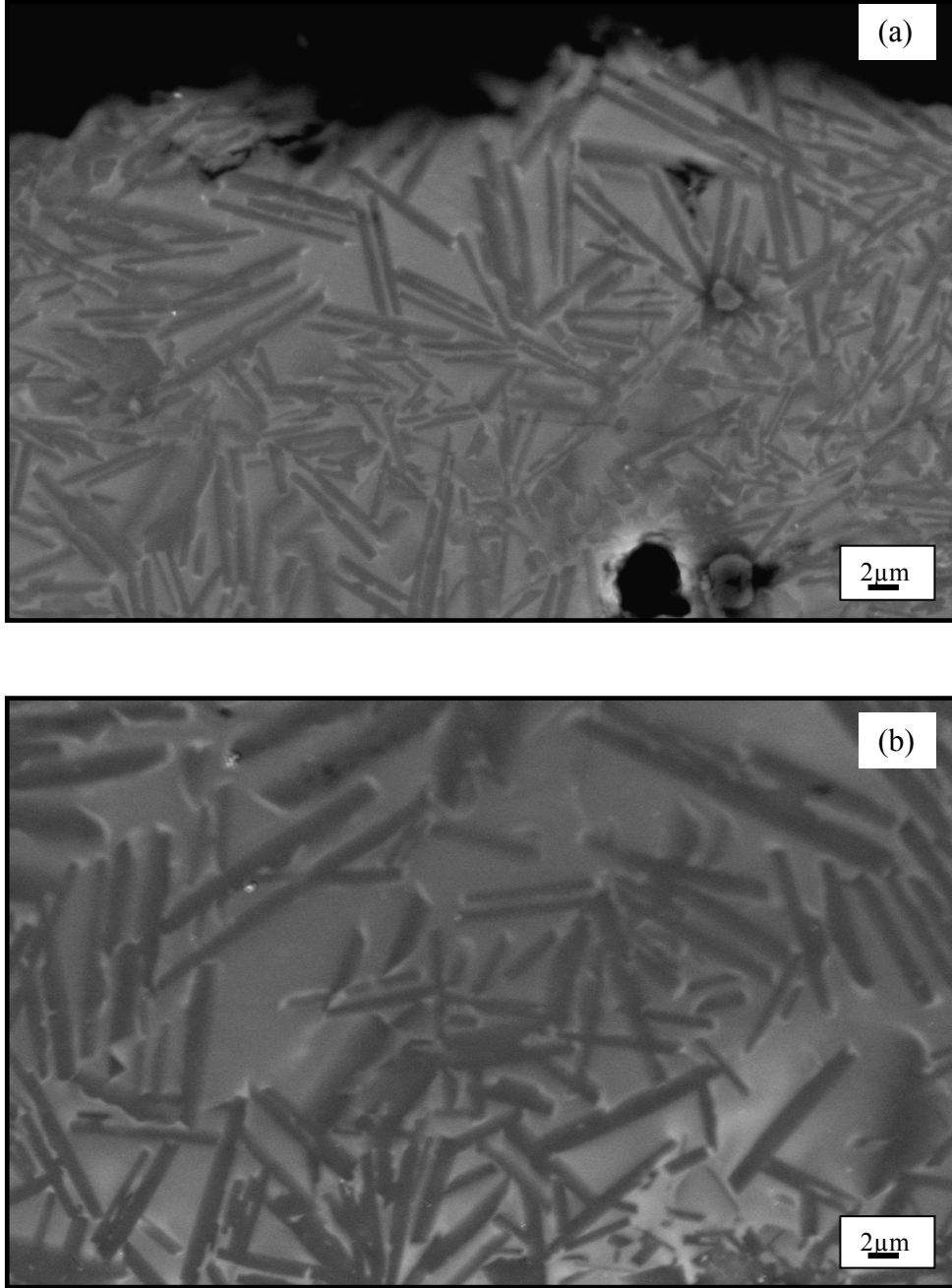
E fritini iyileştirmek için yapılan çalışmalardan bazıları ise Çizelge 6.17’te görülmektedir.

Çizelge 6.17. E fritinin modifiye edilmesi ile hazırlanan reçetelerin seger değerleri

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	α	F	σ
E	EN	EK	EC	EM	EZ	EA	ES	-	90.48	33.71	403.3
E7	EN	EK	(↑)	(-)	(↑)	(↑)	ES	(+)	89.87	35.87	400.9
E8	EN	EK	(↑)	(-)	(↑)	(↑)	ES	(+)	89.73	36.27	400.2
E9	EN	EK	(↑)	(-)	(↑)	(↑)	ES	(+)	89.26	36.82	398.7
E10	EN	EK	(↑)	(-)	(↑)	(↑)	ES	(+)	88.89	37.43	397.2

SEM’e bağlı EDX ile yapılan kimyasal analiz sonucuna göre hazırlanan E kodlu frit modifiye edilerek E7 friti hazırlanmıştır. E fritinden MgO çıkarılarak CaO ve ZnO’ye eklenmiştir. Al₂O₃ ve SiO₂ miktarı belirli oranda artırılmıştır ve bir miktar B₂O₃ kullanılmıştır. Bu değişikliklerle elde edilen E7 friti standarta yakın görünüm sergilemektedir ancak standarta göre sertliği E’de olduğu gibi yüksektir.

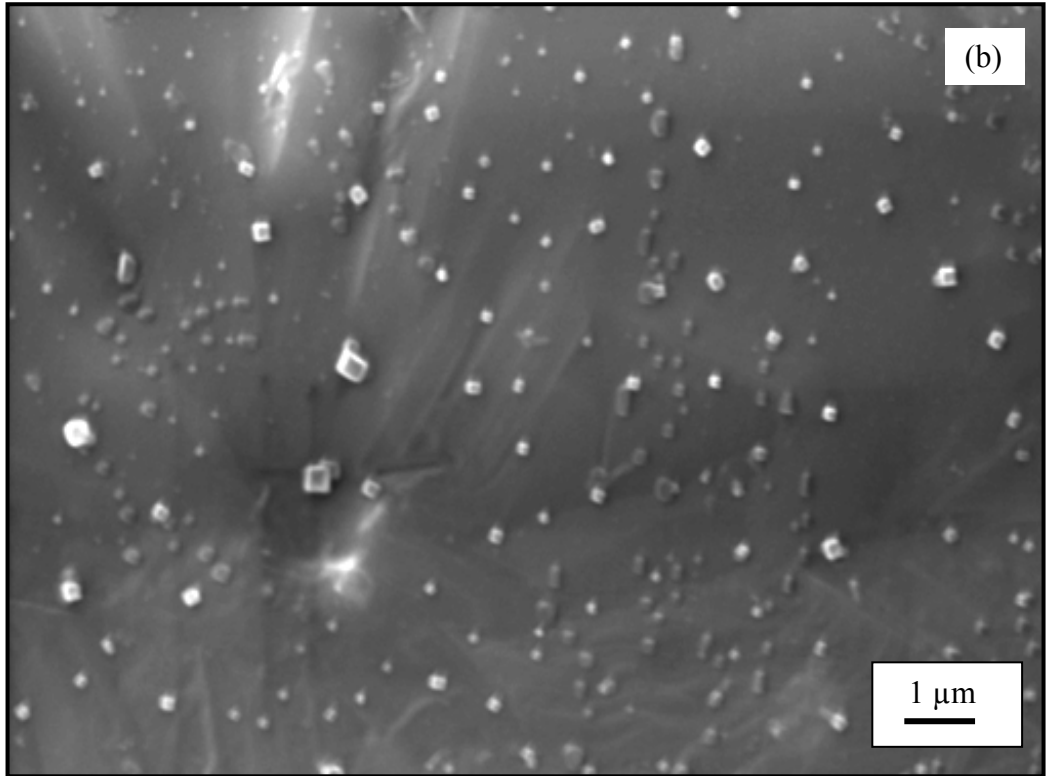
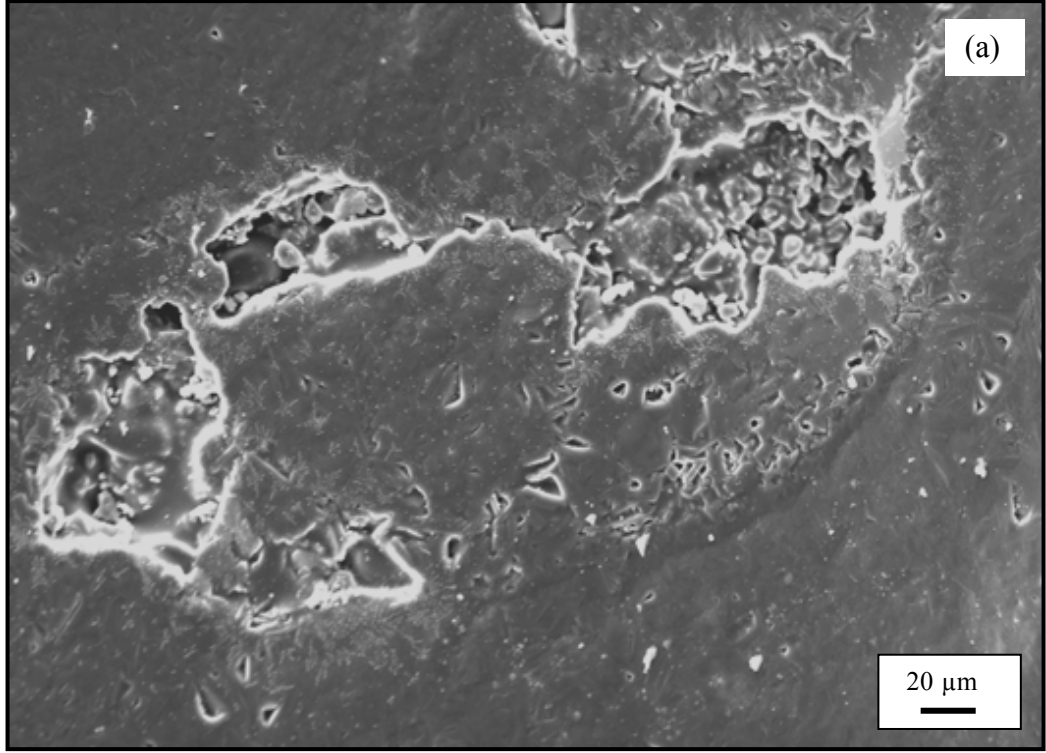
E fritinin tepe bölgesinden alınan görüntü (Şekil 6.55a), E7 friti (Şekil 6.55b) ile karşılaştırıldığında aslında E7’de kristal yoğunluğunun daha az olduğu görülmüştür. Bu nedenle E7 ile hazırlanan ürünün sertliğinin yüksek olmasının kristal miktarının yüksek olmasına bağlı olmadığı ortaya çıkmıştır. Artık camsı faz kompozisyonunun neden olduğu düşünülmüştür. Yüksek miktarda kullanılan Al_2O_3 sertliği artırmış olabilir.



Şekil 6.55. (a) E fritinin ve (b) E7 fritinin kesitinden çekilen SEM görüntüleri

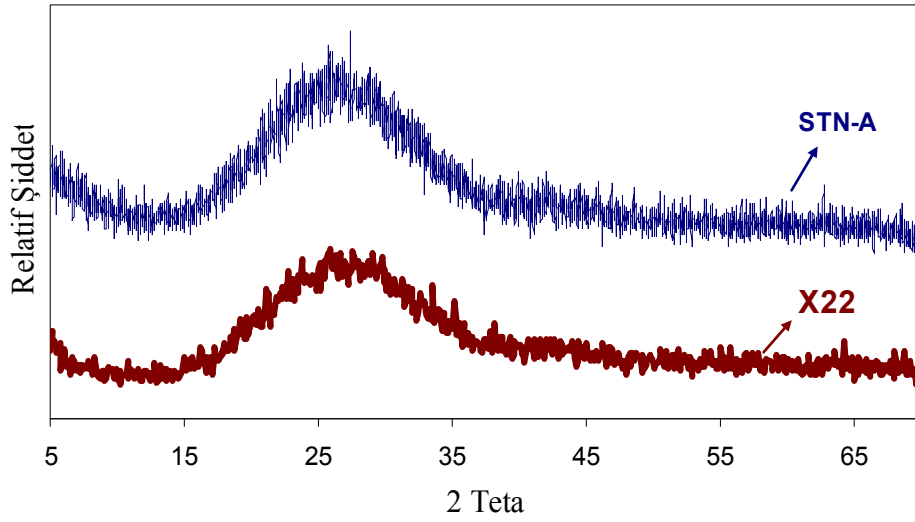
Sertliği azaltmak için E7 reçetesinde B_2O_3 sırası ile arttırılarak erirlik katsayısı 35-40 arasında olacak şekilde E8, E9 ve E10 reçeteleri elde edilmiştir. Bu reçetelerde opasite sorunu şözölmüştür, transparan görünüm elde edilmiştir ancak yüzey çok yumuşamıştır ve parlamıştır. Özellikle B_2O_3 miktarının en yüksek olduğu E10 reçetesi çok eriyerek granöl özelliğini yitirmiştir ve parlayarak standart görünümünden uzaklaşmıştır.

şekil 6.56a’da E10 fritinin yüzeyden çekilen görüntüsünde sadece çok küçük çubuk şeklinde ve noktalar halinde dağılmış kristaller mevcuttur. Daha yakından incelendiğinde (şekil 6.56b) yapıda faz ayrışımının olduğu fakat kristallerin büyüyemediği görölmüştür.



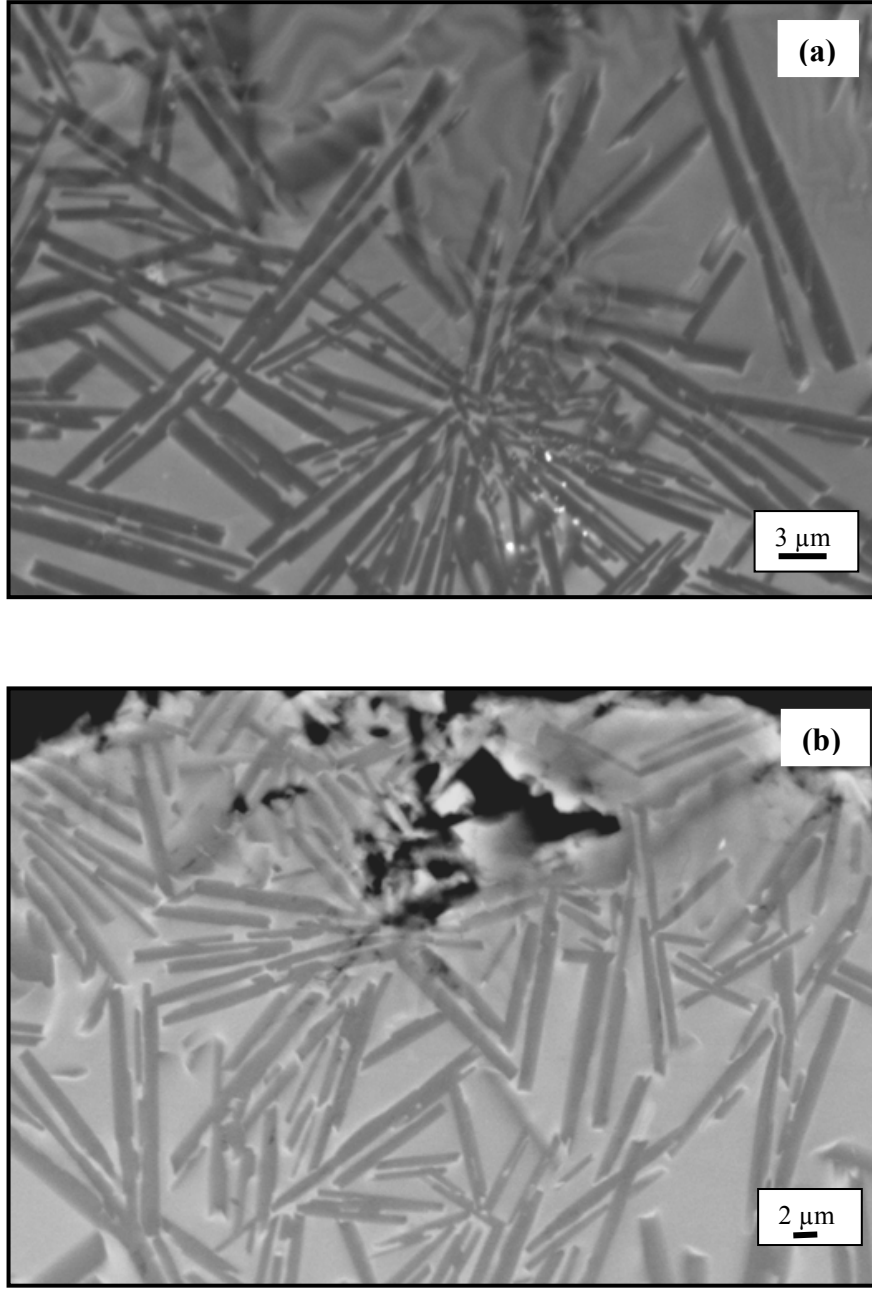
Şekil 6.56. (a) E10 fritinin yüzeyinden çekilen ve (b) bu bölge üzerinden daha büyük büyütmelerde çekilen SEM görüntüsü

E ve X fritinin iyileştirilmesi için Segerlerinde yapılan değişimlerin yarattığı sonuçlar dikkate alınarak, çok sert olan denemelerde sertliği azaltacak, çok eriyen reçetelerin erirlik katsayısını düşürecek şekilde yeni bir reçete hazırlanarak X22 olarak kodlanmıştır. X22 yarı mamulünün uygulama öncesi XRD sonucu standart yarı mamul ile (STN-A) karşılaştırmalı olarak Şekil 6.57’de verilmiştir. X22 fritinin standartta olduğu gibi tamamen amorf fazdan oluştuğu görülmüştür.



Şekil 6.57. X22 yarı mamulüne toz halde uygulanan XRD analizinin Standart-A ile karşılaştırılması

X22 fritinden hazırlanan yarı mamül pişirim sonrasında standarta en yakın yüzey görünümü sağlamıştır. Transparanlığı diğer denemelerden daha iyi olsa da hafif opak görüntü yok edilememiştir. Şekil 6.58’de standartla karşılaştırıldığında kristal boyutlarının yine daha küçük olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6.58. (a) X22 fritine ait kesit görüntüsünün (b) standart ile karşılaştırılması

Bu bölüme kadar olan çalışmalarda sertliği standarta benzer olan, sinterleme ve yumuşama noktaları standartla uyumlu ve standarttaki gibi anortit kristalizasyonu gerçekleştiren yarı mamul geliştirilmiştir. Standart yarı mamulde olduğu gibi pişirim sonrasında mat-transparan görünüm sergilemektedirler ancak hafif opak görünüm yok edilememiştir. Buna neden olabilecek sorunlar belirlenip çözülmeye çalışılmıştır. Granüllerin tane boyut dağılımları tam olarak standarta

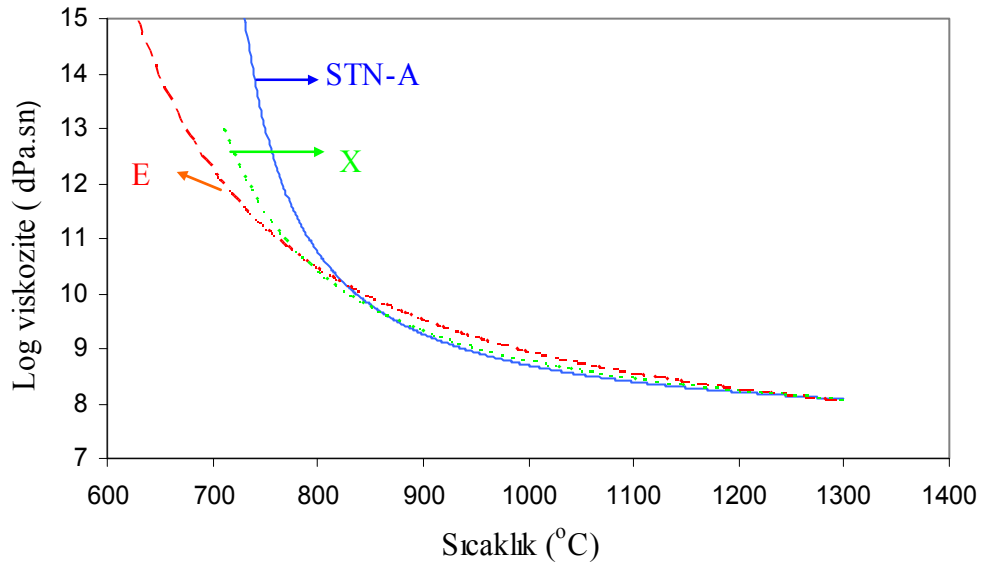
uygun ayarlanamadığından genel mikroyapı görüntülerinden de görüldüğü gibi keskin tepeler oluşmaktadır ve granüller istenilen oranda yüzeye yayılamamaktadır. Tepe bölgelerinde ve ara bölgelerde oluşan kristal şekilleri farklı olduğu için homojen dağılımlı tepelerin olmaması mikroyapı oluşumunu etkilemiştir. Bu sorun çalışmanın bu bölümünden sonra titreşimli mekanik elek seti kullanılarak çözülmüştür. Elek seti ile tane boyut dağılımları doğru bir şekilde ayarlanabilmiştir.

Geliştirilen tüm fritlerin DTA sonuçları benzer çıkmıştır, kristalizasyon sıcaklıkları standarttan daha yüksektir. Kristalizasyonun gerçekleştiğini gösteren ekzotermik pik standartta daha keskin, denemelerde ise daha geniş bir yapı sergilemiştir.

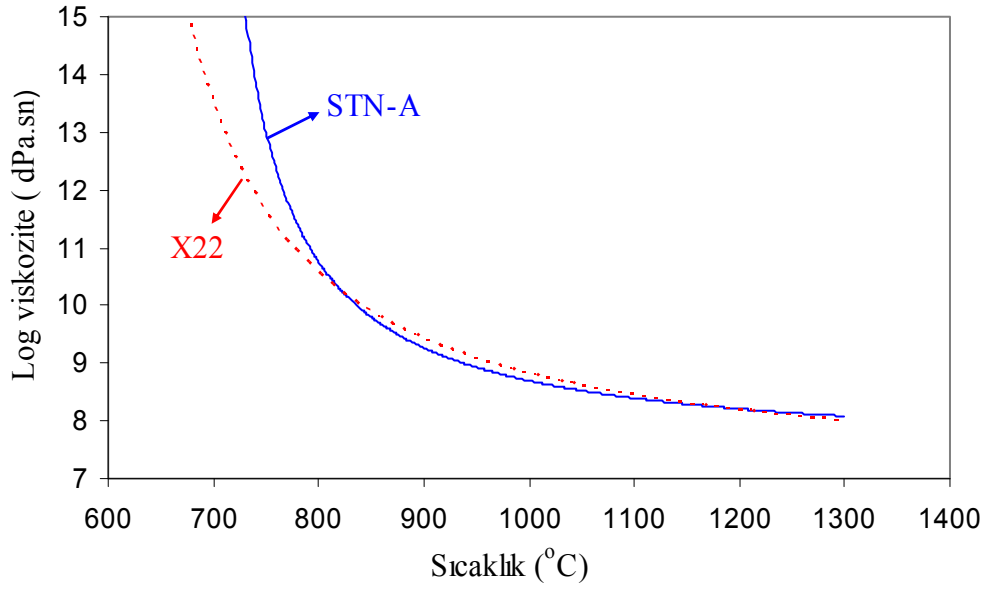
Mikroyapılar incelendiğinde ise anortit kristallerinin standartta daha büyük oldukları, denemelerde ise daha küçük oldukları gözlenmiştir. Ayrıca çalışılan sistemlerde faz ayrışımı ile oluşmuş büyüyemeden kalan anortit kompozisyonundaki yoğun çekirdekler dikkat çekmektedir.

Bir sistemde kristalizasyonun gerçekleşebilmesi, çekirdeklerin büyüebilmesi için atomların kolay hareket edebilmesi gerekmektedir. Bu hareketi belirleyen ise viskozitedir. Viskozitenin yüksek olması cam oluşturan iyonik bileşenlerin ve değişik iyonların hareketini ve difüzyon hızını azaltarak kristalizasyonu geciktirmekte ve azaltmaktadır (Abdel-Hameed ve El-khesten 2003).

Optik dilatometre cihazı ile ölçülen viskozite değerleri XRF sonucuna göre hazırlanan X ve EDX sonucuna göre hazırlanan E yarı mamulleri için Şekil 6.59'da, standartta en yakın görünüm sergileyen X22 yarı mamulü için Şekil 6.60'da gösterilmiştir.



Şekil 6.59. X ve E yarı mamullerinin sıcaklığa bağlı olarak viskozite değerlerinin Standart yarı mamul ile karşılaştırması



Şekil 6.60. X 22 yarı mamullünün sıcaklığa bağlı olarak viskozite değerinin standart yarı mamul ile karşılaştırması

Belirli karakteristik noktalardaki viskozite değeri sabittir, örneğin cam geçiş sıcaklığında 10^{13} d.Pa.sn'dir (Paganelli ve Sighinolfi 2008). Camların çekirdeklenmeye başladığı viskozite değeri ise genel olarak 10^{12} - 10^{11} d.Pa.sn olarak belirlenmiştir (Kingery ve ark. 1975).

Viskozite grafiklerine bakıldığında başlangıçta X, E ve X22 yarı mamullerinin viskoziteleri daha düşüktür. 10^{13} d.Pa.sn değerine (cam geçiş sıcaklığındaki viskozite değerine) daha düşük sıcaklıklarda ulaşılmıştır. 800 °C civarına kadar viskoziteler standarttan daha düşük değerde olmaya devam etmiştir, ancak daha sonra standart yarı mamulde viskozite daha hızlı azalırken çalışılan X, E ve X22 yarı mamullerinde viskozite değerinin azalma hızı yavaşlamıştır. Çalışılan yarı mamullerde 10^{12} - 10^{11} d.Pa.sn değerleri arasında yoğun bir çekirdeklenmenin gerçekleşmesinden dolayı matriks içinde bulunan bu çekirdeklerin sistemin viskozitesini artırdığı bu nedenle sıcaklık artışına bağlı olarak viskozitedeki azalma hızının yavaşladığı düşünülmektedir.

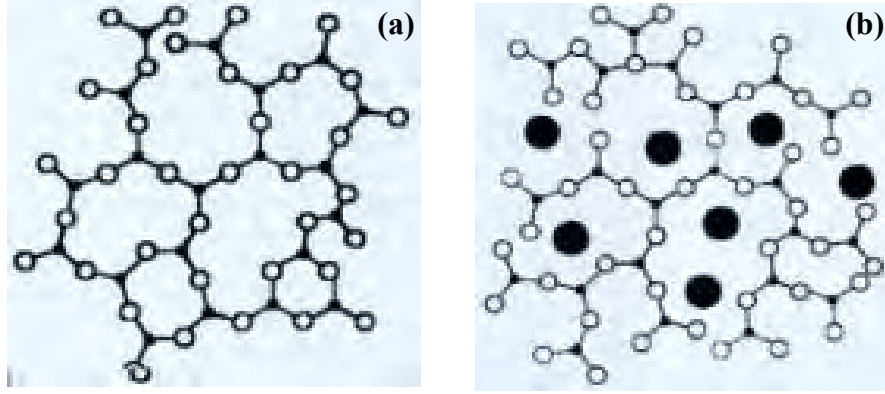
800 °C civarından sonra X, E ve X22 yarı mamullerinin viskozitesi standart yarı mamulden daha yüksek olduğundan DTA'da belirlendiği gibi kristalizasyon standarta göre daha geç sıcaklıklarda başlamıştır. Çünkü kristalizasyon için gerekli viskozite değerine bu sistemlerde daha geç ulaşılmıştır.

Sonuç olarak çalışılan kompozisyonlar kristalizasyon sıcaklığını yani viskoziteyi düşürecek şekilde iyileştirilmelidir.

Viskozite kompozisyon temel alınarak hesaplanamaz. Ancak bazı oksitlerin yapıda bulunuşu ile viskozite arasında ilişki kurulabilir. Viskozite sistemdeki ağ yapıcının miktarının artması ile artmaktayken (örneğin SiO_2) ağ yapıyı gevşeten komponentlerin (örneğin toprak alkaliler) miktarının artması ile azalmaktadır (Bormans 2003).

Ağ yapı içine yapıyı modifiye eden komponent girdiğinde Şekil 6.61(a)'da görülen yapı (b)'de görülen yapıya dönüşür ve yapının sağlamlığı bozulduğundan camın viskozitesi düşer (Leonelli ve ark. 2002).

Bu nedenle aynı sıcaklıkta işlem göreceğın viskozitesini azaltmak için ya sistemde ağ yapıcı oksiti azaltmak gerekir ya da sisteme ağ yapıyı modifiye eden oksit ilave etmek gerekir (Bolelli ve ark. 2005).



Şekil 6.61. (a) Viskoz silikanın yapısı (b) Soda-silika camının yapısı (Leonelli ve ark. 2002)

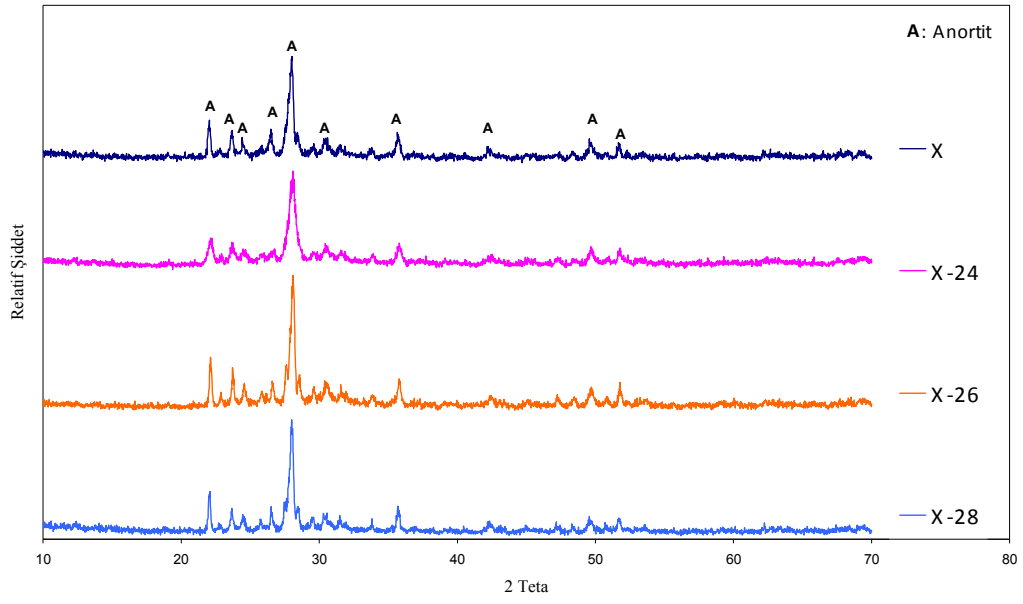
$\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ içeren X22 reçetesini çok fazla değiştirmeden viskoziteyi azaltmanın en iyi yolu SiO_2 ağ yapıcı oksiti azaltmaktır. Çünkü ağ yapıyı modifiye eden katyonlardan (Na_2O , K_2O , CaO , MgO , ZnO) ilave edilmek istendiğinde seger oranları tamamen değişmektedir. X22 fritinin segeri kodlanarak gösterilmiştir ve Çizelge 6.18’de görüldüğü gibi 0.02 artışla SiO_2 miktarı azaltılmıştır.

Çizelge 6.18. X denemesine ve SiO_2 miktarının azaltıldığı denemelere ait kompozisyonlar

	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	ZnO	Al_2O_3	SiO_2
X22	N	K	C	M	Z	A	S
X23	N	K	C	M	Z	A	S-0.02
X24	N	K	C	M	Z	A	S-0.04
X25	N	K	C	M	Z	A	S-0.06
X26	N	K	C	M	Z	A	S-0.08
X27	N	K	C	M	Z	A	S-0.10
X28	N	K	C	M	Z	A	S-0.12

Elde edilen sonuçlar beklenildiği gibi olmamıştır. Yarı mamuller (X24, X25, X26, X27, X28) yüzeyde eriyen iri granül dağılımını oluşturmak yerine çok ince taneler gibi dağılmışlardır ve daha sert bir yüzey oluşturmuşlardır. Ayrıca X22 denemesinde görülen hafif opaklık yok edilememiştir.

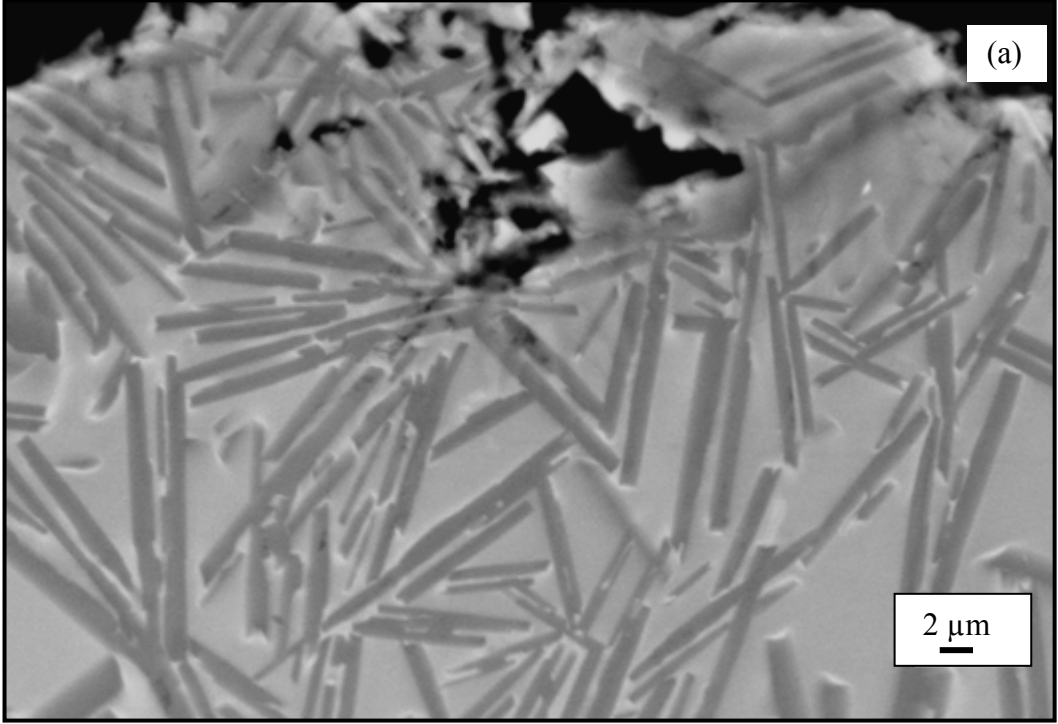
Sonuçları ayrıntılı incelemek için X24, X26 ve X28 denemelerine XRD analizi yapılarak Şekil 6.62’de X22 denemesinin sonucu ile karşılaştırılmışlardır.



Şekil 6.62. X22 denemesinin ve SiO₂ miktarının azaltıldığı denemelerin XRD sonuçları

SiO₂ miktarı azaltılan reçetelerde de standart ve X22’de olduğu gibi anortit kristalleri oluşmuştur. X24’te çok fazla değişiklik olmasa da X26 da pik şiddetinin X22’ye göre biraz arttığı görülmektedir. Pik şiddetleri arasındaki farklar çok belirgin olmadığı için mikroyapı incelemesi ile birlikte değerlendirilmelidir (Şekil 6.63).

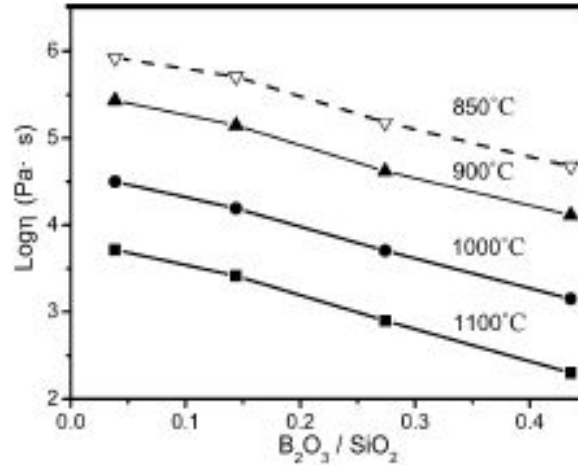
Şekil 6.63a ve 6.63b karşılaştırıldığında ağ yapıcı oksitin azaltılması ile yapıda daha küçük ve daha yoğun kristal oluşumu gözlenmiştir ancak kristal boyutları daha da küçülmüştür.



Şekil 6.63. (a) X22 (b) X28 denemelerinin kesitten çekilen SEM görüntüleri

Şekil 6.63b yoğunluktan dolayı büyümeye çalışan kristallerin birbirlerinin büyümelerini engellediğini göstermektedir.

Zheng ve ark. (2004)'ün yaptığı çalışmada (Şekil 6.64) B_2O_3/SiO_2 oranı arttıkça sistemin viskozitesi düşmektedir. Çünkü B_2O_3 , Si-O bağlarını zayıflatmaktadır.



Şekil 6.64. Farklı sıcaklıklarda B_2O_3/SiO_2 oranı ile viskozite arasındaki ilişki (Zheng ve ark. 2004)

Beall ve Pinckney'in açıklamalarına göre B_2O_3 , MgO ve CaO çok refrakter camların erime kabiliyetlerini iyileştirmektedir. Ayrıca $Al_2O_3-SiO_2$ sistemlerinde ani faz ayrışmalarını engelleyerek, ısıtım boyunca kontrollü faz ayrışımı oluşturulmasını sağlamaktadır (Torres ve ark. 2006b).

X22 reçetesine artan oranlarda B_2O_3 ilave edilirse, yüksek B_2O_3/SiO_2 oranı ile kontrollü faz ayrışımı elde edilebilir ve böylece yüksek miktarda çekirdek oluşumu engellenerek birbirlerinin büyümelerini engellenenleri azaltılabilir.

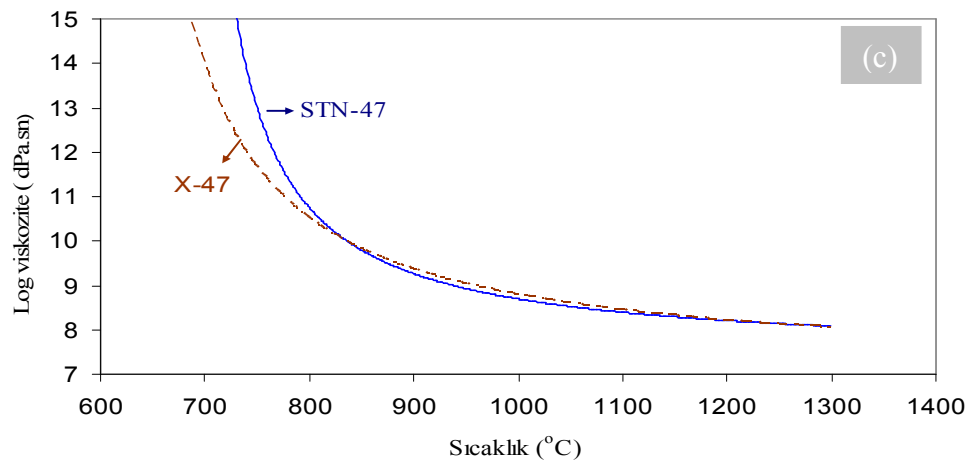
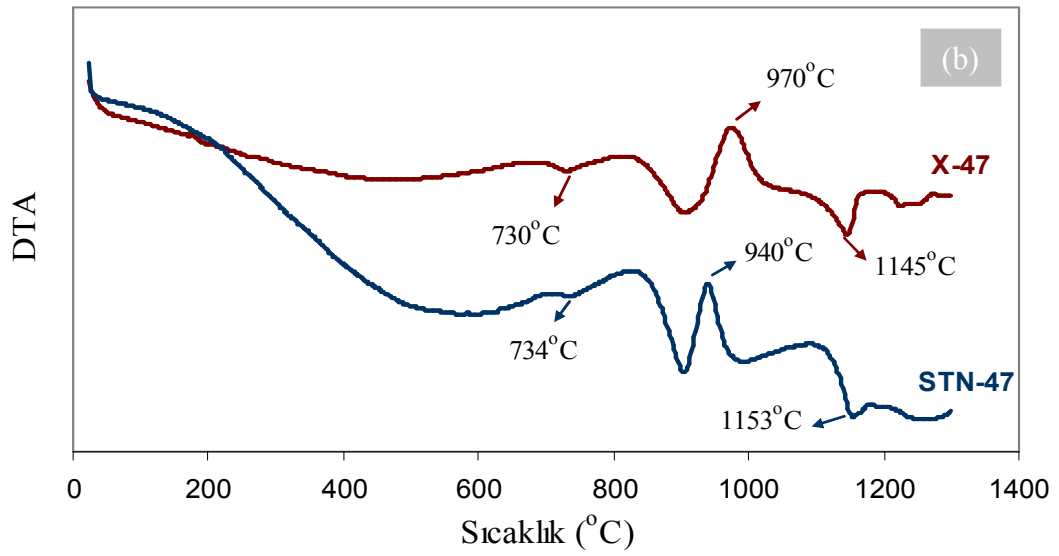
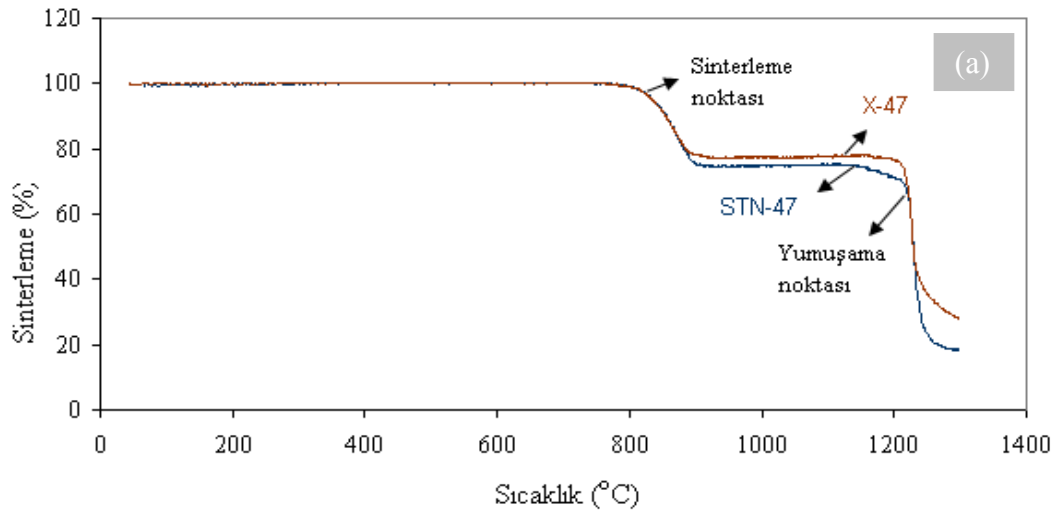
Bu nedenle X22 reçetesine Çizelge 6.19'da gösterildiği gibi artan oranlarda B_2O_3 ilave edilmesine karar verilmiştir.

Çizelge 6.19. X22 reçetesine artan oranlarda B₂O₃ ilavesi yapılan denemeler

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃
X22	N	K	C	M	Z	A	S	-
X46	N	K	C	M	Z	A	S	B
X47	N	K	C	M	Z	A	S	B+
X48	N	K	C	M	Z	A	S	B++

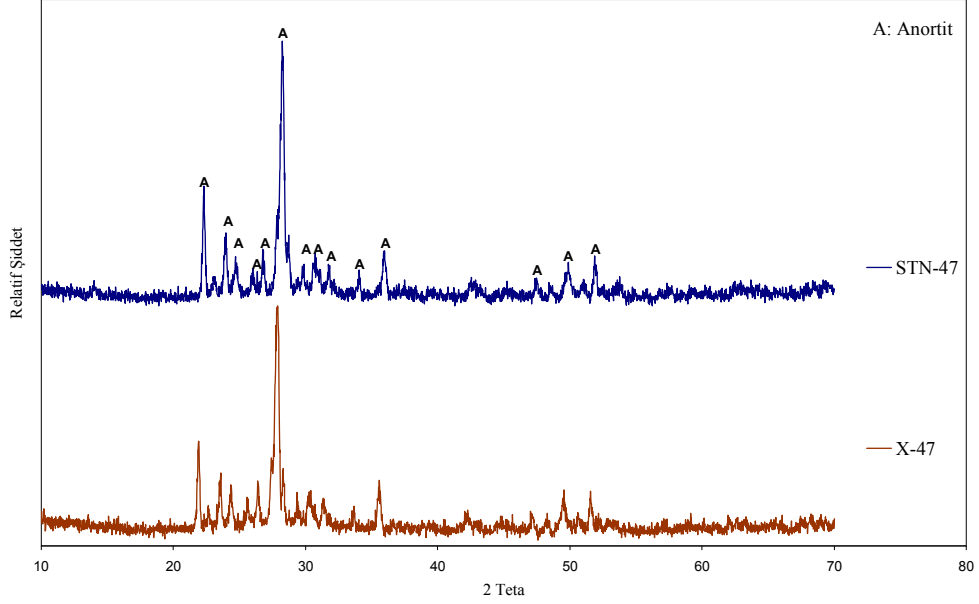
Denemeler içinde X47 ve X48 standartta benzer sonuç vermiştir. X47 granül yayılımı, yüzey sertliği, matlık ve transparanlık bakımından standartla aynı görünümde. X47 denemesinin standart frit yerine kullanılabilirliğine karar vermek için karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. X47 ve standart aynı karonun farklı bölgelerine aplike edilerek pişirilmiştir. Denemelerin karakterizasyonları da aynı zamanlarda gerçekleştirilmiştir. Böylece hem endüstriyel üretimde olabilecek fırın rejimi gibi proses değişkenlerinden hemde analiz için kullanılacak cihazların kalibrasyon farklılıklarından kaynaklanacak sonuçlardan kaçınılmıştır.

X47 ile aynı anda pişirilerek incelenen standart frit STN-47 olarak kodlanmıştır. Şekil 6.65a'da STN-47 ve X47'ye ait ısı mikroskobu, Şekil 6.65b'de DTA sonuçları görülmektedir. Sinterleme noktası (835 °C), yumuşama noktası (1205 °C), cam geçiş (724 °C) sıcaklıkları aynıdır. Kristalizasyon sıcaklıkları arasında fark vardır ancak kristalizasyonu gösteren ekzotermik pik X kodlu çalışmada ve diğer çalışmalarda olduğu kadar geniş bir görünüm sergilemek yerine standarttaki gibi keskin pik oluşturmuştur. Yani X-47 denemesi standartta olduğu gibi kararlı kristalizasyon davranışı sergilemektedir. STN-47 ve X47 benzer sinterleme ve devitrifikasyon davranışına sahiptir. Sistemlerin sinterlenme ve devitrifikasyon davranışları viskozitelerine bağlı olarak değiştiğinden beklenildiği gibi sıcaklıkla viskozite değişimlerinde benzer sonuç göstermiştir (Şekil 6.65c).



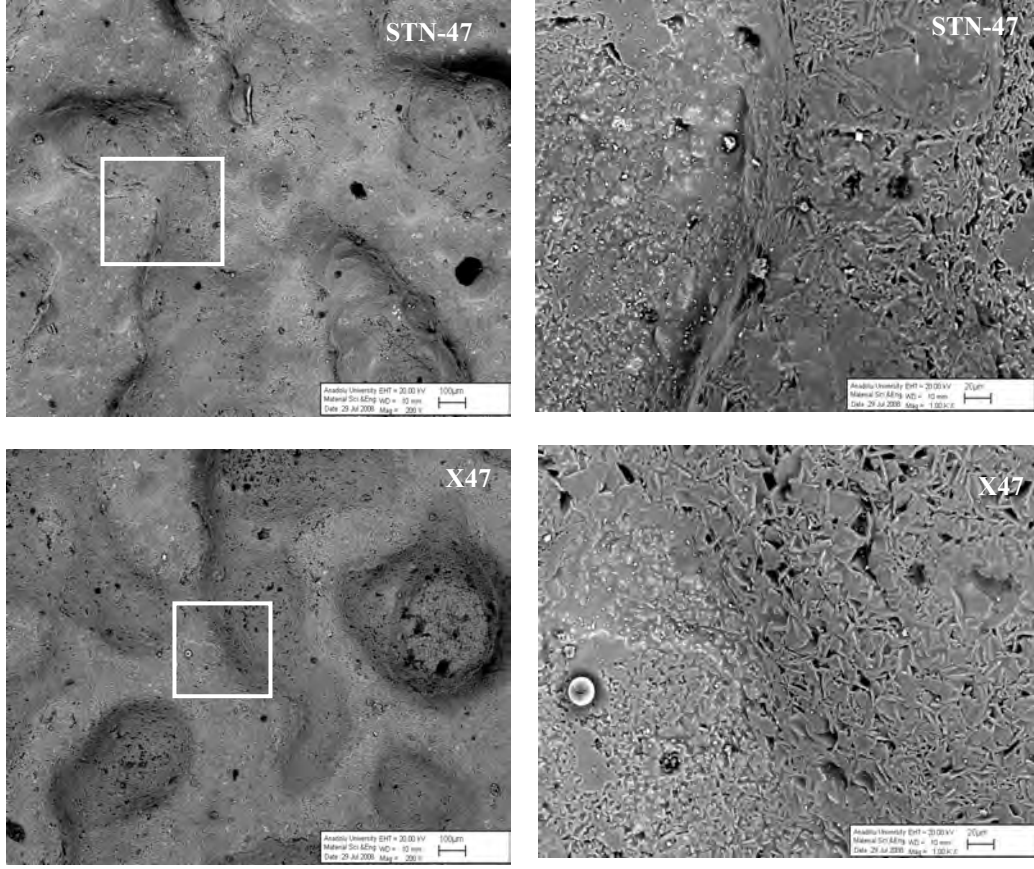
Şekil 6.65. Standart (STN-47) ve X-47 fritlerinin (a) viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişimi, (b) ısı mikroskobu sonuçlarının karşılaştırılması ve (c) DTA sonuçlarının karşılaştırılması

STN-47 ve X47'ye ait XRD sonucu Şekil 6.66'da görülmektedir. X47 fritinin XRD paterni ve şiddetleri standart ile tamamen uyumludur.



Şekil 6.66. X47 fritine ait XRD paterni ve standart ile karşılaştırılması

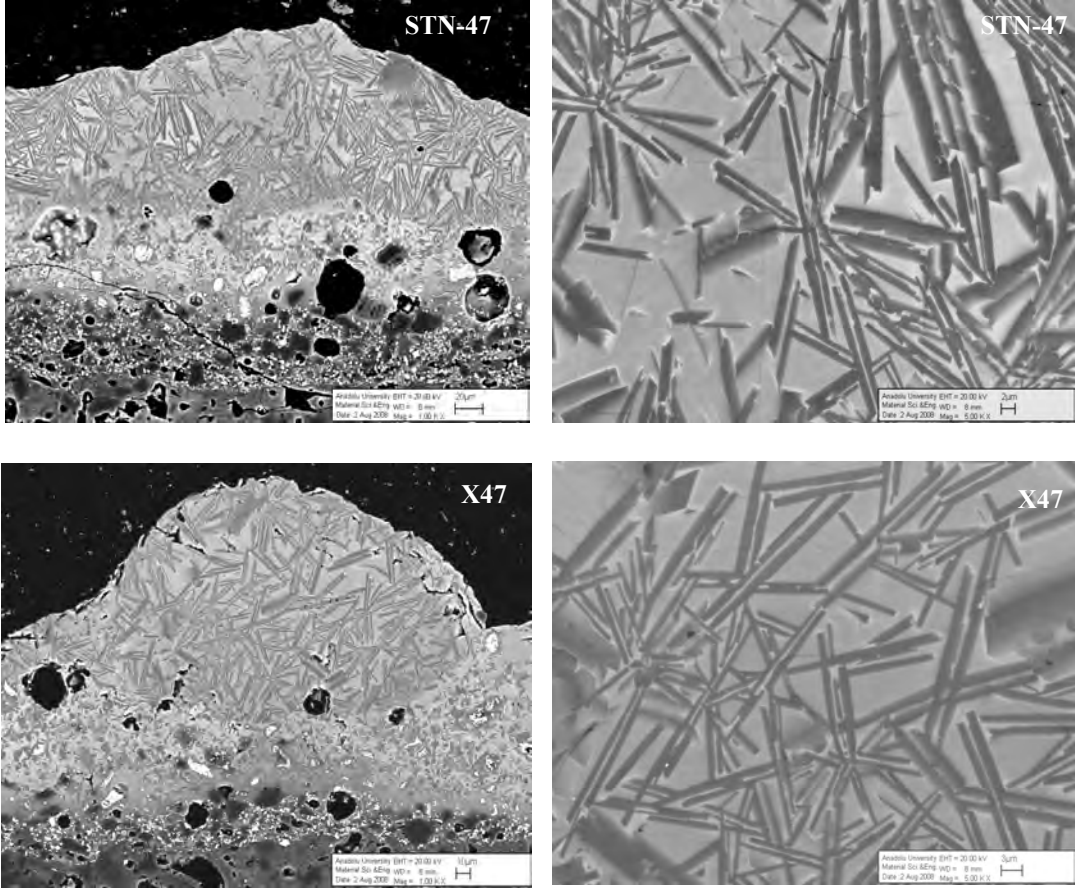
X47 ve STN-47 fritlerinin mikroyapı incelemeleri aynı mikroskop şartlarında çekilen görüntülerle gerçekleştirilmiştir. Görüntüler üzerinde mikroskop şartları belirtilmiştir. Kristal dağılımlarını karşılaştırmak amacıyla geri yansıyan elektron görüntüleri karşılaştırmalı olarak Şekil 6.67'de gösterilmiştir.



Şekil 6.67. STN47 ve X47 fritlerinin yüzeyden çekilen SEM görüntüleri

STN-47 ve X47 fritinin yüzeyden çekilen tüm görüntülerinde genel olarak kristal dağılımları ve kristal boyutları aynıdır. Tepe ve tepeler arası bölgelerde daha büyük büyütmelerde alınan görüntüler kristallerin standarttaki gibi homojen olarak dağıldığını ve yine standarttaki gibi tepe bölgelerindeki kristallerin ara bölgelerden daha düşük boyutta olduğunu göstermiştir.

STN-47 ve X47 fritlerinin kesitten alınan görüntüleri ise Şekil 6.68’te özetlenmiştir. 1000 büyütmede tepe ve tepeler arası bölge gösterilirmiş ve kristal boyutlarını daha net tespit etmek için aynı bölge içinden 5000 büyütmede görüntüler alınmıştır.



Şekil 6.68. STN-47 ve X47 fritlerinin kesitten çekilen SEM görüntüleri

Yüzey ve kesit görüntüleri STN-47 ve X47 yarı mamullerinin pişirim sürecinde aynı mikroyapıyı oluşturduklarını göstermiştir.

Standart yarı mamul ile X47 yarı mamulünün 400 °C’de termal genleşme katsayıları karşılaştırıldığında X47 yarı mamulünün α değeri 68.69×10^{-7} Standart yarı mamulün ise 65.29×10^{-7} değerinde olduğu belirlenmiştir. Yarı mamullerin her ikisinde de sadece anortit kristalleri tespit edildiği için α değerinin daha yüksek olmasının X47’nin standarttan daha fazla kristal içermesinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

6.4. Mat-Opak Yarı Mamul Üretim Çalışmaları ve Karakterizasyon Sonuçları

Standart mat opak yarı mamullerine (B ve E) ait karakterizasyon sonuçlarından opaklığın yüksek miktarda kullanılan zirkon ile sağlandığı belirlenmiştir. Yüksek miktardaki zirkon hem maliyetleri çok artırmakta hemde fritleştirme işleminde kristal olarak yapıda kalmaktadır. Fritleştirme işleminde amorf faza geçmeyen zirkon sinterleme sırasında yığın akışını durdurarak porların kapanmasını engellemektedir. Bu nedenle CaO-MgO-SiO₂ sisteminde kristallenen ve kırınım indisi $\eta=1.67$ (Sorli ve ark. 2004) olan diopsit fazı ile opaklık sağlamaya karar verilmiştir. Böylece hem yarımamül maliyetlerini azaltmak, hemde başlangıçta frit içerisinde kristal halde bulunmayıp sinterlemenin sonrasında devitrifikasyon ile oluşacak diopsit fazı ile por oluşumunu engellemek hedeflenmiştir.

Literatür bilgisi doğrultusunda kompozisyonlar tasarlanmış ve elde edilen sonuçlara göre seger değerlerinde iyileştirmeler yapılmıştır. Mat opak yarımamül üretimi için çalışılan seger değerlerinin aralığı Çizelge 6.20’de ve bu aralıktaki bazı reçete çalışmaları Çizelge 6.21’de verilmiştir.

Çizelge 6.20. Opak yarı mamul çalışmalarında kullanılan seger değerlerine ait aralık

Na ₂ O	0.0000 - 0.1500		
K ₂ O	0.0000 - 0.1000		
CaO	0.3500 - 0.6000	Al ₂ O ₃	0.2000 – 0.4000
MgO	0.3000 - 0.6000	B ₂ O ₃	0.1000 – 0.2000
ZnO	0.0000 - 0.1000		SiO ₂ 0.7000 – 2.0000
			ZrO ₂ 0.0000 - 0.1000

Çizelge 6.21. Opak yarı mamul üretimi için çalışılan seğer değerleri

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂
AS6-1a	0.1480		0.3549	0.4970		0.0899	1.2802		
AS6-1	0.1480		0.3549	0.4970		0.0899	1.3802		
AS6-2	0.1480		0.3549	0.4970		0.0899	1.4800		
AS6	0.1480		0.3549	0.4970		0.0899	1.5802		
AS6-3	0.1480		0.3549	0.4970		0.0899	1.6800		
AS-1	0.1480		0.3549	0.4970		0.0899	1.5802		0.0500
AS-2	0.1480		0.3549	0.4970		0.0899	1.5802		0.1000
AS-3	0.1480		0.3549	0.4970		0.1200	1.5802		0.1000
AS-4	0.1480		0.3549	0.4970		0.1500	1.5802		0.1000
AS-5	0.1480		0.3549	0.4970		0.1500	1.5802		0.1500
AS- 6	0.0480	0.1000	0.3549	0.4970		0.1632	1.5802		0.1000
AS-7	0.0480	0.1000	0.3549	0.4970		0.1500	1.5802		0.0500
AS-8	0.1000	0.0480	0.3549	0.4970		0.1500	1.5802		0.0500
AS-9	0.0740	0.0740	0.3549	0.4970		0.1500	1.5802		0.0500
AS-10	0.0740	0.0740	0.3549	0.4970		0.1500	1.5802	0.1000	0.0500
AS-34	0.148		0.3549	0.497		0.1648	1.2802		0.1
AS-35	0.148		0.3549	0.497		0.1648	1.2802	0.04	0.1
AS-36	0.148		0.3549	0.4	0.097	0.1648	1.2802		0.1
A6	0.0020	0.0979	0.4501	0.4499			1.9995	0.1501	
AS-37	0.002	0.0979	0.45	0.45		0.1	1.99	0.1	
AS-38	0.002	0.0979	0.425	0.425	0.05	0.1	1.99	0.1	
AS-13			0.4000	0.5500	0.0500		1.3000	0.0800	0.0800
AS-39		0.05	0.4	0.5	0.05	0.1	1.3	0.08	0.08
AS-40	0.05		0.4	0.5	0.05	0.1	1.3	0.08	0.08
A10		0.0784	0.4607	0.4607			1.5973		
AS-41		0.0786	0.4607	0.4607		0.1	1.5973		
AS-42		0.0786	0.4607	0.4407	0.04		1.5973		
AS-43		0.0786	0.4407	0.4407	0.04	0.1	1.5973		
AS-44		0.0786	0.4407	0.4407	0.04	0.1	1.5973		0.1
AS-45		0.0786	0.4407	0.4407	0.04	0.1	1.5973	0.05	0.1
AS-23		0.0181	0.5081	0.4738		0.1805	1.2664		
AS-46		0.02	0.05	0.48		0.1805	1.2664		0.05
AS-47		0.05	0.47	0.48		0.1805	1.2664		
AS-48		0.02	0.47	0.48	0.03	0.1805	1.2664		
AS-49		0.05	0.47	0.45	0.03	0.1805	1.2664		0.05

Fritlerin yüzey özellikleri zirkonlu standart mat-opak yarı mamulü (B) ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Yapıda diopsit kristal fazının oluşup oluşmadığını belirlemek için XRD analizleri yapılmış ve tüm fritlerde diopsit olduğu görülmüştür. Diopsit kristal fazı dışında enstatit, proenstatit, vollastonit, kalsiyum alüminyum silikat, magnezyum silikat, magnezyum alüminyum silikat kristalleri de belirlenmiştir.

Denemelerin bazıları (örneğin A10) yüzeye iyi bir şekilde yayılmıştır ancak homojen opak görünüm sağlanamamıştır. Bazı bölgeler transparan görünümde iken bazı bölgelerde nokta halinde opaklıklar gözlenmiştir ve benekli bir görünüme neden olmuştur. Bazı denemelerde ise (örneğin AS49) yüksek opaklık elde edilse de granüllerin oluşturduğu yükselteler yayılmak yerine toplanmaktadır.

Bu sorunların fritlerin viskozite değerinden ve yüzey geriliminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Teorik yüzey gerilim değerleri diğerlerine göre daha yüksek olan denemelerde (AS-23, AS-46, AS-48 gibi) karo yüzeyinde granüllerin toplanma sorunu daha da artmıştır. Çizelge 6.22’de teorik olarak hesaplanan yüzey gerilim değerlerine bakıldığında da oldukça yüksek oldukları görülmektedir. Diopsit oluşumu için yüksek miktarda kullanılan MgO ve CaO’ın teorik yüzey gerilim hesaplanmasında kullanılan yüzey gerilim katsayıları yüksektir (MgO=6.6 ve CaO= 4.8) ve yüzey geriliminin artmasına neden olurlar.

Sorunu çözmek için yüzey gerilim katsayısı yüksek oksitler azaltılırken düşük olanlar ise artırılmıştır ve kompozisyonlarda yapılan değişikliklerin diopsit oluşumuna etkisi incelenmiştir.

Yüzey gerilim değerleri yüksek olsa da CaO ve MgO, diopsit oluşumu için gerekli oksitler olduğundan miktarlarında değişiklik yapılmamıştır. Yüzey gerilim katsayısı 6.2 olan Al_2O_3 , 4.7 olan ZnO azaltılmaya ve 0.1 olan K_2O , 0.8 olan B_2O_3 artırılmaya çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonunda AS-30 reçetesine ulaşılmıştır. Benekli yapı ve toplanma sorunu yok olmuştur, ancak granüller çok iyi olgunlaşmamış ve sert bir yüzey elde edilmiştir.

Çizelge 6.22. Çalışılan frit reçetelerinin teorik olarak hesaplanan yüzey gerilim değerleri

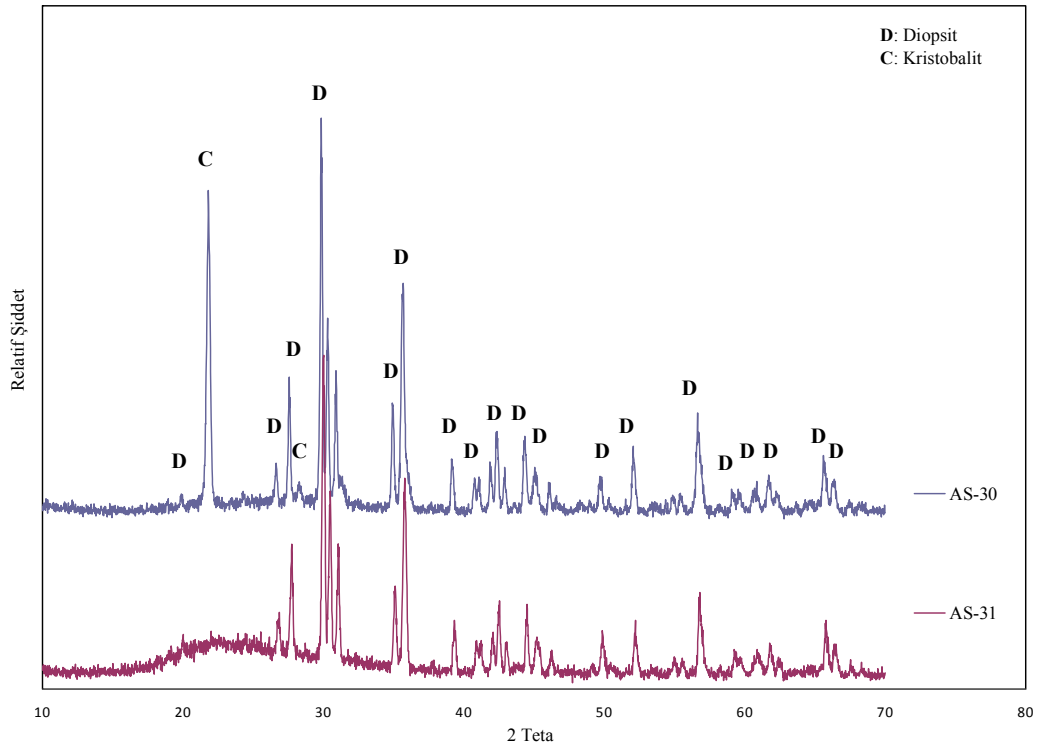
	Yüzey Gerilimi (Din/cm)
AS6-1a	414.0936
AS6-1	412.5916
AS6-2	420.1490
AS6	401.3852
AS6-3	414.3052
AS-1	404.1050
AS-2	404.3537
AS-3	408.4354
AS-4	412.0893
AS-5	412.2336
AS- 6	401.3852
AS-7	400.7439
AS-8	407.2846
AS-9	403.9977
AS-10	391.0506
AS-34	423.7995
AS-35	421.3687
AS-36	420.4000
A6	390.4500
AS-37	429.6243
AS-38	427.8613
AS-13	410.3262
AS-39	408.7331
AS-40	415.7185
A10	388.4600
AS-41	401.2638
AS-42	394.0460
AS-43	402.6829
AS-44	403.2025
AS-45	396.7605
AS-23	442.1562
AS-46	440.5750
AS-47	433.0250
AS-48	441.9032
AS-49	430.9168

Na₂O ve K₂O reçete içinde birlikte kullanıldığında yalnız kullanımlarından daha eriticidirler. Al₂O₃ ise yüksek sıcaklıklarda viskoziteyi düşürmektedir (Eppler ve Eppler 2000). Bu nedenlerle yapısında Na₂O ve Al₂O₃ içeren Na-feldispatın K₂O içeren AS-30 reçetesine ilavesinin olgunlaşma problemini çözeceği tasarlanmıştır. AS-30 reçetesine bir miktar Na-feldispat ilavesi ile elde edilen AS-31 reçetesi ile tasarlandığı gibi olgunlaşma problemi çözülmüştür, ancak frit granül etkisini yitirerek yüzeye sır görünümünde yayılmıştır.

AS-30 ve AS-31 reçetelerinin belirtilen seger değerleri ve XRD paternleri karşılaştırmalı olarak sırası ile Çizelge 6.23 ve Şekil 6.69'da verilmiştir.

Çizelge 6.23. AS-30 ve AS-31 yarı mamullerine ait seger değerleri

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂
AS-30		P	K	M	C	-	S	B	-
AS-31	n	p	k	m	c	a	s	b	-

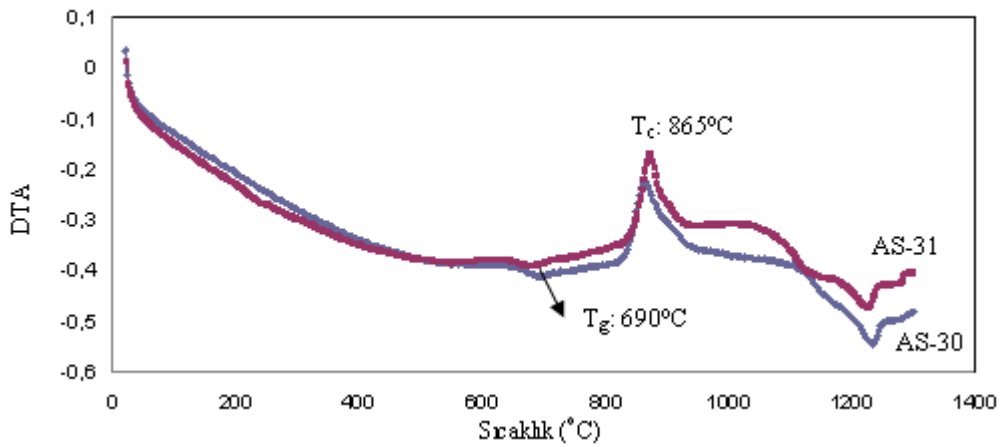


Şekil 6.69. AS-30 ve AS-31 yarı mamullerinin pişmiş hallerine ait XRD paternleri

AS-31’de 20° ile 40° 2 teta aralığında cam yapıyı gösteren tepe şeklindeki geniş pik AS-30 fritinde neredeyse hiç yoktur. Amorf fazın bu kadar az olması yüzeyin olgunlaşmamasının nedenidir. Kristal faz olarak diopsit ve kristobalit olduğu görülmektedir. Sinterleme sırasında sıvı sıcaklığı 200-270 °C arasında iken α -kristobalit β -kristobalite dönüşür ve sıvı ısı genleşme katsayısını oldukça artıran % 2.83’lük bir hacim artışına neden olur (Sánchez-Muñoz ve ark 2002). Bu sebeple kristobalit oluşumundan kaçınılır.

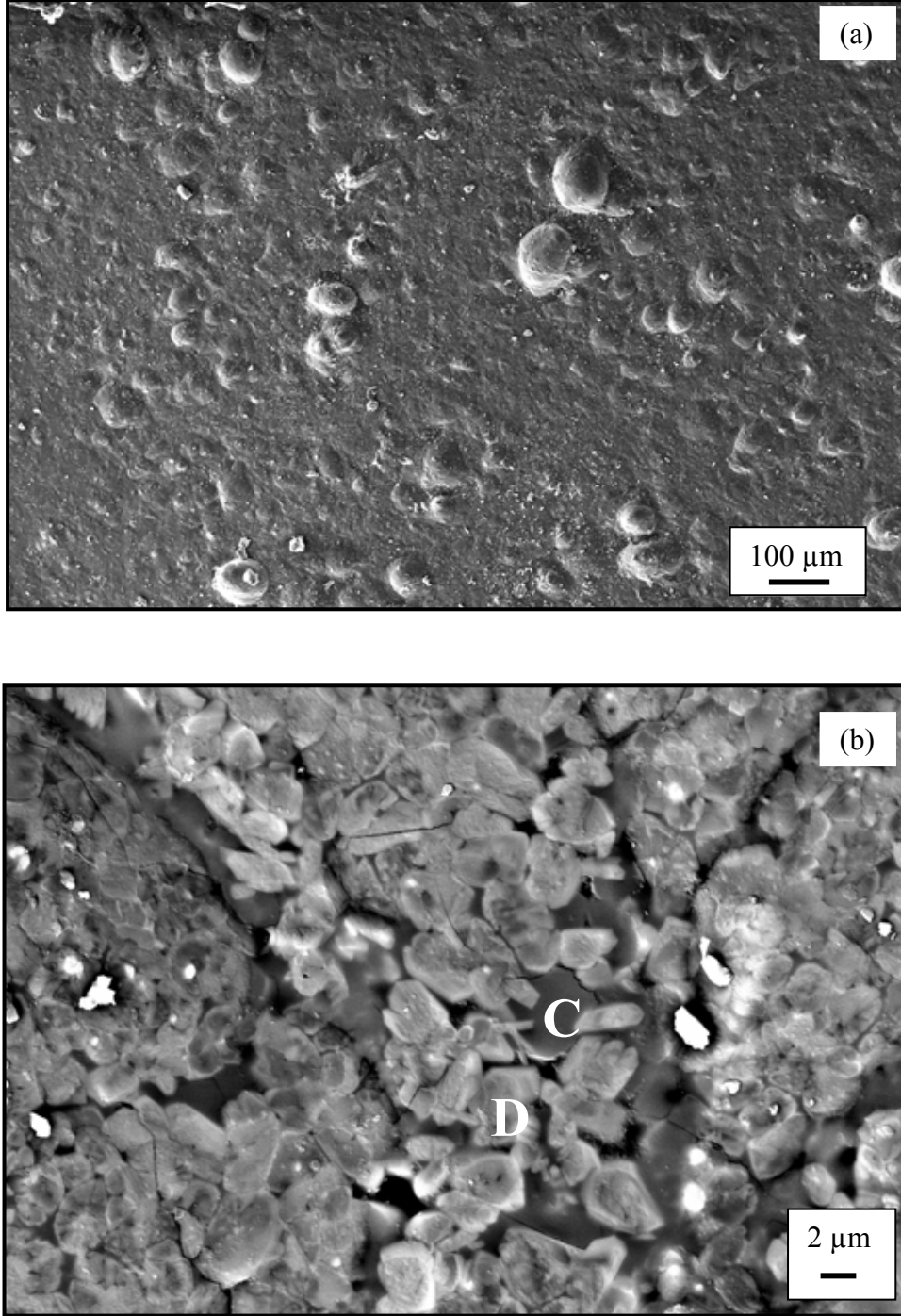
Sanmiguel ve ark. (2000) belirttiğine göre granül fritin proses değişkenleri sıvı değişkenlerinden farklıdır. Sıvı önemli olan bileşenlerin suda çözünürlüğü ve ısı genleşme katsayısı iken bunlar granül frit için temelde önemli olmamakta bunun yerine erirlik, eriyiğin viskozitesi ve yüzey gerilimi önemli hale gelmektedir. Bu nedenle granül fritte devitrifiye olan ve ısı genleşme katsayısını artıran kristobalitin sorun çıkarmayacağı tahmin edilmektedir.

AS-30 fritinin olgunlaşma problemini çözmek için Na-feldispat ilavesi yapıldığında amorf faz belirgin bir şekilde artmıştır. Ayrıca kristobalit oluşumunun engellendiği de görülmüştür. Şekil 6.70’de fritlerin DTA sonuçları incelendiğinde her ikisinde de 865°C’de kristalizasyon gerçekleştiği görülmektedir. Sanchez-Munoz ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada kristobalitin 875-990 °C arasında kristallendiğini ve 900 °C’de kristalizasyonun maksimuma ulaştığını belirtmişlerdir. AS-30’da diopsit ve kristobalitin aynı sıcaklık aralığında kristallendiği ve bu nedenle AS-31’de olduğu gibi tek kristalizasyon piki görüldüğü tahmin edilmektedir.



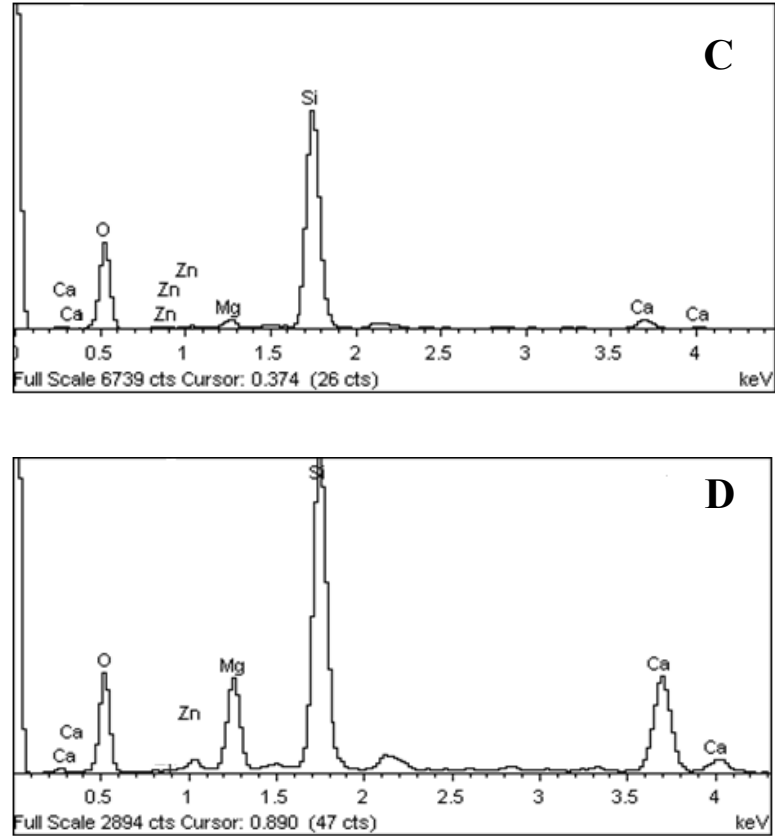
Şekil 6.70. AS-30 ve AS-31 fritine ait DTA sonucu

AS-30 fritinin yüzeyinden çekilen ikincil elektron görüntüsünde (Şekil 6.71(a)) erimeyen granüller belirgin bir şekilde görülmektedir. 5000 büyütmede çekilen görüntü ile (Şekil 6.71(b)) daha yakından incelendiğinde açık tonda düzensiz şekilli kristaller ve aralarda daha koyu kristaller görülmektedir.



Şekil 6.71. AS-30 fritinin (a) yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü ve (b) yüzeyinden daha yüksek büyütmelerde çekilen SEM görüntüsü

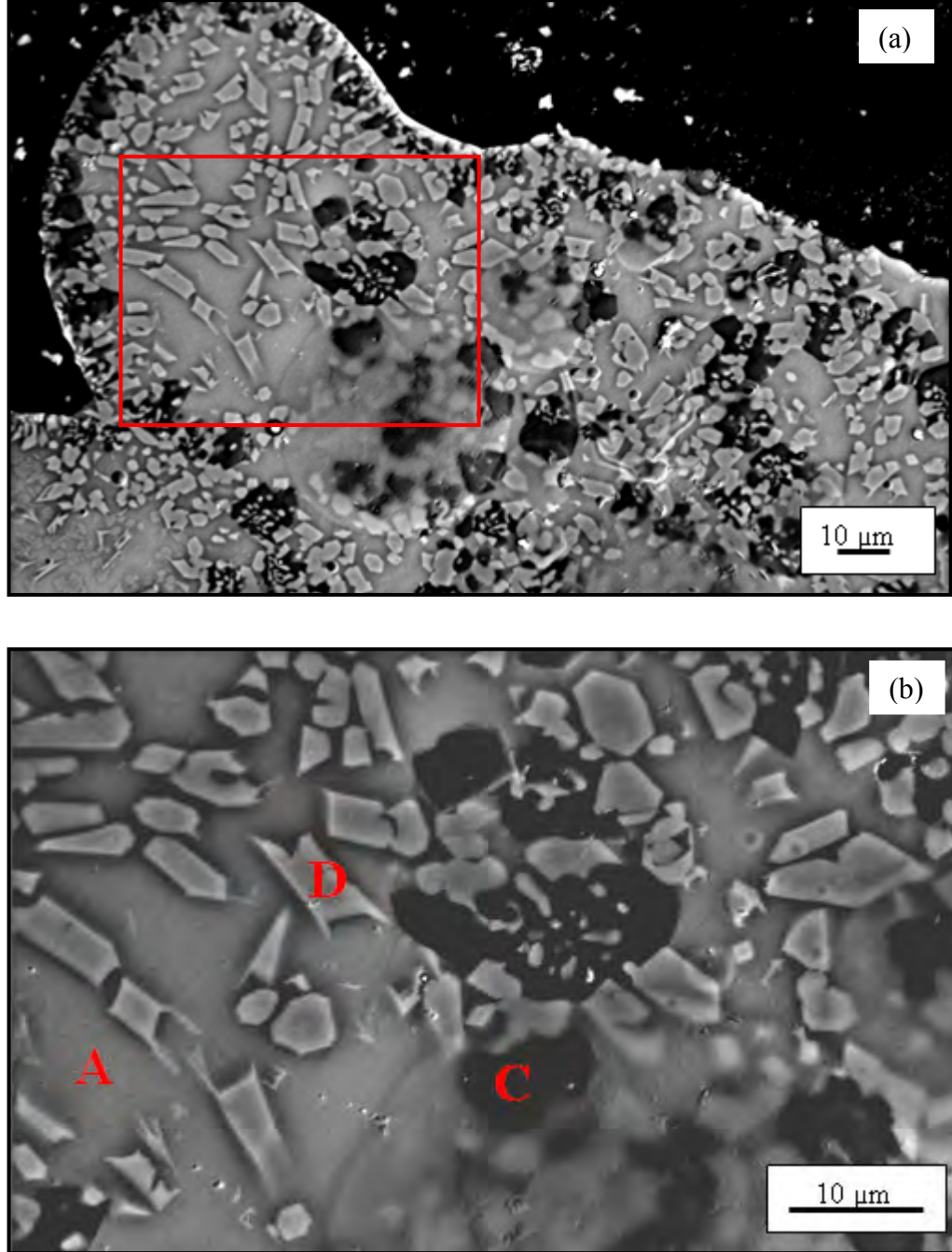
Kristallere yapılan nokta EDX analizi sonucunda (Şekil 6.72) ve XRD sonucuna dayanarak koyu tondaki kristallerin kristobalit (C), açık tondaki kristallerin ise diopsit (D) olduğu belirlenmiştir. Koyu tondaki kristobalit kristallerine yapılan kantitatif analiz sonucunda görülen MgO, CaO ve ZnO analiz yapılan bölgenin dışından gelmektedir.



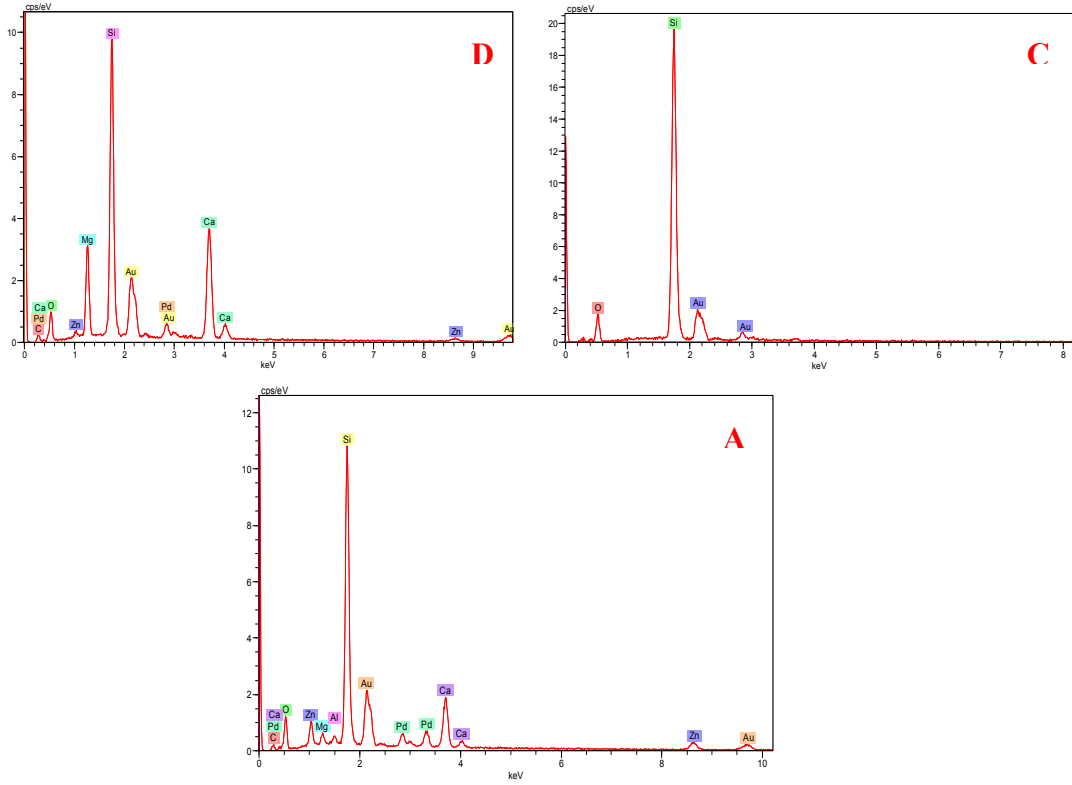
	MgO	SiO ₂	CaO	ZnO
Kristobalit (C)	2.92	91.49	4.45	1.14
Diopsit (D)	15.48	61.79	19.42	3.31

Şekil 6.72. Şekil 6.71(b)'de belirtilen C ve D noktalarından elde edilen EDX spektrumları ve kantitatif analiz sonuçları

Numunenin kesitinden çekilen görüntülerde (Şekil 6.73) amorf faz içinde dağılmış kristaller daha net görülmektedir. Görüntü üzerinden yapılan EDX nokta analizleri (Şekil 6.74) açık tondaki kristallerin diopsit (D) koyu tondaki kristallerin ise kristobalit (C) olduğunu doğrulamıştır.



Şekil 6.73. (a) AS-30 fritinin kesitinden çekilen SEM görüntüsü ve (b) bu görüntü üzerinden büyütülen bölge

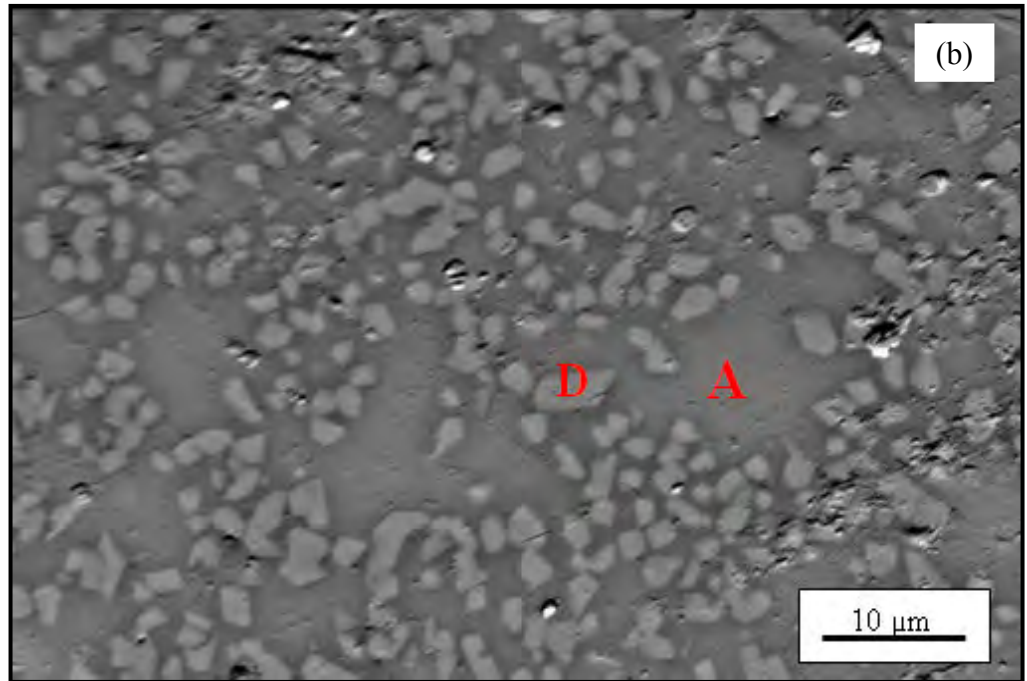
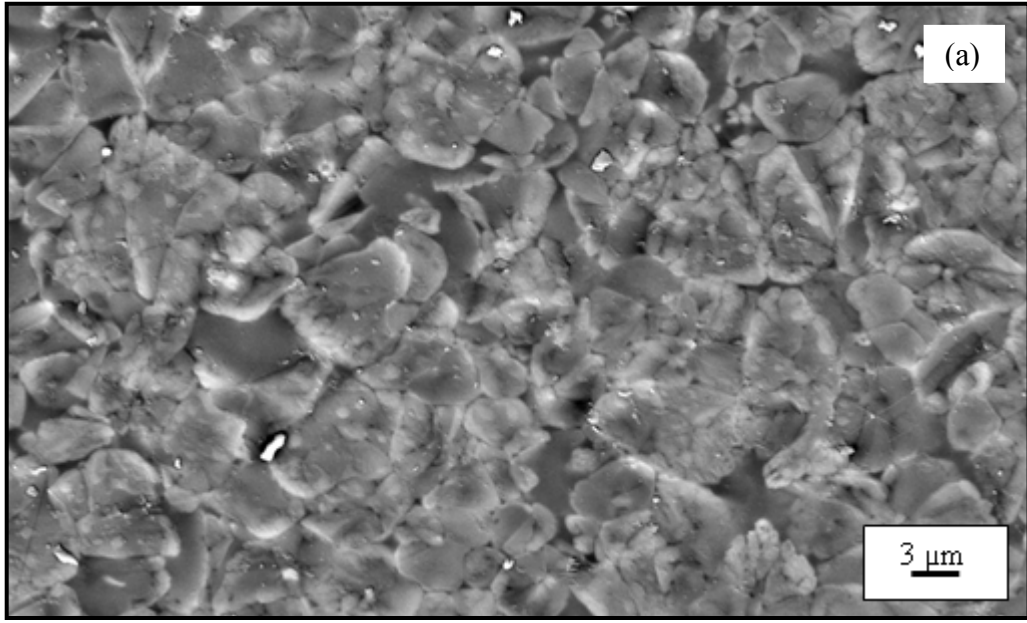


	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	ZnO
Diopsit (D)	13.13	58.35	-	0.11	25.10	3.31
Kristobalit (C)	-	100.0	-	-	-	-
Amorf Faz (A)	2.13	69.18	1.56	3.37	13.35	10.41

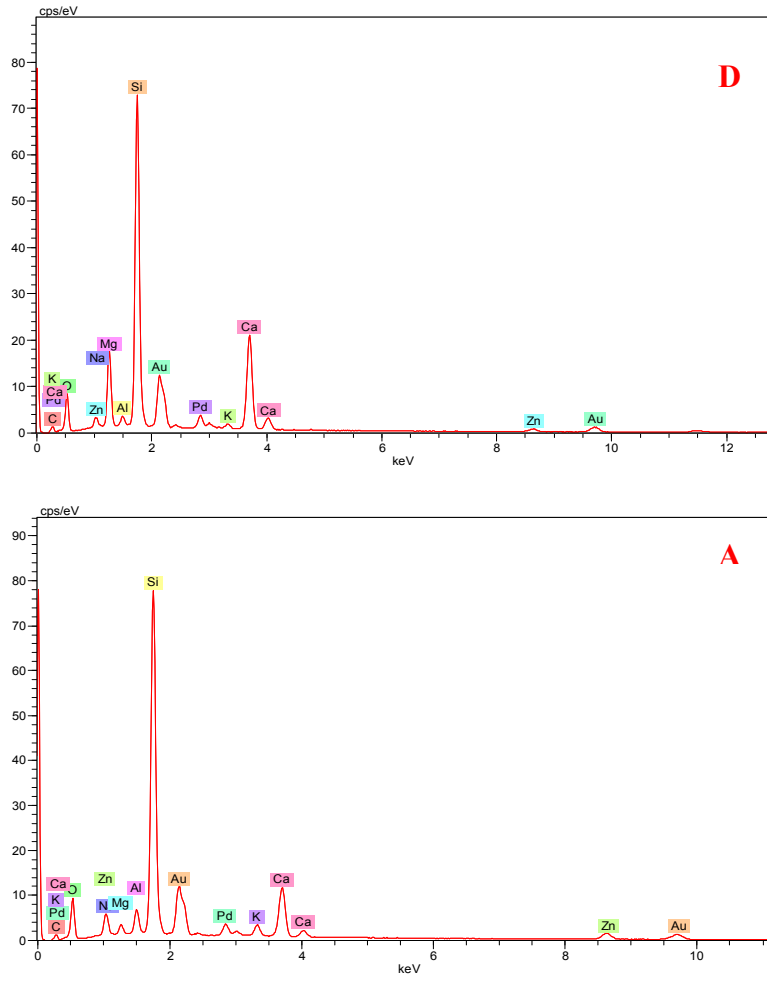
Şekil 6.74. Şekil 6.73(b)'de belirtilen D, C ve A noktalarından elde edilen EDX spektrumları ve kantitatif analiz sonuçları

AS-30 fritinin yüzeyi yoğun bir şekilde diopsit kristalleri ile kaplı iken kesit görüntülerinde kristallerin amorf faz içinde homojen dağıldığı görülmektedir. Kristalizasyon yoğun bir şekilde yüzeyde başlayıp içlere doğru yayılmaktadır.

AS-31 friti tamamen yayıldığı için homojen düz bir yüzey oluşmuştur. Şekil 6.75(a)'da görüldüğü gibi kristaller yüzeye yoğun bir şekilde yayılmıştır. AS-31 fritinin kesitinden çekilen görüntüsü (Şekil 6.75(b)) üzerinde görülen D ve A noktalarından alınan EDX analiz sonuçları Şekil 6.76'da gösterilmiştir. Matris içinde diopsit kristallerinin homojen bir şekilde yayıldığı görülmektedir.



Şekil 6.75. AS-31 fritinin (a) yüzeyinden ve (b) kesitinden çekilen SEM görüntüsü



	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	ZnO
Diopsit (D)	1.13	10.36	1.29	63.84	0.71	22.67	-
Amorf (A)	2.19	1.44	3.92	70.18	2.10	12.13	8.04

Şekil 6.76. Şekil 6.75(b)'de belirtilen D ve A noktalarından elde edilen EDX spektrumları ve kantitatif analiz sonuçları

Sonuçlara göre AS-30 ve AS-31 yarı mamulleri genel olarak değerlendirildiğinde her ikisinde de yoğun diopsit kristalizasyonu gerçekleşmiştir. AS-30 yarı mamulü opak olmasına rağmen olgunlaşmamıştır ve istenilen yüzey elde edilememiştir. AS-31 yarı mamulünde ise homojen diopsit kristalizasyonu gerçekleşse de istenilen opaklık derecesine ulaşılamamıştır. Bu nedenle AS-30 ve AS-31 reçetesinde oksit oranları değiştirilerek hem iyileştirme çalışmaları

yapılmış hemde diopsit kristalizasyonu gerçekleştiren yarı mamullere kazandırdığı özellikler araştırılmıştır.

AS-30 ve AS-31 reçeteleri temel alınarak yapılan kompozisyon çalışmaları Çizelge 6.24 ve Çizelge 6.25’te görülmektedir. Çizelge 6.23’te olduğu gibi AS-30 reçetesinin seger değerleri büyük harflerle AS-31 ise küçük harflerle kodlanmış, seger değerindeki artışlar “+”eksiltmeler ise “-“ ile gösterilmiştir.

Çizelge 6.24. AS-30 yarı mamulünün segerinde yapılan değişikliklerle üretilen yarı mamullere ait seger değerleri

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂
AS-30		P	K	M	C		S	B	
AS-74	0.02	P-0.02	K	M	C		S	B	
AS-78	0.02	P	K-0.01	M-0.01	C		S	B	
AS-79		P+0.02	K-0.01	M-0.01	C		S	B	
AS-75		P	K	M	C		S	B	+0.05
AS-76		P	K	M	C		S	B	+0.1
AS-83		P	K	M	C	+0.05	S	B	
AS-84		P	K	M	C	+0.1	S	B	
AS-73		P	K	M	C		S+0.02	B	
AS-72		P	K	M	C		S	B+0.02	
AS-91		P	K	M	C		S	B+0.03	
AS-92		P	K	M	C		S	B+0.04	
AS-86		P	K	M	C		S	B+0.02	+0.06
AS-87		P	K	M	C		S	B+0.02	+0.07
AS-88		P	K	M	C		S	B+0.02	+0.08
AS-89		P	K	M	C		S	B+0.02	+0.09
AS-90		P	K	M	C		S	B+0.02	+0.10
AS-98		P	K	M	C		S	B+0.02	+0.16
AS-99		P	K	M	C		S	B+0.02	+0.18
AS-100		P	K	M	C		S	B+0.02	+0.20
AS-101		P	K	M	C		S	B+0.02	+0.22
AS-93		P	K	M	C		S-0.01	B+0.02	

Çizelge 6.25. AS-31 yarı mamulünün segerinde yapılan değişikliklerle üretilen yarı mamullere ait seger değerleri

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂
AS-31	n	p	k	m	c	a	s	b	
AS-63	n	p	k+0.02	m+0.02	c-0.04	a	s	b	
AS-64	n	p	k+0.04	m+0.04	c-0.08	a	s	b	
AS-65	n	p	k+0.12	m+0.06	c-0.12	a	s	b	
AS-66	n-0.01	p-0.01	k+0.01	m+0.01	c	a	s	b	
AS-67	n-0.02	p-0.02	k+0.02	m+0.02	c	a	s	b	
AS-62	n+0.01	p+0.01	k	m	c-0.02	a	s	b	
AS-55	n	p	k	m	c	a	s	b	+0.05
AS-56	n	p	k	m	c	a	s	b	+0.01
AS-57	n	p	k	m	c	a+0.035	s	b	
AS-58	n	p	k	m	c	a+0.075	s	b	
AS-59	n	p	k	m	c	a+0.035	s	b	+0.05
AS-60	n	p	k	m	c	a+0.035	s	b	+0.01
AS-61	n	p	k	m	c	a+0.075	s	b	+0.01
AS-68	n	p	k	m	c	a	s	b-0.02	
AS-69	n	p	k	m	c	a	s	b-0.04	
AS-80	n	p	k	m	c		s-0.036	b-0.02	
AS-81	n	p	k	m	c		s-0.036	b+0.01	
AS-82	n	p	k	m	c		s-0.046	b+0.01	

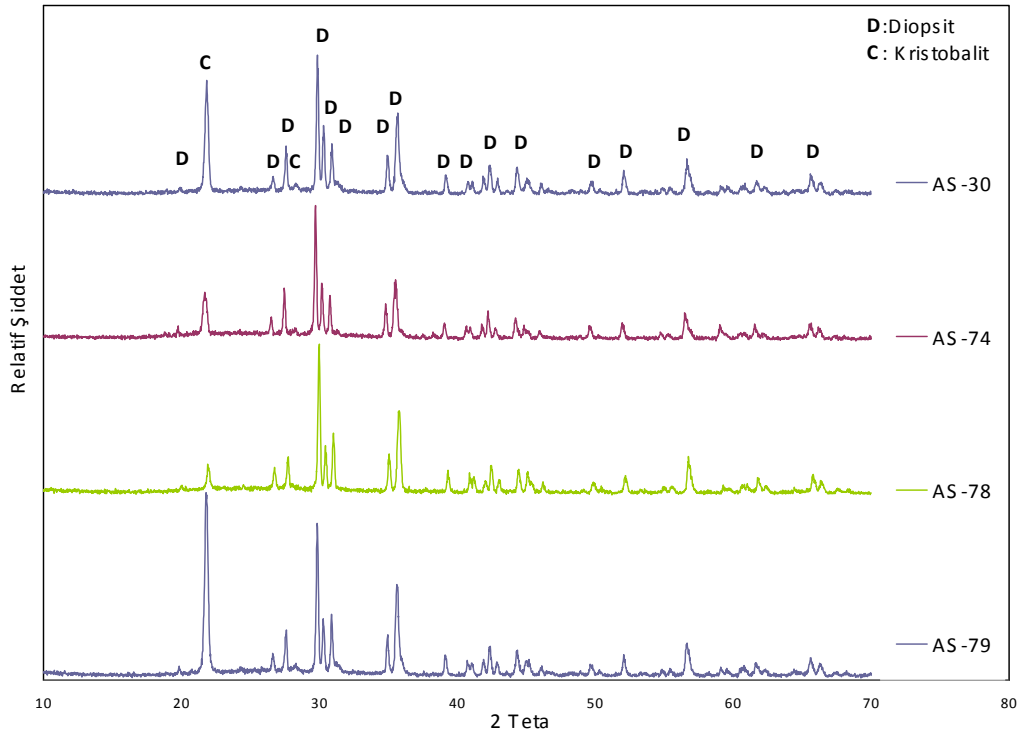
AS-30, CaO-MgO-SiO₂, AS-31 ise CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ cam-seramik sisteminde tasarlanmıştır. Yarı mamullerde yapılan oksit değişikliklerinin (Çizelge 6.24 ve 6.25) bu sistemlerde oluşturduğu etkiler termal, mineralojik ve mikroyapı analizleri ile ayrıntılı olarak incelenmiştir. Oksit değişikliklerinin mevcut fazlara, kristal oluşum sıcaklıklarına, kristal şekil ve boyutlarına, miktar ve dağılımlarına etkileri belirlenmiştir.

Bazik oksit miktarının etkisi

Literatürde CaO/MgO oranının diopsit kristalizasyonuna etkisi araştırılmış ve diopsit oluşumu için uygun değerler belirlenmiştir (Karasu 1999; Kara 2000; Karasu 2003; Abdel-Hameed ve El-kheshe 2003; Torres ve ark. 2005b; Xiao ve ark.2006). Bu nedenle diopsit kristalizasyonu gerçekleştiren AS-30 ve AS-31 reçetesinde CaO/MgO oranı için çalışmalar yapılmamıştır. Çizelge 6.26’da görülen AS-30 reçetesinde bazik oksit miktarları değiştirilerek oluşturulan reçetelerin XRD sonuçları Şekil 6.77’de verilmiştir. Yapılan değişimler diopsit kristalizasyonunda çok etkin bir değişiklik yapmazken yapıda oluşacak kristobalit miktarını etkilemiştir.

Çizelge 6.26. AS-30 reçetesi ve yapılan bazik oksit değişiklikleri

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂
AS-30		P	K	M	C	-	S	B	-
AS-74	0.02	P-0.02	K	M	C	-	S	B	-
AS-78	0.02	P	K-0.01	M-0.01	C	-	S	B	-
AS-79		P+0.02	K-0.01	M-0.01	C	-	S	B	-

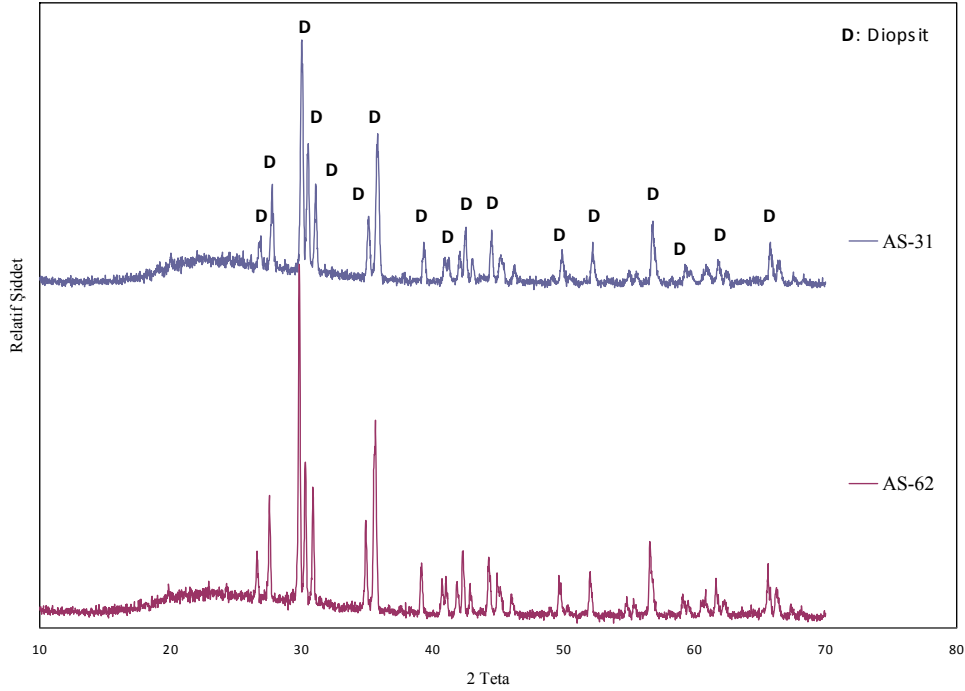


Şekil 6.77. Çizelge 6.26’da belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri

Çizelge 6.27’de görülen AS-31 reçetesinde ZnO azaltılarak ve eşit oranda Na₂O-K₂O miktarları artırılarak elde edilen AS-62 fritinin XRD paterninde (Şekil 6.78) AS-31’e göre amorf fazı gösteren yükselti azalmıştır ve diopsit pikleri daha şiddetli hale gelmiştir. Değişikliğin diopsit miktarını artırmış olacağı düşünülmektedir. AS-31 ve AS-62 fritlerinin opaklıkları karşılaştırıldığında ise çok belirgin olmasada AS-62’de biraz daha arttığı fakat yeterli olmadığı görülmüştür.

Çizelge 6.27. AS-31 reçetesi ve yapılan bazik oksit değişikliği

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂
AS-31	n	p	k	m	c	a	s	b	-
AS-62	n+0.01	P+0.01	k	m	c-0.02	a	s	b	-



Şekil 6.78. Çizelge 6.27’de belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri

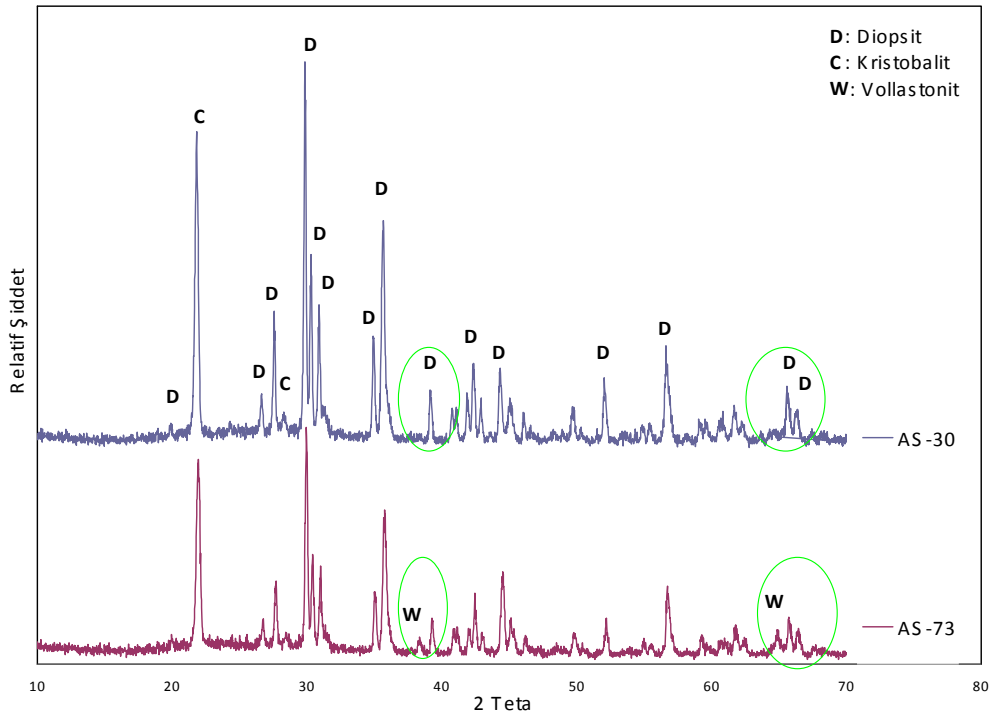
Yekta ve ark. (2006) yaptığı çalışmada diopsit sırina ZnO ilavesinin kristalizasyon sıcaklığını çok fazla değiştirmedeği ancak diopsit kristallerinin artık camsı faz içerisinde çözünmesine neden olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmaya dayanarak çinko miktarı azaltılan AS-62 reçetesinde diopsit kristallerinin çözünmesinin engellendiği düşünülmektedir. Bu nedenle sırnın opaklığını artırmak için ilave edilen ZnO miktarı belli bir sınırı aşmamalıdır.

SiO₂ miktarının etkisi

AS-30 reçetesinde SiO₂ miktarı artırıldığında AS-73 reçetesi elde edilmiş (Çizelge 6.28) ve karşılaştırmalı XRD sonuçları Şekil 6.79’te verilmiştir. AS-73 fritinde kristal pik şiddetlerinin azaldığı belirlenmiştir. SiO₂ ağ yapıcı oksit olduğundan viskozitenin artmasına neden olarak kristalizasyonu azalttığı düşünülmektedir. Ayrıca SiO₂ miktarı arttığında sistemdeki kalsiyum ile birlikte çok az miktarda kalsiyum silikat (Vollastonit) oluşmuştur.

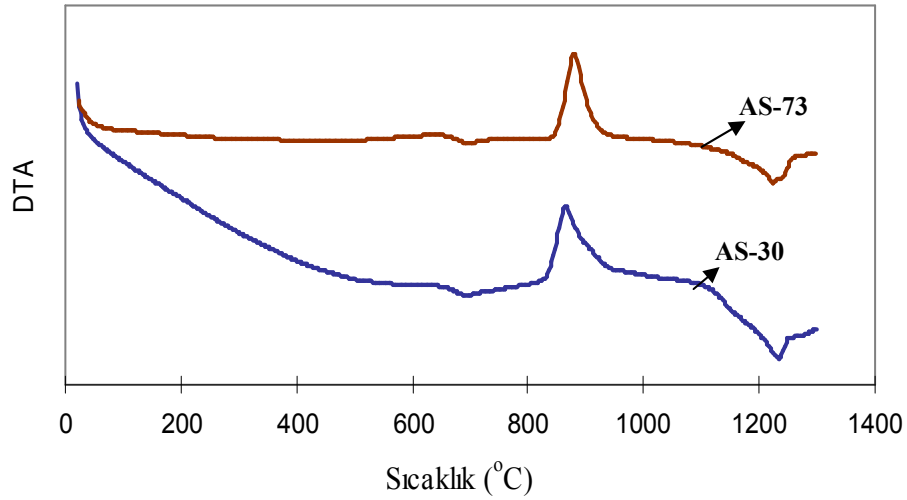
Çizelge 6.28. AS-30 reçetesi ve yapılan SiO₂ değişikliği

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂
AS-30	-	P	K	M	C	-	S	B	-
AS-73	-	P	K	M	C	-	S+0.02	B	-



Şekil 6.79. Çizelge 6.28’de belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri

XRD analizinde AS-73 için üç farklı kristal faz tespit edilmiş olmasına rağmen Şekil 6.80’de DTA sonuçlarına bakıldığında ise AS-73’te üç farklı ekzotermik pik yerine sadece bir pik görülmektedir. Simtemde görülen kristallerin aynı sıcaklık aralığında kristallendiği ve bu nedenle sadece bir pik gözlemlendiği düşünülmüştür.



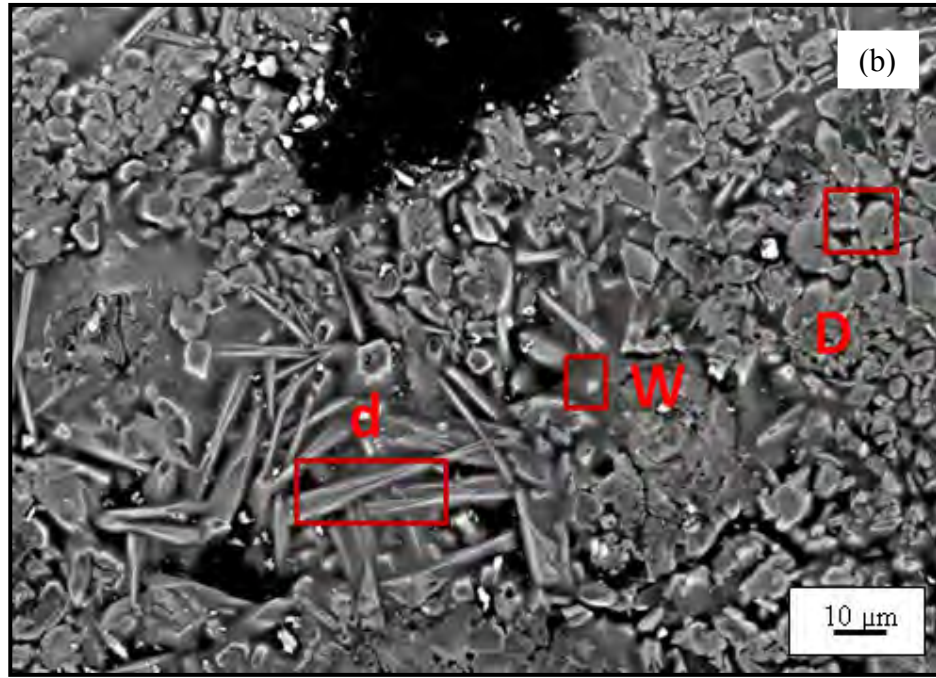
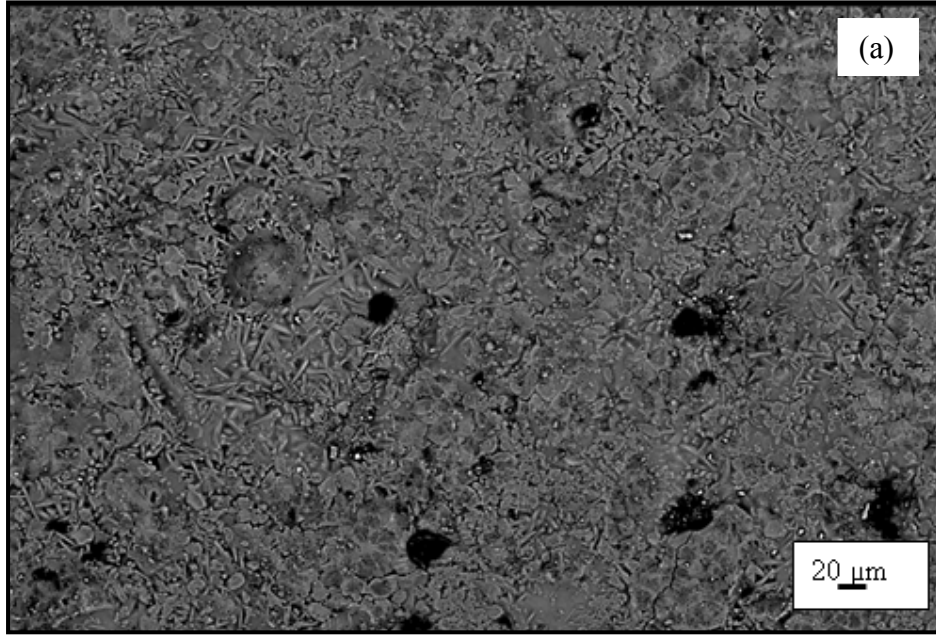
Şekil 6.80. AS-30 ve AS-73 yarı mamullerinin karşılaştırmalı DTA sonucu

AS-73'te görülen kristalizasyon piki AS-30'dan daha yüksek sıcaklıkta oluşmuştur. Bunun nedeni daha öncede belirtildiği gibi SiO_2 ağ yapıcı oksitin viskozitenin artmasına neden olmasıdır. Viskozitenin artması kristalizasyon sıcaklığına daha geç ulaşmaya neden olmaktadır.

Abdel-Hameed ve El-kheshe (2003) tarafından yapılan çalışmada diopsit ve vollastonit kristalizasyonunun gerçekleştiği sistemde az miktarda kristallenen vollastonitin diopsit oluşumu için çekirdek gibi davranarak diopsit oluşumunu desteklediği ve DTA pikinin daha keskin hale geldiği belirtilmiştir. AS-73'e ait DTA paterninin bu nedenle AS-30'a göre biraz daha keskin olduğu düşünülmektedir.

Şekil 6.81(a)'da AS-73'e ait yüzeyin geri yansıyan elektron görüntüsünde AS-30'da olduğu gibi diopsit ve kristobalit kristalleri görülmektedir. AS-30'dan farklı olarak çubuk şeklinde görülen kristaller de mevcuttur. Görüntüye dikkatli bakıldığında küre halinde görülen granül tepelerinde diopsit kristallerinin, tepeler arasında ise çubuk şeklindeki kristallerin yoğun olduğu görülmektedir.

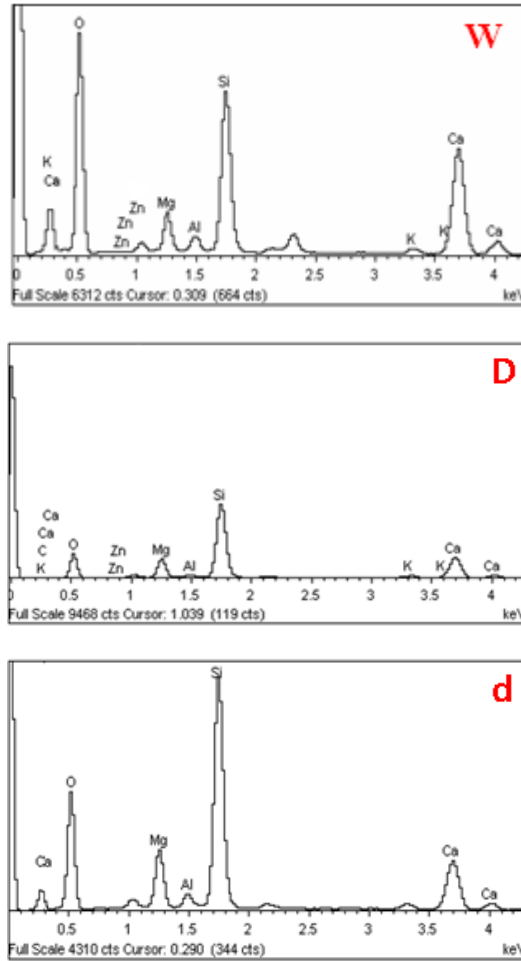
Aynı bölgenin daha büyük büyütmelelerdeki görüntüsünde (Şekil 6.81(b)) belirtilen noktalara yapılan EDX analizlerine ait paternler ve kompozisyon sonuçları Şekil 6.82'de gösterilmiştir. Küçük halka şeklinde görülen beyaz kristallerin vollastonit çekirdekleri olduğu ve çubuk şeklindeki diopsit kristallerinin oluşumunu sağladıkları düşünülmektedir.



Şekil 6.81. (a) AS-73 fritinin yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü ve (b) bu görüntü üzerinden büyütülen bölge

Küçük halka şeklindeki kristalden (W) alınan kompozisyon sonucuna bakıldığında MgO'nun yüksek miktarda olduğu tespit edilmiştir. Ancak diopsit kristallerinden (D,d) elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında CaO değerinin neredeyse iki kat daha fazla olması ve SiO₂ oranının yüksek olması ayrıca XRD

sonucunda vollastonit tespit edilmesinden dolayı bu kristallerin vollastonit kristali olduğuna karar verilmiştir. Kompozisyonda görülen Na_2O , MgO , Al_2O_3 , K_2O ve ZnO 'in camsı fazdan yada kristalin etrafındaki diğer kristallerden kaynaklandığı düşünülmektedir. “d” ile gösterilen noktadan yapılan analizde ZnO ve K_2O şiddetleri oldukça düşük olduğu ve noktanın etrafından geldiği için kantitatif analize dahil edilmemiştir.



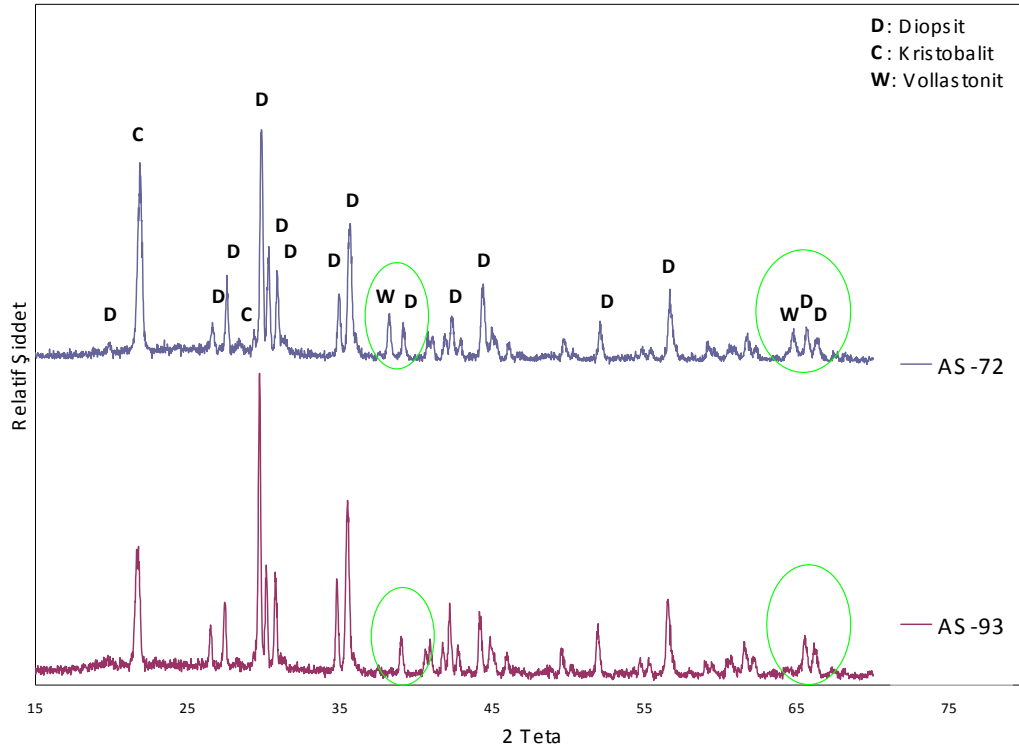
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	ZnO
Vollastonit (W)	10.06	3.87	48.19	1.42	33.21	3.25
Diopsit (D)	13.93	2.01	59.04	1.49	18.97	2.63
Diopsit (d)	14.17	3.15	66.77	-	15.90	-

Şekil 6.82. Şekil 6.81(b)'de belirtilen noktalardan elde edilen EDX spektrumları ve kantitatif analiz sonuçları

Çizelge 6.29’da AS-72 reçetesinde silisyum oksitin azaltılması ile elde edilen AS-93 reçetesi ve karşılaştırmalı XRD sonuçları Şekil 6.83’de görülmektedir.

Çizelge 6.29. AS-72 reçetesi ve yapılan SiO₂ değişikliği

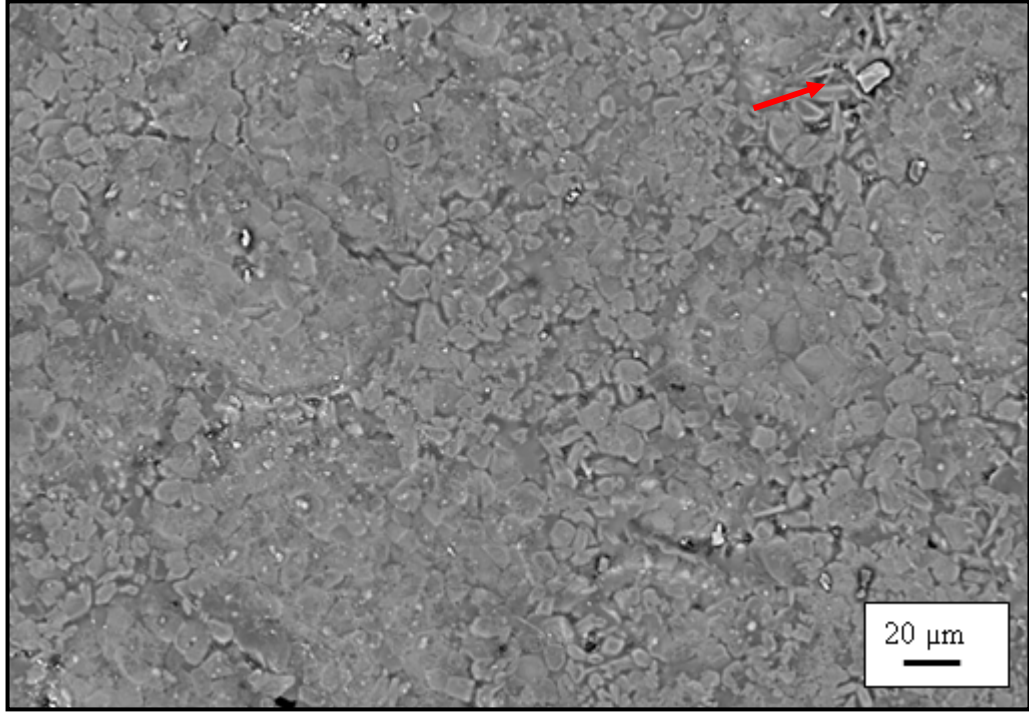
	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂
AS-72	-	P	K	M	C	-	S	B+0.02	-
AS-93	-	P	K	M	C	-	S-0.01	B+0.02	-



Şekil 6.83. Çizelge 6.29’da belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri

Beklenildiği gibi silisyum oksitin azaltılması ile kristobalit oluşumu azalmıştır. SiO₂ azaltıldığında viskozite düştüğünden diopsit oluşumu artmıştır. Ayrıca AS-72’de çok az miktarda görülen vollaştonit oluşumu AS-93’te engellenmiştir. Daha öncede belirtildiği gibi diopsit sisteminde oluşan vollaştonit zamanla diopsit kristallerinin oluşumuna öncülük etmektedir. SiO₂’nin azaltılması ile azalan viskozite değeri malzeme taşınımını artırmış ve vollaştonitlerin tamamı diopsite dönüşmüştür.

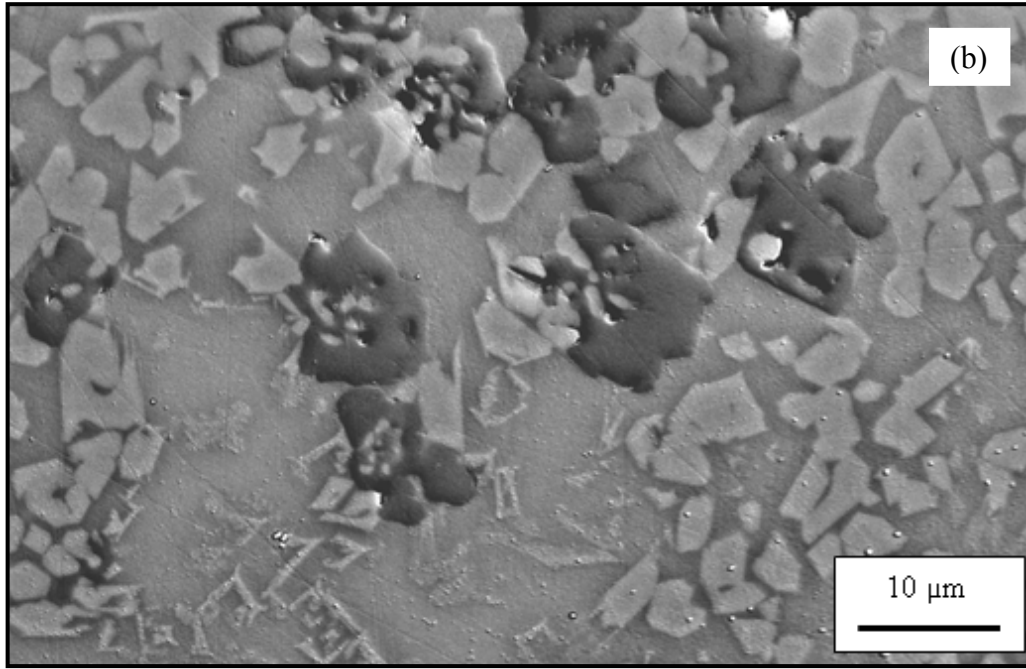
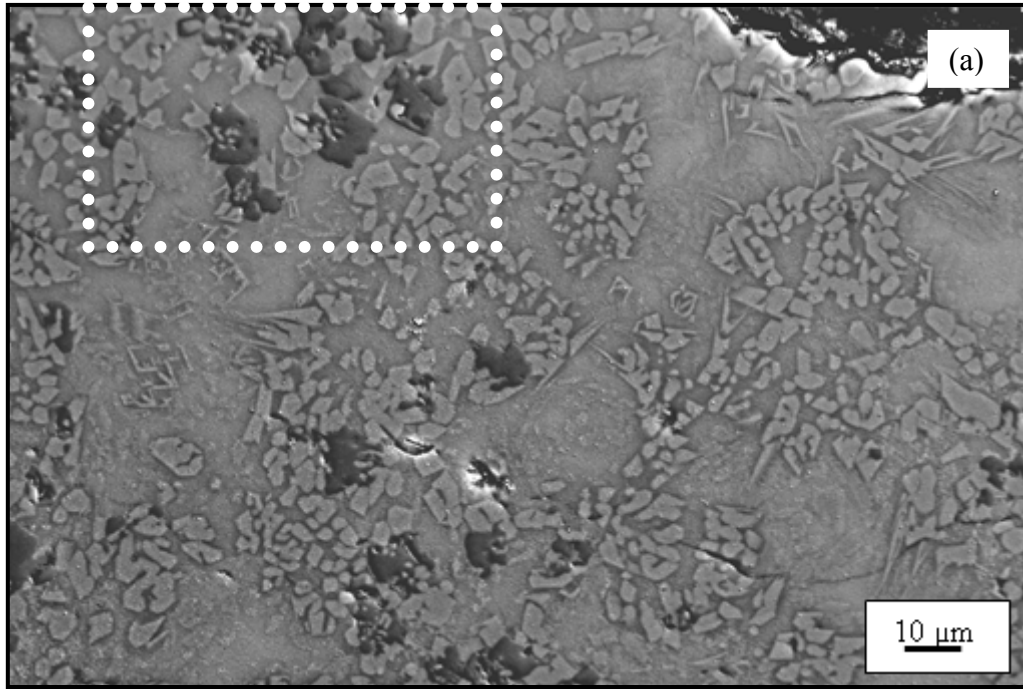
AS-72 fritinin yüzeyden çekilen geri yansıyan elektron görüntüsünde (Şekil 6.84) AS-73'deki (Şekil 6.81) kadar olmasa da okla gösterilen bölgede çubuk şeklinde kristaller dikkat çekmektedir.



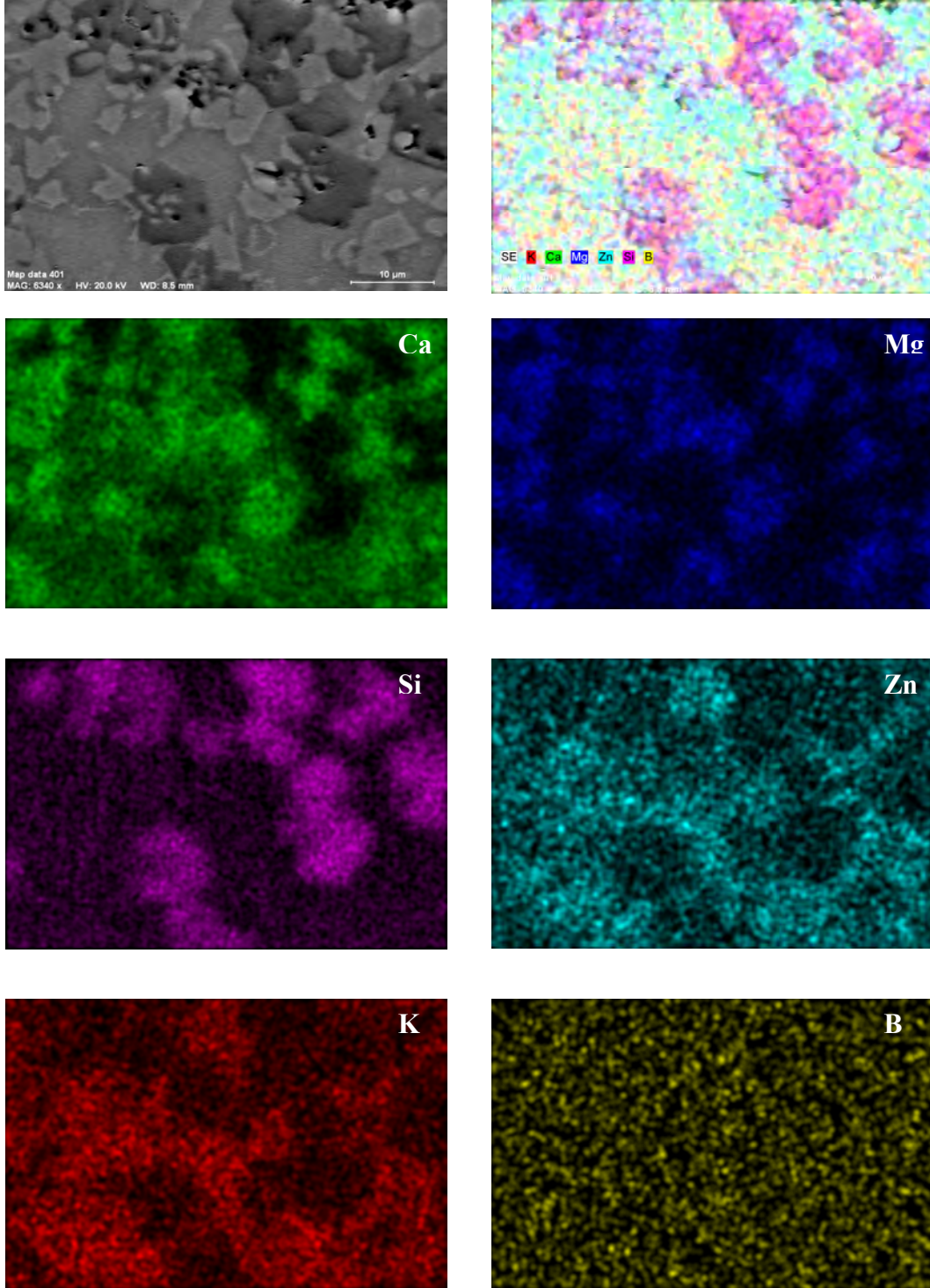
Şekil 6.84. AS-72 fritinin yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü

AS-72 fritinin kesitinden farklı büyütme ölçeklerinde çekilen (Şekil 6.85(a) ve Şekil 6.85(b)) görüntüleri düzensiz diopsit kristallerinin ve koyu kristobalit kristallerinin dağılımını göstermektedir. Ayrıca AS-73 fritindeki kadar olmasa da bazı bölgelerde çok az miktarda çubuk şeklinde oluşumlar dikkat çekmektedir ve AS-73'teki gibi vollastonit çekirdeklerinden büyüyen kristaller olduğu düşünülmektedir.

Şekil 6.85b'de görülen bölge üzerinden haritalama metodu ile EDX analizi yapıldığında (Şekil 6.86) koyu olan bölgelerde yüksek miktarda Si elementi görülmesi bu kristallerin kristobalit olduğunu göstermiş XRD ve noktasal EDX analizlerini doğrulamıştır. Ca ve Mg elementleri ise daha açık tonda görülen diopsit kristallerinin olduğu bölgelerde yoğunlaşmıştır. Zn ve K elementleri ise amorf faz bölgelerinde dağılmışlardır.

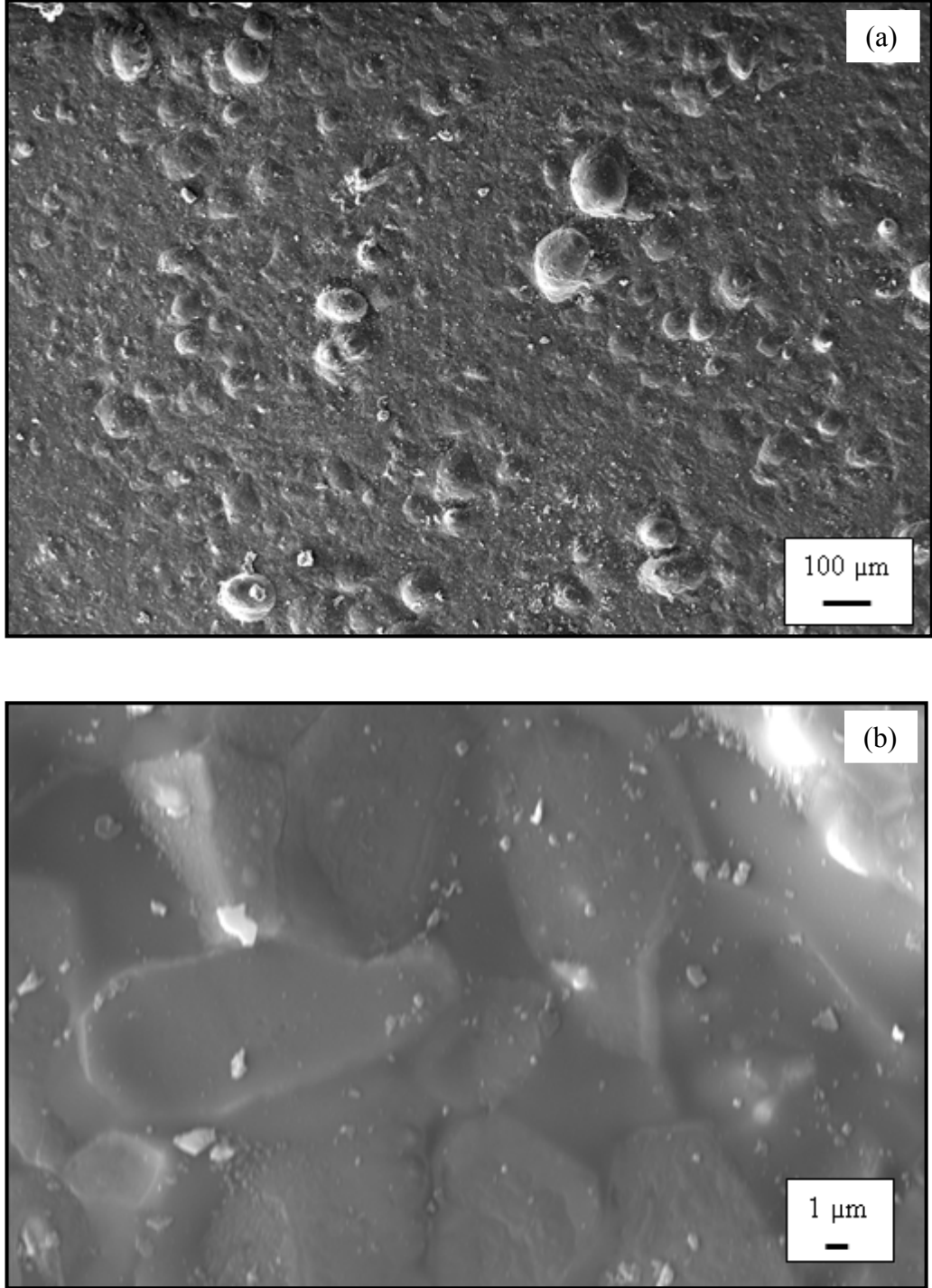


Şekil 6.85. (a) AS-72 fritinin kesitinden çekilen SEM görüntüsü ve (b) bu görüntü üzerinden büyütülen bölge



Şekil 6.86. AS-72 fritinin Şekil 6.85’te verilen görüntüsü üzerinden haritalama metodu ile yapılan EDX analiz sonucu

SiO_2 'nin azaltıldığı AS-93 fritinin farklı büyütmelerdeki yüzey görüntülerinde (Şekil 6.87(a) ve Şekil 6.87(b)) camsı faz içinde gömülü kristaller görülmektedir.

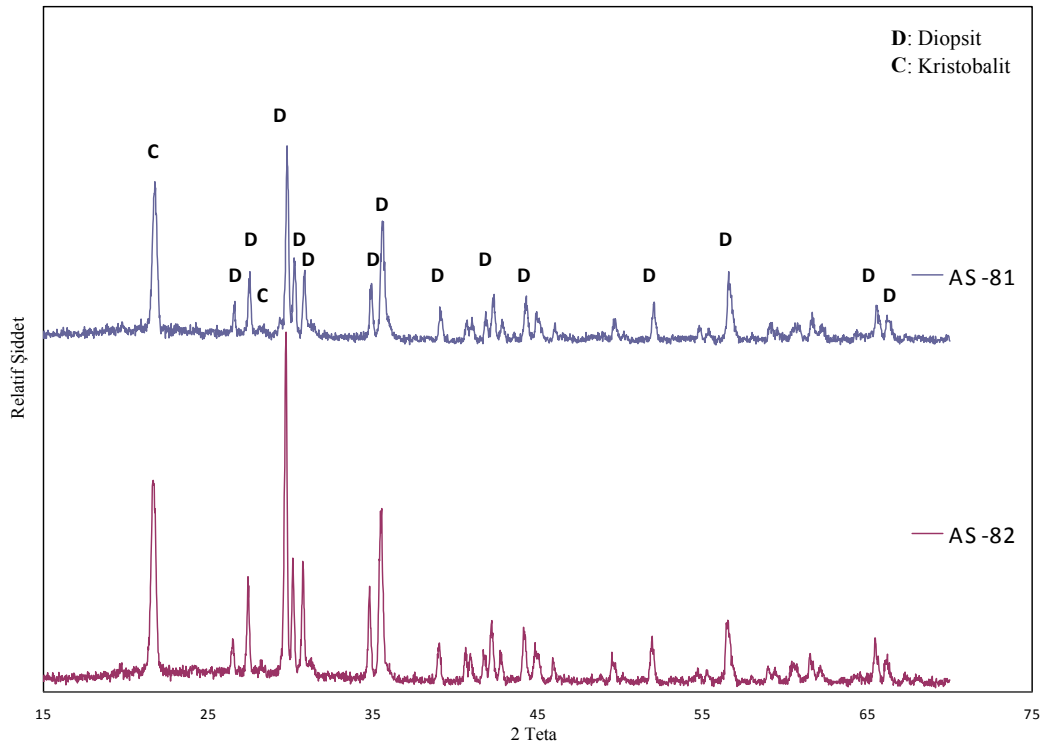


Şekil 6.87. (a) AS-93 fritinin yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü ve (b) bu görüntü üzerinden büyütülen bölge

AS-81 reçetesinde SiO_2 azaltılarak elde edilen AS-82 reçetesinde de (Çizelge 6.30) diopsit kristalizasyonunun arttığı düşünülmektedir. Çünkü Şekil 6.88’de verilen XRD paterninde pik şiddetleri artmıştır.

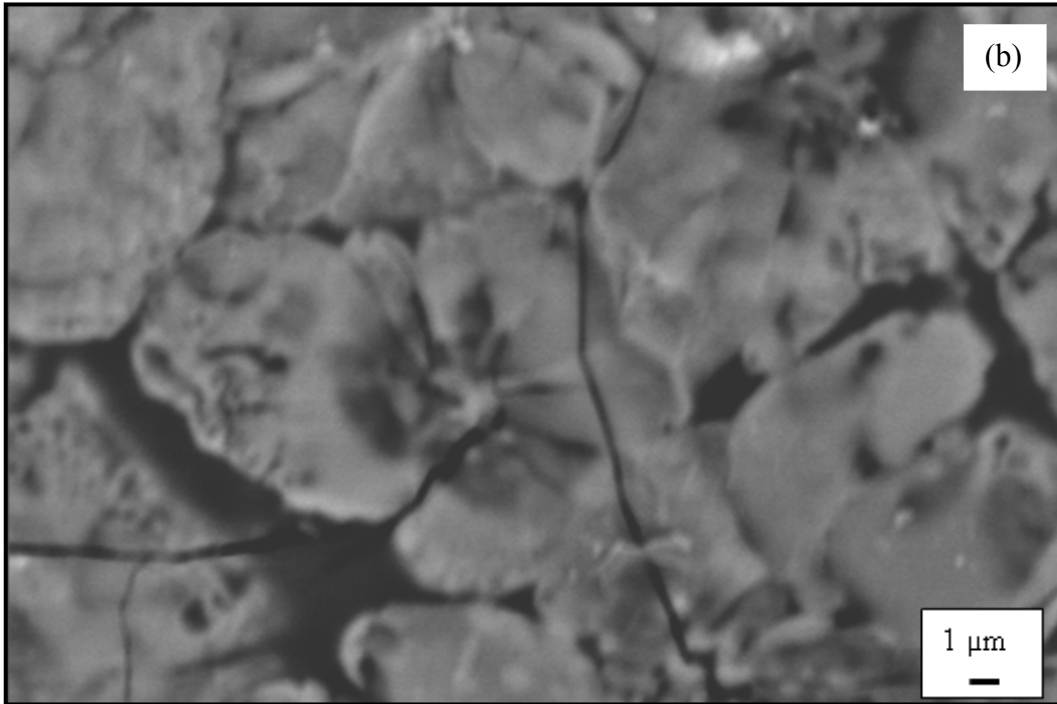
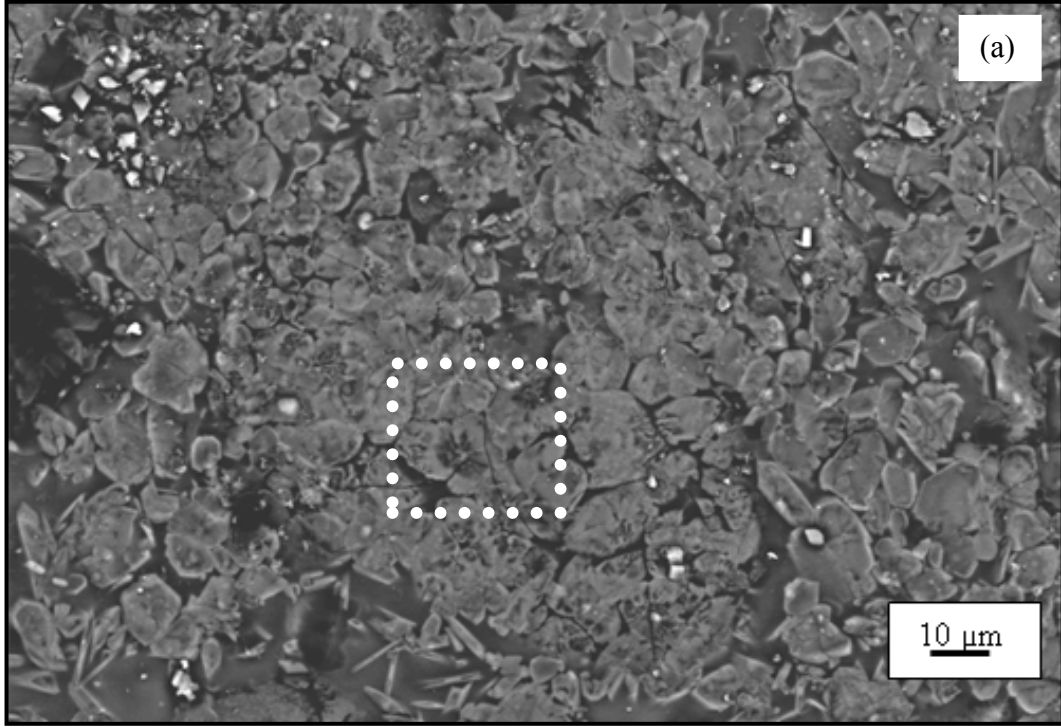
Çizelge 6.30. AS-81 reçetesi ve yapılan SiO_2 değişikliği

	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	ZnO	Al_2O_3	SiO_2	B_2O_3	ZrO_2
AS-81	n	p	k	m	c	-	s-0.036	b+0.01	-
AS-82	n	p	k	m	c	-	s-0.046	b+0.01	-



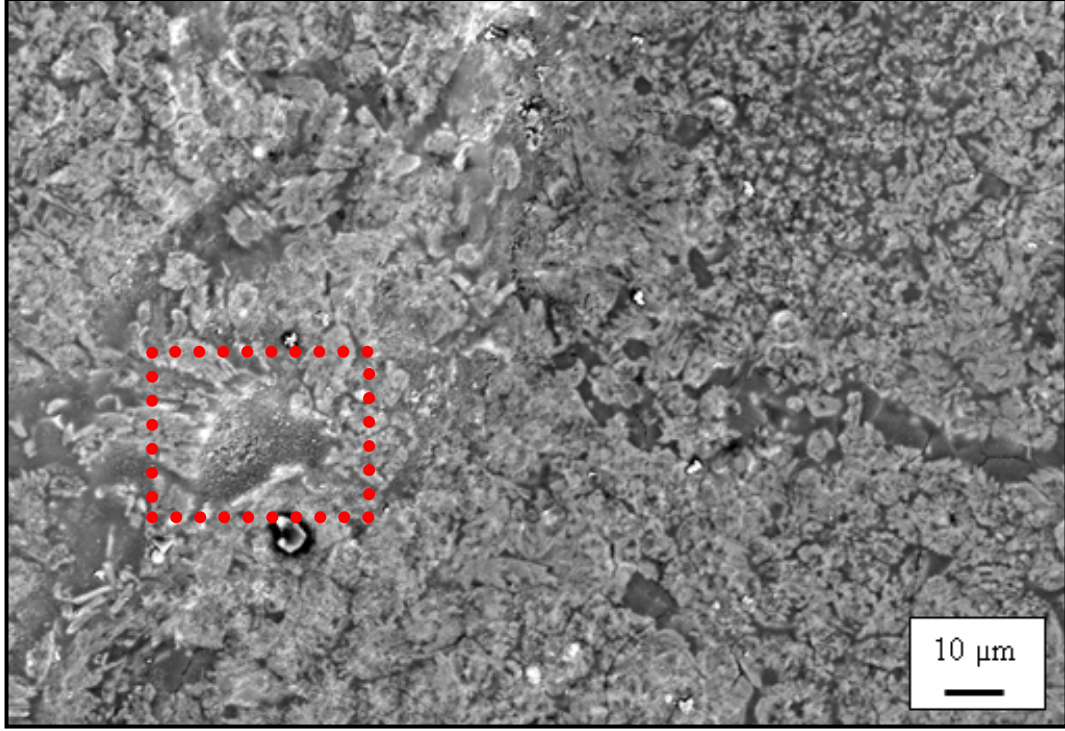
Şekil 6.88. Çizelge 6.30’da belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri

AS-81’e ait farklı büyütme ölçeklerinde çekilen yüzey görüntüleri Şekil 6.89(a) ve Şekil 6.89(b)’de verilmiştir. XRD paterninde vollastonit kristallerine ait pik görülmesine de yapıda az da olsa çubuk şeklinde kristaller görülmüştür. Ayrıca oluşan diopsit kristallerinin daha önce incelenenlerden farklı şekillere sahip olduğu anlaşılmıştır. Kristallerin orta kısımları ile dış kısımları arasında faz farkı olduğu açıkça görülmektedir. Kristaller faz farkından dolayı, orta kısmı koyu yaprakları açık renkli çiçek görüntüsü kazanmıştır.



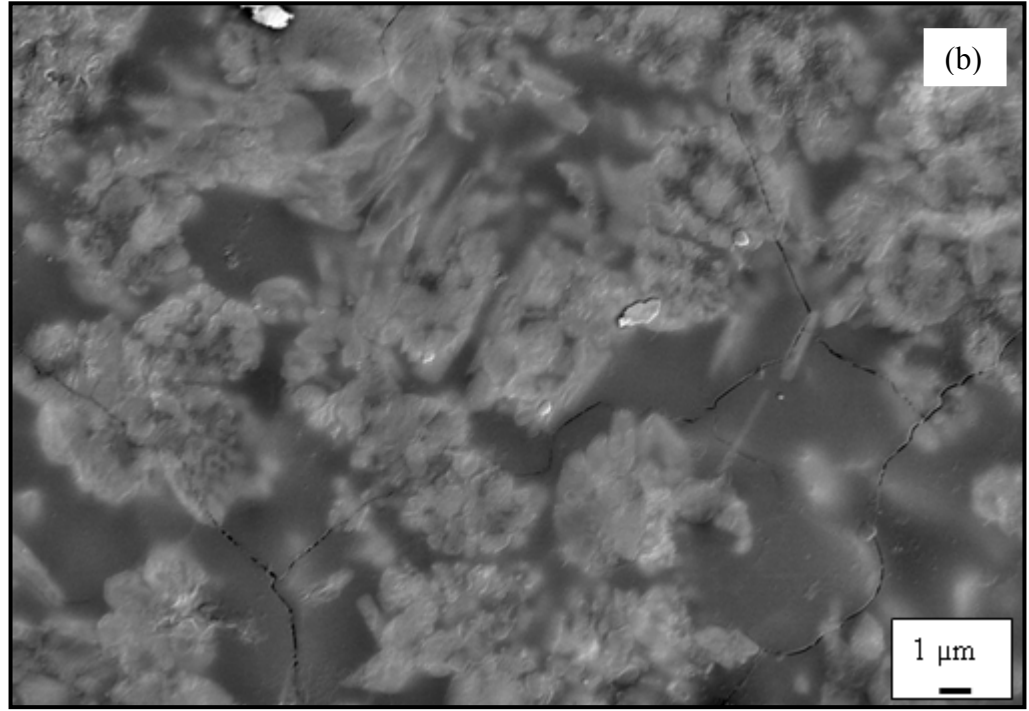
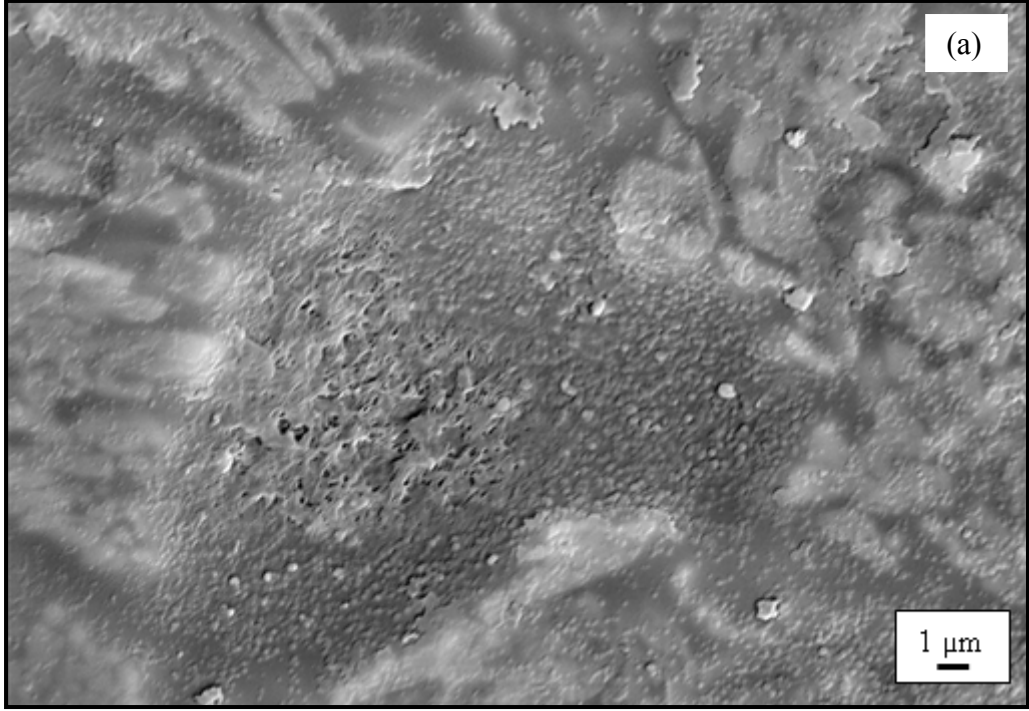
Şekil 6.89. (a) AS-81 fritinin yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü ve (b) bu görüntü üzerinden büyütülen bölge

AS-81’de SiO_2 azaltılarak oluşturulan AS-82 reçetesi ise Şekil 6.90’da görüldüğü gibi tamamen farklı bir mikroyapı sergilemiştir. Bu görüntü üzerindeki yoğun faz ayrışımının olduğu bölge Şekil 6.91(a)’da, büyük kristallerin olduğu farklı bir görüntü ise Şekil 6.91(b)’de daha büyük büyütmelelerde gösterilmiştir.



Şekil 6.90. AS-82 fritinin yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü

Sistemde SiO_2 miktarının çok fazla azaltılması diğer oksitlerin konsantrasyonunun artmasına neden olmuştur. Daha önce yapılan çalışmalarda belirtildiği gibi diopsit kristalizasyonu CaO ve MgO ’in camsı fazdan ayrılarak faz ayrışımı oluşturması ile gerçekleşmektedir (Torres ve ark. 2006a). SiO_2 ’nin azaltılması hem viskoziteyi düşürmüştür hemde camsı fazda CaO ve MgO konsantrasyonunu artırmıştır ve çok yoğun bir faz ayrışımına neden olmuştur. Faz ayrışımı ile oluşan çekirdekler bir araya gelerek Şekil 6.90(b)’de görülen karnibahar şeklinde oluşumlara neden olmuştur. Bir araya gelmiş diopsit kümeleri belirgin bir şekle sahip kristal oluşumunu sağlayamamıştır.



Şekil 6.91. Şekil 6.90’da (a) faz ayrışımının görüldüğü bölgenin ve (b) kristallerin yoğun olduğu bölgenin daha büyük büyütmelerde SEM görüntüsü

B₂O₃ miktarının etkisi

Agathopoulos ve ark. (2006) yaptığı çalışmada B₂O₃, Na₂O, CaF₂ ve P₂O₅ ilavelerinin CaO-MgO-SiO₂ sistemlerinde devitrifikasyona etkisi incelenmiş ve bu oksitlerin camın devitrifikasyonunu artırarak diopsit, vollastonit ve akermanit kristalizasyonu sağladığı belirtilmiştir.

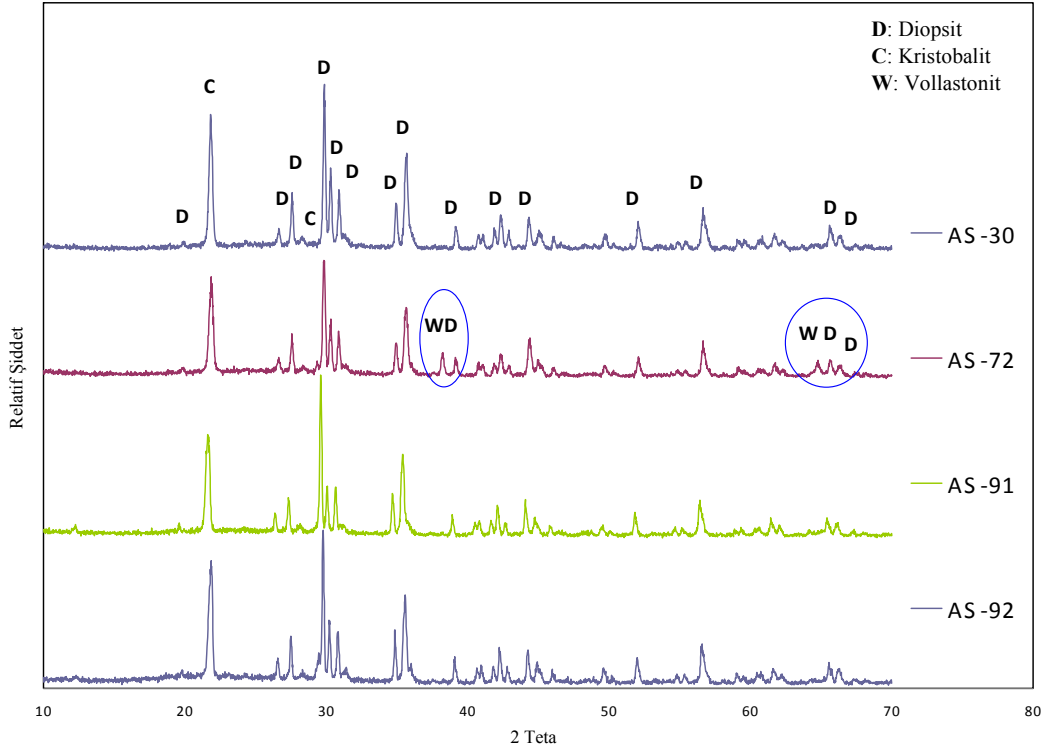
Diğer bir çalışmada ise Torres ve ark. (2006b) CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ sistemindeki cam kompozisyonunda Al₂O₃ yerine B₂O₃ artan oranlarda ekleyerek sinterleme ve müllit kristalizasyonuna etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmaya göre B₂O₃ artışı ile cam içerisinde sıvı-sıvı faz ayrışımı gerçekleşmekte ve faz ayrışımına uğrayan damlacık miktarı artmaktadır. B₂O₃ bazı alümina silikat camlarında sınırlı çözünürlüğe sahiptir ve yüksek alümina içeriğinde düzenli bölgeler yaratma eğilimindedir.

Bu nedenle hem CaO-MgO-SiO₂ sisteminde çalışılan reçetelerde hemde CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde çalışılan reçetelerde B₂O₃ değişikliği incelenmiştir. Çizelge 6.31’de seger değerleri ve Şekil 6.92’de çalışılan fritlere ait XRD sonuçları verilmiştir.

Çizelge 6.31. AS-30 reçetesi ve yapılan B₂O₃ değişiklikleri

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂
AS-30	-	P	K	M	C	-	S	B	-
AS-72	-	P	K	M	C	-	S	B+0.02	-
AS-91	-	P	K	M	C	-	S	B+0.03	-
AS-92	-	P	K	M	C	-	S	B+0.04	-

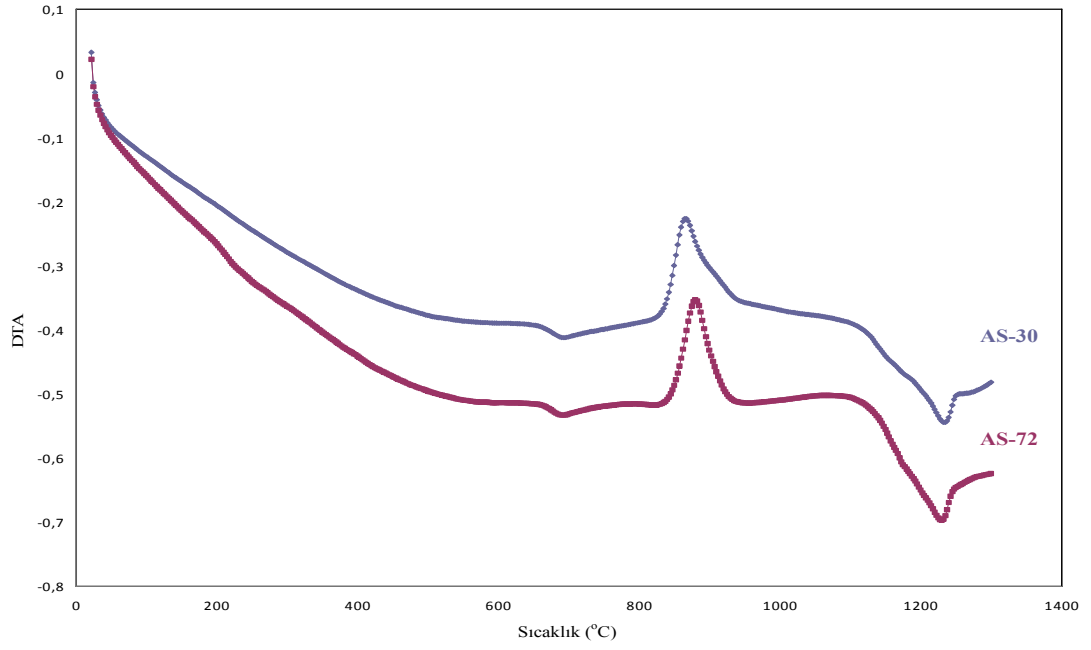
B₂O₃ artış ve azalışına göre XRD piklerinin şiddetlerindeki artış ve azalış arasında bir uyum görülememiştir, bunun nedeni frit harmanına ilave edilen borik asitin fritleştirme sırasında bir miktarının buharlaşmasıdır.. Buharlaşmadan dolayı teorik olarak gösterilen seger değerlerindeki B₂O₃ oranları ile elde edilen fritte bulunan B₂O₃ oranları aynı olmamaktadır.



Şekil 6.92. Çizelge 6.31’de belirtilen kompozisyonların karşılaştırmalı XRD paternleri

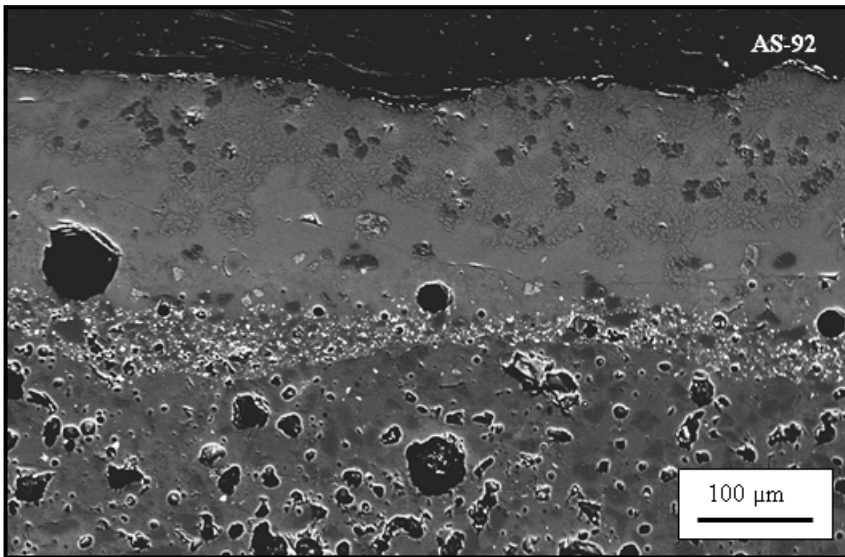
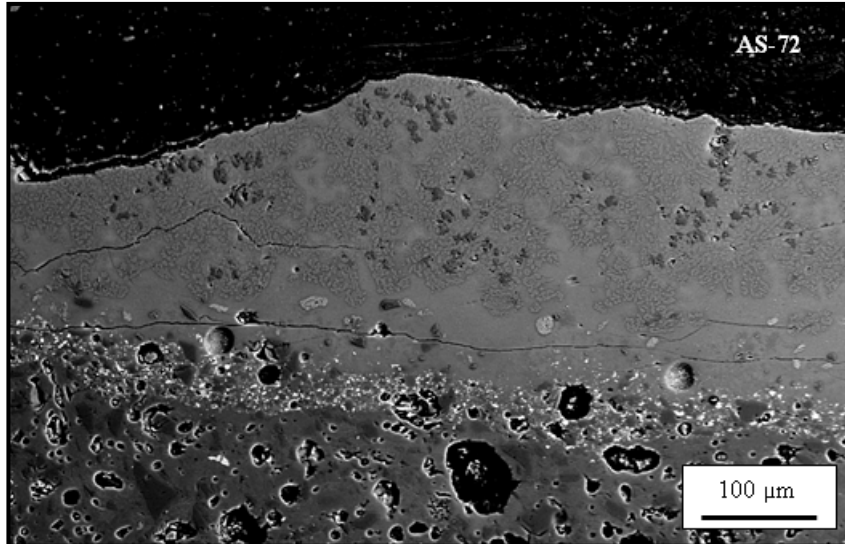
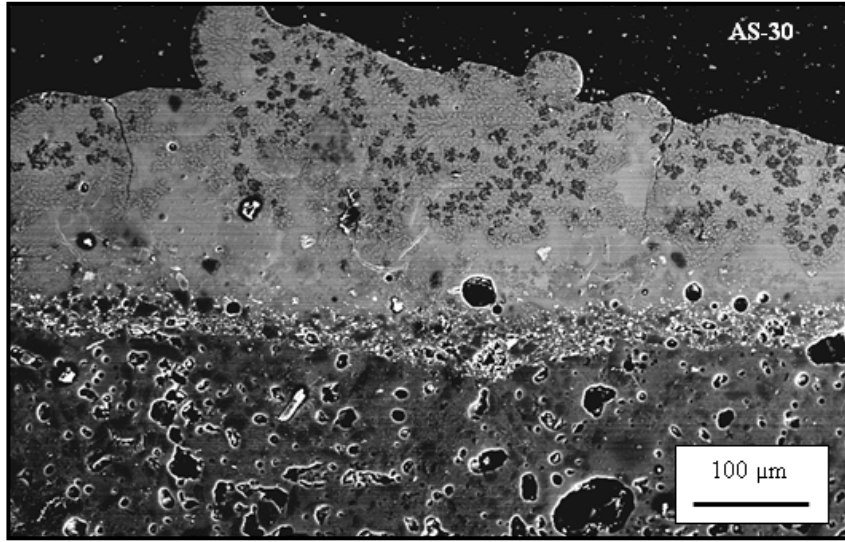
XRD paternlerinden AS-30 fritinde diopsit ve kristobalit kristalleri olduğu görülürken, AS-72’de vollastonitte görülmüştür. Ancak AS-91’de vollastonit pikleri tekrar yok olmuştur.

Şekil 6.93’te görüldüğü gibi AS-30’a ilave edilen B_2O_3 DTA’da görülen kristalizasyon pikinin daha keskin olmasını sağlamıştır ve sistemin kristalizasyon davranışını iyileştirmiştir.



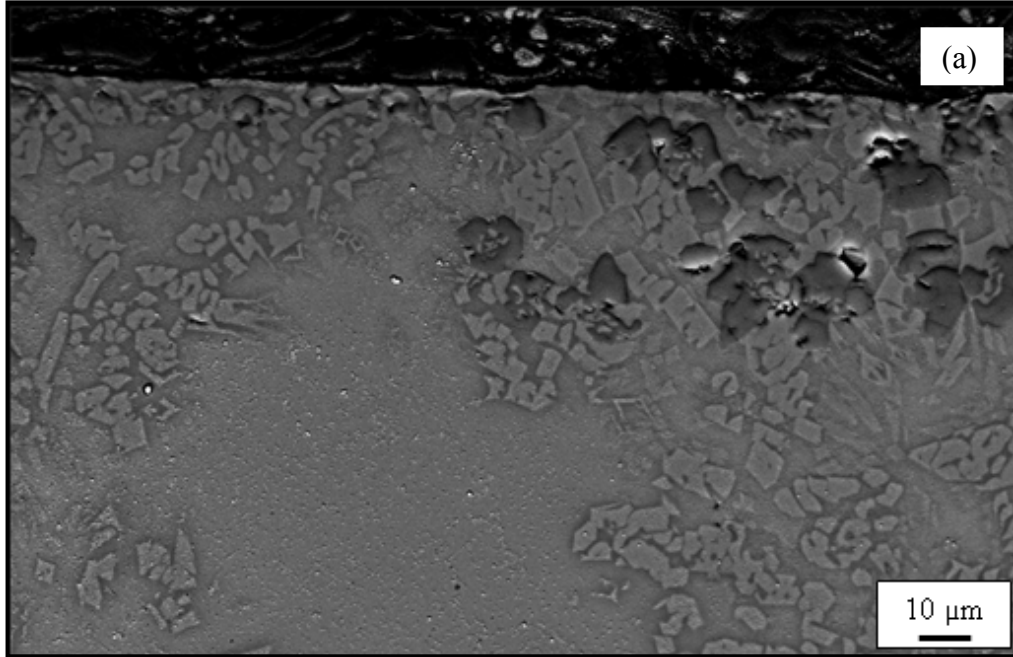
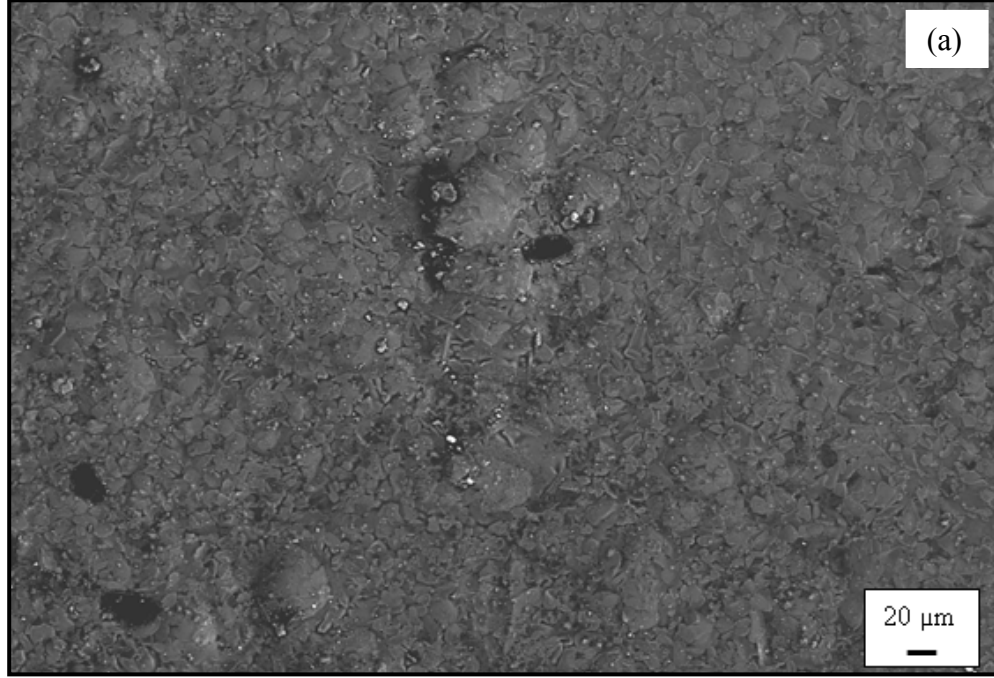
Şekil 6.93. Çizelge 6.31’de belirtilen denemelerin karşılaştırmalı DTA sonucu

AS-30 ve AS-72’nin mikroyapıları daha önce ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Bu nedenle Şekil 6.94’te AS-30, AS-72 ve AS-92’nin genel görüntüleri karşılaştırılmıştır. Mikroyapılara bakıldığında açık tondaki diopsit ve koyu tondaki kristobalit kristallerinin dağılımı görülebilmektedir. XRD paternlerinden de görülebildiği gibi B_2O_3 artışı ile kristobalit oluşumu azalmıştır. Numuneler kalıba alınırken sıcak kalıplama tekniğinde kuvvet uygulandığı için uzun çizgi halinde çatlak oluşumuna neden olmuştur. Ancak yarı mamulün pişirilmiş halinde çatlaklara rastlanmamıştır.



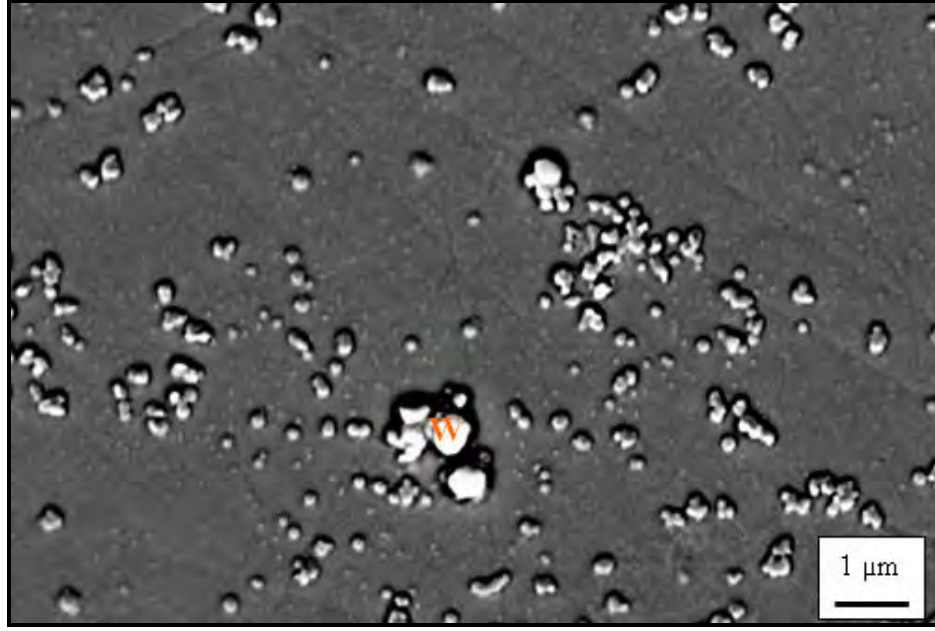
Şekil 6.94. AS-30, AS-72 ve AS-92'nin aynı şartlarda çekilen kesit görüntüleri

AS-92 fritinin yüzeyinden (Şekil 6.95(a)) ve kesitinden (Şekil 6.95(b)) çekilen görüntülerde koyu tonda (kristobalit) ve açık tonda (diopsit) düzensiz küresel şekilli kristaller görülmektedir. Ayrıca çok az da olsa çubuk şeklinde kristaller mevcuttur.

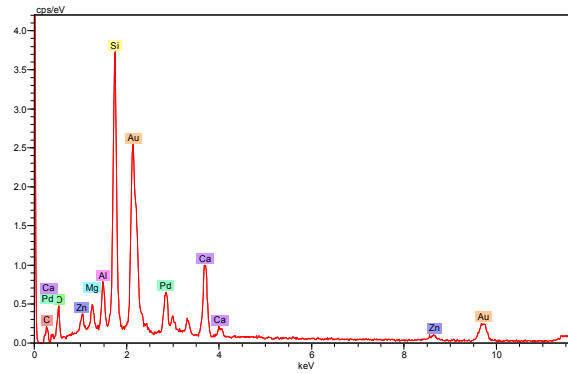


Şekil 6.95. AS-92 fritinin (a) kesitinden ve (b) yüzeyinden çekilen SEM görüntüleri

Kesit görüntüsünde (Şekil 6.95) net olarak görüldüğü gibi bazı bölgelerde diopsit ve kristobalit oluşumu gözlenmemiştir, bu bölgelerde çok küçük boyutta homojen olarak dağılmış küçük küresel yapılar dikkat çekmektedir. Küçük küreler Şekil 6.96’da daha yüksek büyütmede gösterilmiştir. Kürelere uygulanan noktasal analiz sonuçlarına ait spektrumlar ve kimyasal kompozisyonlar Şekil 6.97’de gösterilmiştir.



Şekil 6.96. Şekil 6.95’te küçük küreler şeklinde oluşumların görüldüğü bölgeye ait SEM görüntüsü



	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	ZnO
Vollastonit (W)	3.21	6.19	66.62	3.03	19.64	1.31

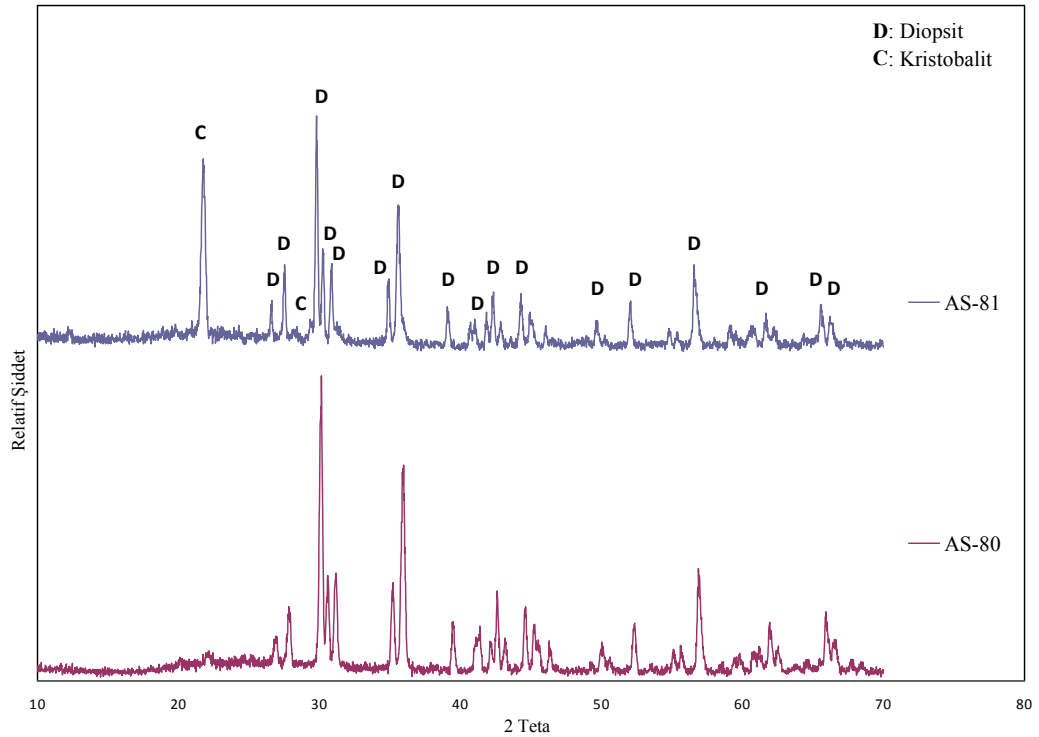
Şekil 6.97. Şekil 6.96’da görülen beyaz küresel çekirdeklere ait EDX spektrumu ve kantitatif analiz sonucu

Küçük küresel çekirdeklere yapılan EDX analizi bu kristallerin kalsiyum silikat yapısında olduğunu göstermiştir. XRD analizinin ham verisinde görülen vollastonit kristallerine aittir. Daha önce incelenen fritlerde olduğu gibi diopsit oluşumuna öncü oldukları düşünülmektedir.

AS-80 ve AS-81 kodu ile üretilen yarımamullerde de diopsit oluşumuna B_2O_3 'in etkisi gözlemlenmiştir. AS-81'de B_2O_3 miktarı daha yüksektir (Çizelge 6.32). Yüksek B_2O_3 miktarının viskoziteyi azaltıp devitrifikasyonu artırdığı ve sistemde diopsit ile beraber kristobalitin de kristallendiği Şekil 6.98'de verilen XRD paterninde görülmektedir.

Çizelge 6.32. AS-81 reçetesi ve yapılan B_2O_3 değişiklikliği

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂
AS-80	n	p	k	m	c	-	s-0.036	b-0.02	-
AS-81	n	p	k	m	c	-	s-0.036	b+0.01	-

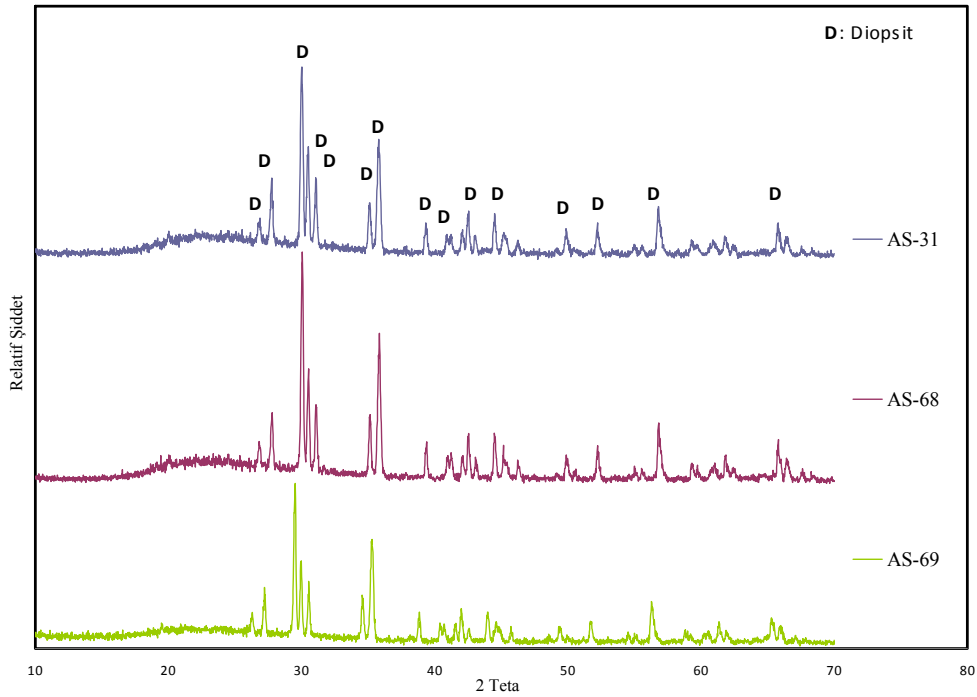


Şekil 6.98. Çizelge 6.32'de belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri

AS-31, AS-68, AS-69 karşılaştırıldığında AS-69'a göre AS-68'de B_2O_3 miktarının daha fazla olduğu (Çizelge 6.33) ve XRD sonucunda görüldüğü (Şekil 6.99) gibi sistemde amorf fazın artmasına neden olduğu ve viskoziteyi düşürerek kristalizasyonu artırdığı söylenebilir. Ancak AS-68 ve AS-31 karşılaştırıldığında B_2O_3 'ün daha da artması ile diopsit pik şiddetinin biraz azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni sistemde B_2O_3 'ün çok fazla artırılmasıyla artan amorf fazın viskoziteyi düşürmesi ve oluşan diopsit kristallerinin amorf faz içinde çözünmesidir.

Çizelge 6.33. AS-31 reçetesi ve yapılan B_2O_3 değişiklikleri

	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	ZnO	Al_2O_3	SiO_2	B_2O_3	ZrO_2
AS-31	n	p	k	m	c	a	s	b	-
AS-68	n	p	k	m	c	a	s	b-0.02	-
AS-69	n	p	k	m	c	a	s	b-0.04	-



Şekil 6.99. Çizelge 6.33'de belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri

Diopsit devitrifikasyonunun gerçekleştiği bir sistemde B_2O_3 artışı viskoziteyi azaltarak diopsit kristalizasyonunu desteklemektedir. Ancak sistemde bulunan oksit oranlarına bağlı olarak belli bir değerden sonra viskozitenin çok fazla azalmasına ve oluşan kristallerin çözünmesine neden olmaktadır.

Al₂O₃ miktarının etkisi

Al³⁺ iyonları farklı koordinasyon sayılarına sahip olduklarından kristalizasyonu etkilemektedir. Alüminanın toprak alkali silika eriyiklerinde anfoter olarak davrandığı yani hem yapıyı oluşturabildiği hemde ağ yapıyı modifiye edici olarak yer alabildiği bilinmektedir. Bu nedenle Al³⁺ iyonları hem dörtlü koordinasyon hemde altılı koordinasyon yapabilmektedir. Bu koordinasyon numarası asitliği ve bazikliği belirlemektedir. RO/SiO₂ oranı yüksek olan camlarda Al³⁺ iyonu dörtlü koordinasyon yapmakta (AlO₄)⁵⁻ tetrahedralarını oluşturmakta ve ağ yapı içinde yer alarak güçlü alüminyum-silisyum-oksijen kafeslerini oluşturmaktadır (Khater 2001).

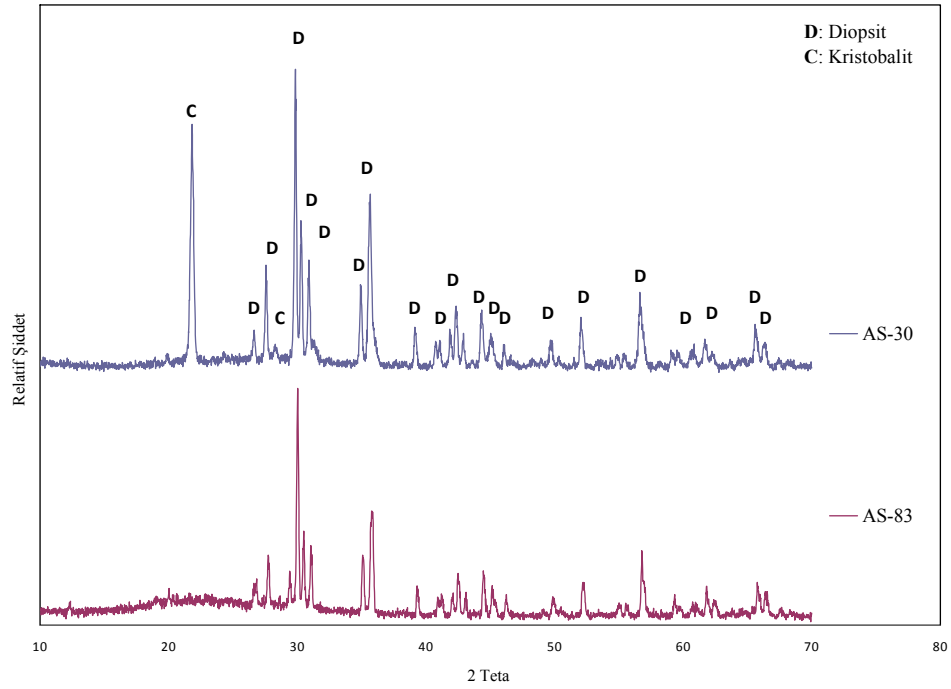
Earl ve Clark (2000) tarafından yapılan çalışmada da silikat eriyiklerinde Al₂O₃/Alkali oranı arttıkça Si-O-Al bağları oluşarak bağlanmamış oksijenlerin elimine edildiği ve cam kafes yapılarının güçlendiği belirtilmiştir. Bu sıkı tetrahedral yapılar devitrifikasyon eğilimini azaltmaktadır. Buda viskoziteyi artırarak kristalizasyonu azaltmaktadır.

Alüminanın diopsit kristalizasyonuna etkisini görmek için Çizelge 6.34'te görüldüğü gibi AS-30 reçetesine Al₂O₃ ilave edilmiştir.

Çizelge 6.34. AS-30 reçetesi ve yapılan Al₂O₃ değişikliği

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂
AS-30	-	P	K	M	C	-	S	B	-
AS-83	-	P	K	M	C	+0.05	S	B	-

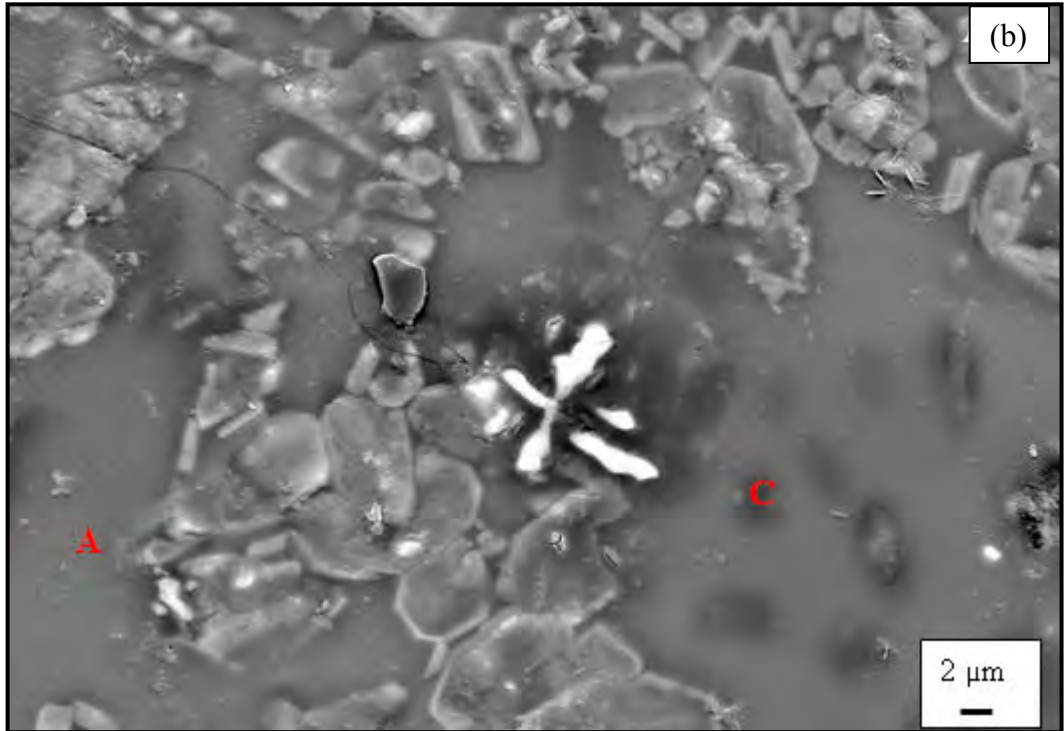
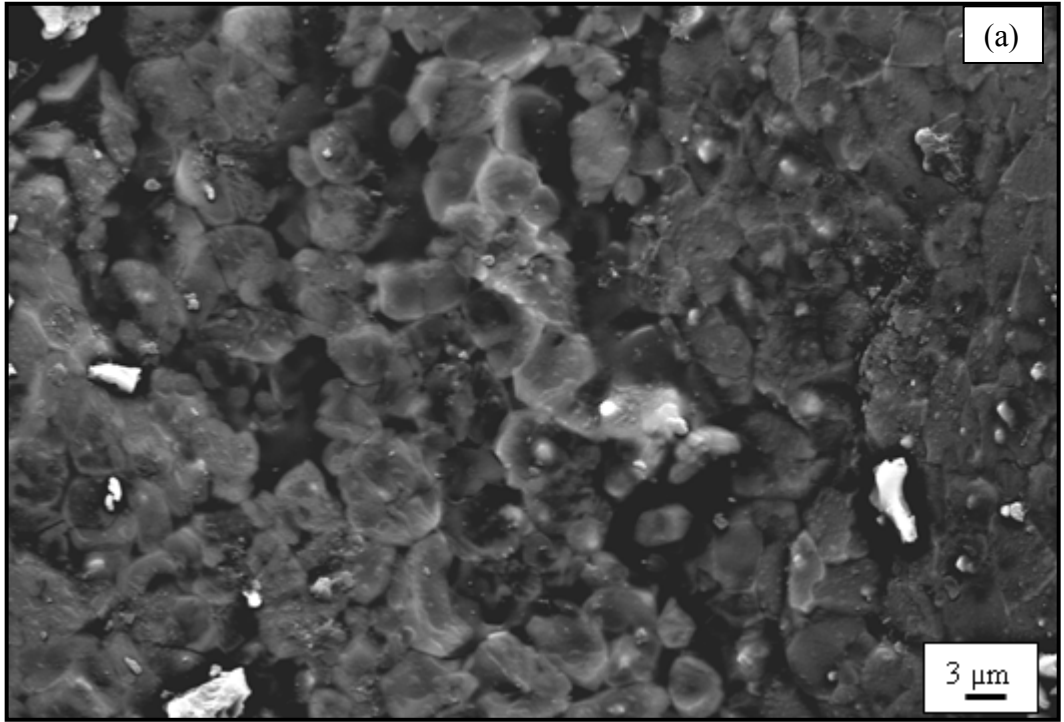
CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde de RO/SiO₂ miktarı oldukça yüksektir ve bu nedenle AS-30 reçetesine Al₂O₃ ilave edildiğinde alüminanın SiO₂ gibi cam yapıcı olarak davrandığı güçlü kafes yapıları oluşturarak viskoziteyi düşürdüğü ve kristalizasyona engel olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Çünkü Şekil 6.100'de görülen XRD paterninde AS-30'da görülen kristobalit kristalizasyonu görülmemiş ve diopsit pik şiddetleri azalmıştır. SiO₂ kristobalit olarak kristallenmeyip amorf fazda kaldığından amorf fazın şiddeti AS-83'te artmıştır.



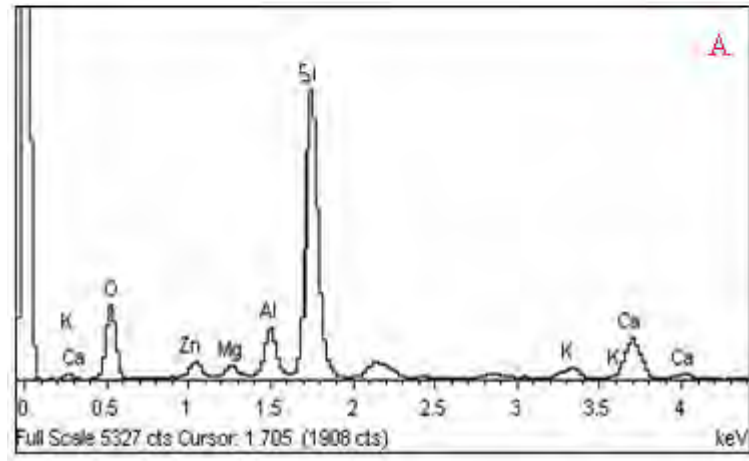
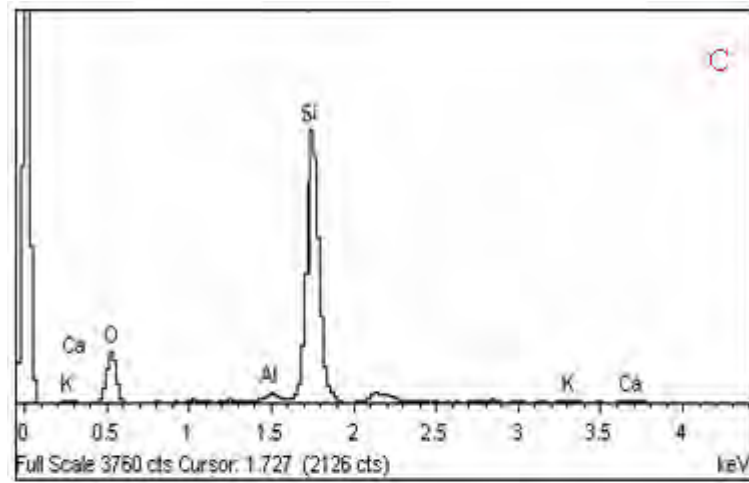
Şekil 6.100. Çizelge 6.34’te belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri

AS-83’ün yüzeyden çekilen görüntüsü (Şekil 6.101b) AS-30 ile karşılaştırıldığında (Şekil 6.101a) yoğun kristalizasyonun azaldığı, amorf fazın arttığı ve kristobalitlerin kaybolduğu görülmüştür.

AS-83’ün Şekil 6.100b’deki görüntüsüne dikkatli bakıldığında aslında camsı faz içerisinde daha koyu bölgelerin olduğu görülmektedir. Bu noktalardan (C) ve amorf bölgeden (A) alınan EDX sonuçları (Şekil 6.102) koyu bölgelerde SiO₂ miktarının çok yüksek olduğunu göstermiştir. XRD sonucunda kristobalit oluşumu gözlenmeyip mikroyapıda camsı faz içinde bazı bölgelerde toplanmış SiO₂ varlığı tespit edilmiştir. SiO₂’nin amorf faz içinde belli bölgelerde matriksten ayrıldığı ancak kristal yapıyı oluşturamadığı düşünülmüştür.



Şekil 6.101. (a) AS-30 ve (b) AS-83 fritlerinin yüzeyden çekilen SEM görüntüleri



	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	ZnO
Kristobalit (C)	-	1.98	96.47	0.64	0.92	-
Amorf (A)	1.40	13.16	69.94	3.24	7.82	4.44

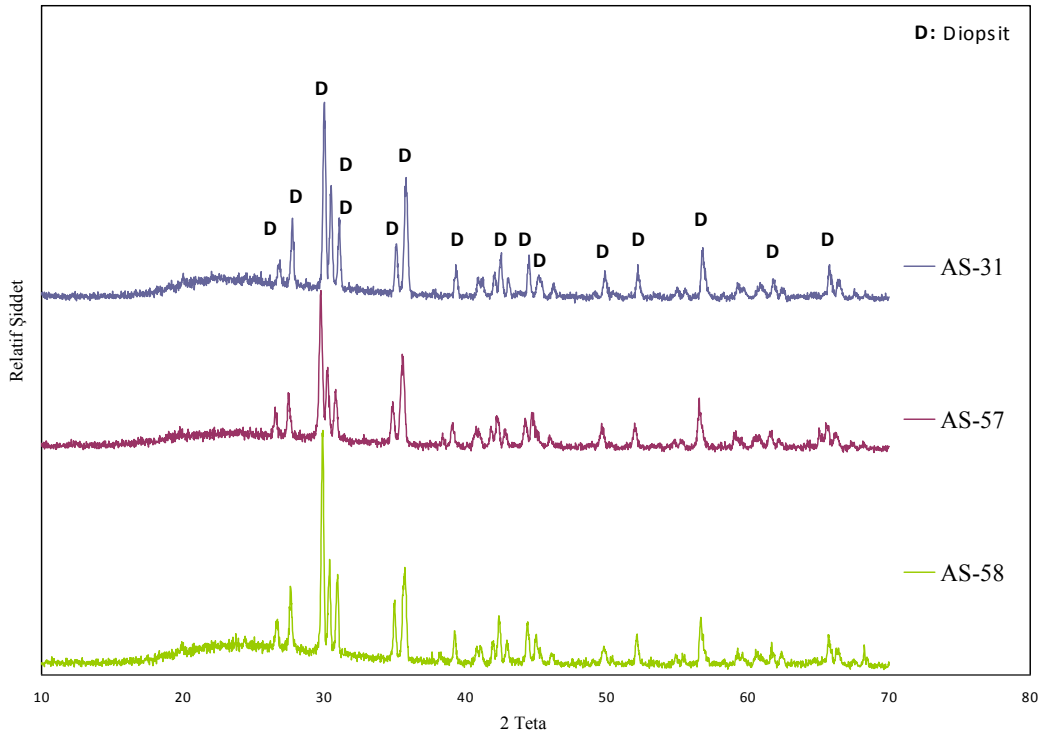
Şekil 6.102. Şekil 6.101’de belirtilen noktalara ait EDX spektrumları ve kantitatif analiz sonuçları

Al₂O₃ içermeyen AS-30 reçetesinin segerine 0.05 oranında Al₂O₃ ilave edilerek sonuçlar incelendikten sonra, Al₂O₃ içeren AS-31 reçetesinin segerine artan oranlarda ilave yapılarak sonuçlar araştırılmıştır.

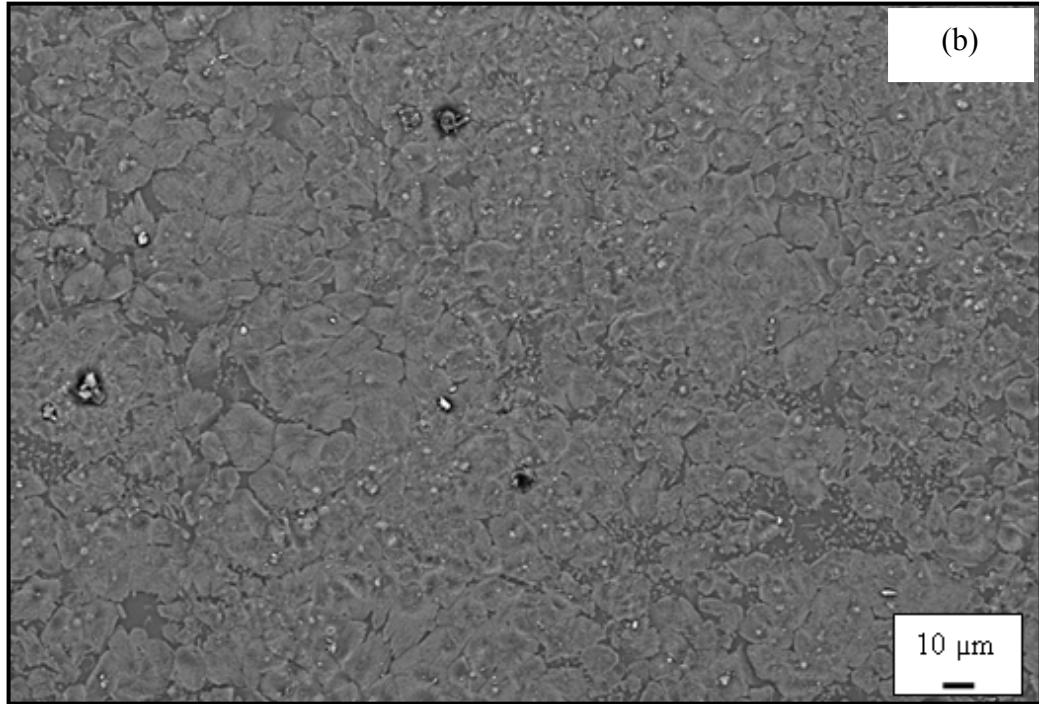
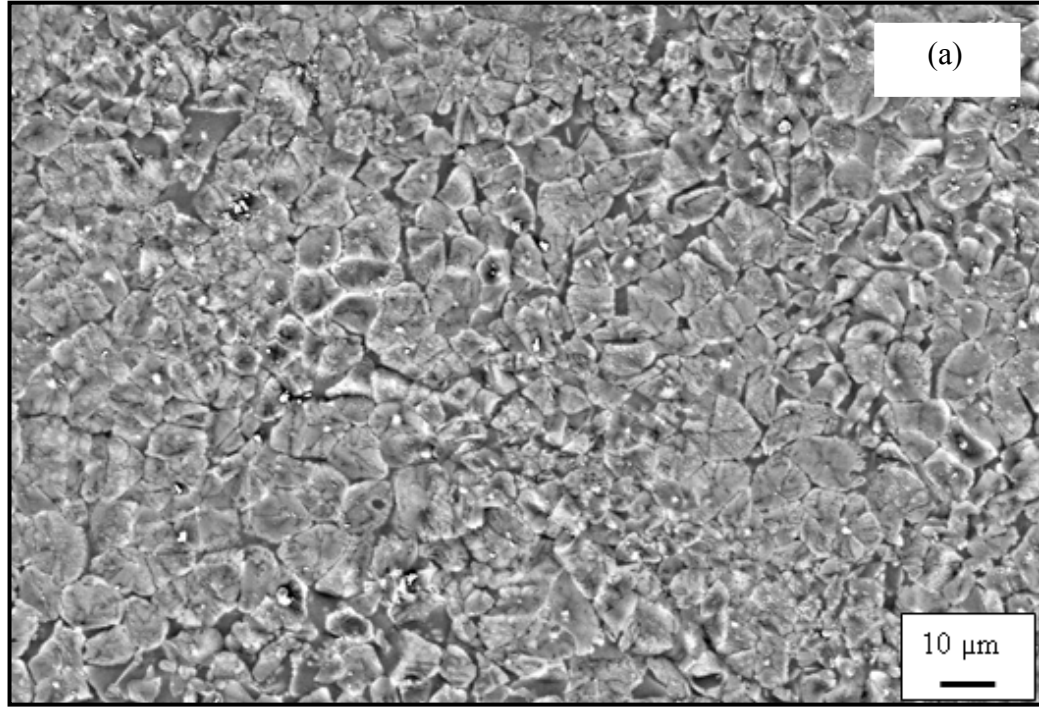
Çizelge 6.35’te verilen seger değerleri ile Şekil 6.103’te görülen XRD sonuçları karşılaştırıldığında Al_2O_3 artışı ile AS-31’deki diopsit pik şiddetlerinin düştüğü görülmektedir. Al_2O_3 daha da arttırıldığında (AS-58) yapıda amorf fazın arttığı dikkat çekmektedir. Şekil 6.104’te AS-31 ve AS-58 yarı mamullerinin yüzeyden çekilen görüntüleri karşılaştırıldığında da AS-31’in yüzeyinde yoğun şekilde dağılmış kristaller mevcutken AS-58’de kristaller arasında amorf fazın daha fazla olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.35. AS-31 reçetesi ve yapılan Al_2O_3 değişiklikleri

	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	ZnO	Al_2O_3	SiO_2	B_2O_3	ZrO_2
AS-31	n	p	k	m	c	a	s	b	-
AS-57	n	p	k	m	c	a+0.035	s	b	-
AS-58	n	p	k	m	c	a+0.075	s	b	-

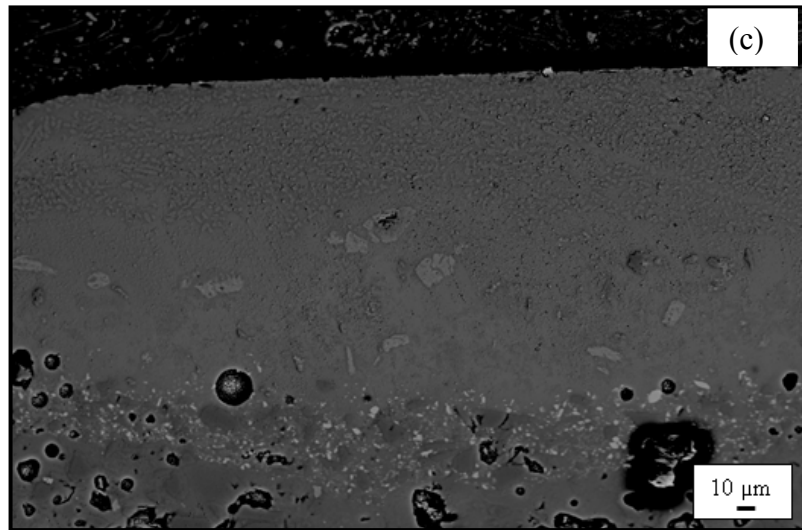
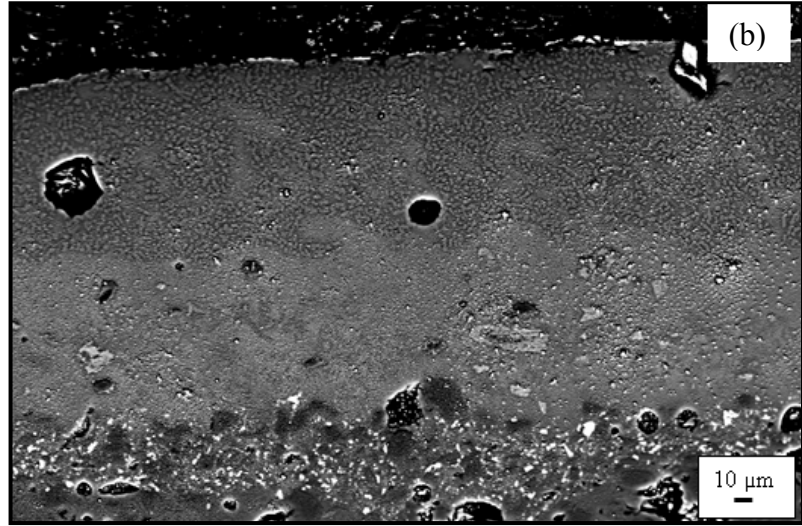
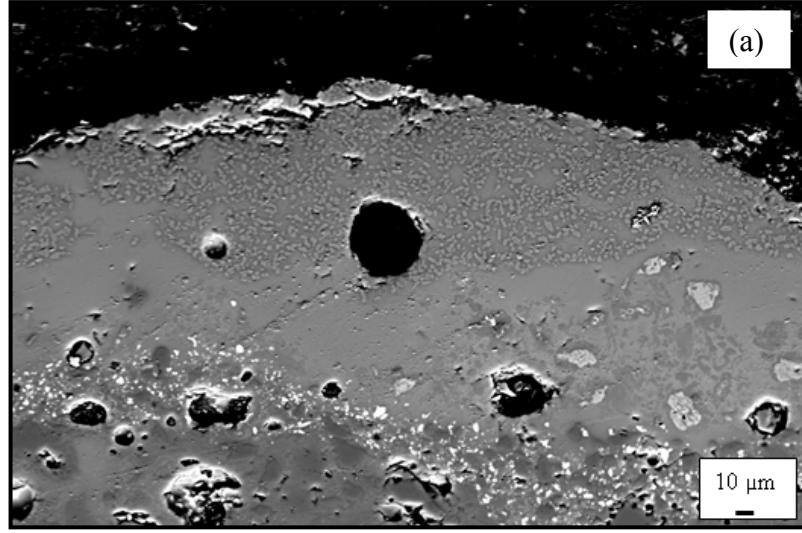


Şekil 6.103. Çizelge 6.35’te belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri



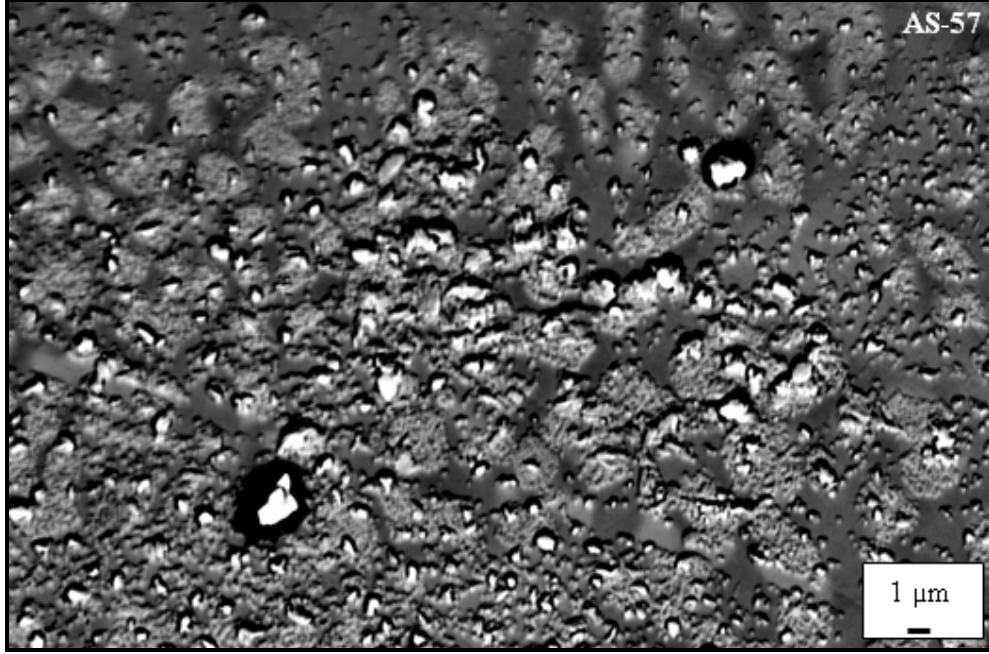
Şekil 6.104. (a) AS-31 ve (b) AS-58 fritlerinin yüzeyinden çekilen SEM görüntüleri

Şekil 6.105'te AS-31, AS-57 ve AS-58'in kesit görüntüleri karşılaştırıldığında içlere doğru kristal oluşumunun azaldığı görülmektedir. AS-57 ve AS-58'de çekirdek şeklinde küçük oluşumlar dikkat çekmektedir.

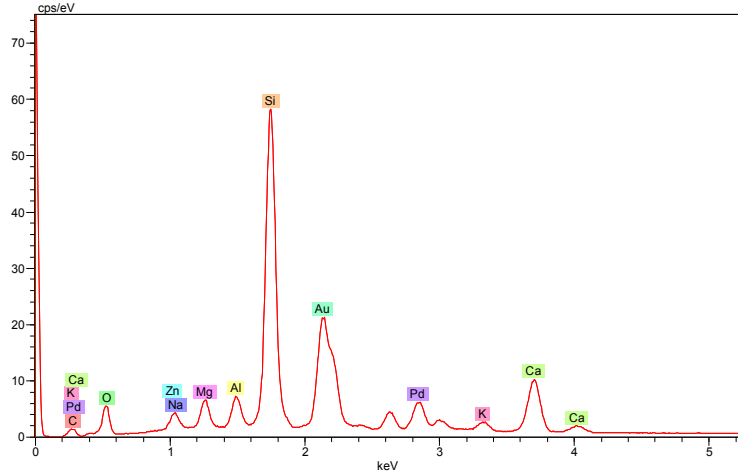


Şekil 6.105. (a) AS-31, (b) AS-57 ve (c) AS-58 fritlerinin kesitten çekilen SEM görüntüleri

AS-57'nin daha büyük büyütmelelerdeki görüntüsü incelendiğinde (Şekil 6.106) çok yoğun faz ayrışımı olduğu fakat bunların büyümediği görülmüştür. Küçük kristal çekirdekleri halinde görülen beyaz kürelere yapılan EDX analiz sonucu ve kimyasal kompozisyonları Şekil 6.107'de verilmiştir.



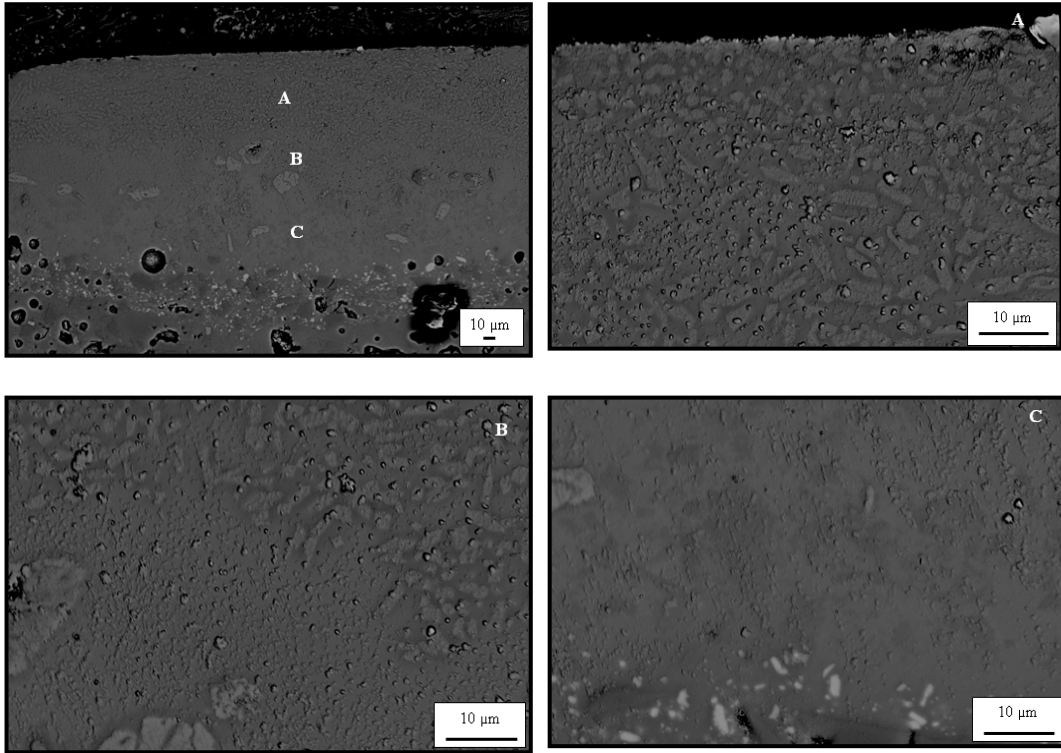
Şekil 6.106. AS-57 fritinin kesitten çekilen SEM görüntüsü



	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	ZnO
Küçük küresel çekirdekler	2.12	5.29	4.60	65.92	1.68	14.61	5.77

Şekil 6.107. Şekil 6.106'da görülen beyaz küresel şekilli kristallere ait EDX spektrumu ve kantitatif analiz sonucu

AS-58 yarı mamulünün kesit görüntüsü (A, B ve C) ayrıntılı olarak incelendiğinde (Şekil 6.108) kristal boyutlarının içlere doğru azaldığı, yüzeyde belirgin diopsit kristalleri ve çekirdeklerin bulunduğu, orta bölgelerde sadece çekirdek denebilecek kristallerin daha içlerde ise sadece faz ayrışımalarının olduğu görülmektedir. Çekirdeklere yapılan EDX sonucu AS-57’de (Şekil 6.107) elde edilen sonuçla aynı çıkmıştır. Çekirdekler kalsiyum silikat yapısındadır. Daha önce incelenen reçetelerde olduğu gibi diopsit kristal oluşumuna öncü olarak davrandıkları düşünülmektedir.



Şekil 6.108. AS-58 fritinin kesitinden çekilen SEM görüntüleri

Diopsit kristalizasyonu gerçekleştiren porselen karo yarı mamullerinde Al_2O_3 ilavesi faz ayrışımını artırmakta ancak faz ayrışımı ile oluşan çekirdeklerin büyüyerek diopsit kristallerini oluşturmasını engellemektedir. Khater (2001)’in belirttiği gibi yarı mamulün segerinde RO/SiO_2 oranı yüksek olduğundan artan oranlarda Al_2O_3 ilavesi ile, Al^{3+} iyonunun dörtlü koordinasyon yaparak $(\text{AlO}_4)^{5-}$ tetrahedralarını oluşturduğu ve ağ yapı içinde yer alarak güçlü alüminyum-silisyum-oksijen kafeslerini oluşturduğu sanılmaktadır. Bu güçlü kafes yapılar sistemin viskozitesini arttırarak faz ayrışımını artırmış fakat devitrifikasyonu azaltmıştır.

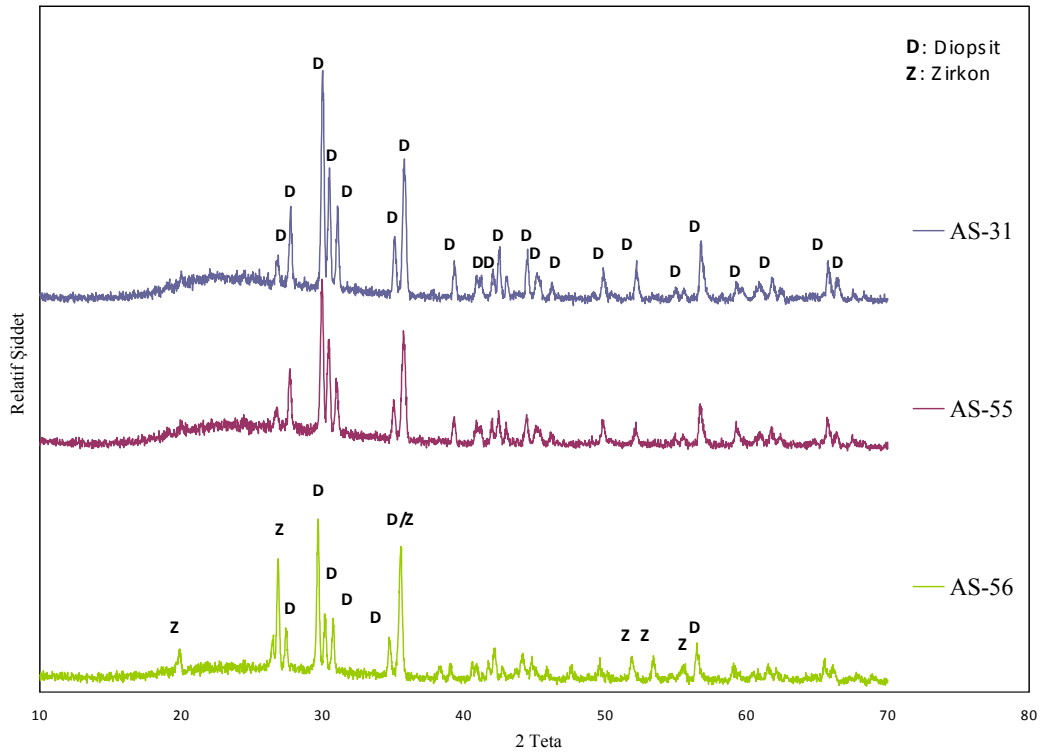
Zirkon ilavesi ile değiştirilen ZrO_2 miktarının etkisi

Zirkon kristallerinin kırınım indisi (2.01), diopsit kristallerinin kırınım indisi ise 1.67'dir (Sorli ve ark. 2004). Zirkonun kırınım indisinin daha yüksek olmasından dolayı kristal şekli ve büyüklüğü gibi diğer parametrelerin aynı olması durumunda frite sağladığı opaklık diopsit kristallerinin sağladığından daha yüksek olur. Bu nedenle opaklığı artırmak için diopsit oluşumu gözlenen fritlere zirkon ilavesine karar verilmiştir. Segerde SiO_2 oranları değiştirilmeden sadece ZrO_2 miktarı artırılacak şekilde zirkon ilaveli reçeteler hazırlanmıştır.

Çizelge 6.36, Şekil 6.109'da görülen XRD sonuçları ile birlikte yorumlandığında AS-31 fritinin segerinde ZrO_2 miktarı 0.05 artıracak şekilde ilave edilen zirkonun tamamının amorf faz içinde çözüldüğü, 0.1 artıracak şekilde ilave edildiğinde kristal oluşturduğu görülmüştür.

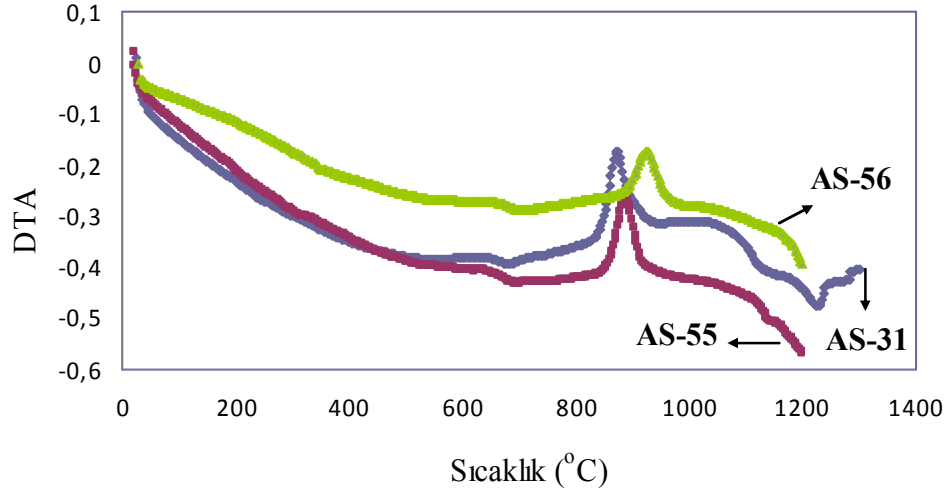
Çizelge 6.36. AS-31 reçetesi ve yapılan ZrO_2 değişiklikleri

	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	ZnO	Al_2O_3	SiO_2	B_2O_3	ZrO_2
AS-31	n	p	k	m	c	a	s	b	
AS-55	n	p	k	m	c	a	s	b	+0.05
AS-56	n	p	k	m	c	a	s	b	+0.1



Şekil 6.109. Çizelge 6.36'da belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri

Yarı mamulün segerinde ZrO_2 miktarını artıracak şekilde artan oranlarda ilave edilen zirkon Şekil 6.110’da görüldüğü gibi kristalizasyon sıcaklığını artırmıştır. AS-56’da diopside ilave olarak zirkon kristalizasyonu gerçekleşmiş olmasına rağmen sadece bir tane ekzotremik pik görülmektedir. Zirkon ve diopsitin aynı sıcaklık aralığında kristallendiği sonucuna ulaşılmıştır.

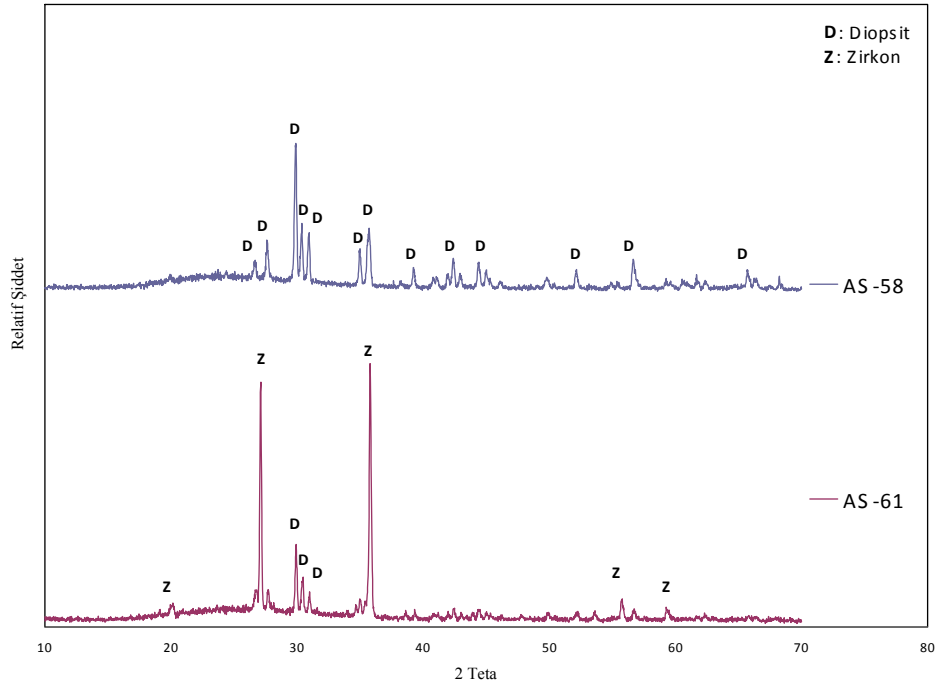


Şekil 6.110. Çizelge 6.36’da belirtilen denemelerin karşılaştırmalı DTA sonuçları

AS-31 reçetesinde sadece 0.1’lik artış diopsit oluşumunu aşırı derecede etkilemezken Çizelge 6.37’de görülen AS-58 reçetesini çok etkilemiştir. AS-61’in XRD paterninde (Şekil 6.111) zirkon pikleri çok şiddetli iken diopsit piklerinin şiddeti oldukça düşmüştür.

Çizelge 6.37. AS-58 reçetesi ve yapılan ZrO_2 değişiklikleri

	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	ZnO	Al_2O_3	SiO_2	B_2O_3	ZrO_2
AS-58	n	p	k	m	c	a+0.075	s	b	
AS-61	n	p	k	m	c	a+0.075	s	b	+0.01



Şekil 6.111. Çizelge 6.37’de belirtilen denemelerin karşılaştırmalı XRD paternleri

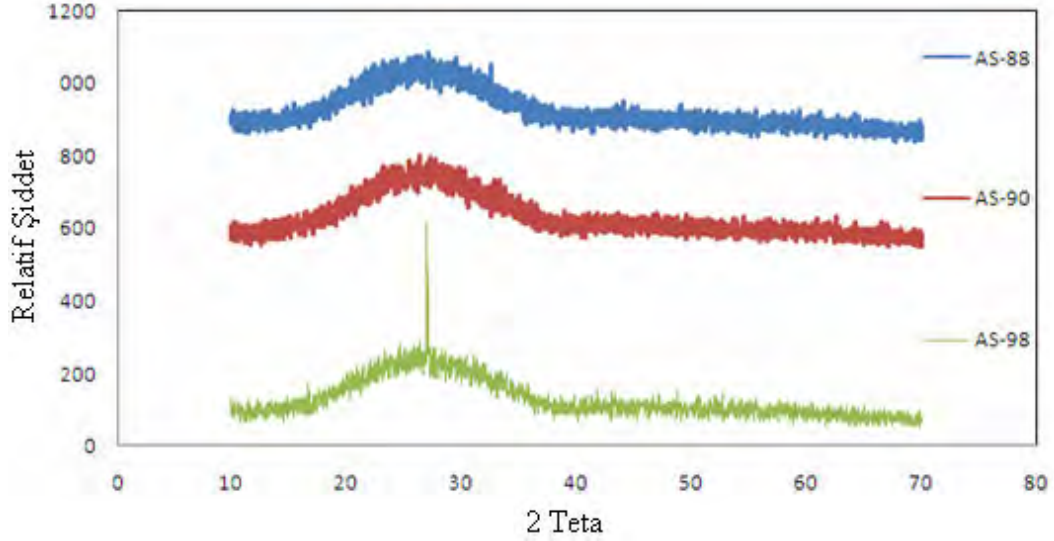
Sonuç olarak zirkonun amorf fazda kalması ya da kristal oluşturması içinde bulunduğu sisteme göre değişiklik göstermektedir, belli bir seger değeri belirtmek yanlış olur.

Bu nedenle, opaklığı ve yüzeye yayılımı oldukça iyi olan, yapısında diopsit, kristobalit ve çok az miktarda vollastonit kristallerini içeren AS-72 fritinde zirkon ilavesinin etkisinin sistemli bir biçimde incelenmesine karar verilmiştir. Çizelge 6.38’de görüldüğü gibi AS-72 reçetesinde ZrO_2 seger değeri 0.01 artırılarak yeni reçeteler oluşturulmuştur.

Çizelge 6.38. AS-72 reçetesi ve yapılan ZrO_2 değişiklikleri

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	ZrO ₂
AS-72	-	P	K	M	C	-	S	B+0.02	-
AS-86	-	P	K	M	C	-	S	B+0.02	+0.06
AS-87	-	P	K	M	C	-	S	B+0.02	+0.07
AS-88	-	P	K	M	C	-	S	B+0.02	+0.08
AS-89	-	P	K	M	C	-	S	B+0.02	+0.09
AS-90	-	P	K	M	C	-	S	B+0.02	+0.10
AS-98	-	P	K	M	C	-	S	B+0.02	+0.16
AS-99	-	P	K	M	C	-	S	B+0.02	+0.18
AS-100	-	P	K	M	C	-	S	B+0.02	+0.20
AS-101	-	P	K	M	C	-	S	B+0.02	+0.22

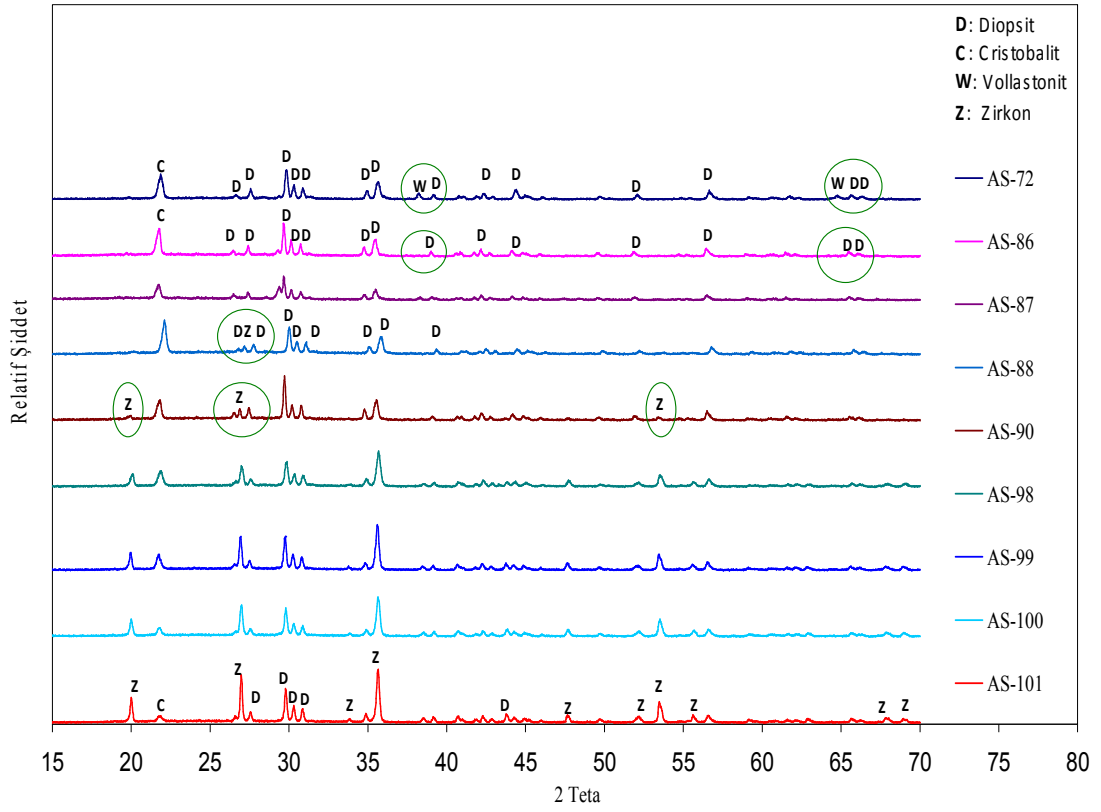
Zirkon kristallerinin fritleştirme sırasında yapıda kalıp kalmadığını belirlemek için bazı fritlerin toz haline XRD analizi uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 6.112’de görülmektedir.



Şekil 6.112. Zirkon ilave edilen fritlerin toz haline uygulanan XRD analiz sonuçları

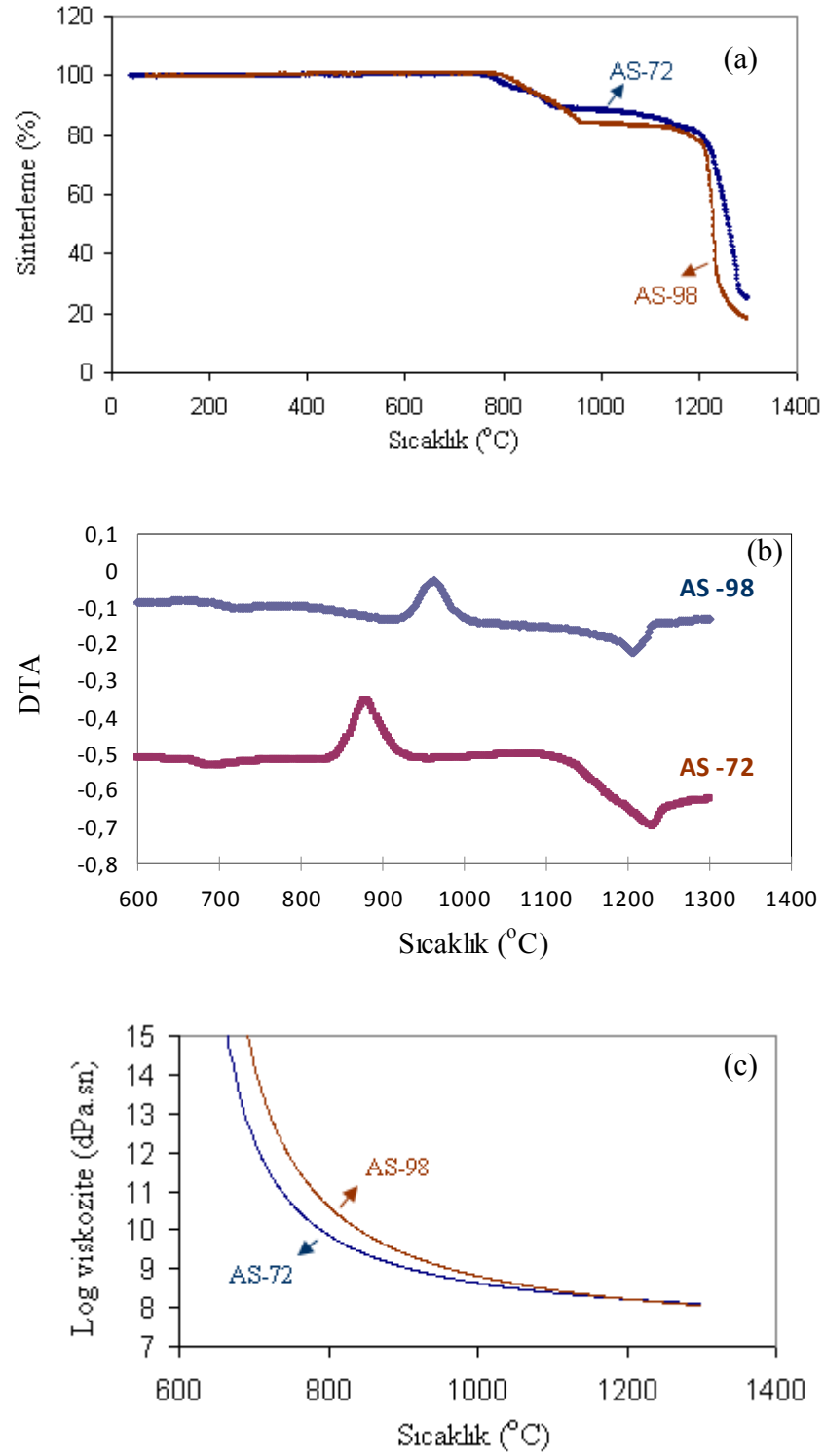
AS-88 ve AS-90’da sadece amorf faz görülürken AS-98’de amorf faz ile birlikte yapıda zirkon kristalleri görülmüştür. Sonuçta bu sistemde ZrO_2 seger değeri 0.16 olduğunda zirkonların bir kısmı cam yapıya geçmeden kristal olarak yapıda kalmaktadır.

Yarı mamuller karo yüzeyine uygulandıktan sonra pişmiş hallerine XRD analizleri uygulanarak sonuçlar Şekil 6.113’te karşılaştırılmıştır. Segerde 0.08 zirkonya değerine ulaşana kadar ilave edilen zirkonlar amorf faz içinde kalmıştır. 0.08 değerine ulaşıldığında ise çok az miktarda da olsa zirkon kristalleri oluşmaya başlamıştır. SiO_2 hem zirkon kristallerinde hem de diopsit kristallerinde yer aldığı ve toplam seger değeri değişmediği için kristobalit pik şiddetleri azalmıştır.



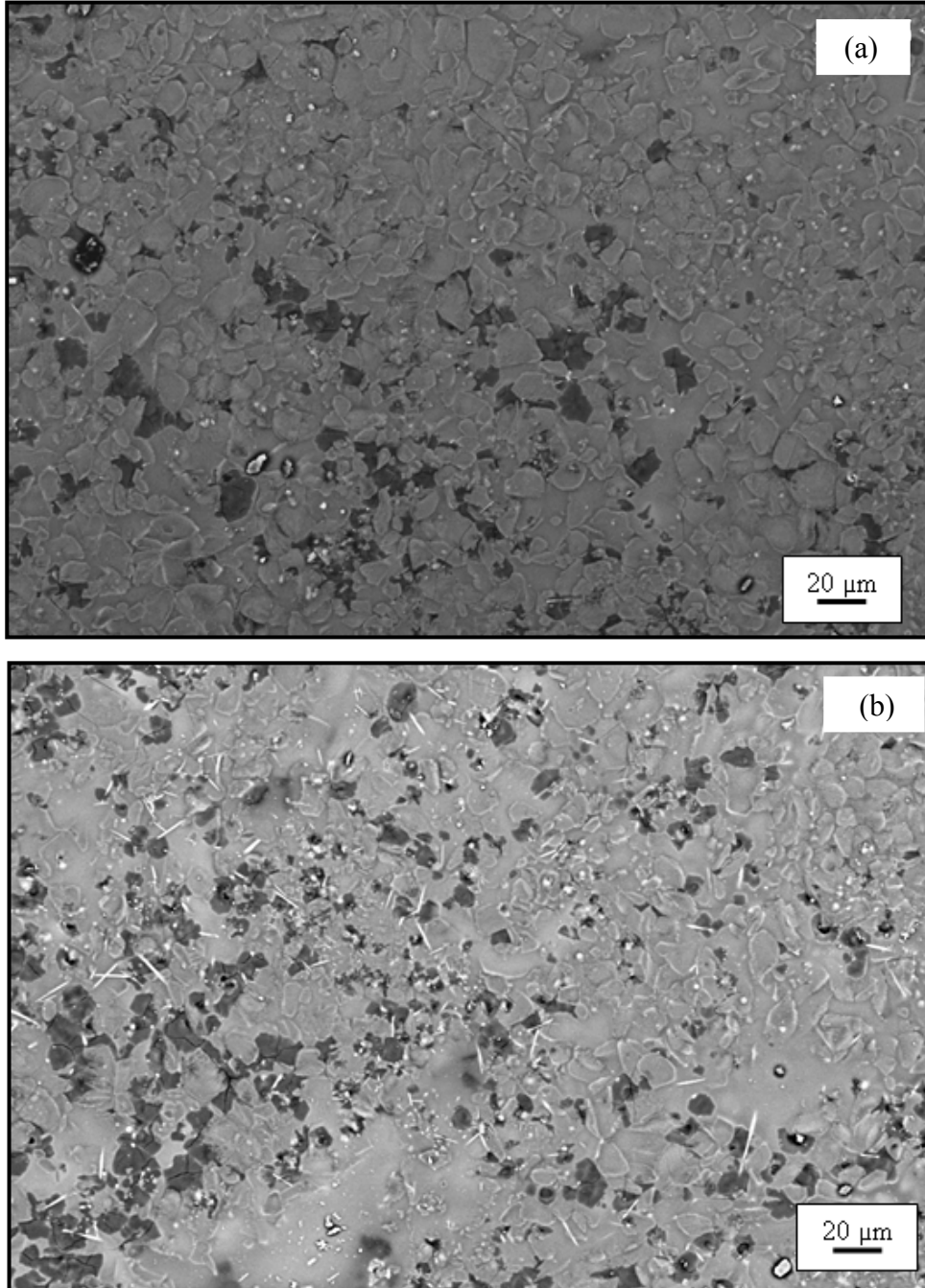
Şekil 6.113. Çizelge 6.38’de belirtilen denemelere ait XRD paternleri

Yarı mamulün seger değerinde ZrO_2 miktarını artıracak şekilde artan oranlarda ilave edilen zirkon sistemin sinterlemesini artırmıştır. Şekil 6.114a’da görüldüğü gibi AS-72 yarı mamulünün sinterlenmesi 850 °C civarına kadar devam etmiştir ancak bu noktadan sonra Şekil 6.114b’de DTA paterninden de anlaşıldığı gibi kristalizasyonun başlaması ile yavaşlamıştır. AS-98’de ise sinterleme daha yüksek sıcaklıklara kadar (~950 °C) devam etmiştir. Bunun nedeni Şekil 6.114b’de DTA paterninde görüldüğü gibi kristalizasyonun AS-72’ye göre daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesidir. Şekil 6.114c’de sıcaklık ile viskozite değişimleri incelendiğinde AS-98’in viskozitesinin AS-72’ye göre daha yüksek olduğu, bu nedenle de sistemde kristalizasyonun daha geç başladığı anlaşılmıştır.

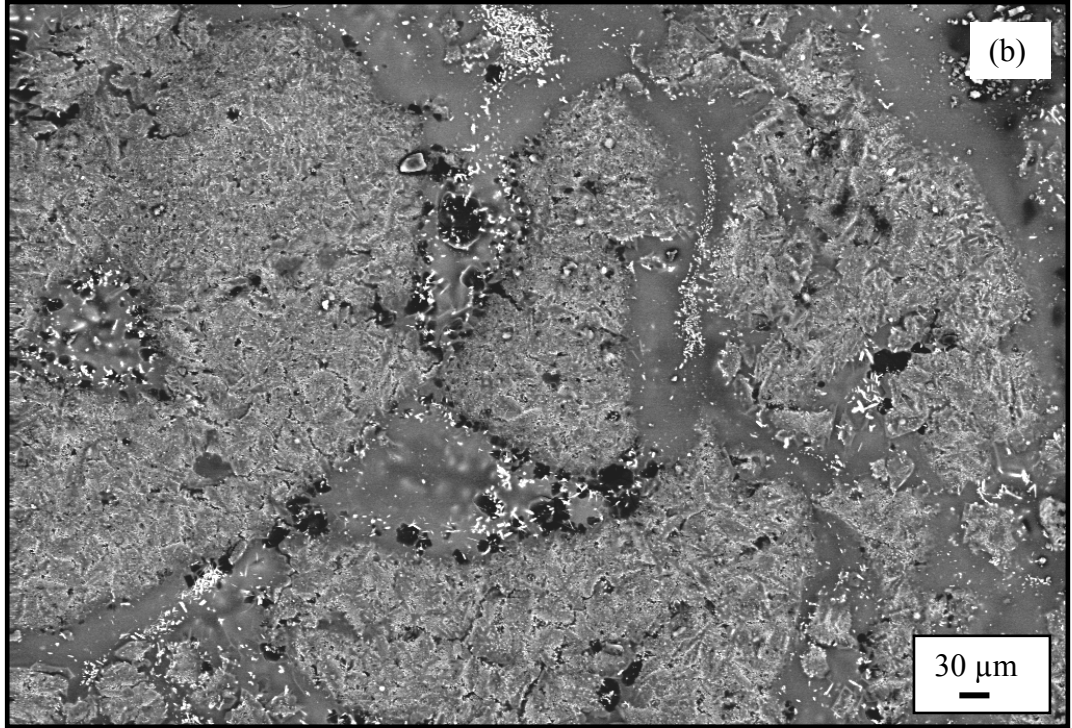
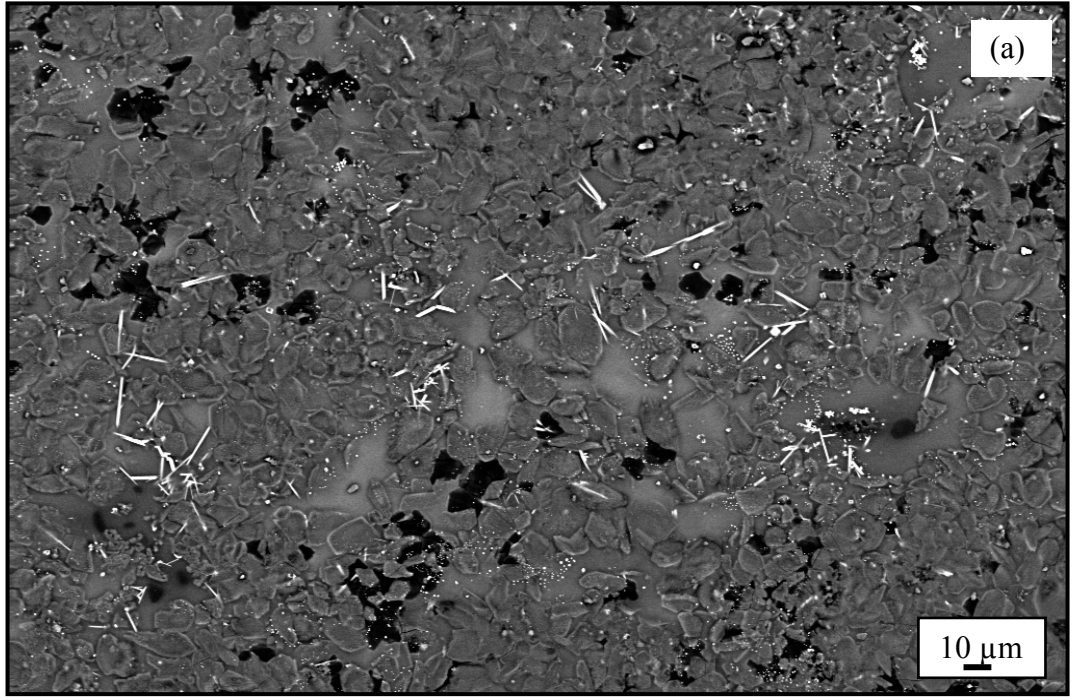


Şekil 6.114. AS-72 ve AS-98 yarı mamullerinin (a) sinterleme davranışlarının, (b) DTA sonuçlarının ve (c) sıcaklığa bağlı olarak viskozite değişimlerinin karşılaştırılması

Sonuçlar fritlerin yüzeyinden çekilen mikroyapı görüntüleri ile doğrulanmıştır. AS-86'da (Şekil 6.115(a)) beyaz renkli zirkon kristalleri yokken AS-88'de (Şekil 6.115(b)) az miktarda görülmektedir. AS-90 (Şekil 6.116(a)) ve AS-98'de (Şekil 6.116(b)) artan oranlarda yüzeye dağılmış durumdadır.



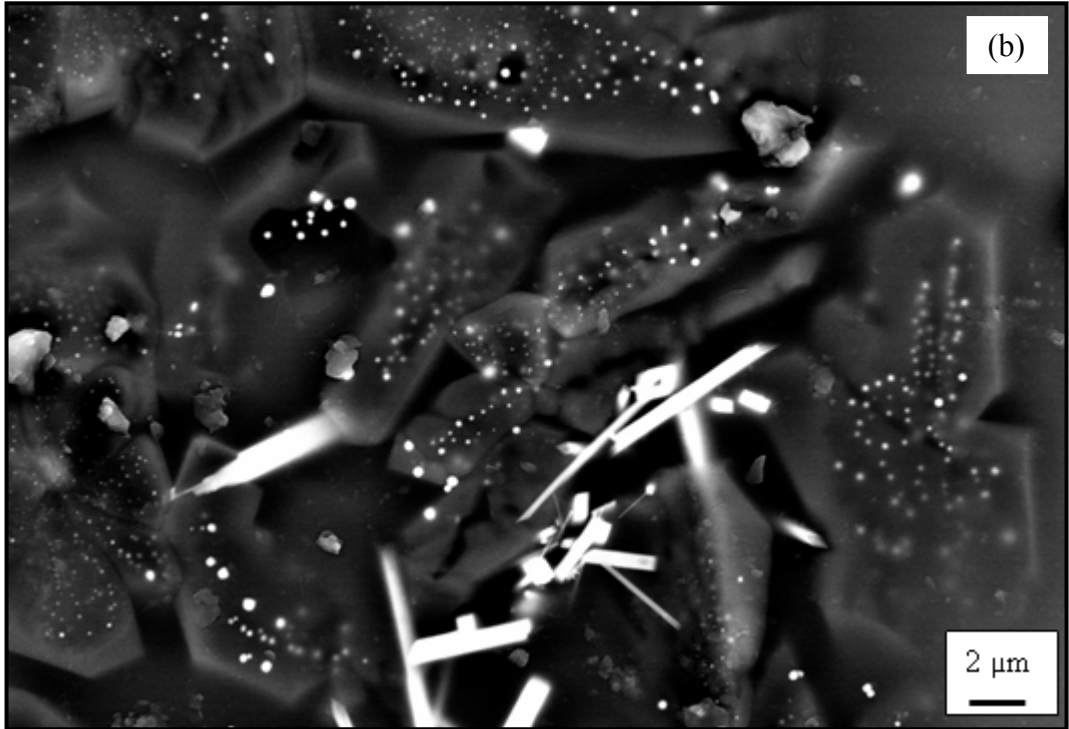
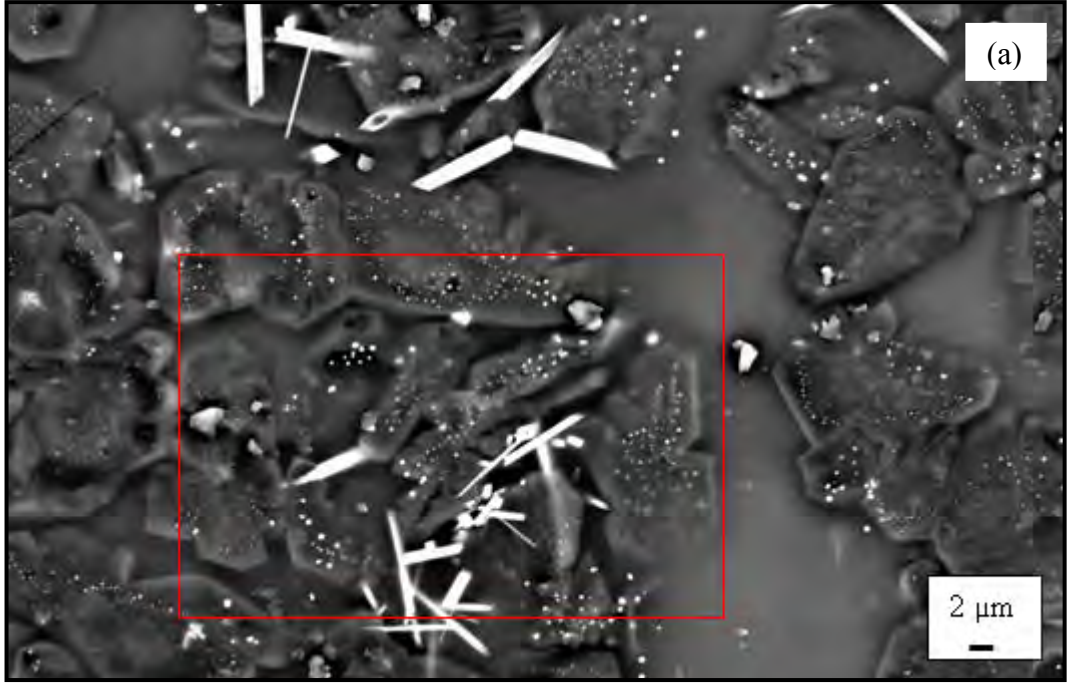
Şekil 6.115. (a) AS-86 ve (b) AS-88 fritlerinin yüzeylerinden çekilen SEM görüntüleri



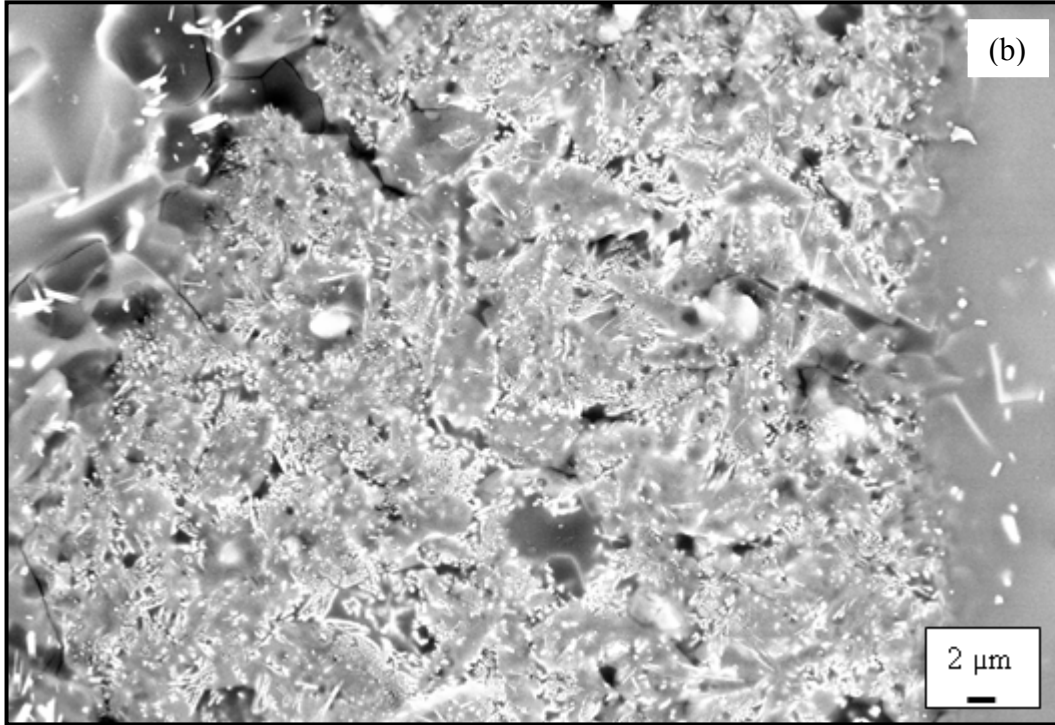
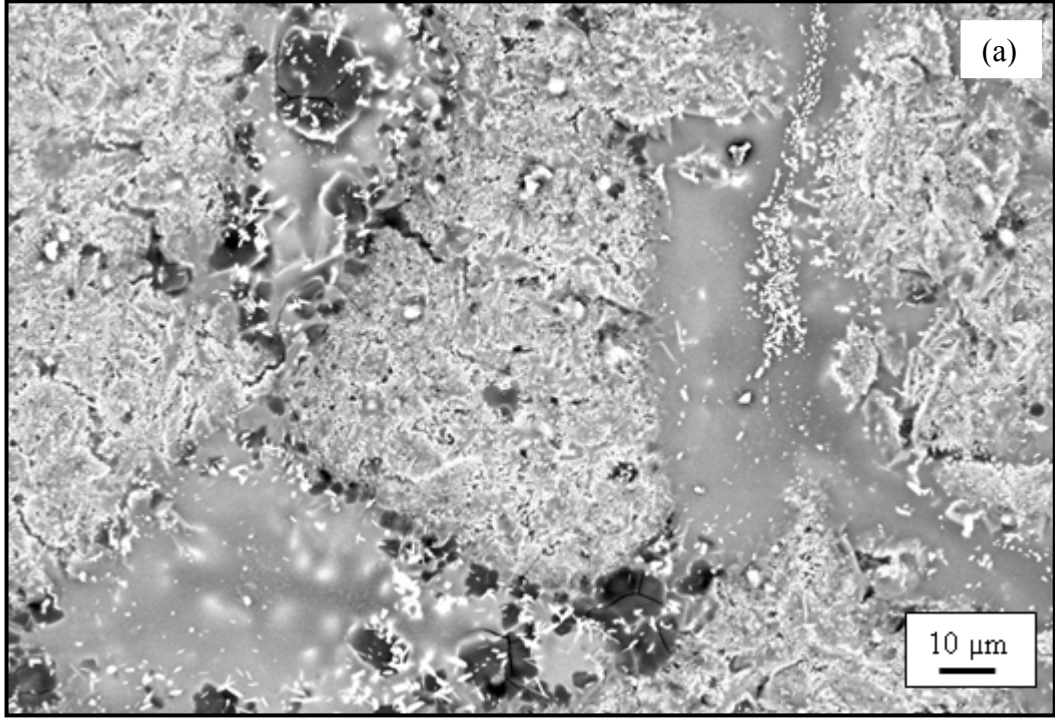
Şekil 6.116. (a) AS-90 ve (b) AS-98 fritlerinin yüzeylerinden çekilen SEM görüntüleri

AS-90 (Şekil 6.117) ve AS-98 (Şekil 6.118) fritlerinin yüzeyleri daha büyük büyütmelemlerle daha ayrıntılı incelenmiştir. Küresel ve çubuk şeklinde görülen beyaz renkli kristallere yapılan EDX analizi sonucunda her ikisinin de zirkon kristali olduğu tespit edilmiştir. Zirkon ve diopsit kristallerinin aynı bölgelerde yoğunlaştığı, küresel zirkon kristallerinin diopsit kristalleri üzerinde devitrifiye olduğu görülmektedir. Zirkon ve diopsit kristallerinin birbirlerinin kristalizasyonunu desteklediği sonucu çıkarılmaktadır.

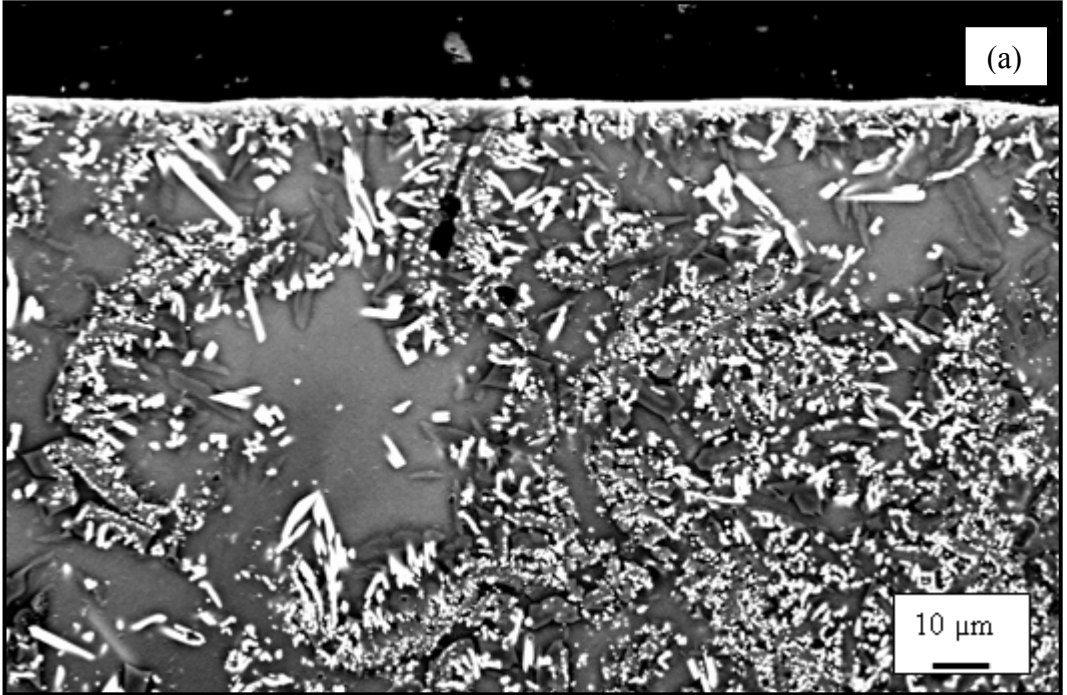
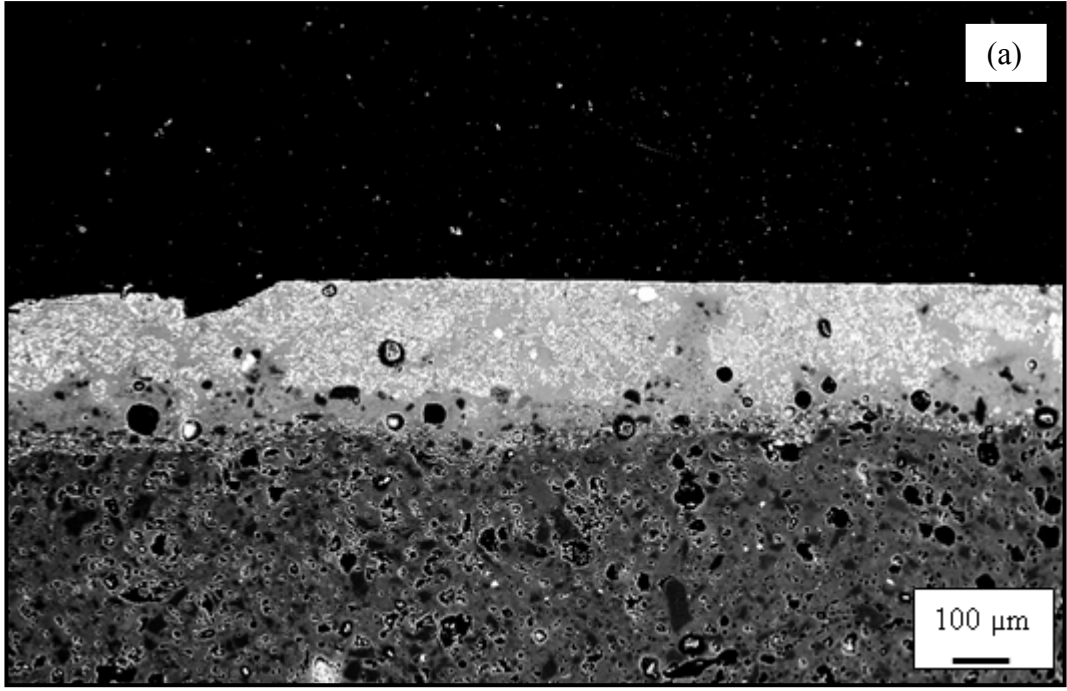
Zirkon miktarı oldukça yüksek olan AS-101 denemesinin kesit görüntüsü de (Şekil 6.119) diğer denemelerin yüzey görüntüsüne benzer sonuç vermiştir. Yoğun kristalizasyonun gerçekleştiği, diopsit ve zirkon kristallerinin aynı bölgelerde birbiri içinde kristallendikleri görülmektedir. Şekil 6.120’da daha büyük büyütmede çekilen görüntü üzerinden kristallere yapılan noktasal analiz sonuçları Şekil 6.121’de görülmektedir. Daha önceki analizlerle uyumlu olarak açık gri tonda görülen kristaller diopsit, beyazlar ise zirkondur. AS-86, AS-88, AS-90 ve AS-98 fritlerinin yüzey görüntülerinde kristobalit küresel koyu kristaller şeklinde görülmektedir. XRD sonucunda da görüldüğü gibi zirkon ilavesi ile kristobalit oluşumu azaldığından AS-101 fritinin XRD sonucunda pik şiddeti çok düşük olan kristobalit mikroyapı görüntülerinde tespit edilememiştir.



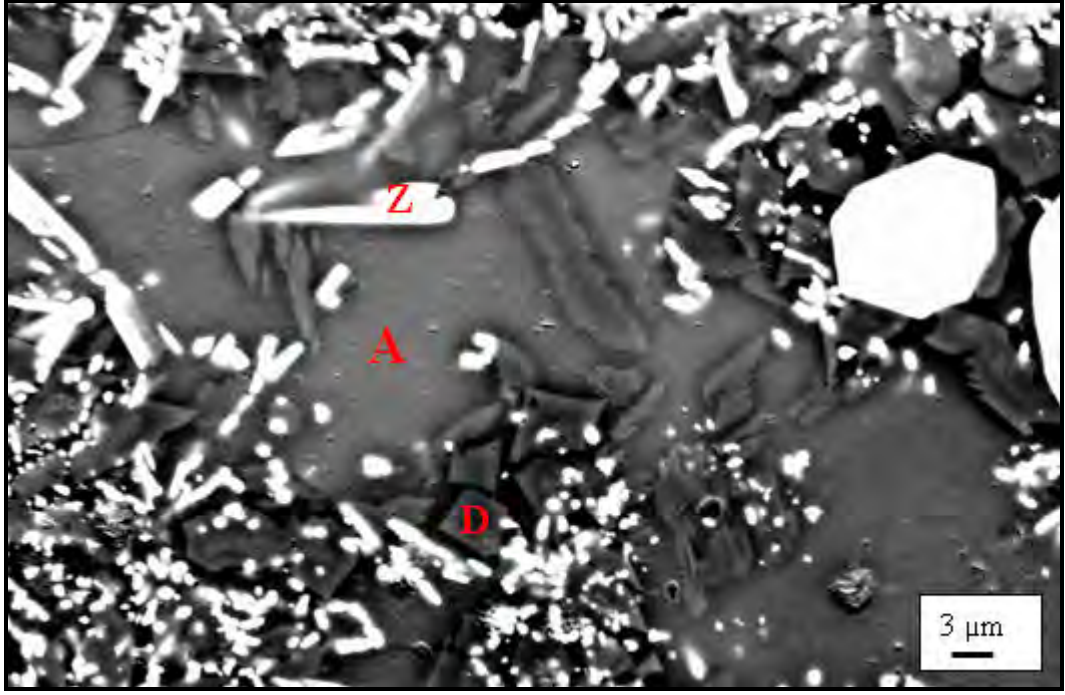
Şekil 6.117. (a) AS-90 fritinin yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü ve (b) Belirtilen bölgenin daha büyük büyütme ile çekilen görüntüsü



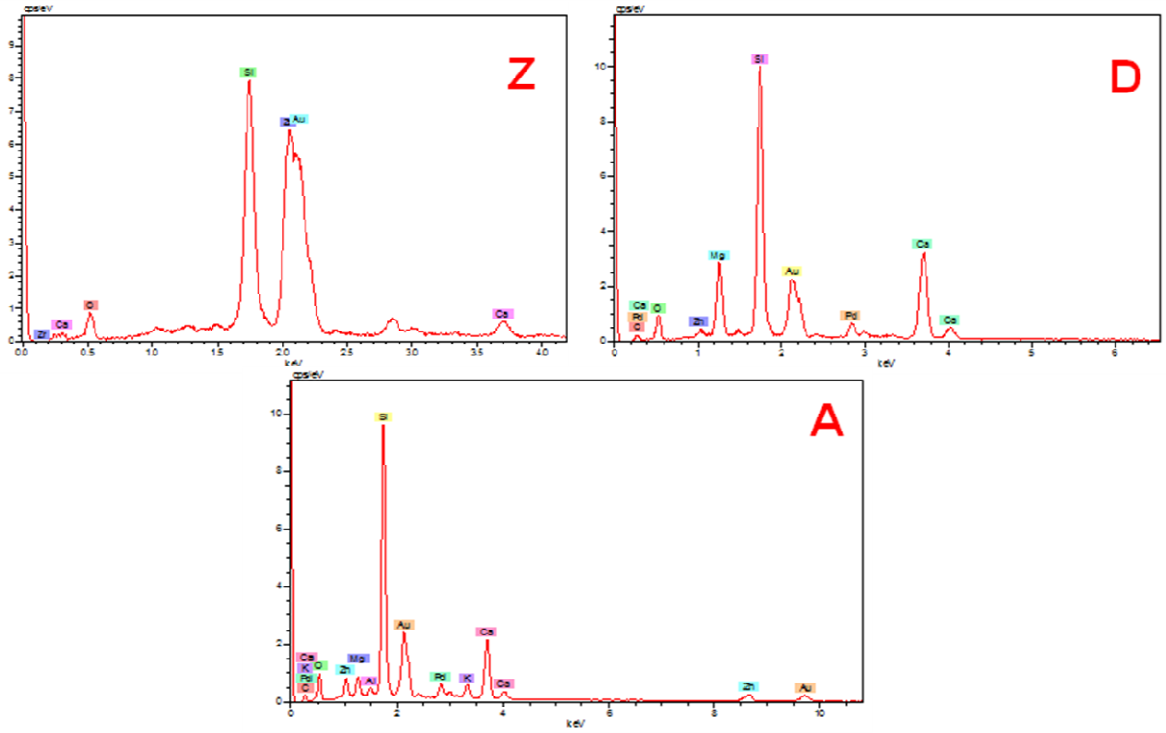
Şekil 6.118. (a) AS-98 fritinin yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü ve (b) Daha büyük büyütme ile çekilen görüntüsü



Şekil 6.119. (a) AS-101 fritinin kesitinden çekilen SEM görüntüsü ve (b) AS-101 fritinin yüzeyinden daha büyük büyütme ile çekilen SEM görüntüsü



Şekil 6 .120. AS-101 fritinin kesitinden çekilen SEM görüntüsü



Şekil 6.121. Şekil 6.120’de belirtilen noktalara ait EDX spektrumları

AS-72'nin molce seger değerine 0,16 ZrO₂ ilave edilen kompozisyonda (AS-98) ve bu değerden daha yüksek ilaveler yapıldığında (AS-99, AS-100, AS-101) oldukęa iyi mat-opak yüzey elde edilmiştir. En düşük zirkon iğeriğine sahip ve iyi yüzey oluşturan AS-98'in dilatometre analizi sonucu, zirkon içermeyen ve iyi yüzey oluşturan AS-72'den daha yüksek çıkmıştır. 400°C'de AS-72 ve AS-98'in termal genleşme katsayıları sırası ile $80,23 \times 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ ve $74,24 \times 10^{-7} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. AS-72 sırnın α değerinin yüksek çıkmamasının nedeni pişirim sonucunda oluşan kristobalit kristalleridir. AS-98'de zirkon kristalleri oluşmuş ve kristobalit oluşumu azalmıştır, buna bağlı olarakta α değeride dşmiştir.

7. GENEL SONUÇLAR

- Kuvvetli asitler kullanılmasına rağmen çözdürülemeyen yarı mamuller olmakta ICP-OES ve AAS analizi için homojen numune hazırlamakta zorluklar yaşanmakta ve sonucun doğruluğunu etkilemektedir. Analizler ICP-OES ve AAS ile yapılırken yarı mamullerin kompozisyonu hakkında hiçbir bilgimiz olmadığından tüm elementlerin kalibrasyon eğrilerini çizmemiz gerekeceğinden ancak diğer kimyasal analiz teknikleri ile kompozisyon hakkında genel bilgi sahibi olduktan sonra doğrulayıcı olarak kullanılabileceğine karar verilmiştir.
- Yarı mamullerin bir kısmı amorf faz içinde dağılmış yoğun kristal faz içeriğine sahip olduğundan EDX analizi için seçilen bölge örneğin tamamını temsil edememekte ve genel kimyasal analiz için yanıltıcı olabilmektedir. Ancak bulk numune içerisinde bir noktanın, kristalin ya da bir bölgenin analizi diğer analiz tekniklerinde yapılamadığı halde EDX analizi ile görerek yapılabilmektedir.
- ICP-OES, AAS, XRF ve SEM'e bağlı olarak yapılan EDX kimyasal analizleri içerisinde yarı mamuller için en uygun tekniğin kolay ve kısa sürede yapılabilir olmamasından dolayı XRF olduğuna, mikroyapı içerisindeki fazların kimyasal kompozisyonunun ise EDX ile belirlenmesine karar verilmiştir.
- İncelenen ticari yarı mamullerden A ve D kodlu yarı mamuller mat-transparan, B ve E kodlu yarı mamuller mat-opak görünüm sergilemiştir.
- A kodlu yarı mamul yapısında sadece kırınım indisi camın kırınım indisine çok yakın olan anortit kristallerini içermektedir. Çubuk şeklindeki anortit kristalleri amorf faz içerisinde homojen bir şekilde dağılmıştır, sinterleme ve devitrifikasyon davranışı çok iyidir ve bu nedenle gözeneksiz bir yapı sergilemiştir.
- D kodlu yarı mamul ise düzensiz şekilli anortit ve vollastonit kristallerini içermektedir. Sinterlemenin büyük kısmı kristalizasyondan önce gerçekleştiğinden gözeneksiz yapı sergilemiştir.
- A kodlu yarı mamul yapısında sadece cama çok yakın değerde anortit kristalleri içermesinden ve çubuk şeklindeki kristallerin ışığın kırınımını

azaltmasından dolayı daha transparan görünüm sergilemiştir bu nedenle A kodlu yarı mamulün mat-transparan yarı mamul üretimi için temel alınmasına karar verilmiştir.

- Mat-transparan özellikteki A yarı mamulünü üretebilmek için XRF, EDX ve ICP analizlerinden elde edilen kimyasal analiz sonuçları ile reçeteler tasarlanmıştır. Bu çalışmaların ve daha sonra yapılan iyileştirme çalışmalarının tamamı benzer sonuçlar göstermiştir. Tasarlanan yarı mamullerin DTA'da belirlenen kristalizasyon sıcaklıkları standarttan daha yüksek çıkmıştır. Viskozite eğrilerine bakıldığında da 800 °C civarına kadar viskozite standarttan daha düşük iken bu sıcaklıktan sonra standarttan daha yüksek kalmaktadır. Yüksek viskozite iyonların hareketini engelleyerek kristalizasyonu geciktirmektedir.
- Mikroyapı sonuçlarına bakıldığında çalışılan yarı mamullerde yüksek miktarda faz ayrışımının olduğu ve kristallerin standartta görülen kristallerden daha küçük boyutta olduğu belirlenmiştir. Çalışılan sistemlerde başlangıçta viskozite daha düşük olduğu için cam geçiş sıcaklığına daha erken ulaşmakta ve faz ayrışımı ile yüksek miktarda anortit çekirdekleri oluşmaktadır, ancak oluşan bu çekirdek büyüklüğündeki kristaller sistemin viskozitesini artırdığı için iyonlar hareket edememekte ve kristalizasyon daha geç başlamaktadır. Bu nedenle kristalizasyonun daha erken başladığı standart yarı mamullerde kristaller büyümek için zaman bulabilirken çalışılan sistemlerde kristaller daha küçük kalmaktadır.
- Yüksek transparanlık için sistemdeki kristaller ışığın dalga boyundan daha küçük olmalı ya da bu mümkün değilse geniş, düz şekilde ve büyük boyutlu kristaller homojen bir biçimde sistemde dağıtılmalıdır. Işığın dalga boyundan daha büyük olan fakat standarttaki kadar büyüyemeyen küçük kristaller bu nedenle transparan görünümü bozmuşlar bir miktar opak görünüm sağlamışlardır.
- Bu sorun sisteme belli oranda B₂O₃ ilavesi ile çözülmüştür. B₂O₃ düzensiz faz ayrışımalarını bastırmış ve 800 °C'den sonra viskozitenin azalma hızının düşmesine engel olmuştur. X-47 yarı mamulünün mikroyapısı

standart ile karşılaştırıldığında kristal şekil, boyut ve dağılımlarının tamamen benzer olduğu görülmüştür.

- X-47 yarı mamulünün termal, mineralojik ve mikroyapı analiz sonuçları standart ile uyumlu olduğundan ticari olarak kullanılan A yarı mamulü yerine kullanılabileceğine karar verilmiştir.
- Mat opak fritler ise toz hallerinde amorf faza ilave olarak çok yüksek miktarda kristal faz içerdiklerinden pişirim sırasında kristallerin bir kısmı amorf fazda erimekte ve viskozitenin sıcaklıkla azalma hızını yavaşlatmaktadır.
- Yarı mamullerin viskozite grafikleri değerlendirildiğinde tam olarak viskoz sıvı gibi davranmadıkları sonuç olarak mikroyapı görüntülerinde görüldüğü gibi yüksek miktarda gözenek içerdikleri belirlenmiştir. Ayrıca olumsuz bu özelliklere ilave olarak mat-opak görünüm için ilave edilen fakat maliyetleri artıran zirkon miktarı kimyasal analiz sonucunda çok yüksek değerdedir.
- Bu nedenlerden dolayı sistem oksitleri daha ucuz olan CMAS sisteminde, nihai ürüne sertlik, çizilme dayanımı gibi çok iyi teknik özellikler kazandıracak diopsit devitrifikasyonu ile mat-opak yarı mamul üretimine karar verilmiştir.
- İlk çalışmalarda diopsit kristalizasyonu gerçekleştiren CMS ve CMAS sistemlerinde yüzey gerilimi değerinden kaynaklanan sorunlar yaşanmıştır. Diopsit oluşumu için yüksek miktarda kullanılan MgO ve CaO yüzey gerilim değerini artırmaktadır. Yüzey gerilimi sistem içinde katsayısı yüksek olan Al_2O_3 , ZnO azaltılarak ve yüzey gerilim katsayısı düşük olan K_2O , B_2O_3 artırılarak azaltılmıştır. Böylece yüzey geriliminin yüksek olmasından kaynaklanan toplanma sorunu çözülmüştür.
- Çalışılan sistemlerde yüzey gerilim değeri azaltılarak nihai yapısında diopsit ve kristobalit kristalleri içeren AS-30 ve sadece diopsit içeren AS-31 yarı mamulleri üretilmiştir ve iyi opaklık sergilemişlerdir. Bu sistemlerin segerinde yapılan değişimler ve sonuçları termal, mineralojik ve mikroyapı analizleri ile incelenerek çalışılan sistemde en iyi mat-opak görünüme ulaşılmaya çalışılmıştır.

- AS-30 sistemine (CMS) ilave edilen Na_2O diopsit kristalizasyonunu çok etkilemezken kristobalit oluşumunu azaltmıştır.
- ZnO yarı mamul kompozisyonlarına opaklığı desteklemesi için ilave edilmektedir, ancak yüksek miktarda ilave edilen ZnO 'in diopsit kristallerinin çözünmesine neden olduğu görülmüştür.
- Sistemde SiO_2 artırıldığında XRD'de kristal pik şiddetleri düşmüştür. DTA analizinde de kristalizasyon sıcaklığını artırdığı görülmüştür. Cam yapıcı SiO_2 sistemin viskozitesini artırarak kristalizasyon sıcaklığını artırmakta ve oluşan kristal miktarını azaltmaktadır. Ayrıca sistemde SiO_2 'in artırılması sonucu XRD'de tespit edilen ve mikroyapı görüntülerinde küçük küreler halinde görülen CaSiO_3 (Vollastonit) kristalleri oluşmuştur. CaSiO_3 , diopsit oluşumu için öncü çekirdekler gibi davranmıştır.
- SiO_2 azaltıldığında ise beklenildiği gibi kristobalit oluşumu azalmıştır. XRD sonucunda kristobalit pik şiddetleri azalırken diopsit pik şiddetleri artmıştır ve mikroyapı görüntülerinde yapıda yüksek miktarda diopsit oluştuğunu göstermiştir. SiO_2 azaltıldığında viskozite düşerek diopsit kristalizasyonunu desteklemiştir. SiO_2 miktarının çok fazla azaltıldığı çalışmalarda ise mikroyapı görüntülerinde faz ayrışmaları ve daha küçük boyutta büyümeden kalmış kristaller belirlenmiştir. SiO_2 'nin çok fazla azaltılması sistemdeki diğer oksitlerin konsantrasyonunun artmasına neden olmuştur. Sistemde faz ayrışmasını sağlayan CaO ve MgO konsantrasyonunun artması faz ayrışmasını artırmıştır.
- B_2O_3 ilavesi DTA eğrilerinde cam geçiş sıcaklığını ve kristalizasyon sıcaklığını düşürmüştür. Diopsit devitrifikasyonunun gerçekleştiği sistemde B_2O_3 artışı viskoziteyi azaltarak diopsit kristalizasyonunu desteklemiştir. Ancak sistemde bulunan oksit oranlarına bağlı olarak belli bir değerden sonra viskozitenin çok fazla azalmasına ve oluşan kristallerin çözünmesine neden olmaktadır.
- B_2O_3 ilavesi bazı reçetelerde (AS-72 ve AS-92) kristobalit oluşumunu azaltırken bazı reçetelerde (AS-81) artırmıştır. Etkisinin yapıdaki diğer oksit oranlarına bağlı olduğu düşünülmektedir.

- Al_2O_3 ilavesi faz ayrışımını artırmakta ancak faz ayrışımı ile oluşan çekirdeklerin büyüyerek diopsit kristallerini oluşturmalarını engellemektedir. Khater (2001)'in belirttiği gibi yarı mamulün seğesinde RO/SiO_2 oranı yüksek olduğundan artan oranlarda Al_2O_3 ilavesi ile, Al^{3+} iyonunun dörtlü koordinasyon yaparak $(\text{AlO}_4)^{5-}$ tetrahedralarını oluşturduğu ve ağ yapı içinde yer alarak güçlü alüminyum-silisyum-oksijen kafeslerini oluşturduğu bilinmektedir. Bu güçlü kafes yapılar sistemin viskozitesini arttırarak faz ayrışımını arttırmış fakat devitrifikasyonu azaltmıştır.
- Çalışılan reçeteler arasında AS-72 opaklık ve yüzeye yayılım açısından oldukça iyi sonuç vermiştir. Ancak endüstriyel fırın rejimleri sürekli sabit kalmadığı için çalışma aralığı geniş olan zirkonun diopsit sistemine ilave edilmesine karar verilmiştir. Zirkon artan oranlarda sisteme ilave edildiğinde kristalizasyon sıcaklığını arttırmıştır ve diğer oksitlerin konsantrasyonunu azalttığı için kristobalit ve diopsit oluşumunu azaltmıştır.
- Zirkon ilave edilmiş tüm reçetelerin mikroyapı görüntülerinde zirkon ve diopsit kristallerinin aynı bölgelerde kristallendikleri görülmektedir. Birbirlerinin kristalizasyonuna öncülük etmektedirler.
- Ticari olarak kullanılan, nihai yapısında anortit ve zirkon kristallerini içeren B ve E yarı mamulleri, nihai yapısında zirkon ve diopsit kristalleri içerecek şekilde geliştirilen (AS-90.....AS-101) reçeteler ile karşılaştırıldıklarında, geliştirilen reçetelerin standart B ve E'den daha üstün özelliklere sahip oldukları görülmüştür. Diopsitin kırınım indisi anortitin kırınım indisinden çok daha yüksektir. Bu nedenle diopsit ve zirkon içeren bir sistem, anortit ve zirkon içeren bir sistemden daha opak olacaktır. Mikroyapılar karşılaştırıldığında da geliştirilen reçetelerde görülen zirkon kristalleri B ve E yarı mamullerinde oluşarlardan daha küçüktür. Sonuç olarak ticari yarı mamullerden daha opak görünümde ürünler geliştirilmiştir. Ayrıca B ve E yarı mamullerinde yüksek oranda gözenek mevcutken geliştirilen ürünlerin mikroyapısı gözenekten arınmış durumdadır.

- Geliştirilen yarı mamuller maliyetler açısından karşılaştırıldığında da ticari olarak kullanılanlardan daha düşük maliyetle üretilebilmektedir. A ticari yarı mamulünün üretim maliyetine nakliye, gümrük vergisi gibi ücretler eklendiğinde ülkemizde bulunan seramik fabrikalarına geliş ücreti 3250 euro/ton'dur. A yarı mamulü ile aynı özelliklere sahip X-47 kodu ile üretilen yarı mamulün hammadde, fritleştirme, kurutma, öğütme, tane boyut sınıflandırması gibi tüm maliyetleri toplanarak belirlenen fiyatı ise 670 euro/ton'dur.
- B mat-opak yarı mamulünün maliyeti 6350 euro/ton iken yüksek opasiteye sahip AS-98 yarı mamulü ise 825 Euro/ton maliyet ile üretilmektedir.

8. ÖNERİLER

Kuru dekorasyon için kullanılan fakat ülkemizde üretilmediği için ithal edilen granül şeklinde frit yarı mamullerinin karakterizasyonları yapılarak mat-transparan ve mat-opak yarı mamuller üretilmiştir.

Bu çalışma temel alınarak yarı mamullerin renklendirilmesi için çalışmalar yapılabilir. Yüksek sıcaklığa dayanan oksit karışımları ile yarı mamuller renklendirilerek sistemde yaptığı etkiler karakterizasyon teknikleri ile incelenebilir.

İtalya ve İspanya gibi frit üretiminde ön sıralarda olan ülkelerde kuru dekorasyon sistemleri ve bu sistemler için kullanılan yarı mamul tasarımları devam etmektedir. Pek çok ülkeden karo üretimi gerçekleştiren firmaların katıldığı 2008 Cevisama fuarında kuru dekorasyon tekniği ile üretilmiş metalik görünümlü karolar dikkat çekmiştir. Ayrıca yine aynı yıl İspanya’da gerçekleştirilen kongrede (Qualicer 2008) metalik görünümlü sırlarla ilgili bildiri sunulmuştur.

Dış bina kaplaması olarak ve ankastre mutfakların tamamlayıcısı olarak metalik görünümlü karo kullanımı artmıştır. Ancak metalik etki kazandıran sırlar ve yarı mamuller hakkında literatürde yeterli bilgi yoktur. Bu nedenle mat yarı mamul üretiminin devamı olarak metalik etki gösteren kuru dekorasyon yarı mamulü üretim çalışmaları ve karakterizasyonları gerçekleştirilirse hem literatüre katkı sağlanabilir hem de dışa bağımlılığımız azalabilir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Hameed, S.A.M. ve El-khesten, A.A. (2003), "Thermal and chemical properties of diopside-wollastonite glass-ceramics in the SiO_2 -CaO-MgO system from raw materials," *Ceram. Int.*, **29**, 265-269.
- Agathopoulos, S., Tulyaganov, D.U., Ventura, J.M.G., Kannan, S., Saranti, A., Karakassides, M.A. ve Ferreira, J.M.F. (2006), "Structural Analysis and devitrification of glasses based on the CaO-MgO- SiO_2 system with B_2O_3 , Na_2O , CaF_2 and P_2O_5 additives," *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 322-328.
- Ahmed, M. ve Earl, D.A. (2002), "Characterizing glaze-melting behaviour via HSM," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **81**(3).
- Alizadeh, P. ve Marghussian, V.K. (2000), "The effect of compositional changes on the crystallization behaviour and mechanical properties of diopside-wollastonite glass-ceramics in the SiO_2 -CaO-MgO-(Na_2O) system," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 765-773.
- Alizadeh, P., Yekta, E. B. ve Gervei, A. (2004), "Effect of Fe_2O_3 addition on the sinterability and machinability of glass-ceramics in the system MgO-CaO- SiO_2 - P_2O_5 ," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 3529-3533.
- Alptekin, K. (2003), *Cam-seramik sırların geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Amorós, J.L., Escardino, A., Orts, M.J. ve Moreno, A. (1994), "Zirconium glazes used in fast single fired wall tile manufacture. Part I. Crystallization Mechanism," *Br. Ceram. Trans.*, **93** (6), 224-228.
- Amorós, J.L., Escardino, A., Gozalbo, A., ve Orts, M.J. (2002) "Effect of devitrification on frit particle sintering during firing," *Key Engineering Materials*, 206–213, 2053–2056.
- Amorós, J.L., Gozalbo, A., Mestre, S., Orts, M.J., Campos, B., Ramos, A.J., Aparisi, J.F., Ferrando, F.J. ve Paulo, M. (2006), "Matt glazes in tiles made by fast double firing," *Qualicer*, P.BC 203-216.

- Anonim, (2004), *Use and Maintanance Manual*, Misura ODHT HSM 1600-80, Expert System Solutions Advanced Laboratuary Equipment, Modena.
- Anonim, (2005a), *Ceramic World Review*, 114–60.
- Anonim, (2005b), *Ceramic World Review*, 218–63
- Anonim, (2006a), *Dry Decoration Systems*.
http://www.lb.modena.it/easy_en_continuous_dry_colouring_plants.htm
- Anonim, (2006b), *Dry Decoration Systems*.
http://www.lb.modena.it/croma_en_press_feeders_porcelain_tiles.htm
- Anonim, (2006c), *Dry Decoration Systems*.
http://www.lb.modena.it/grv_en_mixer_granulators.htm
- Anonim, (2006d), *Dry Decoration Systems*.
http://www.lb.modena.it/spot_en_press_feeders_porcelain_tiles.htm
- Anonim, (2006e), *Dry Decoration Systems*.
http://www.lb.modena.it/drawer_en_single_loading_press_feeders_porcelain_tiles.htm
- Anonim, (2006f), *Dry Decoration Systems*.
http://www.lb.modena.it/rollfeed_en_press_feeders_porcelain_tiles.htm
- Anonim, (2006g), *Dry Decoration Systems*.
http://www.lb.modena.it/tecnoslate_en_porcelain_tiles.htm
- Anonim, (2006h), Antonio De Carlo “*Dry Decoration*”
- Anonim, (2006i), *Dry Decoration Systems*.
http://www.lb.modena.it/grc_en_mixer_granulators.htm
- Anonim (2007), Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi Kullanımı, Aletli Analiz Laboratuarı Ders Notları, Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Eskişehir.
- Aparisi, J., Sánchez, L.F., Amorós, J.L., Escardino, A., Orts, M.J. ve Mestre, S. (1998), “Obtaining smooth, white floor tile glazes from zirkonium-free frits” *Qualicer*, P.GI, 65-80.
- Arora, A., Goel, A., Shaaban, E.R, Singh, K., Pandey, O.P. ve Ferreira, J.M.F. (2008), “Crystallization kinetics of BaO-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass” *Physica B*, 1738-1746.

- Ayaz, İ. (2000), *Seramik Mühendisliği Uygulamaları-Cam-seramikler*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Baldi, G., Generali, E., Leonelli, C., Manfredini, T., Pellacani, G.C. ve Siligardi, C. (1995), "Effects of nucleating agents on diopside crystallization in new glass-ceramics for tile-glaze application," *Journal of Materials Science*, **30**, 3251-3255.
- Baran, B., Sarıkaya, Y., Alemdaroğlu, T. ve Önal, M. (2003), "The effect of boron containing frits on the anorthite formation temperature in kaolin-wollastonite mixtures," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 2061-2066.
- Barbieri, L., Leonelli, C., Manfredini, T., Siligardi, C., Corradi, A.B., Mustarelli, P. ve Tomasi, C. (1997), "Nucleation and crystallization of a lithium aluminosilicate glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(12), 3077-3083.
- Barbieri, L., Bonamartini, C., Lancellotti, I., Leonelli, C. ve Montorsi, M. (2004), "Experimental and computer simulation study of glasses belonging to diopside-anorthite system," *Journal of Non-Crystalline Solids*, **345**, 724-729.
- Barry, T.I., Cox, J.M. ve Morell, R. (1978), "Cordierite glass-ceramics-effect of TiO_2 and ZrO_2 content on phase sequence during heat treatment," *J. Mater. Sci.*, **13**(3), 594-610.
- Benlloch, A.E. (1996), "Crystalline glazes," *Qualicer*, P.GI, 87-110.
- Bergeron, C.G. ve Risbud, S.H. (1984), *Introduction to Phase Equilibria in Ceramics*, The American Ceramic Society Publisher, Columbus, Ohio.
- Biffi, G. (1999), *Porcelain Stoneware: Production Manual and Methods of Use*, Litografica Faenza Publisher, Faenza, S.p.A.
- Bolelli, G., Lusvardi, L., Manfredini, T. ve Siligardi, C. (2005), "Influence of the manufacturing process on the crystallization behaviour of a CZS glass system," *Journal of Non-Crystalline Solids*, **351**, 2537-2546.
- Bormans, P. (2003), *Ceramics are More than Clay Alone: Raw Materials, Products, Applications*, GBR: Cambridge International Science Publisher.

- Bou, E., Bordès, 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," *Qualicer*, P.GI, 349-364.
- Bou, E., Moreno, A., Escardino, A. ve Gozalbo, A. (2007), "Microstructural study of opaque glazes obtained from frits of the system: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-(P}_2\text{O}_5\text{)-CaO-K}_2\text{O-TiO}_2$," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 1791-1796.
- Cabrera, M.J., Montins, V., Foó, A. ve Balfagón, P. (2006), "Obtainment of glazes with a metallic appearance in single-fired tiles," *Qualicer*, P.BC 253-264.
- Calister, W.D.(2000), *Materials Science and Engineering An Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., p.500, United States of America.
- Castilone, R.J., Sriram, D., Carty, W.M. ve Snyder, R.L. (1999), "Crystallization of zircon in stoneware glazes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(10), 2819-2824.
- Clark, T.J. ve Reed, J.S. (1986), "Kinetic Processes Involved in the Sintering and Crystallization of Glass Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(11), 837-846.
- Corradi, A.B., Bondioli, F., Cannillo, V., Ferrari, A.M., Lancellotti, I., ve Montorsi, M. (2005), "The anorthite-diopside system: structural and devitrification study. Part I: structural characterization by molecular dynamic simulations," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**(3), 714-718.
- De Vekey, R.C. ve Majumdar, A.J. (1970), "Nucleation and crystallization studies of some glasses in the $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system," *Min. Mag.*, **37**, 771-779.
- De Vekey, R.C. ve Majumdar, A.J. (1973a), "The effect of fabrication variables on the properties of cordierite-based glass ceramics. Part 1. The effect of variables in heat treatment," *Glass Technology*, **14**(5), 125-134.
- De Vekey, R.C. ve Majumdar, A.J. (1973b), "Metastable zoning cordierite-based glass ceramics," *Mat. Res. Bull.*, **8**, 1073-1078.
- De Vekey, R.C. ve Majumdar, A.J. (1974), "The effect of fabrication variables on the properties of cordierite-based glass ceramics. Part 2. The effect of composition," *Glass Technology*, **15**(3), 71-80.

- De Vekey, R.C. ve Majumdar, A.J. (1975), "The role of TiO_2 in the formation of cordierite glass-ceramics," *Physics and Chemistry of Glasses*, **16**(2), 36-43.
- Dondi, M., ve Fabbri, B. (1998) "Use of zirconium oxycloride to neutralize HF in the microwave-assisted acid dissolution of ceramic glazes for their chemical analysis by ICP-OES," *Talanta*, **45**, 1201-1210.
- Djambazov, S. ve Damgaliev, D. (2000), "Statistical investigation and optimisation of frit compositions Containing B_2O_3 for monoporosa wall tile glazes," *Qualicer*, Pos 55-58.
- Earl, D.A. ve Clark, D.E. (2000), "Effects of glass frit oxides on crystallisation and zircon pigment dissolution in whiteware coatings," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(9), 2170-2176.
- El-Shennawi, A.W.A., Morsi, M.M. ve Abdel-Hameed, S.A.M. (2007), "Effect of fluoride nucleating catalysts on crystallization of cordierite from modified basalt-based glasses," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 1829-1835.
- Eppler, R.A. ve Eppler, D.R. (2000), *Glazes and glass coatings*, American Ceramic Soc., Columbus, OH.
- Erkmen, E. (1996), *Seramik Faz Diyagramları*, Anadolu Üniversitesi Basımevi, Eskişehir, Türkiye.
- Escardino, A., Amorós, J.L., Gozalbo, A., Orts, M.J. ve Moreno, A. (2000a), "Gahnite devitrification in ceramic frits: Mechanism and proses kinetics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(12), 2938-2944.
- Escardino, A., Barba, A., Cantavella, V. ve Monzó, M. (2000b), "Obtaining spherical frit particles from crystalline raw materials," *Qualicer*, P.GI 395-406.
- Ferrari, A.M., Barbieri, L., Leonelli, C., Manfredini, T., Siligardi, C. ve Corradi, A.B. (1997), "Feasibility of using cordierite glass-ceramics as tile Glazes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(7), 1757-1766.
- Fortanet, E., Pascual, A., Bakali, J., León, S., Campos, J.M., Marinova, I. ve Carda, J.B. (2002), "Development of new glass-ceramic glazes with self-colouring properties," *Qualicer*, P.GI 175-189.

- Fortuna, D. (2000), *Ceramic Technology*, Sanitaryware, Gruppo Editoriale, Faenza Editrice S.p.A.
- Fröberg, L., Kronberg, T., Hupa, L. ve Hupa, M. (2007), "Influence of firing parameters on phase composition of raw glazes," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 1671-1675.
- Fröberg, L., Hupa, L. ve Hupa, M. (2009), "Corrosion of the crystalline phases of matte glazes in aqueous solutions," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 7-14.
- Garabedian, R.S. ve Helble, J.J. (2001), "A model for viscous coalescence of amorphous particles," *Journal of Colloid and Interface Science*, **234**, 248-260.
- Garcia, P.B. (2004), "The new revolution," *Qualicer*, G.C. 35-54.
- Gölpek, Ş. M. (2002), *Monoporoza Fritlerinin Maliyetlerinin Azaltılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Hocaoğlu, E. (2004), *Diopsit Esaslı Angop Kompozisyonlarının Geliştirilmesi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Hong, K.J., Kim, J.M. ve Kim, H.S. (2003), "Microstructure and properties of CaO-ZrO-SiO₂ glass-ceramics prepared by sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 2193-2202.
- Höland, W. ve Beall, G. (2002), *Glass-Ceramic Technology*, American Ceramic Society Publisher, 735 Ceramic Place, Westerville.
- Hummel, F.A. ve Reid, H.W. (1951), "Thermal expansion of some glasses in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**(10), 319-321.
- Hupa, L., Bergman, R., Fröberg, L., Vane-Tempest, S., Hupa, M., Kronberg, T., Pesonen-Leinonen, E. ve Sjöberg, A.M. (2005), "Chemical resistance and cleanability of glazed surfaces," *Surface Science*, **584**, 113-118.
- Hwang, S.P ve Wu, J.M. (2001), "Effect of composition on microstructural development in MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**(5), 1108-1112.
- Jagota, A. Ve Dawson, P.R. (1990), "Simulation of the viscous sintering of two particles," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1), 173-177.

- Kara, F., Çavaç, M., Özdemir, H. ve Özkaplan, S. (2000), *Sıvı geçirgenliği düşük, opaklığı yüksek, angop kompozisyonlarının geliştirilmesi*, S.A.M.: Seramik Araştırma Merkezi Raporu, No: P/2000-6, Eskişehir.
- Karamanov, A., Taglieri, G. ve Pelino, M. (2004), "Sintering behaviour and properties of iron-rich glass-ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**(8) 1571-1574.
- Karamanov, A. ve Pelino, M. (2006a), "Sinter-crystallisation in the diopside-albite system, Part I. Formation of Induced crystallisation porosity," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 2511-2517.
- Karamanov, A. ve Pelino, M. (2006b), "Sinter-crystallisation in the diopside-albite system, Part II. Kinetics of crystallization and sintering," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 2519-2526.
- Karasu, B. (1994), *The Properties of Glasses in the SrO-MgO-ZrO₂-SiO₂ system*, Doktora Tezi, University of Sheffield, England.
- Karasu, B., Dölekçekiç, E., Taşpınar, B., Cömert, M. ve Özdemir, H. (1999), *Zirkonla opaklaştırılmış yer karosu sırlarında zirkon kullanımını azaltıcı önlemler*, S.A.M.: Seramik Araştırma Merkezi Raporu, No: P/99-07, Eskişehir.
- Karasu, B. ve Kaya, G. (2003), *ZrO₂-CaO-MgO-SiO₂ (ZrCMS) ve CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMSA) sistemi cam-seramikleri*, S.A.M.: Seramik Araştırma Merkezi Raporu, No: P/2003-1, Eskişehir.
- Kartal, A. (1998), *Sır ve Sırlama Tekniği*, Çizgi Matbaacılık.
- Kelton, K. F. (1992), "Estimation of the nucleation rate by differential scanning calorimetry," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(9), 2449-2452.
- Khater, G.A. (2001), "Crystallizing phases from multi-component silicate glasses in the system K₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂," *Ceramics International*, **27**, 661-668.
- Kim, H. ve So, J. (2000), "Microstructure control of sintered glass-ceramics in silicate system," *J. Cer. Pross.*, **1**(2), 96-101.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K. ve Uhlman, D.R. (1975), *Introduction to Ceramics*, John Wiley&Sons Publisher, Canada.

- Kinzie, C. J. ve Commons, C.H. (1934), "The effect of zirconium oxide in glasses, glazes and enamels," Presented at the Annual Meeting, American Ceramic Society, Cincinnati, Ohio, February, 1934 (Enamel Division), Received February 14.
- Kirk, L.R. (1931), "Function and action of opacifier," White ware division, Presented at the Annual meeting, *American Ceramic Society*, Cleveland, Ohio, February, 226-230., Revised copy received September 4, 1931.
- Kissinger, H.E. (1956), "Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis," *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **57**, 217-221.
- Knickerbocker, S.H., Kumar, A.H. ve Herron, L.W. (1993), "Cordierite glass-ceramics for multilayer ceramic packaging," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**,90-95.
- Leger, L. ve Bray, J. (1996), "An experimental study of the controlled crystallization of alkaline-earth silico-aluminate glasses," *J.Glass. Tech.*, **7**(4), 134-142.
- Leonelli, C., Manfredini, T., Paganelli, M., Pellacani, G.C., Albaro, J.L.A., Navarro, J.E.E., Orts, M.J., Bruni, S. ve Cariati, F. (1991), "Li₂O-SiO₂-Al₂O₃-MeⁿO glass-ceramic systems for tile glaze applications," **74**(5), 983-987.
- Leonelli, C., Manfredini, T. ve Siligardi, C. (2002), "New tile glaze families based on glass ceramic systems," *International Ceramics Journal*, 31-35.
- Lewis M.H. (1989), *Glasses and Glass-ceramics*, Centre for Advanced Materials Technology, University of Warwick, Coventry,UK, Chapman and Hall Publisher, New York.
- Li, X., Tian, J., Wang, C., Dong, L. ve Zan, Qingfeng. (2007), "Microstructure and crystallization behaviour of glasses in the ZrO₂-ZnO₂-Al₂O₃-SiO₂ system," *Key Engineering Materials.*, **336**, 1590-1592.
- Lopez, M.L. (2004), "Evolution of ceramic tile design," *Qualicer*, PGII 199–206.
- Matusita, K. Ve Sakka, S. (1980), "Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal analysis- Criterion on application of Kissinger pot. *J.Non-cryst. Solids*, **38**, 741-746.

- Mittemeijer, E.J. (1992), "Review analysis of the kinetics of phase transformation," *Journal of Material Science*, **27**, 3977-3987.
- Molera, J., Pradell, T., Salvadó, N. ve Vendrell-Saz, M. (1999), "Evidence of tin oxide recrystallisation in opacified lead glazes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(10), 2871-2875.
- Molera, J., Pradell, T., Salvadó, N. ve Vendrell-Saz, M. (2001), "Interactions between clay bodies and lead glazes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**(5), 1120-1128.
- Montedo, O.R.K., Novaes de Oliveira, A.P. ve Klein, A.N. (2002), "Thin glass-ceramic glazes for porcelainized stoneware tiles," *Qualicer*, Pos 189-191.
- Morell, R. (1979), "The mineralogy and properties of sintered cordierite glass-ceramics," *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **28**, 53-71.
- Müller, R., Zanatto, E.D. ve Fokin, V.M. (2000), "Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics," *Journal of Non-Crystalline Solids*, **274**, 208-231.
- Novaes de Oliveira, A.P., Leonelli, C. ve Manfredini, T. (1998), "Sintering, crystallization and properties of a $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ glass-ceramic," *Qualicer*, P.GI 193-204.
- Novaes de Oliveira, A.P. (1996a), "Physical properties of quenched glasses in the $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(4) 1092-1094.
- Novaes de Oliveira, A.P. (1996b), "Effect of the addition of ZrSiO_4 on the crystallization of the 30 $\text{Li}_2\text{O}/70\text{SiO}_2$ Powdered Glass," *Thermochimica Acta*, **286**, 375-386.
- Orsini, P.G., Buri, A. ve Marotta, A. (1975), "Devitrification of glasses in the akermanite-gehlenite system," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(7), 306-311.
- Öcal, H.A. (1992) Cam-seramiklerin teknolojisi, MTA Genel Müdürlüğü Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi Seramik Birim Yöneticiliği, Rapor No:21920, Proje No: 90-105, Ankara.

- Öveçoğlu, M. L., Kuban, B. ve Özer, H. (1997), "Characterization and crystallization kinetics of a diopside-based glass-ceramic developed from glass industry raw materials," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 957-962.
- Paganelli, M. ve Sighinolfi, D. (2008), "Understanding the behaviour of glazes with the automatic heating microscope," *Process Engineering*, cfi/Ber. DKG 85, No:5.
- Panda, P.C. ve Raj, R. (1989a), "Sintering and crystallization of glass at constant heating rates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1564-1566.
- Panda, P.C., Mobley, W.Morris. ve Raj, R. (1989b), "Effect of the heating rate on the relative rates of sintering and crystallization in glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(12), 2361-2364.
- Parmelee, C.W. (1951), *Ceramic Glazes*, Industrial publication, Chicago.
- Pérez, J., Reverter, S., Bou, E., Moreno, A., Vicente, M. J. ve Barbe, A. (2006), "High-temperature matt glazes with high chemical resistance," *Qualicer*, P.BC 175-188.
- Pinckney, L.R. (1991), *Ceramic And Glassses*, Engineered Materials Handbook, ASM International Handbook Committee, United States of America, **4**, 433-438.
- Prado, M.O. ve Zanatto, E.D. (2002) "Glass sintering with concurrent cristallization," *C. R. Chimie*, **5**, 773-786.
- Preda, M. ve Rehner, H.H. (1997), "Bulk Crystallized Glazes in Quaternary system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$," *Key Engineering Materials*, **132**, 2143-2146.
- Quinteiro, E., Boschi, A.O., Leonelli, C., Manfredini, T. Ve Siligardi, C. (2002a), "Glass ceramic systems compatible with the firing conditions used in the ceramic tile industry," *Qualicer*, P.GI 301-311.
- Quinteiro, E., Boschi, A. O., Arantes, F.J., Leonelli, C., Manfredini, T. ve Siligardi C. (2002b), "Effect of cooling condition on the characteristics of some glass-ceramic system," *Qualicer*, Pos 59-61.

- Rahaman, M. N., Jonghe, L.C., Scherer, G.W. ve Brook, R.J. (1987), "Creep and densification during sintering of glass powder compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(10), 766-774.
- Rasterio, M.G., Gassman, T., Santos, R. ve Antunes, E. (2007), "Crystalline phase characterization of glass-ceramic glazes," *Ceramic International*, **33**, 345-354.
- Richerson, D.W. (1982), *Modern Ceramic Engineering, Properties, Processing, and Use in Design*, Hard Cover Publisher, USA.
- Riello, P., Canton, P., Comelato, N., Polizzi, S., Verità, M., Fagherazzi, G., Hofmeister, H. ve Hopfe, S. (2001), "Nucleation and crystallization behaviour of glass-ceramic materials in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system of interest for their transparency properties," *Journal of Non Crystalline Solids*, **288**, 127-139.
- Rincón, J.M., Romero, M., Marco, J. ve Caballer, V. (1998) "Some aspects of crystallization microstructure on new glass-ceramic glazes," *Material Research Bulletin*, **33**(8), 1159–1164.
- Romero, M., Rincon, J.M. ve Acosta, A. (2002) "Effect of iron oxide content on the crystallisation 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," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 1629-1635.
- Sanmiguel, F., Ferrando, V., Mestre, A. ve Monros, G. (2000) "Influence of the base glaze on the devitrification of granulars," *Qualicer*, P.GI 181–197.
- Sanmiguel, F., Concepción, C., Rubio, J., Rubio, F. ve Oteo, J.L. (2002), "Study of the interactions existing between organic molecules and inorganic particles used in formulating ceramic glazes," *Qualicer*, P.GI 117-132.
- Santos, C. R., Fontana, T.L. B., Uggioni, E., Riella, H.G. ve Bernardin, A.M. (2004), "Achieving opacity in ceramic tiles: Microstructural and spectrophotometric analysis," *Qualicer*, Pos 189-194.

- Savorani, G. ve Biffi, G. (2002) "The Production of Porcelain Stoneware: Economic & Marketing Considerations" *International Ceramics Journal*, 52–57.
- Sánchez-Muñoz, L., Cabrera, M.J., Foo, A., Beltrán, H. ve Carda, J.B. (2002), "Transparent glazes for porcelain tile: glassy and glass-ceramic glazes with cristobalite crystallisation," *Qualicer*, P.GI 239-253.
- Schabbach, L.M., Bondioli, F., Ferrari, A.M., Manfredini, T., Petter, C.O. ve Fredel, M.C. (2007), "Influence of firing temperature on the color developed by a (Zr,V)SiO₄ pigmented opaque ceramic glaze," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 179-184.
- Schelby, J.E. (1997), *Introduction to Glass Science and Technology*, The Royal Society of Chemistry Publisher, Cambridge.
- Scherer, G. W. (1987), *Surface and Colloid Science*, (Ed: Maltijevic, E.), Plenum Publishing Corporation, **14**, 267-290.
- Sestak, J. (1974), "The applicability of DTA to the study of crystallization kinetics of glasses," *Physics and Chemistry of Glasses*, **15**(6), 137-140.
- Siligardi, C., D'arrigo, M.C., Leonelli, C. (2000), "Sintering behaviour of glass ceramic frits," *The American Ceramic Society Bulletin*, September, 88–92.
- Skvára, F. ve Satava, V. (1970), "Kinetic data from DTA measurements. *J. Thermal. Anal.*, **2**, 325-335.
- Smith, W. F. (1993), *Foundations of Material Science and Engineering*, McGraw-Hill Publication.
- Sorlí, S., Tena, M.A., Mestre, A., Llusar, M. ve Monrós, G. (2004), "Effect of the major devitrifying phase on ceramic glaze microstructure and mechanical properties," *Qualicer*, P.GI 99-110.
- Strnad, Z. (1986), *Glass-Ceramic Materials*, Elsevier Science Publish Amsterdam, The Netherlands.
- Thakur, R.L. ve Thiagarajan, S. (1966), "Studies in catalyzed crystallization of glasses: A DTA method," *Cent. Glass Ceram. Res. Inst. Bull.* **13**, 33-45.

- Tichell, M.T., Bakali, J., Sánchez, J., Portolés, J., Soler, C., Nebot-Díaz, I., Sánchez-Muñoz, L. ve Carda, J.B. (2000), "Glass-ceramic glazes with aluminate and alumino-silicate crystallisations, adapted to porcelain tile bodies," *Qualicer*, P.GI 465-473.
- Torres, F.J. ve Alarcon. J. (2003), "Effect of additives on the crystallization of cordierite-based glass-ceramics as glazes for floor tiles," *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 817-826.
- Torres, F.J. ve Alarcon. J. (2004a), "Microstructural evolution in fast-heated cordierite-based glass-ceramic glazes for ceramic tile," *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**(7), 1227-1232.
- Torres, F.J. ve Alarcon. J. (2004b), "Mechanism of crystallisation of pyroxene based glass-ceramic glazes," *Journal of Non Crystalline Solids*, **347**, 45–51.
- Torres, F.J. ve Alarcon. J. (2005a), "Pyroxene-based glass-ceramics as glazes for floor tiles," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 349-355.
- Torres, F.J. ve Alarcon. J. (2005b), "Effect of MgO/CaO ratio on the microstructure of cordierite-based glass-ceramic glazes for floor tiles," *Ceramics International*, **31**, 683-690.
- Torres, F.J., Ruiz de Sola, E. ve Alarcón, J. (2005c), "Effect of some additives on the development of spinel-based glass-ceramic glazes for floor tiles," *Journal of Non Crystalline Solids*, **351**, 2453-461.
- Torres, F.J., Ruiz de Sola, E. ve Alarcón, J. (2006a), "Effect of boron oxide on the microstructure of mullite based glass-ceramic glazes for floor-tiles in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 2285-2292.
- Torres, F.J., Ruiz de Sola, E. ve Alarcón, J. (2006b), "Mechanism of crystallization of fast fired mullite-based glass-ceramic glazes for floor tiles," *Journal of Non Crystalline Solids*, **352**, 2159-2165.
- Tulyaganov, D. U. ve Ismatov, A.A. (1993), "Development and application of anortite-diopside containing glass-ceramics, in: A. Varshneya, D.Bickford, P. Bihuniak (Eds), Ceramic Transaction, Vol. 29, American Ceramic Society, Westerville, OH, pp 221-224.

- Tulyaganov, D.U., Ribeiro, M.J. ve Labrincha, J.A. (2002), "Development of glass-ceramics by sintering and crystallization of fine powders of calcium-magnesium-alüminosilicate glass," *Ceramics International*, **28**, 515-520.
- Turan, S. (2000), *Frit kompozisyonlarında maliyet azaltıcı önlemler*, Seramik Araştırma Merkezi Raporu, No: P2000/7, Eskişehir, Türkiye.
- Vari, A. (2000), "*Glazing and Decoration of Ceramic Tiles*", S.A.L.A srl, Vacarlo Zucchi Publisher, Modena, Italy.
- Veasey, T.J. (1973), "Recent developments in the production of glass-ceramics," *Mineral Science and Engineering*, **5**(2), 92-104.
- Watts, A.S. (1961), "Control of the properties of glazes by the aid of eutectics, Part III. The alkaline earth-boric oxide-silica systems separately and in combinations," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(6), 272-276.
- Weinberg, M.C. (1987), "Combined homogeneous and heterogeneous crystal nucleation in glasses," *J. Am. Ceram. Soc.* **70**(7), 475-480.
- Weinberg, M.C. (1991), "Interpretation of DTA experiments used for crystal nucleation rate determinations," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1905-1909.
- Wys, E.C. ve Foster, W.R. (1956), "The binary system anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)-akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**(11), 372-376.
- Xiao, H., Cheng, Y., Yu, Liping. 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.
- Xu, X.J., Ray, C.S. ve Day, D. E. (1991), "Nucleation and crystallization of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ glass by differential thermal analysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(5), 909-914.
- 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.
- Yekta, B.E., Alizadeh, P. ve Rezazadeh, L. (2007), "Synthesis of glass-ceramic glazes in the $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ system," *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 2311-2315.

- Zdaniewski, W. (1973), "Crystallization and structure of MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass-ceramic," *J.Mater. Sci.*, **8**, 192-202.
- Zdaniewski, W. (1975), "DTA and X-ray analysis study of nucleation and crystallization of MgO-Al₂O₃-SiO₂ glasses containing ZrO₂, TiO₂, and CeO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(5), 163-169.
- Zdaniewski, W. (1978), "Microstructure and kinetics of crystallization of MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(5), 199-204.
- Zheng, R., Wang, S.R., Nie, H.W. ve Wen, T.L. (2004), "SiO₂-CaO-B₂O₃-Al₂O₃ ceramic glaze as sealant for planar ITSOFC," *Journal of Power Sources*, **128**, 165-172.