

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK DÖKÜM MALZEMELERİNDEN KATMA DEĞERLİ
KİMYASAL İNORGANİK CAM KAPLAMA MALZEMELERİNİN
ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doğukan İlbey ÖREN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

HAZİRAN 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK DÖKÜM MALZEMELERİNDEN KATMA DEĞERLİ
KİMYASAL İNORGANİK CAM KAPLAMA MALZEMELERİNİN
ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doğukan İlbey ÖREN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN

HAZİRAN 2024

Doğukan İlbey ÖREN tarafından hazırlanan “Atık Döküm Malzemelerinden Katma Değerli Kimyasal İnorganik Cam Kaplama Malzemelerinin Üretimi” adlı tez çalışması 24.06.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Unvan Adı SOYADI**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI (Danışman)**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Unvan Adı SOYADI**
Sakarya Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “ATIK DÖKÜM MALZEMELERİNDEN KATMA DEĞERLİ KİMYASAL İNORGANİK CAM KAPLAMA MALZEMELERİNİN ÜRETİMİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin aboneliği olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(...../06/2024).

(imza)

Doğukan İlbey ÖREN





Bana her daim inanan eşime, ebeveynlerime ve kardeşlerime ithafen;



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarımın yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında değerli düşünce, fikir ve yaklaşımın oluşmasında beni yönlendiren ve cesaretlendiren, bu çalışmalar sırasında bana değerli zamanını ayırarak hiçbir desteği esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN'a çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında, her çeşit olanaklarımdan yararlandığım ve severek çalıştığım Akcoat İleri Kimyasal Kaplama Malzemeleri San. ve Tic. A.Ş.'ye, atık numune süreçlerinde ki destekleri için Gedik İleri Döküm Teknolojileri A.Ş.'ye ve beni destekleyerek eşsiz desteği ile bu süreci tamamladığım kıymetli dostum Abdi Soylu'ya ve desteklerini hiç esirgemeyen Akcoat Arge Departmanı çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini asla esirgemeyen ve kardeşlerimle bizi sevgiyle büyütmek ve gayesi evlatlarını okutmak olan ve bu konuda çok başarılı olduklarını gösteren annem Hatice ÖREN'e ve babam Şahin ÖREN'e, kardeşlerim Hazar ÖREN ve Nazlım Berra ÖREN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Lisans hayatım ve yüksek lisans hayatım boyunca desteklerini kendi hayatındaki zorluklara rağmen bana sağlamış, bana inanan ve her daim bu inancın kaynağı olacağını bildiğim, çok sevgili, biricik eşim Aslı ITİR ÖREN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doğukan İlbey ÖREN



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR.....	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR.....	xv
SİMGELER	xvii
TABLO LİSTESİ	xix
ŞEKİL LİSTESİ	xxi
ÖZET	xxiii
SUMMARY	xxv
1. CAMIN TANIMI VE YAPISI	1
1.1. Cam	1
1.2. Camın Yapısı	1
1.3. Camın Hammaddeleri.....	5
1.3.1. Silis kumu (SiO_2)	5
1.3.2. Soda (Na_2CO_3)	5
1.3.3. Dolomit ($\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$).....	6
1.3.4. Feldspat ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$)	6
1.3.5. Kalker (CaCO_3).....	6
1.3.6. Sodyum sülfat (Na_2SO_4)	6
1.4. Camın Özellikleri	6
1.4.1. Fiziksel özellikleri	6
1.4.2. Isıl genleşme özellikleri	7
1.4.3. Elektriksel özellikleri	7
1.4.4. Optik özellikleri	7
1.4.5. Kimyasal ve mekanik özellikleri.....	8
1.5. Camın Uygulama Alanları.....	8
2. CAM-SERAMİKLER.....	11
2.1. Cam-Seramiklerin Tanımı	11
2.2. Cam-Seramik Oluşum Methodları	13
2.2.1. Presleme	13
2.2.2. Döküm.....	14
2.2.3. Eğirme	14
2.2.4. Haddeleme	14
2.2.5. Yüzdürme prosesi	14
2.2.6. Cam-seramiklerin direkt şekillendirilmesi	14
2.3. Cam-Seramiklerin Özellikleri	14
2.3.1. Cam-seramiklerin genel özellikleri	16
2.3.2. Kimyasal kararlılık.....	16
2.3.3. Mekanik özellikler	16
2.3.4. Mikroyapı ve porozite	16
2.3.5. Termal özellikler	17
2.3.6. Optik özellikler	17

2.3.7. Elektriksel ve manyetik özellikler.....	17
2.3.8. Yoğunluk.....	17
2.3.9. Sertlik	18
2.4. Cam-Seramik Üretimi	19
2.4.1. İki kademeli kontrollü ısı ileme cam-seramik üretimi	20
2.4.2. Peturcuk yöntemi	21
2.4.3. Toz yöntemleri kullanılarak cam-seramik eldesi	21
2.4.4. Sol-gel yöntemleri kullanılarak cam-seramik üretimi.....	22
2.4.5. Atıklardan cam-seramik üretimi.....	22
2.5. Cam-Seramiklerin Uygulama Alanları.....	23
3. CAM-SERAMİK KAPLAMALAR.....	25
3.1. Cam-Seramik Kaplamalar	25
3.2. Cam-Seramik Kaplamaların Kimyasal Kompozisyonları ve Amaçları	26
3.2.1. Flakslar	28
3.2.2. Refrakterler.....	28
3.2.3. Bağlayıcılar	29
3.2.4. Opaklaştırıcılar	29
3.2.5. Renklendiriciler	29
3.3. Cam-Seramik Kaplamaların Özellikleri	29
3.3.1. Termal özellikler	29
3.3.1.1. Termal genleşme	29
3.3.1.2. Termal şok.....	30
3.3.1.3. Ergiyebilirlik ve akışkanlık	31
3.3.1.4. Viskozite.....	31
3.3.2. Fiziksel ve mekanik özellikler.....	33
3.3.2.1. Yoğunluk.....	33
3.3.2.2. Özgül ısı	33
3.3.2.3. Sertlik	33
3.3.2.4. Elastiklik.....	33
3.3.2.5. Basma mukavemeti	33
3.3.2.6. Çekme mukavemeti.....	34
3.3.3. Kimyasal özellikler	34
3.3.3.1. Asit direnci	34
3.3.3.2. Alkali direnci.....	34
3.4. Cam-seramik Kaplamaların Özellikleri.....	35
3.5. Cam-Seramik Kaplama Yöntemleri	36
3.5.1. Sprey kaplama	36
3.5.2. Rulo kaplama.....	37
3.5.3. Serigrafi.....	37
3.6. Cam-Seramik Fritleri ve Bağlanması	38
3.6.1. Cam-seramik fritleri	38
3.6.2. Cam-seramik fritleri ile kaplama.....	39
3.7. Kum Kalıba Döküm	41
3.7.1. Kum kalıba döküm atıklarının oluşumu.....	43
3.7.2. Dökümlerde kullanılan kum kalıpların kimyasal yapısı	44
3.7.2.1. Silis kumu.....	44
3.7.2.2. Zirkon kumu	44
3.7.2.3. Olivin kumu.....	44
3.7.2.4. Kromit kumu	45
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	47

4.1. Malzemeler	48
4.2. Kum Kalıp Atığı (KKA) Karakterizasyonu	48
4.2.1. Kum kalıp atığının kimyasal analizi	48
4.2.2. Kum kalıp atığının kristal yapısının belirlenmesi	49
4.3. Frit Hazırlama.....	49
4.4. Frit Karakterizasyonu	49
4.4.1. Fritin kimyasal analizi.....	49
4.4.2. Fritin kristal yapısının belirlenmesi	49
4.4.3. Fritin termal analizi	49
4.4.4. Fritlerin tanecik boyutlarının ölçülmesi	50
4.5. Cam-Seramik Kaplama Hazırlama.....	50
4.6. Cam-Seramik Kaplama Karakterizasyonu	51
4.6.1. Cam-seramik kaplamaların kristal yapısı.....	51
4.6.2. Cam-seramik kaplamaların ıslak film kalınlığı ölçümü.....	51
4.6.3. Cam-seramik kaplamaların renk analizi.....	52
4.6.4. Cam-seramik kaplamaların parlaklık analizi	52
4.6.5. Cam-seramik kaplamaların örtücülük gücü analizi.....	52
4.6.6. Cam-seramik kaplamaların asit dirençlerinin analizi.....	52
4.6.7. Cam-seramik kaplamaların görsel değerlendirmeleri	52
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	55
5.1. Kum Kalıba Döküm Atığı Karakterizasyonu	55
5.2. Frit Karakterizasyonu	56
5.3. Cam-Seramik Kaplama Karakterizasyonu	64
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	89
6.1. Öneriler.....	91
KAYNAKLAR.....	93
ÖZGEÇMİŞ.....	99



KISALTMALAR

AIC	: Akaike Information Criteria
BHA	: Bütillendirilmiş hidroksi anisol
BHT	: Bütillendirilmiş hidroksi toluen
DPPH	: 1,1-Difenil-2-pikrilhidrazil
FRAP	: Ferric Reducing Antioxidant Power
GAE	: Gallik asit eşdeğeri
LDL	: Düşük yoğunluklu lipoprotein
ROT	: Reaktif oksijen türleri
TBARS	: Tiyoarbutirik asit reaktif maddeleri
TPTZ	: 2,4,6-Tripiridil-s-triazin
TSA	: Tyryptic Soy Agar
TSB	: Tyryptic Soy Broth
ÜÇE	: Üzüm çekirdeği ekstraktı



SİMGELER

C	: Dokunun kapasitansı [Birim]
H	: Isı miktarı [Birim]
q	: Faz yükü [Birim]
t	: Zaman [Birim]
u,v	: Yer değiştirme vektörü bileşenleri
w	: Açısal hız [Birim]
XC	: Kapasitif reaktans
XL	: Endüktif reaktans
α	: Asal gerilme doğrultusundan sapma açısı
ρ	: Yoğunluk [Birim]
D	: Çap [Birim]
ρ	: Yoğunluk
m	: Kütle [Birim]
μ	: Dinamik Viskozite
E	: Elastisite Modülü
ν	: Poisson's Oranı
b	: Bulk Modülü
σ	: Couchy Gerilme Tensörü
ε	: Şekil Değiştirme Tensörü



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1. Bazı element ve bileşiklerin erime sıcaklıklarındaki viskoziteleri.....	3
Tablo 1.2. Cam üretiminde kullanılan cam yapıcı oksitler, aracı oksitler ve düzenleyiciler ifade edilmiştir.....	4
Tablo 1.3. Dünya cam kurulu üretim kapasitesi faaliyet alanı.....	9
Tablo 2.1. Farklı tür seramiklere ait sertlik değerleri.....	19
Tablo 2.2 Cam-seramik kullanım alanları.....	24
Tablo 3.1. Oksitlerin ve minerallerin cam-seramik kaplamadaki işlevleri	27
Tablo 3.2. Oksitlerin cam-seramik yapıda nasıl çalıştıklarına göre nasıl gruplandırılabilirliğini göstermektedir.	28
Tablo 3.3. Cam seramik kaplamaların uygulama alanları verilmiştir.	35
Tablo 3.4. Cam-seramiklerin farklı yüzey uygulamalarına ait karşılaştırması verilmiştir.	36
Tablo 3.5. Kum kalıba döküm aşamaları.....	41
Tablo 5.1. KKA XRF sonuçları ifade edilmiştir.	55
Tablo 5.2. Ticari olarak üretilen STD-F ve %10 atık ile sürdürülebilir olarak üretilen KKA-F fritlerinin kimyasal içerikleri.	57
Tablo 5.3. KKA-F ve STD-F ısı mikroskobu sonuçları.	59
Tablo 5.4. STD-F Spot 1 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.	70
Tablo 5.5. STD-F Spot 4 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.	71
Tablo 5.6. STD-F Spot 5 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.	72
Tablo 5.7. STD-F Spot 6 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.	74
Tablo 5.8. STD-F Spot 3 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.	76
Tablo 5.9. Spot 1 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.....	78
Tablo 5.10. Spot 2 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.....	79
Tablo 5.11. Spot 3 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.....	80
Tablo 5.12. Spot 6 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.....	81
Tablo 5.13. Spot 7 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.....	83
Tablo. 5.14. Islak film kalınlıkları, parlaklık, örtücülük ve renk ölçümlerinin KKA-F ve STD-F için sonuçları.	86



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil.1.1. SiO ₂ tetrahedra modeli.....	3
Şekil.1.2. SiO ₂ tetrahedral kristal ve amorf yapısı.....	4
Şekil 2.1. Cam-seramik üretimindeki kontrol değişkenleri ifade edilmiştir.....	11
Şekil 2.2. Cam seramik oluşumu. (a) çekirdeklenme, (b) kristallenme ve çekirdek büyümesi, (c) cam-seramik mikroyapı.....	13
Şekil 2.3. Cam-seramik üretimindeki kontrol değişkenleri ifade edilmiştir.....	13
Şekil 2.4. Farklı türlerdeki seramik karakterli malzemelerin yoğunlukları.....	18
Şekil 2.5. Camın cam seramik oluşumu için kristallenmesi a. çekirdeklenme ve büyüme hızlarının sıcaklık ilişkisi b. iki aşamalı kontrollü ısıl işlem.....	21
Şekil 3.1. Teorik bir cam için viskozite-sıcaklık eğrileri.....	32
Şekil 3.2. Bir kaplama veya baskı işlemi sırasında kullanılan bir serigrafi sistemin bileşenlerini ve çalışma prensibi.....	37
Şekil 3.3. Bir cam frit bağ arayüzünün kesiti gösterilmektedir.....	39
Şekil 3.4. Cam frit kaplamaların termal şartlar altında işlem adımları gösterilmektedir.....	40
Şekil 3.5. Kum kalıba döküm aşamaları.....	42
Şekil 3.6. Kum kalıba dökümde kullanılan elemanlar ifade edilmiştir.....	42
Şekil 4.1. Cam-seramik kaplama üretiminin ana prosesleri.....	47
Şekil 4.2. Cam-seramik kaplama üretiminin akış şeması halinde ana prosesleri.....	48
Şekil 5.1. Kum kalıp atığı, x-ray kırınım paternleri.....	56
Şekil 5.2. STD-F ve KKA-F, x-ray kırınım paternleri.....	57
Şekil 5.3. KKA-F ve STD-F ısı mikroskobu eğrileri.....	58
Şekil 5.4. STD-F ve KKA-F fritlerinin 330°de termal genleşme katsayıları, dilatometre sonuçları ile ifade edilmiştir.....	61
Şekil 5.5. STD-F ve KKA-F DTA grafiği.....	62
Şekil 5.6. STD-F ve KKA-F TG (%) grafiği.....	63
Şekil 5.7. STD-F ve KKA-F DTA/TG grafikleri.....	64
Şekil 5.8. STD-F 660°C’de 7dk pişirilmiş XRD sonucu.....	65
Şekil 5.9. STD-F 730°C’de pişirilmiş XRD sonucu.....	65
Şekil 5.10. 660°C’de 7dk pişirilmiş KKA-K XRD Sonuçları.....	66
Şekil 5.11. 730°C’de 7dk pişirilmiş KKA-F XRD sonuçları.....	67
Şekil 5.12. STD-F ile yapılan kaplama için SEM görüntüleri sağlanmıştır.....	68
Şekil 5.13. STD-F için SEM görüntüsü sağlanmıştır.....	69
Şekil 5.14. STD-F için 10 bölgeden SEM görüntüsü ve EDX analizi sağlanmıştır.....	69
Şekil 5.15. Spot 4 SEM görüntüsü.....	71
Şekil 5.16. Spot 5 SEM görüntüsü.....	72
Şekil 5.17. Spot 6 SEM görüntüsü.....	73
Şekil 5.18. Spot 3 SEM görüntüsü.....	75
Şekil 5.19. KKA-F için 7 bölgeden SEM ve EDX analizi sağlanmıştır.....	76
Şekil 5.20. KKA-F ile yapılan kaplama için SEM görüntüleri sağlanmıştır.....	77
Şekil 5.21. KKA-F ile yapılan kaplama için SEM görüntüleri sağlanmıştır.....	77

Şekil 5.22. Spot 1 için SEM ve EDS görüntüsü.....	78
Şekil 5.23. Spot 2 için SEM ve EDS görüntüsü.....	79
Şekil 5.24. Spot 3 için SEM ve EDS görüntüsü.....	80
Şekil 5.25. Spot 6 için SEM ve EDS görüntüsü.....	81
Şekil 5.26. Spot 7 için SEM ve EDS görüntüsü.....	82
Şekil 5.27. STD-F ve KKA-F kaplamalarının makro örtücülük görüntüleri.	84
Şekil 5.28. L, a, b koordinat düzlemi renklerin sayısal olarak değerlendirilmesi ve ölçülmesi için kullanılan koordinatlardır.....	85
Şekil 5.29. Baskılı yüzey STD-F (sol) ve KKA-F (sağ) kaplamaları kimyasal dayanım testleri.	87
Şekil 5.30. Baskısız yüzey STD-F (sağ) ve KKA-F (sol) kaplamaları kimyasal dayanım testleri.	88



ATIK DÖKÜM MALZEMELERİNDEN KATMA DEĞERLİ KİMYASAL İNORGANİK CAM KAPLAMA MALZEMELERİNİN ÜRETİMİ

ÖZET

Bu çalışmada, endüstride uygulamaları sürmekte olan kum kalıba döküm sonrası oluşan ve kullanıma uygun olmayan malzemenin (atığın), cam-seramik üretimi için hammadde olan frit üretiminde sürdürülebilir, uygun maliyetli CaO, SiO₂, Al₂O₃ ve ZrO₂, TiO₂, ZnO vb. inorganik oksitlerin ikamesi olarak kullanımı araştırılmıştır.

Ticari olarak temin edilebilen bir friti (STD-F) kum kalıba döküm atığından (KKA-F) yapılan fritle karşılaştırmak için, ergitme-su verme teknikleri ile iki farklı frit üretilmiştir ve karakterize edilmiştir. Camsı yapıya sahip fritlerin kimyasal bileşimi, faz oluşumu ve termal özellikleri XRF, XRD, SEM, EDX, ısı mikroskobu, dilatometre ve TG-DTA, analiz yöntemleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Fritler sulu olarak alumina bilyalarla öğütülmüş ve tane boyutları ölçülmüştür. (d₉₀) 20-30µm 'dan küçük olan tanecik boyutunda fritler elde edilmiştir. Fritlerin her ikisi içinde, reçete hazırlanarak, ticari bakır-kromit oksit içeren toz pigment ve ticari olarak kullanılan medium ile beraber cam-seramik cam kaplama malzemesi haline getirilmiştir.

Soda-kireç cam altlık üzerine serigrafi yöntemiyle kaplama malzemesi her iki boyada 77 mesh ile uygulanmıştır, daha sonra cam-seramik kaplama elde etmek amacıyla 660 °C'de 7 dakika boyunca kristalize edilmiştir. XRD, SEM analizleri kullanarak; referans (STD-F) ve kum kalıba döküm atığı içeren ikameli sürdürülebilir (KKA-F) kaplamalar faz oluşumu, mikro yapı ve kimyasal direnç açısından araştırılmıştır. Cam-seramiklerin XRD modelinde incelenen STD-F termal özellikleri ile (KKA-F) ilişkilendirilmiştir. Yüzey ve ara yüzey görüntüleri için SEM kullanılmış ve bu bölgelere EDX analizi ile elemental analiz sağlanmıştır.

Endüstride uygulanan, renk ölçümleri ASTM D2244-23, parlaklık ölçümleri ASTM D523-14, örtücülük gücü ASTM D2805 standartları ile ölçümlenmiştir. TS EN 14483 ile sitrik asit, nitrik asit ve hidroflorik asit dayanımları cam yüzeyinde karşılıklı olarak incelenmiştir. Yapılan bu analizler STD-F ve KKA-F fritlerinin benzer ve farklı yönlerini araştırmıştır. Bu çalışmada, atık malzeme ile üretilen fritin maliyet olarak kar sağlama, stok ve atık sorunlarının önüne geçmesi, katma değerli ürüne dönüşmesi ve cam kaplama malzemeleri alanında bir ihtiyaca çözüm olması, ekonomi ve doğaya katkı sağlama hedeflenmiştir.



PRODUCTION OF VALUE-ADDED CHEMICAL INORGANIC GLASS COATING MATERIALS FROM WASTE CASTING MATERIALS

SUMMARY

Glass is a very ancient and antique material. The art of glassmaking has a history of 5,000 years, but even before that, obsidian, which is natural glass, was used in tool production. It is highly likely that people produced glass without knowing it for the first time. However, soon after, this new material began to be processed with great creative skill, and as a result, the first glasses started to be used as valuable decorative jewelry. Later on, using glass as a vessel came into question, for which powdered raw material of glass was weighed and then melted, making it viscous and formed around a core. Processing glass in a more liquid state probably failed due to the lack of a pot material durable enough. The composition of ancient Egyptian glasses is not only known from analyses but also from cuneiform tablets in the library of Ashurbanipal, providing information about the chemical structure of the first glasses. These glasses were produced with about 70% SiO₂ by weight (along with some Al₂O₃), about 10% CaO by weight (along with some MgO), and about 20% Na₂O by weight (along with some K₂O). Therefore, it is believed that the first glasses were soda-lime glasses. Glassmaking had a production monopoly that started with the Egyptians for the necessary amount of soda and later passed to Venice through the Romans. The first decisive change in glass production was probably the invention of the blowpipe for glassblowing, which occurred around the 1st century BC. A better pot material now allowed the glass to be heated more and then blown; this created its own technology for glass, which remained almost unchanged for 2,000 years.

In this study, the use of waste material (which is unsuitable for use) generated after sand mold casting, still applied in the industry, as a substitute for sustainable, cost-effective inorganic oxides such as CaO, SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, and ZnO in the production of frit, which is a raw material for glass-ceramic production, was investigated.

Two different frits were produced and characterized using melting-quenching techniques to compare a commercially available frit (STD-F) with a frit made from sand mold casting waste (KKA-F). The chemical composition, phase formation, and thermal properties of the frits, which have a glassy structure, were evaluated using XRF, XRD, SEM, EDX, hot stage microscopy, dilatometer, and TG-DTA analysis methods. The frits were ground with alumina balls in an aqueous medium, and their particle sizes were measured. Frits with particle sizes smaller than (d₉₀) 20-30 μm were obtained. For both frits, a recipe was prepared, and a glass-ceramic glaze material was created with a commercially used medium and a commercial copper-chromite oxide-containing powder pigment.

The coating material was applied to soda-lime glass substrates using the screen-printing method at 77 mesh for both frits and then crystallized at 660°C for 7 minutes to obtain glass-ceramic coatings. Using XRD and SEM analyses, the reference (STD-F) and the sustainable frit containing sand mold casting waste (KKA-F) coatings were

investigated in terms of phase formation, microstructure, and chemical resistance. The thermal properties of the STD-F examined in the XRD model were correlated with (KKA-F). SEM was used for surface and interfacial images, and elemental analysis was provided to these regions with EDX analysis.

Color measurements applied in the industry were measured according to ASTM D2244-23, gloss measurements according to ASTM D523-14, and opacity power according to ASTM D2805 standards. The resistance to citric acid, nitric acid, and hydrofluoric acid on the glass surface was comparatively examined with TS EN 14483. These analyses investigated the similarities and differences between STD-F and KKA-F frits. In this study, the frit produced with waste material is aimed to provide cost savings, prevent stock and waste issues, transform into a value-added product, and offer a solution to a need in the field of glass coating materials, contributing to the economy and the environment.

In this study, unused foundry sand waste from the sand casting process was incorporated into a frit formulation, traditionally composed of commercial raw materials such as quartz (SiO_2), aluminum oxide (Al_2O_3), and zirconium dioxide (ZrO_2), for the production of glass-ceramic coatings. The experimental process involved ten main steps: grinding the foundry sand waste (KKA), characterizing the KKA, preparing the frit formulation, weighing and producing the frit, manufacturing both standard commercial frit and KKA-added frit, grinding and sieving the frits, preparing and producing the paint formulation, screen printing on soda-lime glass, drying and firing, and conducting industrial tests on the prepared coatings.

After analyzing the frits, commercial copper-chromite pigment and organic carrier were used to produce glass paint from both the standard frit (STD-F) and the KKA-added frit (KKA-F). The produced glass paint was applied using a 77 mesh screen print, and tests were conducted to measure wet film thickness, gloss, opacity, color analysis, and chemical resistance for both frit-derived coatings. The results showed that the glass coating material produced from KKA-F exhibited higher opacity, similar color, and more matte appearance compared to the STD-F derived coating.

The citric acid, nitric acid, and hydrochloric acid tests demonstrated similar behaviors for both STD-F and KKA-F coatings. These findings indicate that it is feasible to use KKA as a sustainable raw material source in glass paint production without any preliminary processing, as evidenced by the comparable surface properties and industrial test results of the coatings. The metal oxides in the foundry sand waste, as discussed in the literature, are suitable for use in glass-ceramic frit formulations, specifically within the SiO_2 – B_2O_3 – Na_2O – Al_2O_3 – K_2O –F systems.

Glass-ceramic coatings were prepared using 20-40% commercial copper-chromite pigment, 60-80% frit, and 25-30% commercial solvent carrier material, each mixed for 15 minutes. The prepared coatings were applied to glass surfaces via screen printing, followed by pre-drying at 150-200°C and final drying at 660°C for 5 minutes. XRD analysis was conducted on the re-fired frits to observe the formation of glass-ceramic crystals. The XRD results for both STD-F and KKA-F frits showed that an amorphous structure was achieved through rapid cooling from 1300°C. The exothermic peaks identified in the DTA results determined the crystallization temperatures, leading to working ranges of 660°C and 730°C for glass-ceramic coatings.

The STD-F frit, fired at 660°C, showed initial crystallization of lithium aluminum oxide at 20:55°, while further crystallization at 730°C included lithium zinc silicate,

zircon, lithium aluminum silicate, and titanium silicate. In contrast, the KKA-F frit, fired at 660°C, showed the formation of zinc iron aluminum oxide, lithium zinc silicate, and andradite, with more crystalline structures emerging compared to STD-F, likely due to the complex composition of the KKA. At 730°C, the KKA-F frit exhibited additional crystalline phases, including maghemite, silica, aluminum oxide, aluminum boron oxide, zirconium oxide, zinc chromium fluoride, chromium aluminum oxide, calcium silicon oxide, hematite, and potassium titanium silicate. SEM and EDS analyses were performed on both coatings to examine the film and glass-ceramic structures, confirming the XRD results and identifying the relevant elements.





1. CAMIN TANIMI VE YAPISI

1.1. Cam

Cam oldukça eski ve antik bir malzemedir. Cam yapım sanatı 5.000 yıllık bir geçmişe sahiptir, ancak o zamandan önce bile doğal cam olan obsidyen, alet üretiminde kullanılmıştır. Büyük olasılıkla insanlar ilk kez camı bilmeden üretmişlerdir. Ancak çok geçmeden bu yeni malzeme büyük bir yaratıcı beceriyle işlenmeye başlanmıştır ve bunun sonucunda ilk camlar değerli dekoratif takılar olarak kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonra camın bir kap olarak kullanılması gündeme gelmiş, bunun için de cam ağırlıkça toz hammadde tartımı yapılarak ve daha sonra eritilerek, viskoz bir hale getirilmiştir, bir çekirdek etrafında oluşturulmuştur. Camın daha sıvı bir halde işlenmesi muhtemelen yeterince dayanıklı bir pota malzemesinin bulunmaması nedeniyle başarısız olmuştur. Eski Mısır camlarının bileşimi sadece analizlerden bilinmemektedir, aynı zamanda Asurbanipal'in kütüphanesindeki çivi yazılı tabletlerden de ilk camların kimyasal yapısıyla ilgili bilgi elde edilmiştir. Bu camlar ağırlıkça %70 SiO₂ (biraz Al₂O₃ ile birlikte), ağırlıkça %10 CaO (biraz MgO ile birlikte) ve ağırlıkça %20 Na₂O (biraz K₂O ile birlikte) üretilmişlerdir. Bu nedenle ilk camların sodyum camları olduğu düşünülmektedir. Camlar üretimlerinde gerekli olan soda miktarı için Mısırlılarla başlayan daha sonra ise Romalılar aracılığıyla Venedik'e geçen bir üretim tekeline sahipti. Cam üretimindeki ilk belirleyici değişiklik, muhtemelen M.Ö. birinci yüzyılda meydana gelen cam üfleme borusunun icadıydı. Daha iyi pota malzemesi artık camın daha fazla ısıtılmasına ve ardından üflenmesine olanak tanıyordu; bu, cam için kendi teknolojisini yarattı ve bu teknoloji 2.000 yıl boyunca neredeyse hiç değişmedi.

1.2. Camın Yapısı

Geçmişte cam tanımı katı ve kimyasal yapısında kristal yapı içermeyen malzeme olarak tanımlanmıştır. Yapısında kristal yapı içermeyen malzemelere amorf malzemeler denir. Bu durum en basit haliyle şu şekilde tanımlanmıştır.

Camsı durumda, kristal olmayan katı malzemeler vardır ve” Cam, kristalleşme olmaksızın katı bir duruma soğutulmuş inorganik bir füzyon ürünüdür [1, 2].

Her ne kadar bu tanımlar yeterli gibi gözüксе de bu tanımlar yeterli olmamıştır. Katı halde ve amorf yapıda bazı malzemeler mevcuttur. Xerogel inorganik olmasına ve yapısında kristal yapı bulundurmamasına karşın cam bir malzeme değildir. Ek olarak, camsı yapıları elde etmek için en yaygın method cam ergiyiğini soğutmak olsada cam eldesi basınç koordinatı boyunca, polimerizasyon ve gaz fazından çöktürme yoluyla elde edilebilirler. Bir camın birim hücresi tanımlanamaz bu nedenle camlar amorf olarak tanımlanmıştır.

Zachari- asen tarafından yapılan ve daha sonra Greaves tarafından yapılan devrimsel araştırmaya dayanarak, aşağıdaki tanım literatüre eklenmiştir: "Atomik ölçekte, camlar herhangi bir çevrimsel simetrisinin olmamasıyla karakterize edilir." Yani, camın atomik düzeydeki yapısal özellikleri, herhangi bir yönde düzenli bir tekrar özelliği göstermez. Bu, camın kristalin bir düzenliliğe sahip olmadığı ve daha çok amorf bir yapıya sahip olduğu anlamına gelir [3,4]. Bu sebeple camlar, herhangi bir iç faz sınırına sahip olmamasıyla karakterize edilen, yoğun izotropik ve homojen kristal olmayan (amorf) yapılardır. Birçok bileşik ve element eritildiklerinde su ile benzer sıvı fazlara geçerek bir viskoziteye sahip olurlar. Bu sıvılar donma noktasına gelene kadar viskoziteleri artar ve hızla kristallenerek katılaşır. Ergimiş veya sıvı durumdaki bir cam yoğun bir viskoziteye sahiptir. Bu durumdaki bir cam donma sıcaklığına kadar soğutulduğunda kristallenmesi mümkün olsa bile kristal oluşum hızı çok yavaştır ve hızlı bir soğuma ile kristallendirilmeden soğutulabilir. Bu soğuma ile meydana gelen yapı ise kristal yapı bir malzeme gibi belirli bir ergime derecesine sahip değildir [8].

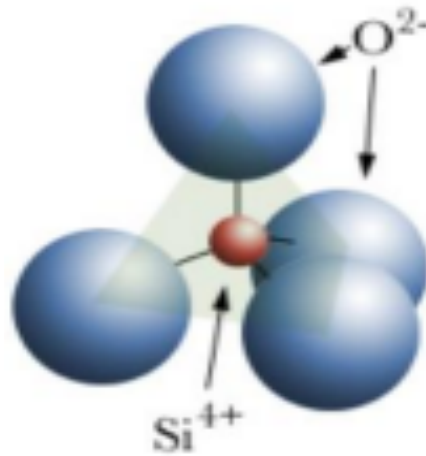
Sıcaklık düşüşüyle ters orantılı olarak viskozitesi artan cam eriyiği sonunda öyle bir noktaya ulaşır ki mekanik özellikleri bakımından bir katı malzemeye dönüşür bu yeni malzeme cam olarak adlandırılır.

Tablo 1.1’de bazı element ve bileşiklerin erime sıcaklığında viskoziteleri verilmiştir. Sıcaklık düşüşüyle ters orantılı olarak viskozitesi artan cam eriyiği sonunda öyle bir noktaya ulaşır ki mekanik özellikleri bakımından bir katı malzemeye dönüşür bu yeni malzeme cam olarak adlandırılır. Tablo 1.1’de bazı element ve bileşiklerin erime sıcaklığında viskoziteleri verilmiştir [5].

Tablo 1.1. Bazı elemet ve bileşiklerin erime sıcaklıklarındaki viskoziteleri.

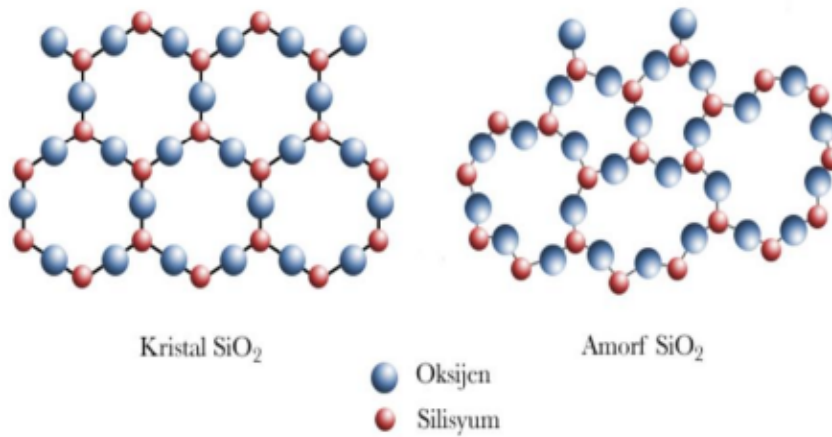
Madde	Erime Sıcaklığı (°C)	Viskozite (Poise)
Su	0	0.02
LiCl	613	0.02
Na	98	0.01
Zn	420	0.03
Fe	1535	0.07
As ₂ O ₃	309	106
B ₂ O ₃	450	105
SiO ₂	1710	107

Camın kimyasal yapısı belirli oranlardaki metal oksitlerin bir araya getirilmesi olarak tanımlanabilir. Bu metal oksitler, silisyum dioksit, SiO₂, kalsiyum oksit (CaO), sodyum oksit (Na₂O), alüminyum III- oksit (Al₂O₃), kurşun oksit (PbO), magnezyum oksit (MgO), bor III-oksit (B₂O₃) gibi oksitlerin bileşimleridir. Atomlar cam yapısı içinde düzensiz dizilimdedirler. Silika camında, Si-O atomları tetrahedral yapı oluştururlar. Silisyum atomu dört adet oksijen tarafından çevrelenir. Oksijenler iks tetrehedral yapı arasında paylaşılır. Bu yapı Şekil 1.1’de ifade edilmiştir.



Şekil 1.1. SiO₂ tetrahedra modeli.

Kristal yapıdaki bileşik solda, hızlı soğutularak elde edilen amorf yapı ise sağda olmak üzere SiO_2 bileşiğinin yapıları Şekil 1.2’de gösterilmektedir.



Şekil 1.2. SiO_2 tetrahedral kristal ve amorf yapısı.

Camın yapısında atomlar arası bağların bazı yön dayatmalarına tabi olmasından dolayı amorf yapıdaki cam kristalleşmiş haline benzer, fakat simetrik olarak bozulmuş halde karşımıza çıkmaktadır [7]. Camın yapısında bulunan oksitlerin her biri miktarları doğrultusunda camın özelliklerini belirler. Camın özelliklerine direk etkisi olan bu oksitleri 3 grupta değerlendirebiliriz. Bunlar, cam yapıcılar, düzenleyeciler ve aracı oksitlerdir.

Cam yapıcı oksitlere “ağ yapıcı” ismi verilmiştir. Aracı oksitler, kısmen cam yapıcı ve düzenleyici etki gösteren oksitlerdir. Camın daha kolay işlenebilir hale getirilmesi, camın devitrifikasyon eğiliminin azaltılması ve belirli özellikler katılması amacıyla ilave edilirler. Soda-Kireç camlarında, en çok kullanılan Al_2O_3 ‘tir.

Tablo 1.2’de cam üretiminde kullanılan cam yapıcı oksitler, aracı oksitler ve düzenleyiciler ifade edilmiştir.

Tablo 1.2. Cam üretiminde kullanılan cam yapıcı oksitler, aracı oksitler ve düzenleyiciler ifade edilmiştir.

Cam Yapıcı Oksitler	Aracı Oksitler	Düzenleyiciler
B_2O_3	Al_2O_3	MgO
SiO_2	SbO_3	Li_2O
GeO_2	ZrO_2	BaO

Tablo 1.2. (Devamı) Cam üretiminde kullanılan cam yapıcı oksitler, aracı oksitler ve düzenleyiciler ifade edilmiştir.

Cam Yapıcı Oksitler	Aracı Oksitler	Düzenleyiciler
P_2O_5	TiO_2	CaO
V_2O_5	PbO	SrO
As_2O_3	BeO	Na_2O
	ZnO	K_2O

Bir maddeye, yeterli miktarda enerji verildiğinde sıvı hal durumuna geçmektedir. Bu sıvı soğutulduğunda ise katılaşma meydana gelmektedir. Atom dizilişi düzenli olan bir kristal malzemede, ergime noktasının altında lineer katılaşma meydana gelmektedir.

Özgül hacminde ise önemli bir düşüş görülmektedir. Bu tür kristal malzemelerin tersine, cam yapısının katı ve sıvı fazları arasındaki geçişi, net bir sıcaklık değerinde olmamakla birlikte bu geçiş belirli bir sıcaklık aralığında meydana gelmektedir. Camın soğutulması sırasında katılaşma gerçekleşirken kristalleşme durumu gerçekleşmemektedir [9].

1.3. Camın Hammaddeleri

Camı oluşturan yapılar, cam yapıcı oksitler, aracı oksitler ve düzenleyiciler olarak 3 gruba ayrılmıştır. Bu bölümde camı oluşturan hammaddeler hakkında bilgi verilemektedir.

1.3.1. Silis kumu (SiO_2)

Yer kabuğunun ağırlığının yaklaşık olarak % 59'unu oluşturur. Doğada fazlaca bulunmaktadır. En yaygın bilinen yapısı kuvars olarak geçmektedir. Silika en yaygın kullanım sahip cam yapıcı oksittir. Cama mukavemet ve dayanıklılık sağlar. $1700^{\circ}C$ nin üzerinde ergir. Camın aside direncini önemli ölçüde artırır [11].

1.3.2. Soda (Na_2CO_3)

Camın yapısında ergimeyi kolaylaştırmak amacıyla kullanılır. Flux etkisi sağlaması amacıyla yapıya eklenir. Viskozitenin düşmesini sağlayarak akışkanlığı artırır. Ergime sıcaklığı $851^{\circ}C$ dir. Kullanım miktarı arttıkça camın kimyasal ve mekanik dayanımı azalır [11].

1.3.3. Dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)

Dolomit, kalsiyum karbonat (CaCO_3) ve magnezyum karbonat (MgCO_3) bileşiminden oluşur ve 2500 °C'de ergir. Bu madde, ergime sürecini hızlandırırken, katılaşma hızını yavaşlatır ve camın çalışma aralığını artırır. Ayrıca camın parlaklığını artırır ve suya karşı kimyasal dayanımını güçlendirir. Ancak, az miktarda dolomit kullanımı ergimeyi hızlandırırken, fazla miktarda kullanımı ergimeyi zorlaştırabilir [11].

1.3.4. Feldspat ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)

Feldspat, harmanın alüminasını oluşturur. Camın ergime sıcaklığı, içerdiği alkali metaller (Na ve K) nedeniyle düşer. Alümina, camın çarpma, bükülme ve ısıl şoklara karşı daha dayanıklı hale gelmesini sağlar. 1120-1235 °C'de ergir ve camın kimyasal dayanıklılığını garanti eder. Ayrıca camın daha parlak görünmesini sağlar. İçindeki Na_2O , kullanılacak olan sodayı azaltır [11].

1.3.5. Kalker (CaCO_3)

880 °C'de CaCO_3 (kalsiyum oksit) oluşur. Kireç olarak da bilinen bu madde, 2500 °C'de ergir. Camın kimyasal dayanıklılığını ve mekanik özelliklerini arttırmaktadır. Ayrıca kristallenme sürecini (devitrifikasyon) geliştirir, bu da camın daha düzgün ve homojen bir yapıya sahip olmasını sağlar. Kalker aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda camın viskozitesini düşürür ve camın katılaşma hızını artırır. Kalkerin fazla miktarda kullanılması, camın sert ve kırılkan olmasına ve ergime sürecini zorlaştırmasına neden olabilir. Sonuç olarak, kalker dengeli bir şekilde kullanılmalıdır [11].

1.3.6. Sodyum sülfat (Na_2SO_4)

Ergime sıcaklığı 884 °C olan cam, harmanda rafine edilmesini kolaylaştırır. Ayrıca, erime sürecine olumlu etkisi vardır ve camın daha hızlı ergimesini sağlar. Camın renginin berraklaşmasına yardımcı olur. Na_2SO_4 içeren camlar, diğer cam türlerine kıyasla daha sert ve dayanıklıdır [11].

1.4. Camın Özellikleri

1.4.1. Fiziksel özellikleri

Camın fiziksel özelliklerinden biri, oluşum evresinde çok önemli olan viskozite özelliğidir. Viskozite, genel olarak sıvı ve gaz gibi akışkanların iç sürtünme durumudur. Bu sürtünme durumu, akışkandaki moleküller arasında meydana gelir ve akış yönüne zıt yüklü bir kuvvet oluşturur. Bu sürtünme kuvveti, viskozite tanımında dikkate alınan kuvvettir [11].

- Ergime Bölgesi: Bu bölümde harman erir ve sıcaktır. Bu yerde viskozite 10 ila 102 poise arasındadır [11].
- Damla Noktası: Bu noktada viskozite değeri 103 poise'dir. Damla veya fiskadaki sıcaklık değeridir [11].
- Akma Noktası: Viskozite değerinin 105 poise olduğu sıcaklıktır. Bu sıcaklıkta cam tek yüzeyinde akmaya başlar. El imalatlarında şekillendirme ve presleme bu sıcaklıkta devam sağlanmaktadır [11].
- Sinterlenme Sıcaklığı, cam parçacıklarının birbirine yapıştığı sıcaklık olan 106 poise'dir [11].
- Yumuşama Noktası: Viskozite değeri 10 7,65 poise'ye eşittir. Tavlama Noktası: Camın viskozite değerinin 1013 poise olduğu ve 15 dakika içinde gerilimlerin giderildiği yerdir [11].
- Gerilme Noktası: Viskozite değeri 1014,5 poise'ye eşitti ve camdaki gerilmeler dört saatte giderilmektedir [11].

1.4.2. Isıl genleşme özellikleri

Camın en belirgin fiziksel özelliklerinden biri ısı genleşmedir. Bu özellik, camın kimyasal kompozisyonuna, daha doğrusu camın yapısı içinde bulunan oksitlerin çeşidine ve miktarına bağlıdır. Camların termal şoka karşı dirençlerini etkileyen parametre ısı genleşme katsayı değeridir. Bu değer küçük olması, camların dayanabilecekleri sıcaklık farkını artırmaktadır. Bundan ötürü ısıya dayanıklı olması istenen kapların üretimi, küçük genleşme katsayısı olan borosilikat benzeri camlardan yapılmaktadır [12].

1.4.3. Elektriksel özellikleri

Yüksek elektrik direncine sahip olan camlar bu özellikleri sayesinde sigorta parçası olarak veya izolatör olarak kullanılabilirler [12].

1.4.4. Optik özellikleri

Işık camın içerisinden geçebilmesine geçirgenlik adı verilir. Otomotiv ve mimari camlarda geçirgenlik önemli bir özelliktir. Işık, camın yüzeyine çarparak aynı ortama tekrar dönme özelliğine ise yansıma denir. Tamamen saydam bir camın geçirgenlik değeri %92'dir. Yansıtmadaki kayıplar özel kaplamalar yapılarak minimuma indirgenebilmektedir [13].

1.4.5. Kimyasal ve mekanik özellikleri

Kimyasal dayanıklılık, camın katı, gaz veya sıvı haldeki maddelerle tepkimeye girmemesi ile ilgili bir özelliktir. Kimyasal işlemlerde kullanılan camlarda kimyasal dayanıklılık çok önemlidir.

Çinko oksit, zirkonyum oksit, alüminyum oksit ve bor oksit, camların kimyasal dayanıklılığını artırır. Camın mekanik özellikleri, aşınmaya karşı direnç, mekanik dayanım ve rijitliktir. Mekanik dayanım camın kırılmaya karşı gösterdiği dirençtir. Camın esnemeye karşı gösterdiği dirence ise rijitlik denir. Camın mukavemet değeri $2.7 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$ 'dır. Sertlik değerine göre en yumuşak camlar kurşunlu camlardır. En sert camlar ise borosilikat camlarıdır. Borosilikat camların sertlik değeri 5-7 mohs arasında değişmektedir [12].

1.5. Camın Uygulama Alanları

Cam hayatımızda gelişen teknolojilerin etkisi ile günden güne daha önemli hale gelmektedir. Mutfak araç gereçlerinde, teknolojik ürünlerde, uzay teknolojilerinde, ev Percere ve dış yalıtım sistemlerinde , savunma sanayisi başta olmak üzere tercih edilen bir malzeme seçimi olmaktadır. Son 10 yılda dünya cam üretim kapasitesinin %4-5 birleşik büyüme ile 120 milyon tondan yaklaşık 175 milyon ton seviyelerine ulaştığı düşünülmektedir. Tablo 1.3.'de dünya cam kurulu üretim kapasitesi faaliyetlerine yer verilmiş ve ürün gruplarına ayrılmıştır. Sektördeki genel ürünlerin üretimleri aşağıdaki şekildedir [10].

- Düzcamlar (Float Cam+ Buzlu Cam)
- Cam Ev Eşyası
- Cam Ambalaj (Soda şişeleri, parfüm şişeleri vb. Ürünler)
- Cam Elyafı (Cam yünü, cam keçe, fitil, iplik, kırılmış demet)
- Cam İşleme (Düzcamın işlenerek katma değerli ürünlere dömnüşmesi ve bu ek işlemlerle başka ürünlerde kullanımı (otomotiv camları, lamine camlar, temperli camlar, kurşuna dayanıklı camlar, mimari kullanıma uygun camlar, inorganik boya kaplı beyaz eşya camları, enerji ve dekorasyona yöenlik camlar olmak üzere özetlebilir.

Tablo 1.3. Dünya cam kurulu üretim kapasitesi faaliyet alanı.

Ürün Grubu	Kapasite (Milyon Ton)	Pay %
Düzcama	82	47
Cam Ambalaj	80	46
Cam Ev Eşyası	6	3
Cam Elyaf	6	4
Toplam	175	100

Cam sektörü içindeki alt sektörler farklı gelişmelere ve dinamiklere sahiptir. İnşaat, otomotiv, beyaz eşya gibi ana sektörlerle girdi sağlayan düzcama en büyük sektör konumunda bulunmaktadır. [10]

Cam Ev Eşyası pazarı tutar bazında yıllık ortalama %1-2 ile sınırlı büyüme göstermektedir. 6 milyar dolar boyutuna ulaşan cam ev eşyası pazarında, gelecek 5 yılda %1-2'lik sınırlı bir büyüme beklenmektedir. Son on yılda küresel cam ambalaj pazarı, ambalaj pazarı içerisindeki payını iki katına çıkararak %12 seviyesine ulaşmıştır. 52 milyar dolara ulaşan cam ambalaj pazarının 5 yıl içerisinde yıllık ortalama %4,6 büyüme göstererek 68 milyar dolara ulaşması beklenmektedir. Cam Elyaf pazarı yılda ortalama %4 büyüme ile 8,2 milyar dolar pazar boyutuna ulaşmıştır. Otomotiv sektöründe araç ağırlığının azaltılmasına yönelik çalışmalar, rüzgâr enerjisi başta olmak üzere yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim ve bütün sektörlerde genel olarak kompozit malzemelerin sunmuş olduğu avantajlara bağlı olarak cam elyaf pazarının gelecek dönemde büyümeye devam etmesi beklenmektedir [10].



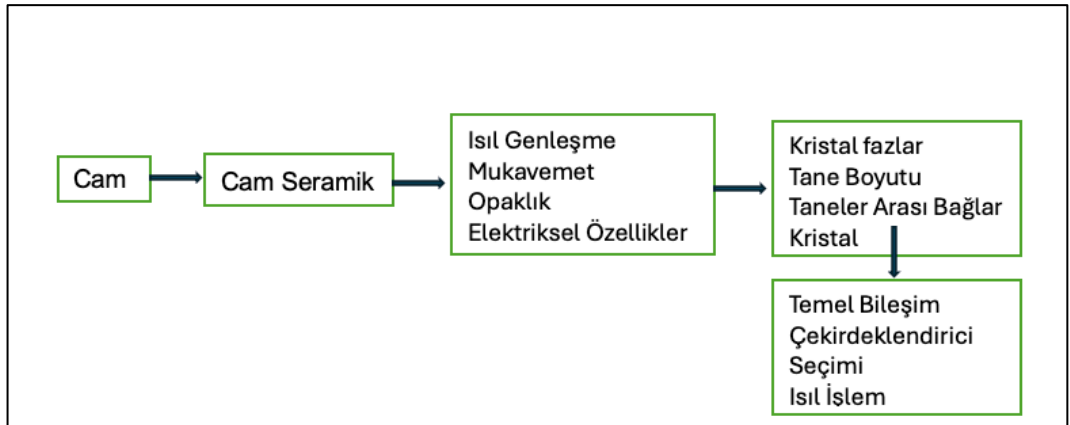
2. CAM-SERAMİKLER

2.1. Cam-Seramiklerin Tanımı

Başlangıçta cam olan bir malzeme içine çekirdeklendirici ilave edilmesiyle ya da kendi kendine çekirdeklenebilme yeteneği olan özel bir bileşim hazırlanarak oluşturulması sonucu meydana gelir [14,15].

Cam-seramikler , kristallenmeye uygun camların kontrollü olarak kristalize edilmesi ile üretilen çoklu kristal içeren malzemelerdir. Cam içerisinde kristal fazların çekirdeklenme büyüme evrelerin sağlamak ve kristalizasyonu başlatmak adına kontrollü bir ısıtım işlemi uygulanır. Kristalizasyonun gerçekleşme şartları genel anlamda, ısıtım koşullarına ve camın bileşimine bağlıdır. Yapıda oluşan kristaller çoğunlukla yarısı 1 μm altı yarısı ise 1 μm civarındadır. Her ne kadar kristallenme söz konusu olsada yapıda kalıntı camlarda bulunabilir [16].

İç yapısı cam malzemeden kristallenme sonucu gerçekleştiğinden cam-seramik malzeme olarak ifade edilirler. Ana cam yapı içinde gerçekleştirilen kristallenme sonucu çöken kristallerin tane boyutunun küçük olması bu tür malzemelerin tokluk, darbe dayanımı, aşınma gibi mekanik özelliklerini iyileştirir. Şekil 2.1’de cam-seramik üretimindeki kontrol değişkenleri ile ilgili bilgi sağlanmıştır [17].



Şekil 2.1. Cam-seramik üretimindeki kontrol değişkenleri ifade edilmiştir.

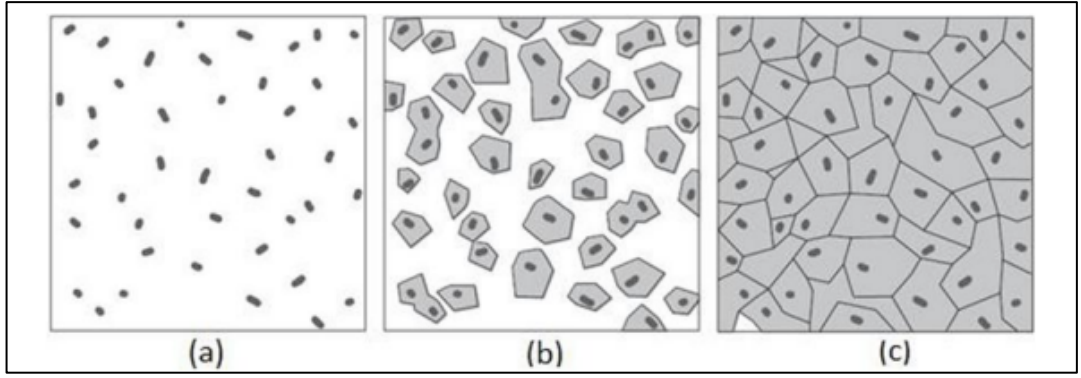
Ünlü bir cam araştırmacısı ve kimyager olan Dr. S.D. Stookey, 1950'lerde cam-seramikleri keşfetmiştir ve tanımlamıştır. Dr. Stookey'e göre " Cam-seramikler, çekirdekleştirici maddeler içeren özel camların eritilip şekillendirilmesi ve ardından camın kontrollü bir şekilde kristalleştirilmesiyle yapılır" [18].

Bu tanımın tarihte ilk kez yapılıyor olması daha önceki yıllarda bu türde bir malzemenin bulunup bulunmadığına dair bir kanıt yaratmamaktadır. 1700'lerde, hatta daha da öncesinde , bilim insanları yoğunluğu yüksek seramik malzemelere erişmek için camlarda kristalizasyonu kullandılar. Dr. Stookey ise bu malzemeyi fark etmiş ve ticarileştirmiştir.

Birçok camın uygun bir sıcaklıkta yeterli süre tutulması ile kristalleşebileceği çok uzun süredir bilinmektedir. Buna rağmen, kullanımı endüstride kolay olan cam-seramiklerin geliştirilmesi yenidir. Camların, kristallenmeleri ile ilgili bu bilgileri ilk olarak Fransız kimyager Reamur kullanmıştır. Reamur yapmış olduğu çalışmalarda cam şişelerin kum ve alçıtaşına karışımına gömerek yüksek sıcaklıkta uzun süre tutulması halinde porselen benzeri opak bir malzemeye dönüştüğünü göstermiştir. Fakat kontrollü bir kristallenme başlatamamıştır. Bu sebeple elde edilen üründe hatalar oluşmuş ve mekanik dayanımda düşüklük gözlenmiştir [16, 19, 20].

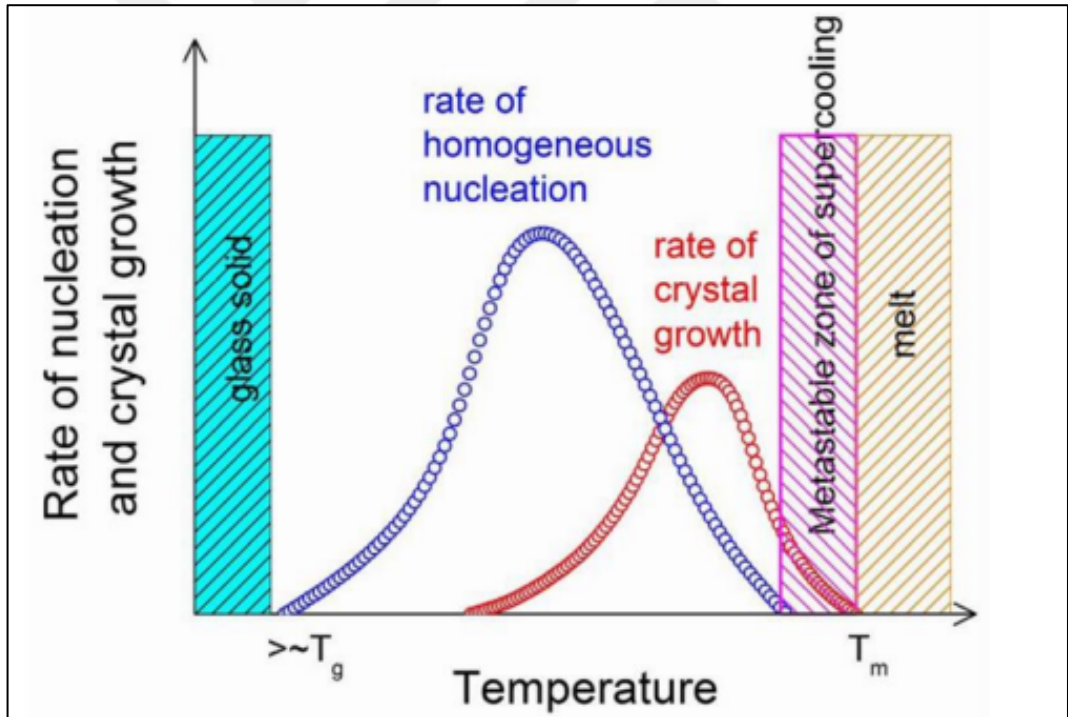
Cam Seramikler, inorganik, metalik olmayan malzemelerin kontrollü bir şekilde kristallendirilmesi ve sonuç olarak en az bir cam faz ve bir kristal faza sahip olması olarak Deubner ve arkadaşları tarafından tanımlanmıştır. Kristalleşen hacim oranı ppm düzeyinden %100 kristallenmeye kadar değişebilmektedir [21,22].

Kristalizasyon boyunca çekirdekleştirici malzemeler cam matrisine karışır. Çekirdekleştirici malzemelerin başlıcaları, TiO_2 (titanium dioksit), Cr_2O_3 (krom (III) oksit), ZrO_2 (zirkonyum dioksit) ve P_2O_5 (fosfor pentaoksit) grupları ve florürlerdir. Matris içinde bu oksitler çekirdeklenme merkezleridir. Sonuç olarak, kontrollü ısıtma işlem adımı sırasında bu çekirdekler büyür ve kristaller oluşturur. Bir veya daha fazla kristal fazı, kristalleşme sürecinde oluşur ve çubuk, tabaka veya küre gibi çeşitli şekiller alabilir. Oluşan kristallerin boyutu tipik olarak 1 m'den küçüktür, bu da cam-seramik yapılara tokluk, darbe dayanımı ve dayanıklılık sağlar [17,21]. Cam-seramik oluşumu Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Cam seramik oluşumu. (a) çekirdekleşme, (b) kristallenme ve çekirdek büyümesi, (c) cam-seramik mikroyapı.

Cam-seramik üretiminin ana aşaması olan ve kontrollü kristalizasyon olarak da bilinen kristalizasyon ısı işleminin amacı, amorf camı mikrokristalin seramiğe dönüştürmektir. Sıcaklığın çekirdek oluşumuna ve kristal oluşumuna etkisi büyümesi Şekil 2.3'te gösterilmiştir [24].



Şekil 2.3. Cam-seramik üretimindeki kontrol değişkenleri ifade edilmiştir.

2.2. Cam-Seramik Oluşum Methotları

2.2.1. Presleme

Cam ev eşyaları bir kalıp ve piston arasında yüksek basınç altında uygulamaya maruz kalabilir. Hava vakumu, metal basma makineleri kullanılmaktadır [21].

2.2.2. Döküm

Camın döküm anında viskozitesinin minimum olması, cam geçiş sıcaklığının sağa olabildiğince yukarıda olması beklenir. Bu yöntem eski çağlarda, dışçılık alanında kullanılmaktaydı [21].

2.2.3. Eğirme

Bu yöntemde dönen bir konik kalıba ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple klasik döküm yönteminden ayrılmaktadır. Bu süreçte viskozite 30 ve 100 Pa olmalıdır. Eski moda televizyon ampullerinin katot ışın tüpleri bu şekilde üretilmiştir [21].

2.2.4. Haddeleme

Bu method su soğutmalı bir pres tablası üzerine ergimiş camın dökülmesini ve silindirden geçmesini ifade eder. Düz cam üretiminde kullanılan bir yöntemdir [21].

2.2.5. Yüzdürme prosesi

Günümüzde en yaygın kullanılan düz cam üretim yöntemidir. Pilkington tarafından bulunan yüzdürme işlemi erimiş kalay banyosunda özkütle farkından yararlanılarak camın kalya üzerinde yüzüdürlmesi ve şekillendirilmesi esasına dayanır. Fırından gelen ergimiş cam kalay üzerinde güçlendirilerek, şekillendirilir. Düz cam üretildikten sonra aynı hat üzerinde devam ederek, tavlama hattına gider ve gerilimi düşürülür.

2.2.6. Cam-seramiklerin direkt şekillendirilmesi

Cam-seramikler bazı durumlarda seramik fazlardan elde edilebilirler. Yapıda kalan camsı faz yumuşayarak şekillendirilmesine imkân verir.

2.3. Cam-Seramiklerin Özellikleri

Cam seramik malzemeleri, kalıntı cam faz içinde homojen olarak dağılmış ince kristallerden oluşan gözeneksiz bir malzeme olarak düşünülebilir. Cam-seramikler kendiliğinden yönelmiş kristaller içerdiğinden, özellikleride yönden bağımsızdır. Çok ince ve homojen yapı, malzemenin bulk hali içinde dağılımı ve gözeneğe sahip olmaması , malzemenin yapısı adını önemli bir karakteristiktir [26,27,28,29].

Cam homojen koşullarla üretilebilir bir malzemedir bu sebeple elde edilen kimyasal bileşimde homojen yapı kolayca sağlanabilmektedir. Camın ana fazındaki homojenlikle beraber, ince taneli ve gözeneksiz cam-seramik yapı kontrollü bir ısıtma işlemi sayesinde elde edilebilmektedir. İnce taneli bir yapı yüksek mekanik

mukavemet ve iyi elektriksel yalıtım özellikleri sağlaması sebebiyle malzeme için önemli özellikler sağlamaktadır [17].

Cam-seramik prosesinin en önemli özelliklerinden birisi, ısıtım işlem prosesinin geniş bir bileşim aralığındaki camlara uygulanabilir olması ve böylece kontrollü oranlarda değişik tip kristallenlerin elde edilebilme imkanıdır. Bunun sonucunda cam seramiğin fiziksel özellikleri kontrollü olarak değiştirilebilir. Bu durumda endüstride değişik birçok uygulamaya ön ayak olmaktadır. Örneğin ısıtım genişleme aralıkları geniş bir aralıkta değişebilen camlar vardır. Bir taraftan çok küçük genişleme katsayılı ve termal şoklara karşı iyi bir dirence sahip, diğer taraftan metallerin ısıtım genişleme katsayılarına çok yakın özelliklerde cam-seramik malzemeler üretilebilmektedir [16,19,30,31].

Presleme, üfleme, çekme, haddeleme gibi cam işleme prosesleri geleneksel seramiklere uygulanan klasik tekniklere göre bazı avantajlara sahiptir. Çünkü cam, yüksek hızla üretim yapan otomatik makinelerle şekillendirilmeye uygun bir malzemedir. Genel olarak seramikte kullanılan üretim sistemlerine göre daha hızlı üretim metotlarına sahiplerdir. Seramikte kurutma ve sinterleme işlemlerine ihtiyaç varken, cam-seramiklerde kurutma ve sinterleme işlemlerine gerek yoktur. Geleneksel seramik üretimlerinde karmaşık parça üretimlerinde, boşluklu ürünlerin ve ince kesitli yapıların üretiminde sinterlemeden kaynaklanan hacimsel değişimlerin sonucunda distorsiyonlar görülebilmekte ve zorluklar yaşanabilmektedir. Cam-seramiklerin üretiminde se yeterli bir akışkanlığa sahip camdan karmaşık şekilli parçaların dökümle eldesi mümkündür. Dökümden sonra cama uygulanan kontrollü ısıtım işlemlerdeki boyut ve hacim değişimleri az olduğundan boyut kontrolü kolaydır [16,17,19,30].

Cam-seramik teknolojisinin en önemli özelliklerinden bir tanesi ve uygulama alanı cam-seramik kaplı metallerin üretilebilmesidir. Ergimiş durumdaki metallerin iyi bir bağ oluşturabilmesinden ve metal yüzeyini ıslatabilmesinden cam kaplı metallerin kontrollü kristalizasyonu ile koruyucu seramik kaplamaların elde edilmesi mümkündür [16,19,30,32,33,34].

Son yıllarda cam-seramiklerin mikroyapılarının kontrolü konusunda önemi gelişmeler meydana gelmiştir. İşlenebilir cam-seramiklerde, sürekli veya süreksiz fiber takviyeli ve yönlü mikroyapıya sahip cam-seramikler üretilebilmektedir.

Günümüzde cam-seramikler, metallere nazaran üstün aşınma, korozyon dayanımı, camlara göre üstün tokluk ve darbe direnci özelliklerinden dolayı mutfak

malzemesinden, yer döşemesine kadar günlük hayatta yer bulmaktadır. Bunun yanı sıra füze başlığından teleskop aynasına, bakır tüp kılıfına, mikro elektronik altlıklara, koruyucu seramik kaplamalardan uzay araçlarının radar cihazlarındaki kubbelere ve vücut protezlerine kadar geniş bir alan bulmaktadır [16,19,30,32,35,36].

2.3.1. Cam-seramiklerin genel özellikleri

Cam seramikler, ısıtılma işlem sürelerine, kimyasal bileşimlerine, türlerine ve çekirdekleştirici ilavelerine göre farklı özellikler içerebilmektedir. Elde edilen bu farklılıklar kullanım alanlarını çeşitlendirmekte ve değiştirmektedir.

2.3.2. Kimyasal kararlılık

Oksit içeren bileşiklerden oluşması sebebiyle cam seramikler su ve diğer kimyasal malzemelere karşı dayanıklıdır. CMAS seramiklerinin kullanım alanlarından biriside yüksek korozyon direncinin beklentisi içinde olan kimya sektörlerinde kullanılan sıvı taşıma elemanları ya da contalardır. Kimyasal ile karşılaşması halinde cam-seramikler yapısında dönüşümü gerçekleşmemiş camlara etki etmektedir. Bu etkileşme olayı hidrojen ve alkali metal iyonları arasındaki değişimdir. Kalıntı cam fazlarının kimyasallardan etkilenme sebepleri incelendiğinde iyon değişimine daha yatkın olmalarıdır [52].

2.3.3. Mekanik özellikler

Tane boyutu, bağ mukavemeti, kristal faz oranı, termal genleşme, cam-seramiklerin mekanik başlıca özellikleridir. Mukavemet artışının sebebi cam kıyasla, cam-seramik içinde kristalin yapının oluşması, tane boyutu ve homojen dağılım gösteren mikro yapısı sayesinde. Metaller kadar çekme, kırılma tokluğu ya da eğme değerlerine sahip olmasalarda gelişen teknoloji ile beraber yüksek mekanik özelliklere sahip olma yolunda ilerleyen malzemelerdir [52].

2.3.4. Mikroyapı ve porozite

Cam-seramik malzemeler uygulanan kontrollü ısıtılma işlem sonunda kristal yapılar içermektedir. Bu kristalin yapıları oluşturan tanecik boyutlarının son üründe mekanik özellikleri başta olmak üzere yapıyı etkilediği araştırmalar sonucunda kanıtlanmıştır. Cam-seramik yapı içindeki kristaller cam-kristal faz oranından etkilenseler de kristallerin tüm bünyeye dağılımı rastgele dağılım göstermektedir. Bu kristaller, 400-600 A° arasında olabilmektedir. Ayrıca amorf kristalinin dönüşümü sırasında yapıda hacim artışı ya da azalışları görülebilmektedir. Bu artışın sebebi bazı durumlarda cam

halde iken özgül ağırlığı yüksek olan malzemeler kristalin faza dönüştüğün de özgül ağırlığı azalmakta, hacim ve porozite miktarı artmaktadır [53].

2.3.5. Termal özellikler

Cam-seramikler, farklı hammaddeler, katkıları ve işlem süreleri kullanılarak hazırlanan malzemeler olduğundan, ihtiyaca bağlı olarak çok farklı termal genleşme katsayılarına sahip olabilirler. Termal genleşme katsayısı düşük olan cam seramikler, yüksek termal şok direnci gerektiren durumlarda tercih edilir. Termal genleşme katsayılarının çok düşük olması nedeniyle çok yüksek ya da düşük sıcaklıklarda kullanılabilirler [55,56].

2.3.6. Optik özellikler

Kristalin içerikli yapıya sahip olmalarından dolayı dönüşmeden kalan cam fazlarından sebep, opak ya da bazı durumlarda saydam görüntüye sahip olabilmektedirler. Katkı ilavesiyle renkleriyle oynanabilmektedir [21].

2.3.7. Elektriksel ve manyetik özellikler

Elektriksel iletim mekanizmaları öncelikli olarak iyonik hareketle gerçekleşmektedir. Bu sebeple çoğunlukla yalıtkan özellik göstermektedirler. Yapıda bulunan camsı faz sayesinde karışık bir elektrik iletim mekanizmasında mevcuttur. Bu malzemelerin dielektrik özellikleri de farklılıklar göstermektedir. Yapıdaki iyon hareketi dielektrik kayıpları artırır ve aynı zamanda artan sıcaklıkla beraber bu kayıp artışı hızlanır. Günümüzde araştırması mevcut manyetik karakterli fazlar kararlı cam yapan atom bulundurmazlar [56].

2.3.8. Yoğunluk

Yapısında bulunan amorf- camsı fazın oranı ve kristalin fazın oranı cam-seramiklerin yoğunluğu ile bağıntılıdır. Dönüşüm esnasında hacim değişimi çok düşük olmakla beraber, yoğunluğa katkıların etkileri camla kıyaslandığı yaklaşık değerlere sahiptir [17,57]. Farklı türlerdeki seramik karakterli malzemelerin yoğunlukları Şekil 2.4.'de ifade edilmiştir.

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)
Cam Seramikler	
Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,42-2,57
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,49-2,68
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,48-2,80
ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,99-3,13
BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	2,96-5,88
PbO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂	3,50-5,76
Camlar	
Piştirilmiş Silika	2,2
Soda-kireç Silika	2,40-2,55
Düşük genleşmeli bor silikat	2,23
Potasyum-soda-kurşun-silika	2,85-4,00
Yüksek kurşun ve alkalisiz	5,40-6,20
Seramikler	
Yüksek dirençli Porselen	2,30-2,50
Steatit Seramikler	2,50-2,70
Fosterit Seramikler	2,70-2,80

Şekil 2.4. Farklı türlerdeki seramik karakterli malzemelerin yoğunlukları.

Yapısında LiO₂ barındıran camlar, cam-seramik dönüşümleri esnasında yoğunluklarında azalma gösterirler. LiO₂ haricinde yaygın ana hammaddelerden olan Al₂O₃ ve SiO₂ miktarlarını azaltıp , PbO, ZnO, CaO, MgO ve BaO miktarları artırılarak üretilen camlar ve cam -seramiklerin yoğunluğu artmaktadır.

2.3.9. Sertlik

Malzemelerin birbiri karşısında gösterdikleri çizilme direnci sertlik olarak ifade edilmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, cam-seramik malzemelerin camlardan daha yüksek sertliklere sahip oldukları ifade edilmektedir. Bunun ana sebebi cam-seramiklerin içerdiği kristalin fazlardır. Tablo 2.1’de farklı tür seramiklere ait sertlik değerleri verilmiştir.

Tablo 2.1. Farklı tür seramiklere ait sertlik değerleri.

Malzeme	Test yükü (g)	Knoop Sertliği (kg/mm ²)
Corning 9606	100	689
(Cam-Seramik)	500	619
Corning 9608	100	703
(Cam-Seramik)	500	588
Corning 7740 Cam	100	481
(Düşük genleşmeli Borosilikat camı)	500	442
Corning 7790 Cam	100	532
(%96 Silika camı)	500	477
Yüksek alümina seramikleri	100	1880
(>%93 Al ₂ O ₃)	500	1530

2.4. Cam-Seramik Üretimi

Homojen bir camın hazırlanması ile başlayan cam- seramik üretim süreci isteğe bağlı şekillendirilmesi ve cam-seramiğe dönüştürülmesi için gerekli kontrollü kristalizasyon prosesine kristalizasyon aşamalarından oluşur.

Cam seçimi üretimde çok önemli bir rol oynar. Hammadde seçiminde dikkat edilmesi gereken noktalar saflık, fiyat ve basit bileşimli olmasıdır. Ayrıca hammaddelerin hazırlanması, karıştırılması ve ergime derecelerinin göz önüne alınmalıdır. Küçük miktardaki empüriteler bile camların ve cam-seramiklerin özelliklerini etkileyebilir. Bu nedenle cam üretiminde kullanılan başlangıç malzemelerinin mutlaka yüksek saflıkta olması beklenir [17].

Camlara şekil verme için en basit teknik dökümdür. Bunların yanında haddeleme, çekme, üfleme, presleme gibi tekniklerle levha, şerit, boru, tüp veya çubukların üretimi mümkündür. Üretilen camlara soğuma sırasında meydana gelen gerilmeleri gidermek amacıyla tavlama yapılır, daha sonrasında ısıtma işlemi tabi tutulur [15,16,26].

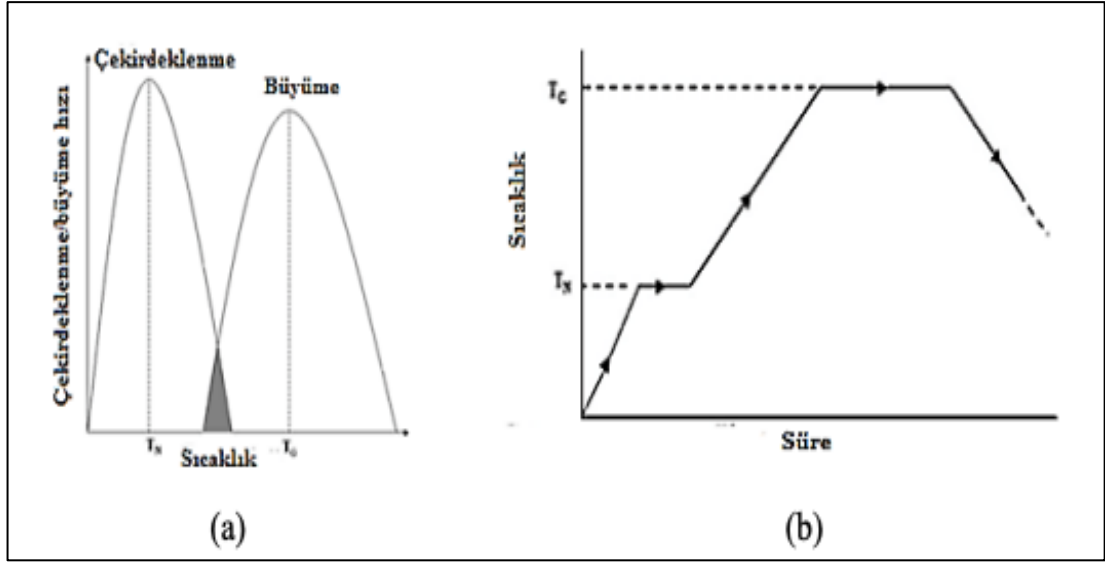
Camın kontrollü kristalizasyon işleminin temel amacı, mevcut camın fiziksel ve kimyasal özelliklerini çok daha iyi, mikro kristalli bir seramik yapı haline getirmektedir. Burada gelişimi beklenen en önemli özellik mukavemet ve aşınma özellikleridir. İnce yapının arttırılması ile mukavemet artışı böylece sağlanacaktır [17].

Daha sık ve ince taneler üretmek kolay değildir. Isıl işlemin çekirdeklenme kademesinde daha dikkatli ve daha kontrollü olunmasını gerektirir. Isıtma sırasında camın bileşimi içinde çökmekte olan değişik kristallere bağlı olarak sürekli değişmektedir. Bu noktada kristalizasyon süresince pek çok kalıntı, cam fazının refrakterlik özelliklerini arttırmaktadır. Isıl işlem sırasında ısınma ve soğuma hızı çok önemlidir ve sürekli olarak kontrol edilmelidir. İşlem sırasında oluşan bazı kristal fazların yoğunluğunun orijinal cam faza göre değişebilmesinden dolayı, cam ile kristal fazlar arasında oluşan gerilimlerden kaynaklı çatlama veya kırılmalar meydana gelebilir. Yavaş ısıtma sayesinde bu gerilmeler cam fazın viskoz akışkanlığı ile önlenir [16,26].

2.4.1. İki kademeli kontrollü ısıl işlemle cam-seramik üretimi

İki kademeli cam seramik üretimi, en klasik yöntemdir. Cam seramik üretiminde kullanılan klasik yöntem, camı iki aşamalı ısıl işlemle kristalleştirmektir. Şekil 2.4., bu yaklaşımı ifade etmektedir. Bu yöntem kullanılırken ilk kademedeki çekirdekleşmenin optimum olduğu Şekil 2.4.'de görülen T_N sıcaklığı civarında işlem yapılmalıdır.

Bu, camın yapısında yüksek çekirdek oluşumuna yol açar. Çok miktarda çekirdek ihtivası, yüksek oranda küçük kristal oluşumunu teşvik ettiği için mikroyapı üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir. İkinci kademedeki istenilen boyutta çekirdek büyümesi için T_G sıcaklığı civarında ısıl işlem yapılmalıdır. Cam üretimi sırasında yüksek enerji kullanımı olması sebebiyle bu yöntem masraflıdır.



Şekil 2.5. Camın cam seramik oluşumu için kristallenmesi a. çekirdeklenme ve büyüme hızlarının sıcaklık ilişkisi b. iki aşamalı kontrollü ısıtma işlemi.

Camın iki kademeli kontrollü ısıtma işlemi Şekil 2.4 a’da anlatılmıştır. Bu uygulamanın nedeni tane büyümesi sırasında ve çekirdeklenme eğrilerinde çok az da olsa bir kesişim noktasının olmasıdır. Eğrilerin altında kalan alanın artmasıyla, çekirdeklenme ve tane büyümesi Şekil 2.4’de görüldüğü gibi T_{NG} sıcaklığında tek aşamalı olarak gerçekleştirilir. Bu çekirdeklenme eğrilerinde başlıca rolü kompozisyon almaktadır. Kompozisyon ile oynanarak eğrilerde istenilen kesişimler arttırılabilir ya da azaltılabilir. Bileşenlerine göre çekirdekleştiricilerin kullanılmasıyla oluşturulan seramik sistemine silceram adı verilmiştir [37].

2.4.2. Peturcuk yöntemi

Bu üretim yöntemi ‘‘Silceram’’ cam-seramiklerinin üretim yöntemiyle bulunmuştur. Bir cam malzemenin düşük sıcaklıktan T_{NG} sıcaklığına ısıtılması ve ergimiş camın T_{NG} sıcaklığına soğutulması arasında neredeyse fark bulunmamaktadır. Buna istinaden bazı camlar erimiş durumdayken kontrollü ve yavaş bir biçimde soğutma ile cam-seramiğe dönüşmektedir. Bu yöntemde meydana gelen camlar ergimiş bir cam-seramiklerin çekirdeklenme ve tane büyümesi soğuma sırasında olmaktadır. Tek kademeli kontrollü ısıtma olmasından dolayı ekonomik yönden ucuzdur [37].

2.4.3. Toz yöntemleri kullanılarak cam-seramik eldesi

Soğuk preslenme işlemine tabi tutulan tozlar ve bunların yüksek sıcaklıkta ısıtma işlemiyle beraber sinterlenmesi seramiklerin üretilmesi açısından standart bir yöntemdir. Bu uygulama eş olarak cam-seramik üretimlerinde de kullanılabilir. Ancak, belirli

boyut ve şekle sahip tozların kullanılması ve aynı zamanda toz üretiminin maliyetli olmasından dolayı bu yöntem özel uygulamalarla sınırlanmaktadır [17, 29].

2.4.4. Sol-jel yöntemleri kullanılarak cam-seramik üretimi

Sol-jel yöntemi, malzeme üretiminde son yıllarda popüler hale gelen bir tekniktir. Bu yöntemde ilk olarak bir jel üretimi yapıldığından, yapıda bir dizi özellik mevcuttur. Mikron ya da nano tanecik boyutu, yüksek refrakterlik, düşük sıcaklıkta üretilebilmektedir. Çok bileşenli sistemlerde elde edilmesi zor olan homojenlik ve yüksek saflık bu üretim metodunun özellikleridir. Sol-jel yönteminin avantajları son zamanlarda artmakta ve özellikle cam, cam-seramik ve oksit üretiminde daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.4.5. Atıklardan cam-seramik üretimi

Sürekli olarak büyümekte ve gelişmekte olan endüstriyel gelişmelerle beraber ortaya depolanması ve tekrar tüketimi olan veya olmayan çok çeşit atık meydana gelmektedir. Bu atıklar, tehlikeli, zehirli ya da radyoaktif olabilirler bu sebeple izole edilmeli ve nötralize edilmeleri gerekmektedir. Bunlardan çok azı geri dönüştürülmektedir veya geri dönüşebilme yeteneğine sahiptir. $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ nükleer yeniden işleme için kullanılan tipik bir cam matrisidir. Günümüzde, çok sayıda çalışma $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaO-MoO}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ gibi cam-seramik matrislere odaklanmaktadır. Cam-seramikler, cama kıyasla gelişmiş mekanik özellikler ve kimyasal dayanıklılık sunar ve matrisine daha yüksek atık konsantrasyonu dahil edebilir yapılardır [41].

Endüstriyel olarak gelişmiş ülkelerde çevre bilinci, çevreyi kirleten atıkların yönetimi ve en uygun yöntemle zarar vermeyecek hale getirilmesi konusunda artan bilinçler gelişmiş ve önemli baskı grupları oluşmuştur. Artan endüstri ile doğru orantılı olarak katı atık miktarlarda günden güne bu ülkelerde artış göstermektedir. Bu atıklar genellikle termal santral uçucu külleri, cürufklar, asbestli atıklar, farklı alanlardan alınan çamura benzer atıklar gibi toksik ve zarar verici olmaktadır. Bu atıklar toprağa, havaya ve suya karıştığında çevresel sorunlara sebep olmaktadır.

Bu ve bunun gibi katı atıkların, cam ve cam-seramik halinde değerlendirilmesi önemli bir konudur ve ilk defa nükleer atıkların saklanması adına önerilmesinin yanında şehir atıklarının küllerinin de bu alanda değerlendirilebileceği düşüncesi ortaya çıkmıştır. Atıkların, cam ve cam-seramik üretiminde değerlendirilmesi adına elde edilecek avantajlar şunlardır.[17]

- Ağır metal iyonları cam içerisinde kimyasal olarak yüksek miktarda bağlanabilmektedir.
- Birçok kimyasal ve fiziksel etkiye karşı inert ve dayanıklı camlar elde edilmektedir. Bu sebeple toprağa gömülmesi, yol , kaldırım uygulamalarında kullanılması sorun olmamaktadır.
- Camlaştırma süreçlerinde atıkların her çeşidi ve yöntemi kullanılabilmektedir.
- Cam üretimi oldukça eski bilinen bir yöntemdir bu sebeple üretim methodlarıyla ilgili bilginin fazla olması bu atıkların kullanım alanlarını arttırmaktadır.
- Camlaştırmada büyük hacimli atıklar kullanılmaktadır ve büyük miktarlarda üretim yapılabilmektedir.

Bu teknolojinin şu andaki en önemli dezavantajı, cam üretim için gereken masrafın toprağa atmak veya çimento esaslı ürünlere katmaktan pahalı oluşudur. Bu sebeple cam üretiminin enerjisi tüketiminin azaltılması ve üretilen ürünlerin pazarlanabilir olması gerekmektedir.

Katı atıkların cam ve cam-seramik olarak değerlendirilmesinde doğal gaz, fuel-oil ve kömür ile çalışan klasik ergitme fırınları, akışkan yataklı ergitme sistemleri, elektrikli ergitme fırınları ve plazma sistemleri gibi farklı ergitme teknikleri kullanılabilmektedir [17,42].

2.5. Cam-Seramiklerin Uygulama Alanları

Cam-seramikler mükemmel derecedeki teknik özellikleri sebebiyle endüstride oldukça fazla kullanm ve uygulama alanına sahiptir. Tablo 2.1’de cam-seramik kullanım alanları detaylı olarak incelenmiştir.

Tablo 2.2 Cam-seramik kullanım alanları.

Sistem	Ana Kristal Faz	Özellikler	Uygulama Alanı
$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ (ZrO_2 , TiO_2)	β -kuvars	Düşük termal genleşme	Mutfak eşyaları
	β -spodümen	Yüksek sıcaklık direnci	Teleskop
	β - ökriptit		Aynalar
$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ (P_2O_5)	$\text{Li}_2\text{O}.\text{SiO}_2$		Fırınlar
		Dielektrik özellikleri	Elektronik izolasyon
		Kimyasal Direnç	Optik kodlama
$\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ (P_2O_5 , TiO_2)	Kordiyerit ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)	Radar geçirebilirliği	Manyetik kayıt kafası
		Düşük termal genleşme	Elektrik izolasyon bandı
		Yüksek mukavemet	
$\text{PbO}.\text{ZnO}.\text{B}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ (F)	Rankinit ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$)		Füze başlıkları
		Isı ve vakum yalıtımı	Radar Kuleleri
			Yalıtım
$\text{BaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$ (TiO_2)	Selsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)	Yüksek mukavemet	Mikro elektronik
	Baryum Titanat (BaTiO_3)	Termal şok dayanımı	Devreler
			Kapasitörler
$\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}.\text{K}_2\text{O}$	Flogobit	Dönüş kabiliyeti	Mutfak eşyaları
	$[\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2]$	Dielektrik özellikleri	Züccaciye
			Elektroteknoloji izolasyonu
$\text{SiO}_2.\text{CaO}.\text{Na}_2\text{O}$ (P_2O_5)	Apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$	Biyouyumluluk	Hermetik eklemler
		Kimyasal direnç	
$\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}$ (TiO_2)	Mg-Al Titanat	Yüksek sertlik	Diş hekimliği
	$\text{Mg}_x\text{Al}_{2(1-x)}\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}$	Direnç	Protez
$\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}$ (ZnO)	Volastonit (CaSiO_3)	Yüksek sertlik	İnşaat
		Direnç	
$\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{MgO}.\text{CaO}$ (Sülfat, Florit)	Volastonit (CaSiO_3)		Mimari
	Anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)		Malzemeler
	Diopsit ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$)	Yüksek sertlik	Zemin
	Piroksen	Aşınma direnci	Kalebodur
	$(\text{Na}, \text{Ca})_n(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_6$	Kimyasal direnç	Dış cephe
			Mimari
			Malzemeler

3. CAM-SERAMİK KAPLAMALAR

3.1. Cam-Seramik Kaplamalar

Camsı emaye kaplama olarak da bilinen cam-seramik kaplamalar, kaplı oldukları substratı korumak ve hizmet ömrünü uzatma için geliştirilmiş ileri bir tekniktir [39,40]. Cam-seramik kaplamaları oluşturmak adına aracı olacak bir ürüne ihtiyaç duyulmaktadır. Oluşturulan bu cam-seramik kaplama, frit olarak bilinen ve kaplamanın iskeletini oluşturan öncü cam, pigment ve yüzdürücüler gibi diğer katkı malzemelerinden oluşurlar [43,44]. İskelet olarak anlatılan frit, tamamen amorf yapıya sahip bir malzemedir. Frit, yapı olarak çeşitli inorganik oksitlerin 1000-1500°C’de eritilmesiyle ve ardından hızla direkt veya dolaylı olarak soğutma işlemi uygulanarak üretilen cam granülleri veya pullardır [45,46]. Bunlara ek olarak, uygulamalarının yapılabilmesi, dekorasyon ve mühendislik alanlarında kullanımı dahil olmak üzere belli niteliklerinin arttırılabilmesi amacıyla çeşitli katkı maddeleri kullanmak gerekmektedir. Kaplama yapılmadan önce, frit ve katkı maddelerinin karışımı, uygun bir tane boyutu elde etmek amacıyla uygulamaya yönteminin isteklerine göre öğütülür. Uygulama yöntemin uygun olmayan tane boyutundan kaçınmak adına, öğütülen frit için eleme işlemi gerçekleştirilir [43,44]. Cam-seramik kaplamalarda ıslak uygulama teknikleri arasında akış kaplama, püskürtme, daldırma ve elektro-ferrotik biriktirme yöntemleri mevcuttur. Süspansiyon, toz frit ve öğütme bileşenleri ile suyun karıştırılmasıyla oluşturulurlar. Toz fritlerin kuru uygulamaları ise spreycaplama, veya elektrostatik toz püskürtme kullanılarak metal altlıklarda cam-seramik kaplama eldeleri için kullanılır [43,44,47]. Frit tozunun alt tabakaya uygulanması sonrası devitrifikasyon aşaması başlar. Kaplamanın formülasyonuna ve metal altlıklara bağlı olarak, devitrifikasyon veya kristalizasyon prosesinin özellikler değişir. Çelik altlıklara uygulanan cam-seramik kaplamalar 780 ile 850°C’de ısıtılırken, alüminyum altlıklara uygulanan cam-seramik kaplamalar 500-570°C arasında ısıtılmaktadır [44,47]. Neredeyse tüm prosesler, toz şeklindeki cam fritin ya pişirilmesiyle ya da sonraki ısıl işlemle kristallendirilmesiyle oluşan cam-seramiğin metale bağlanmasıyla meydana gelir. Bu metotlar genellikle 50-150µ kalınlığındaki kaplamaların eldesinde kullanılırlar.

Cam seramik malzemeler sahip oldukları üstün kimyasal ve fiziksel özellikler sebebiyle hem bulk malzeme hem de kaplama malzemesi olarak kullanılabilirler. Kaplama olarak hem seramik hem metal hem de cam üzerine kaplamaları yapılabilir. Cam seramik malzemelerin kaplama olarak kullanıldığı proseslerde kaplama içinde ZnO, Cr₂O₃, CoO, V₂O₅ ve MoO₃ gibi oksitlerde katılmaktadır [17].

3.2. Cam-Seramik Kaplamaların Kimyasal Kompozisyonları ve Amaçları

Cam-seramik kaplamalar, “frit” adı verilen amorf yapılardan oluşmaktadır. SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, NiO, CuO, P₂O₅, Fe₂O₃ gibi oksitlerin Seger formülasyonuna uygun bir biçimde vitrifiye edilmesi ve yeniden kristalleştirilmesi ile üretilen yarı kristal camsı kaplama malzemeleridir [48]. Frit üretimini ifade etmek için dört grup kullanılmaktadır; Frit, yüksek sıcaklıkta ergitme ve ani su verme ile üretilmektedir, hemen ardından fritin öğütme için kullanılacak katkı maddeleri ile beraber veya öğütme katkı maddesi kullanılmadan öğütme işlemi, sonrasında öğütülen fritin metal altlığa uygulanması ve 720-850°C sıcaklıkta son bir kristallasyon aşamasına gelmesi olarak anlatılmaktadır [49]. Bu süreçle meydana gelen kristal ve amorf yapıya bağlı olarak mekanik, kimyasal ve termal hasara karşı dayanıklı bir estetik kaplama malzemesi elde edilir [50]. Tablo 3.1. oksitlerin ve minerallerin cam-seramik kaplamadaki işlevlerini gösterirken, Tablo 3.2. oksitlerin cam-seramik yapıda nasıl çalıştıklarına göre nasıl gruplandırılabilirliğini göstermektedir. Cam-seramik sistemlerde yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda başka bir bileşeni olmaksızın cam oluşturma yeteneğine sahiptir.

SiO₂, oluşturulan cam seramik kompozisyonlarında, mevcut diğer oksitlerden çok daha fazla ve sık kullanılırlar. Camsı kaplamalar, diğer modifiye edici olarak eklendiği silika tetrahedrallerinin bir ağıdır. 1050°C veya altındaki sıcaklıklarda eriyen düşük erime noktalı bileşenler, diğer bileşenlerin için bir veya iki parça SiO₂ içerirken [48], 1250°C veya üzerinde eriyen bileşimler üç ila beş parça SiO₂ içerir. SiO₂ çok yüksek bir ergime noktasına (1700 °C'den fazla) sahiptir ve bu da bir kaplama malzemesi olarak en büyük dezavantajıdır [51].

Tablo 3.1. Oksitlerin ve minerallerin cam-seramik kaplamadaki işlevleri

Bileşen	Mineral	Nitelik
SiO ₂	Kuvars Feldspat	Camı oluşturan oksittir, refrakter bir bileşendir, camsı yapıyı sertleştirir, kimyasal direnci artırır, ve viskoziteyi artırır.
B ₂ O ₃	Boratlar	Viskoziteyi düşürür, flux etkisi gösterir, yüzey özelliklerini iyileştirir ve cam matriksi oluşturur.
Na ₂ O K ₂ O Li ₂ O	Albit Feldspat Spodömen	Alkali bileşenler camın esnekliğini düşürür, parlaklığını artırır ve yumuşama noktasını düşürürler.
Al ₂ O ₃	Feldspat Korundum	Termal genleşme katsayısını düşürür, viskoziteyi artırır ve sıcaklığa, kimyasal ve mekanik direnci artırır, ürünü opaklaştırır.
ZrO ₂	Zirkonyum	Son ürünü opaklaştırır, ve asit direncini, patlamaya karşı direnci ve şok direncini artırır.
ZnO	Zinkit Çinko Sülfür Vürtzit	Genleşme katsayısını düşürür. Parlaklık ve yüzey kalitesini artırır.
CoO	Kobalit	Homojen aralıklı minik kabarcıklardan oluşan bir yapı oluşturur ve oldukça güçlü bir yapıştırma maddesidir.
NiO	Nikolit	Yapışma ajanı olan bu madde, seyrek dağılımlı birkaç büyük baloncuk içeren yapıya neden olur.
CuO	Bakır Oksit	Düşük sıcaklıklarda tutunmayı sağlar. Birincil bağlarla karıştırıldığında reaksiyona girer.
MnO ₂	Mangan Dioksit	Kahverengi fritler oluşturur. Koyu renkleri güçlendirir bunun yanı sıra zayıf bir bağlayıcı madde görevi görür.
Sb ₂ O ₃	Antimon	Asit direncini artırır ve yüksek seviyede opaklık sağlar.
TiO ₂	Rutil Anatas	Opaklaştırıcı etki gösterir ve beyazlığı artırır, parlaklık ve ısı, asit direncini artırır.
BaO	Barit Viterit Kalsit	Toprak-alkali bileşenler, aside karşı bünyeyi düzenlerler, direncini artırır ve döküm yeteneklerini ve viskozitelerini artırır. Ek olarak, elektrostatik uygulama ile kullanılan fritlerin, polikasyon etkisi ile yüzey direncini düzenler
CaO MgO	Dolomit Kireçtaşı Periklaz	
P ₂ O ₅	Apatit	Bitmiş ürünün opaklığını değiştirir, renk stabilitesini artırır ve kimyasal direnci azaltır.
F ₂	Florit	Camı yumuşatır ve transparanlık verir.

Tablo 3.2. Oksitlerin cam-seramik yapıda nasıl çalıştıklarına göre nasıl gruplandırılabilceğini göstermektedir.

Cam Yapıcılar	Modifiye Ediciler (R_2O)	Modifiye Ediciler (RO)	Cam Yapıcılar (RO_2, R_2O_3)	Bağlayıcılar
SiO_2	Li_2O	MgO	TiO_2	CaF_2
B_2O_3	Na_2O	CaO	ZrO_2	MnO_2
P_2O_5	K_2O	SrO	SnO_2	CoO
GeO_2		BaO	Fe_2O_3	NiO
Sb_2O_5		ZnO	Al_2O_3	

Kimyasal yapı içindeki bileşenlerin işlevi cam-seramik kaplama alanında bu bileşenleri 5 farklı alana ayırmaktadır. Bunlar, flakslar, refrakterler, bağlayıcı ve yapıştırıcı malzemeler, opaklaştırıcılar ve renklendiricilerdir.

3.2.1. Flakslar

Bu sınıftaki malzemelerin genel amacı SiO_2 'nin erime noktasını düşürmektir. Bu sınıfta bulunan oksidik malzemelerle, cam-seramik kaplamaların viskoziteleri geliştirilmektedir. Uygun viskozite aralığı cam-seramik kaplamalarla, altlık arasındaki tutunmayı iyileştirmektedir ve bu durum iyi bir yüzey kalitesi eldesini sağlamaktadır. Bunlara örnek olarak en yaygın hammaddeler için örnekler Boraks ($Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$), soda külü (Na_2CO_3), soda nitrat ($NaNO_3$), Florit (CaF_2), kriyolit (Na_3AlF_6), baryum karbonat ($BaCO_3$), magnezyum karbonat ($MgCO_3$), doğada bulunan kurşun oksit bileşenleri; (kurşun (II) oksit), kırmızı kurşun (kurşun (II, IV) oksit) ve çinko oksit (ZnO) bunlardan bazılarıdır [48].

3.2.2. Refrakterler

Refrakterlerin gene amacı, camın ağ oluşumunda katkı sağlamak ve asidik içeriğini dengelemeye yardımcı olmayı hedeflemektir. Kuvars, feldspat ve kil en önemli bileşenler olarak bu sınıfta yer almaktadır. Cam yapıcı olarak , kuvars cam-seramik

ağ yapısında mekanik ve kimyasal kalitenin belirlenmesinde final ağ yapısında önemli rol oynamaktadır. [48]

3.2.3. Bağlayıcılar

Metalik altlık ile cam-seramik kaplama malzemesi arasında oluşan tutunma oldukça önemli bir faktördür. Bu nedenle oksitlerin ergimesi sırasında, CoO (kobalt oksit), NiO (Nikel Oksit) ve CuO (bakır oksit) gibi tutunmayı sağlayıcı ajan oksitler kullanılır. CoO (kobalt oksit) en temel tutunma sağlayan ajanlardan birisidir ve aynı zamanda mavi renk veren renklendirici sınıfına da ait bir oksittir [48].

3.2.4. Opaklaştırıcılar

Öncelikli görevleri opak bir cam-seramik kaplama yapısı sağlamaktır. Opaklaştırıcılar sırasıyla, Sb₂O₃ (antimon oksit), NaBO₃ (sodyum antimonat), TiO₂ (titanyum dioksit), ZrSiO₄ (zirkonyum silikat) ve ZrO₂ (zirkonyum oksit) olarak sıralanabilirler. Refrakterik özellikleri ayırt edici olabilmekte ve ek olarak bazıları camın ağ yapısını destekleyici şekilde görev yapabilmektedir. Örnek olarak, Na₃AlF₆ (kriyolit) ve CaF₂ (florit) gösterilebilir bu örnekler ergiliğin akışkanlığını değiştirmektedir [48].

3.2.5. Renklendiriciler

Cam-seramik kaplamalar, kimyasal ve mekanik teknik özellikleri bakımından olduğu kadar, estetik anlamda da çeşitli renk ve tonlarıyla göz önünde olan bir kaplama türüdür. , CoO (kobalt oksit), NiO (Nikel Oksit) ve CuO (bakır oksit) bu alanda kullanılan başlıca renklendirici oksitlerdendir. Bu renklendirici oksitler, herhangi bir bileşen eklenmeden renklendirici olarak kullanılabilmekte ve renklendirici olarak hareket etmesi için frit veya pigment eklemesi yapılabilmektedir [48].

3.3. Cam-Seramik Kaplamaların Özellikleri

3.3.1. Termal özellikler

3.3.1.1. Termal genleşme

Bir malzemenin termal genleşme sebebiyle genleşmesiyle beraber, sıcaklık arttıkça hacmi ve uzunluğu artmaktadır. Bir başka deyiş ile bir birim sıcaklık değişiminin izlenmesiyle beraber, malzemenin hacim ve uzunluğundaki değişimlerini tahmin etmek mümkündür.

Birim şekil değişiminin, sıcaklık farkıyla çarpılması termal genleşme katsayısını vermektedir. Sıcaklığın 1°C artmasıyla malzemenin uzunluğundaki değişim lineer ısı genleşme katsayısı ile ifade edilmektedir. Lineer ısı genleşme katsayısı (α) aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir.

$$\Delta l = l \alpha \Delta t \quad (3.1)$$

l malzemenin boyunu, ve Δl 'nin anlamı ise Δt °C sıcaklığında malzemenin ilk sıcaklığından son sıcaklığa gelene kadar uzadığı boy farkını ifade etmektedir.

Hacimsel termal genleşme katsayısı, sıcaklığın 1 santigrat derece arttığında bir malzemenin hacminin nasıl değiştiğini gösterir. Amorf yapılar ve camlar gibi izotropik malzemelerde hacimsel termal genleşme katsayısı (β) ve doğrusal termal genleşme katsayısı (α) ters orantılıdır.

$$\beta = 3 \alpha \quad (3.2)$$

Cam-seramik kaplamalar ve altlık arasındaki ilişkiyi etkilemesi sebebiyle termal genleşme katsayısı oldukça önem taşır. Cam-seramik kaplama tekniklerinde, altlık ve kaplamanın ısı genleşmelerinin yakın olması beklenmektedir. Cam-seramik kaplamaların ısı genleşme katsayısı, kaplanacağı altlıktan küçükse cam-seramik kaplama pişirme işlemi süresince büzülecektir. Cam-seramik kaplama ile altlık arasındaki aderans, cam-seramik kaplamaların tutunma özellikleri ile tanımlanmaktadır. Çok güçlü olması halinde, altlık ve cam-seramik kaplama arasında oluşacak büzülmenin önüne geçmektedir. Bu durumda cam-seramik kaplamaların çekme dayanımı aşıldığında yapıda gerilmeyi tetikleyecek çatlaklar kalır. Bir diğer taraftan cam-seramik kaplamaların basma dayanımı altlığın termal genleşme katsayısından büyük olduğunda parçalanma sorunları ortaya çıkar. Basma dayanımı, çekme dayanımından 15-20 kat daha zararlı olduğundan, cam-seramik kaplamalar altlıktan daha düşük bir genleşme katsayısına sahip olmalıdır [48,65].

3.3.1.2. Termal şok

Termal şok direnci, cam-seramik kaplamaların hızlı sıcaklık değişimlerinde verdiği reaksiyon olarak tanımlanmaktadır ve matematiksel olarak Winkelmann and Schott'un aşağıdaki denklemiyle açıklanmaktadır.

$$K = \frac{P}{\alpha} \cdot E \sqrt{\frac{\lambda}{c}} \cdot d \quad (3.3)$$

P çekme dayanımını, α lineer genleşme katsayısını, E ise elastik modülü, λ termal iletkenlik katsayısını, c özgül ısı, d ise yoğunluğu ifade etmektedir.

Termal şok direnci birçok şarta bağlıdır ve sadece termal özellikler ile tanımlanamaz. İç gerilimler bu noktada önemli rol oynamaktadırlar. Hızlı ısıtma sırasında basma gerilmeleri, hızlı soğutma sırasında ise çekme gerilmeleri oluşmaktadır. Çünkü cam-seramik kaplamalar altlıktan daha düşük bir termal genleşme katsayısına sahiptir.

Cam-seramik kaplamalar hızlı ısıtma sırasında termal şoka karşı daha dayanıklıdır, bunun sebebi ise basma kuvvetinin çekme kuvvetinden daha az etkili olmasıdır. Bu durumda, gerilmelerin ne kadar büyük olduğu da çok önemlidir. İç bükey yüzeyler dış bükey yüzeylerden daha fazla gerilime sahip olduğundan, dışbükey yüzeylerin termal şok direnci içbükey yüzeylerinkinden daha düşüktür [48,65].

Daha önce de belirtildiği gibi, cam-seramik kaplamaların termal şok direnci hızla soğutulduklarında azalmaktadır. Öte yandan soğutma ortamı çok önemlidir. Soğuk hava ile termal şokun etkisi, soğuk su ile termal şokun etkisinden daha zayıftır. Bu sebeple, cam-seramik kaplamaların termal şok direncini değerlendirmek için soğuk su testleri kullanılmaktadır. Cam seramik kaplama kalınlığı ve altlık kalınlığı da termal şok direncini etkiler [48,65].

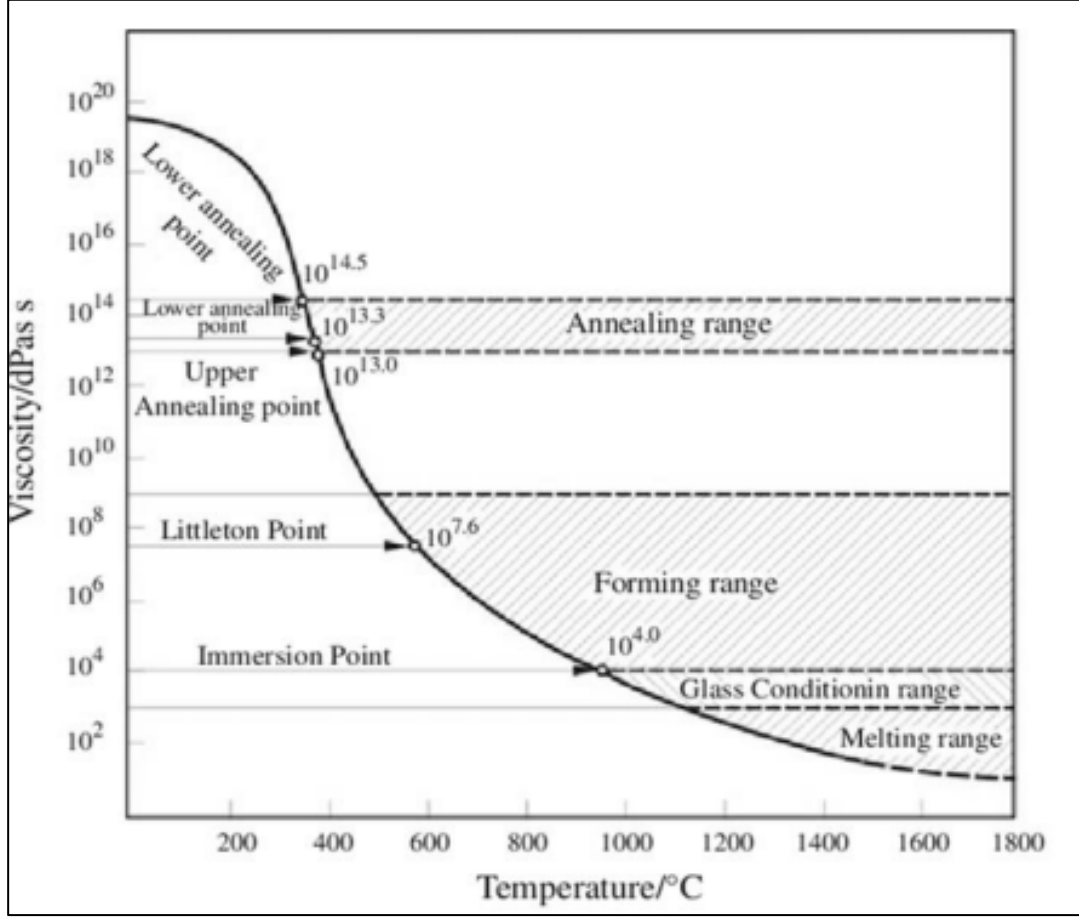
3.3.1.3. Ergiyebilirlik ve akışkanlık

Cam-seramik kaplamaların uygulanması sırasında, ergimesi ve pişirilmesi sırasında belirgin olan erimiş hal özellikleri akışkanlık ve eriyebilirlik olarak ifade edilmektedir. Hesaplaması büyük ölçüde deneysel verilere dayanmaktadır. Bu durumun temel sebebi ise kimyasal bileşimdir. Hesapların çoğu kimyasal bileşime göre doğrulanmaktadır yinede bazı hesaplamalar belirli bir bileşim aralığı için doğru çıkmaktadır.

3.3.1.4. Viskozite

Tüm camsı malzemelerde olduğu gibi sıcaklık altında viskozite özelliği cam-seramik malzemelerde de etkilenen oldukça önemli bir parametredir. Bu sebeple, sıcaklıkdaki küçük bir değişim, viskozitede önemli bir değişkenliğe sebebiyet verebilir.

T_g sıcaklığı malzemenin gevrek hale geldiği ve viskozitesinin 10^{12} N.sn/m² olduğu bölgedir. Viskozite, değerinin 10^4 N.sn/m² ve erime sıcaklığı ise T_s 'dir. Bu değerler Şekil 3.1'de gösterilmektedir [48].



Şekil 3.1. Teorik bir cam için viskozite-sıcaklık eğrileri

Bu değerleri hesaplamak için kimyasal bileşim kullanılmaktadır. . Cam-seramik kaplamalarda T_g sıcaklığı genellikle 500 °C'nin altındadır ve T_s sıcaklığı 1400 °C civarındadır. Ayrıca viskozite arttıkça cam-seramik kaplamaların fırınlama sıcaklığı yükselir, gaz oluşumu azalır ve yüzey pürüzsüzlüğü artar. Düşük viskozite değerleri ise cam-seramik kaplama kusurlarına ve düzensiz kaplama kalınlığına neden olur. Cam seramik kaplamaların viskozitesi fırınlama işlemi sırasında 10^2 - 10^3 N.sn/m² arasında değişmektedir [48].

Hazırlanan cam-seramik kaplama bulamacının viskozite değerleri, borik asit, kil ve sodyum nitrit gibi malzemeler kullanılarak cam-seramik kaplama işleminin ıslak uygulamalarında kolaylıkla ayarlanabilmektedir [48].

3.3.2. Fiziksel ve mekanik özellikler

3.3.2.1. Yoğunluk

Islak uygulamalarda, yoğunluk (özgül ağırlık) genellikle malzemenin akışkanlığını kontrol etmek amacıyla kullanılmaktadır. Cam-seramik kaplamalar, yoğunluk terminolojisine göre seyreltilerek piknometre ile ölçülenmektedir. Cam-seramik kaplamaların yoğunluğu şu şekilde ölçümlenmektedir;

$$S = \frac{(w-p)}{[(w-p)-(w_2-w_1)]} \quad (3.4)$$

S cam-seramik kaplamanın özgül ağırlığını, w piknometrenin ve numunenin ağırlığını, w su dolu piknometrenin ağırlığını, w₂ ise piknometre, numune ve suyun ağırlığıdır. P ise piknometrenin ağırlığıdır [48].

3.3.2.2. Özgül ısı

Sabit basınç ve hacimdeki 1 kg'lık bir maddenin sıcaklığını 1°C yükseltmek için gereken ısı miktarı özgül ısı olarak bilinir. Cam-seramik kaplamanın özgül ısını hesaplamak için formül aşağıdaki gibidir:

$$S = p_1.s_1 + p_2.s_2 + p_3.s_3 \dots \quad (3.5)$$

S cam kaplama malzemesinin özgül ısısı, p oksitlerin yüzde oranı ve s ise oksit faktörüdür [48].

3.3.2.3. Sertlik

Sertlik değerleri, cam seramik kaplamaların Mohs ölçeğine göre 5 ila 6 arasında değişmektedir ve kimyasal bileşime bağlı olarak çok az değişiklik gösterir. Rockwell, Brinell ve Knopp sertlik ölçüm teknikleri, cam-seramik kaplamalar için yetersiz sonuçlar verdiği için yaygın olarak kullanılmamaktadır. Mohs ölçeği de cam-seramik kaplamanın çizilme direncini ölçmek için kullanılır [48].

3.3.2.4. Elastiklik

Elastiklik malzemelerde önemli bir özellik olmasına rağmen, cam-seramik kaplama alanında yaygın olarak kullanılmamaktadır.

3.3.2.5. Basma mukavameti

Cam-seramik kaplamaların diğer özelliklerini etkileme potansiyeline sahip olan ve sıklıkla göz ardı edilen bir özelliği basma dayanımıdır. Bu değer, normal cam-seramik

kaplamalar için 77-81 kg/mm²'dir. Winkelmann ve Schott'un formülleri kullanılarak bulunabilir [48].

3.3.2.6. Çekme mukavemeti

Çekme mukavemeti, cam-seramik kaplamaların önemli bir özelliği olmasına rağmen, bunu belirlemek zor olabilir. Cam-seramik kaplamalı malzemeler, kırılma kırılma özellikleri nedeniyle kırılma için idealdir. Bu nedenle, incelenmesi için bir dizi farklı yöntem önerilmiştir. Doğrudan incelenen bir özellik olmamasına rağmen, cam-seramik kaplamaların termal özellikleri, özellikle de termal genleşmeleri üzerinde bir etkisi vardır [48].

3.3.3. Kimyasal özellikler

3.3.3.1. Asit direnci

Cam seramik kaplamalar mutfak eşyalarında kullanımlarında sürekli olarak asit saldırılarına maruz kalırlar. Oksidik bileşenindeki SiO₂ en önemli oksittir. Bunun sebebi cam-seramik kaplamanın ana ağ yapısını oluşturmasından dolayıdır. Yapının sürekliliğinin sağlanması, asit direnci için önemli bir faktördür. Yapının sürekliliği ise yapıda bulunan SiO₄ yapıları ile belirlenir. Asidin aşındırıcı etkisine karşı koymak için yapıdaki {[AlO₄] - R⁺} ve {[BO₄] - R⁺}} tetrahedronlarının çevresini kaplamak üzere [SiO₄] tetrahedronları kullanılmıştır. Yani reçetede, SiO₂ miktarı arttıkça asit direncide artmaktadır. Bunun aksına, yapıdaki Li⁺, Na⁺, K⁺ gibi R₂O grupları arttıkça yapıda oluşan Si-R-O yapısı [SiO₄] tetrahedronlarını bozarak asit direncini düşürmektedir [66,67].

3.3.3.2. Alkali direnci

Cam-seramik kaplamalar, kullanım alanına bağlı olarak alkali saldırısına uğrayabilir. Ancak, alkali saldırısı asit saldırısına göre daha yavaş gerçekleşir. Bu nedenle, cam-seramik kaplamaların alkali dayanıklılık testleri genellikle daha uzun sürer. Ayrıca, asit ve alkali çözeltilerle karşılaştırıldığında, cam-seramik kaplamaların yapısında iyon değişimi sızıntısına neden olan korozif malzemelerin etkisi daha azdır. Bu durumu test etmek için genellikle sodyum pirofosfat, sodyum hidroksit ve sodyum bikarbonat çözeltileri kullanılır. Çözeltideki hidrojen iyonları, cam-seramik kaplama matrisi ile reaksiyona girerek alkali iyonların iyonlaşmasına neden olur. Bunun sonucunda cam-seramik kaplamalar iyon değişimi ile sızar. Bu reaksiyon tipik olarak pH 9'un altındaki ortamlarda meydana gelir. Silikat yapı çözünmesi, pH>8 olan ortamlarda

başlamaktadır ve pH değeri yükseldikçe de çözünme ilerler. OH iyonları bu ortamda hidratlı yapılarla ve cam matris ile reaksiyona girmektedir. Alkali çözeltiye giren Si(OH) molekülleri, hidroksil gruplarının ilk ürünle daha fazla reaksiyona girmesinin sonucudur. İkinci ürün olan SiO-, su ile reaksiyona girerek $\text{SiO-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si-OH} + \text{OH}$ reaksiyonunu oluşturur. Hidroksil grupları ile tekrarlanan reaksiyonlar sonucunda cam-seramik kaplamalar aşınmaktadır [66,67].

3.4. Cam-seramik Kaplamaların Özellikleri

Cam-seramik kaplamalar, yüksek sıcaklıklara ve kimyasal korozyona karşı dayanıklılık gibi mühendislik özelliklerin yanı sıra mekanik mukavemet ve güzel görünüme sahiptir. Bu kaplamalar, kazanlar, şömineler, boru hatları, silolar, termosifonlar, su ısıtıcıları ve sıcak su hizmetleri gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Mutfak eşyaları ve pişirme kapları için ideal bir kaplama malzemesidir çünkü üstün teknik özellikleri, çekici görünümleri ve geniş renk seçenekleri vardır [66,67]. Tablo 3.3’de cam seramik kaplamaların uygulama alanları verilmiştir.

Tablo 3.3. Cam seramik kaplamaların uygulama alanları verilmiştir.

Cam Seramik Kaplama Uygulama Alanları
Uzay ve uçak mühendisliği
Gıda işleme ekipmanları
Termik Santraller
Metalurji
Otomotiv Endüstrisi
Tekstil ve sentetik iplik klavuzları
Petro kimya
Endüstriyel kalıp ve makaralar

Tablo 3.4. Cam-seramiklerin farklı yüzey uygulamalarına ait karşılaştırması verilmiştir.

Özellik	Cam-seramik Kaplama	Paslanmaz Çelik	Plastik	Aluminyum	Boya
Renk Performansı	Çok iyi	Zayıf	İyi	Zayıf	İyi
Temizlik	Mükemmel	Çok iyi	Makul	Makul	Makul
Isı ve Işık Direnci	Mükemmel	Mükemmel	Zayıf	İyi	Makul
Korozif Direnç	Çok iyi	Çok iyi	Çok iyi	İyi	Zayıf
Çizilme ve yapışma direnci	Mükemmel	Çok iyi	Zayıf	Zayıf	Zayıf
Gevreklik	İyi	Çok iyi	Zayıf	İyi	Makul
Hijyen	Çok iyi	Makul	Makul	İyi	Zayıf

3.5. Cam-Seramik Kaplama Yöntemleri

Islak ve kuru olmak üzere her iki metodu içeren uygulamalar bulunmaktadır. Kaplama tekniğinin seçimi, maliyet, uygulama alanı, altlık özellikleri ve kaplanacak olan cam-seramik malzeme düşünülerek seçilir. Altlıklar, metal, paslanmaz çelik, alüminyum ve cam olabilir. Cam-seramikle cam kaplama alanında rulo kaplama, serigrafi ve sprej kaplama metotları mevcuttur.

3.5.1. Sprej kaplama

Sprej cam-seramik kaplama, hava sıkıştırılarak ve cam-seramik bulamaç veya toz püskürtülerek gövde metaline uygulanabilir. Elle püskürtme ve otomatik makine püskürtme, cam-seramik kaplamanın püskürtülmesi için en yaygın iki yöntemdir. Otomatik makine püskürtme seri üretime olanak sağlar [69].

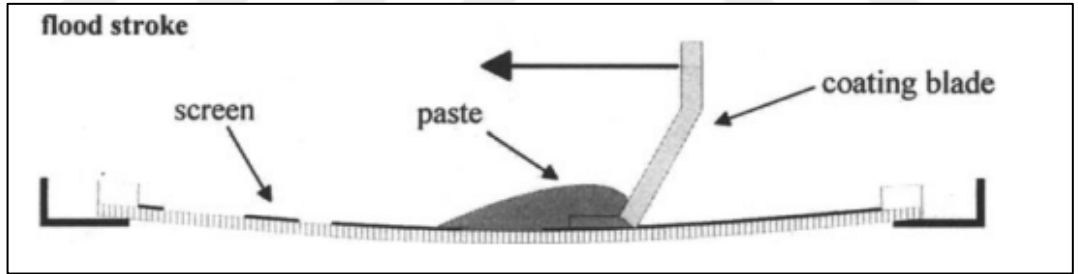
3.5.2. Rulo kaplama

Bir veya daha fazla silindirin altından geçen altlığa boyalı bir sıvı ile sürekli çalışmasıyla sıvı ince film kapladığı yöntemdir [70].

3.5.3. Serigrafi

Elek baskı veya serigrafi olarak da adlandırılan bu baskı yöntemi, ince ve kalın film biriktirmenin gerekli olduğu birçok farklı endüstriyel üretim sürecinde kullanılan bir şablon baskı tekniğidir. Düşük maliyetli bir teknolojidir ve reklam baskılarında, tabaklara veya tekstil ürünlerine dekor basmak veya otomotiv endüstrilerinde, dekoratif uygulamalar ve elektronik cihazlar için cam üzerine baskı için sıklıkla kullanılır. Bir şablon işlemi olan serigrafi baskı prosedürü, viskoz bir macunun desenli bir ipek elekten basılmasını içerir ve genellikle bunu bir kurutma işlemi takip eder. Yöntem düz veya silindirik alt tabakalara uygulanabilir. Alt tabaka malzemelerine ve basılı yapıların gereksinimlerine bağlı olarak, yüksek sıcaklıkta bir yoğunlaştırma işlemide gerekli olabilir. [70]

Şekil 3.2’de bir kaplama veya baskı işlemi sırasında kullanılan bir serigrafi sistemin bileşenlerini ve çalışma prensibini göstermektedir.[70]



Şekil 3.2. Bir kaplama veya baskı işlemi sırasında kullanılan bir serigrafi sistemin bileşenlerini ve çalışma prensibi.

- **Elek (Screen):** Bu, kaplanacak veya basılacak yüzeyin altına yerleştirilen ince bir örgüdür. Pastanın geçişine izin verecek şekilde tasarlanmış delikli bir yapıdır.
- **Macun/Pasta (Paste):** Kaplama veya baskı işlemi sırasında kullanılan malzemedir. Bu malzeme, ekranın üzerinden geçirilerek yüzeye uygulanır.
- **Kaplama Bıçağı / Ragle (Coating Blade):** Bu bileşen, pastanın ekran üzerinden itilmesi ve yüzeye eşit şekilde yayılması için kullanılır. Kaplama bıçağı, pastanın düzgün bir tabaka halinde dağıtılmasını sağlar.

- **Kaplama Vuruşu (Flood Stroke):** Bu, kaplama bıçağının hareketini ve pastanın ekran üzerinden nasıl geçirileceğini ifade eder. Kaplama bıçağı, pastayı ekran boyunca iterek yüzeye eşit bir şekilde yayar.
- Serigrafi kaplama teknolojilerinde kullanılan yaygın bir tekniktir. Pastanın elek üzerinden itildiği ve yüzeye uygulanarak düzgün bir tabaka oluşturulduğu bu işlem, çeşitli endüstrilerde ve uygulamalarda kullanılmaktadır. [70]

3.6. Cam-Seramik Fritleri ve Bağlanması

Öncelikle, amorf malzeme veya amorf ince film kavramını, geniş bir aralıkta düzenli atom yapıları veya zincirler içermeyen (kristal yapı içermeyen) bir katı olarak tanımlamak önemlidir; bu kavram, bir camsı geçiş sıcaklığını gösteren daha spesifik yapıları ve bazen indirgeyici bir camsı bir ince film kavramını içermektedir.

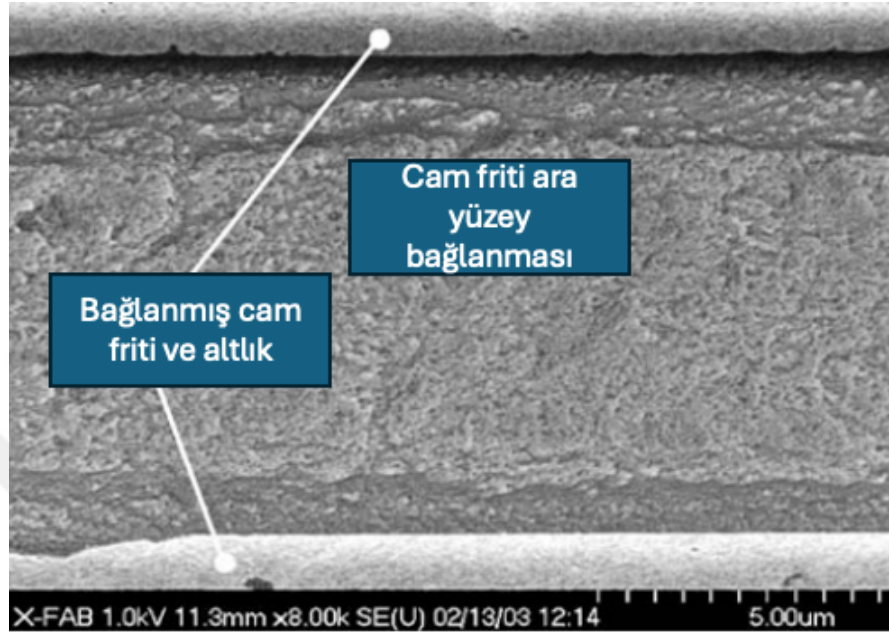
Dökme cam reçetelerinden elde edilen ince film kaplamalar, özellikle elde edilmesi planlanan fiziksel/kimyasal özellikleri, kesin ve kontrollü bir biçimde tasarlanmasını ve küçük bir tasarımdan büyütülerek belirli bir alanda mümkün olmayan malzemelerin kaplanarak kullanımı mümkün malzemelere dönüşmesini sağlayabilmektedir.

Bu sayede, kompozit malzemeler oluşturmak için iki veya daha fazla malzemenin özelliklerini, altlıkta dahil olmak üzere, birleştirmek mümkündür; bu özellikler katı malzemelerle kolayca veya ekonomik olarak elde edilememektedir. Amorf ince film kaplama malzemeleri camsı bir malzemenin doğrudan biriktirilmesiyle, kristal yapı oluşumunu önlenerek, alt tabaka üzerindeki atomların hareketliliğinin azalmasına yol açan düşük sıcaklıklarda biriktirilerek (hızlı soğutma metotları), biriktirme sırasında yüksek modüllü malzemelerin iyon bombardımanıya, amorf filmlerin oluşumu ile (a-Si:H, a-C:H ve a-B:H gibi hidrojenle) kısmen doymuş bağlara sahip malzemelerin biriktirilmesiyle, biriktirmeden sonra ise bu filmlerin amorflaşmasına yol açabilecek iyon bombardımanıya oluşturulabilir [41,58].

3.6.1. Cam-seramik fritleri

Cam fritin altlığa bağlanması, ara bağlanma katmanı olarak düşük erime noktalı cam frit seçimine dayanmaktadır. Bağlanma işlemi termo-basınçlı bir sistem içermektedir. Cam altlık üzerinde biriken malzeme pişirim sırasında yumuşar ve mekanik basınç nedeniyle ikinci altlığın yüzeyini ıslatır. Soğutma işlemi sırasında güçlü bir yalıtımlı ve koruyucu bir bağ oluşur. Yapışma sıcaklığında, cam frit akacak ve yüzeyi ve

pürüzlerini örtecek kadar yumuşar. Bu şekilde cam frit, kaplanacak cam frit-cam yüzeyi arasında düzleştirici ve sızdırmaz bir ara katman olarak çalışır. Bu, yüksek özellikli katmanın oluşumu proses kararlılığının ana nedenidir. Şekil 3.3'de bir cam frit bağ arayüzünün kesiti gösterilmektedir [59,60,61,62,63,64].



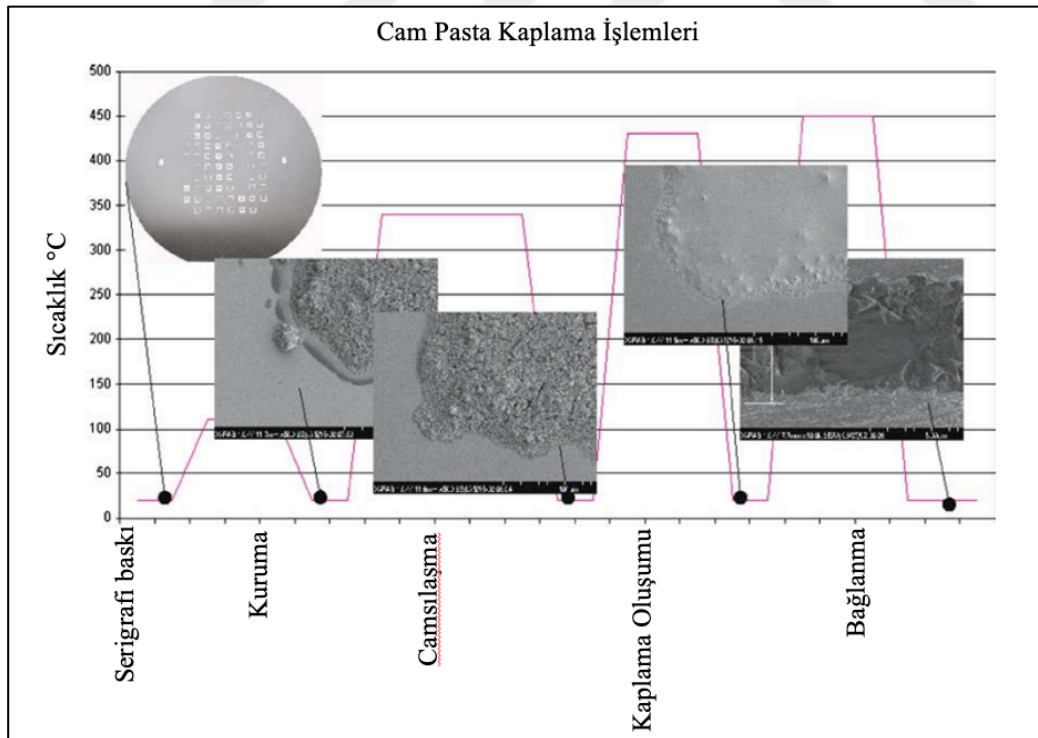
Şekil 3.3. Bir cam frit bağ arayüzünün kesiti gösterilmektedir.

Cam fritlerinin kaplaması sağlanacak olan altlığa bağlanması için 450°C'den daha düşük bir çalışma sıcaklığında olması gerekir. Bu ergime noktalarına ulaşmak için düşük kurşun içeren veya kurşun içermeyen camsı yapılar kullanılabilir. Cam friti, viskoz bir pastaya dönüştürülerek kullanılmaktadır. Böylece, elek baskı adı da verilen serigrafi yöntemiyle cam altlık üzerinde biriktirebilmektedir. Cam friti başlangıçta öğütülerek 15µm tane boyutu veya daha altına getirilmelidir. Organik bağlayıcılarla beraber cam frit tozu karıştırılarak yazdırılabilir bir pasta (macun yapılı bir karışım) haline getirilebilmektedir. İnorganik dolgu malzemelerin eklenmesiyle elde edilen pastanın özellikleri değiştirilebilmektedir. Örnek olarak termal genleşme katsayısının istenilen altlığa uyandırılması şeklinde belirtilebilir [60,61,62,63,64,65].

3.6.2. Cam-seramik fritleri ile kaplama

Cam fritinin bağlanması 3 ana aşamayı içermektedir; cam fritlerinin pasta haline getirildikten sonra serigrafi yöntemiyle cam altlık üzerinde biriktirilmesi, cam boyasının (diğer adlarıyla pastası veya emayesinin) uygun koşullarda hazırlanması ve

altlıkla yapışmanın sağlanması olarak sıralanabilir. Serigrafi yani elek baskı, düzenli ve yerinde bir film biriktirmeyi aynı zamanda altlık yüzeyindeki yapıyı belirlemeyi sağlamaktadır. Bu uygulama yönteminin en büyük avantajı yüzeyde basamaklı alanların kaplanmasında ve üzerinde film biriktirilebilmesidir. Fotolitografi gibi ekstra bir çabaya veya ön işleme ihtiyaç duymamaktadır. Maksimum 100-190 μ m aralığında olmak üzere baskı sağlanabilmektedir. Cam pastasının maksimum ince film kalınlığı 30 μ m aralığındadır. Uygulama sonrasında, gerekli termal şartlar altında, cam pasta ve organik bağlayıcı birbirinden ayrılarak organik bağlayıcı yakılmalıdır. Cam pasta, ortalama bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Bu sıcaklık, camın tamamen erimeye başladığı, katkılarının ve organik bağlayıcıda bulunan sıvının gaz çıkışını sağlaması gereken bir sıcaklık olmalıdır. Malzeme bir sonraki aşamada proses sıcaklığına ısıtılmalıdır. Tamamen eridiği ön pişirme işlemiyle beraber herhangi bir sıvı ya da gaz barındırmayan kompakt bir cam yapısı oluşur. Bu adım sırasında, inorganik oksit bileşeni altlık üzerinde ergitilir. Bağlanma öncesinde yüzeyde herhangi bir aktivasyon gerekli değildir. Şekil 3.4’de cam frit kaplamaların termal şartlar altında işlem adımları gösterilmektedir [59,60,61,62,63,64].



Şekil 3.4. Cam frit kaplamaların termal şartlar altında işlem adımları gösterilmektedir.

Cam fritin bağlanma özellikleri kullanılarak, mikrosistem teknolojilerinde yaygın olarak kullanılan neredeyse tüm yüzey malzemeler (silikon, silikon oksit, silikon nitrür, alüminyum veya cam, örneğin Pyrex) herhangi bir özel işlem uyarlaması olmadan kaplanabilmektedir. Bağlanmanın sağlanacağı yüzeyinin hazırlanması gerekli değildir. Hidrofobik yüzeyler de hidrofilik yüzeyler gibi kaplanabilmektedir. Cam frit kaplamanın ana avantajlarından biri, camın yapıştırma sıcaklığındaki ısılatma etkisi sayesinde pürüzlü altlık yüzeylerinin de kaplanabilmesidir. [59,60,61,62,63,64].

3.7. Kum Kalıba Döküm

Kum döküm, döküm teknikleri arasında en çok tercih edilen ve en kolay uygulanan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde, dökümü gerçekleştirilecek malzeme döküm kumu içine yerleştirilir. Erimiş metal, oyuk içine doldurularak döküm malzemesi, parçanın bir bütünü oluşturur. Oyuk içindeki malzeme soğuduktan sonra kumdan çıkarılır ve ilk tasarım tamamlanır.

Karmaşık döküm parçalarından en iyi sonuçları almak için, işlem sırasında yüksek kaliteli kum kullanmak önemlidir. Kumun esnek yapısının yanı sıra ucuz bir malzeme olması, işletme maliyetlerini önemli ölçüde düşürür. Bu uygulamanın yaygın şekilde tercih edilmesinin temel nedeni de budur [72].

Kalıplar kum kalıba dökülür. Bu kalıplar daha sonra zemine yerleştirilir ve konveyörlerle dökme istasyonuna taşınır. Döküm parçaları kalıplardan çıkarılır. İşletmenin çalkalama istasyonu, kalıntı yapıştırma kumunu temizler. Kullanılan kum, bantlı konveyör veya diğer yöntemlerle depolama kutularına gönderilir. Kum kalıba döküm aşamaları Tablo 3.5’de ve Şekil 3.5.’de verilmiştir [72].

Tablo 3.5. Kum kalıba döküm aşamaları.

Kum Kalıba Döküm Aşamaları
Kum dökümü için gerekli hazırlıkların yapılması
Kum kalıbının çıkarılması
Kum kalıbı montajının yapılması
Erimiş metalin oyuklara dökülmesi
Kalıbın kırılması
Parçanın suda söndürülmesi

3.7.1. Kum kalıba döküm atıklarının oluşumu

Geleneksel olarak metal dökümünde malzemelerin kum kalıplar kullanılmaktadır. Kumun kalitesi, kalıbın döküm üretimini destekleyici olması ve dökümün ürüne şekli vermesi adına oldukça önemlidir. Bu nedenle uygun kalitede kum döküm endüstrisinde önemli bir kaynak olarak gözetilir. Farklı kum türleri, farklı döküm teknolojileri içim uygun olan ve arzu edilen özelliklere sahip olabilmektedir. Kumu istenen formda bir araya getirebilmek için bentonit veya organik bir reçine bağlayıcı kullanılmaktadır. Metal kum, kalıpta katı hale geldikten sonra kalıp parçalanır ve döküm ürün temizlenmek adına dışarıya alınır. Hem kırılan kum kalıplarda kalan reçinenin yapıyı bozması, hemde döküm sonrası kumun aşınması sebebiyle bu kumlar yeniden kullanılamamaktadır. Bu durumda dökümhanelerde büyük ölçüde kumun atık olarak değerlendirilmesine neden olmaktadır. Organik bağlayıcı içermesi sebebiyle kum aynı zamanda aromatik hidrokarbonlar yaymakta ve çevreye zarar vermektedir bununla beraber dökümü yapılan metalden kalan içeriği de taşımaktadır. Atık yönetiminin sağlanması günümüzde birçok ülkede maliyeti yüksek ve stoklama açısından zor bir durumdur. Bu sebeple, kum kalıp atıklarını en aza indirmek için çaba gösterilmektedir. Bugüne kadar geri dönüşümü sağlanana dökümhane kumlarının oranı %80-98 arasındadır. Ancak bu yüksek geri dönüşüm oranına rağmen, İskandinav ülkelerin ve İsveç'te hala yaklaşık olarak 400.000 ton fazla atık arazileri doldurmaktadır. Kullanılan kalıp kumunun atık olarak sınıflandırılması, öncelikle kalıp kumu olarak uygun olmamasına bağlıdır. Ancak kum aynı zamanda potansiyel olarak VOC ve PAH emisyonlarına yol açan organik maddeler içerir, bentonit ile karışmış olabilir ve dökümhane işlemlerinden kaynaklanan metaller ve diğer kirleticileri içerebilir. Bu kadar çok potansiyel bilinmeyen ve olası tehlike varken, atık kumun ilgili kullanıcılarını veya uygulamalarını belirlemek zordur. Bu nedenle, kumu kullanmayı düşünmenin anahtarı, kumun kalitesi, bileşenleri ve fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında sistematik olarak bilgi edinmektir. Bunun hem kumun kendisiyle hem de amaçlanan belirli uygulamalar için kurulan laboratuvar ve saha testleriyle yapılması gerekir. Bu şekilde, farklı dökümhanelerden gelen kumlar tehlikeli atık olarak değil, ikincil uygulamalar için iyi tanımlanmış ürünler veya kaynaklar olarak tanımlanabilir. Kum atık döküm için uygun olmadığında, ancak iyi tanımlanmış bir ürün olarak kategorize edilebildiğinde, iyi izlenen ve iyi bilinen bir bileşen listesi ile farklı ikinci kullanımlar için düşünülebilir. Bu, İsveç döküm ve dökümhane endüstrisinin derin bir deneyim oluşturduğu bilgi oluşturma ve kategorizasyon

türüdür. Sektörle ilgili ve iyi organize edilmiş projelerle, kalıp kumunun toplum genelinde farklı uygulamalarda yeniden kullanımı konusunda çok fazla uzmanlık oluşturulmuştur [73].

3.7.2. Dökümlerde kullanılan kum kalıpların kimyasal yapısı

Döküm malzemesi olarak kullanılan kum kalıpların malzemeleri 2'ye ayrılmaktadır. Bunlar, kalıp kumlarının ve koruyucu kaplamaların matrislerini oluşturan malzemeler; kuvars kum, zirkonyum kumu, olivin kumu, kromit kumu, sinterlenmiş magnezyum, şamot, mullit, korundum, dökme çelik bilye, Matris tanelerini bağlayan maddeler; döküm kili, bağlayıcılarıdır. Kum kalıp içerisinde dökülecek malzemenin yapısına göre aşağıdaki malzemeler bulunmaktadır [74].

3.7.2.1. Silis kumu

Silis kumu, bulunabilirliği ve düşük fiyatı nedeniyle kalıplama ve maça kumlarının matrisi olarak en sık kullanılan yapıdır. Ancak, son zamanlarda, silika kumlarının durumu değişmiştir çünkü kristalin silika olarak adlandırılan maddenin solunabilir tane boyutlarında olmasından dolayı kanserojen bir faktör olduğu düşünülmüştür (taneler $<5 \mu\text{m}$, yani solunabilir toz) .

Diğer kumlar, daha yüksek pişirme direnci, daha iyi termal iletkenlik veya daha düşük termal genleşme katsayısı gerektiğinde özel dökümler için kullanılmaktadır. Döküm ihtiyaçları için silika kumları çeşitli gereksinimleri endüstride karşılamaktadır [74].

3.7.2.2. Zirkon kumu

Zirkon kumu, fizikokimyasal özellikleri, düşük ısı genleşmesi, yüksek özgül ağırlığı, yüksek sıcaklık direnci, sıvı alaşımlar tarafından ıslatılmaya karşı direnci, ancak aynı zamanda nispeten yüksek fiyatı nedeniyle, yalnızca seçilen alaşımlar ve dökümler için uygulanır. Kalıp kumlarının yanı sıra maça kumlarının matrisleri için de kullanılabilir. Düşük ısı genleşme katsayısı nedeniyle, boyutsal değişikliklerle ilgili döküm kusurlarını ortadan kaldırılabılır. Zirkon matris, SiO_2 veya demir oksitlerle reaksiyona girmez ve bu nedenle yanma gibi kusurlar ortadan kaldırılır. Zirkon kumlarının termal iletkenliği silika kumlarından %30 daha yüksektir [74].

3.7.2.3. Olivin kumu

Olivin kumu forsterit Mg_2SiO_4 ve fayalit Fe_2SiO_4 karışımından (90:10) oluşmaktadır. Bu kum bazen yüksek alaşımlı çeliklerin, özellikle de yüksek manganlı çeliklerin

dökümünde kalıplama kumu matrisi olarak kullanılır, çünkü manganez oksit, silika ile reaksiyona girmez ve böylece yanma meydana gelmez. Olivin kumu, silika kumuna göre daha düşük termal genleşme katsayısına ve daha yüksek termal şok direncine sahiptir, bu da kalıp kumu genleşme sorununu azaltmaktadır [74].

3.7.2.4. Kromit kumu

Kromit kumu, nispeten düşük ısı genleşme katsayısı ve önemli ölçüde daha yüksek (silikadan) ısı iletkenlik katsayısı nedeniyle özellikle çelik döküm yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, kromit kum matrisi üzerindeki kalıplama kumu çoğunlukla kaplama kumunu (orta ve büyük dökümler için) oluşturmaktadır [74].

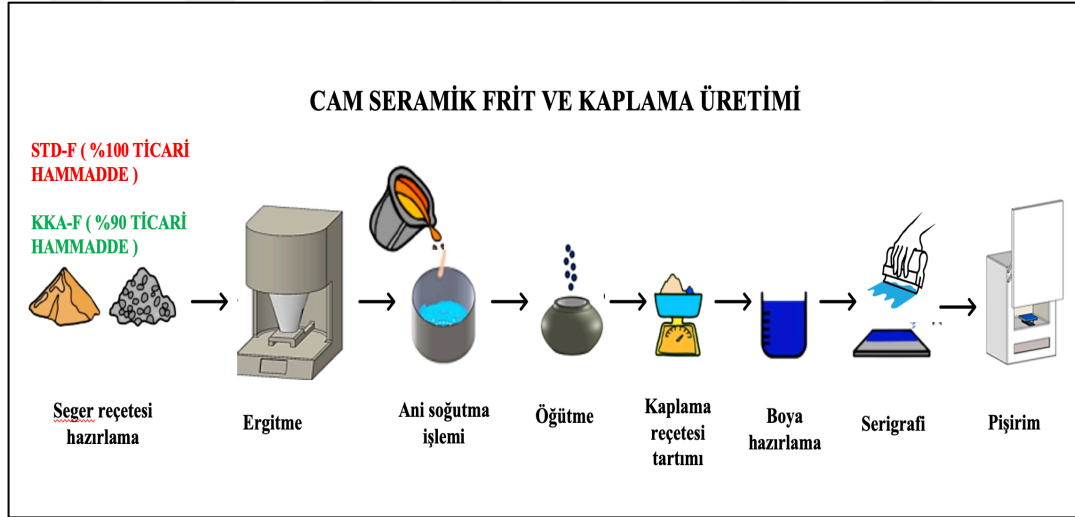




4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

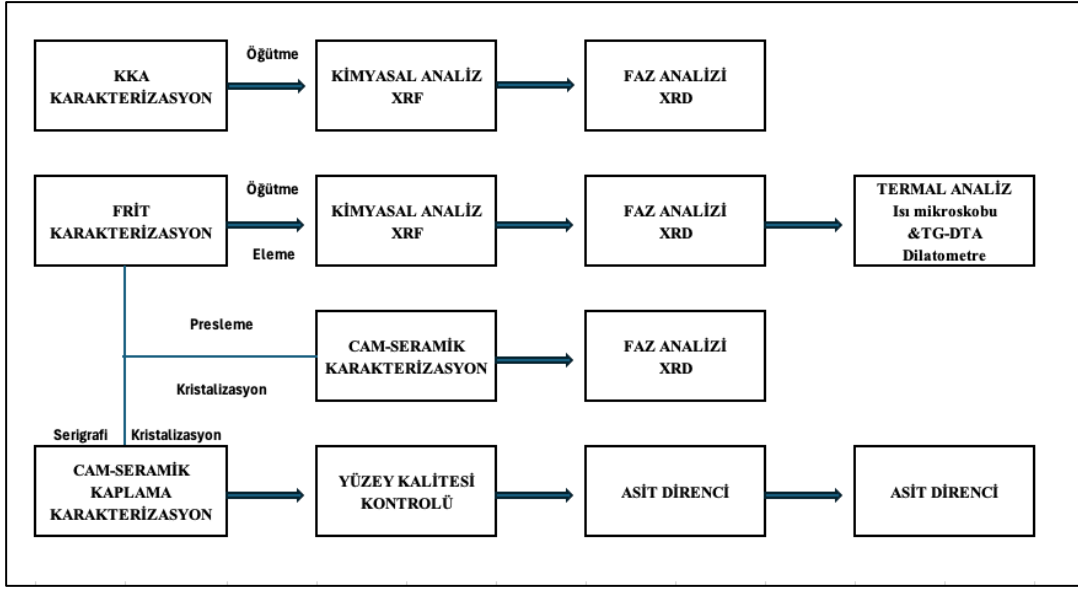
Bu çalışmada, kum kalıp döküm işlemi sonrası kullanımı gerçekleşmeyen döküm kum atıkları cam-seramik kaplama üretiminde kullanılan tamamen ticari hammaddelerden oluşan frit reçetesinde, kuvars (SiO_2), alüminyum oksit (Al_2O_3), zirkonyum dioksit (ZrO_2) hammaddelerinin yerine reçetesi ticari olarak belirli olan bir frit reçetesi içine bahsi geçen oksitlerin formülasyondaki yerlerini alması amacıyla eklenmiştir. Bu deneysel süreç ana 10 adım içermektedir.

Kum kalıp atığının öğütülmesi (KKA), KKA'nın karakterizasyonu, reçete hazırlama, tartım ve frit üretimleri, ticari standart frit üretimi ve atık katkılı frit üretimi, belirtilen fritlerin öğütmesi ve elenmesi, boya reçetesi ve üretiminin hazırlanması, soda-kireç camı üzerine serigrafi yapılması, kurutma ve pişirme, hazırlanan kaplamanın endüstriyel testleri sırasıyla gerçekleştirilmiştir. Cam-seramik kaplamanın ana prosesleri Şekil 4.1.'de ifade edilmiştir.



Şekil 4.1. Cam-seramik kaplama üretiminin ana prosesleri.

Cam-seramik kaplamanın ana prosesleri akış şeması halinde Şekil 4.2'de ifade edilmiştir.



Şekil 4.2. Cam-seramik kaplama üretiminin akış şeması halinde ana prosesleri.

4.1. Malzemeler

Cam-seramik kaplama malzemesini ana yapısı için gerekli olan ana malzeme Akcoat İleri Kimyasal Kaplama Malzemeleri San.ve Tic. A.Ş tarafından sağlanmıştır. Döküm sonrası atık olarak ortaya çıkan ve yapısında; kuvars (SiO_2), alüminyum oksit (Al_2O_3), zirkonyum dioksit (ZrO_2) gibi ana oksit cam yapıcı malzemeleri içeren kum kalıba döküm atığından cam-seramik kaplama oluşturmak adına atık kaynağı Gedik İleri Döküm Teknolojileri tarafından sağlanmıştır ve tüm çalışmada bu atık kaynak olarak kullanılmıştır.

4.2. Kum Kalıp Atığı (KKA) Karakterizasyonu

Karakterizasyon öncesi, KKA 300°C de etüve konularak ön kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir ve tamamen kurutularak bünyesinde kalan organik yapı uzaklaştırılmıştır. Öğütme prosedürü 5 dk / 300gr alumina-zirkonya bilyalar kullanılarak yapılmıştır. Sonrasında 80 mesh ($197\mu\text{m}$) elenerek kullanıma hazır hale getirilmiştir.

4.2.1. Kum kalıp atığının kimyasal analizi

X-Ray Fluorescence (Bruker AXS S8 Tiger XRF, Germany) kullanılarak döküm atığının kimyasal kompozisyonu belirlenmiştir.

4.2.2. Kum kalıp atığının kristal yapısının belirlenmesi

X-Ray Diffraction analizi (Bruker XRD/D8 Advance, Germany- Cu K radiation, 40 kV, 25 mA, 2 θ : 10 - 90°) kullanılarak kristal yapı ve kristal fazlar araştırılmıştır.

4.3. Frit Hazırlama

Kum kalıp atığının kimyasal ve mekanik karakterizasyonuna göre, cam-seramik malzeme kompozisyonu hesaplanmış ve tartım alınmıştır. Toz hammaddeleri homojen bir reçete olması adına karıştırılmıştır ve 1300°C'de ($\pm$ 100°C. Ergimiş haldeki cam su vererek aniden soğutularak amorf ara bir camsı faz olan frit üretimi sağlanmıştır.

Kimyasal kompozisyon oluşumu kuvars (SiO₂), alüminyum oksit (Al₂O₃), zirkonyum dioksit (ZrO₂), kalsiyum karbonat CaCO₃, titanyum dioksit (TiO₂), soda (NaHCO₃) gibi %100 ticari hammaddelerden elde edilen STD-F (standart frit) üretimi yapılmıştır.

Kum kalıp atığı (KKA) %10 ağırlıkça reçeteye dahil edilmiştir. Böylece KKA, frit kompozisyonundaki kuvars (SiO₂), alüminyum oksit (Al₂O₃), zirkonyum dioksit (ZrO₂), demir (III) oksit Fe₂O₃ ve diğer oksitlerin kaynağı olarak kullanılmıştır. Kum kalıp atığı friti (KKA-F) üretmek için formülasyonun ağırlıkça %90'ı kuvars (SiO₂), soda (NaHCO₃), penta boraks (B₄H₁₀Na₂O₁₂), potasyum nitrat (KNO₃) vb. ticari hammaddelerden faydalanılmıştır.

4.4. Frit Karakterizasyonu

4.4.1. Fritin kimyasal analizi

X-Ray Fluorescence (Bruker AXS S8 Tiger XRF, Germany) kullanılarak STD-F ve KKA-F fritlerin kimyasal kompozisyonu belirlenmiştir.

4.4.2. Fritin kristal yapısının belirlenmesi

Fritlerin ergime sonrasında oluşan kompozisyonlarının kum kalıp atık ile beraber vermiş olduğu etkinin araştırılması ve yapılarının amorf olup olmadığının anlaşılması için STD-F fritine ve KKA-F fritine XRD (Bruker D8 Advance USA, Cu K α radiation, 40 kV, 25 mA, 2 θ : 5°- 85° with 0.02° step size) analizi yapılmıştır.

4.4.3. Fritin termal analizi

STD-F ve KKA-F fritlerinin termal davranışları T_{sinterlenme}, T_{yumuşama}, T_{küre}, T_{yarımküre} ve T_{ergime} olarak ifade edilmiş ve ısı mikroskobu (Misura 3.32 ODT HSM 1600-80, Italy) altında analizleri ölçümlenerek tamamlanmıştır. Yapılan ısı analizinde termal

özellikler DIN 51730 standartlarına göre sağlanarak geometrik şekil değişikliklerinin takip edilmesi amacıyla 1200 °C'ye kadar 10 °C / dak ısıtma hızıyla 1250 °C'ye kadar incelenmiştir.

Termal genleşme katsayısı, birleşik silika itme çubuğu ve numune tutucusu ile bir Pt-Pt/Rh termokupl içeren bir dilatometre cihazı (DIL 402 PC Netzsch, Almanya) kullanılarak 20 - 540 °C aralığında ölçülmüştür. Isıtma hızı 10 °C/dakikadır. Dilatometre analizinin sağlanabilmesi adına 5 × 5 × 25 mm'lik bir parça kesilmiş ve genleşme değerleri takip edilmiştir.

STD-F ve KKA-F fritlerinin termal karakteristik özellikleri ise eş zamanlı olarak; Eş zamanlı Termo-Gravimetrik Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (TG-DTA Netzsch STA 449F1A-0207-M, Germany) ile araştırılmıştır. STD-F ve KKA-F içinde sıcaklığa bağlı meydana gelen ağırlık değişimleri termogravimetrik (TG) olarak incelenmiş, kristallenme sıcaklıkları, cam geçiş sıcaklıkları vb. durumlar ise ekzotermik ve endotermik reaksiyonlardan kaynaklanan entalpi değişimleri diferansiyel termal analizler (DTA) ile gerçekleştirilmiştir. Eş zamanlı gerçekleşen bu TG-DTA analizleri, azot (N₂) atmosferinde 30 mg frit tozu kullanarak 10°C/dk hızla 1200°C'ye kadar ısıtılan alümina krozede STD-F ve KKA-F için gerçekleştirilmiştir

4.4.4. Fritlerin tanecik boyutlarının ölçülmesi

Malvern Mastersizer 3000 (Particle Size Distribution) kullanılarak tane boyutu formülde hedeflenen noktaya indirilmiştir. Tane boyutunun uygulama için 5-15µm olması beklenmektedir.

4.5. Cam-Seramik Kaplama Hazırlama

STD-F ve KKA-F fritleri üretildikten sonra 180°C, 24 saat olmak üzere kurutulmuştur. Cam-seramik kaplamanın elde edilebilmesi amacıyla Rosetti Mill içerisine 100 gr saf su, 150 gr frit ve 300 gr öğütme 20 dakika boyunca alümina-zirkon bilye ile sağlanmıştır. Öğütme sonrasında, uygun tanecik boyutlu fritleri elde etmek adına 80 mesh (197µm) elek kullanılarak tozlar tanecik boyutuna göre ayrılmıştır. Her iki fritin tanecik boyutunu ölçümlemek amacıyla Malvern Mastersizer 3000 (Particle Size Distribution) kullanılarak tane boyutu formülde hedeflenen noktaya indirilmiştir. Tane boyutunun uygulama için 5-15µm olması beklenmektedir. İstenilen tane boyutu aralığına getirilen her iki frit, STD-F ve KKA-F tozları, bakır-kromit pigment karışımı

ile beraber pasta haline getirilmiştir. Ragle yardımıyla, 77 mesh serigrafi baskı ipek elek kullanılarak, ticari 15 x 15 soda-kireç camına uygulanmıştır. Islak film kalınlığı, yaş film kalınlık ölçüm tekerleği ile 20-30 µm arasında ölçümlenmiştir. Kaplanan cam plakalar, 200°C'de 5 dakika bekletilerek kurutulmuştur. Kaplamanın pişirilerek sinter-kristalizasyon evresine geçebilmesi ve cam üzerinde kalıcı film oluşturmaya amacıyla (Protherm - PLF110/30, Turkey), 680°C / 7 dakika kutu fırında pişirilmiştir. Pişirim sonrası, kurutmanın sağlandığı etüvde kaplama ve cam arasında termal şok olmaması amacıyla kaplamalı camlar 200°C'de 5 dakika daha bekletilerek alınmıştır. Kaplamalar oda sıcaklığına getirildiğinde, kaplamaların, yüzey kalite özellikleri mekanik ve kimyasal anlamda sağlanmıştır. Bu incelemeler, endüstride uygulanan, renk ölçümleri ASTM D2244-23 (*Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates*), parlaklık ölçümleri ASTM D523-14 (*Standard Test Method for Specular Gloss*), örtücülük gücü ASTM D2805 (*Standard Test Method for Hiding Power of Paints by Reflectometry*) ile ölçümlenmiştir. STM C1378-20 (*Standard Test Method for Determination of Resistance to Staining*) standartlarında cam-seramik kaplamalar karşılıklı olarak incelenmiştir.

Atık malzeme ile üretilen fritin maliyet olarak kar sağlama, stok ve atık sorunlarının önüne geçmesi, katma değerli ürüne dönüşmesi ve cam kaplama malzemeleri alanında bir ihtiyaca çözüm olması, ekonomi ve doğaya katkı sağlama hedeflenmiştir.

4.6. Cam-Seramik Kaplama Karakterizasyonu

4.6.1. Cam-seramik kaplamaların kristal yapısı

Cam-seramik kaplamalarda, kristal yapı ve amorf yapıyı tespit etmek amacıyla XRD kullanılarak ölçümlenmiştir. Kristal yapının tespiti için, XRD ölçümleri dökme cam-seramik kaplama numunesi şeklinde üretilmiştir. 10 gr frit 1 gram su ile birleştirilerek pelet haline preslenerek pelet haline getirilmiştir 660°C ve 730°C'de 7dk olmak üzere sinterlenmiştir. Sinter-kristalize peletler toz haline getirilerek XRD numunesi haline getirilmiştir ve ölçümlenmeler tamamlanmıştır. (Bruker D8 Advance USA, Cu K α radiation, 40 kV, 25 mA, 2 θ : 5° - 85° with 0.02° step size).

4.6.2. Cam-seramik kaplamaların ıslak film kalınlığı ölçümü

Islak film kaplama kalınlığı, cam-seramik kaplamanın yüzeyde, serigrafi sonrası ve kurutma öncesinde VF2255-TQC Wet Thickness Wheel 0-100µm model ölçüm cihazı

ile ASTM D4414-95(2020), (Standard Practice for Measurement of Wet Film Thickness by Notch Gages) standartlarına uygun olarak cam yüzeyinde homojen kaplama dağılımını incelemek amacıyla kullanılmıştır. Kaplamanın yüzeyde homojenliği, yapışma, kimyasal direnç vb. gibi mikro ve makro mühendislik özelliklerin elde edilmesinde ve bu özelliklerin korunmasında önemli rol oynamaktadır.

4.6.3. Cam-seramik kaplamaların renk analizi

ASTM D2244-2 (Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates) standartlarına göre ve SCE D65 prosedürlerine göre rengi analiz etmek adına spektrofotometre (Spektrofotometre CM-700d, Konica Minolta) kullanılmıştır. STD-F ve KKA-F'lerin renk değerleri L^* , a^* , b^* cinsinden ölçülmüştür. Ölçülen L değeri rengin siyah ve beyaz dengesini, a değeri kırmızıdan yeşile kromatik geçişleri, b değeri ise sarıdan maviye kromatik geçişleri ifade etmektedir.

4.6.4. Cam-seramik kaplamaların parlaklık analizi

Parlaklık değeri, TQC Sheen Polygloss parlaklık cihazı kullanılarak farklı bölgelerden alınan 5 değerın ortalaması alınarak 60° açıyla kontrol edilmiştir. Değerler, ortalama ölçüm değerlerini ifade etmektedir. 0 değeri maksimum opaklığı, 90 değeri ise kaplamaların maksimum parlaklığını göstermektedir.

4.6.5. Cam-seramik kaplamaların örtücülük gücü analizi

Opaklık ölçümleri, ASTM D2805 (Standard Test Method for Hiding Power of Paints by Reflectometry) standartları içerisinde (DTP 642 Transmission Densitometer) densitometre kullanılarak 0.00 - 6.00 arasından bir değerle ifade edilmektedir. 0.00 örtücülük gücü en düşük değer, 6.00 ise en yüksek değer olarak ifade edilmektedir.

4.6.6. Cam-seramik kaplamaların asit dirençlerinin analizi

ASTM C1378-20 (Standard Test Method for Determination of Resistance to Staining) standartları baz alınarak 15dk, 1 gram %10 seyreltilmiş sitrik asit, nitrik asit, hidroklorik asit, damlatılarak cam-kaplamalar karşılıklı olarak incelenmiştir.

4.6.7. Cam-seramik kaplamaların görsel değerlendirmeleri

Görsel olarak değerlendirilen konular arasında, yüzeyde bulunan hatalar, deliklenmeler, uygulama sırasında pastanın kompozisyonunun reolojisi gibi kavramlar

konusulabilir. Uygulama sonrası yüzeyde görülen hatalar kaplanan malzemenin cam olmasından dolayı, estetik algıyı bozmaktadır. Ya da parlaklık değerinin belli bir acıyla ölçülmesi sebebi yüzeyde oluşacak heterojen yüzey görüntüsünün gösterdiği değerler ürünün değerlendirmesini etkileyebilmektedir.





5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

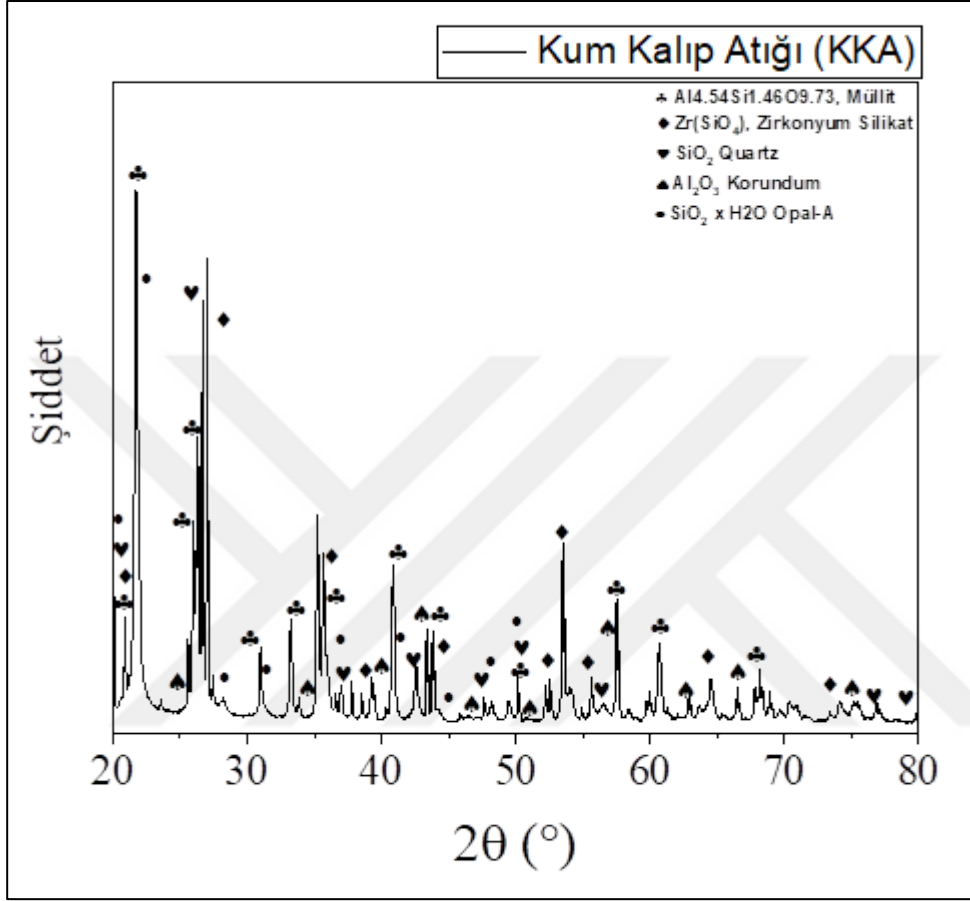
5.1. Kum Kalıba Döküm Atığı Karakterizasyonu

Aşağıda belirtilen tabloda sürdürülebilir kum kalıp döküm atığı hammaddesinin XRF analiz sonucu tanımlanmıştır. Ana kimyasal bileşenleri, XRF analizi sonrasında SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 ve TiO_2 olup, diğer ve yapıda eser miktarda bulunan kimyasal bileşenleri ise Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , MoO_3 , MnO , K_2O , P_2O_5 , Cr_2O_3 , HfO_2 , SrO , ZnO , CuO dur. Döküm sonrası atığın bileşimindeki metal oksitler, literatür kısmında anlatıldığı üzere cam-seramik frit reçetesinde kullanılmaya uygun, sürdürülebilir bir hammdde olduğunu göstermiştir. Tablo 5.1’de KKA XRF sonuçları ifade edilmiştir.

Tablo 5.1. KKA XRF sonuçları ifade edilmiştir.

Kimyasal Kompozisyon	% Ağırlık
SiO_2	56,91
Al_2O_3	34,16
ZrO_2	3,2
TiO_2	3.0
Fe_2O_3	1,6
CaO	0,29
Na_2O	0,26
MoO_3	0,252
MnO	0,138
K_2O	0.1
P_2O_5	0,08
Cr_2O_3	0,0466
HfO_2	0,0449
SrO	0,0161
ZnO	0,012
CuO	0,0007

KKA, x-ray paternleri 20:20° den 20:80° kadar ölçümlenmiştir ve Şekil 5.1’de gösterilmektedir. Yapıda, Müllit ($Al_4.5Si_1.46O_9.73$), Zirkonyum Silikat $Zr(SiO_4)$, Kuvars (SiO_2), Korundum (Al_2O_3), Opal-A ($SiO_2 \times H_2O$) pikleri kendisini kristal pikler olarak göstermiştir. Yapıda amorf bir yapı gözlenmemiştir.



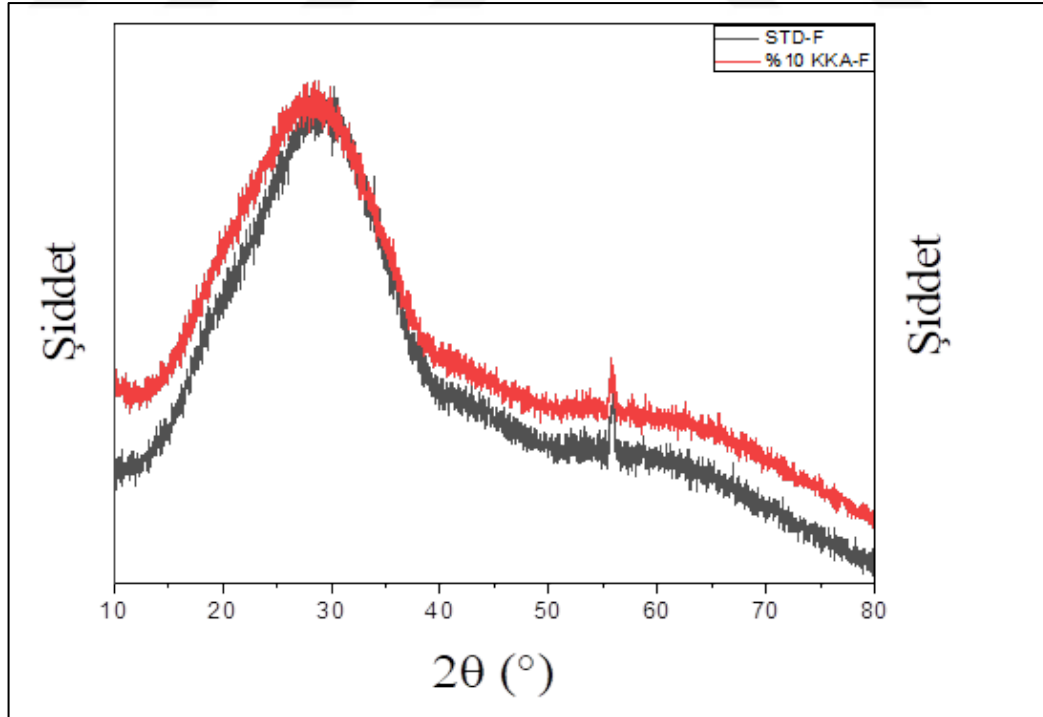
Şekil 5.1. Kum kalıp atığı, x-ray kırınım paternleri.

5.2. Frit Karakterizasyonu

%10 Kum kalıba döküm atığı kullanılarak üretilen frit (KKA-F) ve standart reçeteye bağlı kalınarak %100 ticari oksitlerler üretimi sağlanan frit (STD-F) kimyasal yapısı XRF analizi ile araştırılmıştır. Tablo 5.2’de ticari %10 kum kalıba döküm atığının kullanılması ile oluşturulan KKA-F fritinin, %100 ticari oksitlerle üretilen frit ile kompozisyon benzerliği ifade edilmektedir. Kum kalıp döküm atığı, yapısındaki SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 ve Fe_2O_3 vb. oksitlerin sürdürülebilir cam-seramik kaplama ile cam kaplama sektöründe bu oksitler özelinde hammadde kaynağı olabileceğini göstermektedir.

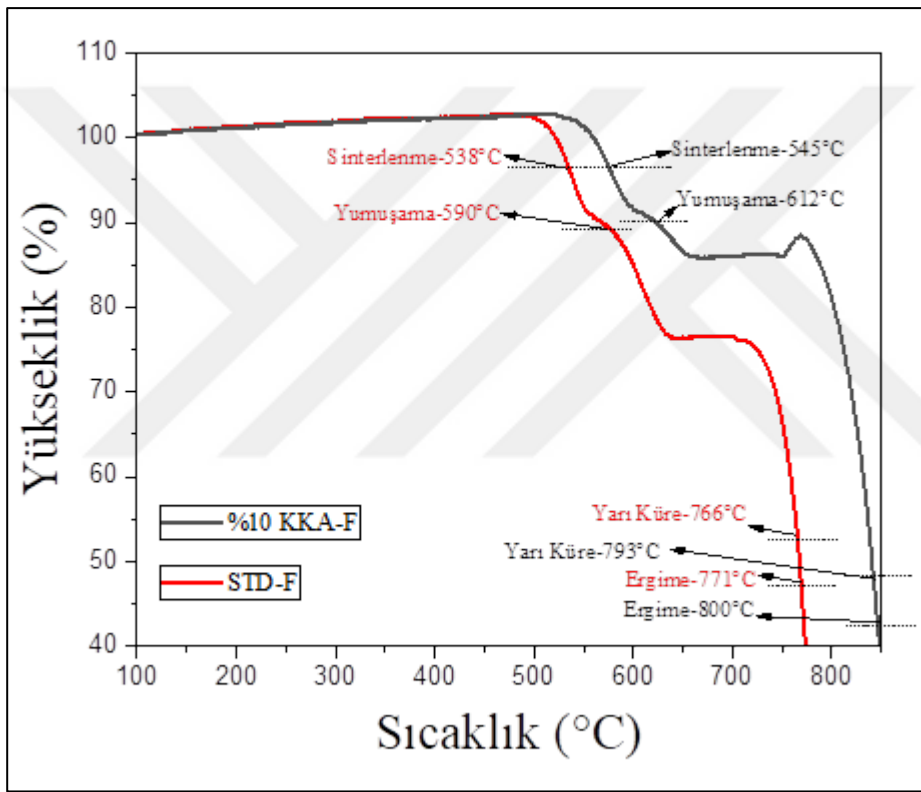
Tablo 5.2. Ticari olarak üretilen STD-F ve %10 atık ile sürdürülebilir olarak üretilen KKA-F fritlerinin kimyasal içerikleri.

		STD-F	KKA-F
	SiO ₂	40,05	41,16
	CaO, Al ₂ O ₃	5,35	7,31
R ₂ O	Na ₂ O, K ₂ O, Li ₂ O	15,8	15,58
RO	ZnO, MgO, BaO, NiO, CoO, MnO	19,13	18,73
R ₂ O ₃	B ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	13,16	10,46
RO ₂	TiO ₂ , ZrO ₂	5,83	6,15
R ₂ O ₅	P ₂ O ₅	0	0,03
R	F	0,68	0,58



Şekil 5.2. STD-F ve KKA-F, x-ray kırınım paternleri.

STD-F VE KKA-F fritleri XRD analizi sağlanarak, x-ray paternleri 20:20° den 20:80° kadar ölçümlenmiştir ve Şekil 5.2’de STD-F ve KKA-F, X-Ray Kırınım Paternleri olarak gösterilmektedir. Yapının her ikisinde amorf şekildedir. Fritlerin kompozisyonlarının yakın olması ve üretimi sırasında tam camsılaşmaya geçtiği, 20 arasında 15°- 35° arasındaki pik ile bu kavramı desteklemektedir. Desenlerde belirgin piklerin olmaması, her iki fritinde ani su verme işleminde başarılı olduğunu göstermektedir. Her ne kadar kristal faz gözlenmese de ve mevcut fritlerin yapısı amorf gözükse de, çekirdeklendirici oksitleri barındırması sebebiyle, bir sonraki kontrollü ısıtmada kristal yapı görülüp görülmeyeceği de incelenecektir.



Şekil 5.3. KKA-F ve STD-F ısı mikroskobu eğrileri.

Hazırlanan fritler, termal davranışı incelemek için ısı mikroskobu analizine alınmıştır, bu sayede farklı sıcaklıklarda STD-F ve KKA-F’in yüksekliği, genişliği ve şekil faktörü gibi geometrik değişiklikleri değerlendirilmiştir. Isı mikroskobu analizi beş karakteristik sıcaklık sağlamaktadır. Şekil 5.3. 'de gösterildiği gibi, DIN 51730 standardına göre, %5’lik bir boyut değişikliği ile ilk büzülme ve yuvarlak kenarların ortaya çıktığı maksimum büzülme sırasıyla; sinterleme ($T_{sinterlenme}$) ve yumuşama ($T_{yumuşama}$) sıcaklıkları olarak adlandırılır. Erimenin ilk işaretinin görüldüğü ve

numunenin köşelerinin tamamen yuvarlak bir yapı olduğu andaki noktası küre sıcaklığı ($T_{küre}$) olarak tanımlanır.

Numune yüksekliğinin yarım küre haline geldiği ve taban genişliğinin en az yarısının ve şekil faktörü en az 0,98 olan yarım küre sıcaklığı ($T_{yarı\ küre}$); numunenin eridiği ve yarım küre durumunda yüksekliğinin üçte birine geldiği ergime noktası ise erime sıcaklığı (T_{ergime}) olarak ifade edilmektedir [76].

Tablo 5.3. KKA-F ve STD-F ısı mikroskobu sonuçları.

Isı Mikroskobu Görüntüleri				
Fritler	$T_{Sinterlenme}$	$T_{Yumuşama}$	$T_{Yarı\ Küre}$	T_{Ergime}
STD-F	538°C	590°C	766°C	771°C

Isı Mikroskobu Görüntüleri				
Frit	$T_{Sinterlenme}$	$T_{Yumuşama}$	$T_{Yarı\ Küre}$	T_{Ergime}
KKA-F	545°C	612°C	793°C	800°C

$T_{Sinterleme}$, $T_{yumuşama}$, $T_{yarı\ küre}$ ve T_{ergime} noktaları Tablo 3.5 ve Şekil 5.3'te ifade edildiği üzere oldukça KKA-F ve STD-F için oldukça yakındır. KKA-F'nin daha tüm yüksek sıcaklıklarda kalmasının sebebi ise, atıktan gelen fazla refrakterik özellik gösteren, Al_2O_3 gibi oksitlerdir. Sıcaklık arttıkça viskoz akış aktivasyon eşiğinin geçilmesine sebebiyet verir ve malzeme sinterlenme evresine geçer [75]. Viskoz akış aktivasyon eşiğinin KKA-F için büyük olması sebebiyle $T_{Sinterleme}$ noktasının STD-F'den daha fazla olması olarak ifade edilebilmektedir. $T_{Sinterleme}$ noktası camsı geçiş sıcaklığı olarak yorumlanmıştır. KKA-F içinde refrakterlik özelliği gösteren oksitlerin fazla olmasından dolayı camsı geçiş sıcaklığı 545°C olarak gözlenmiştir, STD-F'de ise bu durum 538°C olarak gözlenmiştir. $T_{Yumuşama}$ bölgesinde 590°C'de STD-F ergime için ilk sinyallerini vermeye başlamışken, KKA-F'de 612°C'de $T_{Yumuşama}$ başlamış ve hemen ardından 730°C'de bir hacim artışı gerçekleşmiş ve $T_{yarı\ küre}$ sıcaklığına doğru geçiş yapılmıştır. 793°C'de KKA-F friti yarım küre haline geçmiştir, STD-F ise 771°C'

$T_{\text{yarı küre}}$ sıcaklığına geçişi gerçekleşmiştir. T_{ergime} sıcaklıkları ise sırasıyla KKA-F için 800°C olmuş ve STD-F için 771°C'de sağlanmıştır. Genel anlamda bakıldığında refrakterlik özellik gösteren oksitlerin her aşamada fritlerin ısıya bağlı davranışlarını birbirlerinden ayırdığı gözlenmiştir. Fritler ısı mikroskobu sonuçlarına göre birbirleri ile yakın fakat, aynı ısıl davranımları gösterememiştir.

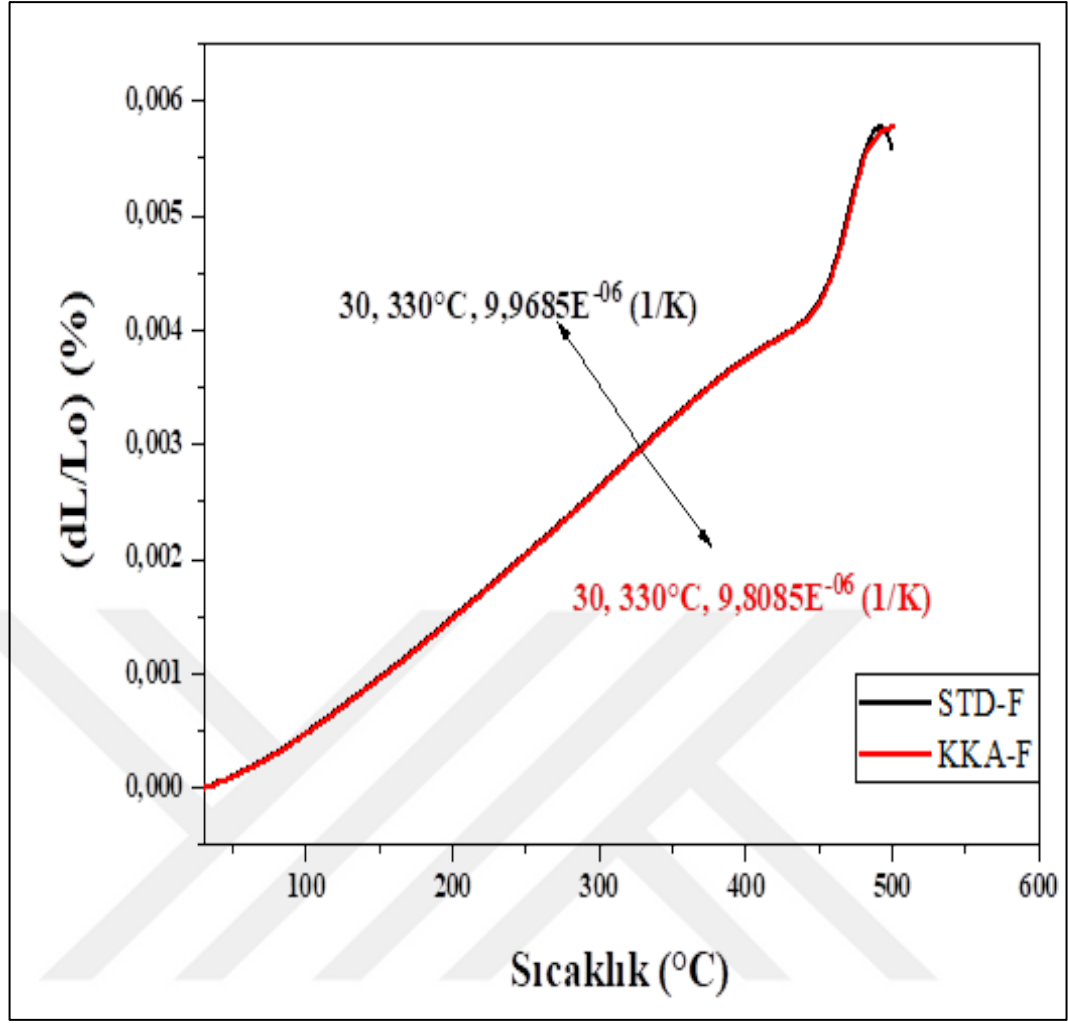
Termal genleşme, ısıtma sırasında STD-F ve KKA-F numunelerinin gövde uzunluğunda veya hacminde meydana gelen artıştır. Doğrusal termal genleşme katsayısı (COE) " α ", sıcaklık bir derece arttıkça bir malzemenin uzunluğundaki nispi artış olarak ifade edilir. Malzemenin doğrusal termal genleşme katsayısı aşağıdaki denklem ile hesaplanabilmektedir.

$$\alpha = \left(\frac{1}{l} \right) \times (\Delta l / \Delta t) \quad (5.1)$$

Malzemenin boyut hacminde 1 °C ısıtma süresince meydana gelen değişim hacimsel termal genleşme olarak ifade edilir ve " β " olarak gösterilir. İzotropik amorf yapılar için, hacimsel termal genleşme aşağıdaki denklem ile açıklanabilir [48].

$$\beta = 3. \alpha \quad (5.2)$$

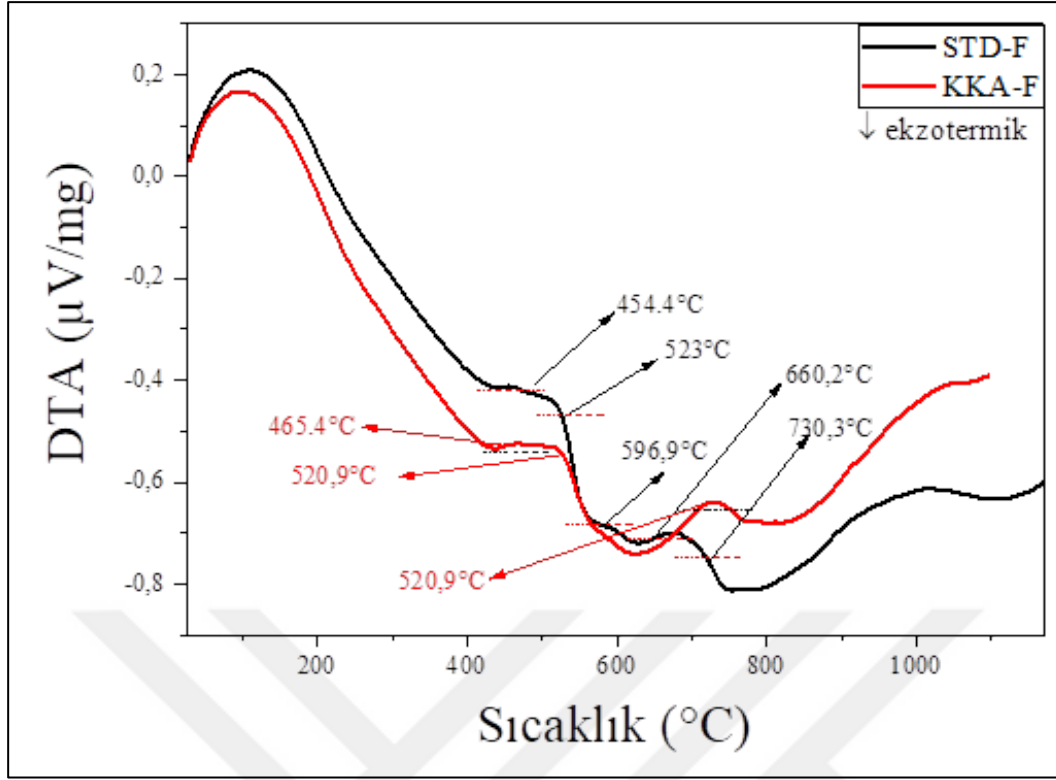
Cam seramik kaplama ile alt tabaka arasında güçlü bir bağ yakalamak ve iyi bir ergime sağlayabilmek fritin ısıya maruz kaldığı süre boyunca genleşme davranışına bağlıdır. Cam-seramik kaplamalar ancak frit ve altlık cam malzemenin termal genleşmeleri birbirine yakınsa hatasız bir şekilde elde edilebilirler [48]. STD-F ve KKA-F fritlerinin termal genleşme katsayıları dilatometre ile 600°C ye kadar ölçümlenmiştir. α değerleri 330°de ölçümlenmiştir. Şekil 5.4. STD-F ve KKA-F fritlerinin 330°de termal genleşme katsayıları, dilatometre sonuçları ile ifade edilmiştir.



Şekil 5.4. STD-F ve KKA-F fritlerinin 330°de termal genleşme katsayıları, dilatometre sonuçları ile ifade edilmiştir.

Bu değerler sırasıyla, KKA-F için $9,8085 \cdot 10^{-06}$ (1/K), STD-F içinse $9,9685 \cdot 10^{-06}$ (1/K) olarak ifade edilmiştir. KKA-F yüksek refrakterliği, karmaşık kimyasal bileşimi ve kompakt yapısı nedeniyle, kum kalıp atık ekli cam seramik amorf yapının oluşumu için daha fazla enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Bu noktada ise, fritlerin ısı mikroskobu sonuçlarıyla benzer özellikleri gösterdiği ve termal özelliklerinin korunduğu görülmüştür.

Bu analiz sırasında T_G (camsı geçiş sıcaklığı) de gözlemlenmiştir. Aşırı soğutulmuş sıvılar için, mutlak derece cinsinden açıklanan T_G 'nin erime noktasının (T_{ergime}) yaklaşık üçte ikisi olduğu literatürde bilinmektedir, yani $T_G / T_M = 2/3$ [77].



Şekil 5.5. STD-F ve KKA-F DTA grafiği.

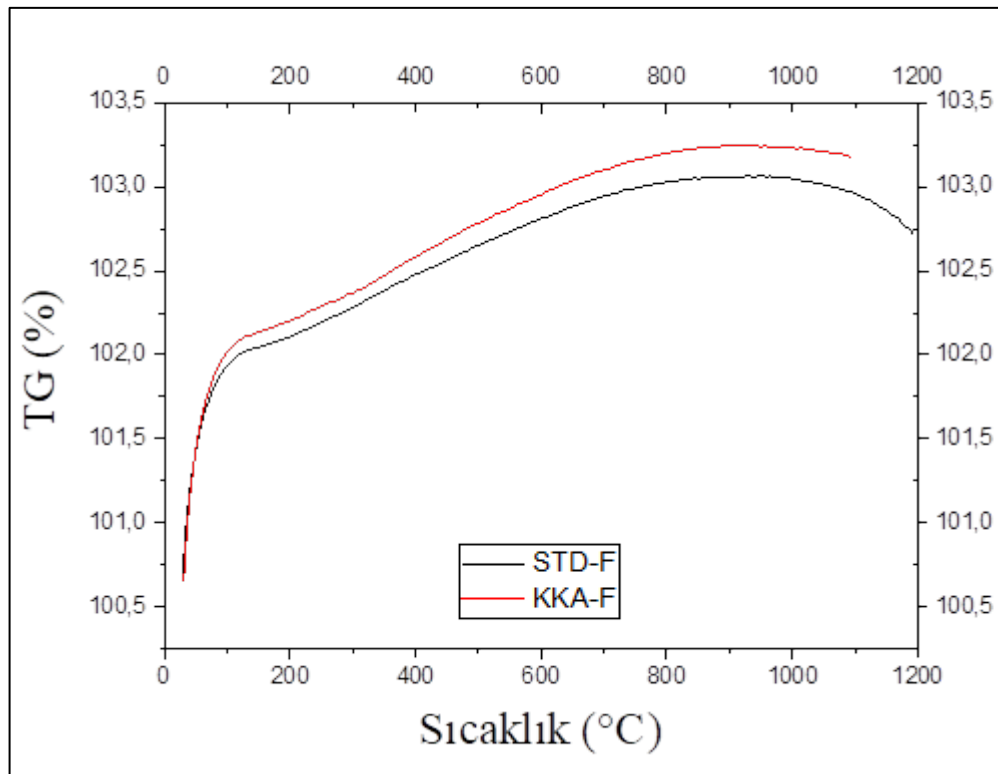
Şekil 5.5 ve Şekil 5.6’ da STD-F ve KKA-F fritlerine ait TG/DTA grafikleri gösterilmektedir. Sıcaklık değişimlerine bağlı olarak fritlerdeki, su kaybı, safsızlıkların giderilmesi, serbest dolaşan elementlerin oksitlenmesi vb. sebeplerle gerçekleşen ağırlık değişimleri termogravimetrik analiz (%TGA) kullanılarak incelenmiştir. Kristallenme, ayrışma ve yapıda meydana gelen dönüşümlerin (endotermik veya ekzotermik reaksiyonların), sebeplerini anlamak amacıyla diferansiyel termal analiz (DTA) kullanılmıştır.

Şekil 5.5. ‘de de görüldüğü gibi, STD-F ve KKA-F numunelerinin sırasıyla 454,4°C ve 465,4 °C sıcaklıkları T_G camı geçiş sıcaklıklarına atfedilmektedir. Isı mikroskopunda görülen numunelerin karakteristik sıcaklıklarının benzer olduğunu doğrulayan bu analizde, T_G ’nin tespiti sağlanmış ve ısı mikroskopuyla yapılan testlerle uyumlu olduğu gözlenmiştir. 520,9°C ve 523°C’de gerçekleşen ekzotermik dönüşümler yapıda bulunan kristalizasyona aittir. SiO_2 ’nin dönüşümleri olarak düşünülmektedir. 596°C’deki ekzotermik pik ile yine bir başka kristal yapı oluşumu başlamış ve fritlerin içindeki öncü kristalleştirici oksitler reaksiyona girmeye başlamıştır. KKA-F içerisinde, ticari oksit saflığında oksitler barınmaması sebebiyle 660°C ve 730°C’de farklı kristal yapıların oluşmaya devam ettiği ekzotermik

piklerden anlaşılmaktadır. Artan sıcaklıkla birlikte, eğriler arasındaki ilişkide sıcaklık artışı ile fritlerin kristalizasyon davranışı gelişmiştir. Kimyasal dönüşüm ve kristal faz oluşumu için, KKA'dan üretilen frit STD-F'den daha fazla ısıya ihtiyaç duymuştur.

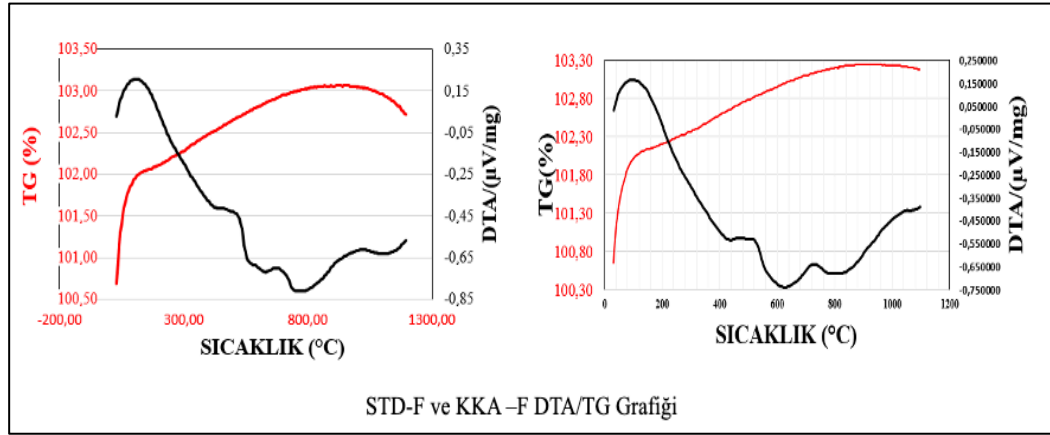
Endüstride yapılacak kaplamaların çalışma aralıklarının 660°C ve 730°C aralığında olması nedeniyle, DTA grafiğinin yapısının anlaşılması için cam-seramik kaplamaların karakterizasyonu sırasında bu iki ekzotermik pik sıcaklığında yeniden pişirim sağlanarak XRD analizine tabi tutulmuştur ve incelenmiştir. Şekil 5.6'da TG karşılaştırmaları grafik verilmiştir. STD-F ve KKA-F benzer şekilde kütle artışı göstermiştir. STD-F ve KKA-F TG grafiği incelendiğinde STD-F % ağırlıkça %1,75 kütle artışı KKA-F ise % ağırlıkça %2,35 kütle artışı göstermektedir. STD-F olarak ticari oksitlerle üretilen frit ile davranışları eş ilerlemiş fakat yapıda bulunan refrakterlik özelliği fazla olan oksitlerin fazla olması ve bileşenin karmaşık olması sebebiyle KKA-F daha fazla kütle artışına sahip olmuştur.

Bunun sebebinin yapıda mevcut halde serbest bulunan elementler olduğu düşünülmektedir (kum kalıp döküm sonrası arta kalan Al). Ayrıca, Lityum her iki yapıda da mevcuttur (STD-F ve KKA-F). Lityumun oksidasyonu 100-150°C arasında başlar ve 300°C'ye kadar devam eder.



Şekil 5.6. STD-F ve KKA-F TG (%) grafiği.

Her iki grafik yapısının daha rahat ve birleşik incelenmesi ve benzerliklerin anlanması adına Şekil 5.7’de DTA/ TG grafikleri verilmiştir.



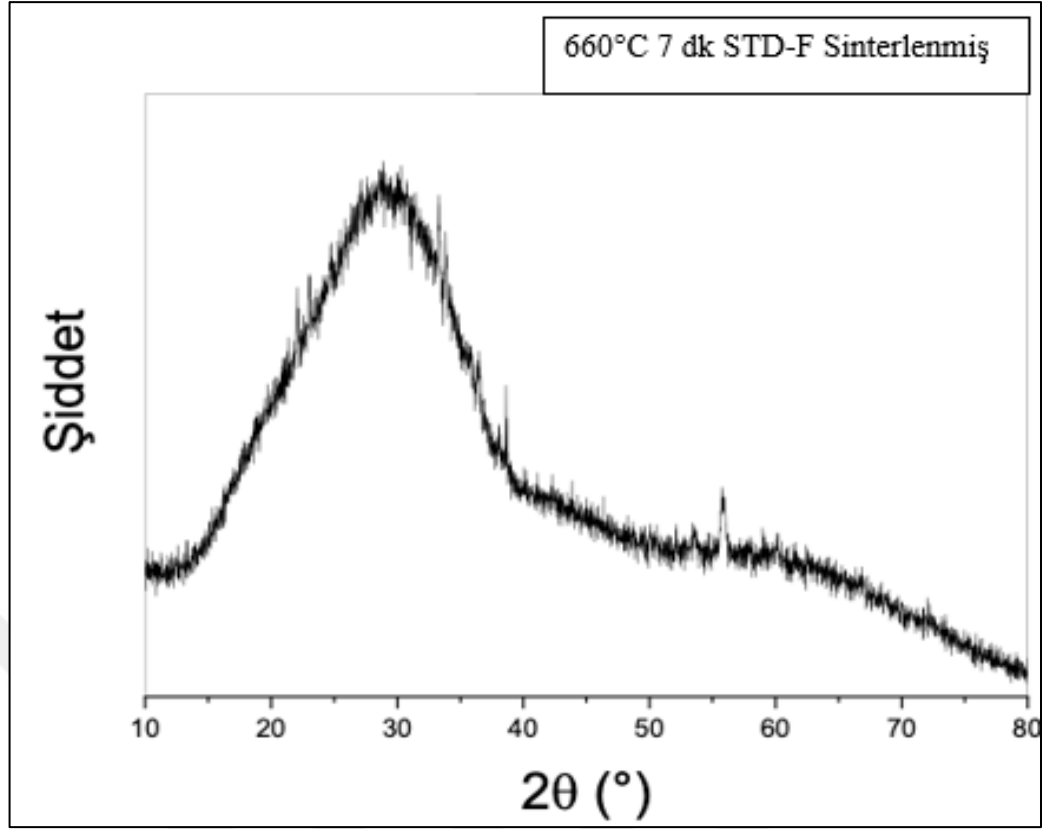
Şekil 5.7. STD-F ve KKA-F DTA/TG grafikleri.

5.3. Cam-Seramik Kaplama Karakterizasyonu

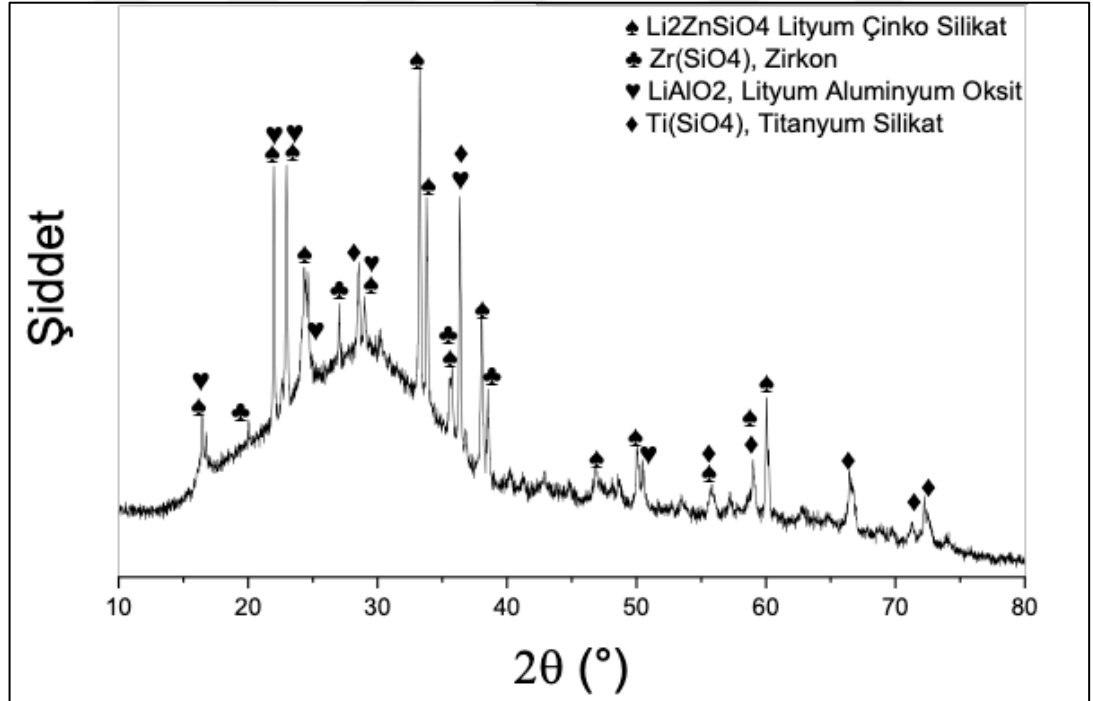
Cam-seramik kaplamaların hazırlanmasında % 20-40 ticari bakır-kromit pigment, % 60-80 frit ve %25-30 ticari solvent taşıyıcı malzeme kullanılmış ve her birisi 15 dakika karıştırılmıştır. Yapılan karışım sonrası hazırlanan kaplama serigrafi yoluyla cam yüzeylere uygulanmıştır. Bu yüzeyler ön kurutma işlemine tabi tutularak 150-200°C’de kurutulmuş ve 660°C /5dk olmak üzere kurutulmuştur. Kaplamanın yüzeyinde gerçekleşen cam-seramik kristallerin gözlenmesi amacıyla fritler yeniden pişirim yapılarak XRD analizi sağlanmıştır.

XRD analizi yapılan STD-F ve KKA-F fritlerinin 1300°C’de ani soğutularak amorf yapı elde edilmiş ve Şekil 5.2’DE XRD sonuçları verilerek ifade edilmiştir. DTA sonuçları sonrasında her iki fritinde ekzotermik piklerinin ortaya çıkmasıyla kristalizasyon sıcaklıkları tespit edilmiştir ve daha sonra çalışma aralıkları, cam-seramik kaplama sağlamak adına 660°C ve 730°C olarak belirlenmiştir.

Yapılan çalışmada, SiO₂-B₂O₃-Na₂O-Al₂O₃-K₂O-F’de cam seramik sisteminde çeşitli fazlar tespit edilmiştir. Şekil.5.8.’de STD-F 660°C’de pişirilmiş ve XRD analizi sağlanarak 2θ:10°-80°C aralığında sonucu ifade edilmektedir. 2θ:55° de gözlenen pik #PDF 04-002-2224’e göre LiAlO₂ Lityum Alüminyum Oksit fazıdır. 660°C’de yapılan pişirilmiş STD-F XRD sonuçlarında 2θ:10°-80°C aralığında bu kristal yapıların amorf yapılar arasında başlamakta olduğu görülmektedir. 730°C’de ise kristal yapıların oluştuğu görülmektedir.



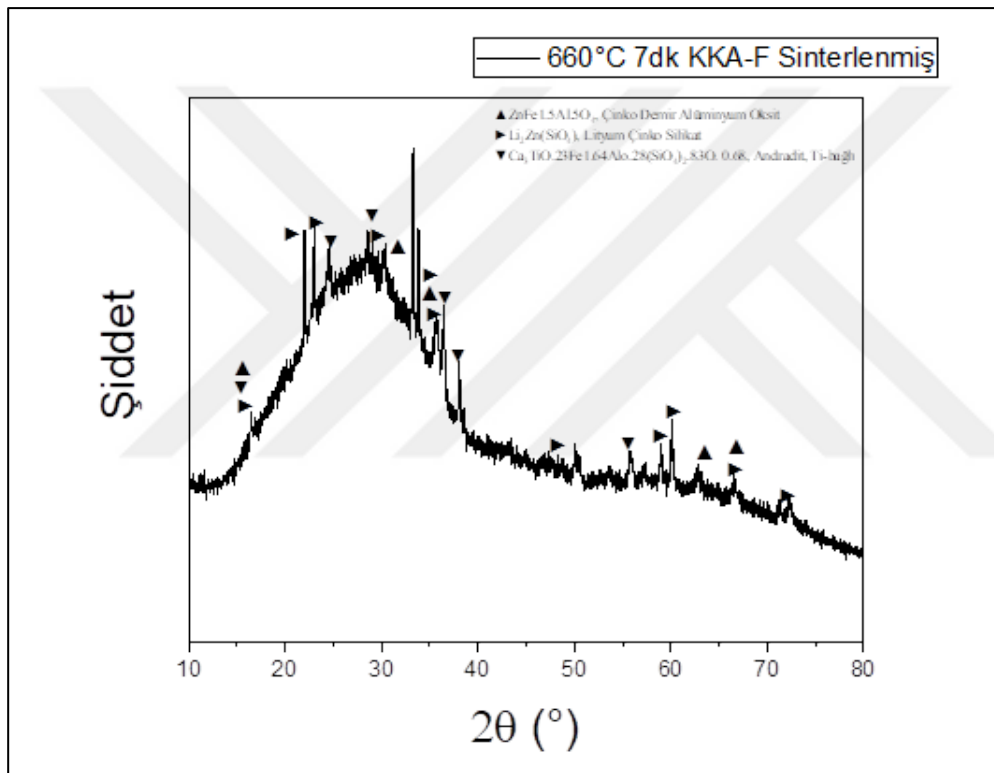
Şekil 5.8. STD-F 660°C’de 7dk pişirilmiş XRD sonucu.



Şekil 5.9. STD-F 730°C’de pişirilmiş XRD sonucu.

Şekil 5.9.’da 730°C’de yapılan pişirilmiş STD-F fritin XRD sonuçlarında 2θ:10°-80°C aralığında ortaya çıkan kristal yapıları sırasıyla #PDF 00-0015-0056’ya göre

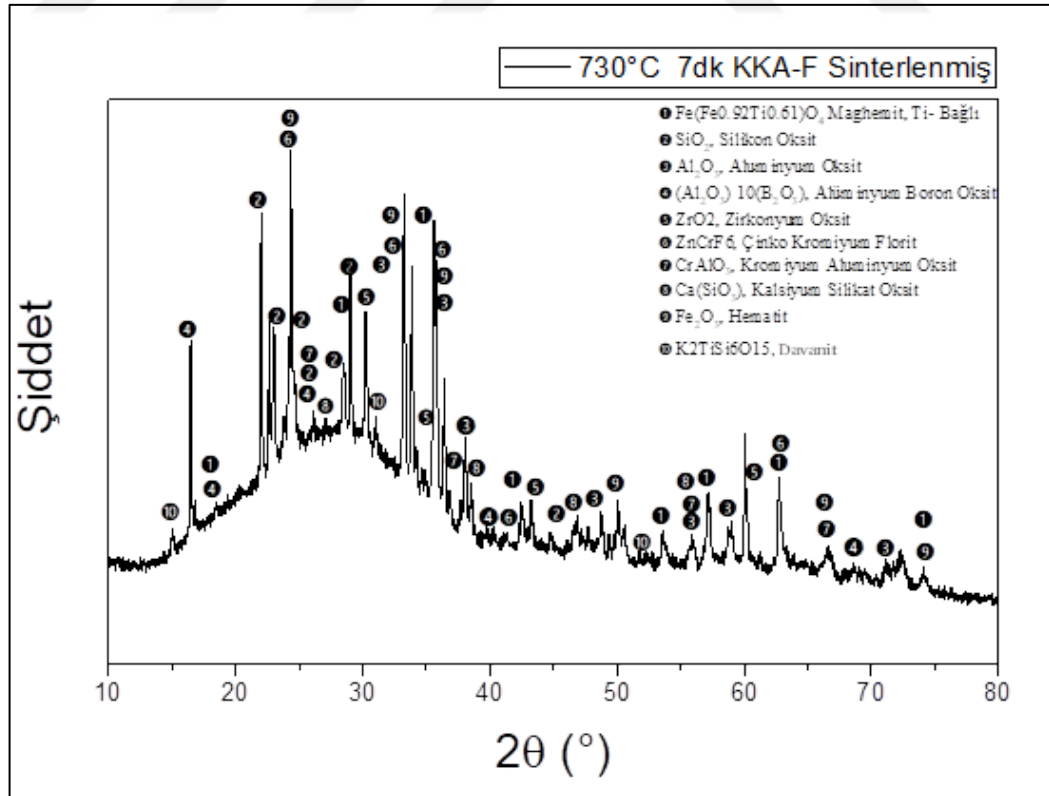
($\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$) Lityum Çinko Silikat, #PDF 01-072-6246'ya göre ($\text{Zr}(\text{SiO}_4)$) Zirkon, #PDF 00-022-678'e göre LiAlO_2 Lityum Alümina Silikat ve #PDF 01-078-4687'ye göre ise $\text{Ti}(\text{SiO}_4)$ olarak ifade edilmiştir. Artan sıcaklıkla beraber kristal faz oluşumunun gerçekleşmesi ve 660°C 'de gerçekleşen piklerin amorf ve kristal yapı arasında olması, cam-seramik oluşumunun kaplamada başladığını göstermektedir. 730° 'de belirgin şekilde kendisini gösteren kristal yapılar, $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$, $\text{Zr}(\text{SiO}_4)$, $\text{Ti}(\text{SiO}_4)$ ve LiAlO_2 kristal yapıların belirgin bir şekilde kendisini gösterdiğini ve sıcaklıkla beraber DTA/TG grafiğinde oluşan ekzotermik pikleri ve kütle artışını açıklamaktadır.



Şekil 5.10. 660°C 'de 7dk pişirilmiş KKA-K XRD Sonuçları.

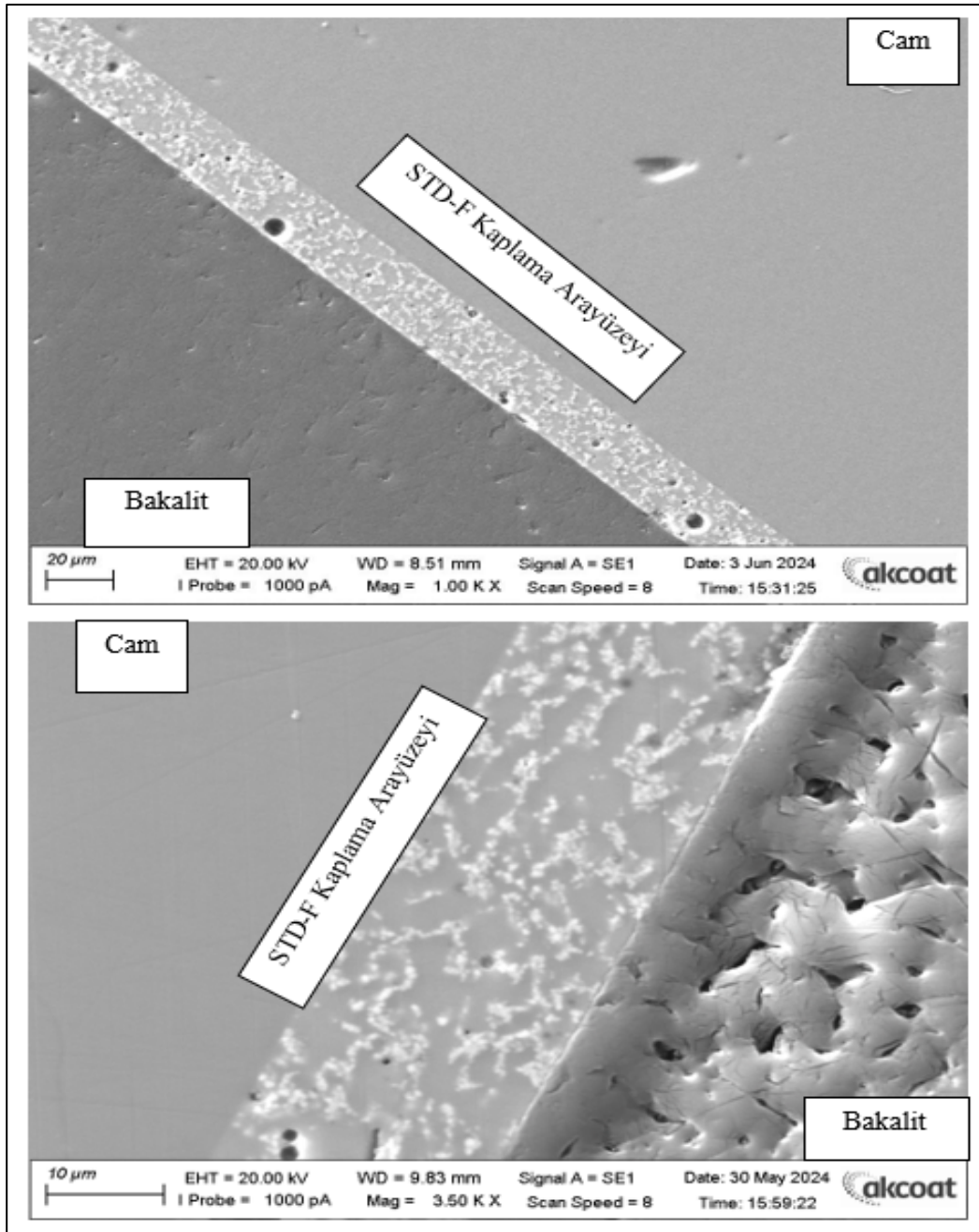
Şekil 5.10.'da KKA-F 660°C 'de pişirilmiş ve XRD analizi sağlanarak $2\theta:10^\circ-80^\circ\text{C}$ aralığında sonucu ifade edilmektedir. $2\theta:55^\circ$ de gözlenen pik #PDF 04-007-6615'e göre ($\text{ZnFe}_{1.5}\text{Al}_5\text{O}_4$) Çinko Demir Alüminyum Oksit, #PDF 04-017-7279'a göre ($\text{LiZn}(\text{SiO}_4)$) Lityum Çinko Silikat, #PDF 04-025-3654'e göre ($\text{Ca}_{10}\text{TiO}_{23}\text{Fe}_{1.64}\text{Al}_{0.28}(\text{SiO}_4)_2.83\text{O}_{0.68}$), Andradit ' 660°C 'de yapılan pişirilmiş STD-F XRD sonuçlarında $2\theta:10^\circ-80^\circ\text{C}$ aralığında bu kristal yapıların amorf yapılar arasında başlamakta olduğu görülmektedir. STD-F'göre daha fazla kristal yapının oluşmasının sebebi sürdürülebilir KKA atığının kompleks yapısı sebebiyledir.

730°C’de yapılan pişirilmiş KKA-F fritin XRD sonuçlarında 2θ:10°-80°C aralığında ortaya çıkan kristal yapıları sırasıyla #PDF 01-071-6450’ye göre ($\text{Fe}(\text{Fe}_{0.92}\text{Ti}_{0.61})\text{O}_4$) Maghemit, #PDF 01-073-3469’a göre (SiO_2) Silika, #PDF 01-078-5519’e göre Al_2O_3 , Alüminyum Oksit ve #PDF 01-077-0061’e göre ise $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{B}_2\text{O}_3)$, Alüminyum Boron Oksit, #PDF 04-012-8132’ye göre (ZrO_2) Zirkonyum Oksit, #PDF 00-028-1462’ye göre (ZnCrF_6) Çinko Kromiyum Florit, #PDF 04-002-5943’e göre (CrAlO_3), Kromiyum Alüminyum Oksit olarak, #PDF 01-075-4975’e göre ($\text{Ca}(\text{SiO}_3)$), Kalsiyum Silikon Oksit, #PDF 00-001-1053’e göre (Fe_2O_3), Hematit, #PDF 00-35-0721’e göre ise ($\text{K}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{15}$), ç olarak ifade edilmiştir. Artan sıcaklıkla beraber kristal faz oluşumunun gerçekleşmesi ve 660°C’de gerçekleşen piklerin amorf ve kristal yapı arasında olması, cam-seramik oluşumunun STD kaplamada başladığı şekilde başladığını göstermektedir. 730°’de belirgin şekilde kendisini gösteren kristal yapılar, Maghemit, Silika, Alüminyum Oksit, Alüminyum Boron Oksit, Zirkonyum Oksit, Çinko Kromiyum Florit, Kromiyum Alüminyum Oksit, Kalsiyum Silikon Oksit, Hematit ve Devanit kristal yapıların belirgin bir şekilde kendisini gösterildiğini ve artan sıcaklıkla beraber DTA/TG grafiğinde oluşan ekzotermik pikleri ve %TG kütle artışını açıklamaktadır.

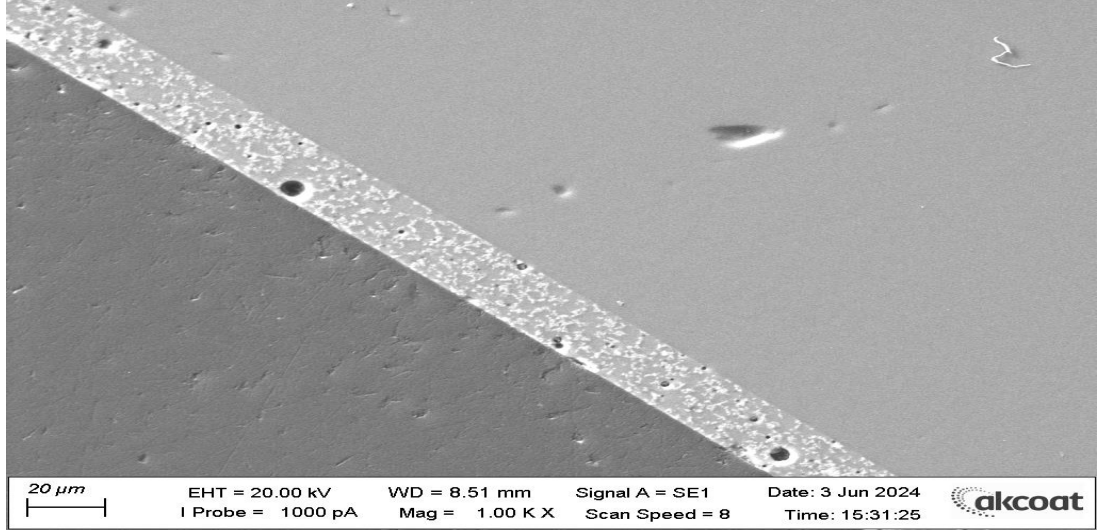


Şekil 5.11. 730°C’de 7dk pişirilmiş KKA-F XRD sonuçları.

Yapılan XRD analizleri sonrasında STD-F ve KKA-F fritlerinden oluşan kaplamalarda, cam-seramik oluşumu gözlenmiştir. Her ne kadar pikler ve yoğunlukları benzerlik gösterecekse de birbirine benzer elementel yapıda fakat farklı bileşiklerle cam-seramik bir yapı oluşturmuştur. Yapının, kaplama, arayüzey ve altlık ilişkisini anlamak ve XRD sonuçlarında çıkan kristal yapıların boyutlarını anlamak adına, Zeiss Smart SEM, EDX kullanılarak (ETH= 20.000kV, Mag=1.00K X, Probe= 1000pA) SEM analizi yapılmış ve her iki kaplama içinde 5 farklı noktadan SEM görüntüsü ve EDX analizi sağlanmıştır.

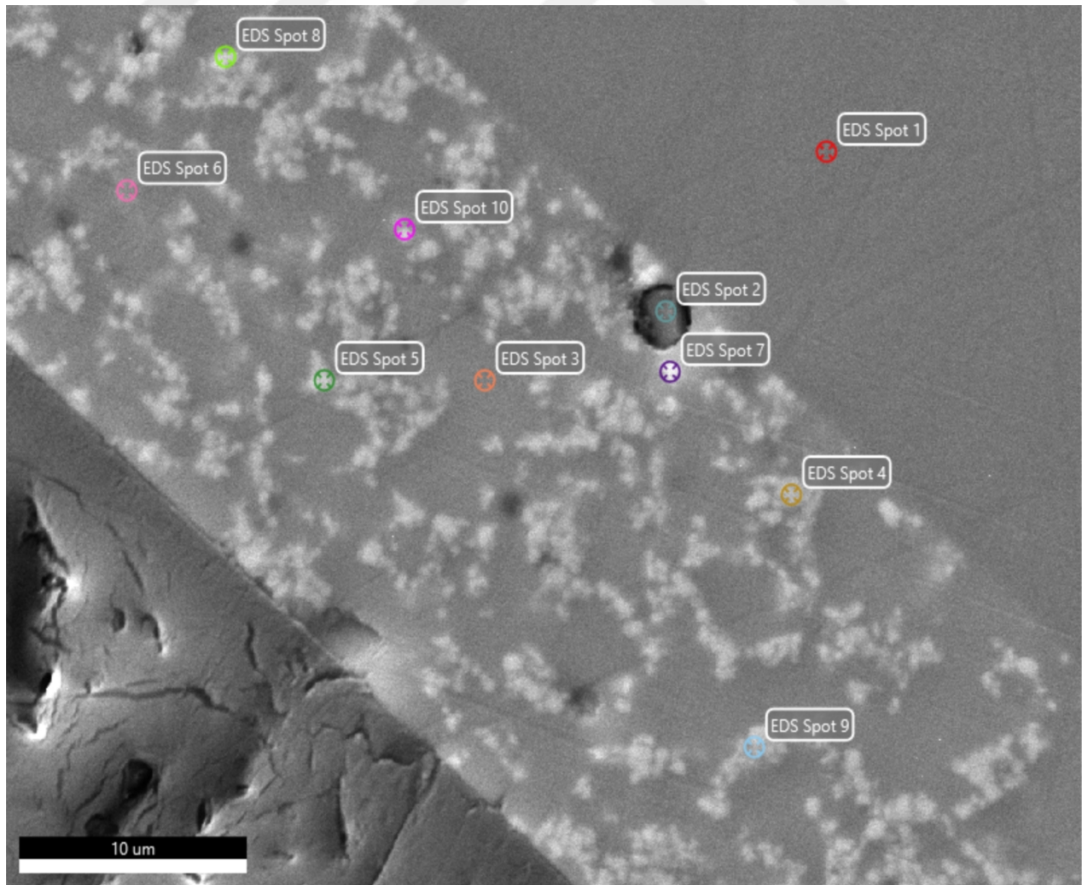


Şekil. 5.12. STD-F ile yapılan kaplama için SEM görüntüleri sağlanmıştır.



Şekil 5.13. STD-F için SEM görüntüsü sağlanmıştır.

Şekil. 5.13’de ifade edildiği gibi STD-F için 10 bölgeden EDX analizi sağlanmıştır. Bu analizlerden, Spot 1 ile altlık, Spot 4, Spot 5, Spot 6 ile kristallenen cam- seramik yapılardan, Spot 3 ile kristallenmenin gözlenmediği yüzeyden EDX analizi sağlanmıştır. Bu 5 bölge farklılık içerdiği düşüncesiyle irdelenmiştir.



Şekil 5.14. STD-F için 10 bölgeden SEM görüntüsü ve EDX analizi sağlanmıştır.

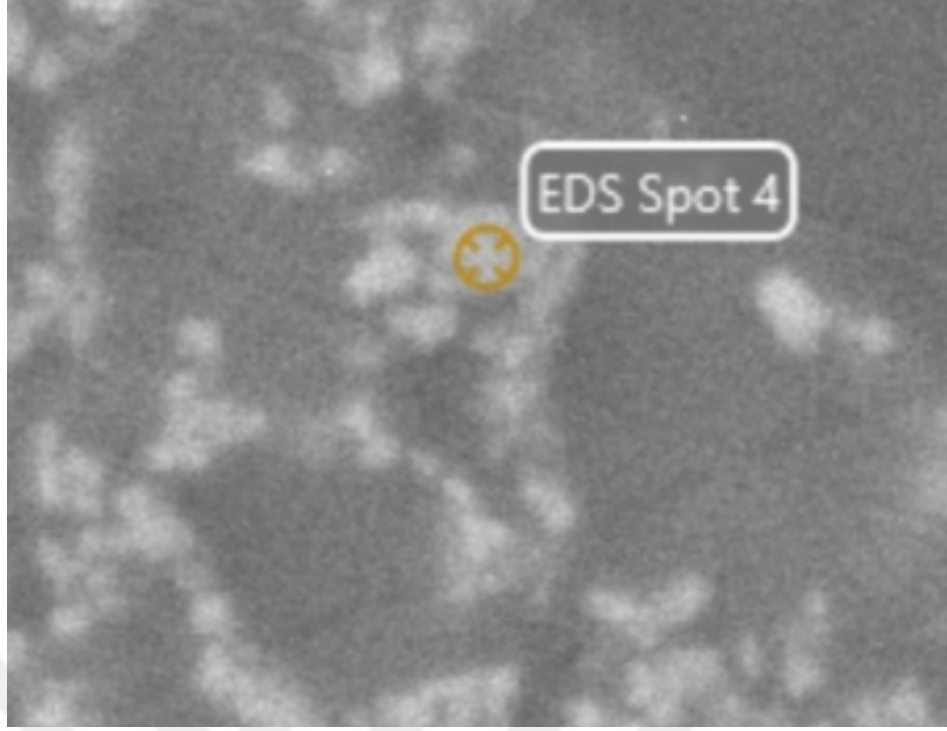
Tablo 5.4'te Spot 1 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır. Cam yapısında, % ağırlıkça Si, O, Na ve Mg bulunmuştur. Eser miktarda gözlenen Au ve Pd elementlerinin sebebi camın iletken hale getirilmesi amacıyla Al-Pd kaplama sağlanmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.5'de, Tablo 5.6'da ve Tablo 5.7 da sırasıyla Spot 4, Spot 5, Spot 6 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.

Tablo 5.4. STD-F Spot 1 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.

Element	Spot 1 (Ağırlıkça %)
O	38.7
Na	8.2
Mg	2.9
Al	0.9
Si	34.4
K	0.5
Ca	7.3
Cu	0.2
Pd	0.7
Au	6.2

Şekil 5.14'te gösterildiği üzere EDS analizi yapılarak elementel analizi kütlece % olarak sağlanan Spot 4'te kristal yapılar kendini açıkça belli etmektedir. B, O, Cr, Na ve Zn ,Si ve B baskın elementler olarak kendilerini göstermişlerdir. Tablo 5.5'te sonuçlar ifade edilmiştir.

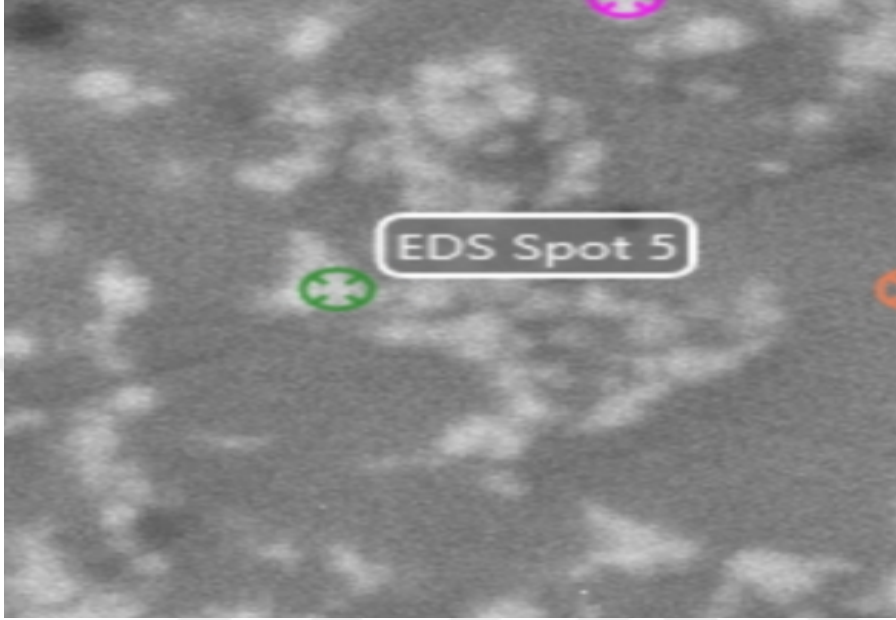


Şekil 5.15. Spot 4 SEM görüntüsü.

Tablo 5.5. STD-F Spot 4 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.

Element	Spot 4 (Ağırlıkça %)
B	3.5
O	30.6
Na	4.8
Al	0.8
Si	7.4
K	0.7
Ti	1.5
Cr	26.3
Mn	2.6
Cu	15
Zn	4.2
Sr	2.6

Şekil 5.13'te gösterildiği üzere EDS analizi yapılarak elementel analizi kütlece % olarak sağlanan Spot 4'te kristal yapılar kendini açıkça belli etmektedir. B, O, Cr, Na ve Zn, Si ve B baskın elementler olarak kendilerini göstermişlerdir. Tablo 5.5'te sonuçlar ifade edilmiştir.



Şekil 5.16. Spot 5 SEM görüntüsü.

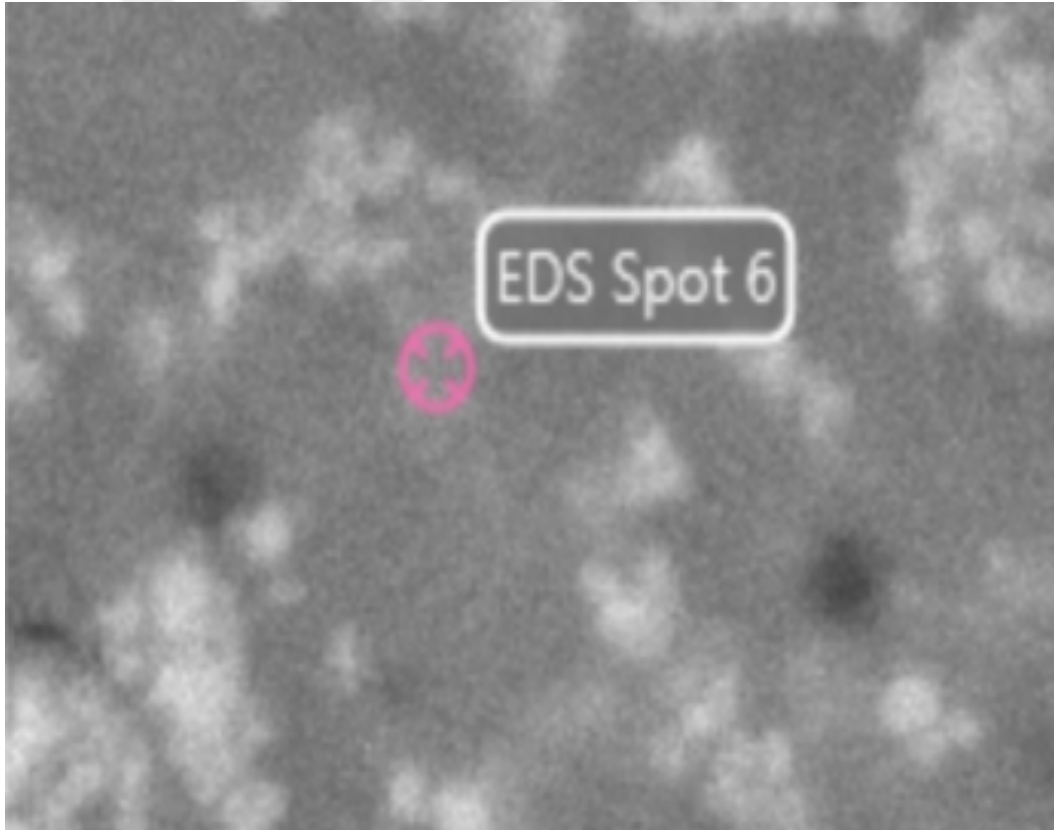
Tablo 5.6. STD-F Spot 5 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.

Element	Spot 5 (Ağırlıkça %)
B	4.7
O	31.5
Na	5.6
Al	0.8
Si	8.2
K	0.8
Ti	1.6

Tablo 5.6. (Devamı) STD-F Spot 5 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.

Cr	23.8
Mn	2.4
Cu	14.2
Zn	3.8
Sr	2.6

Şekil 5.14'te gösterildiği üzere EDS analizi yapılarak elementel analizi kütlece % olarak sağlanan Spot 5'te kristal yapılar kendini açıkça belli etmektedir. Cr, Cu, Zn, Si ve B baskın elementler olarak kendilerini göstermişlerdir. Tablo 5.6'te sonuçlar ifade edilmiştir.



Şekil 5.17. Spot 6 SEM görüntüsü.

Şekil 5.15'te gösterildiği üzere EDS analizi yapılarak elementel analizi kütlece % olarak sağlanan spot 6'da diğer görüntülerden farklı olarak daha mat ve kendini göstermeyen kristaller mevcuttur. Bu sebeple analizi sağlanmıştır ve elementel olarak,

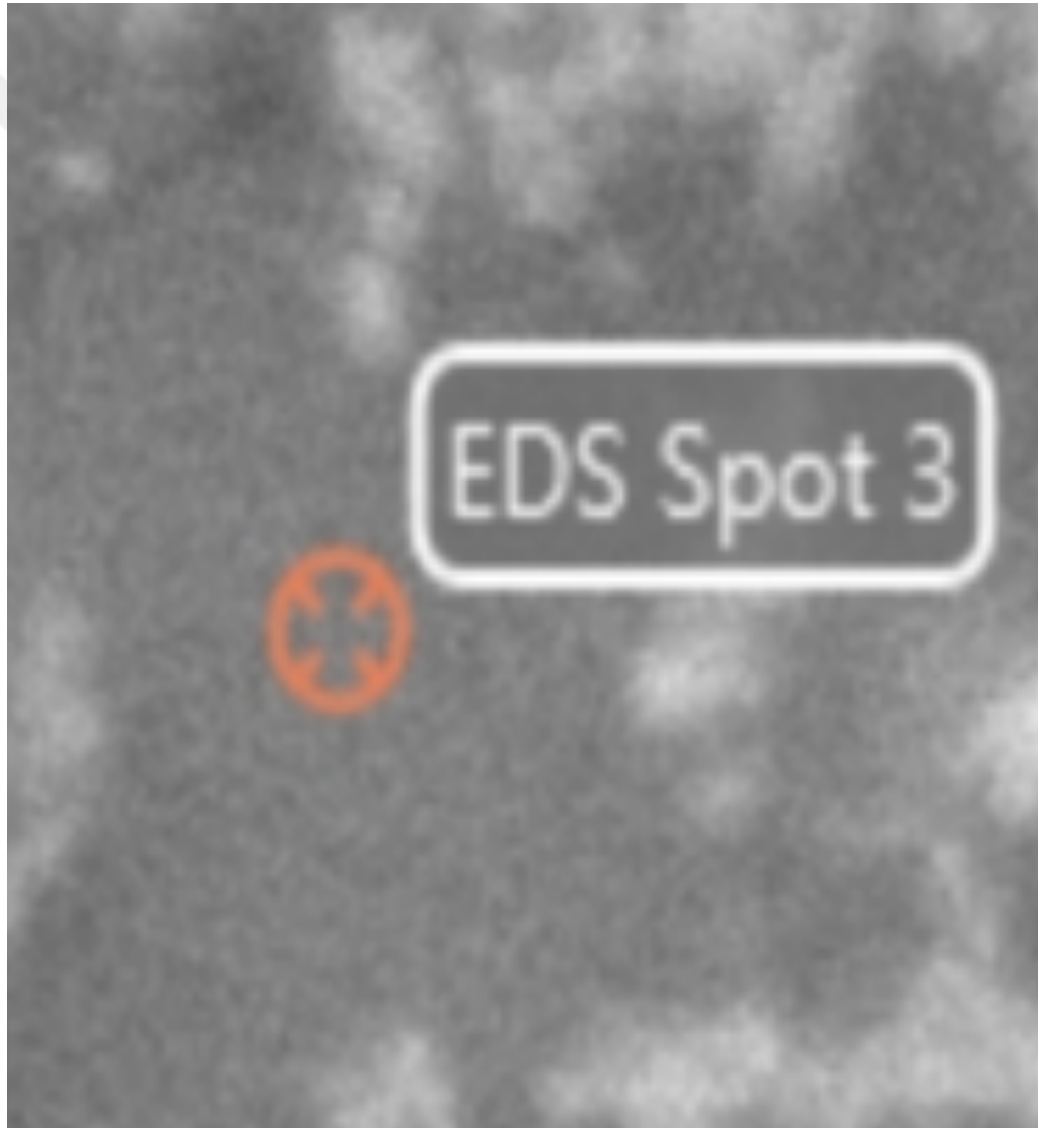
Spot 4 ve Spot 5'ten farklı olarak elementler içerdiği gözlenmiştir. Baskın elementler, O, Si, Cr, Cu ve Zn'dir.

Tablo 5.7. STD-F Spot 6 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.

Element	Spot 5 (Ağırlıkça %)
O	31.1
F	0.8
Na	7
Al	1.2
Si	16.1
K	1.3
Ti	2.5
Cr	13.9
Mn	1.2
Cu	7.3
Zn	7.2
Sr	0.5
Pd	0.3
Sb	1.5
Ba	1
Pm	1.9
Re	4.4
Au	0.3

Cam yapıcıların, oranlarının düşük olması, kaplamanın ve fritin camsılaşarak cam altlık yüzeyine tutunduğunu göstermektedir. Her üç kristal yapı noktasında da camsılaşma gerçekleşmiş ve cam-seramik yapı kristal olarak farklı fazlarla amorf yapıya katılmıştır. STD-F için cam-seramik kaplama Spot 4, Spot 5, Spot 6 SEM ve EDS sonuçlarına göre üretilmiş, karakterize edilmiş ve sağlanmıştır.

Şekil 5.16'te ve Tablo 5.7'te gösterildiği üzere EDS analizi yapılarak elementel analizi kütlece % olarak sağlanan Spot 3' kristal yapının tutunduğu yüzey ve gözlenmediği alandır. Cr, Cu, Zn, Si ve B baskın elementler olarak kendilerini göstermişlerdir. Tablo 5.3'te sonuçlar ifade edilmiştir.

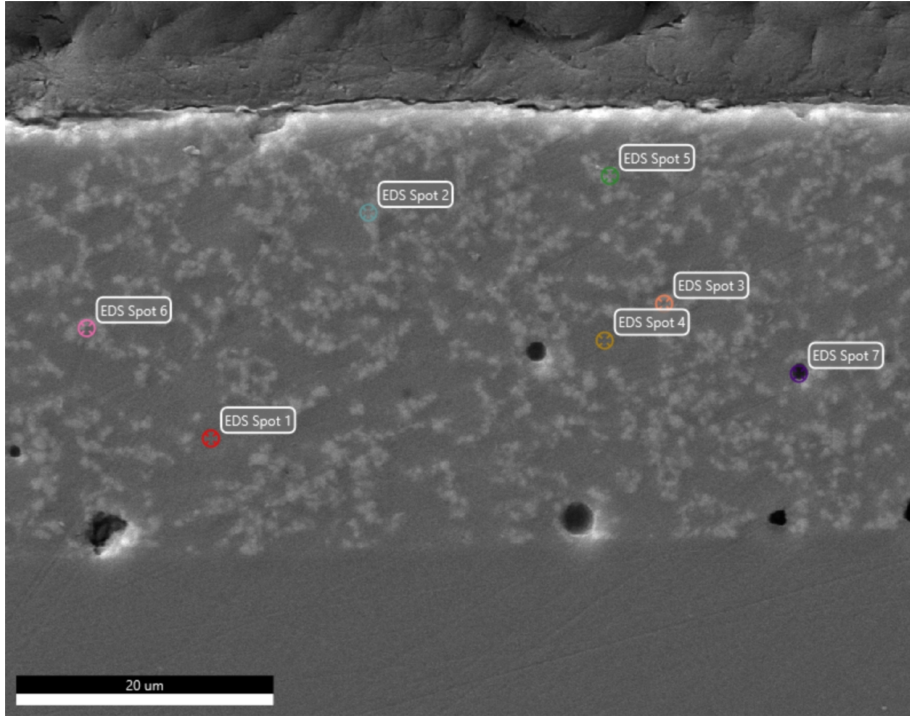


Şekil 5.18. Spot 3 SEM görüntüsü.

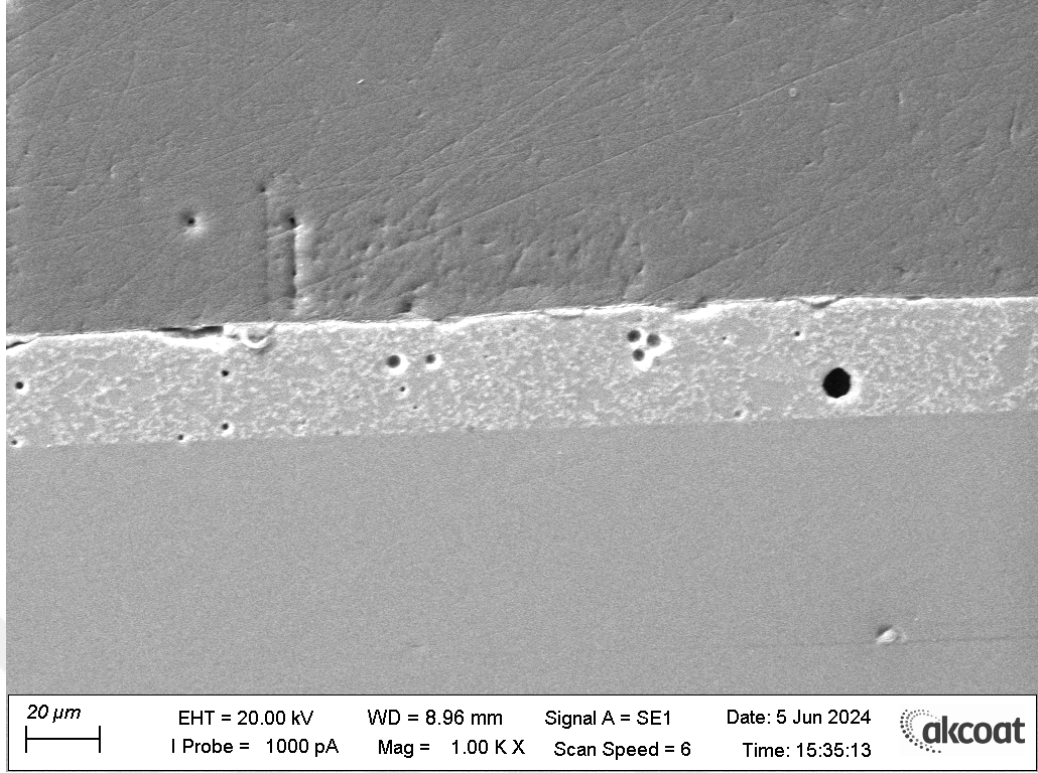
Tablo 5.8. STD-F Spot 3 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.

Element	Spot 3 (Ağırlıkça %)
B	6.7
O	38.6
Na	6
Al	1.7
Si	23
K	2
Ti	5.1
Cr	2.8
Zn	14.1

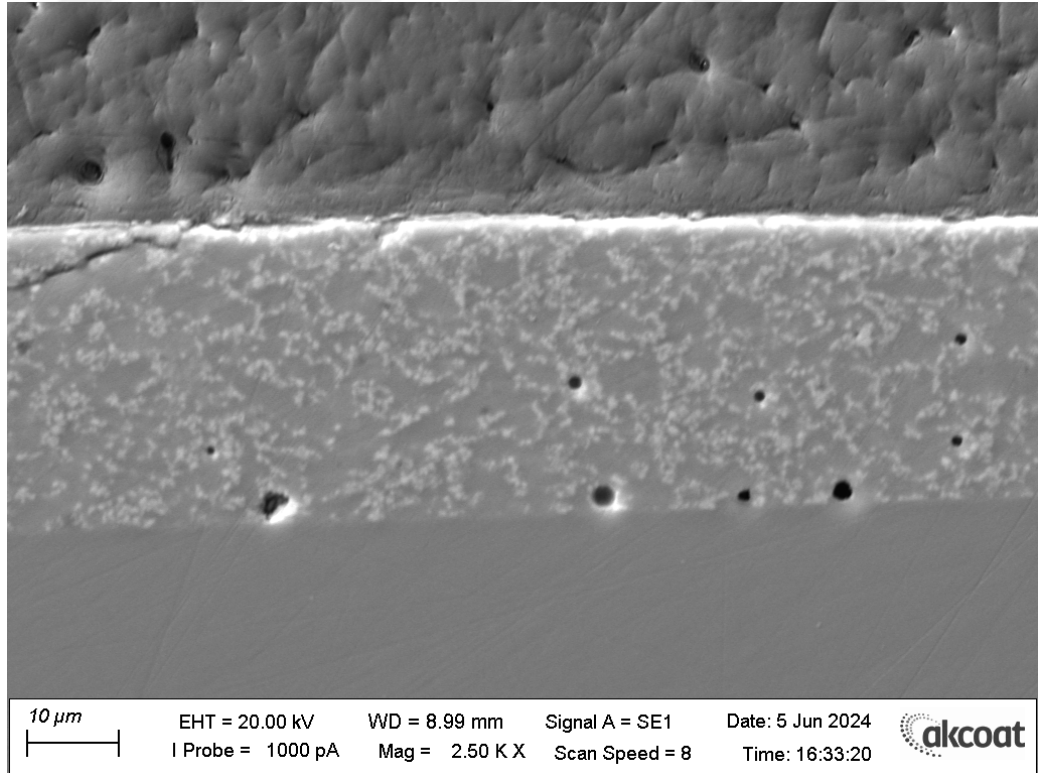
Şekil. 5.17’de ifade edildiği gibi KKA-F için 7 bölgeden EDX analizi sağlanmıştır. Bu analizlerden, Spot 1 ile kristallenme olmayan alandan, Spot 2, Spot 3, Spot 6 ile kristallenen cam- seramik yapılardan, Spot 7 ile ise çukur olarak gözlenen alanın yüzeyinden SEM EDX analizi sağlanmıştır. Bu 5 bölge farklılık içerdiği düşüncesiyle irdelenmiştir.



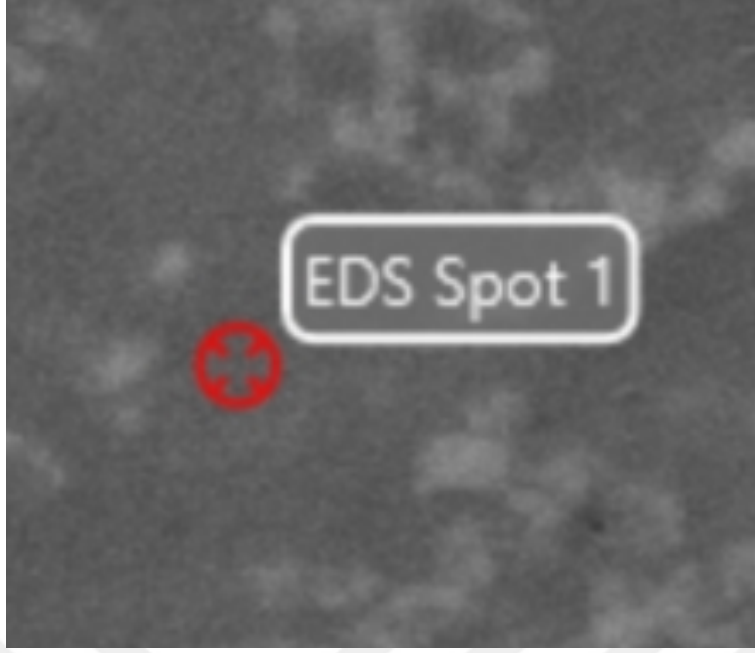
Şekil 5.19. KKA-F için 7 bölgeden SEM ve EDX analizi sağlanmıştır.



Şekil 5.20. KKA-F ile yapılan kaplama için SEM görüntüleri sağlanmıştır.



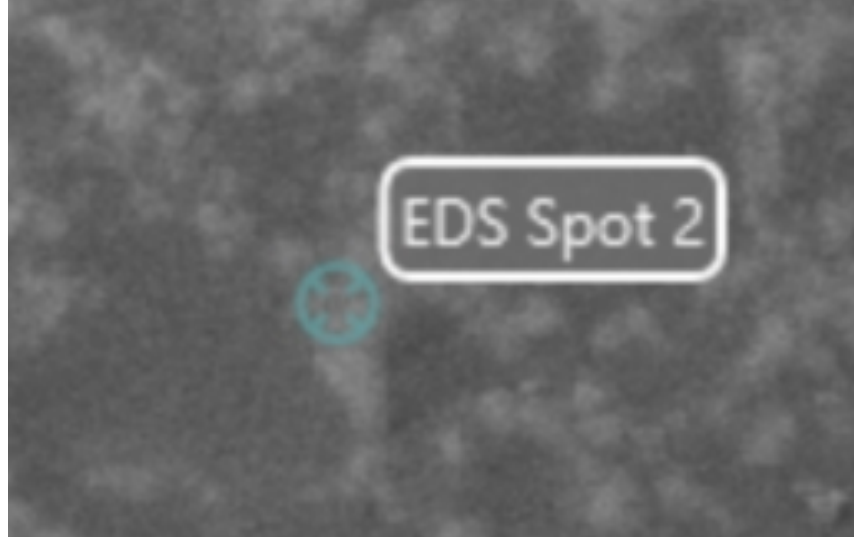
Şekil 5.21. KKA-F ile yapılan kaplama için SEM görüntüleri sağlanmıştır.



Şekil 5.22. Spot 1 için SEM ve EDS görüntüsü.

Tablo 5.9. Spot 1 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.

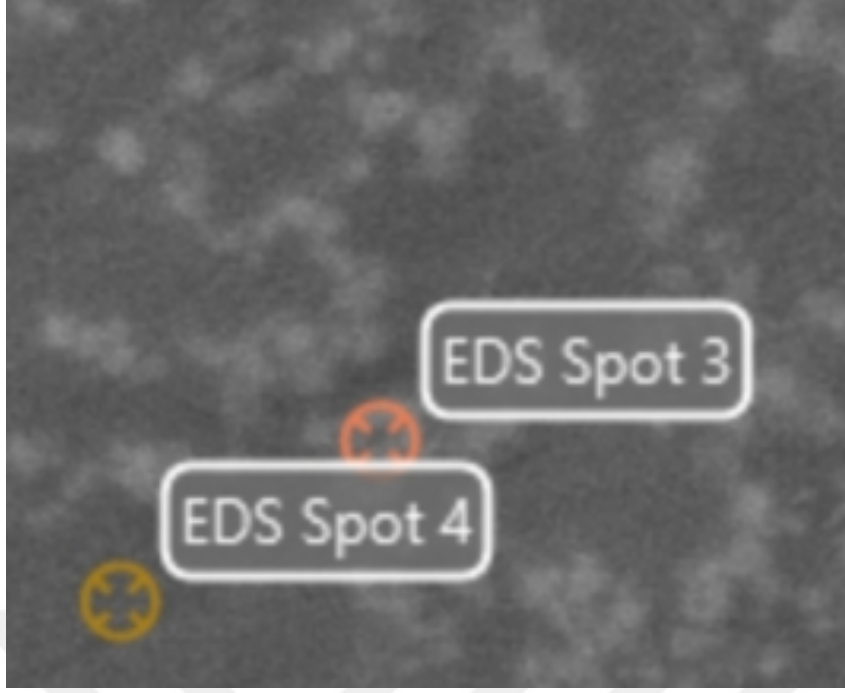
Element	Spot 1 (Ağırlıkça %)
O	28.7
Na	7.3
Al	5
Si	25.6
K	2.1
Ca	0.6
Ti	4.9
Cr	4.3
Fe	1.6
Zn	15.4
Zr	4.5



Şekil 5.23. Spot 2 için SEM ve EDS görüntüsü.

Tablo 5.10. Spot 2 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.

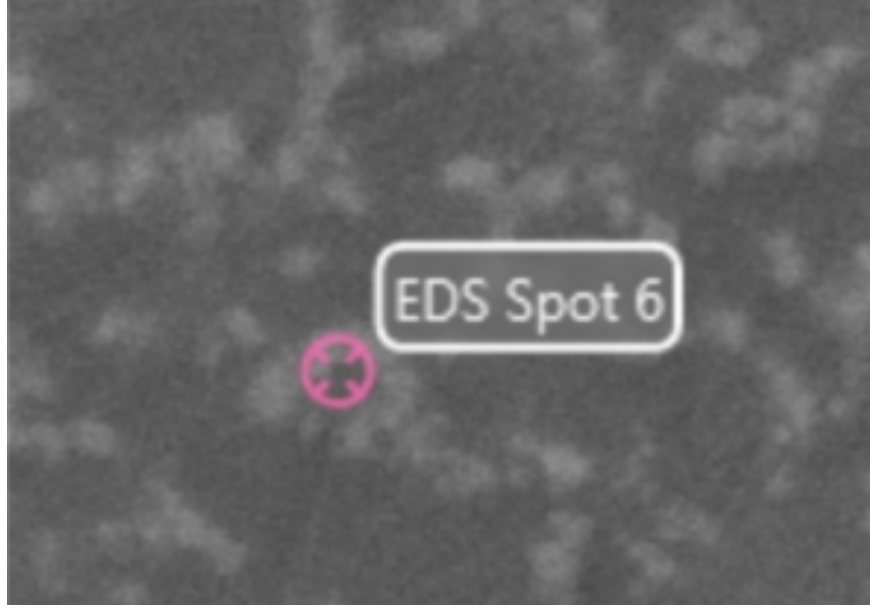
Element	Spot 2 (Ağırlıkça %)
O	19.6
Na	4.9
Al	2.5
Si	11.4
K	1
Ti	2
Cr	28.9
Mn	3.4
Cu	15.8
Zn	6.7
Zr	3.7



Şekil 5.24. Spot 3 için SEM ve EDS görüntüsü.

Tablo 5.11. Spot 3 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.

Element	Spot 3 (Ağırlıkça %)
B	11.1
O	17.8
Na	3.8
Al	2.2
Si	10.3
K	0.8
Ti	2.1
Cr	26.4
Mn	3.5
Cu	15.6
Z	6.5

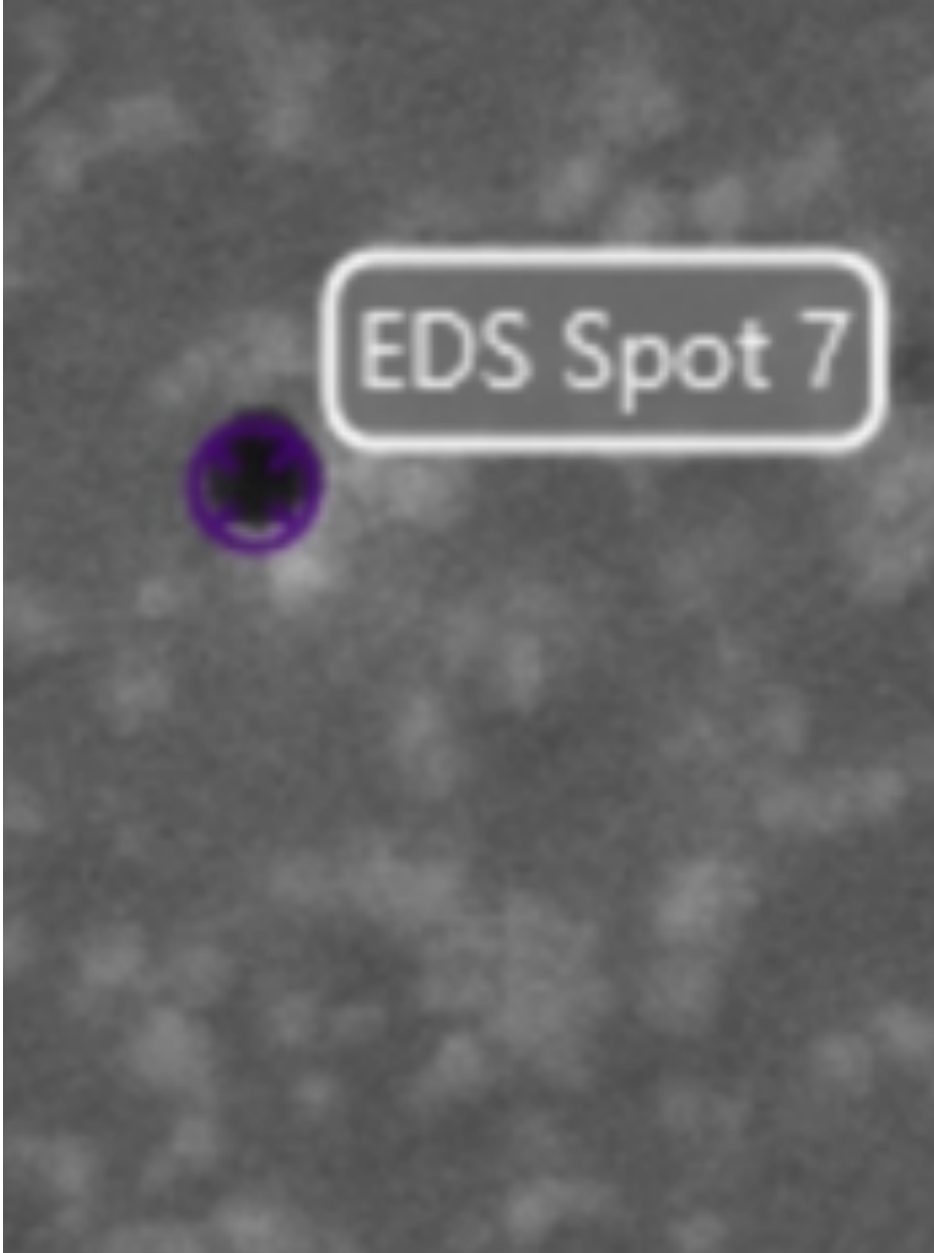


Şekil 5.25. Spot 6 için SEM ve EDS görüntüsü.

Tablo 5.12. Spot 6 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.

Element	Spot 6 (Ağırlıkça %)
B	10.2
O	17.8
Na	6.2
Al	2.8
Si	13.1
K	1
Ti	2.2
Cr	23.1
Mn	2.9
Cu	12.1
Zn	8.5

KKA-F ve STD-F fritinden yapılan kaplamada cam-seramik yapılar, SEM -EDS ile yüzey morfolojisi ve elementel analiz için araştırılmıştır. Bu araştırmada, KKA-F ve STD-F yapılarının benzer gözüken alanlarından yapılan analizlerde, KKA-F ve STD-F fritlerinin XRD sonuçlarında mevcut bileşenleri bulunan elementler tespit edilmiştir. Kristal yapısı için kontrolü sağlanan Spot 3, Spot 4 ve Spot 6 % ağırlıkça benzer oranlarda benzer elementlere sahiptir. Spot 7 ise arındırdığı O elementi bakımından yeterince pişmemiş ve kristallenmemiş bir bölge olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 5.26. Spot 7 için SEM ve EDS görüntüsü.

Tablo 5.13. Spot 7 EDX analizi sonuçları bulunmaktadır.

Element	Spot 7 (Ağırlıkça %)
B	14.9
O	30.2
Na	7.6
Al	2.8
Si	13.7
K	1.1
Ti	2.3
Cr	11.2
Mn	1.7
Cu	5.9
Zn	8.7

Sonuç olarak her iki frit, XRD sonuçlarındaki bileşenlerin element değerlerini, SEM ile yapılan yüzey morfolojisinde ve EDS ile bölgesel olarak analiz edilen elementel incelemeyle eşleşmiştir. Kristallenmenin gerçekleştiği alanlarda, Si değerleri ve O değerleri azalmıştır. Yapılan DTA/TG analizinde ortaya çıkan ekzotermik piklerin kristallenme ve camsı geçiş olduğu SEM, EDS ve XRD ile doğrulanmıştır. Kum kalıp döküm sonrası atığın, belirli gang elementleri içermesi sebebiyle, elementel analizde STD-F ile farklılıklar meydana gelmiştir. Bu durumun kaplama üzerindeki, asit dayanımı, örtücülük gücü, parlaklık, renk analizi konularında etkisi kaplama yüzeyine gerçekleştirilecek olan testlerle ifade edilmiştir.

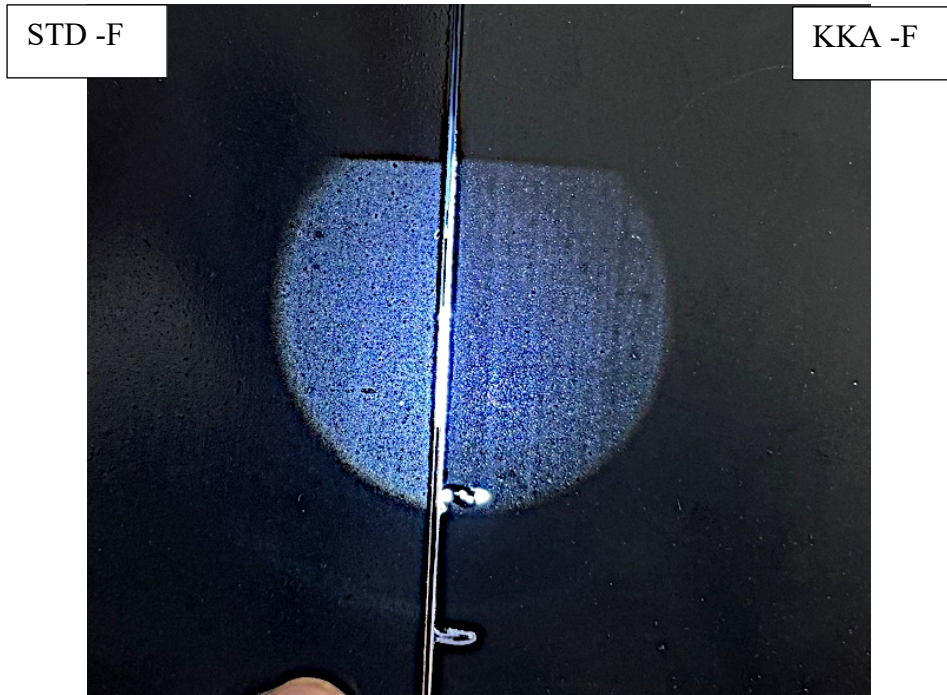
Kaplama serigrafi yoluyla soda-kireç camına 77mesh ile uygulandıktan hemen sonra alınan ıslak film ölçümleri, beş ölçümün ortalaması 24µm olarak alınmıştır. Ölçümler, VF2255-TQC Wet Thickness Wheel 0-100µm model ölçüm cihazı ile ASTM D4414-95(2020), (Standard Practice for Measurement of Wet Film Thickness by Notch Gages) standartlarına uygun olarak cam yüzeyinde homojen kaplama dağılımını incelemek amacıyla kullanılmıştır. Eleğin amacının yüzeye homojen bir şekilde

kaplamayı taşımak olması sebebiyle, kaplamanın yüzeyde homojen bir katı şeklinde olup olmadığı kontrol edilmiştir.

Parlaklık ölçümleri, her iki kaplamada uygulandıktan sonra, TQC Sheen Polygloss parlaklık cihazı kullanılarak farklı bölgelerden alınan 5 değerin ortalaması alınarak 60° açıyla kontrol edilmiştir. Değerler, ortalama ölçüm değerlerini ifade etmektedir. 0 değeri maksimum opaklığı, 90 değeri ise kaplamaların maksimum parlaklığını göstermektedir.

Opaklık ölçümleri, ASTM D2805 (*Standard Test Method for Hiding Power of Paints by Reflectometry*) standartları içerisinde (DTP 642 Transmission Densitometer) densitometre kullanılarak sağlanmıştır.

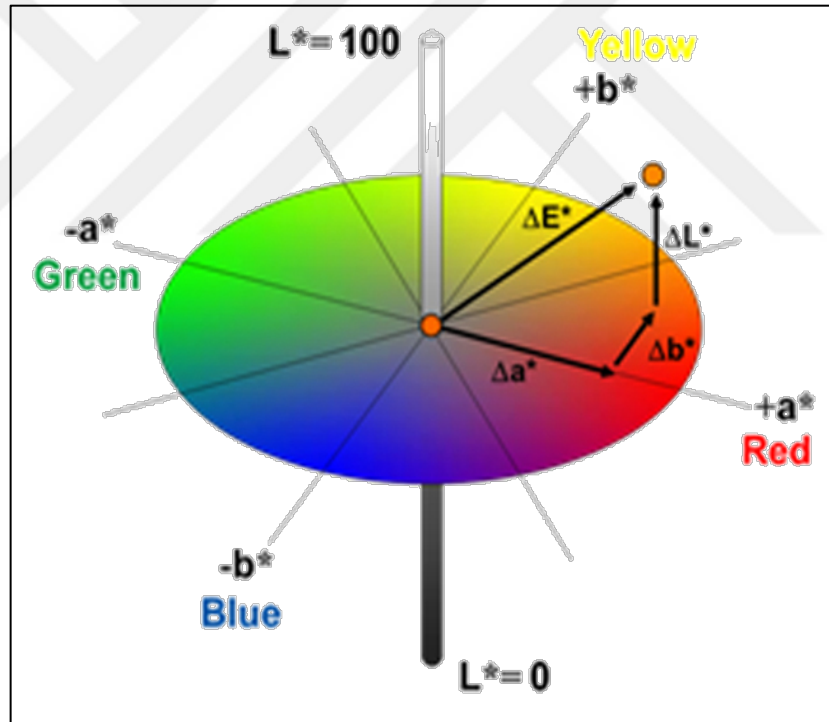
Opaklık ölçümlerinde temel amaç, kaplamanın ışık geçirgenliğinin yoğunluğunu ölçmektir. Yapılan değerlendirmelerde, baskılı yüzey (kaplamanın uygulandığı alan) ve baskısız yüzey olarak sonuçlar ifade edilmiş ve ölçümlenmiştir. Örtücülüğün önemi beyaz eşya, otomotiv vb sektörlerde camların arkasına saklanan elektronik devrelerin kapatılması ve yaydıkları ışığı kullanıcıya göstermemeleri yönünden, ya da dekoratif amaçlı kullanımında önem taşımaktadır. Basit bir el feneri ile camların kaplamasız yüzeyinden ışık geçirgenliği Şekil 5.27’de gösterilmektedir. KKA-F’nin görsel olarak örtücülüğünün yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 5.27. STD-F ve KKA-F kaplamalarının makro örtücülük görüntüleri.

Renk ölçümleri ise Konica Minolta CM 700D Spectrophotometer kullanılarak sağlanmıştır. Bu cihaz; renk değerlerinin ölçümünü sağlayan, bu değerleri L, a, b olarak kıyaslayan ve elde edilen renklerin benzerliklerini numerik olarak anlamlandırmayı sağlayan ölçüm cihazıdır. Siyah veya beyaz referans bir karton üzerinde ölçümü yapılarak değerlendirmesi yapılır. L, a, b değerleri;

- +L koordinatında artış beyaza doğru olan artış olarak anlamlandırılır. l değeri ne kadar yüksek ise o kadar beyaz bir renge sahip olduğu, -l değeri ise siyah renk için değerlendirmesini belirler.
- +a koordinat değerinde artış kırmızı renk için artışı belirler. – a değeri ise yeşil rengi anlamlandırır.
- +b koordinat değerinde artış sarı renk için artışı belirler.-b değerleri ise mavi renk için anlam taşır.



Şekil 5.28. L, a, b koordinat düzlemi renklerin sayısal olarak değerlendirilmesi ve ölçülmesi için kullanılan koordinatlardır.

Tüm bu ıslak film kalınlıkları, parlaklık, örtücülük ve renk ölçümlerinin sonuçları, Tablo 5.4.'de verilmiştir. Şekil 5.24 incelendiğinde, örtücülük olarak görselde, STD-F yapımlı kaplama daha az örtücü fakat, resimden de anlaşıldığı üzere KKA-F daha

mattır. Refrakterik özellik gösteren oksitlerin KKA-F’de daha fazla olması sebebiyle bu matlık meydana gelmiştir.

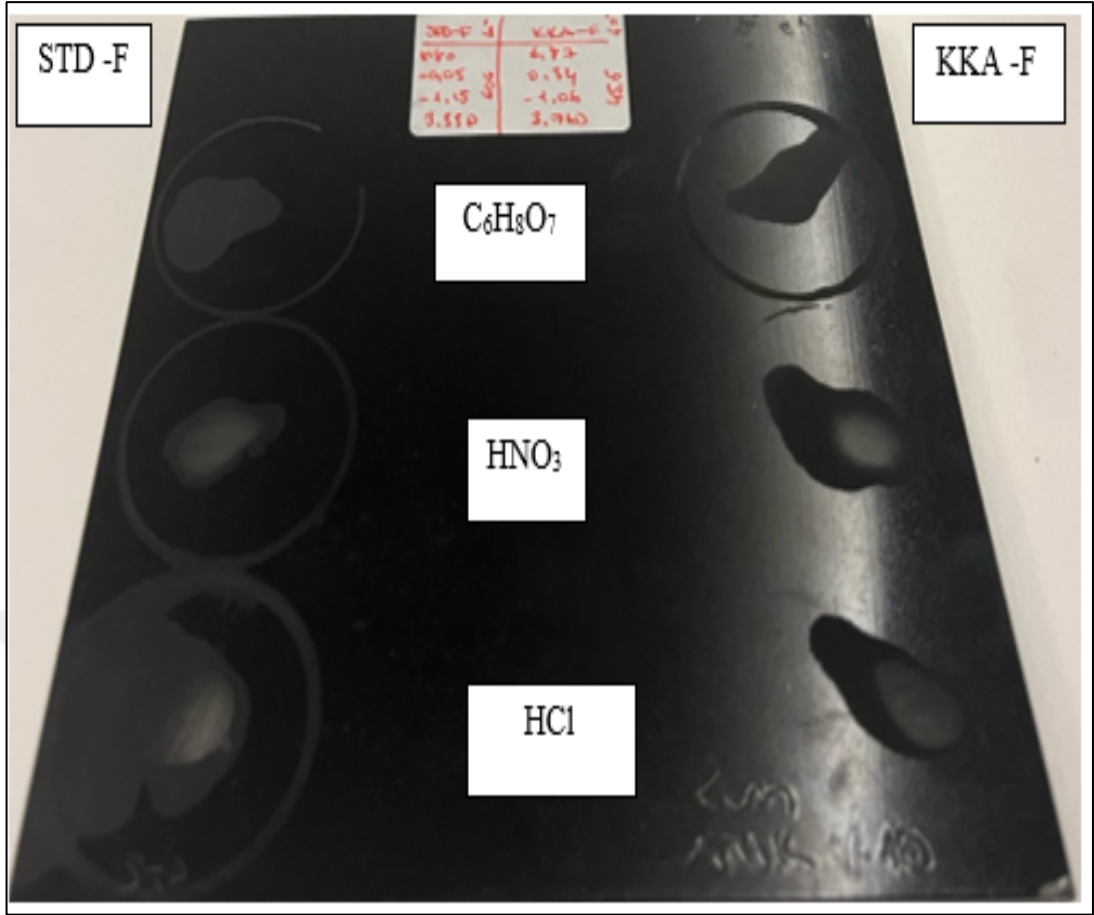
Tablo. 5.14. Islak film kalınlıkları, parlaklık, örtücülük ve renk ölçümlerinin KKA-F ve STD-F için sonuçları.

Ölçümler	Film Kalınlığı (77mesh)	L	a	b	Parlaklık (60°)	Opaklık (0.00- 6.00 D)
STD-F / Baskılı Yüzey	24µm	8,80	-0,05	- 1,15	60 G	3.33
STD-F / Baskısız Yüzey	-	4,74	-0,34	- 0,84	-	3,60
KKA-K/ Baskısız Yüzey	-	5,06	-0,21	- 1,05	-	3,95
KKA-F / Baskılı Yüzey	24 µm	6,87	0,34	- 1,06	45,5 G	3.76

Kaplamalı yüzeyler üzerinde, %10 seyreltilmiş sitrik asit çözeltisi $C_6H_8O_7$, HNO_3 bazlı temizlik malzemesi ve hidroklorik asit HCl ’den 3ml olacak şekilde damlatılarak 15 dakika süre ile 25°C oda sıcaklığında beklenmiş ve yüzey su ile temizlenmiştir. Yüzeyde meydana gelen korozyon, göz ile alınan zarara göre kontrol edilmiş ve sırasıyla baskılı ve baskısız yönden Şekil 5.25. ve Şekil 5.26.’de makro görüntüleri ile ifade edilmiştir.

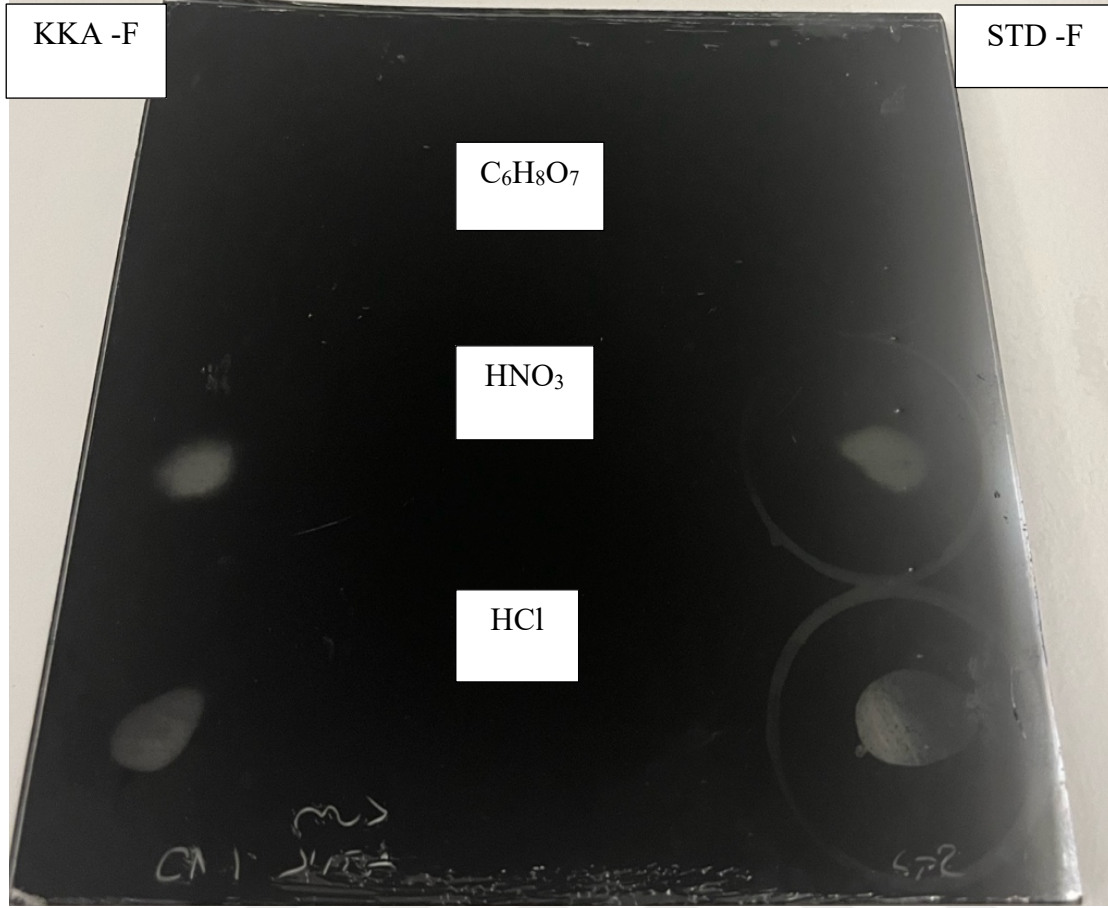
Bu görüntülere göre, sitrik asit çözeltisi her iki kaplama içinde aynı direnci göstermiştir. HNO_3 bazlı temizlik malzemesi ve hidroklorik asit HCl ’de ise KKA-F daha az etkilenmiştir. Yüzeyde hala kaplama olduğu görülmektedir.

Bu kaplamaların, eğer fırın ön kapaklarında kullanımı uygun olsaydı ve temizlik aşamasında ya da yemek pişirim esnasında limon asidi yani sitrik asit damlamış olsaydı standart ticari oksitlerle yapılmış bir kaplamanın bu kimyasallara karşı vereceği tepki atık fritle yapılmış bir kaplamadan daha az dirençli olacağını göstermektedir.



Şekil 5.29. Baskılı yüzey STD-F (sol) ve KKA-F (sağ) kaplamaları kimyasal dayanım testleri.

Baskılı yüzeye uygulanmasının sebebi, fırın ön camlarda bu boyaların iç yüzeyinin yemek yapılan alanla temas halinde olmasıdır. Temizlik gereçleri veya limon gibi asidik malzemelerin direkt aşındırıcı etkisi, camın estetik ve transparan bir malzeme olmasından dolayı , ürün yüzeyinde deformeler yaratmaktadır. Bu deformasyonların, az olması ve ticari olarak iade alınmaması amacıyla en azından baskısız yönden alınan hasarın gösterilmemesini beklemektedirler. Yapılan testlerde, her 3 asit içinde direnç STD-F kaplaması ve KKA-F için benzer olarak ortaya çıkmıştır. Sitrik asitte, baskılı yüzeyden azda olsa aşınma gözlenmiştir. HNO₃ ve HCL'de ise kaplamanın yüzeyden söküldüğü ve arkasını gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 5.30. Baskısız yüzey STD-F (sağ) ve KKA-F (sol) kaplamaları kimyasal dayanım testleri.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

XRF analizi sonrasında kum kalıba döküm atığının içeriğindeki ana bileşenler SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 ve TiO_2 olup, diğer ve yapıda eser miktarda bulunan kimyasal bileşenleri ise Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , MoO_3 , MnO , K_2O , P_2O_5 , Cr_2O_3 , HfO_2 , SrO , ZnO , CuO oksitleri olmuştur. Döküm sonrası atığın bileşimdeki metal oksitler, literatür kısmında anlatıldığı üzere cam-seramik frit reçetesinde $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--F}$ cam-seramik yapıların eldesi için kullanılmaya uygun, sürdürülebilir bir hammadde olduğunu göstermiştir.

Üretilen, STD-F friti ve KKA-F friti, aynı reçete formülüne sahiptir. Oksidik bileşenlerle 1300°C ' de 1 saat ergitme sağlanarak ve ardından oda sıcaklığında su verilerek üretilmiştir. KKA-F friti içerisine %10 kum kalıp döküm atığı (KKA) eklenmiş ve ticari oksitler yerine kullanılarak atığın oksidik bileşenleri % kütle olarak frit KKA-F için sağlanmıştır.

KKA-F'nin yapılan ısı mikroskobu analizlerinde STD-F'den daha yüksek $T_{\text{Sinterleme}}$, ve Tyariküre sıcaklığına sahip olduğu görülmüştür. Bu durumun sebebi, KKA-F fritinin içerdiği karmaşık kimyasal bileşim ve yüksek refrakterik özellik gösteren oksidik bileşenlere atfedilmiştir.

$30\text{--}330^\circ\text{C}$ sıcaklıklarında, STD-F ve KKA-F fritlerinin 330°C 'de termal genleşme katsayıları, dilatometre sonuçları ile ifade edilmiştir. Bu değerler sırasıyla, KKA-F için $9,8085 \cdot 10^{-6}$ (1/K), STD-F içinse $9,9685 \cdot 10^{-6}$ (1/K) olarak ifade edilmiştir. KKA-F yüksek refrakterliği, karmaşık kimyasal bileşimi ve kompakt yapısı nedeniyle, kum kalıp atık ekli cam seramik amorf yapının oluşumu için daha fazla ısıya ihtiyaç duymaktadır. Bu noktada ise, fritlerin ısı mikroskobu sonuçlarıyla benzer özellikleri gösterdiği ve termal özelliklerinin korunduğu görülmüştür. T_g ve $T_{\text{kristalizasyon}}$ sıcaklıkları DTA/TG ile araştırılmıştır bu sıcaklıklar her iki frit içinde farklı sıcaklıklarda aynı ısı davranışı göstermiştir.

Oluşan cam-seramik yapıların ve üretilen fritlerin, eklemesi sağlanan %10 kum kalıp döküm atığıyla benzer yapılarda olsa, KKA-F içeriğinde bulunan atığın farklı

karmaşık bir yapıda olmasından dolayı oluşan cam-seramik yapılar STD-F ile farklı cam-seramik yapılar oluşturmuştur.

STD-F 660°C’de pişirilmiş ve XRD analizi sağlanarak 2θ:10°-80°C aralığında sonucu ifade edilmektedir. 2θ:55° de gözlenen pik #PDF 04-002-2224’e göre LiAlO₂ Lityum Alüminyum Oksit fazıdır. 660°C’de yapılan pişirilmiş STD-F XRD sonuçlarında 2θ:10°-80°C aralığında bu kristal yapıların amorf yapılar arasında başlamakta olduğu görülmektedir.

730°C’de ise kristal yapıların oluştuğu görülmektedir. 730°C’de yapılan pişirilmiş STD-F fritin XRD sonuçlarında 2θ:10°-80°C aralığında ortaya çıkan kristal yapıları sırasıyla #PDF 00-0015-0056’ya göre (Li₂ZnSiO₄) Lityum Çinko Silikat, #PDF 01-072-6246’ya göre (Zr(SiO₄)) Zirkon, #PDF 00-022-678’e göre LiAlO₂ Lityum Alümina Silikat ve #PDF 01-078-4687’ye göre ise Ti(SiO₄) olarak ifade edilmiştir.

Artan sıcaklıkla beraber kristal faz oluşumunun gerçekleşmesi ve 660°C’de gerçekleşen piklerin amorf ve kristal yapı arasında olması, cam-seramik oluşumunun kaplamada başladığını göstermektedir. 730°’de belirgin şekilde kendisini gösteren kristal yapılar, Li₂ZnSiO₄, Zr(SiO₄), Ti(SiO₄) ve LiAlO₂ kristal yapıların belirgin bir şekilde kendisini gösterdiğini ve sıcaklıkla beraber DTA/TG grafiğinde oluşan ekzotermik pikleri ve kütle artışını açıklamaktadır.

660°C’de pişirilmiş ve XRD analizi sağlanarak 2θ:10°-80°C aralığında ifade edilmiştir. 2θ:55° de gözlenen pik #PDF 04-007-6615’e göre (ZnFe_{1.5}Al₅O₄) Çinko Demir Alüminyum Oksit, #PDF 04-017-7279’a göre (LiZn(SiO₄)) Lityum Çinko Silikat, #PDF 04-025-3654’e göre (Ca₃TiO₂Fe_{1.64}AlO₂8(SiO₄)₂.83O_{0.68}), Andradit ’ eldesi sağlanmıştır.

660°C’de yapılan pişirilmiş STD-F XRD sonuçlarında 2θ:10°-80°C aralığında bu kristal yapıların amorf yapılar arasında başlamakta olduğu görülmektedir. STD-F’ göre daha fazla kristal yapının oluşmasının sebebinin sürdürülebilir KKA atığının kompleks yapısı sebebiyle olması sebebiyle gerçekleştiği düşünülmektedir.

730°C’de yapılan pişirilmiş KKA-F fritin XRD sonuçlarında 2θ:10°-80°C aralığında ortaya çıkan kristal yapıları sırasıyla #PDF 01-071-6450’ye göre (Fe(Fe_{0.92}Ti_{0.61})O₄) Maghemit, #PDF 01-073-3469’a göre (SiO₂) Silika, #PDF 01-078-5519’e göre Al₂O₃, Alüminyum Oksit ve #PDF 01-077-0061’e göre ise (Al₂O₃)₁₀(B₂O₃), Alüminyum Boron Oksit, #PDF 04-012-8132’ye göre (ZrO₂)

Zirkonyum Oksit, #PDF 00-028-1462'ye göre (ZnCrF_6) Çinko Kromiyum Florit, #PDF 04-002-5943'e göre (CrAlO_3), Kromiyum Alüminyum Oksit olarak, #PDF 01-075-4975'e göre ($\text{Ca}(\text{SiO}_3)$), Kalsiyum Silikon Oksit, #PDF 00-001-1053'e göre (Fe_2O_3), Hematit, #PDF 00-35-0721'e göre ise ($\text{K}_2\text{TiSi}_6\text{O}_{15}$), olarak ifade edilmiştir.

STD-F ve KKA-F fritleri ile yapılan her iki kaplamaya SEM yapılarak EDS analizleri sağlanmış, film ve oluşmuş cam-seramik yapılar incelenmiştir. EDS sonuçları cam-seramik yapıların XRD sonuçlarını doğrulamakta ve ilgili elementleri analiz sonucunda sağlamaktadır.

Yapılan frit analizi sonrası, STD-F ve KKA-F fritinden ticari bakır-kromit pigment ve ticari organik taşıyıcı ile cam boyası üretilmiştir. Üretimi yapılan cam boyası 77 mesh serigrafi uygulanarak, ıslak film kalınlığı, parlaklık, örtücülük gücü ve renk analizi, kimyasal direnci her iki fritten üretilen kaplama için sağlanmıştır. Sonuç olarak KKA-F fritinden üretilen cam kaplama malzemesi, STD-F yönünden üretilen cam kaplama malzemesinden örtücülük gücü olarak daha yüksek, renk olarak oldukça yakın, matlık olarak daha mat gelmiştir. Üretilen kaplamalara yapılan sitrik asit, nitrik asit, hidroklorik asit testlerinde ise STD-F ve KKA-F benzer davranışlar sergilemişlerdir.

Sonuç olarak, üretimi %10 kum kalıp sonrası atıktan sağlanan KKA-F ve STD-F olarak ticari oksitlerden oluşan fritlerin ve kaplamalarının kıyası ön bir işlem olmaksızın bu atıkların cam boyası üretiminde sürdürülebilir bir kaynak olarak kullanımının mümkün olduğunu göstermektedir. Yapılan kaplamada, yüzey özelliklerinin ve endüstriyel testlere alınan bu denli benzer sonuçlar ve özelliklere sahip olması umut vaad etmektedir. Kum kalıp Döküm sonrası atığın bileşimindeki metal oksitler, literatür kısmında anlatıldığı üzere cam-seramik frit reçetesinde SiO_2 – B_2O_3 – Na_2O – Al_2O_3 – K_2O –F cam-seramik yapıların eldesi için kullanılmaya uygun, sürdürülebilir bir hammadde kaynağı olarak kullanıma uygun olduğunu göstermiştir.

6.1. Öneriler

Yapılan çalışmada, refrekterik oksit içeriği fazla olan KKA-F fritinin, flaks etkisi gösterebilecek ve fritin üretimi sırasında ergime sıcaklığını düşürecek, bir frit çalışması ile kullanımı sağlanarak pişme sıcaklıkları düşürülebilir.

İlgili frit üretimlerinde kinetik çalışmalar yapılmamış olup, bu çalışmalar gerçekleştirilerek yapılan çalışmanın geliştirilmesi mümkündür.

Akcoat İleri Kimyasal Kaplama Malzemeleri ve Gedik Döküm Teknolojileri aynı sanayi sitesi içerisinde bulunmaktadır. Bu nedenle, gerekli oksidik içeriğe sahip atığın değerlendirilmesi amacıyla, firmalar arasında proje geliştirilebilir. Böylelikle, atık yönetimi, sürdürülebilir hammadde ile katma değerli cam-seramik kaplama malzemesi üretimi mümkündür.

Kullanılan atığın refrakterik özellikte oksitler içermesi sebebiyle, yanmaya dayanıklı kablolarda ve inşaat sektöründe kullanımı araştırılmalıdır.



KAYNAKLAR

- [1] Eitel, W. (1933). Der Glaszustand. Von G. Tammann. 123 Seiten mit 86 Abbildungen im Text. Verlag Leop. Voß, Leipzig 1933. Preis RM. 8,70. *Angewandte Chemie*, 46(33). <https://doi.org/10.1002/ange.19330463312>
- [2] ASTM C162-05: Standard Terminology of Glass and Glass Products (ASTM International, Conshohocken 2015)
- [3] Zachariasen, W. H. (1932). The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10). <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>
- [4] Greaves, G. N. (1985). Exafs and the structure of glass g.n. greaves. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 71.
- [5] Vogel, W. (1985). Glass: Science and Technology, Vol. 1 Glass-Forming Systems. Herausgegeben von D. R. Uhlmann und N. J. Kreidl; New York, San Diego, San Francisco, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, Academic Press, 1984; 465 Seiten, Format 16 × 23,5 cm, Ln. 74,50 US. *Zeitschrift Für Chemie*, 25(8). <https://doi.org/10.1002/zfch.19850250821>
- [6] Taşdelen, M. E., (2016). “Cam Teknolojisi Ders Notları”, Mühendislik Fakültesi
- [7] Mühendishane, “ Amorf Yapıdaki Seramikler”, <https://muhendishane.org/kutuphane/temel-malzeme-bilgisi/amorf-yapidaki-seramikler/> , erişim tarihi: 21.04.2022.
- [8] MEGEP, (2008). “Seramik ve Cam Teknolojisi, Camın Kimyasal Yapısı”, Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Ankara, Türkiye.
- [9] Zuber, R. (1991). Horst Scholze: Glass—Nature, Structure and Properties, englische Übersetzung der 3. deutschen Auflage, 1991 Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, ISBN 3-540-97396-6, 454 Seiten, Preis: DM 198,—. *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, 95(11). <https://doi.org/10.1002/bbpc.19910951166>
- [10] <https://www.sanayi.gov.tr/assets/pdf/plan-program/CamSektorRaporu2020.pdf>
- [11] Düzce Cam, (2012). Kalite Kontrol Bölümü Eğitim Notları, Düzce, 16-22
- [12] Güvel, A. Ş. B., (2011). “Refrakter Kaynaklı Cam Hatalarının Fırın İçerisindeki Oluşum Yerlerinin Tespiti”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.
- [13] Çakır, İ., (2003). “Enerji Dağılımlı X-Işını Analizörlü Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDS) İle Sıkça Karşılaşılan Katı Adli Delillerin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Adli Tıp Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye.

- [14] McColm, I. I., "Ceramic Science for Materials Technologist", Chapman and Hall, New York, 1983.
- [15] UHLMANN, D. R. (1983). Glass Formation, a Contemporary View. *Journal of the American Ceramic Society*, 66(2). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb09982.x>
- [16] McMillan, P. W., "Glass-Ceramics", Second Edition, Academic Press, London, 1979.
- [17] YILMAZ, Ş., & GÜNAY, V. (1999). Cam - seramik malzemeler. *Metallurji*, 23(121).
- [18] Stookey, S. D. (1958). History of the Development of Pyroceram. *Research Management*, 1(3). <https://doi.org/10.1080/00345334.1958.11755484>
- [19] Partridge, G. (1994). Overview of glass ceramics. Part 1. Development and principal bulk applications. *Glass Technology*, 35(3).
- [20] Kuban, B., "Hammadde Atıklarından Cam-Seramik Yapımı", 7. Cam Problemleri Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Türkiye Sise ve Cam Fabrikaları A.Ş. Teknik Grup, S.67-76, 1991.
- [21] W. Holland and G. H. Beall, Glass-Ceramic Technology, 3rd Edition., vol. 3rd Edition. New Jersey: Wiley - American Ceramic Society, 2020.
- [22] Rossi, S., Deflorian, F., Fontanari, L., Cambruzzi, A., & Bonora, P. L. (2005). Electrochemical measurements to evaluate the damage due to abrasion on organic protective system. *Progress in Organic Coatings*, 52(4). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.09.005>
- [23] Shi, J., & Feng, X. (2018). Laser-induced nonlinear crystalline waveguide on glass fiber format and diode-pumped second harmonic generation. *Optical Fiber Technology*, 41. <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2018.01.015>
- [24] P. W. McMillan, Crystallization of a Glass-Ceramic by Epitaxial Growth. London: Academic Press, 1979
- [25] HEADLEY, T. J., & LOEHMAN, R. E. (1984). Crystallization of a Glass-Ceramic by Epitaxial Growth. *Journal of the American Ceramic Society*, 67(9). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19606.x>
- [26] Barsoum, M. W. (2002). Fundamentals of ceramics. In *Fundamentals of Ceramics*. <https://doi.org/10.1887/0750309024>
- [27] EROL, M. M. (2006). GLASS, GLASS-CERAMIC AND SINTERED MATERIALS PRODUCED FROM INDUSTRIAL WASTES. *Transportation*, 1(January).
- [28] le Bourhis, E. (2014). Glass: Mechanics and Technology: Second Edition. In *Glass: Mechanics and Technology: Second Edition* (Vol. 9783527337057). <https://doi.org/10.1002/9783527679461>
- [29] le Bourhis, E. (2014). Glass: Mechanics and Technology: Second Edition. In *Glass: Mechanics and Technology: Second Edition* (Vol. 9783527337057). <https://doi.org/10.1002/9783527679461>

- [30] Shelby, J. E. (2005). Introduction to Glass Science and Technology. In *Introduction to Glass Science and Technology*. <https://doi.org/10.1039/9781847551160>
- [31] Vogel, W. (1985). Glass: Science and Technology, Vol. 1 Glass-Forming Systems. Herausgegeben von D. R. Uhlmann und N. J. Kreidl; New York, San Diego, San Francisco, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, Academic Press, 1984; 465 Seiten, Format 16 × 23,5 cm, Ln. 74,50 US. *Zeitschrift Für Chemie*, 25(8). <https://doi.org/10.1002/zfch.19850250821>
- [32] Omar, A. A., El-Shennawi, A. W. A., & El-Ghannam, A. R. (1991). Thermal expansion of Li₂O-ZnO-Al₂O₃-SiO₂ glasses and corresponding glass-ceramics. *Journal of Materials Science*, 26(22). <https://doi.org/10.1007/BF01113882>
- [33] Lewis, M. H., "Glasses and Glass-Ceramics" *, Chapman and Hall, London, 1989.
- [34] Bayrak, G., & Yilmaz, S. (2006). Crystallization kinetics of plasma sprayed basalt coatings. *Ceramics International*, 32(4). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.03.032>
- [35] Yilmaz, S., Bayrak, G., Sen, S., & Sen, U. (2006). Structural characterization of basalt-based glass-ceramic coatings. *Materials and Design*, 27(10). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2005.04.004>
- [36] Prewo, K. M., Brennan, J. J., & Layden, G. K. (1986). FIBER REINFORCED GLASSES AND GLASS-CERAMICS FOR HIGH PERFORMANCE APPLICATIONS. *American Ceramic Society Bulletin*, 65(2).
- [37] Hsu, J. Y., & Speyer, R. F. (1992). Fabrication and properties of SiC fibre-reinforced Li₂O·Al₂O₃·6SiO₂ glass-ceramic composites. *Journal of Materials Science*, 27(2). <https://doi.org/10.1007/BF00543927>
- [38] Rawlings, R. D. (2021). GLASS-CERAMICS: THEIR PRODUCTION FROM WASTES. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 4(2).
- [39] İ. Ceylan, "SUSTAINABLE WASTE UTILIZATION IN GLASS-CERAMIC COATING PRODUCTION," Yıldız Technical University, 2022.
- [40] Samiee, L., Sarpoolaky, H., & Mirhabibi, A. (2007). Microstructure and adherence of cobalt containing and cobalt free enamels to low carbon steel. *Materials Science and Engineering: A*, 458(1–2). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.108>
- [41] Fu, X., Zhang, C. H., Li, C. Q., Li, K. J., & Zuo, Y. B. (2014). Design and processing of temperature resistant enamel coating materials. *Applied Mechanics and Materials*, 457–458. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.457-458.168>
- [42] Cicconi, M. R., & Neuville, D. R. (2019). Springer Handbook of Glass. In *Springer Handbook of Glass*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1>
- [43] Colombo, P., Brusatin, G., Bernardo, E., & Scarinci, G. (2003). Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7(3). <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2003.08.002>

- [44] N. Çöpoğlu, “DEVELOPMENT OF NANO PARTICLE REINFORCED ABRASION RESISTANT GLASS-CERAMICS,” Yıldız Technical University, 2020.
- [45] E. Yılmaz, “Taban Malzemeye Emaye Arayüz İlişkilerinin Emaye Kalitesine Etkisi,” İstanbul Teknik Üniversitesi, 2014.
- [46] E. Güngör, “Termik Santrallerin Döner Tip Hava Isıtıcılarında Kullanılan Isı Değiştirici Plakalar İçin Emaye Kaplama Optimizasyonu,” İstanbul Teknik Üniversitesi, 2015.
- [47] Russo, F., Rossi, S., & Compagnoni, A. M. (2021). Porcelain Enamel Coatings. *Encyclopedia*, 1(2). <https://doi.org/10.3390/encyclopedia1020032>
- [48] Karasu, B., Saçkan, İ., & Tapli, M. C. (2020). Enamel from past to present time. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 7(2). <https://doi.org/10.31202/ecjse.660254>
- [49] W. D. Andrews, Andrew Irving and Pagliuca, Silvano and Faust, Porcelain (vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Processes: The Preparation, Application and Properties of Enamels. Tipografia commerciale Mantova, Italy, 2011.
- [50] W. Höland and G. H. Beall, Glass-ceramic technology. 2019.
- [51] Deubener, J., Allix, M., Davis, M. J., Duran, A., Höche, T., Honma, T., Komatsu, T., Krüger, S., Mitra, I., Müller, R., Nakane, S., Pascual, M. J., Schmelzer, J. W. P., Zanutto, E. D., & Zhou, S. (2018). Updated definition of glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 501. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033>
- [52] R. A. Eppler and E. D., Glazes and glass coatings. Ohio: The American Ceramic Society, Ohio, 2000
- [53] Merkit, Z., Y., “Doğal hammaddelerden ve atıklardan korozyona dayanıklı CaO-Al₂O₃-SiO₂ (CAS) cam seramiklerin üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nisan 2016.
- [54] Barbieri, L., Leonelli, C., Manfredini, T., Pellacani, G. C., Siligardi, C., Tondello, E., & Bertoncello, R. (1994). Solubility, reactivity and nucleation effect of Cr₂O₃ in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ glassy system. *Journal of Materials Science*, 29(23). <https://doi.org/10.1007/BF00354571>
- [55] Liu, W., Luo, Z., Hu, X., & Lu, A. (2014). Effect of MgO addition on crystallization and properties of Li₂O-ZnO-SiO₂ glass-ceramics seals for copper. *Thermochimica Acta*, 584. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.03.037>
- [56] Goswami, M., Sengupta, P., Sharma, K., Kumar, R., Shrikhande, V. K., Ferreira, J. M. F., & Kothiyal, G. P. (2007). Crystallization behaviour of Li₂O-ZnO-SiO₂ glass-ceramics system. *Ceramics International*, 33(5). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.01.013>
- [57] NIIR Board of Consultants and Engineers, The Complete Book on Glass and Ceramics Technology, Asia Pacific Business Press Inc., 2005.
- [58] Çetin, S., Deli Halil (Osmaniye) Bazaltik pomzalarının cam seramik yapımında kullanım olanakları ve karakterizasyonu, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2012

- [59] Mattox, D. M. (2007). Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. In *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. <https://doi.org/10.1016/c2009-0-18800-1>
- [60] Knechtel, R. (2005). Glass frit bonding: An universal technology for wafer level encapsulation and packaging. *Microsystem Technologies*, 12(1-2 SPEC. ISS.). <https://doi.org/10.1007/s00542-005-0022-x>
- [61] MEMS and Sensor Materials 11–036 Sealing glass (2002) Specification FERRO Electronic Materials Santa Barbara, Ca, Rev. 1200 2.
- [62] HVG Fortbildungskurs (1995) Fu“gen von Glas. Verlag der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft Frankfurt Main 1995 ISBN 3-921089-14-X 3.
- [63] Zinke A (1961) Technologie der Glasverschmelzungen. Technisch-physikalische Monographien Band 12, Leipzig 1996 Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.-G 4.
- [64] Knechtel R, Heller J, Wiemer M, Fro“mel J (2003) “Silicon wafer bonding for encapsulating surface micromechanical systems using intermediate glass layers. In: Semiconductor wafer bonding VII, science, technology and applications, proceedings of the 203rd meeting ECS, Paris 5.
- [65] Knechtel R (2003) Wafer level encapsulation of surface micromechanical sensors demands and solution. In: Proceedings of the micro system technologies, Munchen
- [66] ASTM C385-58, “Standard Test Method for Thermal Shock Resistance of Porcelain-Enameled Utensils,” Pennsylvania, 2018.
- [67] Shu, M., Yin, H., Zhong, Q., Shi, X., & Han, H. (2017). Effect of glass powder on acid resistance of enamel coating. *Surface Review and Letters*, 24(3). <https://doi.org/10.1142/S0218625X17500366>
- [68] A. I. Andrews, S. Pagliuca, and W. D. Faust, “Chemical and Electrical Properties,” in Porcelain (Vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Processes The Preparation, Application and Properties of Enamels. Mantova: Tipografia Commerciale, 2011.
- [69] Majumdar, A., & Jana, S. (2001). Glass and glass-ceramic coatings, versatile materials for industrial and engineering applications. *Bulletin of Materials Science*, 24(1). <https://doi.org/10.1007/BF02704843>
- [70] S. Baycık, “Gran“le Y“ksek Fırın C“ruflarının Karo Sekt“r“nde Kullanılabilirliğinin Araştırılması,” Y“ksek Lisans Tezi, İstanbul Technical University, İstanbul, 2003
- [71] Carvalho, M. S., & Scriven, L. E. (1997). Flows in forward deformable roll coating gaps: Comparison between spring and plane-strain models of roll cover. *Journal of Computational Physics*, 138(2). <https://doi.org/10.1006/jcph.1997.5826>
- [72] Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users. (2004). In *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-88953-5>
- [73] <https://gedik.com.tr/dokum/kum-dokum>

- [74] Carlsson, R., & Nayström, P. (2016). Solid Waste Sand Re-use from Swedish Metal Casting. *Procedia Environmental Sciences*, 35. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.07.051>
- [75] Venturelli, C. (2011). Heating Microscopy and its Applications. *Microscopy Today*, 19(1). <https://doi.org/10.1017/s1551929510001185>
- [76] Venturelli, C. (2011). Heating Microscopy and its Applications. *Microscopy Today*, 19(1). <https://doi.org/10.1017/s1551929510001185>
- [77] Montedo, O. R. K., Floriano, F. J., de Oliveira Filho, J., Angoletto, E., & Bernardin, A. M. (2009). Sintering behavior of LZSA glass-ceramics. *Materials Research*, 12(2). <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000200014>
- [78] Debenedetti, P. G., & Stillinger, F. H. (2001). Supercooled liquids and the glass transition. In *Nature* (Vol. 410, Issue 6825). <https://doi.org/10.1038/35065704>
- [79] Zhu, B., Le, Q., Ren, L., Zhou, X., Hou, X., Li, D., & Bao, L. (2023). Effect of Sc Addition on High-Temperature Oxidation Performance of Al-Li Alloy. *Crystals*, 13(1). <https://doi.org/10.3390/cryst13010022>

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Doğukan İlbey ÖREN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2018, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2024, Sakarya Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Yüksek Lisans

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2020-2024 yılları arasında Akcoat İleri Kimyasal Kaplama Malzemeleri şirketinde Cam Kaplama Malzemeleri Departmanı Teknik Servis Uzmanı olarak çalıştı.

DİĞER ESERLER:

- Mika, M., Ören, D. I., & Michal, J. (2020). New Hybrid Phospho-Siloxane Membranes for H₂/O₂ Fuel Cells . *ECS Transactions*, 99(1). <https://doi.org/10.1149/09901.0085ecst>