

**DIOPSİT ESASLI ANGOP KOMPOZİSYONLARININ
GELİŞTİRİLMESİ**

Eda HOCAOĞLU
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Mayıs-2004

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Eda Hocaoğlu'nun Diopsit Esaslı Angop Kompozisyonlarının Geliştirilmesi başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi **28.05.2004** tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç.Dr. Ferhat KARA	
Üye	: Doç.Dr. Servet TURAN	
Üye	: Yrd.Doç.Dr. Alpagut KARA	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **30.06.2004** tarih ve **23/2** sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Altuğ İFTAR
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DİOPSİT ESASLI ANGOP KOMPOZİSYONLARININ GELİŞTİRİLMESİ

EDA HOCAOĞLU

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Ferhat KARA
2004, 62 sayfa

Bu çalışmada, diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) kristallizasyonu sağlayan duvar karosu angop kompozisyonları araştırılmıştır. Yüksek refraktif indeksinden dolayı diopsit kristallerinin opasite sağlaması ve pahalı zirkona alternatif olarak kullanılması mümkündür. Böylelikle, duvar karosu angop maliyetinin azaltılması amaçlanmıştır. Bu amaçla değişen CaO/MgO oranlarında fritler geliştirilerek, yaygın hammaddelerle diopsit oluşturacak şekilde formüle edilmiştir. Diopsit oluşumu açısından en optimum olarak seger formulasyonunda 0,45/0,45 CaO/MgO içeren frit bulunmuştur. Daha sonra hem reolojik stabilite hem de maliyetler açısından en az frit kullanacak şekilde angop reçeteleri optimize edilmeye çalışılmıştır. Sonuç olarak, %25 diopsit friti içerecek şekilde uygun termal genleşme katsayısına sahip, yeterli derecede sinterlenmiş angop kompozisyonu geliştirilmiştir. Geliştirilen angop kompozisyonu maliyeti mevcut halde endüstride kullanılan kompozisyonlardan %65 daha ucuzdur.

Anahtar Kelimeler: Angop, Diopsit, CaO-MgO-SiO₂ Sistemi, Frit, Opaklık.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

DEVELOPING OF THE ENGOBE GLAZES WITH DIOPSIDE BASED CRISTALIZATION

EDA HOCAOĞLU

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Doç. Dr. Ferhat KARA
2004, 62 pages**

In this work, diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) based wall tile engobe compositions were studied. Due to its high refractive index, diopside crystals should provide high opacity and should be an alternative to expensive zirkon. Thus, cost of the wall tile engobe composition can be reduced. For this purpose, frits at varying CaO/MgO ratio were prepared and these frits were formulated with common raw materials so as to form diopside. For diopside formation, optimum CaO/MgO ratio was 0,45/0,45 in seger formulation. Then, engobe composition containing the least amount of frit were tried to be formulated from both cost and rheological points of view. As a result, 25% frit containing engobe which had an appropriate thermal expansion coefficient and good sinterability was developed. This particular composition had 65% lower cost than current industrial composition.

Keywords: Engobe, Diopside, CaO-MgO-SiO₂ System, Frit, Opacity.

TEŞEKKÜR

Değerli Hocam Doç. Dr. Ferhat KARA'ya tez çalışmamdaki yardımlarından dolayı teşekkür ederim,

Seramik Araştırma Merkezi çalışanlarına deneysel çalışmalarım esnasındaki bütün yardımlarından dolayı teşekkür ederim,

Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümündeki tüm hocalarıma destek ve yardımları için teşekkür ederim,

Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümüne, bölüm başkanımız Doç. Dr. İskender IŞIK başta olmak üzere tüm hocalarıma destek ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim,

Deneysel çalışmalarında deneme yapmamda sakınca görmeyen Eskişehir Toprak Seramik, Kütahya Seramik ve Altın Seramik Ar-Ge departmanlarında çalışanlara teşekkür ederim,

Çalışmalarım esnasında her zaman yanımda olan Anadolu Üniversitesi ve Dumlupınar Üniversitesindeki tüm asistan arkadaşlarıma teşekkür ederim,

Ayrıca Seramik sektöründe çalışan ve fikirlerini esirgemeyen tüm Seramik Mühendisi arkadaşlarıma teşekkür ederim,

Her konuda yanımda olan ve desteklerini hiç esirgemeyen sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. ANGOP KOMPOZİSYONU	2
3. ANGOP ÖZELLİKLERİ	2
3.1. Angop Hammaddeleri	3
3.2. Duvar Karosu Üretim Prosesinde Angoplamanın Yeri ve Önemi	4
3.2.1. Angobun Görevleri	4
3.2.2. Angop Hazırlanması	5
3.2.3. Angop Uygulama Teknikleri	6
3.2.4. Angop Hataları	8
3.2.5. Bünye- Angop- Sır Uyumunda Angoplamanın Önemi	9
3.3. Opaklık	12
3.3.1. Kırınım	13
3.3.2. Yansıma	13
3.4.3. Absorbsiyon (Soğurma)	13
4. CaO-MgO-SiO₂ CAM SERAMİK SİSTEMİ	17

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
4.1. CaO-MgO-SiO ₂ Sistemindeki Diopsit Oluşum Mekanizmaları.....	18
4.2. CaO-MgO-SiO ₂ Sistemindeki Cam Seramiklerde Diopsit-Vollastonitin Termal ve Kimyasal Özelliklerinin Araştırılması.....	20
4.3. Karo Sır Uygulamaları için Yeni cam Seramiklerde Diopsit Kristalizasyonunda Çekirdeklendiricilerin Etkisinin Araştırılması.....	21
4.4. Bir Diopsit Cam Seramik Sırında Kristalizasyonda Demir Oksidin Etkisinin Araştırılması.....	21
4.5. Angop Kompozisyonunun Özelliklerini Etkileyen Parametreler.....	22
4.5.1. Kalınlık.....	22
4.5.2. Frit Oluşum Mekanizması.....	23
4.5.3. Açık Porların Bulunması.....	23
5. ÇALIŞMANIN AMACI.....	25
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	26
6.1. Frit Geliştirme ve Ergitme İşlemleri.....	28
6.2. Angop Hazırlama ve Sinterleme İşlemleri.....	28
6.2.1. Elek Analizi.....	29
6.2.2. Litre Ağırlığı.....	30
6.2.3. Nem Ölçümü.....	30
6.2.4. Viskozite Ölçümü.....	30
6.2.5. Tikotropi Ölçümü.....	30
6.2.6. Tane Boyut Analizi.....	30
6.3. Diopsit Esaslı Angoplara Uygulanan Karakterizasyon İşlemleri.....	31
6.3.1. Optik Mikroskop ile Kalınlık Ölçümü.....	31

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
6.3.2. Dilatometre İle Termal Genleşme Analizi.....	31
6.3.3. X Işınları Difraksiyon Analizi.....	32
6.3.4. Özellik Kontrolü.....	32
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	33
7.1. Frit Geliştirme Çalışmaları.....	33
7.2. Angop Geliştirme Çalışmaları.....	39
8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	60
9. KAYNAKLAR.....	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
3.2. Angop Üretim Akım Şeması.....	6
4.1. CaO-MgO-SiO ₂ Üçlü Faz Diyagramı.....	18
4.2. Diopsitin Kristal Yapısı.....	19
6.1. Frit Geliştirme Çalışmaları Akım Şeması.....	28
6.2. Angop Hazırlama Akım Şeması.....	29
6.3. Diopsit Esaslı Angopların Karakterizasyon Akım Şeması.....	32
7.1. Angop 1'in Viskozite ve Tikotropik Akma Davranışı.....	33
7.2. Angop 2'nin Viskozite ve Tikotropik Akma Davranışı.....	34
7.3. Angop 3'ün Viskozite ve Tikotropik Akma Davranışı.....	34
7.4. Angop 4'ün Viskozite ve Tikotropik Akma Davranışı	35
7.5. Angop 1,2,3,4'ün XRD Analizleri	36
7.6. Angop 5'ün Viskozite ve Tikotropik Akma Davranışı.....	37
7.7. A6 Fritinin Sinterleme Sonrasında XRD Analizi.....	38
7.8. % 80 Frit İçeren Angop Kompozisyonunun Viskozite ve Tiksotropi Grafiği.....	43
7.9. %50 Frit İçeren Angop Kompozisyonunun Viskozite ve Tiksotropi Grafiği.....	43
7.10. % 25 Frit İçeren Angop Kompozisyonunun Viskozite ve Tiksotropi Grafiği.....	44
7.11. R3-5 'in Dilatometre Eğrisi.....	46
7.12. R5-1 'in Dilatometre Eğrisi.....	47
7.13. R5-3 'in Dilatometre Eğrisi.....	47
7.14. R5-1 'in XRD Grafiği.....	48
7.15. R5-3 'in XRD Eğrisi.....	48
7.16. R3-5'ün XRD Grafiği.....	49
7.17. R 3-9 'ün Farklı Kalınlıklara Karşılık L Değeri	56

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
4.1. Diopsit Cam Seramik ve Diğer Bazı Malzemelerin Fiziksel Özellikleri Açısından Karşılaştırılmaları.....	17
4.2. Diopsitin Kimyasal ve Kristal Özellikleri.....	19
6.1. Frit ve Angop Hammaddeleri.....	27
7.1. Çalışılan 4 Ayrı Seger Kompozisyonu	33
7.2. Angop5'in ve A6 Kompozisyonunun Seger Formülasyonu.....	37
7.3. A6 Fritinin EDX Analizi.....	38
7.4. Beş Ayrı Fritin Lab Değeri.....	39
7.5. Angop Reçete Kompozisyonları	41
7.6. Geliştirilen Angop Kompozisyonlarının Özellikleri.....	42
7.7. Çeşitli Fabrikalardan Toplanan Angoplu Karoların Özellikler.....	45
7.8. Farklı İşletmelerdeki Sonuçlar.....	45
7.9. 1125, 1130,1135, 1140 °C 'de Sinterlenen R3-5, R3-6, R3-7 ve R3-9 'un Özellikleri	51
7.10. R3-5,R3-6,R3-7 ve R3-9 'un Sonuçları.....	52
7.11. Reçete Oranları.....	54
7.12. R5 Ve R7'nin Sinterleme Sonrası Özellikleri	55
7.13. Sabit Sıcaklıkta Farklı Kalınlıklarda Angobun Lab Değerleri.....	56
7.14. R3-9 Kodlu Angobun Elek Bakiyeye Bağlı Olarak Değişen Lab Değerleri.....	57
7.15. Farklı Sonuçlar Veren Angopların pH Değerleri.....	58
7.16. Angop Geliştirme Çalışmalarında Kullanılan Hammaddelerin Birim Fiyatları.....	59

1. GİRİŞ

Angop, seramik karo bünye ile rengini ve dokusunu örtmek, leke, benek, iğne deliği gibi sır hatalarını azaltmak için uygulanan ara bir tabakadır. Angop, sır ile bünyeye sıkı bağlarla bağlanmalı ve onların fiziksel özelliklerine uyumlu olmalıdır [1].

Seramik angoplar üzerine uygulanacak sırda optimum gelişme sağlamak için yüksek beyazlık ve opaklık sağlamaları gerekmektedir. Bu beyazlık ve opaklık angop kompozisyonundaki seramik frit ve sırlarında opaklaştırıcı olarak kullanılan zirkonyum silikat ve zirkon içeriği ile sağlanır [2]. Zirkon kırınım indisi (1,92-1,96) yüksek olması sebebiyle opaklık şiddetini artırarak bünyenin daha beyaz görünmesini sağlamaktadır. Yüksek zirkon fiyatları, alternatif malzemelerin araştırılmasına neden olmuştur. Sırlarda ve angoplarda opaklaştırıcı olarak zirkonyum silikat yerine mekanizması bilinen yeni hammaddeler araştırılmaktadır [3].

Angobu sırdan ayıran yönü sır gibi camsı olmayışı tersine opak ve mat oluşudur. Opaklık, ışının partiküller veya kabarcıklardan dolayı meydana gelen difüzyonu, yansımaları ve kırılmasının bir sonucudur. Ayrıca cam eriyiğinin kristalleştirilmesi veya cam harmanına birbiri içinde çözünmeyen iki ayrı camsı faz oluşturacak şekilde bileşiklerin ilavesiyle de opaklık sağlanabilir. Opaklığın derecesi, bünyede oluşan fazın kırınım indisine, kristallerin konsantrasyonuna, boyutuna ve kalınlığına bağlı olarak değişmektedir.

Angop, fırınlanmış seramik bünyenin rengi koyu, sırnın rengide koyu olduğunda veya bünye ile sırnın arasındaki farklılığı eşitlemek gerektiğinde denge sağlayıcı katman olarak kullanılır. Ayrıca, seramik bünyeye sıkı bağlarla bağlanacak şekilde formüle edilmeli ve sır bünyenin fiziksel özelliklerine uyumlu olmalıdır [4].

2. ANGOP KOMPOZİSYONU

Angop, yaş uygulamalı sırlardan olup alt ve üst angop olarak iki gruba ayrılır. Üst angop, seramik karo bünye ile sır arasına uygulanan ara bir tabakadır. Bünye rengini ve dokusunu örtmek angop uygulamasının temel nedeni olmakla birlikte leke, benek, iğne deliği gibi sır hatalarını azaltmak için kullanılır. Alt angop, yüksek oranda Al_2O_3 ihtiva eden nem oranı yüksek massedir. Karoların, fırın rulolarına yapışmasını önlemek için alt yüzeylerine sürülür .

Angop, bisküvinin rengini kapatmak veya renklendirmek ve bisküvi ile transparan sır arasındaki bağlayıcı olmak açısından önemlidir. Angop tek başına kullanıldığında pürüzlü ve mat bir görünüm vereceğinden üzeri tekrar başka bir sırla örtülür [4].

3. ANGOP ÖZELLİKLERİ

Angop kompozisyonu dizayn edilirken beklenen birtakım özellikler vardır.

- Seramik bünye üzerine kolay uygulanabilmelidir,
- Seramik bünye üzerinde kurduğunda seramik gövdesine iyi yapışabilme, topaklanma, çatlama, leke, benek, iğne deliği gibi hataların oluşumunu engellemelidir,
- Sıvı geçirgenliğini azaltmalıdır,
- İstenen rengin kaplanmasında uygun bir kompozisyon seçilmelidir,
- Camlaşma veya katılaşma sıcaklığı altlığıncı ile benzer olmalı veya angobunki altlığınciden daha düşük olmalıdır, kilin olgunlaşma sıcaklığı kullanılabilir.

Angoplar çoğunlukla kil hammaddeleri ve az miktarda da fritten oluşurlar. Camsı matris, pişirim sonrasında angobun bünyeye bağlanmasını sağlar. Kullanılan frit tipi ve miktarı normal olarak pişirme sıcaklığına bağlıdır. [4]

Angop hammaddeleri olarak ince taneli killer, tebeşirler, kaolinler, feldispatlar, kuvarlar, renk veren oksitler veya seramik boyaları kullanılabilir. Hammaddelerin doğrudan kullanılmasıyla hazırlanan angop reçetesi aşağıda verilmiştir [4].

3.1. Angop Hammaddeleri

Genel bir angop bileşenin yüzdeleri aşağıdaki gibidir:

% 35 - 50 süzölmüş kil

% 10 - 15 feldispat

% 5 - 10 kuvars

% 5 - 10 zirkon

% 15 - 20 frit

Çok kullanışlı angoplar ilave renklendirici oksitlerle özellikle geniş oranda kullanılan killere yapılır. Koyu renkli bir angop demir oksit ve manganez ilavesi ile yapılabilir [4]. Artan beyazlık ve opaklık için çinko oksit veya zirkonyum oksit ilave edilir [4].

Angop içindeki malzemeler çeşitli gruplara ayrılır;

1. Killer,
2. Cam Yapıcılar,
3. Dolgu Malzemeleri,
4. Sertleştiriciler,
5. Opaklaştırıcılar,
6. Renklendiriciler.

Killer; angoplarda beyazlık için ve gerçek çekme için kullanılır. Kaolin ve ball kili kombinasyonları, bir angopda genellikle dolgu malzemesi olarak istenir. Eğer daha fazla çekmeye ihtiyaç duyulursa ball kili, kaolene bağlı olarak artırılabilir ve eğer daha az çekmeye ihtiyaç duyulursa kaolin artırılabilir. Çoğu angopda bu iki kilin miktarı toplam % 40 ve 70 arasında değişir.

Ergiticiler; angoplarda olgunlaşma sıcaklığına göre değişir. 1'den 14'e kadar yüksek sıcaklıklar için feldispat en iyi ergiticidir. Düşük sıcaklık oranları için bazı kurşunsuz fritlerin, talk ile kombinasyonu kullanılır. Küçük miktardaki beyazlık yardımcı bir akışkanlaştırıcı olarak ilave edilebilir.

Dolgu malzemesi olarak flint kullanılır. Angoplar genellikle az miktarda flint içerirler. Flint angopda çekmeyi azaltır ve angoba istenen sertlik özelliklerini kazandırır ve sır dolgusu olarak artırır. Angop kompozisyonunda genelde flint % 30-50 oranında bulunur.

Pirofillit, plastik olmayan bir alüminyum silikattır ve dolgu malzemesi olarak kullanılır.

Sertlik için, angoba küçük bir boraks ilavesi yararlıdır. Boraks, çözünebilen yeniden kurutulduğunda kristalizasyona bağlı olarak şekil değiştirmeyen, daha sert kaplama işlenmesi ile hasar oluşturmayan bir ilavedir. Organik bağlayıcılar, örneğin şeker veya sakız, bu amaç için kullanılabilir fakat kaynatmada dezavantaja sahiptir.

Opaklık için angoba zirkonyum oksit ilave edilir. Koyu renkler opaklık için zorunlu değildir. Ancak eğer bir opak ve çok beyaz bir angoba ihtiyaç duyulursa, opaklaştırıcılar beyazlığı artırmayı opaklığı kaybetmeden daha ince uygulanan angop ile başarırlar.

ZnO, ZrO₂ kadar dengeli çalışır fakat daha pahalıdır. Angoplar, sırlarla karşılaştırıldığında kompozisyon farklılıklarında geniş bir tolerans vardır. Bazen angopdaki bir malzeme pişme sonucundaki belli farklılıklar nedeniyle % 10 artırılabilir yada azaltılabilir. Angopdan istenen şey kurutma süresince çatlamadan ayrılmadan veya köşeleri kaybetmeden yapışma göstermesidir ve pişme sırasında kompozisyonun yüzeyinden kaybolmaması istenir, sır dolgusunda ergimeden kalması istenmez. Her ne kadar angop testlerinde sertliğe önem verilirse de, angobun ham çekmesindeki uyum malzeme kompozisyonundaki çalışma aralığını kolaylaştırır [6].

3.2. Duvar Karosu Üretim Prosesinde Angoplamanın Yeri ve Önemi

3.2.1. Angobun Görevleri

1. Açık renkli pişmeyip, kirli bir pişme rengi gösteren çamurları örtmek,
2. Renkli angop kullanılarak ürüne yeni renkler ve dekor olanakları sağlamak. Bu durumda ürünün üretiminde kullanılan çamurun tümünün renklendirilmesi yerine, yalnızca angop çamurunun renklendirilmesi yeterli olur.
3. Sinter angop gibi özel angop türleri kullanarak, alttaki ürüne su geçirmezliği, direnç gibi bazı fiziksel özellikler kazandırmak.

3.2.2. Angop Hazırlanması

Angop bileşimleri ürünü istenilen renkte, uygun yoğunlukta bir tabaka ile örtülecek, kuruma ve pişme ile meydana gelen küçülme sırasında ürünü saracak, ürünün olgunlaşma sıcaklığına benzer ya da ondan biraz daha düşük sıcaklıkta camlaşacak ve sır tabakasının altında, sırn içerisinde çözülmeksizin, parçalanıp yada soyulmaksızın kalabilecek şekilde tasarlanmalıdır. Kullanılan bünyenin yaş, kuru, bisküvi olması, pişme ısısı, hazırlayacağımız angobun yapısını belirler. Bu verilere göre angop üretim akım şeması şekil 3.2'deki gibidir.

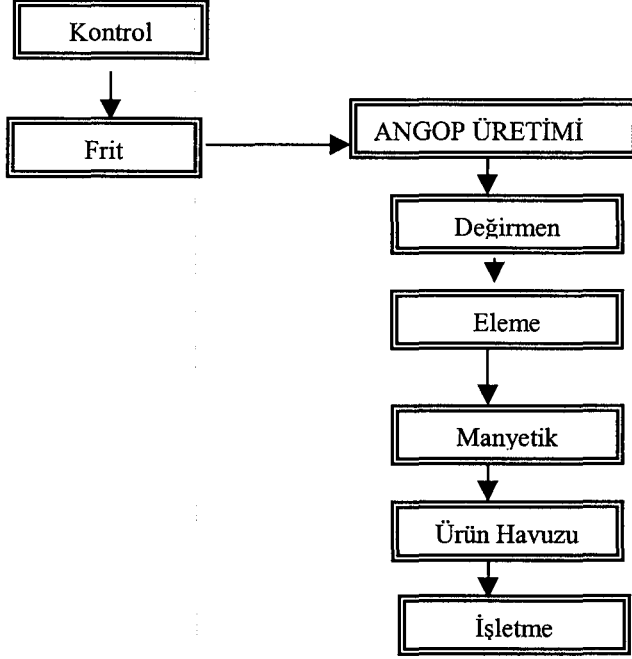
Angop hazırlamada renk, çamurun çekmesi gibi faktörler uygun ise yaygın yöntem ana bünyeyi kullanarak angop yapmaktır. Bu yöntemde ortaya çıkabilecek olan küçülme farklılıkları olmayacağından daha rahat bir çalışma ortamı sağlanır. Bu tür angoplar ürün üzerine püskürtme, akıtma, daldırma ve fırça ile boyama yöntemleri ile uygulanabilir. Angobun iyi tutması için ürünün nemli ve çekmeye başlamamış olması gerekir. Böyle bir angobun getireceği güçlük angobun oldukça nemli bir bünyeye uygulanması gereğidir. Eğer angop, kil deri sertliğinde iken uygulanırsa ürün kendi bünyesinde küçülme eylemine girmiş olacağından angop gevşer ve ürün küçüldüğünden çatlar, kabuklanır.

Angop hazırlamak için;

Uygun hammadde seçimi önemlidir. Angopda kullanılan kilin kimyasal ve fiziksel özellikleri mümkün olduğu kadar üstüne uygulandıkları bünye bileşimine yakın olmalıdır. Uygulanacak yüzeyden daha plastik olması halinde, yüzeye uyması kolaylaşır ve yapışkanlık sağlar. Hammadde oranları iyi ayarlanmalıdır. Öğütme süresi iyi ayarlanmalıdır. Uygulama yöntemi de sonuç üzerine etki yapar.

Angop yapımında gerekli incelikte hazırlanması koşulu ile ana bünyenin yapısını oluşturan kilden yararlanılarak angop yapımında kullanılacak kil sulandırıldıktan sonra, istenilen inceliğe gelene kadar dinlendirilir. Dinlendirildikten sonra yaklaşık 30 dyn'lik elekten süzülerek tekrar dinlendirilmeye bırakılır. Eğer kil içerisinde silis oranı yüksek ise bir süre değirmende öğütülmesi yararlı olur. Öğütme süresi çok önemlidir. Bunun için 500 gr silisli kil için ortalama 5 saat öğütme süresi uygundur. Süre daha fazla uzarsa silis tanelenmiş olacağından hazırlanan angop yüzey üzerinde tutunamaz ve parçalar halinde dökülür. Altaki ürünün yapısını oluşturan çamurdan

yararlanıldığında % 70 kullanılan bünye çamuru, % 20 aynı bünyenin pişmiş ince kırığı, bazen % 10 feldispat katkısı ile angop hazırlanabilir. Hazırlanan angop, açık ağızlı kapların içerisinde suyun buharlaşmasını önlemek için kapalı muhafaza kaplarına konur [8].



Şekil 3.2: Angop Üretim Akış Şeması

3.2.3. Angop Uygulama Teknikleri

Angoplar seramik karo bünye üzerine spreyleme veya kampana yöntemi ile kurutmadan sonra, sırlamadan önce karo yüzeyi döner fırçalarla silinip tozlar emildikten sonra uygulanır.

Angop uygulamada, duvar karosunda çoğunlukla kampana ile angoplama yapılır. Kampana ile angoplama diske göre daha avantajlıdır. Disk ile yapılan uygulamada, düşük yoğunluktaki malzeme karo yüzeyine damlacıklar şeklinde atıldığında yüzeyde portakal kabuğu şeklinde istenmeyen bir görüntü oluşur. Bunun yanında kampana ile sırlanan ürünlerde sır porozitesi daha düşüktür. Kampanada kullanılan angobun yoğunluğu 1850-1950 g/lt arasındadır. Bu yoğunluk arasında çalışıldığında uygulama sırasında oluşan hava kabarcıkları yok olur. Ayrıca karo üzerine düşen angoptaki su içeriği az, kuru madde yüzdesi fazla

olduğundan ham deformasyon azalır. Fakat yüksek yoğunlukta çalışmak angopta reolojik problemler doğuracağından angoba deflokülant ilavesi yapılır.

Püskürtme yöntemi için angobun spesifik yoğunluğu 1,60 daldırma yöntemi için bu değer 1,30 olmalıdır. Angop bisküvi üzerine uygulanacaksa kil oranı %25'den fazla olmamalıdır. Aksi halde aşırı çökme ve kurutma sırasında pullanma oluşur. Angoplama işleminden sonra ürünler kurutulur ve sinterlenir.

- Püskürtme Yöntemi:

Bu yöntemde angop pistole ile basınçlı hava verilerek ürün üzerine püskürtülür. Püskürtme yöntemiyle yaş, kuru ve bisküvi pişirimi yapılmış ürünler angoplanabilir. Angobu ürün üzerine üç kez püskürtmek yeterlidir.

Angop, angoplanacak parça üzerinde pistole adı da verilebilen özel püskürtme tabancaları ile atılır. Angop tabancasının püskürtme ağız açıklığı, püskürtme basıncı, angop kıvamı, püskürtme mesafesi, başarılı bir angoplamada rol oynayan önemli faktörlerdendir.

- Daldırma Yöntemi:

Bu yöntem ile deri sertliğinde kuru ya da bisküvi pişirimi yapılmış ürünler angoplanır. Yaş ürünler için bu yöntem uygulanmaz. Aksi halde ürün yumuşayıp deforme olur.

Hazırlanan astar geniş ağızlı bir kaba konur. Ürünler kap içine daldırılır ve bir süre bekletilir. Bekleme süresi çok iyi ayarlanmalıdır. Eğer fazla bekletilirse astar tabakası çok kalın olur. Hemen çıkartılırsa çok ince bir tabaka oluşacağından kuruma ve pişme sırasında astar hataları ortaya çıkar. Daldırma yönteminde angobun spesifik yoğunluğu 1.30 olmalıdır.

- Kampana (Akıtma)Yöntemi:

Bu yöntemde, angop sürekli olarak beslenen bir haznenin alt kesit açıklığından, sürekli bir film oluşturacak şekilde akması sağlanır. Yürüyen bir bant üzerine yerleştirilmiş olan ve bu angop perdesinin altından geçen parçaların sürekli olarak angoplanması sağlanır. Yüksek verimli bir angoplama yöntemidir. Başarılı bir akıtma angoplaması yapmak için her şeyden önce angop perdesinin

kesiksiz ve her tarafta aynı incelikte akması gerekir. Bu, angop haznesinin iyi beslenmesi angobun iyi süzülmesi, hazne perde aralığının iyi ayarlanması ve çapaksız olması gibi faktörlerin hepsinin bir arada çok uyumlu olmaları sonucu sağlanabilir.

Sır bandının hızında çok iyi seçilmesi gerekir. Parça üzerindeki angobun kalınlığı, angobun yoğunluğu, angop perdesinin kalınlığı ve bandın hızı ile çok yakından ilgilidir.

Bu gruba sokulması uygun bir diğer angoplama sistemi de merkezkaç kuvvet tekniğinden yararlanarak yapılan angoplama yöntemidir. Kalın duvar ve yer kaplama plakalarının çoğu zaman ilk pişirim yapılmaksızın dik olarak bir bantta yürütmesi sırasında, angop, dönen bir sistem ile plakaların yüzeylerini angoplayacak şekilde savrulur. Yine yürüyen bandın hızı ve dönen diskin devir sayısı ayarlanarak, parçaların istenen kalınlıkta angoplanması sağlanabilir.

Akıtma yöntemi genellikle yaş ürünlerin angoplanmasında kullanılır. Hazırlanan angop bir kap içine alınır. Geniş ve boş bir kap üzerinde seramik bünye elle tutulur. Diğer elle angop seri bir şekilde ürün üzerine akıtılır.

Eğer akıtma yapılırsa ürün astarı daha çok emeceğinden kalın bir astar tabakası oluşur. Bu da kuruma ve pişme sırasında dökülme ve pullanmalara neden olur.

- Fırça Yöntemi:

Fırça yöntemi kuru ve bisküvi pişirimi yapılmış ürünlerde uygulanır. Yaş ürün üzerine uygulanmaz. Çünkü bünye astarı yeterince emmediği için fırça izleri oluşur. Bu yöntemle angoplama da özel fırçalar kullanılır.

3.2.4. Angop Hataları

1. Parçaların üzerine toz veya yağ lekelerinin bulunması hatalı angoplamaya yol açar bu bölgeler angobu iyi alamayacaklarından kabuklanma ve toplanma gibi hatalar ortaya çıkabilir.
2. Toplanma şeklindeki angop hatası angobun gereğinden fazla öğütülmesi sonucunda da ortaya çıkabilir.

3. Angobun yeteri kadar inceltilememesi ve iyi süzülememesi de yine bir angop hatası olarak ortaya çıkar. Kaba tanelerden oluşan angop ile angoplanan parçalar düzgün bir yüzey göstermezler.
4. Angobun yüzeye uygulanmasında gramajın yeteri kadar olmaması sonucu grimsi bir yüzey oluşur.

3.2.5. Bünye Sır Uyumunda Angoplamanın Önemi

Seramiklerde önemli problemlerden biriside; sır, angop ve seramik malzeme arasındaki genişleme farkından ortaya çıkan problemlerdir [17].

Genleşme katsayılarının farklı oluşu nedeniyle, sırlanmış seramik malzemede sırların çatladığı ve böylece seramik malzemenin su geçirmezlik özelliğini kaybettiği ve çirkin bir görünüş aldığı çok rastlanan hatalardandır.

Genellikle sırnın genleşme katsayısı, üzerine uygulandığı seramik malzemeninkinden daha büyüktür. Bu nedenle, sıcaklık değişiklikleri sonunda sırda kılcal çatlaklar meydana gelir. Daha sonra bu çatlaklardan giren su, dış sıcaklığın ani olarak düşmesi sonucunda sır tabakasının arkasında donarak sırnın pul pul dökülmesine sebep olur.

Genleşme katsayısı farkı porselende sırnın yarısı kadardır. Bu farkı azaltmak için sır içerisine sırnın genleşme katsayısını azaltan bazı maddeler katılır. Bu maddeler asit borik, kurşun oksit ve çinko oksit gibi maddelerdir. Kurşun oksit özellikle sırlı tuğlalarda kullanılan bir maddedir.

Eğer sır kaplandığı seramikten daha fazla küçülürse, bu durumda sırda çekme küçülmeleri meydana gelir ve bazı hallerde bu gerilmeler, seramik eleman çok ince veya gevrekse elemanın kırılmasına sebep olur. Fakat bu olay genellikle sırnın çatlaması ile sonuçlanır.

Sırlanan seramik elemanın sırdan daha fazla küçülmesi halinde sırda basınç gerilmeleri meydana gelir. Bu gerilmeler sonucu sırda meydana gelen çatlamlar pul pul dökülme (yapraklanma) şeklinde olur.

Uygulanan çeşitli angopların en önemli görevi; gövde üzerinde kalıcı opak katman oluşturmaktır. Bu nedenle angopta masse ve sırnın ortak problemlerini minimize edecek kilin örtücülük özelliğinin hakimiyetini sağlaması önemli bir

noktadır. Bunun yanında angop bünyesindeki diğer flaks hammaddeler ikinci derece yer almaktadır [8].

Eğer yer karosu gibi yüksek sıcaklıklar söz konusuysa angop içindeki angop kilinin bağlama özelliğine dikkat edilmelidir. Düşük sıcaklık da ise angop kilinin beyazlık gibi sahip olduğu fiziksel özellikler önem taşımaktadır. Burada önemli olan angop bünyesindeki flaks hammaddelerin yönlendirilmesinde bağlama özelliğinden dolayı kil önemlidir.

Seramik karo endüstrisinde, pişirme teknolojilerinde geleneksel çift pişirimden hızlı tek pişirim prosesine geçiş sürecinde sır kompozisyonları ve formülasyonlarında farklılıklar meydana gelmiştir. Kendine özgü fizikokimyasal ve kimyasal özellikleri göz önüne alındığında, cam seramikler karo sırları oluşumunda önemli duruma gelmiştir. Bu yeni malzemeler seramik sırların formülasyonlarında endüstriyel skalada başarı sağlamıştır ve daha önceki endüstriyel formülasyonlar klasik $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ ve $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemleri hızlı pişirim teknolojileri karo sırları olarak pratik uygulamalarda bünye özellikleri ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Böylece son seramik karo ürünlerde aşınma direncinde artış sağlanmıştır. Her iki geleneksel ve yeni pişirme teknolojileri ile angop kompozisyonları kullanılabilir [10].

Seramik yer ve duvar karoları her bir tabakasında bir ürün içeren, özel estetik ve fiziksel fonksiyonlara sahip karışım tozlarının katı hal reaksiyonları ve faz transformasyonları ile oluştuğu çok kompleks tabakalı sistemlerdir. Karoların yüzey tabakasında sır oluşumunu görürüz ve genellikle bu sır bazı vitrikiye oksitler ve inorganik ilavelerden oluşur [10].

Yer ve duvar karosu sektörü son yıllarda derin teknolojik gelişmelere uğramaktadır ve yeni teknolojilerin, otomasyon, üretim prosesindeki akışta bütünleşmenin tanıtılması ile daha fazla gelişmektedir. Büyük teknolojik yenilikler sulu öğütme, sprey kurutma, yüksek basınçlı kuru presleme, roller kurutma ve özellikle hızlı tek pişirimi içermektedir [10].

Pişirme teknolojisindeki değişimler ile sır kompozisyonlarında farklı formülasyonları içeren yeni cam çeşitlerinin oluşumunu içermektedir.

Çoğu ileri cam sistemleri üretiminde elde edilen bilgi, gelişen ve iyileşen sırların avantajları sağlanmalıdır, fakat üretim tekniklerinin ve kompozisyonların

şimdiki uygulaması yeni cam uygulamalarında kullanılır, özellikle kristalin malzemeler ve cam seramikler sır üretimi için direk etkili değildir. Yapılan araştırmalardaki artış, gelişme ve yeni malzemelerin üretimi ve onların mükemmel mekanik, kimyasal ve optik özellikleri seramik sırlarda pozitif tepki sağlar [10]. Bu tepki seramik karo yüzeylerindeki yüksek kalite, gelişmiş teknik ve estetik özellikleri ile oluşturulan yeni fritler geliştirilerek sağlanmıştır.

Market yönelimleri, ihtiyaç duyulan dizayn ürünlerinin kullanım ortamında üretimi ve cam seramiklerin sır olarak düşünülmesi ve yaygın kullanımı özel karakteristikleri ile sırlar için süreklilik sağlar. Şu ana kadar, cam seramik sistemleri seramik karo endüstrisinde yeterli kullanılmadı, sadece mat sırlarda opaklaştırıcı olarak kullanılmıştır [8].

Seramik karo endüstrisi için istenilen ve yeni hızlı tek pişirim teknolojileri için seramik sır dizaynı zorunludur. Yapılan çalışmalar çoğu önemli teknolojik ve ürün isteklerinden bazılarını göstermektedir ki cam seramik sistemler karolar için yeni kaplama malzemesi sisteminde aday olarak düşünülebilir.

Sırlar ince, camsı kaplamalardır, genellikle 0,14-0,50 mm kalınlığındadır. Hammaddelerin karıştırılmasından sonra, karışım yüzeyde yayılır, yüksek sıcaklıkta sinterlenir, sırlar seramik bünyede olgunlaşır. Sır kompozisyonu seramik bünyenin yüzeyinde yapışma sağlamalıdır, standartlara göre bazı mekanik ve fiziksel özellikleri geliştirmelidir. Farklı estetik özellikler oluşmalı (mat, saten, opak) renk vermelidir [8].

Bugün, hızlı pişirim skalasında geleneksel pişirme skalasından daha iyi fiziksel ve kimyasal özellik de üretilen ürünler oluşmuştur. Hızlı pişirim karoların markette standart geleneksel fırına göre daha iyi özellik gösterdiği belirtilmiştir [10].

Böylesi gelişmeler, yeni bünye kompozisyonu ve dokunun mikro yapısı ile sağlanır ki kil minerallerinin azalması ile bu mikro yapı karakterize edilmiştir. Safsızlık ve malzemelerin tanıtımı çekme azalması olayı, tozların partikül boyunun azalması, artan pişirme sıcaklığında reaksiyon oranında artış ve yeni tipte sır kullanımı çift pişirim prosesinde kullanılan geleneksel sırlar sayesinde toprak alkali oksitlerin büyük miktarı tanıtılarak oluşan ötektik kompozisyonlarına dayandırılır [10].

Endüstriyel bir seramik prosesinde benimsenen ve belirlenen teknik ve bilimsel çözümler ürün karakteristiklerinde ürünün fiziksel ve kimyasal oranını geliştirme dizaynını sağlar. Her ne kadar yapı ve roller fırındaki hızlı pişirim operasyonları geleneksel tünel fırındaki yavaş pişirime benzese de hızlı pişirimin roller fırına göre bazı avantajları vardır.

Ürünler, pişmiş karoda iyi termal değişim ve ısı transferine izin verecek şekilde tabakalı yerleştirilir. Refrakter desteğinin eliminasyonu sayesinde fırın içinde ürünler ateşe doğru taşınır. Bu özellik çok iyi bir ısı homojenizasyonuna izin verir. Fırın saykılı kısadır. Pişirme prosesi mekanik yükleme ile otomatiktir. Roller fırınlar termal süreklilikleri düşük bir seviyededir. Otomatik yükleme taşıma ekipmanı fabrikanın bölümleri arasında geçiş garantisi sağlar. Enerji tüketimi geleneksel olandan daha azdır. Hızlı pişirim sadece pişirme skalasına bağlı değil aynı zamanda malzemelere de bağlıdır [10].

3.3. Opaklık

Opaklık, ışının sırt içindeki partiküller veya kabarcıklardan dolayı meydana gelen difüzyonu yansımaları ve kırılmasının bir sonucudur. Saçılım sırda bulunan ve camsı fazdan farklı kırınım indisi değerlerine sahip partiküllerden dolayı ortaya çıkar. Ayrıca cam eriyiğinin kristalleştirilmesi veya cam harmanına birbiri içinde çözünmeyen iki ayrı camsı faz oluşturacak şekilde bileşiklerin ilavesiyle de opaklık sağlanabilir. Daha önceleri kalay oksit bu açıdan yaygın bir biçimde kullanılmış ancak günümüzde yerini daha ucuz olan zirkona bırakmıştır. Zirkonyum bileşikler diğer opaklaştırıcılara göre daha inerttir [9].

Yapılan araştırmalar diğer opaklaştırıcılarla birlikte kullanıldığı takdirde titanyum dioksidin opaklığı artırdığını göstermiştir. Opaklaştırıcıların parlaklık derecesinin opaklaştırıcı cinsine göre farklılık gösterdiği de bulunmuştur. Örneğin TiO_2 içeren sırtın parlaklığı artan pişirim sıcaklığıyla hızlı bir şekilde düşerken zirkon içerikli ve SnO_2 'li sırtların parlaklığının sıcaklıkla pek fazla değişmediği belirlenmiştir. Ayrıca opaklaştırıcının tane boyutu da nihai ürünün kalitesi açısından önemlidir. Tane boyutu büyüdüğü zaman pişirim sıcaklığı yükseldikçe beyazlık derecesindeki düşüş arttığı gibi aynı sıcaklıkta pişmiş numularda tane boyu büyük olanın beyazlık derecesinin düşük olduğu görülmektedir. Şayet

opaklaştırıcı olarak zirkon kullanılıyorsa ve tanecik boyu 1 μm altındaysa sırn beyazlık derecesi yüksek olacağı gibi pişirim sıcaklığındaki değişmeler beyazlık derecesini fazla etkilemeyecektir. Tanecik boyu büyüdükçe opaklaştırıcının fiyatı belki ucuzlayacaktır ancak beyazlık derecesi düşük olacağı gibi sıcaklık farklılıkları daha açık bir şekilde kendini gösterecektir [9].

3.3.1. Kırınım

Işığın transparan malzemenin içinden geçerken hızı düşer, bunun sonucunda ara yüzeyde kırınım meydana gelir.

Elektromanyetik yayılmanın ortamda yavaşlaması sonucu elektronik polarizasyon meydana gelir. Ortamdaki atomların veya iyonların büyüklüğü, etkinin şiddetini oldukça etkiler. Büyük atom ve iyonlar elektronik polarizasyonu artırır böylece hız azalmasıyla kırınım indisi de artar. Kübik kristal yapılara sahip seramik ve camların indisi kristallografik yönden bağımsızdır, kübik olmayan kristaller ise anizotropik kırınım indisine sahiptir. İyon yoğunluğunun en yüksek olduğu yön boyunca indis en büyüktür.

Bazı seramikler için kırınım indisi şöyledir:

Kuvars:1.55	Zirkonyum oksit:2.40
Spinel:1.72	Zirkon: 1.85
Periklas:1.74	
Korund:1.76	

3.3.2. Yansıma

Işık yayınımlı, kırınım indisi farklı bir ortama geçtiğinde ışığın bir kısmı yüzeyden yansıtılır. Katının indisi arttıkça yansıma da artar.

3.3.3. Absorbsiyon (Soğurma)

Metalik olmayan malzemeler görünür ışıkta opak ya da geçirgen (transparan) olabilirler. Bu malzemeler transparansa eğer genelde renkli gözükürler. Üç temel mekanizma ile bu malzemeler ışık radyasyonunu absorblarlar. Birinci mekanizma elektronik polarizasyondur. Elektronik polarizasyon tarafından oluşan absorbsiyon sadece atomların ışık frekansları için

önemlidir. İkinci mekanizma elektron taşınmasını içerir. Bu taşınma malzemelerin elektron enerji bant yapısına bağlıdır. Burada uyarılmış atomun bant boşluğuna geçmesi ile absorpsiyon oluşmaktadır. Diğer bir mekanizma ise bant boşluğunun içine yerleşmiş olan safsızlık ya da hataların enerji seviyelerinin elektron geçişi ile bağlantılı olmasıdır. Elektron, yaklaşık olarak dolu olan değerlik bandından, bant boşluğunu geçerek, boş durumda olan iletkenlik bandının içine girmesiyle uyarılmış olur. Serbest elektron iletkenlik bandına gider ve değerlik bandında boşluk yaratır.

Bu sonuçlar ışığında bütün görünür ışık elektronları, değerlik bandından iletken bandına geçmesiyle absorblanır. Yarı iletken malzemeler 1.8 eV'dan daha düşük bant boşluğu enerjisine sahiptirler, sonuçta bu malzemeler tarafından absorblanırsa bu malzemeler renkli görünür. Görünmeyen ışık, yaklaşık 3.1 eV bant boşluk enerjisinden (E_g) büyük değere sahip olan metalik olmayan malzemeler tarafından absorblanır. Bu malzemeler yüksek saflıktaysa transparan ya da rensiz görünürler [9].

3.4. Opaklaştırıcı Olarak Zirkonyum Kullanımı

Seramik angoplar, sır uygulamaları sonucunda optimum gelişmeye izin veren yüksek beyazlık ve opaklık davranışı göstermeye ihtiyaç duyan kaplamalardır. Bu beyazlık ve opaklık davranışını başarmak için angop kompozisyonuna seramik frit ve sırlarında geniş oranda kullanılan zirkon ve zirkonyum silikat ilave edilir. Son zamanlarda yüksek zirkon fiyatları nedeniyle benzer özellikler gösteren alternatif malzeme araştırmaları yapılmaktadır. Birinci adım olarak, sırlarda ve angoplarda opaklaştırıcı olarak zirkonyum silikat yerine kullanılan yeni hammaddeler geliştirilmektedir [11]. Bu yeni hammaddelerde yeni kristalizasyon mekanizmaları ile angop bünyeler üzerinde geliştirilmek istenen cam seramik kristalizasyon mekanizmasıdır.

Zirkonyum zirkon gibi spesifik bir faz halinde bulunur. Zr içeren sırlar transparandan yüksek opaklığa, puslu görünümünden tamamen mata değişen özellikte olup her tür seramik altlık üzerine uygulanır. Etkili ve ekonomik olması yüzünden opaklaştırıcı olarak zirkonyum silikat kullanılmaktadır.

Opaklığın derecesi alüminyum ve çinko gibi diğer sır bileşenlerine bağlıdır. X-ışını incelemeleriyle pişirilmiş sırlarda ana opaklaştırıcı fazın zirkon olduğu saptanmıştır. Fritle kullanıldığında opaklaştırıcı fazın önce zirkonya, ısı işlem sonucunda da zirkon olduğu tespit edilmiştir.

Zr sır özelliklerini etkilemesi açısından alüminyuma benzer. Zr seviyesi arttıkça (silis fazlalığı bile) sır daha refrakter bir hal alır ve pişirim sıcaklığında akışkanlık azalır. Bu tür sırların eriyik halden katılaşmaları çok hızlıdır. Zr bileşiklerinin sıra ilavesi yoğunluğu artırırken aynı zamanda, ısıl genleşmeyi de düşürerek çatlak dayanımını yükseltir. Diğer kristallerle karşılaştırıldığında zirkonun α 'sı düşüktür ($4,5 \cdot 10^{-6}/C$). Artan Zr ile sırnın mekanik mukavemetide artar. Fritli sırlarda Zr ilavesi yüksek kırınım indisleri sağlar, kimyasal dayanımı artırır. Düşük miktarlarda bulunması opaklık için yeterli değildir. Ancak, sırnın bu şekilde kimyasal dayanımı iyileştirilir. Sırda opaklık eldesi için kalay oksitten daha çok zirkonyum silikata ihtiyaç duyulur.

Opaklaştırıcı olarak zirkon, atmosferde bulunan uçucu krom bileşikleri yüzünden beyaz kalay sırlarında rastlanan pembeleşmeyi göstermez. Zirkon sırlarındaki beneklenme, frit prosesi esnasında karbon ve diğer kirleticilerin bünyede bulunup daha sonra sırnın yüksek viskozitesinden dolayı sistemden uzaklaştırılmamalarının bir sonucudur. Beyaz seramik sırlarının pek çoğu zirkonyum fritleri kullanılarak elde edilir. Bu fritlerde opaklık seramik karoların tabii tutuldukları pişirim çevrimleri sırasında ortaya çıkan çeşitli kristal fazlarından kaynaklanmaktadır. Temel kristal faz zirkonyum silikat-zirkondur. Başlangıç fritinin kimyasal bileşimine bağlı olarak diopsit, vollastonit vb. çeşitli fazlarda oluşabilmektedir. Aynı zamanda mükemmel mekanik ve kimyasal özelliklere sahiptirler ve endüstride kullanılan pişirim çevrimlerine kolay uyum sağlarlar. Hazırlanmış ZrO_2 'in frite ilavesi ise bu oksidin yüksek refrakterliğinden dolayı reaksiyon hızlarını artırır [11].

Frit esaslı bir duvar karosu sırnın yapılan ısı işlemlerin oluşan kristal fazlarının türünü ve miktarını nasıl etkilediğine dair yapılan bir çalışmada başlangıç frit kompozisyonuna bağlı olarak temel kristal fazın zirkon olduğu tespit edilmiştir. Farklı sır pişirim sıcaklıklarında pişirilen sırlı numunelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri yapılmıştır. SEM fotoğraflarından

900°C'de zirkon kristal fraksiyonunun çok küçük olduğu 900-1000°C'de artan sıcaklıkla birlikte kristal faz miktarını arttırdığı (kristal boyutunda da bir miktar artış gözlenerek) 1000°C'de maksimum konsantrasyona ulaşıldığı 1050-1100°C bölgesinde ise kristal boyutunda ki artışın az da olsa devam ettiği buna karşın birim alana düşen kristal sayısında azalma olduğu görülmüştür. Kristal boyutunun 10 µm'dan küçük olduğu tespitinin yapıldığı bu çalışmada sonuç sıranın beyazlık indisinin kristalin zirkon konsantrasyonu ile direkt alakalı olduğu görülmüştür. Başlangıç fritindeki zirkonyumun tümü zirkon formunda kristalleşmiş ise maksimum değere ulaşmaktadır. Maksimum zirkon miktarı, 1100°C'yi aşan sıcaklıklara ısıtılma oranında pek etkilememiş görünmektedir. Başlangıç fritinin ortalama tane boyutu kristalleşme sürecinde önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca fritle birlikte, frit içinde çözünmeden gelen zirkonya ve zirkon partiküllerinin kristalleşmenin nispeten daha düşük sıcaklıklarda başlamasına neden olduğu bildirilmiştir [13]. Yapılan bu çalışmada; angop opaklığı ve zirkonyum silikat arasında bir ilişki belirlemek için çeşitli denemeler yapılmıştır. Bunun için, standart % 16 zirkonyum silikat içeren bir endüstriyel angop (A) ve zirkonsuz olan bir başka angop (B) ile deneme yapılmıştır. Bu iki angop bünye üzerine uygulandıktan sonra farklı pik sıcaklıklarında pişirilmiştir. Zirkonsuz angop tabakası test edilen tüm sıcaklıklarda daha düşük beyazlık indeksine sahip olduğu görülmüştür. Örneğin 1140°C'de angop (A) özellikle L ve Ib (beyazlık indeksi) 90,05 ve 77,5 değerinde davranmıştır. Oysa zirkonsuz angop (B) aynı parametrelerde 78,02 ve 72,2 beyazlık değerini vermiştir [13]. Bu sonuca göre, zirkon oranı ve opaklık arasında, zirkonun mekanizma üzerinde etkisini artırdığı görülmektedir. Eğer sisteme artı zirkonyum silikat partikülleri ilave edilirse, partiküller pişirme esnasında camsı fazda çözünmez duruma geçebilir ve sonra camsı fazda ayrılmaya başlayabilirler. Soğuma çevrimindeki opaklaşma sırasında zirkonyum partiküllerinin yeniden katılaşmaya başlamasından dolayı, zirkonyum silikat camsı fazda çözünmez duruma geçer [11]. Sonuç da; çalışılan angobun opaklık ve beyazlığı temel olarak ergimemiş zirkon kristalin çekirdeklenmesinden dolayı ve pişirmede camlaşmış zirkonyum silikat kristallerinden dolayıdır [11].

4. CaO-MgO-SiO₂ CAM SERAMİK SİSTEMİ

Cam seramikler camlaşmanın tamamlanması ile oluşan mikrokristalin malzemelerdir. Genellikle yüksek kimyasal ve termal şok direnci ile birlikte düşük termal genleşme katsayısına ve geniş bir uygulama alanına sahiptir [15]. Son zamanlarda, gelişen mekanik özelliklerde, aşınma ve sürtünme direnci artırılan duvar karosu ürünlerinde uygulanmaktadır [7]. CaO-MgO-SiO₂ üçlü sisteminde camsı kompozisyonun kristalizasyonundan meydana gelen cam seramikler bazı kristalin fazlara ayrılırlar: Forsterit, diopsit, protoenstatit ve akermanit. Silikat fazların mekanik özellikleri ve dayanıklılığı sayesinde cam seramik malzemeler oluşturulur ve kimyasal direnç gösterirler.

Camdan cam seramik üretimini sağlayan kristalizasyon cam içerisindeki kristal fazların çekirdeklenme ve büyümelerini uygun ve dikkatli bir ısıl işlem programı ile sağlar. İstenilen yapı ve özelliklerin geliştirilmesi açısından sıcaklık kademeleri ile oynanabilir [16].

Cam seramiklerin sahip olduğu özellikler :

- Yüksek mekanik mukavemet
- Düşük ısıl genleşme katsayısı ve genleşme uyumu
- İyi kimyasal dayanım ve spesifik elektriksel özellikler

Bir diopsit cam seramik malzemenin kullanım alanlarını, fiziksel ve kimyasal özellikleri belirler. Bu özelliklerin diğer malzemelerle olan karşılaştırılması çizelge 4.1’de verildiği şekilde değişmektedir.

Çizelge 4.1: Diopsit Cam Seramik ve Diğer Bazı Malzemelerin Fiziksel Özellikleri Açısından Karşılaştırmaları

Malzeme	Sertlik (VHN) Kg/mm	Sertlik (moh’s)	Bükülme muk(Mpa)	Isıl gen (k-1.102)	Yoğunluk (g/cm ³)
Diopsit Cam Seramik	950-1000	7-7,5	90-130	60-85	3,1
Granit	-	5,5	15	50-150	2,7
Düz Cam	580-610	6	55-70	90	2,5
Çelik	550-650	5,5	>300	650	7,8

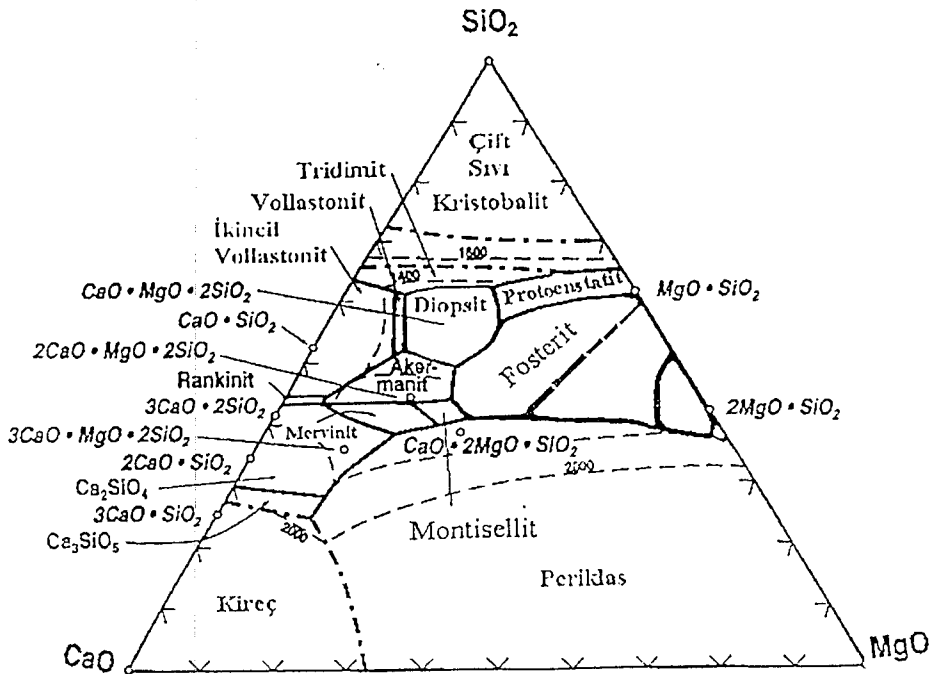
Bu çizelgeden de görüleceği gibi diopsit cam seramik kimyasal dayanıklılık, sertlik ve mukavemet açısından geleneksel rakip malzemelerden üstündür. Bu özelliklere bakılarak diopsit cam seramiğin 3 alanda aday olabileceği düşünülebilir [15].

1. Dış Cephe kaplama, yer döşemesi
2. Hammadde hazırlamada
3. Kimyasal madde depolama ve taşımada

4.1. CaO-MgO-SiO₂ Sistemindeki Diopsit Oluşum Mekanizmaları

Diopsit, CaO-MgO-SiO₂ üçlü sisteminde kristalleşen bir fazdır. CaO-MgO-SiO₂ üçlü faz diyagramı Şekil 4.1’de görülmektedir.

Diopsit kırınım indisi yüksek (1,85) bir faz olması dolayısıyla seramik karo ürünlerinde sır ve angop için alternatif opaklaştırıcı olabileceği, aynı zamanda bu cam seramik sisteminde elde edilen fritlerin karo bünyesinde çeşitli oranlarda kullanımı ile hem mukavemeti hem de beyazlık gibi fiziksel özelliklerin iyileştirilebileceği yapılan son çalışmalarda belirtilmektedir [15].



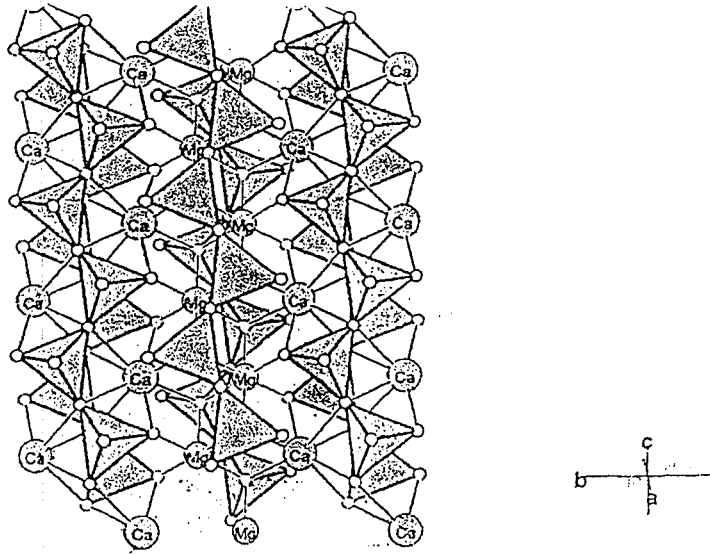
Şekil 4.1: CaO-MgO-SiO₂ Üçlü Faz Diyagramı [15]

Çizelge 4.1'deki karşılaştırmaya ilaveten kimyasal ve kristal özellikleri çizelge 4.2'de görülmektedir.

Çizelge 4.2: Diopsitin Kimyasal ve Kristal Özellikleri

Özellik	Açıklama
Kimyasal Formülü	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
Molekül Ağırlığı	216,55 gm
Kompozisyonu	%25,90 CaO, %18,61 MgO, %55,49 SiO_2
Kırınım İndisi	1,85
Kristal Yapısı	Monoklinik

Diopsitin kristal yapısı, zincirli ve silikat şeklinde tetrahedra silikalara Ca, Mg atomları ile birleşmesinden oluşmuş monoklinik bir yapıdır. Bu yapı Şekil 4.2'de görülmektedir [15].



Şekil 4.2: Diopsitin Kristal Yapısı

Diopsit kristal yapısı içerisinde Fe atomunun yerine geçip Fe^{+2} formunu aldığı bilinmektedir. Fe^{+2} formundaki demir iyonu beyaz renk verdiği için, diopsit

içeren angop kompozisyonlarında özellikle demir oranı yüksek killerin renk özelliklerini değiştirmeden kullanılabilmesi mümkündür [15].

Seramik angoplar sır uygulamaları öncesinde izin verilen optimum gelişmede yüksek opaklık, beyazlık ve sertlik davranışına ihtiyaç duyarlar. Bu davranışı angop kompozisyonunda zirkon veya zirkonyum silikat başarmaktadır. Ancak artan zirkon fiyatları nedeniyle benzer özellikler gösteren alternatif malzemeler için araştırmalar yapılmıştır. CaO-MgO-SiO₂ cam seramik sistemi de, sırlarda ve angoplarda opaklaştırmayı sağlayan zirkonyum silikat mekanizmasına alternatif olarak geliştirilmektedir.

Cam seramik malzemeler uygun camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilmektedir. Bunlar büyük oranlarda hacimce % 98-% 95, çok küçük kristaller, genellikle 1 mikrondan daha küçük bir miktarı ile serbest porlu bir kompozit oluştururlar.

Cam seramikler farklı kompozisyonlardaki cam yapıcı sistemlerin sıvı haldeki termodinamik özellikleri göz önünde bulundurularak sıvı haldeki camın kontrollü kristalizasyonu sonucu camda çekirdek oluşumu sağlamak ve oluşan bu çekirdeklerden hareketle de kristal fazın büyümesi ile üretilir. Cam seramikler cam kompozisyonlarından çok daha yüksek mekanik mukavemete ve darbe direncine, daha yüksek refrakterlik özelliğine ve daha düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olabilen çok kristalli malzemelerdir.

4.2. SiO₂-CaO-MgO Sistemindeki Cam Seramiklerde Diopsit-Vollastonitin Termal ve Kimyasal Özelliklerinin Araştırılması

Mekanik özellikleri iyileştirilmiş ve endüstriyel uygulamada metallerin yerine kullanılmaya yönelik ileri teknoloji seramikleri içerisinde en önemli grup cam seramik malzemeler olduğu yapılan araştırmalarla görülmüştür. Cam seramikler çoğunlukla saf malzemelerin karıştırılmasıyla üretilmekle beraber doğal kayalardan ve metalurjik atıklardanda üretilebilmektedir.

Kristalizasyon Prosesinde

- a) %0-10 TiO₂-ZrO₂ ve P₂O₅ çekirdeklendiricilerin etkisi görülür.
- b) Isıtma rejiminde hızlı bir adım bulunmuştur.

Kristalizasyon prosesi için aktivasyon enerjisi değeri DTA metodu ve polarizan mikroskopu ile belirlenmiştir. Kalın tane morfolojisi direk yüzey kristalizasyonu ile bulunmuştur [14].

Çok sayıdaki cam sistemleri arasındaki bu sistemler düzgün termal davranış ile kararlı kristalin faz gelişimi sağlar, toprak alkali metal oksitler, alkaliler içeren camlar büyük önem taşır. Özellikle başlangıç CaO-MgO-SiO₂ sistemi için düşük fiyatta ve çevreye yararlıdır [14].

Sonuçta kontrollü camlaşma prosesi, bu sistemlerde büyük sayıdaki kristalin bileşenlerle oluşturulur. Diopsit (CaMgSi₂O₆) ve vollastonit kristalizasyonu ile cam seramiklerin üretimi bu iki cam formülasyonuna bağlı olarak çalışılabilir. Bu cam seramik formülasyonlarının büyük miktarda ilaveleri ile geleneksel seramik sıklarda kristalizasyon sağlanır.

Yapılan çalışmalarda duvar kaplama malzemesi olarak fiziko mekaniksel ve kimyasal özellikleri açısından granit benzeyen özellikleri fazlasıyla gösteren cam seramik duvar karoların üretiminde kireçtaşı ve dolomit gibi hammaddelerin kullanılabilirliğini de göstermektedir.

4.3. Karo Sır Uygulamaları İçin Yeni Cam Seramiklerde Diopsit Kristalizasyonunda Çekirdeklendiricilerin Etkisinin Araştırılması

Yapısal ve termal teknik kullanılarak çalışılan CaO-MgO-SiO₂ cam seramik sisteminde TiO₂-ZrO₂ ve P₂O₅ oksitlerinin ilavesi ile kristalizasyon etkisi olduğu görülmüştür. Devitrifikasyon prosesi termal davranışından bağımsız olarak değişmiştir. Xray analizinde çalışılan cam seramik sisteminde diopsit kristalin fazı diğer fazlara göre termodinamik olarak daha kolay ulaşıldığı belirlenmiştir. Çekirdeklendiricilerin etkisi karşılaştırıldığında; TiO₂ aktivasyon enerjisini düşürdüğü, P₂O₅ ve ZrO₂ ise aktivasyon enerjisini artırdığı bilinmektedir. Dop olarak ilave edilen bu çekirdeklendiricilerin cam seramik sistemi içerisinde dop ilave edilmemiş olana göre kristal dağılımı SEM ile incelendiğinde çekirdeklendirici ilavesinin daha düzgün bir kristalizasyon sağladığı görülmüştür [13]. Bu sonuç, hızlı pişirme sisteminde bu çekirdeklendirici ilaveleri ile cam seramiklerin karo sıkları olarak veya karo sır bileşeni olarak kullanılabileceğini gösterir [13].

4.4. Bir Diopsit Cam Seramik Sırında Kristalizasyonda Demir Oksidin Etkisinin Araştırılması

Bir diopsit cam seramik sınırının kristalizasyonunda demir oksidin etkisi $K_2O-ZnO-MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ sistemli bir cam seramik friti ve granit temelli bir cam kullanılarak belirlenmiştir. Başlangıç hammaddesi, çinko hidrometalurjisinden kırmızı çamur olarak, kömür külü, demir ergitme fırın curuf ve atıklardan filtre tozu olarak elde edilen hammaddedir. Yapılan sınırlı çalışma ile atıklardan cam seramik üretimi amaçlanmıştır. Metalurjik curuflardan cam seramik surları içeren daha farklı çalışmalar da vardır. Yapılan bu çalışma ile granit atıkların değerlendirilmesi hedeflenmiştir.

Granit atıklar büyük elementler olarak SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 'den oluşan hammaddelerdir. Cam seramik üretiminde, ısı davranışı, demir içeren oksit camların davranışı, sonuç malzemenin belirlenen manyetik özellikleri bir öneme sahiptir. Katı solüsyon oluşumu ile ilgili olarak, faz ilişkisi ve bulk camların kristalizasyon karakteristikleri $CaO-MgO-Fe_2O_3-SiO_2$ temel sisteminde, diopsit ve demir içeren piroksen, literatürde belirlenmiştir. Ancak, bir diopsit cam seramik sınırının kristalizasyonunda Fe_2O_3 'in etkisi XRD, SEM ve EDX mikroanalizlerinde, franklinit ve hematit ($ZnFe_2O_4$ ve Fe_2O_3) olarak bilinen farklı kristalin fazların arasındaki Fe^{+3} iyonlarının dağılımının, orijinal diopsit fazında Fe içeriğine bağlı olarak dağıldığı görülmüştür. Ancak demir içeriği 2 ve %15'den daha fazla olduğunda hematit veya franklinit olarak orijinal sır kristalleri oluşturduğu belirlenmiştir [12].

Diopsit fritleri, karolarda yüksek erozyon ve korozyon direncinde artış gösteren ticarileştirilmiş geçerli kristalin fritlerden biridir. Cam seramik fritleri geleneksel hammaddelerden oluşur. Bu hammaddelerin azlığı tamamlayıcı hammaddelerin kullanılması zorunluluğuna sebep olur. Böylece gelişmiş ülkelerdeki büyük problem teşkil eden organik olmayan katı atıkların değerlendirilmesi amacıyla cam seramik üretiminde ikinci hammadde olarak bu atıkların kullanılabilirliği belirlenmiştir [12].

4.5. Angop Kompozisyonun Özelliklerini Etkileyen Parametreler

Angop opaklığını ve kompozisyonu etkileyen parametreler temelde üç faktöre bağlı olduğu düşünülür.

1. Tabakanın kalınlığı
2. Katı fazın transparanlığı
3. Açık porların bulunması

4.5.1. Kalınlık

Karo düzgünlüğünün kontrol edilmesinde bünye ve sır genişleme katsayı kontrolü, karo üzerinde yeterince etkilidir. Böylece çoğu uygun opsiyonda angoplar formüle edilebilir [18].

Karo üzerine uygulanan angobun kalınlığı sinterleme sonrasında son ürünün opaklık özellikleri, sinterlenme özellikleri, renk özellikleri, sıvı fazın geçirgenliği gibi özelliklerin değişmesini oldukça etkilemektedir.[18]

4.5.2. Katı Fazın Transparanlığı

Bütün camlar ergime sonrasında soğutma esnasında bir sıcaklık aralığından geçerler. Bu sıcaklık bölgesinde sıvı kararsız haldedir. Bu sıcaklıkta yada daha düşük bir sıcaklıkta cam kristallenir. Düşük sıcaklıkta prosesin gereği olarak yüksek viskoziteden dolayı cam tamamen kristal hale geçer. Bu sıcaklıkta cam kararlıdır. Eğer cam çalışma ya da tavlama prosesi esnasında kristalleşmenin çok kolay olabileceği sıcaklık bölgesinde uzun süre tutulursa, kristalleşme meydana gelecek ve böylece cam bozunmuş olacaktır.

Kompleks bir cam soğutulduğunda solüsyonun soğuma sırasında tuz ile doyurulması gibi, eriyik, kristal bir faz ile doyurulmuş olur ve eğer çok hızlı soğutma yapılmazsa kristaller ayrılır [18].

4.5.3. Açık Porların Bulunması

Angop tabakasında açık porların bulunması su lekelenmesi şeklinde angop hatası olarak angobu etkileyen bir parametredir. Bünye ısılandığında sırlı karo yüzeyinin estetik özelliklerinin değişiminin ortaya çıkmasında seramik karolarda oluşan bir hatadır. Angop kompozisyonunun özelliklerinin belirlenmesinde

angopda açık porların bulunması sinterlenme sonrasında istenmeyen sonuçlar doğurabilir. Yapılan araştırmalar sonucunda, bünye ıslandığında sırlı karo yüzeyinin estetik özelliklerinin değişiminin ortaya çıkmasında seramik karolarda su lekelenmesi olduğu belirlenmiştir. Bu hatanın nedeni olarak da seramik angoplarda bulunan açık porların varlığı gösterilmektedir.

Su lekesi poroz karo bünyesine su absorblandığında sırlı seramik karo yüzeyinin koyulaşması olarak belirlenmiştir. A.O.Boschi ve arkadaşlarının bulgularına göre de su lekelenme hatasının angop tabaka karakteristiklerine bağlı olarak ortaya çıktığı belirlenmiştir. Su farklı sebeplerle seramik karo ile kontak kurarak içine nüfuz eder. Bu sebepler;

- Dolguda kullanılan havan
- Dolgudan önce karoların kasıtlı olarak ıslatılması
- Ekleme yerlerinde dış çevrede su olması
- Bina içerisinde su sızdıran borular olması
- Yetersiz su geçirmezliği ile duvarlardan nem alınması
- Dolgudan önce çevredeki nemi alması

Bu hatayı etkili bir şekilde elimine etmek veya kontrol altına almak için sorunun merkezini anlamak gereklidir. ıslandığında poroz bünyenin değişmesinde görünür değişiklik sırlı yüzeyde görünen su lekesini merkezi ile ilgili olduğu tahmin edilir. Bu yüzden su lekesi opaklıkla birleştğinde meydana geldiği düşünülmüştür. Bu hatayı, sır ve angobun bünye renk değişimi görünür bir şekilde engeller. Çünkü, sırda transparanlığın devam ettiği görülmüştür. Kontrollü angop opaklığı ile problemin çözümlenebileceği yapılan çalışma sonuçlarında belirlenmiştir [18].

5. ÇALIŞMANIN AMACI

Seramik angopların en önemli özelliği alttaki bünyeye su geçirmezlik, direnç gibi fiziksel özellikler kazandırmak ve sırlı pişirim sonucunda istenilen rengin sağlanabilmesidir. Direncin yükselmesi, angop sertliğinin artmasıyla sağlanır. Su geçirmezliğinin azalması da kullanılan frit kompozisyonlarındaki değişim, fırın rejimi, tane boyu, uygulanan angobun kalınlığı gibi etkenlere bağlı olarak değişmektedir. Seramik karo endüstrisinde kullanılan pişirim sıcaklıkları ve angop kompozisyonlarında kullanılan frit ve zirkon miktarları göz önüne alınarak, camsı fazda genellikle daha sert kristal faz içeren cam seramik kompozitlerin kullanımı angop fazının sertliğini artırmak, su geçirmezliğini azaltmak, beyazlığını artırmanın alternatif bir yoludur.

Bu çalışmanın amacı, duvar karosu angop özelliklerinin daha iyi hale getirilmesi sırasında maksimum beyazlık ve maksimum opaklık derecesine sahip, minimum geçirgenlik özelliği gösteren, maliyeti düşük yeni duvar karosu angop kompozisyonları geliştirmektir. Bununla beraber, geleneksel seramiklerin önemli bir bölümüne sahip olan duvar karosu sektöründe angop maliyetini düşürmektir. İşletme şartlarında elde edilen ham karoların üzerine uygulanan ve genel olarak sır bünye uyumunu sağlayan astar malzemesi angop, büyük maliyete sahip fritlerin kompozisyonda daha az kullanılması ile üretilmiştir. Böylece üretilen karolar, işletmelerde üretilen karolarla kıyaslanmıştır. İşletme maliyetinin öneminin daha da arttığı bu günlerde, yoğun olarak kullanılan angobun maliyetinin düşürülmesi hem işletme açısından hem de sektörel anlamda büyük önem taşımaktadır. Bu anlamda diopsit kristallenmesi temeline dayanarak üretilen farklı angopların bünye üzerine uygulanması gerçekleştirilmiştir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yukarıda belirtilen amaca yönelik olarak deneysel çalışmalar üç aşamada tamamlanmıştır. Birinci aşamada; geçirimsiz, opaklığı yüksek angop kompozisyonu için diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) kristallerini oluşturan bir frit dizaynı yapılmıştır. Hazırlanan frit reçetelerinde CaO-MgO seger oranlarında yapılan değişikliklerle dört farklı frit kompozisyonu hazırlanmıştır. Bu fritlerin belirli ağırlıkça yüzde oranlarında ilavesi ile elde edilen angopların reolojik davranışlarının kontrolü ve sinterleme sonrasındaki diopsit kristallerinin oluşum mekanizmaları detaylı bir şekilde incelenmiştir. Oluşturulan yeni angop kompozisyonları bir sonraki adımda reolojik özellikleri baz alınarak çalışma için gerekli olan standart angop kompozisyonu oluşturulmasında temel alınmıştır.

İkinci aşama; üretilen dört ayrı frit kompozisyonundan elde edilmiş angopların reolojik özellikleri (viskozite, tiksotropi, litre ağırlığı, nem, tane boyut analizi, elek bakiye) zamana bağlı olarak incelenmiştir. Bu incelemeler esnasında angop reçetelerinde CaO'in seger oranı 0,8'den 0,5'e azaltılırken MgO seger oranı 0,1'den 0,4'e artırılmıştır. Ve 0,6 CaO 0,3 MgO seger oranına sahip angop reçetesinin (Angop 3) diopsit oluşumunun optimum şekilde istenen miktarda olabileceği gözlenmiştir. Bununla beraber diopsit oluşumu baz alınarak daha önceden üretilmiş bir frit kompozisyonu ile angop 3'de elde ettiğimiz diopsit miktarlarında çok az bir farklılık gözlenmiştir. Bu farklılığın ortadan kaldırılması için A6 adı verilen 0,45 CaO-0,45 MgO seger oranına sahip fritlerdeki diopsit oluşumu standart kabul edilmiştir. Bunun için angop 3 reçetesine 0,45 CaO- 0,45 MgO oluşturacak şekilde manyezit ve kil ilavesi yapılmıştır. Bu oluşturulan reçete angop5 olarak adlandırılmıştır ve angop 5'in reolojik özellikleri zamana bağlı olarak viskozite ve tiksotropi özellikleri incelenmiştir.

Üçüncü aşama; angop 5 reçetesinin reolojik özelliklerinin zamana bağlı olarak farklılık göstermesi nedeniyle daha önceden Tübitak Seramik Araştırma Merkezi'nin dizaynı olarak hazırlanan (angop 5'in CaO-MgO oranları ile A6 frit kompozisyonunun CaO-MgO oranları eşit) A6 frit kompozisyonu angop reçetelerinde kullanılmıştır. A6 fritinin yeniden hazırlanan angop kompozisyonunda ağırlıkça % 80 frit miktarından ağırlıkça % 5 frit miktarına kadar frit oranının düşürülmesi çalışmaları yapılmıştır. Bu kompozisyonlar

içerisinden frit miktarının azalmasıyla angop maliyetinin düşürüldüğü ve işletme standartlarının değişmediği hatta geliştirildiği angop kompozisyonu işletme koşullarında üretilen ham duvar karolarına uygulanarak sırlı bir şekilde sinterleme işlemi yapılmıştır.

Laboratuar çalışmaları esnasında Seramik Araştırma Merkezi (SAM) tarafından dizayn edilen A6 friti, fiziksel ve kimyasal özellikleri Anadolu Üniversitesi laboratuarlarında belirlenmiş olan hammaddeler kullanılmıştır. Kullanılan hammaddelerin oksit bileşimleri çizelge 6.1' de verilmiştir. Çeşitli işletmelerden temin edilen duvar karoları üzerine angop reçeteleri monoporoz pişirime uygun olarak tek tek denenmiştir.

Çizelge 6.1: Frit ve Angop Hammaddeleri

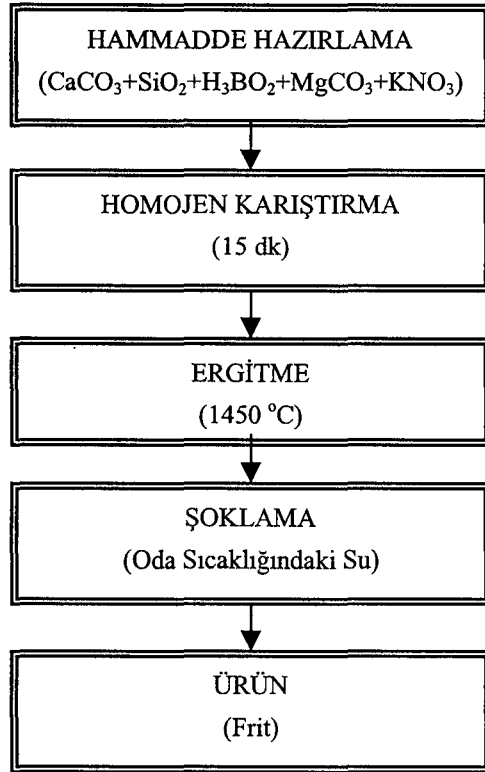
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	NaO ₂	K ₂ O	ZnO	B ₂ O ₃	A.Z.
Frit Hammadde	Dolomit	0,07	0,13		0,23	33,62	18,9		0,03			46,6
	Kalsiyum Karbonat					55,52	0,6					42,86
	Kuvars	99,8										0,1
	Asit Borik										56,58	42,43
	Manyezit						47					53
	K-Nitrat							0,65	47,4			52
Angop Hammadde	A6 Frit	65,54				13,77	9,83	0,07	5,03		5,74	
	Zirkon	1,74			0,01					3,26		
	GUB Kil	63,5	24	1,5	0,9	0,1	0,4		2,75			6,85
	Na Feld	70	18,3	0,05	0,05	0,4	0,1	9,77	0,25			1,08
	Borlu Frit	54,9	10,8			0,35	0,35	3,1	2,9		20,6	

Yapılan Deneyler

- Frit Geliştirme ve Ergitme İşlemleri
- Angop Hazırlama ve Sinterleme İşlemleri
- Diopsit Esaslı Angoplara Uygulanan Karakterizasyon İşlemleri

6.1. Frit Geliştirme ve Ergitme İşlemleri

Frit geliştirme ve ergitme işlemi esnasında, her birisi 200 gr frit hammaddesi alan laboratuvar koşullarında hazırlanan porselen krozelere, tartılan frit hammaddeleri poşet içerisinde homojen karışması sağlandıktan sonra konulur. Daha sonra Protherm marka laboratuvar ölçekli fırında hammadde 1450°C'ye kadar ısıtılır. 1450°C'de 1 saat bekledikten sonra oda sıcaklığındaki su banyosuna döküm yapılır. Su içerisindeki frit dikkatli bir şekilde sudan çıkarıldıktan sonra 100°C'lik etüvde tamamen kuruyana dek bekletilir. Frit geliştirme ve ergitme işlemleri akım şeması Şekil 6.1'de görülmektedir.



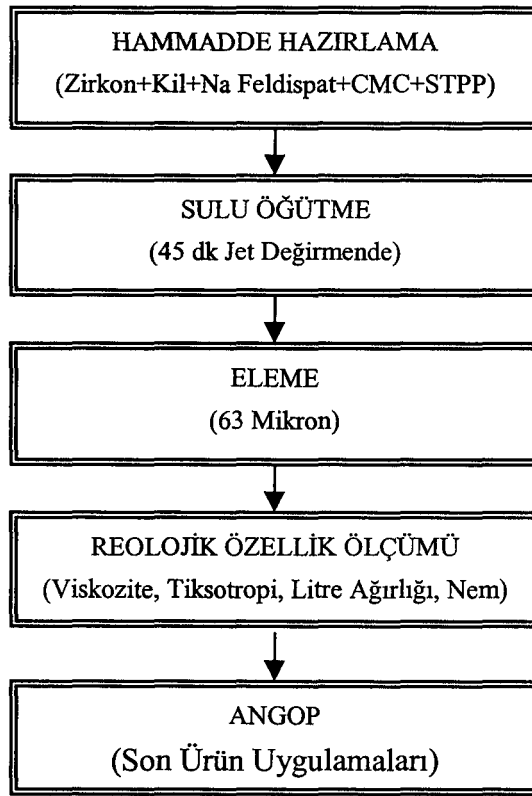
Şekil 6.1: Frit Geliştirme Çalışmaları Akım Şeması

6.2. Angop Hazırlama ve Sinterleme İşlemleri

Birinci aşamada geliştirilen dört ayrı frit kompozisyonu ile geliştirilen angoplar ve diğer aşamalarda yeni angop reçetesi hazırlama çalışmaları standart angop hazırlama yöntemiyle % 66 katı oranı üzerinden % 0,25 CMC ve % 0,3 STPP ilavesi ile birlikte 500 gr kuru madde kapasiteli laboratuvar tipi alümina

bilyalı porselen değirmende, öğütücü olarak Ceramic Instrument marka jet değirmen kullanılarak 45 dk sürede öğütülmüştür.

Sulu olarak öğütülen angop bileşimleri angoplamadan önce kaba taneleri uzaklaştırmak için 63 µm elek ile elenmiştir. Öğütülen tüm angop kompozisyonları standart bir bünyeye pistole ile sırlanarak program kontrollü laboratuvar tipi Nobertherm LS12/13 hızlı pişirim fırınında endüstriyel pişirim çevrimlerine uygun olarak veya işletme fırınlarında sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Angop hazırlama akım şeması Şekil 6.2’de görülmektedir.



Şekil 6.2: Angop Hazırlama Akım Şeması

6.2.1. Elek Analizi

Elek analizinde tüm angop kompozisyonları için öğütme sonucunda 63 mikronluk elek kullanılarak, 100 gr angop tazsikli su yardımıyla eleme yapıp, yaş elek üstü 75°C’lik etüvde kurutulmuştur. Kuru elek üstü hassas terazide ölçülerek % elek bakiyesi (6.1) eşitliğinde verilen formül ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Elek Bakiye} = (\text{Kuru elek üstü}/100) * 100 \dots \dots \dots (6.1)$$

6.2.2. Litre Ağırlığı

Litre ağırlığı ölçümü tüm angop kompozisyonları için öğütme sonunda yapılmıştır. Piknometrenin darası alındıktan sonra, angop doldurulur ve tartımı alınır. Tartımda görülen değer 10 ile çarpılır elde edilen değer gr/lt cinsinden litre ağırlığını verir.

6.2.3. Nem Ölçümü

Nem ölçüm cihazında hazırlanan tüm angop kompozisyonlarının katı oranları belirlenmiştir.

6.2.4. Viskozite Ölçümü

Reoloji ölçümleri hazırlanan tüm angoplara, 4 mm uca sahip olan Lehman akma kabında vizkozite ölçümü, kronometre ile süre tutularak zamana karşı akma süresi olan viskozite ölçümü yapılır.

6.2.5. Tikotropi Ölçümü

Döküm çamuru, sır ve angopların bir zaman birimi içinde belli bir aralıktan akıtılarak akışkanlığı ölçülür. Aynı çamura hareket ettirilmeksizin yarım saat sonra aynı işlem uygulanır. İki akıcılık arasında genellikle bir fark bulunur. İlk akışkanlık daha büyük, ikincisi daha azdır. Bu iki akıcılık arasındaki farkın yüzdesine tiksotropi oranı denir.

6.2.6. Tane Boyut Analizi

Tane boyut analizi üçüncü aşamada yapılan yeni reçete oluşturma aşamasında seçilen son reçetenin farklı sürelerde öğütme sonucundaki tane boyutunu belirlemek amacıyla Mastersizer Hydro 2000G (Malvern Instrument LTD,UK) marka lazer difraksiyon yöntemi ile çalışan cihaz ile tane boyut analizi yapılmıştır. Cihaz 0,02-2000µm arasında ölçüm yapabilmektedir. Analiz sonuçları çan eğrisi şeklindeki tane boyut dağılım eğrisi, değerlerin kümülatifini gösteren bir eğri ve dağılım değerlerini veren bir tablo ile verilmiştir. Kontroller için ilk olarak dikkate alınan üç parametre d(0,1), d(0,5) ve d(0,9) değerleridir. d(0,1) tanelerin % 10'unun buna karşılık gelen boyutun altında olduğunu göstermektedir.

Angopda kullanılan hammaddeler genel olarak tabakalı yapıda olmadığı ve az miktarda kaolen kullanıldığı için tane boyu analizleri hacim cinsinden yapılmıştır. Angop pek çok hammaddenin karışımından oluştuğu için, tane boyut ölçümü için angop da kompozisyona uygun olarak yaklaşık bir kırınım indisi hesaplanmış ve bu değer ölçümlerde kullanılmıştır.

Lazer difraksiyon tekniği ile tane boyut ölçümü kırınım indisi tanımlanmış olan çözelti veya suda dağılmış olan toz haldeki hammaddenin her bir tanesi devir daim ile mercek önünden geçerken büyüklüğüne göre lazer ışığını farklı açılara yönlendirmesi esasına dayanır.

6.3. Diopsit Esaslı Angoplara Uygulanan Karakterizasyon İşlemleri

6.3.1. Optik Mikroskop ile Kalınlık Ölçümü

Angop uygulanmış sinterlenmiş karolardan standart angop kalınlığını belirlemek amacıyla kalınlığa bağlı olarak renk değişimini belirlemek amacıyla ve numunelerin angop kalınlıklarına bakılmıştır. Bunun için elmas kesici ile karolar optik mikroskopda inceleme yapılacak kalınlıkda kesilirler. Ekrandaki mikron barına göre yaklaşık 20 bin büyütmede angop kalınlığı ölçülmüştür.

6.3.2. Termal Genleşme Analizi

Elde edilen angopların, termal genleşme katsayılarını belirlemek ve dolayısıyla kullanılacakları bünye ile uyumunu kontrol etmek için Linseis L75 marka dilatometre cihazı ile termal genleşme analizi yapılmıştır.

Dilatometre analizi için; sulu öğütme ile hazırlanan sırların alçı kalıplarda suyu alınmış ve karo pişirim çevrimine uygun olarak sinterlenmişlerdir. Sinterlenen sır kütesinden uygun boyutlardaki (yaklaşık 25 mm) dilatometre çubuğu hazırlanarak ölçüm yönüne paralel olan numune tutucuya yerleştirilmiştir. Bu cihazda bir piston ölçümü yapılacak olan numunenin bir ucundan sürekli olarak ayarlanabilir sabit bir kuvvet uygulayarak numuneyi askıda tutmaktadır. Pistonun bu hareketi ile aynı zamanda numune boyundaki değişimde ölçülmüş olur. Elde edilen angop numunelerinin dilatometre analizi 10°C/dk ısıtma hızı ile 650°C'de yapılmıştır.

6.3.3. X Işınları Difraksiyon Analizi

Sinterlenme sonrasında angopda oluşan kristal fazların türünü tespit etmek, angopların farklı sıcaklıklarda ve aynı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucunda kristal gelişimini incelemek ve angoplardaki kristal miktarlarını relatif olarak (pik şiddetlerinden) karşılaştırmak için XRD ile kalitatif faz analizleri yapılmıştır. Bu analiz Rigaku Rint Series X-ışınları difraktometre cihazı ile, Cu tüpüne 40 kV gerilim ve 30 mA akım uygulanarak elde edilen $\text{CuK}\alpha$ ışınımı ($\lambda=1,54046 \text{ \AA}$) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numune yüzeyleri $2^\circ/\text{dk}$ hızla, beklenen kristal fazlara göre açılar arasında taranmıştır.

6.3.4. Özellik Kontrolü

Sinterlenen numunelerin özellik kontrolleri fabrikalardan toplanan standart angoplu sinterlenmiş numunelerle karşılaştırılarak belirlenmiştir. Örneğin su geçirgenliği pH değeri gibi ölçümlerde fabrikaların standartları temel alınmıştır. Diopsit esaslı angopların karakterizasyon akım şeması Şekil 6.3’de görülmektedir.



Şekil 6.3 Diopsit Esaslı Angopların Karakterizasyon Akım Şeması

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

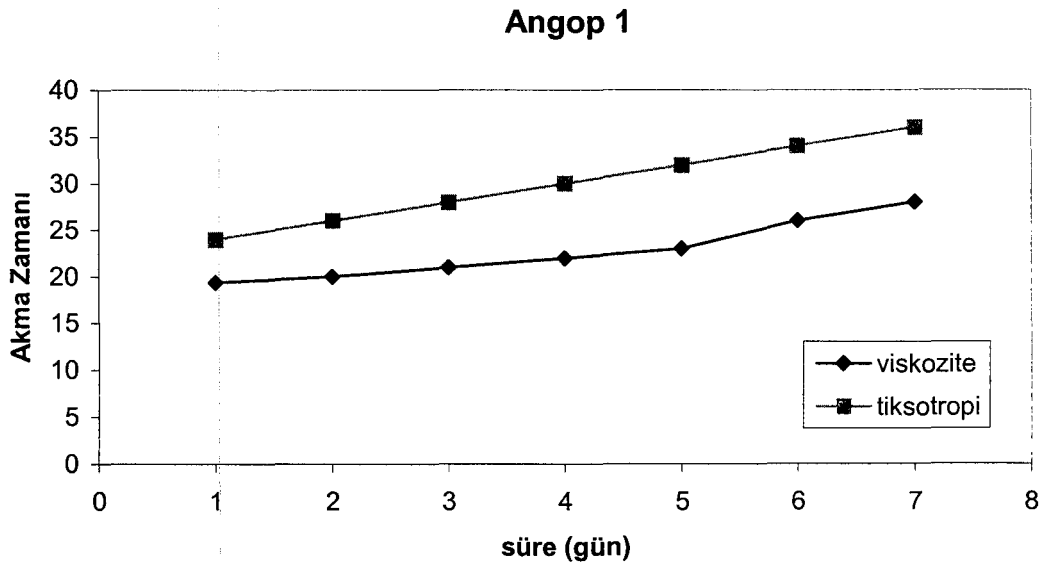
7.1. Frit Geliştirme Çalışmaları

Deneysel çalışmalarda, diopsit kristalleri ile opaklaşan, beyazlık değeri daha yüksek olan angop kompozisyonları geliştirmek için dört farklı seger kompozisyonu fritin seger formülasyonundaki CaO oranı azaltılıp MgO oranı artırılarak oluşturulmuştur. Çalışılan 4 ayrı segerin kompozisyonları Çizelge 7.1’de görülmektedir.

Çizelge 7.1: Çalışılan 4 Ayrı Seger Kompozisyonu

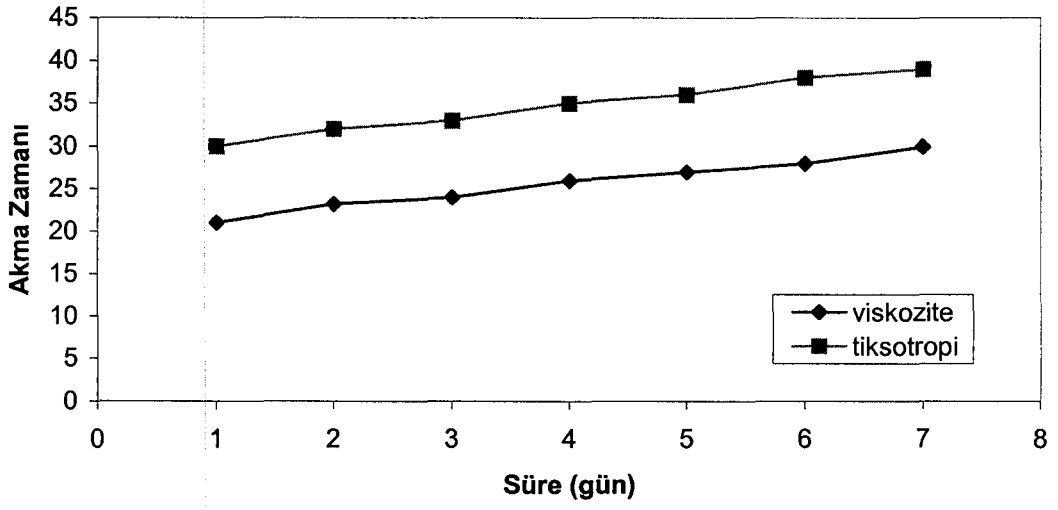
Seger	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	B ₂ O ₃
1. Kompozisyon	0,8	0,1	0,02	0,098	1,9998	0,15
2. Kompozisyon	0,7	0,2	0,02	0,098	1,9998	0,15
3. Kompozisyon	0,6	0,3	0,02	0,098	1,9998	0,15
4. Kompozisyon	0,5	0,4	0,02	0,098	1,9998	0,15

Geliştirilen 4 ayrı seger kompozisyonundan hazırlanan angopların zamana bağlı olarak viskozite ve tiksotropi eğrileri Şekil 7.1, 7.2, 7.3 ve 7.4’de verilmiştir.



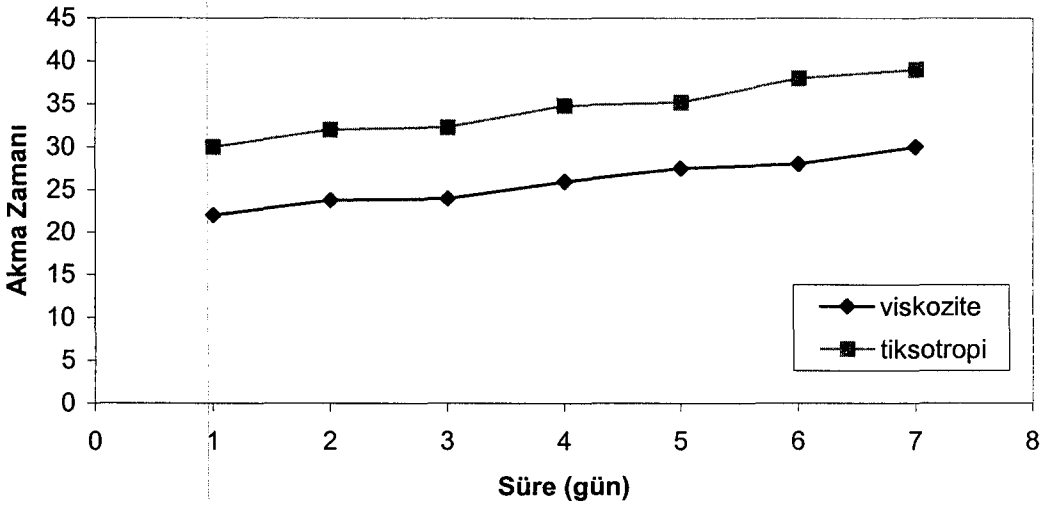
Şekil 7.1: Angop 1’in Viskozite ve Tiksotropik Akma Davranışı

Angop 2

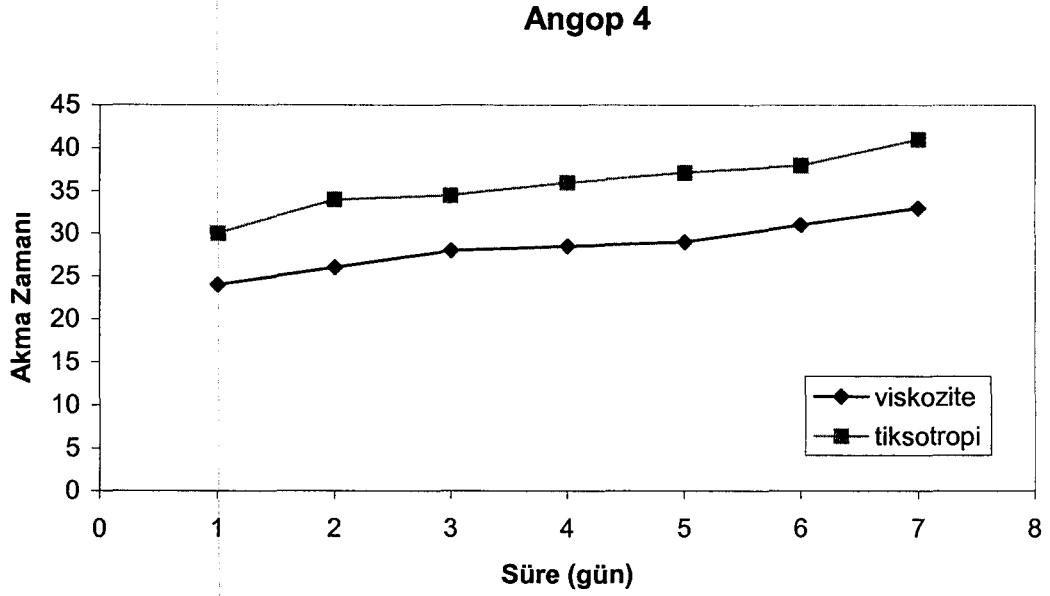


Şekil 7.2: Angop 2'nin Viskozite ve Tikotropik Akma Davranışı

Angop 3



Şekil 7.3: Angop 3'ün Viskozite ve Tikotropik Akma Davranışı



Şekil 7.4: Angop 4'ün Viskozite ve Tikotropik Akma Davranışı

Bu ölçümler sonucunda birinci kompozisyondan dördüncü kompozisyona doğru angopların viskozite ve tiksotropilerinde günlere bağlı olarak bir artış görülmüştür. Hatta dördüncü kompozisyon bir hafta sonunda viskozitesi daha da artarak, uzun sürede akma göstermiştir. Angopların bu reolojik davranışları genel olarak angop kompozisyonlarında istenmeyen bir durumdur. Genelde, işletmelerde kullanılan angoplar uzun süre reolojik özelliklerini koruyabilme yeteneğine sahiptirler. Dolayısıyla MgO miktarını artırarak yapıdaki diopsit kristallerinin de artması sağlanabilir. Reolojik özelliklerin iyileşmesi için MgO artışının gerekli olduğu düşünülmektedir. Ayrıca CaO miktarı azalırken MgO miktarının artırılması ile beyazlık değerinin de artan bir şekilde değişeceği beklenmiştir.

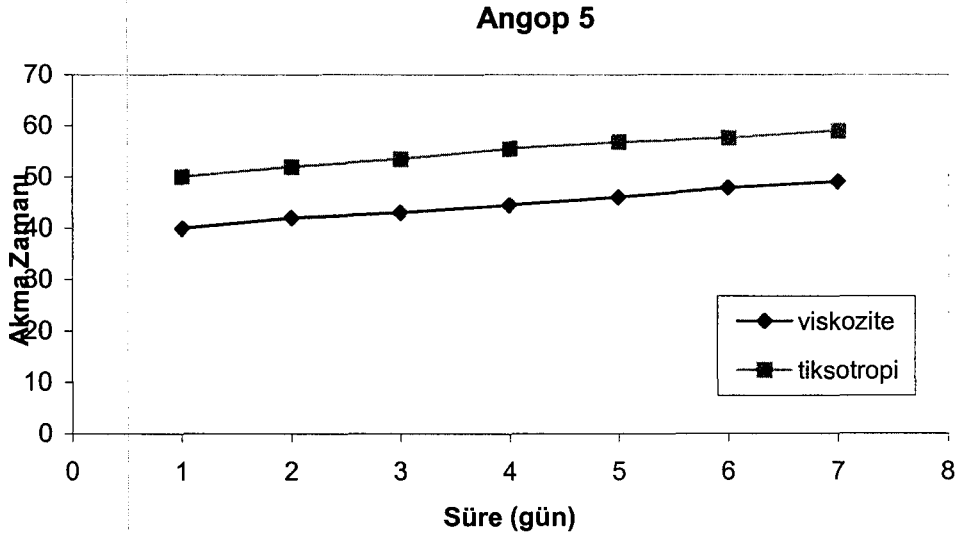
Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre angop 1, 2, 3, 4 kompozisyonlarından oluşturulan angopların reolojik özelliklerinin zamana bağlı olarak değişimi işletme şartlarının altında gerçekleşmiştir. İşletmelerde istenen beyazlığın Lab değerlerinin yüksek miktarlarda olması gerekir. Angop 1, 2, 3, 4 kompozisyonlarından elde edilen beyazlık değeri kompozisyon değişimi ile azalarak değişim göstermiştir. Bu olay yeterli miktarda diopsit kristallerinin

yüksek olması dolayısıyla beyazlık değerinin fazla olması ve diopsit kristallenmelerinin üretilen angop 1, 2, 3, 4 kompozisyonlarından fazla olduğu, aynı zamanda angop geçirimsizliğinin de fazla olduğu bilinmektedir. A6 kompozisyonunun seger formülasyonuna angop 3 kompozisyonu CaO ve MgO oranları açısından eşitlenerek angop 5 kompozisyonu oluşturulmuştur. Angop 5'in seger formülasyonu çizelge 7.2'de A6 kompozisyonu ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 7.2: Angop 5'in ve A6 Kompozisyonunun Seger Formülasyonu

Seger	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	B ₂ O ₃
Angop 5	0,45	0,45	0,066	0,098	1,9998	0,15
A6	0,45	0,45	0,002	0,098	1,9998	0,15

Şekil 7.6'da angop 5'in zamana bağlı vizkozite ve tiksotropi eğrisi verilmiştir.

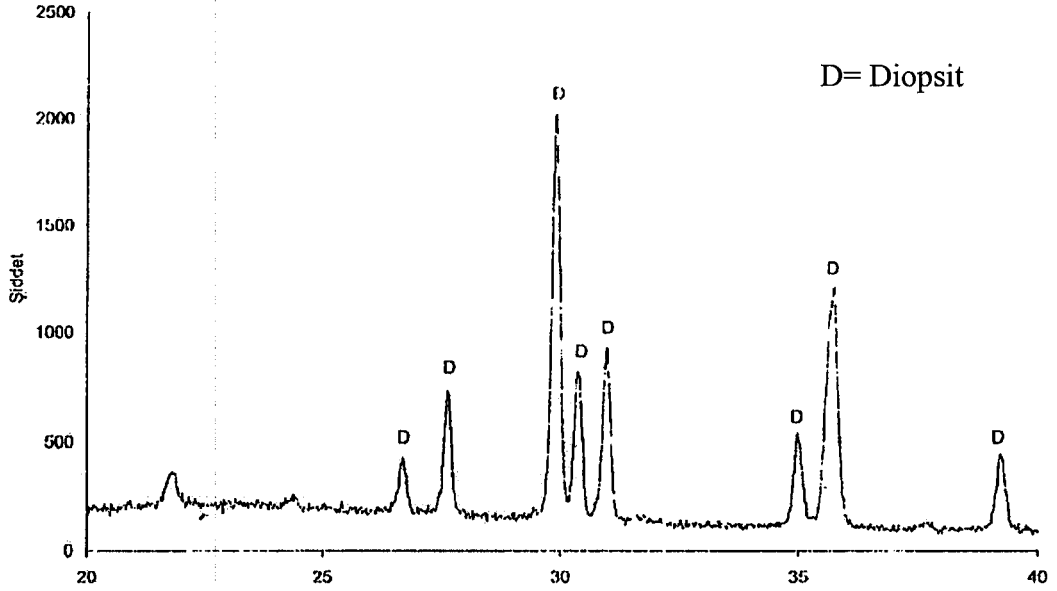


Şekil 7.6: Angop 5'in Viskozite ve Tiksotropik Akma Davranışı

Buradan, angop 5'in reolojik özellikleri ve angop 1,2,3,4 kompozisyonlarına zamana bağlı olarak uygulanan viskozite ve tiksotropi ölçümleri karşılaştırılmıştır. Grafikten de görüldüğü gibi angop 5'de diğer dört kompozisyondan çok farklı sonuçlar elde edilmemiştir. Bunun sebebi angop5

kompozisyonuna ilave edilen manyezit, dolomit ve zirkonun, angobun reolojik özelliklerini artırıcı yönde geliştirmesi olabilir. Çünkü özellikle dolomitin reolojik özellikleri artırıcı yönde (viskozite ve tiksotropi) etkileyebileceği bilinmektedir.

A6 frit kompozisyonunun XRD sonucu Şekil 7.7’de verilmiştir. A6 Frit kompozisyonunun EDX analizi Çizelge 7.3’de verilmiştir.



Şekil 7.7: A6 Fritinin Sinterleme Sonrasında XRD Analizi

Çizelge 7.3: A6 Fritinin EDX Analizi

OKSİT	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃
AĞIRLIKÇA % BİLEŐİM	65,54	13,77	9,83	0,07	5,03	0,07	5,74

Diopsit kristalleri oluşturan, zamana bağlı viskozite ve tiksotropi grafikleri yukarıda verilen angopların Lab değerleri Çizelge 7.4’de verilmiştir. Angop 5’in Lab değerleri diğer farklı dört kompozisyonun Lab değerlerine Şok yakın olduğu gürülmüştür.

Çizelge 7.4: Beş Farklı Angobun Lab Değerleri

	Angop1	Angop2	Angop3	Angop4	Angop5
L	90,90	90,75	86,47	86,01	86,47
a	-0,31	-0,11	1,47	1,65	-0,20
b	3,05	2,90	3,58	3,68	2,64
C	3,06	2,90	3,87	4,04	3,35
H	95,83	92,13	67,63	65,83	104,03
dk	1,2	1,1	1	1	1,1

Angop 5 kompozisyonu istenen özellikleri sağlayamadığından dolayı bu çalışmanın ana hedefi olan, işletme şartlarındaki angop maliyetlerinin düşürülmesi esasına dayanarak, diopsit kristallenmeleri ve beyazlığı fazla olan, geçirimsizlik özelliği istenilen sürede kalabilen ve reolojik özelliklerinin (viskozite, tiksotropi) zamana bağlı olarak değişmemesi özelliklerinden dolayı Seramik Araştırma Merkezinde hazır bulunan A6 kompozisyonu bu çalışmanın diğer kısımlarında kullanılmıştır.

7.2. Angop Geliştirme Çalışmaları

Genelde seramik kaplama malzemelerinin sınıflandırılması su geçirgenliği özelliğine göre yapılır. Bu nedenle geliştirilmeye çalışılan diopsit kristalleri ile opaklaştırılmış beyazlık değeri yüksek olan seramik angop kompozisyonlarının ilk olarak zamana bağlı reolojik özellikleri ve sinterlenme sonrasında su geçirgenlik değerleri kontrol edilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan A6 fritinin sabit Seger oranını oluşturan angop kompozisyonları kil, kalsit, manyezit, kuvars ve feldispat kullanılarak hazırlanmıştır. Reçete geliştirme çalışmaları çizelge 7.5'de verildiği gibi frit miktarları % 80'den % 5'e kadar çeşitli oranlarda çalışılmıştır.

Hazırlanan reçetelerden ağırlıkça % 80, % 70, % 60, % 50 ve % 25 frit içeren angop kompozisyonlarının bir hafta süreyle zamana bağlı viskozite ve tiksotropi ölçümleri yapılmıştır. Bu yüzdelerde frit içeren angopların reolojik

özellikleri arasında başlangıç akma süreleri ile bir hafta sonundaki akma süreleri arasında meydana gelen farklılık, ağırlıkça % frit miktarı azaldıkça değişmemiştir. Örneğin % 80 frit içeren angop kompozisyonunun başlangıç akma süresi 38 sn iken bir hafta sonunda bu süre 44 sn olarak ölçülmüştür. % 25 frit içeren angop kompozisyonunun başlangıç akma süresi 44 sn iken bir hafta sonunda bu süre 50 sn olarak ölçülmüştür. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, başlangıç akma değerlerinin ağırlıkça % frit miktarlarının azalmasıyla artan bir şekilde değişim göstermesidir. Bu değişim genelde işletmelerde kullanılan angopların başlangıç viskozite değerlerinden çok farklı değildir. Yukarıda açıklanmaya çalışılan durum, kompozisyonların tiksotropi değerleri için de geçerlidir.

Sabit sinterleme sıcaklığında, yukarıda ağırlıkça yüzde miktarları verilen angop kompozisyonlarının beyazlığı L değeri olarak 90'ın üzerinde elde edilmiştir. Bu sonuç işletme şartlarına göre yüksek bir sonuçtur. Bununla beraber beyazlığın artması yapıdaki kristallenmeninde arttığını göstermektedir. İşletmelerde bu durum cam faz içerisinde kristallenmenin düşük olduğu sonucunu ortaya çıkarabilir. Angobun geçirimsizlik özelliği yine kristallenme ile doğru orantılı olarak değişmektedir. İşletmelerde kristalizasyonun nispeten az olması sır uygulamaları için farklı olumsuz sonuçlar doğurabilir. Örneğin, monoporoza pişirim ürünlerde angop üstü uygulanan sırlar, angopla geçirimsiz bir şekilde bünye üzerinde ayrı tabakalar halinde görülmeyebilir.

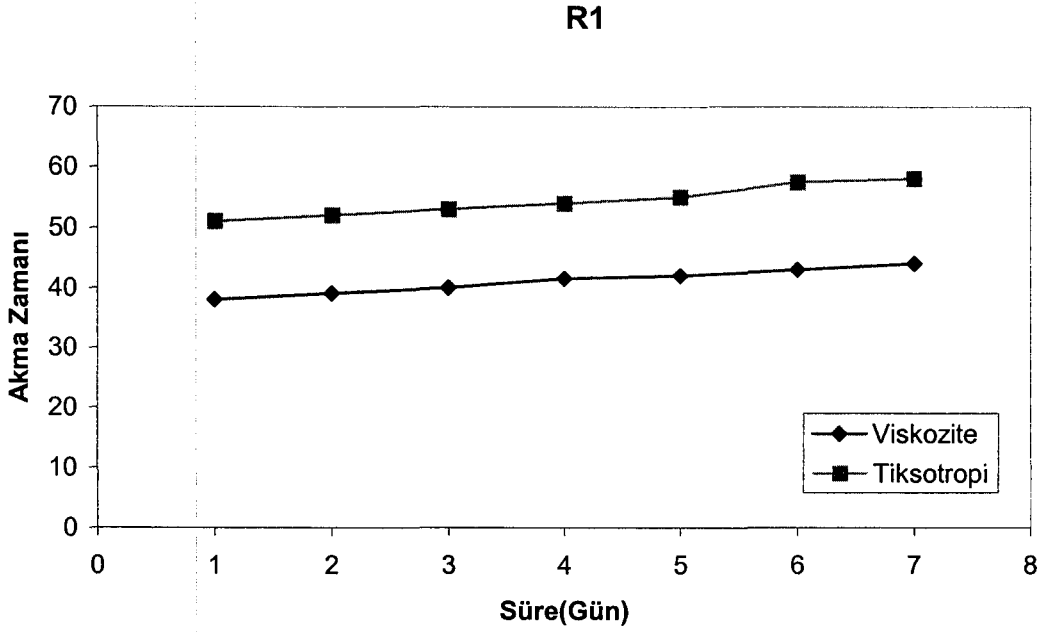
Çizelge 7.5: Angop Reçete Kompozisyonları

Kod	Frit	Zirkon	Kil	Na feldispat	Kuvars	Dolomit	MgCO ₃	Borlu Frit	Opak Frit
R1	80	5	15	-	-	-	-	-	-
R2	50	5	10	11	13	11	-	-	-
R3	25	5	13	11,80	29	16	0,20	-	-
R3-1	25	5	13	11	25	16	-	-	5
R3-2	25	5	14	14	20	17	-	-	5
R3-3	25	5	13	11	27	15	-	-	5
R3-4	25	5	13	9	24	14	-	-	10
R3-5	25	5	13	15	18	14	-	-	10
R3-6	25	5	13	10	18	14	-	-	15
R3-7	25	5	13	18	15	14	-	-	10
R3-8	25	5	13	15	18	14	-	-	10
R3-9	25	5	13	18	10	19	-	-	-
R3-10	25	5	13	15	12	20	-	-	10
R3-11	25	5	23	16	8	20	-	-	10
R3-12	25	5	13	18	15	14	-	10	-
R4	5	5	30	15	15	25	1	5	-
R5	10	5	30	15	14	25	-	-	-
R5-1	10	5	20	20	14	25	1	5	-
R5-2	10	5	15	18	21	25	1	5	-
R5-3	10	5	20	20	20	25	-	-	-
R5-4	10	5	20	20	20	25	-	-	-
R5-5	10	5	19	18	19	24	-	5	-
R5-6	10	5	18	17	17	23	-	10	-
R6	15	5	19	18	12	25	1	5	-
R6-1	15	5	20	20	15	25	-	-	-
R6-2	18	5	20	25	10	22	-	-	-
R7	20	18	18	20	18	-	6(C 31)	-	-
R7-1	20	5	18	19	19	20	-	-	-
R7-2	20	5	20	20	20	15	-	-	-
R8	22	5	15	20	15	23	-	-	-
R9	23	5	22	30	5	15	-	-	-
R10	30	5	15	15	10	-	10	-	-

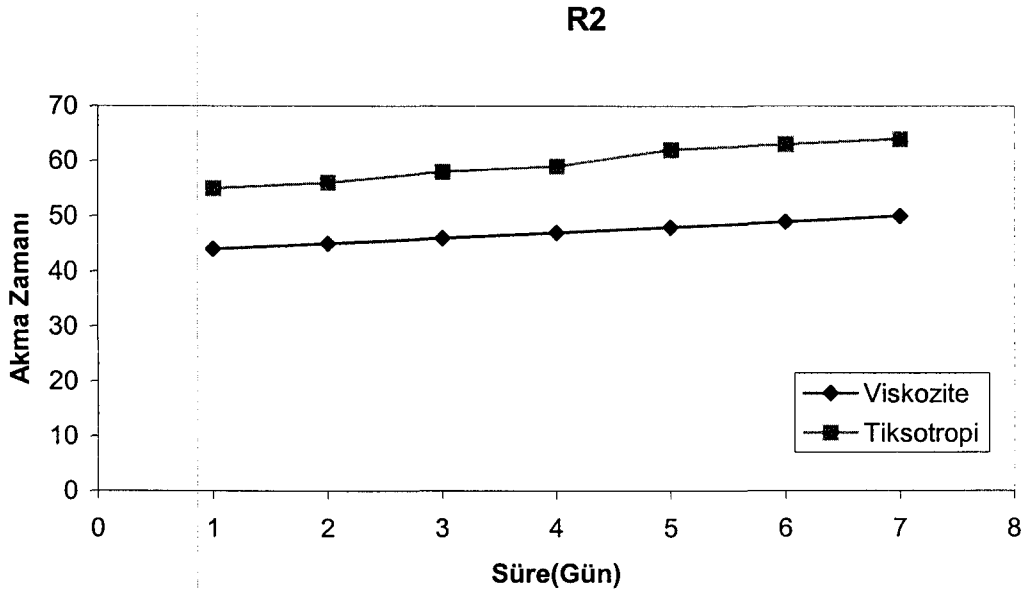
Çizelge 7.6: Geliştirilen Angop Kompozisyonlarının Özellikleri

Kod	Viskozite (sn)	Tiksotropi (sn)	Elek bakiye 63 µm	Angop miktarı (gr)	Geçirgenlik (dk)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	L	a	b
R1	40,1	70,1	1	25	1,5	1125	92,82	-0,41	1,80
R2	40,2	60,3	1,2	25	1,2	1125	95,45	0,32	2,25
R3	40	51	0,9	25	1	1125	95,01	-0,13	2,52
R3-1	40,2	52	1	25	1,1	1125	94,02	-0,14	2,45
R3-2	41	53	1,1	25	1,2	1125	93,4	-0,15	2,44
R3-3	42	54	1,2	25	1,1	1125	92,5	-0,13	2,15
R3-4	45	51	1,1	24	1,1	1125	91,23	-0,12	2,18
R3-5	44	50	1,2	24	1,3	1125	93,43	-0,16	2,95
R3-6	38	49	1,3	24	1,2	1125	94,01	-0,15	2,15
R3-7	43	48	1,4	25	1,1	1125	91,51	0,04	2,71
R3-8	42	50	1,1	25	1	1125	92,85	0,05	2,81
R3-9	41	49	1,1	24	1,2	1125	92,58	0,04	4,26
R3-10	41	52	1,1	24	1,2	1125	92,44	0,06	3,15
R3-11	44	51	1	24	1	1125	91,45	0,08	4,55
R3-12	39	58	1	24	1	1125	93,44	0,09	3,99
R4	40	48	0,9	24	0,75	1125	90,56	0,81	5,95
R5	44	52	0,9	24	0,75	1125	90,44	0,72	3,14
R5-1	46	51	1,1	25	1	1125	93,25	0,53	4,27
R5-2	48	56	0,8	25	1	1125	91,45	0,80	3,56
R5-3	47	55	0,7	25	1	1125	91,22	0,01	3,48
R5-4	40	51	1	24	0,75	1125	90,23	1,27	2,59
R5-5	39	48	1	24	0,75	1125	91,14	-0,11	3,78
R5-6	38	47	1	25	1	1125	91,22	0,01	3,48
R6	37	46	0,9	25	1	1125	92,45	0,02	4,07
R6-1	44	51	0,9	24	0,5	1125	93,45	0,08	4,14
R6-2	43	51	0,8	25	0,5	1125	94,46	0,36	4,74
R7	42	52	0,8	25	0,75	1125	93,22	0,51	5,43
R7-1	41	50	1,1	24	0,75	1125	91,45	0,01	3,48
R7-2	40	49	1,2	24	0,75	1125	92,46	0,36	4,74
R8	42	50	1,3	24	0,75	1125	93,44	0,04	4,36
R9	44	53	1,1	24	0,75	1125	93,44	0,04	4,36
R10	43	55	1,0	24	1	1125	92,11	0,01	3,50

Çizelge 7.6'da çalışılan kompozisyonların reolojik ve sinterleme sonrasındaki özellikleri yukarıda verilmiştir. A6 friti kullanılarak geliştirilen angop kompozisyonlarından % 80, % 50 ve % 25 friti içeren angop reçetelerinin zamana bağlı viskozite ve tiksotropi eğrileri Şekil 7.8, 7.9 ve 7.10'da verildiği gibi değişmektedir.

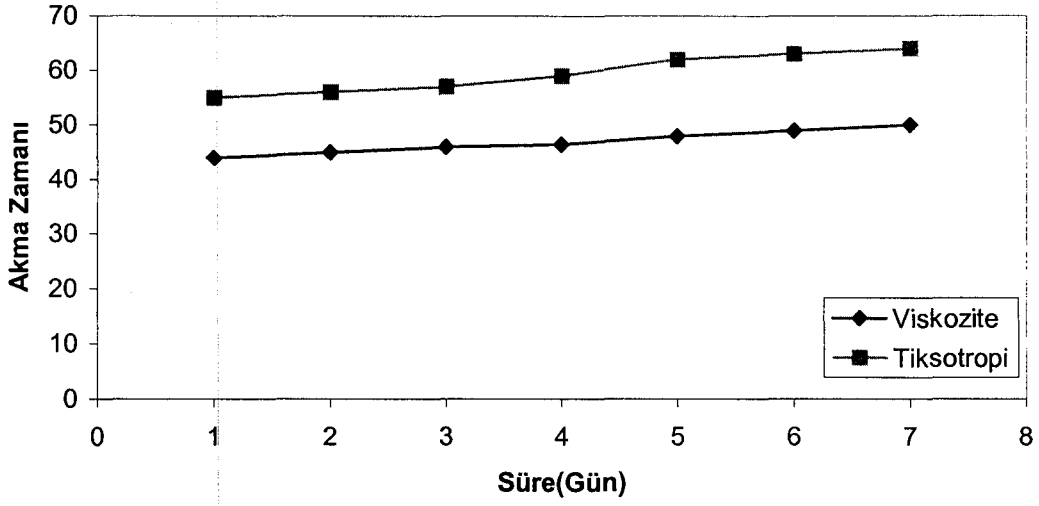


Şekil 7.8: % 80 Frit İçeren Angop Kompozisyonunun Viskozite ve Tiksotropi Grafiği



Şekil 7.9: % 50 Frit İçeren Angop Kompozisyonunun Viskozite ve Tiksotropi Grafiği

R3



Şekil 7.10: %25 Frit İçeren Angop Kompozisyonunun Viskozite ve Tiksotropi Grafiği

Hazırlanan üç reçetenin viskozite ve tiksotropilerindeki değişme sonucunda, sabit segerde frit miktarı azaldıkça vizkozite ve tiksotropilerde fazla değişiklik olmaması nedeniyle reçetelerde frit oranları azaltılacak şekilde yeni reçete geliştirme çalışmaları çizelge 7.5’de verildiği şekilde yapılmıştır.

Yeni geliştirilen angopların özelliklerinin işletme koşullarına uyumlu olabilmesi amacıyla Çizelge 7.7’de görüldüğü üzere çeşitli fabrikalardan toplanan monoporoz pişirimi yapılmış angoplu karolar referans olarak incelenmiştir. Buna göre her işletmenin başlangıç viskozite ve tiksotropi özellikleri ve zamana bağlı olarak değişen viskozite ve tiksotropi özellikleri farklıdır. Ancak tüm işletme angoplarında zamana bağlı olarak viskozite ve tiksotropilerde artış görülmektedir. Yapılan reçete geliştirme çalışmaları esnasında % 80, % 60, % 50, % 25, % 10 A6 friti içeren angop kompozisyonlarının zamana bağlı viskozite ve tiksotropi özelliklerine bakıldığında işletme angopları ile benzer artışlar göstermiştir. Frit miktarı azaldıkça viskozite ve tiksotropilerdeki artış % 25 A6 friti içeren angop kompozisyonu için işletme şartları ile hemen hemen aynı değerleri vermiştir. Ayrıca işletmelerde kullanılan frit miktarı her işletmede ve her kullanılan ürüne göre değişiklik gösterse de ortalama % 40-50 arasında opak frit olarak verilmiştir. Bu da frit geliştirme çalışmaları esnasında alınan temel özelliklerden biri olmuştur.

Çizelge 7.7: Çeşitli Fabrikalardan Toplanan Angoplu Karoların Özellikleri

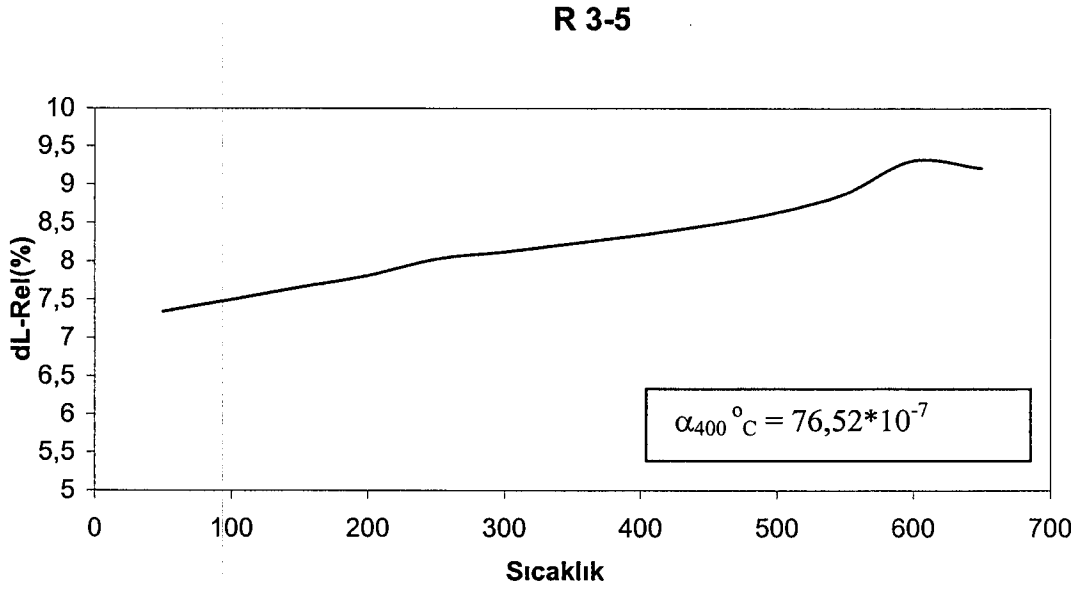
Angop	İşletme 1	İşletme 2	İşletme 3	İşletme 4	İşletme 5	İşletme 6
Katı Oranı (%)	70	68 - 70	68- 70	70	68- 70	68-70
Litre Ağırlığı (gr/lt)	1850-1900	1560-1570	1600-1610	1800	1800	1790
Viskozite (sn)	40	20	30	40	40	40
Tiksotropi (sn)	55	32	40	50	50	50
Elek Bakiye (%)	1-1,5	1,2	1,5	3,5-3,6	1,5	1,5
Sinter Sıc (°C)	1125	1120	1125	1120	1170	1120
Karo Üzerine Atılan Miktar (gr)	20-22	18-20	16	20	20-22	20-24
Kalınlık (µm)	190-200	150- 170	150-170	170-190	170-190	200-220
Pişme Sonrası Su Emme Özelliği (sn)	45-50	30-40	30-40	30-40	20-30	20-30
L	91,06	88,08	88,66	88	88,01	93,14
a	0,26	1,89	1,13	0,1-0,3	1,09	0,49
b	3,05	5,02	4,11	3,4	3,96	2,42
Frit Miktarı (%)	50-60	45-50	50-60	70- 80	50-60	50-60

Zamana bağlı viskozite ve tiksotropi özelliklerine bağlı olarak seçilen kompozisyonlardan bazıları seçilerek işletme koşullarındaki özellikleri incelenerek karşılaştırması yapılmıştır. Bu reçetelerden kristalizasyonu nispeten daha yüksek, viskozite ve tiksotropi değerleri birbirine yakın ve su geçirimsizlik özelliği oldukça yüksek olan, bunun yanında angop maliyetlerinin de oldukça düşürülebileceği daha az frit içeriğine sahip R3-5, R5-1, R5-3 kompozisyonları seçilmiştir. Daha sonra bu reçeteler işletme koşullarında denenmiştir. Çizelge 7.8’de görüldüğü gibi işletme koşullarında sintirlenmiş angop kompozisyonlarının özellikleri aşağıdaki gibidir.

Çizelge 7.8: Farklı İşletmelerdeki Sonuçlar

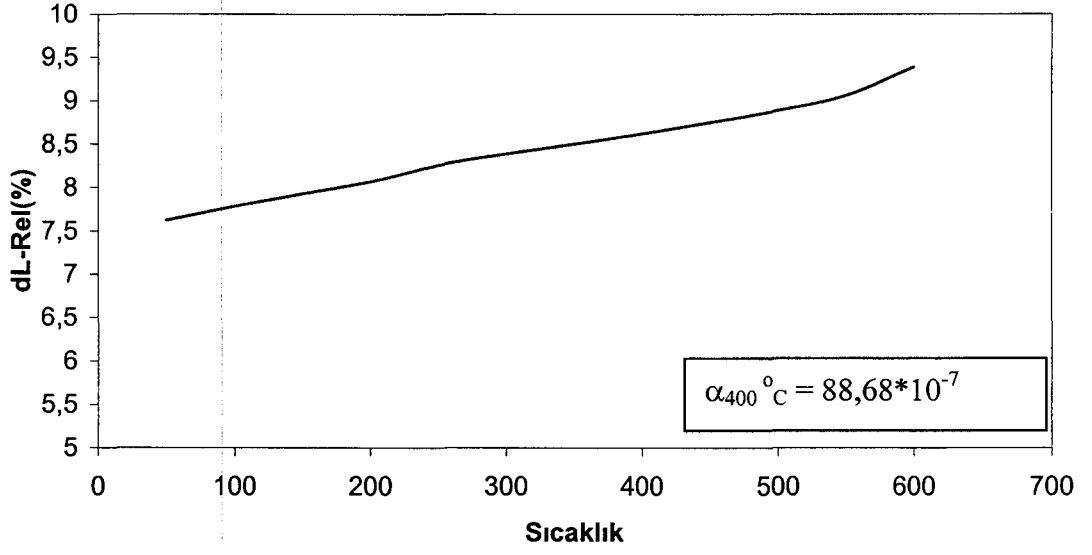
Kod	Viskozite (sn)	Tiksotropi (sn)	Elek bakiye 63 µm	Angop miktarı (gr)	Geçirgenlik (dk)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	L	a	b
R3-5	44	50	1,2	24	1,3	1125	93,43	-0,16	2,95
R5-1	46	51	1,1	25	1	1125	93,25	0,53	4,27
R5-3	47	55	0,7	25	1	1125	91,22	0,01	3,48

İşletme koşullarında sinterlenen angop reçetelerinin dilatometre eğrisi şekil 7.11, 7.12 ve 7.13’de verilmiştir.



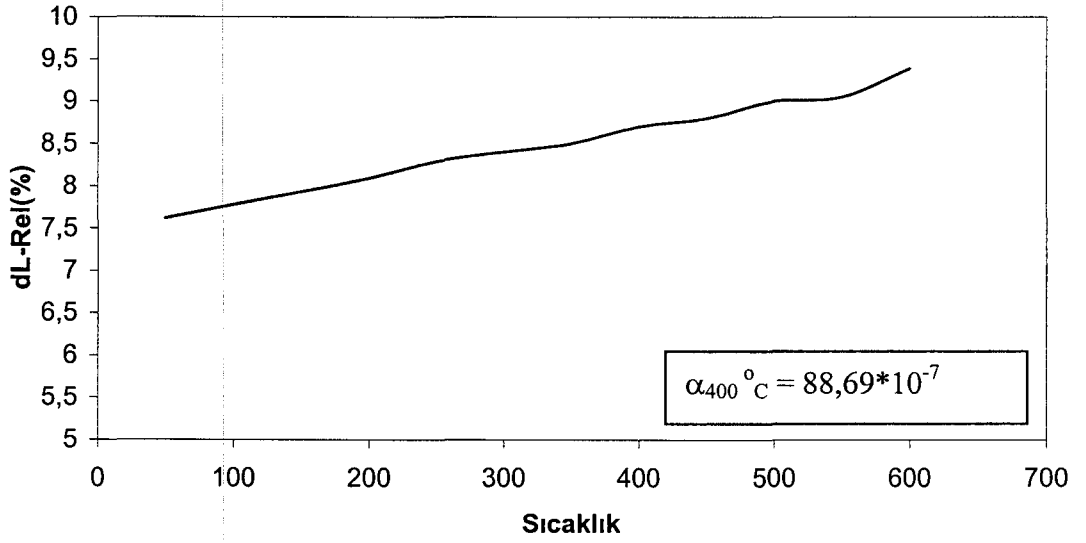
Şekil 7.11: R 3-5’in Dilatometre Eğrisi

R 5-1



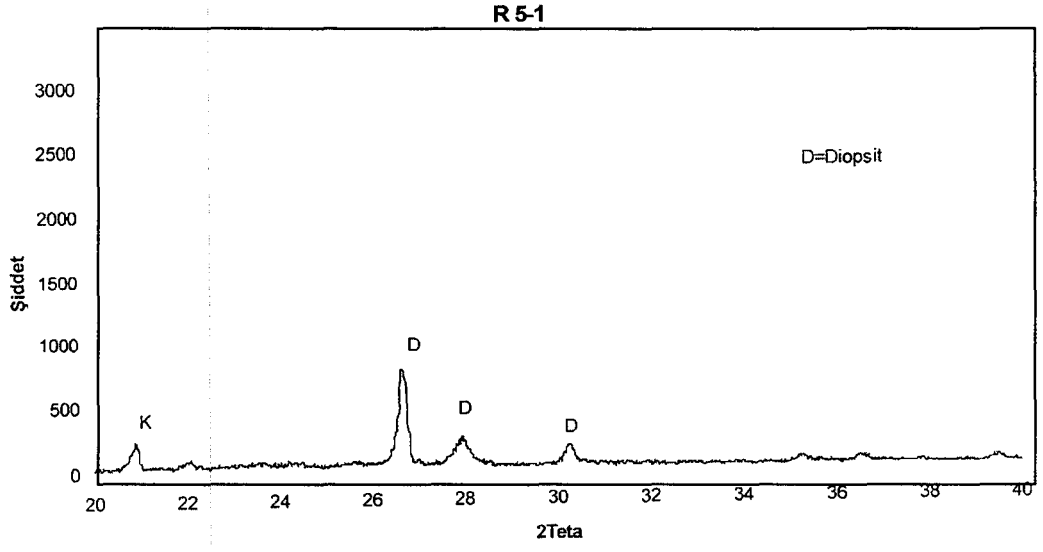
Şekil 7.12: R 5-1'in Dilatometre Eğrisi

R 5-3

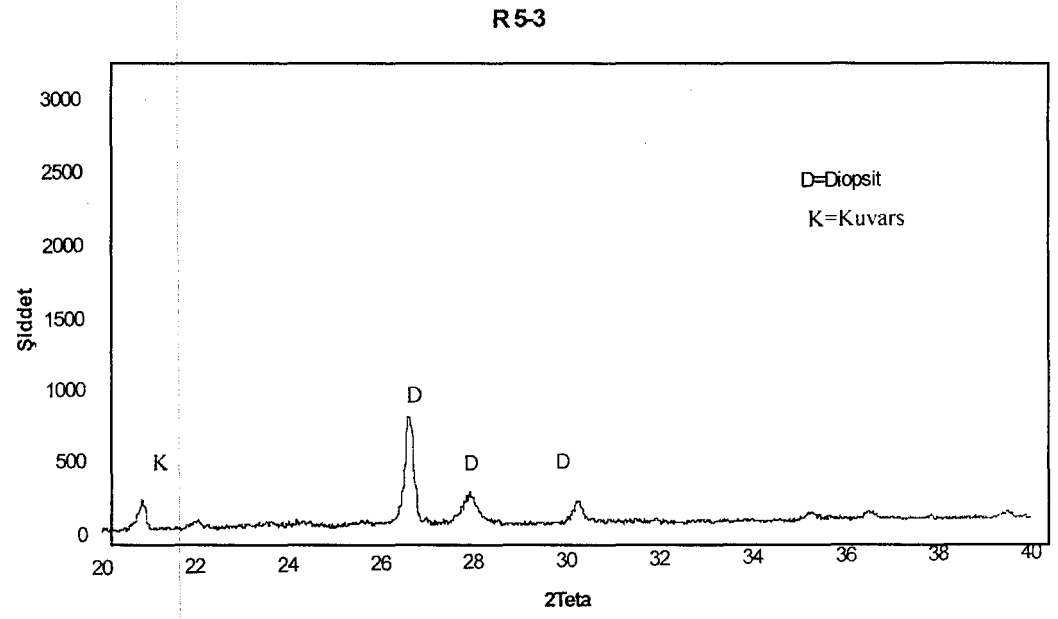


Şekil 7.13: R 5-3'in Dilatometre Eğrisi

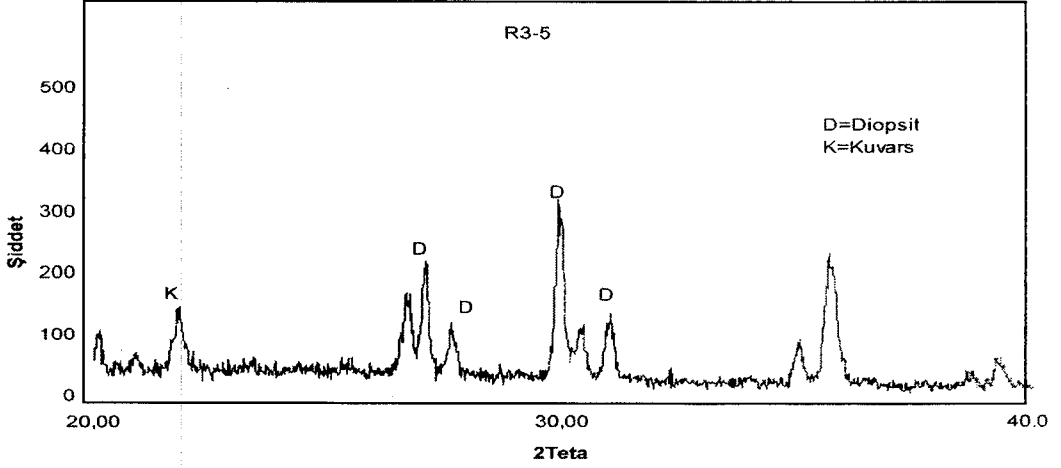
R3-5, R-1, R5-3'ün XRD grafikleri Şekil 7.14, 7.15 ve 7.16'de verilmiştir.



Şekil 7.14: R 5-1'in XRD Grafiği



Şekil 7.15: R 5-3'ün XRD Grafiği



Şekil 7.16: R 3-5'in XRD

R3-5, R5-1 ve R5-3'ün kendi aralarında karşılaştırılması yapıldığında sistemdeki frit miktarının artması diopsit oluşumunu artırdığı şekil 7.14 ve şekil 7.16'deki XRD grafiklerinden görülmektedir. Ayrıca sistemdeki frit miktarının artması beyazlık değerlerinin ve su tutma kabiliyetinin de bir miktar artmasına sebep olmuştur. R5-1 ve R5-3 aynı ağırlıkça % frit miktarına sahip olmasına karşın kompozisyonlarda farklılık gösteren kuvars ve R5-1'deki ağırlıkça % 5 borlu fritin varlığı, R5-1'deki diopsit oluşumunu olumlu yönde etkileyerek artırmıştır.

Dilatometre eğrileri verilen R3-5, R5-1 ve R5-3'ün 400°C'deki ısısal genişleme katsayısı değerleri işletme angopları ile karşılaştırılırsa; işletmelerde standart bir duvar karosu angop kompozisyonu için 400°C'deki α değeri $75 \cdot 10^{-7}$ civarındadır. R 5-3'ün 400°C'deki α değeri $88,69 \cdot 10^{-7}$ 'dir. Bu değer bu üç reçete içerisinde en yüksek ısısal genişleme katsayısıdır. R5-1'in 400°C'deki α değeri $88,68 \cdot 10^{-7}$ 'dir ve R3-5'in 400°C'deki α değeri $76,52 \cdot 10^{-7}$ 'dir. Burada görülen α farklılıkları kompozisyonlardaki kuvars ve dolomit miktarlarındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır.

Aynı zamanda kuvarsin işletmelere göre kompozisyonda fazla miktarda bulunması işletme standartlarının üzerinde bir α değerinin varlığını sağlamıştır. Bu olumsuzluk işletme şartlarında uygulanan angoplarda sır bünye uyumsuzluğu ya da farklı boyut değişimleri gibi olumsuzluklar göstermemiştir. Bunun sebebi

duvar karosuna uygulanan angopların uzun süre öğütüldükten sonra tane boyut oranlarının oldukça düşürülmüş olması olabilir.

Ayrıca geliştirilen angop kompozisyonlarının XRD analizleri sonucu diopsit fazı yanında kuvars kristallerinin varlığı görülür. Ancak diopsit kristallerinin varlığının sabit seger kompozisyonu ile korunması opaklık artışına sebep olur.

Seçilen R3-5'in özelliklerinin oldukça uygun olması dolayısıyla, reçete kompozisyonunda kuvars miktarını azaltacak şekilde R3-5 kompozisyonu üzerinden çeşitli reçeteler hazırlanmıştır. Burada su tutma değerini arttırmaya yönelik çalışmalar, dört ayrı sıcaklıkta sinterlenme özellikleri incelenecek şekilde yapılmıştır.

Her bir kompozisyon iki farklı kalınlıkta (ince ve kalın) olmak üzere karolar üzerine uygulanmıştır. Bunun sonucunda da sinterlenen angopların kalınlıkları optik mikroskopla ölçülerek, Lab değerleri ve pişme sonrası su geçirgenlik değerleri de incelenmiştir. Burada amaç, sinterleme sıcaklığı arttırıldığında angobun su tutma süresinin artmasını sağlamak, aynı zamanda da beyazlık değerlerinin yüksek kalabilmesini sağlamaktır.

Seçilen angop reçetelerine reolojik ölçümlerinin yapılmasının ardından duvar karolarına uygulanan angoplar 1125, 1130, 1135 ve 1140°C'lerde sinterlenmiştir. Daha sonra su geçirgenlik değerleri ve Lab değerleri incelenmiştir. Çizelge 7.9'da reçetelerin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 7.9: 1125, 1130, 1135, 1140 °C' de Sinterlenen R3-5, R3-6, R3-7, R3-9'un Özellikleri

Özellikler	R3-5	R3-6	R3-7	R3-9
A6 Frit (%)	25	25	25	25
Zirkon (%)	5	5	5	5
Gub Kil (%)	13	13	13	23
Na Feldispat (%)	15	10	18	18
Kuvars (%)	18	18	15	10
Dolomit (%)	14	14	14	19
Opak Frit (%)	10	15	10	-
Katı Oranı (%)	67	67	66,36	66,63
Litre Ağırlığı(gr/lt)	1780	1777	1760	1760
Elek Bakiye (%)	0,6	0,7	0,9	1,2
Viskozite (sn)	29,4	28,7	24,24	46,34
Karo Üzerine Atılan Miktar (gr)	22	,22	22,23,27	22,23,27

Kompozisyonunda ağırlıkça % 25 A6 friti içeren, R3-5 kompozisyonunun işletme koşullarında sintelenmesi ile elde edilen sonuçlar doğrultusunda, kompozisyonlar üzerinde su tutma kapasitesi en fazla olan angop kompozisyonlarıdır.

Beyazlık değeri de R3-5'de oldukça yüksektir. Ancak sıcaklığa bağlı olarak sinterleşmenin ve beyazlık değerinin nasıl değişeceği kompozisyonlarla belirlenmeye çalışılmıştır.

Çalışılan reçetelerin sonuçları Çizelge 7.10'da verilmiştir.

Çizelge 7.10: R3-5, R3-6, R3-7 ve R3-9'un Sonuçlar

R3-5	L	a	b	µm	dk	R3-7	L	a	b	µm	dk
1125 °C	88,97	2,15	3,71	125	0,8	1120 °C	89,45	1,19	3,27	130	0,9
	92,43	-0,16	2,95	250	0,9		90,56	0,87	2,83	250	1
1130 °C	87,85	0,66	2,91	150	0,8	1125 °C	89,41	1,11	3,17	140	0,9
	89,35	0,11	2,41	190	0,9		87,67	1,35	3,44	240	1
1135 °C	87,47	1,00	2,3	170	0,8	1130 °C	88,67	1,15	3,46	150	0,9
	88,87	0,55	2,88	190	0,9		91,45	0,65	2,63	235	1
1140 °C	85,35	1,29	2,76	175	0,9	1135 °C	89,65	1,02	2,65	135	0,9
	88,69	0,32	2,09	250	1		90,65	0,93	2,79	240	1
R3-6	L	a	b	µm	dk	R3-9	L	a	b	µm	dk
1125 °C	89,83	0,85	2,14	180	0,8	1120 °C	90,62	0,46	3,31	150	1
	90,28	0,08	2,15	200	0,9		92,26	0,08	3,13	200	1,1
1130 °C	88,63	0,80	2,87	160	0,8	1125 °C	91,17	0,53	3,28	170	1
	89,50	0,74	3,40	230	0,9		91,23	0,24	3,07	190	1,2
1135 °C	87,63	1,18	3,65	180	0,8	1130 °C	91,68	0,33	3,39	150	1
	91,47	0,14	3,85	290	0,9		91,25	0,31	3,1	230	1,1
1140 °C	86,77	1,89	3,99	100	0,9	1135 °C	91,93	0,45	3,14	170	1
	87,97	0,65	2,14	200	1		91,98	0,48	3,12	250	1,1

Çizelge 7.10'da görülen sonuçlara göre kalınlık miktarına ve sıcaklığa bağlı olarak beyazlık değeri, kalınlıkların farklı olması dolayısıyla her bir sıcaklığı kendi içerisinde değerlendirirsek, angop kalınlığı arttıkça artmaktadır denilebilir. Bununla beraber kalınlık arttıkça su tutma kabiliyeti de artmıştır. İşletmelerin standart angop kalınlık değerleri yaklaşık 170-200µm civarındadır. Dolayısıyla hazırlanmış olan angop kalınlıkları işletme standartları içerisinde.

Sinterleme sıcaklığının yükselmesi ile birlikte angobun beyazlık değeri düşmektedir. Sıcaklık artışıyla beraber reaksiyonlar gerçekleşmeye devam eder.

Angopların sinterleşme özelliği de devam eder. Dolayısıyla diopsit kristallerinin sıvı faz içerisinde çözünmesi yoluyla miktarının azalması gerçekleşiyor olabilir. Ancak bu reçetelerde sıcaklık artışının su geçirgenliği üzerinde çok olumlu bir etkisi görülmemiştir. İstenilen ve beklenen özellikler 1125°C elde edilmiştir.

R3-5, R3-6, R3- 7 ve R3-9'un özellikleri dört sıcaklıkta incelenmiştir. Buna göre, R3-7'de sinterleşme özelliklerini etkilemesi açısından R3-5'e göre Na feldispat miktarı artırılmıştır. Buna göre R3-7'nin beyazlık değerlerinde sıcaklık ile birlikte çok fazla bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak su tutma kapasitesi değerlerinde çok az bir farklılık gözlenmiştir. Bunun Na feldispatın sinterleşmeyi artırması özelliğinden kaynaklandığı sanılmaktadır. İki reçete arasındaki fark çok az olması dolayısıyla sinterlenme sonrasındaki su tutma özelliği net bir şekilde ortaya konamamıştır. Buradaki temel sebepte tüm angop kompozisyonlarında sabit seger formülasyonu kullanılması ve angoplarda diopsit kristalizasyonunun oluşumunun temel hedef olmasındandır.

R3-5 ve R3-9 arasındaki temel farkta ergitici ilave olarak kullanılan ancak maliyeti artıran opak fritden vazgeçilerek kil miktarı artırılmış ve ayrıca kuvars miktarı azaltılarak R3-5'in α değerinin düşürülmesi hedeflenmiştir.

Sonuçlara göre R3-9'da sıcaklık artışıyla birlikte beyazlık değerlerinde artış gözlenmiştir. Angobun su tutma kapasitesi R3-5'e göre hemen hemen yakın sonuç sonuçlar vermiştir. Daha yüksek bir su tutma özelliği göstermemesinin sebebi, sinterleşmeyi artıran frit miktarının azalması ve reaksiyonların tam gerçekleşmemesi dolayısıyla olduğu söylenebilir. Ayrıca R3-9 işletme koşullarında denenmiş ve ısıl genleşme katsayısı değeri incelenmiştir. Buna göre sinterleme sonrasındaki α değeri 400°C'de $72 \cdot 10^{-7}$ olarak bulunmuştur.

Geliştirilen angop reçeteleri içerisinde, angop kompozisyonunda zirkon miktarı artıkça beyazlık ve su tutma özelliklerinde oluşan gelişmelerin incelenmesi amacıyla çizelge 7.11'de verilen R5 ve R7 angop kompozisyonlarının özellikleri iki ayrı sıcaklıkta incelenmiştir.

Çizelge 7.11: Reçete Oranları

	R5	R 7
A6 Frit (%)	10	20
Zirkon (%)	5	18
GUB Kil (%)	30	18
Na Feldispat (%)	15	20
Kuvars (%)	14	18
Dolomit (%)	25	-
Borlu Frit (%)	-	CC-31 Kaolen- 6
Katı Oranı (%)	68,28	33,94
Litre Ağırlığı (gr/lt)	1800	1760
Elek Bakiye (%)	1,1	0,95
Viskozite (sn)	28,30	26,30
Tiksotropi (sn)	32,3	30,1
Sinterlenme Sıcaklığı (°C)	1125,1130	1125,1130

Buna göre R5'de frit miktarı %10'a indirilmiş ve ilave ergitici olarak opak frit yada borlu frit kullanılmamıştır. Reçeteler 1125°C ve 1130°C'de denenerek oluşan değerler Çizelge 7.12'de verilmiştir.

Buna göre R5'de sıcaklık artışıyla birlikte beyazlık değerlerinde ve su tutma kapasitelerinde bir artış görülmektedir. Ancak yinede R3 kompozisyonlarındaki su tutma kapasitelerinden daha düşük bir su tutma kapasitesi ortaya çıkmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak bu özellikleri göstermesi dolayısıyla R5 üzerinden opak frit ve borlu frit ilavesiyle çeşitli reçeteler geliştirildi. R5-1 ve R5-3 olarak hazırlanan bu iki reçete işletme koşullarında sırlı pişirim yapılarak dilatometre sonuçları incelenmiştir. R5-1'in R5'den farkı, R5'in kil miktarı azaltılarak Na feldispat miktarı artırılmıştır ve ergitici olarak borlu frit ilave edilmiştir. Buda sinterleme sonrasında su tutma özelliğinde bir artış meydana getirmiştir. R5-3'ün R5'den farkıda borlu frit ilavesi yapılmadan kil miktarı azaltılarak Na feldispat miktarı artırılmıştır.

Çizelge 7.12: R5 ve R7'nin Sinterlenme Sonrası Özellikleri

Reçete 5	L	a	b	dk
1130 °C	91,07	0,73	6,42	0,75
	91,00	0,79	6,43	0,75
	90,76	0,85	5,85	0,75
1125°C	90,19	0,41	6,60	0,5
	90,47	0,36	6,86	0,5
	90,21	0,43	6,38	0,5
Reçete 7	L	a	b	dk
1130°C	86,66	1,62	5,68	0,85
	88,12	1,08	4,91	0,85
	88,22	0,88	4,88	0,85
1125°C	88,02	1,14	5,04	0,75
	87,23	1,16	5,38	0,75
	87,55	0,92	5,09	0,75

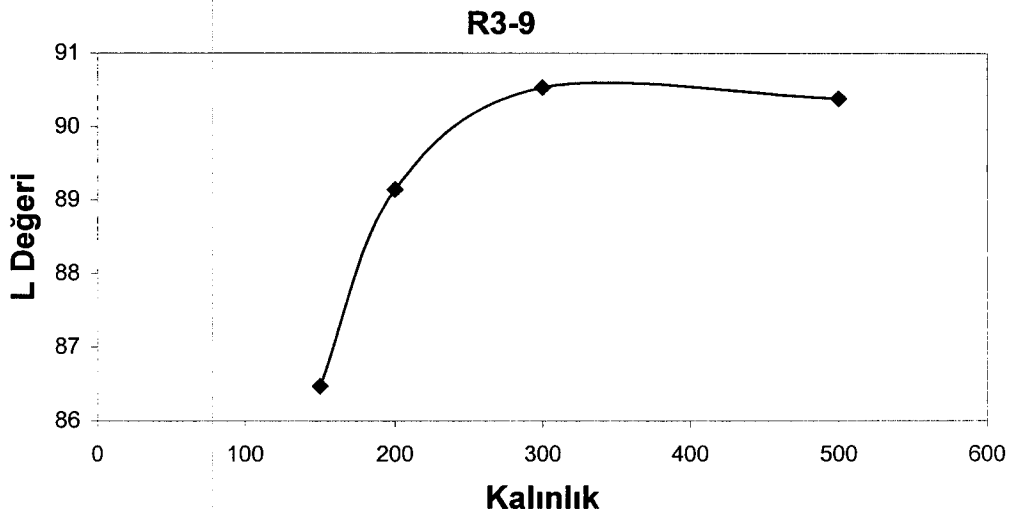
R7 kompozisyonunda, zirkon oranı yüksek olan bir angop kompozisyonunun farklı sıcaklıklarda gösterdiği özellikler incelenmiştir. Burada frit miktarı düşük, zirkon miktarının yüksek olması maliyet açısından herhangi bir avantaj sağlamamaktadır. Ancak beyazlık değerlerini etkileyeceği düşünüldüğünden R7 kompozisyonu denenmiştir. Sonuçlara bakıldığında, sıcaklık arttıkça beyazlık ve su tutma özelliğinde artış görüldüğü söylenebilir ancak beyazlık değeri çok yükselmemiştir. Ayrıca su tutma kabiliyeti de R5'in değerine oldukça yakın değerlerdedir. Bu iki reçete karşılaştırıldığında R5'in avantajları R7'ye göre daha fazla olduğu söylenebilir.

Kuvars miktarı azaltılarak hazırlanan % 25 frit içeren angop kompozisyonlarından R3-9 kodlu angop karo üzerine farklı kalınlıklarda uygulanarak sinterlenme özelliği incelenmiştir. Sinterlenme sonucunda kalınlığa bağlı Lab değerleri ve su geçirgenliği özelliklerine bakılmıştır. Angop uygulanan ve daha sonra 1125°C sinterlenme sıcaklığında pişirilen karonun farklı

kalınlıklarda Lab değerine bakılmak amacıyla angop uygulanan karolara 125 mikronluk zımpara kağıdı ile farklı sürelerde aşındırma işlemi uygulanarak optik mikroskopta kalınlıklar ölçülmüştür ve Lab değerleri ölçülmüştür. Farklı kalınlıkdaki angop kompozisyonunun sabit sinterleme sıcaklığında renk ölçümlerini nasıl etkilediği çizelge 7.13'de görülmektedir. Ayrıca şekil 7.17'de görüldüğü gibi kalınlığa bağlı olarak L değeri artış göstermektedir. Çizelgedeki sonuçlara göre kalınlık arttıkça Lab değerinde artış görülmektedir. Ayrıca kalınlık arttıkça su tutma süresinde bir artış meydana gelmiştir. Çizelge 7.13' de tane boyutuna bağlı değişen Lab değerleri, su tutma süreleri verilmiştir.

Çizelge 7.13: Sabit Sıcaklıkta Farklı Kalınlıklarda Angobun Lab Değerleri

Kalınlık (μm)	500	300	200	150
L	90,38	90,53	89,14	86,47
a	-0,61	-0,61	-0,49	-0,20
b	3,13	3,07	2,97	2,64
C	3,19	3,13	3,0 i	3,35
H	101,03	101,23	99,36	104,03
Su tutma süresi (sn)	50	45	40	30



Şekil 7.17: R3-9'un Farklı Kalınlıklara Karşılık L Değeri

R3-9 angop kompozisyonunun su tutma kabiliyetinde çok yüksek değerlere ulaşılamaması sebebiyle tane boyutuna bağlı olarak sinterleşme özellikleri ve su tutma özelliklerinde oluşacak değişikliklerin gelişimi, R3-9 angop kompozisyonu üzerinden denenmiştir

Çizelge 7.14: R3-9 Kodlu Angobunun Elek Bakiyeye Bağlı Olarak Değişen Lab Değerleri

Angop	Tane Boyu d10 µm	Tane Boyu d50 µm	Tane Boyu d90 µm	Elek Bakiye %	L	a	b	Su Tutma (dk)
0,75 h	2,0	9,5	29,8	1	90,03	1,10	3,15	1
1,5 h	1,82	8,3	26,0	0,9	90,49	1,00	2,85	1,2
3 h	1,3	6,06	19,0	0,7	91,09	0,59	2,55	1,5
4 h	0,9	4,02	13,0	0,4	92,00	0,55	2,15	1,8

Burada R3-9 angop kompozisyonunda su geçirgenliğini azaltmak amacıyla öğütme süresi artırılarak tane boyutunun azaltılması ve buna bağlı olarak da su geçirgenliği, Lab değerleri incelenmiştir. R3-9 angobu, 45 dk, 1,5 saat, 3 saat ve 4 saat olarak jet değirmende öğütülmüştür. Öğütme sonunda elek bakiyelerine, tane boyut analizine bakılmıştır. Buna göre tane boyutu azaldıkça yada öğütme süresi arttıkça sinterleşme özellikleri iyileşmektedir. Lab değerlerinde artış su tutma süresinde de artış görülmektedir. Bunun nedeni tane boyu azaldıkça, reaksiyona girme hızı dolayısıyla sinterleşme artar. Aynı kompozisyondaki daha yüksek sinterleşme ve kristalizasyondan dolayı beyazlık değerlerinde artma olduğu söylenebilir.

Geliştirilen angop kompozisyonlarında farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerde pişirme sonunda reaksiyona girmeden kalan CaO-MgO varlığını belirlemek amacıyla kağıt pH metre ile pH ölçümlerine bakılmıştır. Sinterlenmiş angopların pH değerleri karşılaştırmalı olarak fabrikalardan temin edilen standart sinter angoplarla karşılaştırılarak belirlenmiştir. Geliştirilen angop reçete kompozisyonlarında frit miktarı azaldıkça, kuvars ve dolomit miktarı artmaktadır.

angop kompozisyonunda suyla beraber reaksiyona girerek angobun bazik özelliği hakkında bir fikir verebilir. Fabrikalardan temin edilen angoplu karoların pH değerleri genelde 7 civarındadır. Bu değer standart kabul edilerek alınan diğer angop kompozisyonu pH değerleri Çizelge 7.15'de görüldüğü şekilde değişmektedir. Ancak çizelgede sadece farklı sonuç veren angopların pH değerleri verilmiştir. Diğer angopların pH değerleri buna bağlı olarak yaklaşık 7 civarında olduğu görülmüştür.

Çizelge 7.15: Farklı Sonuçlar Veren Angopların pH Değerleri

Angop Kompozisyonu	Standart Angob	R3	R5	R4
PH	7	6-7	6-7	8

Çizelgeden görüldüğü üzere R3 ve bundan geliştirilen tüm reçeteler için pH değeri yaklaşık 6-7 civarındadır. Ayrıca R5 ve bundan geliştirilen diğer reçetelerinde pH değerleri 6-7 civarındadır. Bunun dışında R4 kompozisyonunda pH değeri 8 civarındadır. Bunun sebebi de frit miktarı en az olan reçete olması dolayısıyla reaksiyona girmeyen serbest kalan CaO ve MgO varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

İşletme şartlarında hazırlanan angop üretiminde angoplarda kullanılan hammaddelerin birim fiyatları incelendiğinde (Çizelge 7.16), ürün maliyetini yükselten en önemli bileşenin frit olduğu anlaşılmaktadır. Maliyeti düşürebilmek için, R1 (% 80 frit) reçetesine göre daha düşük frit içeren angop kompozisyonları geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda R1'in su geçirgenliği ve beyazlık değeri açısından yakın olan R3-5, R3-9 ve R5-1 reçetesi geliştirilmiştir. Bu reçetelerin ayrıca farklı sıcaklıklarda ve tane boyutundaki özellikleri de belirlenmiştir. R1 reçetesinden frit oranı düşürüldüğünden dolayı miktarı azalan CaO ve MgO, doğal hammaddelerin yüzdesi artırılarak karşılanmıştır. Seçilen üç angop kompozisyonu diğer reçetelere göre iyi özellik göstermeleri ve sırlı karo ile uyumlu bir özellik göstermeleri nedeniyle standart angop fiyatıyla karşılaştırılabilir.

Çizelge 7.16: Angop Geliştirme Çalışmalarında Kullanılan Hammaddelerin Birim Fiyatları

Hammadde	Birim Fiyat (\$/ton)
A6	200
Opak Frit	300
Sodyum Feldispat	50
Potasyum Feldispat	90
Kuvars	20
Dolomit	30
GUB Kil	40
Zirkon	1000
İşletme Angobu	370
R3-9	130

İşletmelerde hazırlanan angopların üretim maliyetleri ürün bazında değişmektedir. Yapılan çalışmada hazırlanan ve geliştirilen angop reçeteleri duvar karosu angop reçeteleridir. Duvar karosu angop kompozisyonunda %45-50 arasında opak frit, %20-25 arası zirkon kullanan kalan yüzdeleri dilimi de diğer hammaddelerden karşılayan bir işletme için ton başına angop maliyeti yaklaşık 370 \$/ton'dur. A6 friti kullanılarak hazırlanan ve en iyi özellik sağlayan R1 (% 80 frit) kompozisyonunda ton başına angop maliyeti 216 \$/ton olmaktadır. Reçete geliştirme çalışmaları sonucunda işletme şartlarında kullanılabilirliği belirlenen R3-5 (%25 frit) maliyeti 155\$/ton'dur. Ayrıca R3-9 un maliyeti 130\$/ton ve R5-1'in maliyeti 115\$/ton'dur. Bu sonuçlar doğrultusunda öncelikli olarak opak frit yerine A6 friti tercih eden bir işletme %45 kar etmektedir. Angop geliştirme çalışmaları gerçekleştirerek hem zirkon yüzdesi düşük, hem de frit yüzdesi düşük geçirgenliği standart değerlere yakın reçetelerde en iyi özellik gösterdiği düşünülen ve işletme şartlarında olumlu sonuçlar veren R3-9'un angop maliyetinde %65 azalma sağlanmıştır.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER:

Diopsit esaslı angop kompozisyonları, frit geliştirme çalışmaları, angop geliştirme çalışmaları ve elde edilen angopların karakterizasyonları yapılmıştır. Seçilen dört seger kompozisyonu sonunca 0,45 CaO-0,45 MgO oranı içeren A6 frit kompozisyonu ile geliştirilen angop kompozisyonları işletme koşullarında denenmiştir.

Geliştirilen angopların, sabit segerde fritin kristallendirilmesi ile oluşan yoğun ve homojen diopsit kristallerini içeren mikro yapıya sahip angop kompozisyonları geliştirilerek, istenilen özelliklere sahip angoplar üretilmiştir. Su geçirgenliği, beyazlık, XRD değerleri ile bu oluşum gözlenmiştir. Ancak angopların endüstriyel fırında pişirilmesi sonucu sır uyumu olmasına rağmen ısıl genleşme katsayıları yüksek çıkmıştır. Sabit segerde çalışılması dolayısıyla ısıl genleşme katsayısını yükselten kuvars, dolomit gibi ilaveler optimum oranda azaltılabilmektedir. R3-9 kodlu %25 frit içeren angop kompozisyonunda kuvars miktarı azaltılarak α değeri düşürülmüştür. Ayrıca kristallenmenin homojen olmamasından dolayı yüksek olabileceği düşünülen α 'nın öğütme derecesi artırılarak, spesifik yüzey alanı artırılmaya çalışılmış, böylece hem sinterleme sıcaklığının düşürülmesi hem de kristallenme homojenliği sağlanmaya çalışılmıştır. R3-9'da sabit sinterlenme sıcaklığında, su tutma özelliği artmış ve beyazlık değerleri yükselmiştir.

Başlangıç frit kompozisyonu dolayısıyla angopda diopsit oluşumu gerçekleşmesiyle beraber, sabit seger de gerçekleştirilen angop kompozisyonunun segeri de değiştirilerek angobun α değerleri düşürülebilir. Bu bağlamda yapılan çalışmalar sonucunda geliştirilen yeni angop kompozisyonlarının geleneksel angop kompozisyonlarına göre daha az frit kullanılarak ve daha yüksek Lab değerinde bünye ve sır ile uyumlu olacak şekilde geliştirilmiştir. Geliştirilen diopsit esaslı angopların beyazlığının yüksek olmasının sebebi olarak diopsit kristallerinin kırınım indisinin yüksek olması dolayısıyla opaklık şiddetinin artmasıdır. Fe^{+3} iyonunu Mg^{+2} iyonu ile yer değiştirme reaksiyonuna girerek kristal yapısına alması dolayısıyla Fe^{+2} renk vermeyen formuna dönüştürmesidir. Diopsit esaslı fritler duvar karosu angop reçetelerinde kolaylıkla kullanılabilir.

Hazırlanan angop kompozisyonlarında diopsit sisteminden faydalanılması dolayısıyla zirkon gibi maliyet artırıcı bileşenlerin minimumda tutulması, yüksek opaklık sağlayan A6 frit kompozisyonu kullanılarak angop maliyetleri düşürülmüştür.

İşletme şartlarında kullanılmaya en uygun angop olan R3-9 hem Lab değerleri, hem ısısal genleşme katsayısı değeri, hemde su geçirgenlik özellikleri açısından standart angoplara en uygun özellik göstermiştir. R3-9'un maliyet analizine bakıldığında da üretim maliyeti işletme angoplarına göre %65 daha ucuzdur. Bu nedenle işletme şartlarında kullanılmaya uygun bir angop geliştirilmiştir.

9. KAYNAKLAR

- [1] GROSJEAN P., *Engobes For Glazed Floor Tiles*, Tiles and Brick Int.,**11**, 130 (1995).
- [2] APARICI, J., MORENO, A., ESCARDINO, A., AMOROS J.L., ve MESTRE, S., *Study of Opacification in Zirkonium Ceramic Glazes Used in Single-Fired Wall Tile Manufacture*, Qualicer **94**, 35-44 (1994)
- [3] MORENO, A., BAU, A., CABRERA, M.J., ve QEREDA, P., *Zirkonyum Silicate Opacification Mechanizm In Ceramic Engobes*, Qualicer **98**, 29-31 (1998)
- [4] KINGERY, W.D., BOWEN, H.K. ve UHLMANN, D.R., *Introduction to Ceramics*, 318-320 (1976)
- [5] BALDI, G., GEBRALI, E., LEONELLI, C., FREDINI, T.MAN., PELLACANI ve G.C., C. SILIGARDI, *Effects Of Nucleating Agents On Diopside Crystallization In New Glass Ceramics For Tile-Glaze Application*, J. Mater. Sci.,**22**, 3251-3255 (1995)
- [6] KARA, F. ve ÇAVAC, M., *Sıvı Geçirgenliği Düşük Opaklığı Yüksek Angop Kompozisyonlarının Geliştirilmesi*, Tübitak Seramik Araştırma Merkezi Proje Raporu (2000)
- [7] BEALL, G.H., ve DUKE, D.A., *Glass Ceramic Technology And Glass Science And Technology*, edited by D.R. Uhmman and N.J.Kreidl Academic press, New York, 403-45 (1983)
- [8] TAŞPINAR, B., *Duvar Karosu Üretiminde Perlit Kullanımı*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (1997)
- [9] MELCHIADES, F.G., BARBOSA, A.R.D. ve BOSCHİ, A.O., *Relation Between Tile Curvature And Engobe Layer Characteristics*, Qualicer 2000, 135-138 (2000)
- [10] BARBIERI, L., LEONELLI, C., ve MANFREDINI, T., *Technological and Product Requirements for Fast Firing Glass-Ceramic Glazes*, Ceramic Engineering Science Proceeding ,**1**, 11-12 (1996)

- [11] KİLERCİ, D., *Aşınma Direnci Yüksek Yer Karosu Sırlarının Üretim İmkanlarının Araştırılması*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (2003)
- [12] KRACEK, F.C., *Crystalization*, J.Physics.Chem., Part II (1930)
- [13] ROMERO, M., RINCON, J.M.A., ve ACOSTA, A., *Effect Of Iron Oxide Content On The Crystallisation Of A Diopside Glass Ceramic Glaze*, J. of European Ceramic Society, **22**, 883-890 (2002)
- [14] ABDELS.MA., HAMEED ve ELKHESHEN, A.A., *Thermal And Chemical Properties Of Diopsit-Wollastonite Glass Ceramics in The SiO₂-CaO-MgO System From Raw Materials*, Ceram. İnt., **02**, 8842 (2002)
- [15] ÇAVAC, M., *Diopsit Esaslı Porselen Seramikler*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi (2003)
- [16] ÇAVAC, M., ve KARA, F., *Alternatif Duvar Karosu Angop Kompozisyonları*, V.Ceramics Congress with International Participations, (2001)
- [18] A.O. BOSHI, F.G. MELCHIADES, L.L. SİLVA, V.A.SİLVA ve J.C.ROMACHELL., *Avoiding Water Marks by Adjusting Engobe Layer Characteristics*, Tile&Brick Int., **18**, 4, (2002)