

**Seramik Sağlık Gereçleri Sır Hatalarının Lazer
Kullanılarak Tamir Edilmesi**

Evren BAŞKUT

Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Kasım-2012

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Evren Başkut'un “Seramik Sağlık Gereçleri Sır Hatalarının Lazer Kullanılarak Tamir Edilmesi” başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Doktora tezi 11.06.2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı		İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. AYDIN DOĞAN		
Üye : Prof. Dr. ALPAGUT KARA		
Üye : Doç. Dr. MÜNEVVER ÇAKI		
Üye : Yard. Doç. Dr. GÜRAY KAYA		
Üye : Yard. Doç. Dr. TUĞRUL SEYHAN		

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ SİR HATALARININ LAZER KULLANILARAK TAMİR EDİLMESİ

Evren BAŞKUT

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

**Danışman: Prof. Dr. Aydın DOĞAN
2012, 131 sayfa**

Bu tezde, düşük sıcaklık beyaz-opak frit kompozisyonunun geliştirilmesi ve lazer (Yüksek Güçlü Diyot Lazer (HPDL) ve Nd-YAG) kullanarak seramik sağlık gereçleri sır hatalarının ekonomik ve hızlı bir şekilde lokal olarak tamir edilmesi ve daha sonraki pişirim basamaklarının ortadan kaldırması ele alınmıştır. Uygun termal genleşme katsayısına sahip ve düşük sıcaklıkta ergiyen beyaz-opak frit kompozisyonları geliştirilmiştir. 300 W, 810 nm (CW) Diyot Lazer ve 60W, 1064nm Nd-YAG lazer ile sinterlenen numuneler optik mikroskop, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçınimli x-ışını detektörü (EDX) ile incelenmiştir. Mikro çatlak ve porozite içermeyen tamir yüzeyi elde edilmesi için uygun lazer parametreleri belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen bulgular ile seramik sağlık gereçleri sır hatalarının diyot lazer ve Nd-YAG lazer kullanılarak mikro çatlak ve porozite olmaksızın lokal olarak tamir edilebileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Düşük sıcaklık beyaz-opak frit, Diyot lazer, Nd-YAG lazer

ABSTRACT

PhD Dissertation

LOCALIZED HEAT-TREATING OF SANITARY-WARE CERAMICS SURFACE IMPERFECTIONS BY USING LASERS

Evren BAŞKUT

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

**Supervisor: Prof. Dr. Aydın DOĞAN
2012, 131 pages**

In this thesis, we aimed to develop the fast and economical technique by using lasers (high power diode laser (HPDL) and Nd-YAG) and specially developed low melting white-opaque frit towards the localized heat-treating of surface imperfections by eliminating further firing step. New white opaque frit compositions which have proper thermal coefficient of expansion and low melting capability were developed. Samples which are irradiated by 300 W, 810 nm (CW) high power diode laser (HPDL) and 60 W, 1064 nm Nd-YAG laser were examined by using optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and energy disperse X-ray analysis (EDX) techniques. Laser parameters were optimized to achieve crack free and non porous surface. The results showed that, glaze defects on sanitary ware ceramics could be localized repaired without micro crack and porosity by using high power diode laser and Nd-YAG laser.

Keywords: Low melting white-opaque frit, Diode laser, Nd-YAG laser, surface imperfection

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danışman hocam Prof. Dr. Aydın DOĞAN'a, yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Prof. Dr. Alpagut KARA ve Doç. Dr. Münevver ÇAKI'ya katkılarından dolayı teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarım süresince manevi desteğini hissettiğim değerli grup arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim. Arkadaşça ve çok iyi bir çalışma ortamı yaratan tüm Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü öğretim elemanlarına teşekkür ederim

Bana her zaman maddi ve manevi büyük destek olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Evren BAŞKUT

Kasım 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ SEKTÖRÜ	3
2.1. Üretim Yöntemi.....	3
2.2. Üretim Teknolojisi	5
2.3. Üretimde Karşılaşılan Hatalar	5
2.3.1. İğne deliği.....	5
2.3.2. Leke	6
2.3.3. Blister	6
2.3.4. Toplanma.....	6
2.3.5. Çatlak	7
2.4. Tamir Prosesi.....	7
3. LAZER SİSTEMLERİ	8
3.1. Lazer Nedir ?	8
3.2. Lazer Bileşenleri	8
3.2.1. Lazerleme maddesi.....	9
3.2.2. Harekete geçirme mekanizması	9
3.2.3. Optik rezonatör.....	9
3.3. Lazerin Çalışma Prensibi.....	10
3.4. Lazer Çeşitleri	11
3.4.1. Katı hal lazerleri	11

3.4.2. Gaz lazerler	12
3.4.3. Sıvı lazerler	13
3.4.4. Yarı iletken (diyet) lazerler	13

4 . SERAMİK YAPILARIN LAZER SİSTEMLERİ KULLANILARAK SİENTERLENMESİ 15

4.1. Lazer Etkileşim Derinliği ve Ergitme Derinliğinin Karşılaştırılması	15
4.2. Lazer ile Sinterlemenin Yüzey Pürüzlülüğü ve Islatma Açısı Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması	16
4.3. Lazer Sinterlemenin Mikroyapı Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması ..	18
4.4. Lazer Sinterleme Sonrası Çatlak ve Porozite Oluşumu	21
4.4.1. Katı-sıvı ara yüzeyinde porozite oluşumu.....	21
4.4.2. Çatlak oluşumu.....	24
4.5. Koruyucu Gaz Sistemlerinin Sinterlemeye Etkileri	25

5.SERAMİK SIRLARI VE FRİT 27

5.1. Fritleştirme İşleminin Amacı.....	27
5.2. Frit Üretimi.....	28
5.3. Frit Üretiminde Kullanılan Oksitler	29
5.3.1. Silika(SiO_2)	30
5.3.2. Alümina(Al_2O_3).....	30
5.3.3. Sodyum oksit(Na_2O)	30
5.3.4. Potasyum oksit(K_2O).....	30
5.3.5. Lityum oksit (Li_2O).....	31
5.3.6. Kalsiyum oksit (CaO).....	31
5.3.7. Magnezyum oksit(MgO)	31
5.3.8. Çinko oksit(ZnO)	32
5.3.9. Zirkonyum oksit (ZrO_2)	32
5.3.10. Bor oksit (B_2O_3)	32
5.4. Frit Üretimini Etkileyen Parametreler	33
5.4.1. Ergime faktörü.....	33
5.4.2. Yüzey gerilmesi.....	34

5.4.3. Genleşme katsayısı.....	34
--------------------------------	----

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **36**

6.1. Piyasada Bulunan Düşük Sıcaklık Frit Kompozisyonlarının Kimyasal İçeriklerinin İncelenmesi.....	36
6.2. Literatürdeki Frit Kompozisyonlarının Ergime Davranışının İncelenmesi	38
6.2.1. EB-1 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	40
6.2.2. EB-2 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	41
6.2.3. EB-3 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	42
6.2.4. EB-4 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	43
6.2.5. EB-5 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	44
6.2.6. EB-6 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	45
6.2.7. EB-7 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	46
6.2.8. EB-8 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	47
6.2.9. EB-9 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	48
6.2.10. EB-10 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	49
6.2.11. EB-11 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	50
6.2.12. EB-12 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	51
6.2.13. EB-13 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	52
6.2.14. EB-14 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	53
6.2.15. EB-15 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	54
6.2.16. EB-16 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	55
6.2.17. EB-17 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	56
6.2.18. EB-18 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	57
6.2.19. EB-19 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	58
6.2.20. EB-20 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	59
6.3. Frit Yapımında Kullanılan Oksitlerin Yumuşama Sıcaklığına Etkisi	60
6.3.1. Sodyum oksidin yumuşama sıcaklığına etkisi	62
6.3.2. Potasyum oksidin yumuşama sıcaklığına etkisi	64
6.3.3. Lityum oksidin yumuşama sıcaklığına etkisi	65
6.3.4. Florun yumuşama sıcaklığına etkisi.....	66
6.3.5. Bor oksidin yumuşama sıcaklığına etkisi.....	68

6.4. Düşük Ergime Noktası ve Uygun Termal Genleşme Katsayısına Sahip Kompozisyonun Tespit Edilmesi	69
6.4.1. AX-3 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu.....	70
6.4.2. E-1 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	71
6.4.3. AD-14 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu.....	72
6.4.4. AD-13 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu.....	73
6.4.5. AD-12 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu.....	74
6.5. AD-12 Kompozisyonu Üzerinde Yapılan Modifikasyonlar	75
6.5.1. AD-12-1 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	76
6.5.2. AD-12-2 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	77
6.5.3. AD-12-3 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	78
6.5.4. AD-12-4 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	79
6.5.5. AD-12-5 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	80
6.5.6. AD-12-6 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	81
6.5.7. AD-12-7 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	82
6.5.8. AD-12-8 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	83
6.5.9. AD-12-9 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	84
6.5.10. AD-12-10 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	85
6.5.11. AD-12-11 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	86
6.5.12. AD-12-12 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	87
6.5.13. AD-12-13 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu	88
6.6. Pyrometre Ölçümleri ile Uygun Kompozisyonun Belirlenmesi	89
6.7. Spektrofotometre Ölçümleri ile Uygun Kompozisyonun Belirlenmesi	90
6.8. Dolgu Pastası Kompozisyonlarının Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu ...	92
6.8.1. 45 µm altı tane boyut dağılımına sahip öğütülmüş pişmiş seramik kırığı karakterizasyonu	93
6.8.2. 63 µm altı tane boyut dağılımına sahip öğütülmüş pişmiş seramik kırığı karakterizasyonu	95
6.9. Seramik Sır Hatalarının Tamir İşleminde Kullanılan Lazerler	100
6.10. Seramik Sır Hatalarının Tamir İşleminde Kullanılan Lazer Parametrelerinin Belirlenmesi.....	102
6.10.1. Lazer demetinin çapı	102

6.10.2. Tarama hızı.....	103
6.10.3. Tarama sayısı.....	104
6.10.4. Tarama şekli	104
6.10.5. Güç yoğunluğu	105
6.11. Malzemenin Absorbsiyonu	106
6.12. Tamir İşlemi	107
6.12.1. Bünyeye kadar ilerlemiş hataların tamir işlemi.....	107
6.12.2. Sır yüzeyinde kalan hataların tamir işlemi	118
6.13. Tamir Kalitesinin Arttırılması.....	121
6.14. Fiziksel, Kimyasal ve Mekaniksel Özelliklerin Belirlenmesi.....	121
6.14.1. Yüzey sertliğinin belirlenmesi	121
6.14.2. Deterjana dayanıklılığın belirlenmesi	122
6.14.3. Seyreltik aside dayanıklılığın belirlenmesi	123
6.14.4. Seyreltik alkaliye dayanıklılığın belirlenmesi.....	124
6.14.5. Sırın zamanla çatlamaya dayanıklılığın belirlenmesi	124
6.14.6. Mekaniksel özelliklerin belirlenmesi	125
 7. GENEL SONUÇLAR	 126
 KAYNAKLAR	 129

ŞEKİLLER LİSTESİ

2.1. Seramik sağlık gereçleri üretim şeması	4
3.1. Lazer ve normal ışığının farkları.....	9
3.2. Lazer demeti oluşumu	10
3.3. Enerji seviyesi diyagramı	11
3.4. Ruby lazer	12
3.5. Gaz lazer iç yapısı	13
3.6. Diyet lazer enerji oluşumu	14
4.1. Lazer etkileşim derinliği ve ergitme derinliğinin kullanılan lazer tipine göre değişimi	16
4.2. Al_2O_3 'in a) Diyet lazer sinterleme öncesi b) Diyet lazer sinterleme sonrası mikroyapısı.....	17
4.3. Lazer sinterleme sonucu yüzeydeki O_2 içeriğinin EDX analizi sonuçları	18
4.4. a) Lazer sinterleme öncesi b) CO_2 lazer sinterleme sonrası c) Diyet lazer sinterleme sonrası XRD analizi.....	19
4.5. %85 Al_2O_3 bazlı refrakter malzemenin a) CO_2 lazer sinterleme sonrası b) Diyet lazer sinterleme sonrası mikroyapısı	20
4.6. Eriyik içerisindeki sıvı akışı.....	22
4.7. Eriyik içerisinde kabarcık ve katılaşma ara yüzeyinin hareketi.....	22
4.8. %14 porozite içeren Al_2O_3 bazlı seramik yapı.....	23
4.9. %17 porozite içeren Al_2O_3 bazlı seramik yapı.....	24
4.10. O_2 , He, Ar gazlarının eriyiğin soğuma hızına etkisi	26
4.11. a) O_2 b) Ar c) He gazları ile soğutma sonrası oluşan mikro yapılar	26
5.1. Frit üretim akım şeması.....	28
6.1. A- firmasına ait ticari fritin ısı mikroskobu analizi.....	37
6.2. B- firmasına ait ticari fritin ısı mikroskobu analizi.....	38
6.3. Frit fırını pişirim rejimi	39
6.4. EB-1 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	40
6.5. EB-2 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	41
6.6. EB-3 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	42
6.7. EB-4 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	43

6.8. EB-5 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	44
6.9. EB-6 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	45
6.10. EB-7 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	46
6.11. EB-8 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	47
6.12. EB-9 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	48
6.13. EB-10 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	49
6.14. EB-11 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	50
6.15. EB-12 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	51
6.16. EB-13 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	52
6.17. EB-14 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	53
6.18. EB-15 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	54
6.19. EB-16 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	55
6.20. EB-17 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	56
6.21. EB-18 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	57
6.22. EB-19 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	58
6.23. EB-20 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	59
6.24. Frit kompozisyonunda kullanılan oksit miktar-opaklık ilişkisi	62
6.25. Na ₂ O miktarı değişiminin ısı mikroskobu verilerine etkisi.....	63
6.26. Na ₂ O miktarının yumuşama sıcaklığına etkisi.....	63
6.27. K ₂ O miktarı değişiminin ısı mikroskobu verilerine etkisi	64
6.28. K ₂ O miktarının yumuşama sıcaklığına etkisi.....	65
6.29. Li ₂ O miktarının yumuşama sıcaklığına etkisi	65
6.30. Li ₂ O miktarı değişiminin ısı mikroskobu verilerine etkisi.....	66
6.31. F miktarı değişiminin ısı mikroskobu verilerine etkisi	67
6.32. F miktarının yumuşama sıcaklığına etkisi.....	67
6.33. B ₂ O ₃ miktarı değişiminin ısı mikroskobu verilerine etkisi	68
6.34. B ₂ O ₃ miktarının yumuşama sıcaklığına etkisi.....	69
6.35. AX-3 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	70
6.36. E-1 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi.....	72
6.37. AD-14 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi.....	73
6.38. AD-13 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi.....	74
6.39. AD-12 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi.....	75

6.40. AD-12-1 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	76
6.41. AD-12-2 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	77
6.42. AD-12-3 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	78
6.43. AD-12-4 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	79
6.44. AD-12-5 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	80
6.45. AD-12-6 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	81
6.46. AD-12-7 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	82
6.47. AD-12-8 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	83
6.48. AD-12-9 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	84
6.49. AD-12-10 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	85
6.50. AD-12-11 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	86
6.51. AD-12-12 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	87
6.52. AD-12-13 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi	88
6.53. Pyrometre deney düzeneği	89
6.54. Pyrometre ölçüm sonuları	90
6.55. Spektrometre renk ölçümleri.....	91
6.56. 45 µm altı öğütülmüş pişmiş seramik kırığı tane boyut dağılımı.....	92
6.57. 63 µm altı öğütülmüş pişmiş seramik kırığı tane boyut dağılımı.....	93
6.58. %36 NaSiO ₂ içeren 45 µm altı öğütülmüş pişmiş seramik kırığın 1 gün bekleme sonrası alınan SEM görüntüsü	94
6.59. %40 NaSiO ₂ içeren 45 µm altı öğütülmüş pişmiş seramik kırığın 1 gün bekleme sonrası alınan SEM görüntüsü	94
6.60. %43 NaSiO ₂ içeren 45 µm altı öğütülmüş pişmiş seramik kırığın 1 gün bekleme sonrası alınan SEM görüntüsü	95
6.61. %36 NaSiO ₂ içeren 63 µm altı öğütülmüş pişmiş seramik kırığın 1 gün bekleme sonrası alınan SEM görüntüsü	96
6.62. %40 NaSiO ₂ içeren 63 µm altı öğütülmüş pişmiş seramik kırığın 1 gün bekleme sonrası alınan SEM görüntüsü	96
6.63. %43 NaSiO ₂ içeren 63 µm altı öğütülmüş pişmiş seramik kırığın 1 gün bekleme sonrası alınan SEM görüntüsü	97
6.64. %43 NaSiO ₂ içeren 63 µm altı öğütülmüş pişmiş seramik kırığın 1 gün açık havada bekleme sonrası A bölgesindeki EDX analizi.....	98

6.65. %43 NaSiO ₂ içeren 63 µm altı öğütülmüş pişmiş seramik kırığın 1 gün açık havada bekleme sonrası B bölgesindeki EDX analizi	99
6.66. Nd-YAG lazer ünitesi	100
6.67. Lazer sinterleme ve aşındırma işleminde oluşan ısı etkileşim bölgesi	101
6.68. Nd-YAG lazer kullanılarak açılan delikler	101
6.69. Diyot lazer sinterleme ünitesi.....	102
6.70. Fokus uzaklığı ile ışın demet profili değişimi.....	103
6.71. Topaklanma “balling”hatası.....	104
6.72. a) tek yönlü b) zig-zag c) hatch şeklinde tarama.....	105
6.73. A) mikro çatlak ve B) porozite görüntüsü	105
6.74. ZrO ₂ , SnO ₂ ve TiO ₂ içeren kompozisyonların absorpsiyon değerleri	106
6.75. CO ₂ gazı birikmesi (Black core)	108
6.76. Tamir sonrası BSE görüntüsü A) İşletme sır B) Tamir sonrası frit	109
6.77. Tamir öncesi numune kesitinden BSE görüntüsü A) İşletme sır B) İşletme bünye.....	109
6.78. Tamir öncesi işletme bünyesinin EDX alan analizi	110
6.79. Tamir öncesi işletme sırnın EDX alan analizi	111
6.80. Tamir sonrası numune kesitinden BSE görüntüsü A) İşletme bünye B) İşletme bünye C) Dolgu pastası D) Frit	112
6.81. A bölgesi EDX alan analiz sonucu.....	113
6.82. B bölgesi EDX alan analiz sonucu.....	114
6.83. C bölgesi EDX alan analiz sonucu.....	115
6.84. D bölgesi EDX alan analiz sonucu.....	116
6.85. AD-12-13 fritinin sinterleme sonrası yüzeyinden EDX alan analizi	117
6.86. Tamir bölgesi kesitinin optik mikroskop görüntüsü	118
6.87. Tamir bölgesi kesitinin BSE görüntüsü	119
6.88. Tamir bölgesi kesitinin EDX alan analiz sonucu.....	119
6.89. Tamir bölgesinin optik mikroskop görüntüsü	120
6.90. Tamir bölgesi yüzeyinin BSE görüntüsü	120

ÇİZELGELER LİSTESİ

4.1. Yumuşak çeliğin yüzey pürüzlülüğü, yüzey enerjisi ve ıslatma açısının kullanılan lazer sistemleri ve öncesindeki değişimi.....	17
4.2. Diyot lazer sinterlemesi sonucu yüzey pürüzlülüğü, yüzey enerjisi ve ıslatma açısının değişimi (UT=lazer sinterleme öncesi, LT=lazer sinterleme sonrası)	17
5.1. Oksitlerin ergime katsayıları	33
5.2. Ergime faktörünün sıcaklıkla değişimi	33
5.3. Oksitler yüzey gerilme faktörleri	34
5.4. Teorik termal genleşme katsayılar	35
6.1. A- firmasına ait ticari frit kompozisyonu.....	37
6.2. B- firmasına ait ticari frit kompozisyonu	38
6.3. EB-1 frit kompozisyonunun analizi	40
6.4. EB-2 frit kompozisyonunun analizi	41
6.5. EB-3 frit kompozisyonunun analizi	42
6.6. EB-4 frit kompozisyonunun analizi	43
6.7. EB-5 frit kompozisyonunun analizi	44
6.8. EB-6 frit kompozisyonunun analizi	45
6.9. EB-7 frit kompozisyonunun analizi	46
6.10. EB-8 frit kompozisyonunun analizi	47
6.11. EB-9 frit kompozisyonunun analizi	48
6.12. EB-10 frit kompozisyonunun analizi	49
6.13. EB-11 frit kompozisyonunun analizi	50
6.14. EB-12 frit kompozisyonunun analizi	51
6.15. EB-13 frit kompozisyonunun analizi	52
6.16. EB-14 frit kompozisyonunun analizi	53
6.17. EB-15 frit kompozisyonunun analizi	54
6.18. EB-16 frit kompozisyonunun analizi	55
6.19. EB-17 frit kompozisyonunun analizi	56
6.20. EB-18 frit kompozisyonunun analizi	57
6.21. EB-19 frit kompozisyonunun analizi	58

6.22. EB-20 frit kompozisyonunun analizi	59
6.23. SiO ₂ /B ₂ O ₃ değişen oranlarda beyazlığa, parlaklığa ve yüzey kalitesine etkisi	60
6.24. EB-8 kompozisyonunda Na ₂ O, K ₂ O, Li ₂ O, F ve B ₂ O ₃ 'in yumuşama sıcaklığı üzerinde etkilerinin belirlenmesine yönelik olarak yapılan modifikasyonlar.....	61
6.25. AX-3 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı.....	70
6.26. E-1 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı	71
6.27. AD-14 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı.....	72
6.28. AD-13 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı.....	73
6.29. AD-12 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı.....	74
6.30. İşletme çamur ve sır termal genleşme değerleri.....	75
6.31. AD-12-1 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı	76
6.32. AD-12-2 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı	77
6.33. AD-12-3 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı	78
6.34. AD-12-4 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı	79
6.35. AD-12-5 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı	80
6.36. AD-12-6 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı	81
6.37. AD-12-7 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı	82
6.38. AD-12-8 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı	83
6.39. AD-12-9 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı	84
6.40. AD-12-10 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı	85
6.41. AD-12-11 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı	86
6.42. AD-12-12 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı	87
6.43. AD-12-13 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı	88
6.44. 45 µm altı tane boyutuna sahip öğütülmüş pişmiş seramik kırığı sertlik değerleri	94
6.45. 63 µm altı tane boyutuna sahip öğütülmüş pişmiş seramik kırığı sertlik değerleri	96
6.46. Deterjana dayanıklılık deneyi için hazırlanan kompozisyon	123

1.GİRİŞ ve AMAÇ

Dünyada birçok sektörde olduğu gibi seramik sağlık gereçleri üretiminde de sıkı bir rekabet yaşanmaktadır. Üretim kapasiteleri arttırılmakta, teknoloji, ürün geliştirme ve tasarım hızla gelişmekte, tasarım, üretim ve lojistikte hız önem kazanmakta ve tüm bunların yanında fiyatlar düşmekte ve kâr payları daralmaktadır. Oluşan bu durum sektördeki kuruluşları tüm süreçlerde "verimlilik artışı" sağlama çalışmalarına yöneltmektedir. Üreticiler müşterilerin kaliteli ürün taleplerini iç fireleri ve müşteri şikâyetlerini azaltarak, fiyat düşüşü taleplerini, kazanılan verimlilik artışı ve maliyet düşüşü sağlayarak, hızlı sevkiyat taleplerini ise üretim ve lojistikte çevrim zamanını azaltarak cevap vermeye çalışmaktadır.

Emek yoğun bir sektör olan seramik sağlık gereçlerinde işçilik ve enerji maliyetlerinin yüksek olması sektörü teknoloji kullanmaya yönlendirmiştir. Özellikle Avrupa Birliği (AB) ülkeleri bu yönde çalışmalara ve araştırmalara ivme kazandırmış, bunun sonucunda üretim kademelerinde önemli teknolojik gelişmeler olmuştur. Sektörde son yıllarda otomasyondaki artışla ve pişirim sürelerinin kısalması ile enerji giderlerinin göreceli olarak azalmasına neden olunmuşsa da üretim girdileri içinde enerjinin önemli bir payı bulunmaktadır.

Seramik sağlık gereçleri sektöründe hata, fire, ıskarta, tamir ve 2. pişirim terimleri ve bu sayede oluşan maliyetler diğer sektörlerle göre daha aşına terimlerdir çünkü üretimin her aşamasında fire ve tamir işlemi vardır. Bu nedenle üretim bölümlerinde günlük iş hayatının büyük bir bölümü fire azaltma çalışması yapılarak geçirilmektedir.

Seramik sağlık gereçleri üretiminde 2. pişirim olarak tabir edilen işlem, pişmiş ürün üzerinde karşılaşılan hatalarının tamir edilerek tekrar fırınlanması işlemidir. 1. pişirim rejimi 12 saatte tamamlanırken tamir fırınının pişirme rejimi yaklaşık 23 saatte tamamlanmaktadır. Pişmiş ürün tekrar pişirildiği için ürünlerin deformasyona uğraması ve üründe çatlak oluşma ihtimali 1. pişirime göre daha yüksektir. Sonuç olarak 2. pişirim prosesi, ürün üzerine ikinci bir işlem uygulanması ve yüksek enerji kaybına neden olması nedeniyle üretime ek bir maliyet getirmektedir.

Bu nedenlerden dolayı çalışmanın amacı, seramik sektöründe sıkça karşılaşılan demir lekesi, sır üstü parça, sır altı parça ve angop hatalarının geliştirilecek olan lazer uygulamasıyla daha kısa bir sürede, daha ucuz ve daha kaliteli bir şekilde tamir edilmesinin sağlanmasıdır. Tamir bölgesinde, geliştirilen fritin Nd-YAG ve Diyot lazerle pişirilmesi sonrasında tamir yeri belli olmayan, porozite ve mikro çatlak içermeyen bir yapı elde edilebilecektir. Tamir fırını sadece deformasyona uğrayan ürünlerin tamirinde kullanılacaktır. Tamir fırınına olan ihtiyaç azalması, buna bağlı olarak enerji ve yakıt tüketiminin azaltılması, tamir edilen ürünün fırında deformasyona uğramasından dolayı ıskarta olan malların önlenmesi ve bu şekilde verimliliğin arttırılması kullanılacak olan yöntemin en önemli avantajlarıdır.

2. SERAMİK SAĞLIK GEREÇLERİ SEKTÖRÜ

Teknik adı vitrifiye seramik olan seramik sağlık gereçleri; kil, kaolin, kuvars, feldspat gibi inorganik hammaddelerin belirli oranlarda karıştırılarak akışkan bir çamur haline getirilmesi ve daha sonra alçı ve/veya sentetik reçine kalıplarda şekillendirilmesi ile elde edilmektedir. Kalıplardan alınan ürünler kurutulduktan sonra su emme değeri % 0,75'in altında olacak şekilde 1200-1250⁰C civarında pişirilmektedir [1].

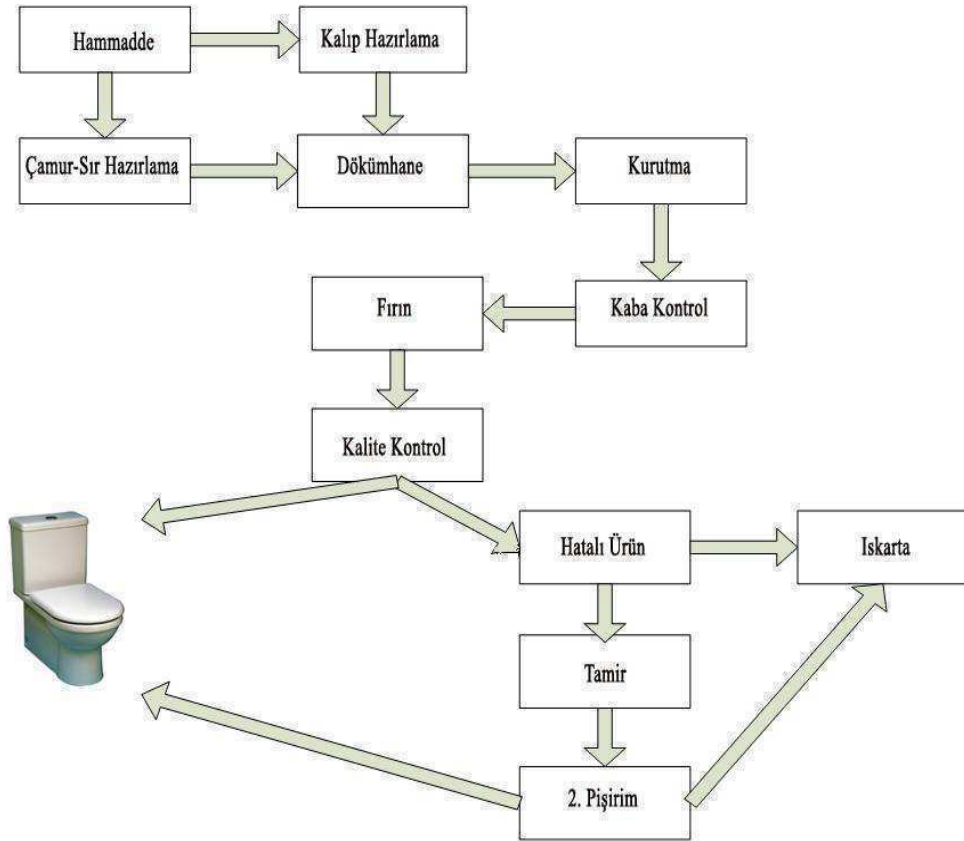
Türkiye'de 1960'da 200.000 parça/yıl üretilirken 46 yıl içinde yapılan teknolojik yatırımlar ve arttırılan kapasite ile 23 milyon parça/yıl seviyelerine ulaşılmıştır. Üretimde artan kaliteyle birlikte 2006 yılında Türkiye, üretiminin 15,6 milyon adedini yurtdışına ithal ediyor duruma gelmiştir. 2005 yılı verilerine göre Türkiye, Avrupa'nın ikinci büyük seramik sağlık gereçleri üreticisidir ve Avrupa genelindeki üretimin %18'ini karşılamaktadır [2].

2.1. Üretim Yöntemi

Seramik sağlık gereçleri üretiminde geleneksel üretim yöntemi döküm sistemidir. Bu sistemde sulu çamur alçı kalıplar içine dökülür, belirli bir süre içinde sulu çamurun suyu alçı tarafından emilir ve çamur dış cidardan iç cidara doğru kalınlık alır. Sürenin bitiminde emilmemiş sulu çamur geri boşaltılarak şekillendirme gerçekleştirilir. Şekil 2.1'de seramik sağlık gereçleri üretim şeması verilmektedir [1].

- Teksir kalıplar kullanılarak ürüne şekil verecek alçı kalıp parçaları oluşturulur.
- Kil, kaolin, feldspat gibi seramik ana hammaddeleri belirli bir reçeteye göre karıştırılıp, sulu bir şekilde değirmende öğütülerek seramik çamuru elde edilir.
- Kaolin, kuvars, zirkonyum silikat gibi seramik mineralleri yine belli bir reçeteye göre kırılıp öğütüldükten sonra seramik sıı elde edilir. Renkli ürünler için sıra boya ilave edilerek sır renklendirilir.

- Çamur hazırlama aşamasında istenilen kıvama getirilen çamurun, farklı döküm teknolojileri kullanılarak alçı veya sentetik reçine kalıplara dökülmek suretiyle şekilli gövdenin oluşturulması işlemidir. Kalıplarda yeterli et kalınlığına ulaşan gövdenin kalıbı sökülür ve kurumaya bırakılır.
- Kalıpta şekillendirilerek kurutulan yarı mamul gövde, sırlama bölümünde robot veya el ile sırlanır ve tekrar kurumaya bırakılır.
- Kuruyan sırlı yarı mamuller yaklaşık 1250°C civarında pişirilir. Fırınlardan pişmiş olarak çıkarılan ürünler kontrol edilir ve tamir edilebilir hatası olan ürünler tamir edilerek yaklaşık 1200°C sıcaklıkta ikinci kez pişirilir. Kalite kontrol bölümünde sınıflandırılan ürünler mamul stok ambarlarında stoklanır.



Şekil 2.1. Seramik sağlık gereçleri üretim şeması

2.2. Üretim Teknolojisi

Şekillendirilmiş ve kurutulmuş ürüne, fırında istenilen mikro yapı ve özellikleri kazandırmak için ısıtıl işlem uygulanır. Bu süreç “pişirme” olarak tanımlanır. Bu nedenle seramik sektörü en çok doğalgaz kullanan sektörlerden biridir. Birim maliyet içinde doğalgaz girdisinin payı firmadan firmaya ve kullanılan teknolojiye göre değişmekle birlikte, Türkiye genelinde % 10-15 düzeyindedir.

Seramik sağlık gereçleri üretiminde 2. pişirim olarak tabir edilen işlem, pişmiş ürün üzerinde karşılaşılan hatalarının tamir edilerek tekrar fırınlanması işlemidir. 1. pişirim rejimi 12 saatte tamamlanırken, tamir fırınının pişirme rejimi yaklaşık 23 saatte tamamlanmaktadır. Ürünün ikinci bir ısıtıl işleme maruz kalması ve yüzeyine tamir işlemi uygulanması yüksek enerji ve işçilik maliyetine neden olmaktadır. Bu nedenle verimlilik sağlayacak yeni yöntemler aranmaya başlanmıştır. Yapılan literatür incelemeleri sonucunda, seramik sağlık gereçleri sıralı hatalarının lazer ile tamir edilmesiyle enerji girdisinin azaltılabileceği, tamir süresinin çok daha kısa zamanda gerçekleştirilebileceği ve maliyetlerin azaltılabileceği öngörülmektedir.

2.3. Üretimde Karşılaşılan Hatalar

Pişirim sonrasında seramik üzerinde tespit edilen hatalar, tamir edilebilir ve tamir edilemez şeklinde ikiye ayrılmaktadır. Tamir edilemez durumdaki hatalı ürünler ıskartaya ayrılır. Tamir edilebilen hatalar uygun malzemeler kullanılarak tamir edilir ve tekrar pişirilir. Bu hatalar iğne deliği, leke, toplanma, küçük boyutlu blister ve küçük boyutlu ilerlememiş çatlaklardır.

2.3.1. İğne deliği

Uygun olmayan fırın rejimi, sıralı ve bünyede bulunan karbonun yanması ve pişirim sırasında ortaya çıkan CO, CO₂, CH₄ ve SO₃ gazların sıralı yüzeyine kadar

yükselerek patlaması yüzeyde kapanmayan ince deliklerin oluşmasına neden olur [3].

Sırın, yumuşama noktasının düşük olması ve düşük sıcaklıklarda ergimesi sonucunda sır ve bünyede meydana gelen reaksiyonlar sonucu oluşan gazlar uzaklaşmak için yeterli zamanı bulamazlar. Bu nedenle kullanılacak sır mümkün oldukça yüksek sıcaklıkta yumuşamaya başlamalı ve pişme sıcaklığında erimesini tamamlamalıdır [4].

2.3.2. Leke

Sır ve çamur hazırlamada kullanılan hammaddelerde bulunma ihtimali olan demir bileşiklerinin sır ile reaksiyona girmesi ve sır yüzeyine doğru yayılarak çıkması sonucunda karşılaşılan hata türüdür. Sırlaması tamamlanmış, pişmemiş ürünlerin yüzeyine kirli bir ortamdan gelen partiküllerin yapışması ve pişirim sonrası hatalara neden olması ihtimal dâhilindedir [3].

2.3.3. Blister

Sır-çamur ara yüzeyinde oluşan ve yüzey düzgünlüğünü bozan büyük hava kabarcıkları blister olarak adlandırılır. Gaz çıkışı çok fazla olup yüzeye ulaşırsa, sır yüzeyinde patlar ve büyük delikler, kraterler oluşur. Küçük boyutlu blister hataları tamir edilebilirken, büyük boyutlu ve iç kısımlara doğru büyüyen hataların tamiri zordur [3].

2.3.4. Toplanma

Toplanma, sırlı pişirilmiş ürün yüzeyinde sırsız veya kısmen sırlı bölgelerin oluşmasıdır. Sırın yüzey geriliminin yüksek olması, pişirim öncesi bünye-sır arasındaki ara yüzeyin zayıflığı, kuruma sırasında sırın fazla küçülmesi, kuru sır mukavemetinin zayıf olması ve kalın sırlama bu hataya neden olur [3].

2.3.5. Çatlak

Sırla bünyenin genleşme katsayılarının farklı oluşundan meydana gelir. Bu yüzden bünye ile sırlın birbirine uydurulması gerekir. Sırlın genleşme katsayısı bünyeden büyük olursa kılcal çatlaklar oluşur. Bu durumda bünyenin genleşme katsayısının artırılması, ya da dengelemek için sırlın genleşme katsayısını düşürmek, elastikiyetini artırmak gerekmektedir. Sırlın genleşme katsayısı bünyeden küçük olursa sırl kopmaları ve dairesel çatlamalara neden olur. Yüzey dolayısıyla dzgnlyęn ve przszlyęn kaybeder. Bu durumda bünyenin genleşme katsayısı düşürülmeye çalışılır [3].

2.4. Tamir Prosesi

Pişirilen rnlerin kalite standartlarına göre incelererek tamir edilebilir veya ıskarta olarak ayrılması sonunda tamir edilecek ürünler sıcak tamir kısmına ayrılır. Hatanın türü ve byklyęne göre farklı tamir yöntemleri kullanılmaktadır. İlk olarak tamir yapılacak bölge mekanik işlemle oyulur. Eğer oluşan hata sırl yüzeyinde ise mekanik işlem sonrasında bölgeye tamir sırl ve tamir macunu uygulanarak işlem tamamlanır. Eğer hata bünyeye kadar ilerliyorsa hatalı bölge mekanik işlem sonrasında bölge tamir çamuru, tamir macunu ve tamir sırl kullanılarak tamir edilir. Tamir edilen ürünler daha sonra ilk pişirime nazaran daha uzun süren bir pişirim rejiminde pişirilirler.

3. LAZER SİSTEMLERİ

3.1. Lazer Nedir?

Tek renkli, oldukça düz, yoğun ve aynı fazlı paralel dalgalar halinde genliği yüksek güçlü bir ışık demeti üreten cihaza lazer denir. Lazer, Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (Oluşturulmuş Radyasyon Yayılımı ile Işın Büyütülmesi) cümlesindeki kelimelerin baş harflerinden türetilmiştir. 1960 yılında ABD’de Theodore H. Maiman tarafından keşfedilmiştir. Normal ışık birçok renkten oluşan polikromatik bir ışık demetidir. Monokromatik (Tek frekanslı) ışık ise tek bir renkten oluşur. Lazer eş fazlı (Coherent) yayılım yapar. Birden fazla dalga boyu içeren normal ışık, yayıldığı mesafeye bağlı olarak şiddetini kaybeden eş fazlı olmayan (Incoherent) bir yayılma gösterir. Monokromatik olan lazerler çok uzun mesafelere çok az dağılım göstererek yayılırlar. Kısacası lazer ışını, frekansı ve fazı kesin olarak belirli bir elektromanyetik dalgadan ibarettir. Lazer ışığının ve normal ışığın farkları Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Eş fazlılığı, lazer ışığını monokromatik ve yönlenmiş olmasını sağlar. Bu özellik, lazerlerin, pratikte birçok uygulama alanı bulmasını sağlar. Örnek olarak, frekansı bilinen bir lazer ışını bir dürbünden geçirilerek daha hassas arazi ölçüm ve taramaları yapmak mümkündür ya da lazer ışığını tek bir noktada toplayarak çok büyük genlikli ışınlar elde edilebilir. Ayrıca, lazer ışığının genliğinin yanı sıra, fazının da bilinmesi, etkileşmeye girdiği malzemenin yapısı hakkında bilgi vermesini sağlar. Bazı uygulamalarda lazerin bu özelliğinden yararlanılmaktadır [5].

3.2. Lazer Bileşenleri

Tüm lazerlerde 3 ana bileşen bulunmaktadır. Bunlar Lazerleme maddesi, harekete geçirme mekanizması ve optik rezonatördür [5].

3.2.1. Lazerleme maddesi

Lazerleme maddesi katı, sıvı, gaz veya plazma şeklinde olabilir. Lazerleme maddesi dışarıdan uygulanan enerjiyi depolayabilir. Fotonların atomlara çarpmasıyla hareketlenen atom fazla enerjiyi fotonlar şeklinde yayar [5].

3.2.2. Harekete geçirme mekanizması

Lazerleme maddesindeki parçacıkların (atomlar ya da moleküller) harekete geçmesi için uygulanan elektrik akımı veya farklı dalga boyundaki ışık kaynağı formundaki enerji kaynağıdır [5].

3.2.3. Optik rezonatör

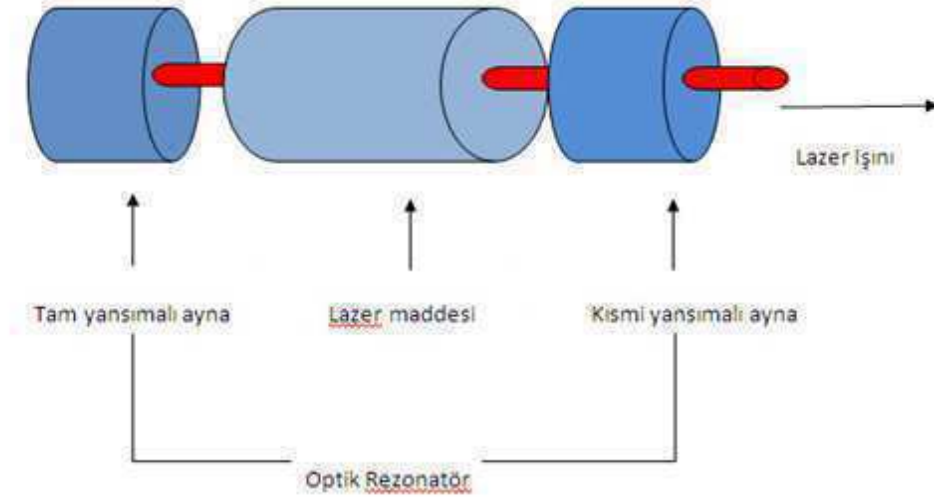
Lazer maddesi içerisinde depolanan enerji optik rezonatör yardımıyla lazer demeti şeklinde elde edilir. En basit formunda optik rezonatör lazer maddesinin her iki ucunda bulunan aynalardır. Bu aynalar birbirlerine paraleldir ve iki ayna arasında fotonlar sürekli olarak ileri ve geri yansıtılırlar (rezonasyon). Aynalardan biri %100 yansıtıcıdır diğer ise kısmi olarak yansıtıcıdır. Kısmi yansıtıcı ayna sadece gerekli enerji seviyesine sahip fotonları geçirir [5].



Şekil 3.1. Lazer ve normal ışığın farkları

3.3. Lazerin Çalışma Prensibi

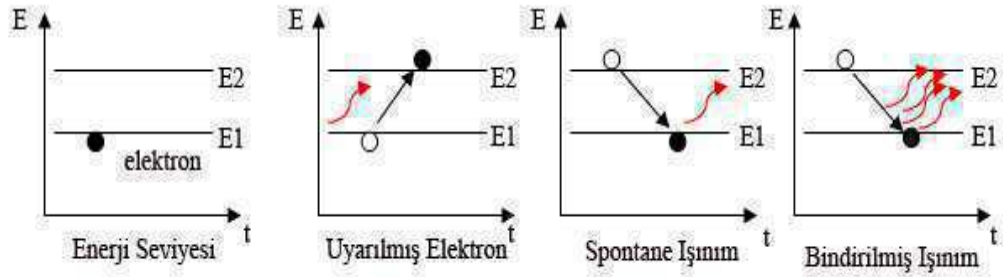
Optik bakımdan saydam, bir ucunda tam sırlı ve yansıtıcı, diğer ucunda yarı sırlı kısmen yansıtıcı iki ayna bulunan bir tüp alınır. Buna gaz, sıvı ve katı bir madde doldurulur. Dışarıdan ışık verme, elektrik akımı geçirmek suretiyle veya kimyasal bir yolla elde edilen enerji, ortamdaki atomlara ulaşır. Bunların bazıları bu enerjiyi emerler. Fazla enerji, atomları kararsız hale getirir. Kendisine bir foton çarpan, uyarılmış ve kararsız atom, fazla enerjiyi foton yayarak verir. Fotonlar, benzer şekilde diğer fotonların yayılmasını sağlar. Uçlara ulaşan fotonlar, aynalardan yansiyarak geri dönerler ve olay devam eder. Uyarma ve uyarılma ile ortamdaki fotonlar artar. Atomların hemen hemen hepsi, foton yaymaya başlayınca kuvvetlenen ışık, yarı sırlı uçtan dışarı çıkar. Bu, lazer ışınıdır [5]. Şekil 3.2’de lazer demeti oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Lazer demeti oluşumu

Lazerin temeli atom veya molekül enerji düzeyleri arasındaki elektron geçişlerine dayanır. Bir atomun iki enerji düzeyi E_1 ve E_2 olsun ve $E_2 > E_1$ farz edelim. Minimum enerji ilkesine göre atom veya moleküller düşük enerji seviyesinde olmak istediklerinden E_2 seviyesindeki atom kendiliğinden E_1 seviyesine inecektir. Ama bu sırada enerjisi $E_2 - E_1 = h\nu$ olan bir foton salar.

Burada ν fotonun frekansdır. Eğer atom bu salınımı kendiliğinden yaparsa salınan fotonun yönü tamamen rastgeledir. Ancak eğer E_2 düzeyinde ki atom $E_2 - E_1$ enerjisindeki başka bir fotonla etkileşerek E_1 düzeyine inerse bu şekilde salınan atomun yönü ve fazı geçişe etki eden fotonla aynı olacaktır. Bu ikinci geçiş biçimine **uyarılmış salınım** (stimulated emission) denir ve lazerin çalışmasının ana ilkesidir. Şimdi çok sayıda atomdan oluşan bir sistem ele alalım. Başlangıçta atomlar en alt enerji düzeyinde bulunduklarından bir şekilde atomların E_2 düzeyine çıkarılması gerekir. Bu **pompalama** (population inversion) olarak adlandırılır. Ayrıca E_2 ve E_1 arasındaki geçişten lazer ışığı elde edebilmek için atomların E_2 düzeyinde kalma süreleri E_1 düzeyinde kalma sürelerinden uzun olmalıdır. Ancak bu şekilde E_2 düzeyinde bulunan atomların sayısı daima artacaktır [5]. Şekil 3.3’de enerji seviyesi diyagramı verilmiştir.



Şekil 3.3. Enerji seviyesi diyagramı

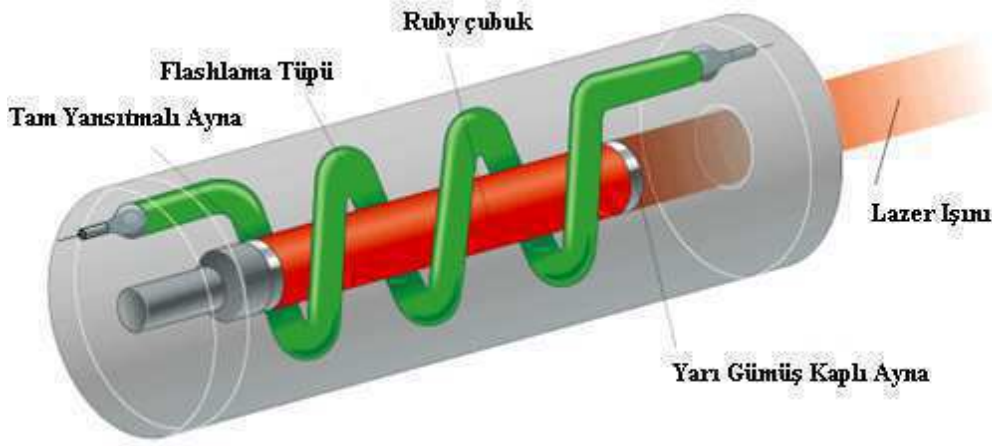
3.4. Lazer Çeşitleri

Kullanılan lazerleri başlıca katı (kristal), gaz, sıvı ve yarı iletken (diyot) diye dört ana sınıfa ayırmak mümkündür.

3.4.1. Katı hal lazerleri

1960 yılında ilk icat edilen 694-nm dalga boyunda ışıma yapan lazer bir yakut (ruby) çubuğu yükseltici ortamı olarak kullanılmıştır. Şekil 3.4’de ruby lazer gösterilmiştir. Çubuğun uçları düz kesilerek parlatılmış ve bir nevi ayna vazifesi görmesi sağlanmıştır. Yakut lazeri takiben 1961 yılında Neodymium lazer

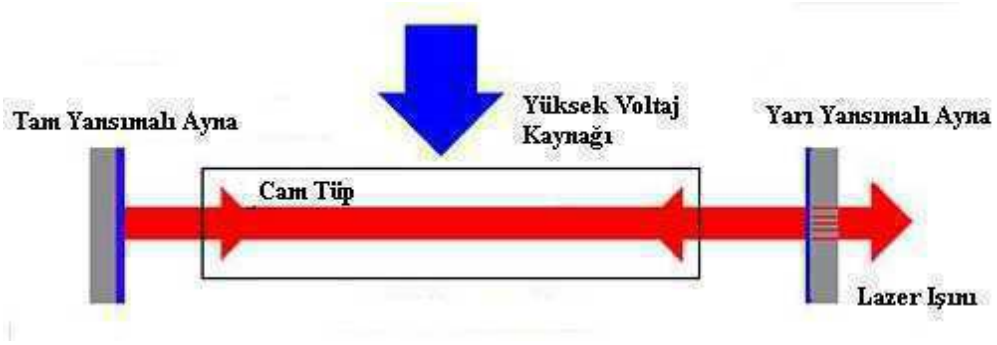
geliştirilmiştir. Nd:YAG, 1064 nm'lik dalga boyundadır. Nd: Neodmium, Y: Yitrium, A: Aliminium, G: Garnett kristallerini simgeler. Flaş lambası veya diyotlar ile uyarılır. Lazer ışığının dalga boyu 1.06µm (kızılaltı bölge) ve oluşan demet optik fiber kullanılarak istenilen noktaya taşınır. Metal yüzeylerde Nd:YAG lazerlerin kullanılması daha uygundur. Nd:YAG lazerin ışıması optik fiber yoluyla çalışılacak parça üzerine taşınabilir. Sanayide metalleri özellikle de yansıtıcı metalleri kesme, delme işlemlerinde tercih edilir. Seramik gibi metal olmayan materyalleri işlemede de kullanılır. Nd:YAG lazerler küçük parçaların veya ince malzemelerin kaynak işlemlerinde kullanım avantajına sahiptir [6].



Şekil 3.4. Ruby lazer

3.4.2. Gaz lazerler

CO₂ lazer (karbondioksit lazer) bir çeşit gaz lazeridir. Lazer dalga boyu 10,6 µm olup ve ışık tayfında kızılötesi bölgede yer alır. CO₂ lazerleri zamanımızdaki en güçlü lazer çeşitlerindendir. CO₂ lazerin ana maddesi CO₂ (karbondioksit) gazıdır. Karbondioksit ve diğer yardımcı gazlar bir deşarj tüpüne doldurulup elektrotlara gerilim (~20kV) uygulanırsa bu tüp lazer ışını üretir. Üretilen bu lazer ışığının gücü yeterince yüksek ise lazer kesim, markalama gibi işlerde kullanılabilir. Ahşap, kâğıt, deri, kumaş, pleksiglas, epoksi, akrilik, plastik, doymamış polyester reçine ve diğer metal olmayan malzemeler rahatlıkla işlenebilir [6]. Şekil 3.5’de gaz lazer iç yapısı verilmiştir.



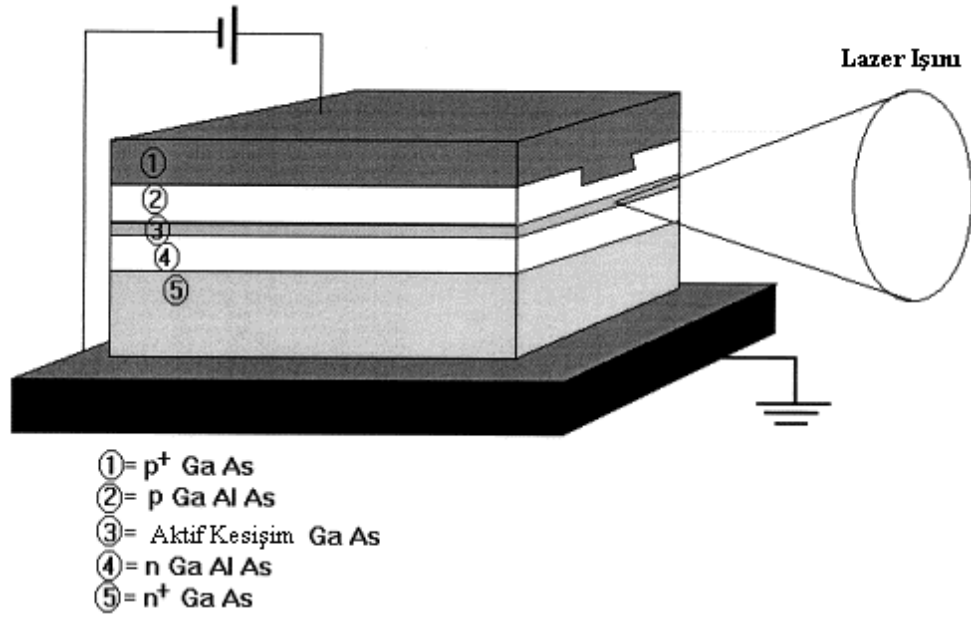
Şekil 3.5. Gaz lazer iç yapısı

3.4.3. Sıvı lazerler

Sıvı lazerler belli bir dalga boyundaki elektromanyetik radyasyonu başka bir dalga boyuna çevirebilen özel aletler olarak düşünülebilir. Sıvı lazerlerin çıkışı boya maddesine bağlı olarak belli bir spektrumda ayarlanabilme özelliğine sahiptir [6].

3.4.4. Yarı iletken (diyot) lazerler

Diyot lazerlerde eş fazlı bir ışık üretmek için mikroskobik boyuttaki yarıiletken çipler kullanılır. Yarıiletken diyot lazerleri, atomik lazerlerden, enerji seviyeleri ve pompalama mekanizmalarından dolayı oldukça farklıdır. İzole edilmiş atomların tek enerji seviyesinden farklı olarak, yarıiletkenlerdeki elektronlar geniş bir banttaki enerji seviyelerindedir. Her bant, çok büyük sayıda ve birbirine yakın enerji seviyelerinden oluşmaktadır [6]. Şekil 3.6'da diyot lazer enerji üretimi gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Diyot lazer enerji oluşumu

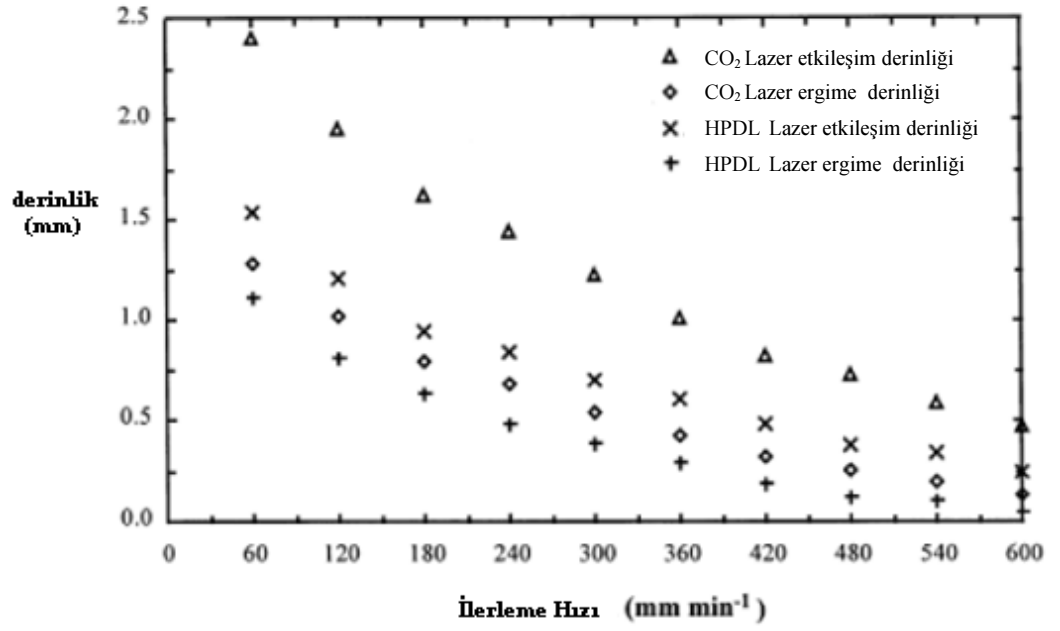
4. SERAMİK YAPILARIN LAZER SİSTEMLERİ KULLANILARAK SİNERLENMESİ

Literatürde seramik yapıların lazer sistemlerinin kullanılarak sinterlenmesi konusunda yapılan çalışmalar araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda farklı lazer sistemlerinin seramik bünye üzerindeki etkileri incelenmiş ve seramik yapıların sinterlenmesi için en uygun lazer sisteminin belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır.

4.1. Lazer Etkileşim Derinliği ve Ergitme Derinliğinin Karşılaştırılması

L.li ve J. Lawrence [7] tarafından CO₂ ve Diyot Lazer kullanılarak OPC (Ordinary Portland Cement) üzerine sırlama çalışmaları yapılmıştır. Çalışmada (RS1000, Rofin-Sinar) 10,6 µm 1 kW CO₂ ve 810±20 nm (D-60, Diomed) 60 W diyot lazer kullanılmıştır. Bütün lazer sistemlerinde tarama hızı arttıkça etkileşim derinliği azalır ve tersi durumda artar. Tarama hızı dikkate alınmadan yapılan çalışmada CO₂ lazerin etkileşim derinliğinin ve ergitme derinliğinin diyot lazerden daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.1 'de etkileşim derinliğinin ve ergitme derinliğinin kullanılan lazere göre nasıl değiştiği görülmektedir. Bu CO₂ lazerin HAZ (Heat Affected Zone) yani ısı etkileşim bölgesinin daha fazla olduğunu göstermektedir.

Lawrence ve Li [8] tarafından Al₂O₃/SiO₂ bazlı refrakter malzeme diyot lazer ve CO₂ lazer ile sinterlemiştir. Refrakter malzemenin her iki lazer için aynı absorpsiyon katsayısına sahip olmasına rağmen farklı absorpsiyon derinliğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Beer-Lambert kanuna (4.1) göre CO₂ ve Diyot lazerin hesaplanan absorpsiyon derinlikleri sırasıyla 345 ± 22 ve 198 ± 15 µm'dir. $(1/\alpha)$ absorpsiyon derinliğini, (h) bir vuruşta sinterlenen malzeme derinliğini, ρ reflektiviteyi, (ρ) yoğunluğu, (C_p) öz ısıyı, (H) gizli sıcaklık ergimesini, ϵ lazerin enerji yoğunluğu, (T_d) kritik sıcaklığı temsil etmektedir.



Şekil 4.1. Lazer etkileşim derinliği ve ergitme derinliğinin kullanılan lazer tipine göre değişimi [7]

$$h = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{E}{E_t} \right)$$

$$E_t = \frac{H + \rho C_p T_d}{\alpha(1 - R)} \quad (4.1)$$

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{h}{\ln \left(E/E_t \right)}$$

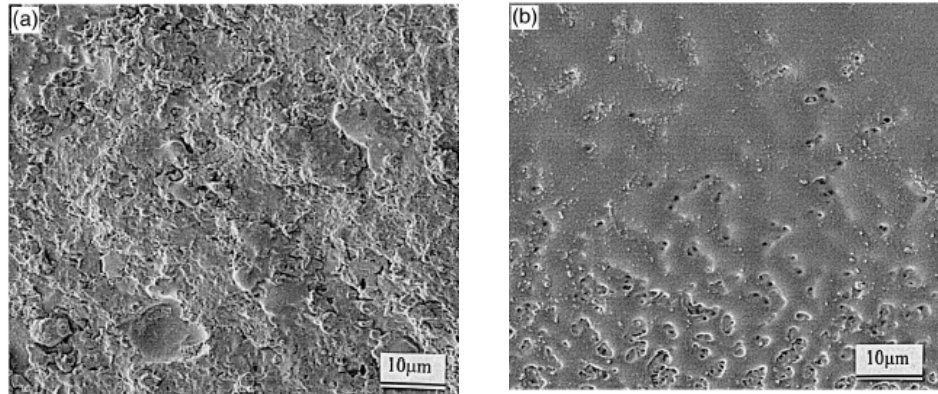
4.2. Lazer ile Sinterlemenin Yüzey Pürüzlülüğü ve Islatma Açısı Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması

CO₂, Nd-YAG, Excimer ve Diyot lazer kullanılarak yumuşak çeliğin yüzeyinin sinterlenmesi çalışması yapılmıştır [9]. Yapılan çalışmanın sonuçları Çizelge 4.1’de gösterilmiştir. Diyot lazer ile yapılan sinterleme sonrasında yapılan ölçümlerde yüzey pürüzlülüğü, yüzey enerjisi ve ıslatma açısının daha üstün olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1. Yumuşak çeliğin yüzey pürüzlülüğü, yüzey enerjisi ve ıslatma açısının kullanılan lazer sistemleri ve öncesindeki değişimi [9]

	Lazer ile sinterlenmemiş	Lazerler			
		CO ₂	Nd:YAG	Excimer	HPDL
Yüzey Pürüzlülüğü (Ra), (μm)	1.46	2.58	1.25	2.12	1.12
Yüzey Enerjisi mJ m ⁻²)	4.17	3.83	4.24	4.02	6.59
ıslatma açısı	44	51	43	46	32

Lawrence, Li ve Spencer [10] seramik karo, Al₂O₃ ve SiO₂-TiO₂ kristallerinin diyet lazer kullanılarak sinterlenmesi sonrasında oluşan yüzeyin pürüzlülüğü, yüzey enerjisi ve ıslatma açısının değişimini incelemiştir. Çizelge 4.2’de sinterleme öncesi ve sonrası değerleri verilmiştir. Şekil 4.2’de Al₂O₃’in sinterleme öncesi ve sonrası yüzeyi görülmektedir.

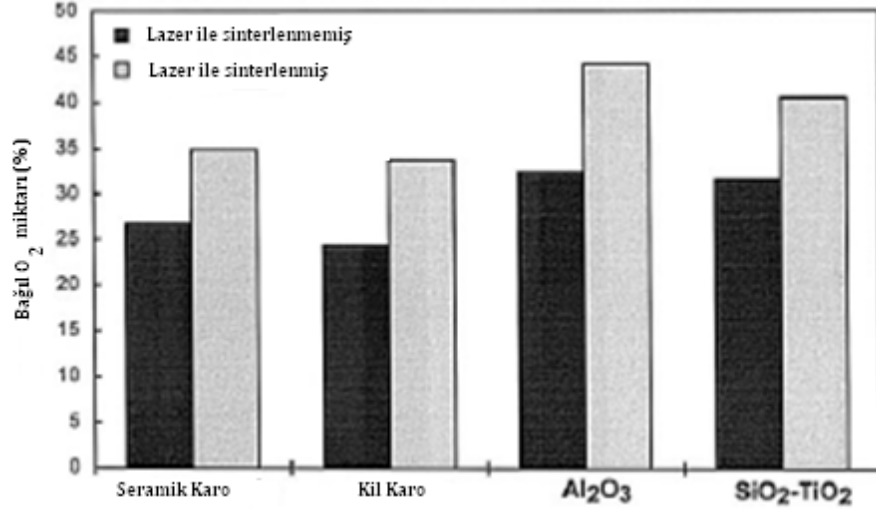


Şekil 4.2. Al₂O₃’in a) Diyet lazer sinterleme öncesi b) Diyet lazer sinterleme sonrası mikroyapısı [10]

Çizelge 4.2. Diyet lazer sinterlemesi sonucu yüzey pürüzlülüğü, yüzey enerjisi ve ıslatma açısının değişimi (UT=lazer sinterleme öncesi, LT=lazer sinterleme sonrası) [10]

	Islatma Açısı (°)							
	Blood		Plasma		Glycerol		4-octanol	
	UT	LT	UT	LT	UT	LT	UT	LT
Seramik Karo	69.00	30.68	70.73	31.79	40.54	18.19	34.92	16.26
Kil Karo	73.14	47.16	76.11	49.46	57.32	32.86	53.84	29.54
Al ₂ O ₃	76.11	61.32	78.46	62.61	55.25	50.95	50.94	48.70
SiO ₂ -TiO ₂ (cryst)	56.63	38.74	60.66	40.54	35.90	28.36	30.68	25.84

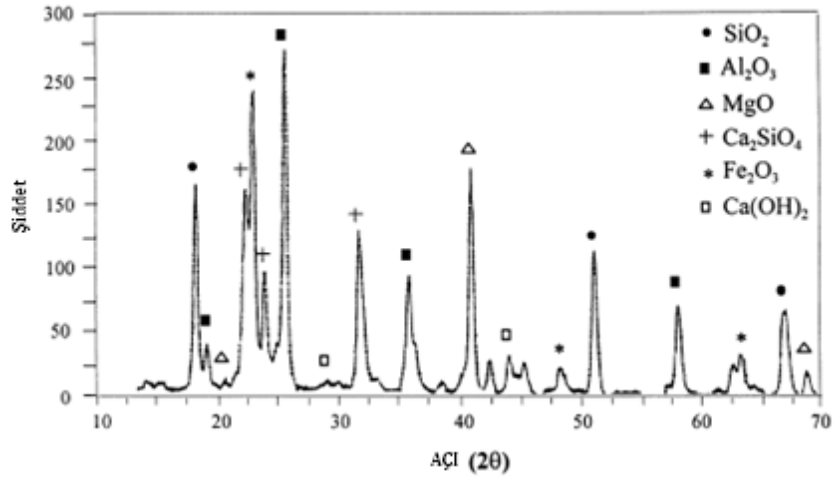
Ayrıca sinterlenmiş ve sinterlenmemiş yüzeye EDX analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda lazer ile sinterlenen yüzeyin oksijen içeriğinin arttığı tespit edilmiştir. EDX analizinin sonucu Şekil 4.3’de verilmiştir. Ayrıca lazer kullanılarak sinterlenen yüzeyin oksijen içeriğinin artmasının ıslatma özelliği üzerinde olumlu etki gösterdiği tespit edilmiştir.



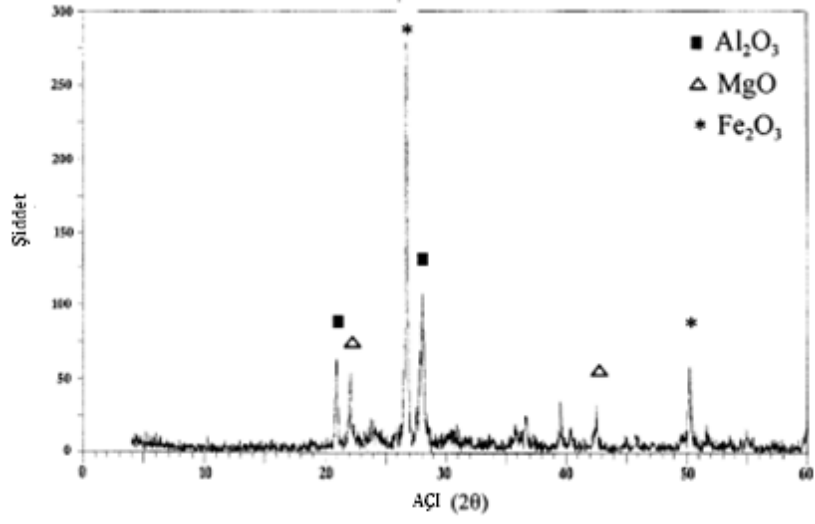
Şekil 4.3. Lazer sinterleme sonucu yüzeydeki O₂ içeriğinin EDX analizi sonuçları [10]

4.3. Lazer Sinterlemenin Mikroyapı Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması

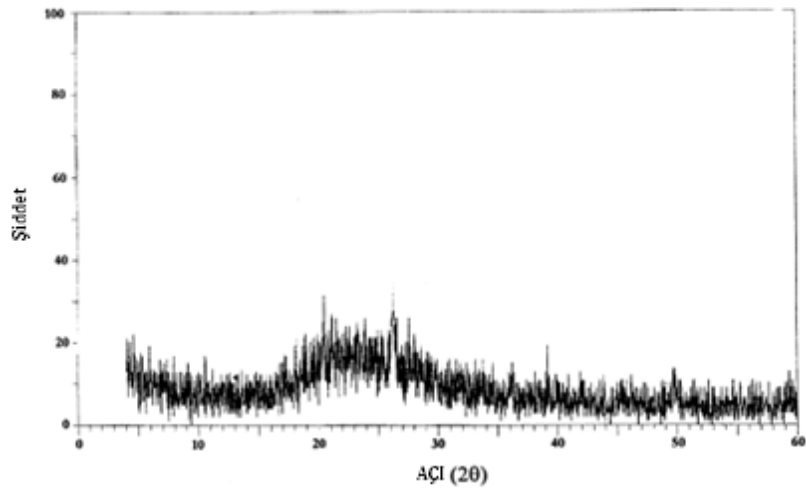
Lawrence ve Li [7] diyet lazer ve CO₂ lazer ile OPC yüzeyinin sinterleme sonucunda oluşan yapının XRD analizini yapmışlardır. Diyet lazerle yapılan sinterleme sonrasında yapı tamamen amorf hale geçerken CO₂ lazerle sinterleme sonrasında Al₂O₃, MgO ve Fe₂O₃’in kalıntı şeklinde kaldığı ve tam vitrifikasyonun sağlanamadığı tespit edilmiştir. Şekil 4.4.’de XRD analiz sonuçları verilmiştir.



(a)

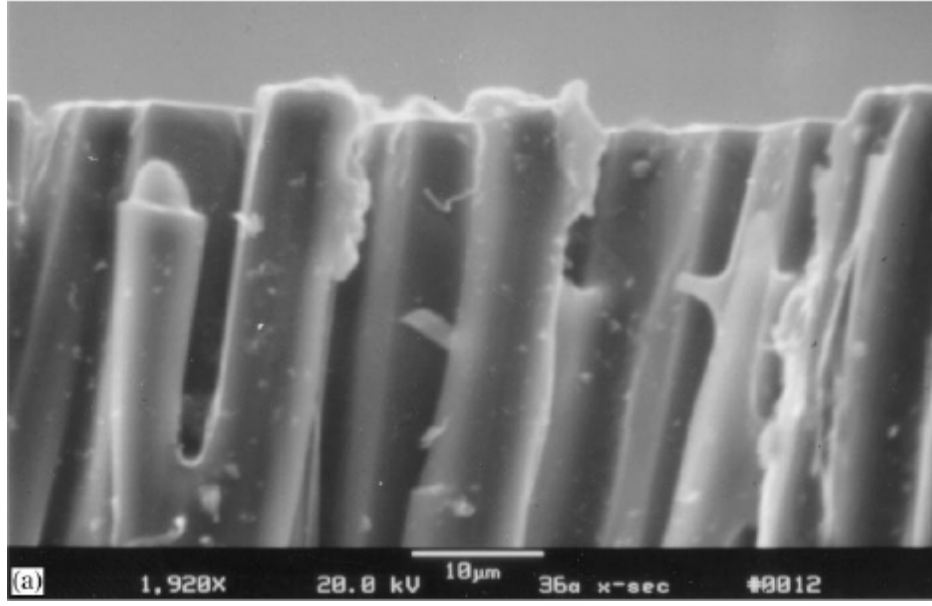


(b)

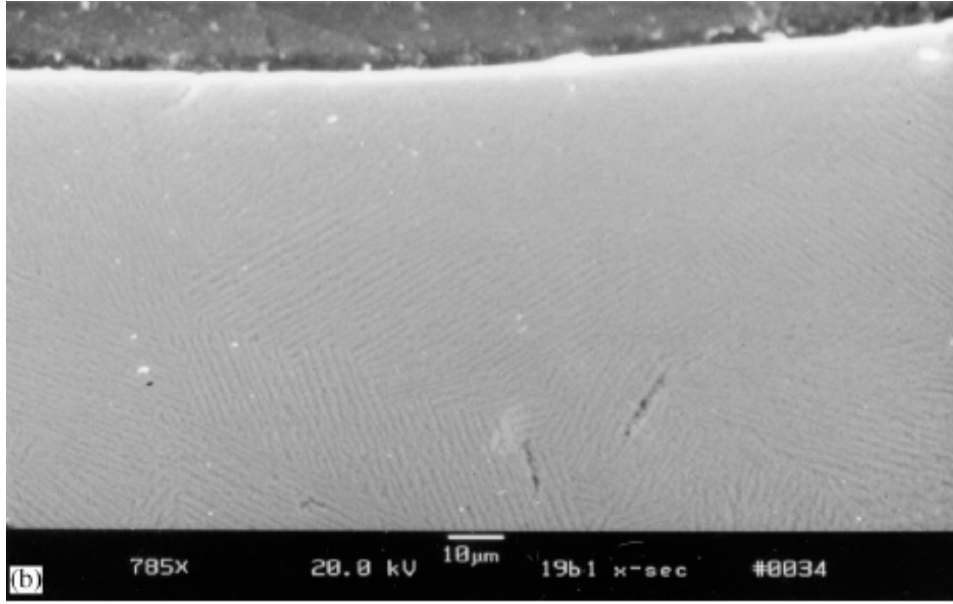


(c)

Şekil 4.4. a) Lazer sinterleme öncesi b) CO_2 lazer sinterleme sonrası c) Diyot lazer sinterleme sonrası XRD analizi [7]



(a)



(b)

Şekil 4.5. %85 Al_2O_3 bazlı refrakter malzemenin a) CO_2 lazer sinterleme sonrası b) Diyot lazer sinterleme sonrası mikroyapısı [11]

Bradley, Li ve Stott [11] %85 Al_2O_3 bazlı refrakter malzemeyi, CO_2 ve diyot kullanarak sinterleme çalışması yapmışlardır. CO_2 lazerle sinterlenen bölgenin sütunlar şeklinde sinterlendiği ve boşluklar içerdiği belirlenmiştir. Diyot lazerle sinterlenen yüzeyin ise tamamen densifikasyon olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.5’de CO_2 ve diyot lazer sonrası elde edilen mikro yapılar görülmektedir.

4.4. Lazer Sinterleme Sonrası Çatlak ve Porozite Oluşumu

Lazer sinterleme sonrası sır yüzeyinde meydana gelen çatlak ve porozite oluşumu hakkında literatürde yapılan çalışmalar incelenmiştir.

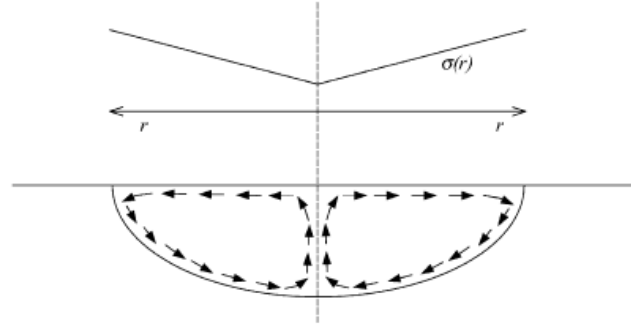
4.4.1. Katı-sıvı ara yüzeyinde porozite oluşumu

Triantafyllidis, Li, Stott [12] yapmış oldukları çalışmada lazer ile sinterleme sırasında oluşan porozitenin mekanizmasını ve oluşum şeklini açıklamaya çalışmışlardır. Porlar; kabarcıkların katılaşma bölgesi içerisinde hapis olması ile meydana gelir. Seramik malzeme içerisinde sinterleme sırasında hapis olan gazlar lazer sinterlemesi sonucunda serbest kalırlar ve katı/sıvı ara-yüzeyinde porozite oluştururlar. Gaz kabarcıklarının hareketi eriyiğin akışını kontrol eden marangoni kuvvetleri tarafından kontrol edilir. Marangoni kuvvetleri eriyik içerisindeki sıcaklık eğrileri tarafından oluşturulan termo-kapiler kuvvetlerdir. Termo-kapilar akışın hızı sıcaklık eğrisi ile aynı yöndedir. Bu nedenle gaz kabarcıkları yan yüzeylerden ara yüzeyin merkezi boyunca yukarıya doğru hareket ederler. Küçük kabarcıkların hız farkıyla büyük kabarcıklara çarpmasıyla porlar birleşir.

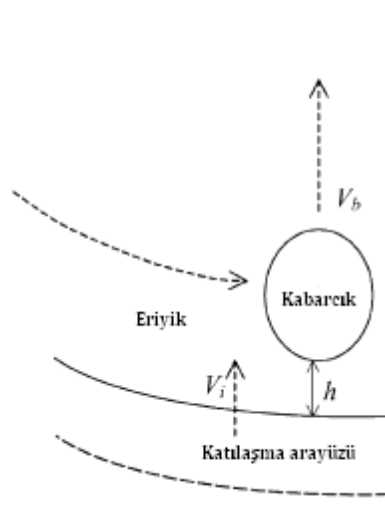
Katı /sıvı ara yüzeyinde porozite oluşum mekanizmasını açıklayacak olursak; katılaşma ara yüzeyinde iki farklı oluşum gözlenir. Bunlar termo-kapiler kuvvetler ile kabarcıkların eriyik içinde hareketi ve bu harekete bağlı olarak porların bütünleşmesidir. Bunun sonucunda sinterlenen bölgede sinterlenmeden önceki duruma göre daha az fakat daha büyük porlar gözlemlenir.

Eriyik içerisindeki sıvı akışı yüzey gerilimine bağlı bir akış şeklidir. Sıcaklık eğimi yüzey gerilimine etki eder böylece termo-kapilar eğime bağlı bir akış oluşur. Termo-kapilar akış hızı sıcaklık eğimi ile aynı yöndedir. Eriyik içerisindeki sıvı akışı Şekil 4.6’da gösterilmiştir.

Kabarcığın nispi hareketi ve kabarcık eriyiğin merkezinde ve yukarıya doğru hareket ederken katılaşma ara yüzeyinin gösterimi Şekil 4.7’de verilmiştir. Katılaşma bölgesinde gaz kabarcıkları ara yüzeyde hapis olduğunda porlar oluşur.



Şekil 4.6. Eriyik içerisindeki sıvı akışı [12]



Şekil 4.7. Eriyik içerisinde kabarcık ve katılma ara yüzeyinin hareketi [12]

Kabarcık hızı ve ara yüzey arasındaki fark denklem (4.2) kullanılarak bulunabilir. Burada h , ara yüzey ve kabarcık arasındaki mesafe (m); t , ergime zamanı (sn) ; V_b , kabarcığın hızı; V_i , katı/sıvı ara yüzeyinin hızı (m/sn) göstermektedir.

$$\frac{dh}{dt} = V_b - V_i \quad (4.2)$$

Eğer $dh/dt < 0$ $V_b < V_i$ kabarcık katılma bölgesi içerisinde hapis olur.

Eğer $dh/dt \geq 0$ $V_b \geq V_i$ kabarcık daha sıcak bölgeye doğru hareket eder.

Kabarcığın yüzeye ilerleme hızı denklem (4.3) kullanılarak bulunabilir. Burada R , kabarcık yarıçapı (m); μ , viskozite (Pa s); σ , yüzey gerilimi (N/m); T , sıcaklık (K); z , eriyiğin dikey uzunluğunu göstermektedir.

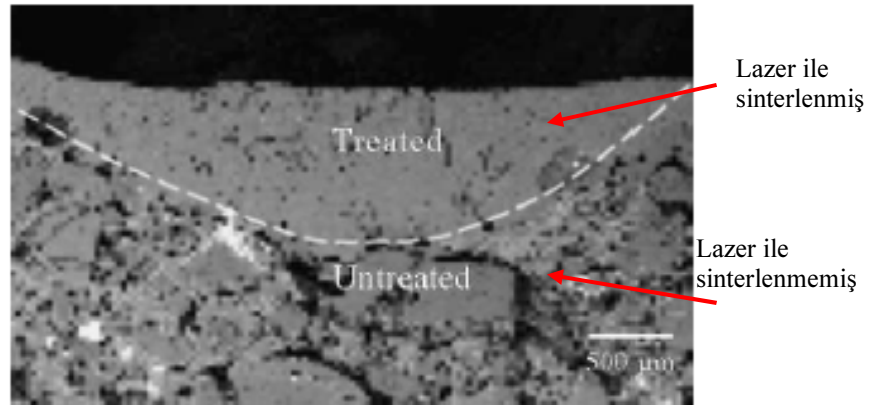
$$V_b = \frac{R}{2\mu} \frac{d\sigma}{dT} \frac{dT}{dz} \quad (4.3)$$

Katı/sıvı ara yüzeyinin hızı denklem (4.4) kullanılarak bulunabilir. Burada I_a , absorbe edilen lazer yoğunluğu (W/m^2); ρ , yoğunluk (kg/m^3); ΔH_m , oluşan ergime ısısını (J/Kg) göstermektedir.

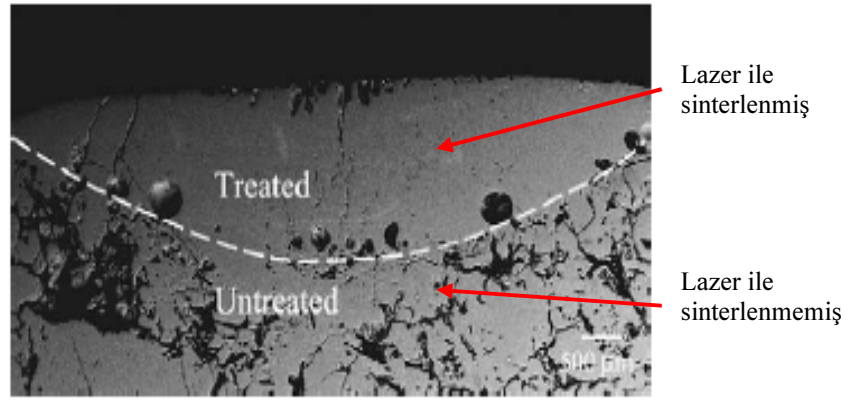
$$V_i = \frac{I_a}{\rho \Delta H_m} \quad (4.4)$$

Kabarcıklar ara yüzeyler boyunca hareket ederek merkeze ve buradan yüzeye hareket ederler. Hareket her zaman sıcak yüzeye doğru olur. Büyük porlar küçük porlara göre daha hızlı hareket ederler ve merkezde daha büyük porların oluşumuna neden olurlar.

Katılaşma hızı lazer güç yoğunluğuna ve tarama hızına bağlıdır. Bu nedenle lazer enerji yoğunluğu, katılaşma hızı ve kabarcık hızına göre baskın bir faktördür. Toplam gaz hacmini belirleyen faktörler lazer güç yoğunluğu ve başlangıç por yoğunluğudur.



Şekil 4.8. %14 porozite içeren Al_2O_3 bazlı seramik yapı [12]



Şekil 4.9. %17 porozite içeren Al_2O_3 bazlı seramik yapı [12]

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da sinterlenen bölge ile sinterlenmeyen bölgenin sınırında oluşan poroziteler görülmektedir. Şekil 4.8’deki yapı daha düşük porozite miktarına sahiptir. Bunun nedeni yüksek lazer güç yoğunluğu sonucu oluşan yüksek sıcaklık ve yüksek yüzey gerilimi eğilimidir. Sınırdaki porozite miktarı sınırlıdır. Sadece iki yerde iki büyük porozite görülmektedir. Şekil 4.9’daki yapı sınır bölgesinde daha büyük ve daha fazla porozite içermektedir. Bunun nedeni düşük sıcaklık eğiminin uygulanmasıdır.

4.4.2. Çatlak oluşumu

Lazer ışıması sırasında malzeme üzerinde termal stresler oluşur. Lazerle sinterleme sırasında ergime bölgesi ve bünne arasında termal farklılık meydana gelir ve buna termal stres adı verilir.

Lazer sinterleme lokal bir uygulamadır fakat tamir bölgesinde oluşan sıcaklık daha önceden sırlanmış yüzeye iletilir. Tamir bölgesine nazaran daha soğuk olan sırlı yüzey arasında termal stres meydana gelir. Isıtma sırasında termal stresler artıp azalarak plastik deformasyonla hareket ederler ve bu çatlak oluşumunu engeller. Yüksek sıcaklıklarda ($T \geq T_m$) stresler azalır. Fakat soğuma sırasında sıcaklık T_m altına düştüğünde, stres artmaktadır. Eğer malzeme kırılma dayanımı gösterirse, ergitilen bölgede çatlak görülür. Termal stres Kingery denkleminde (4.5) yararlanarak hesaplanabilir [13]. Burada E, young modülüsü;

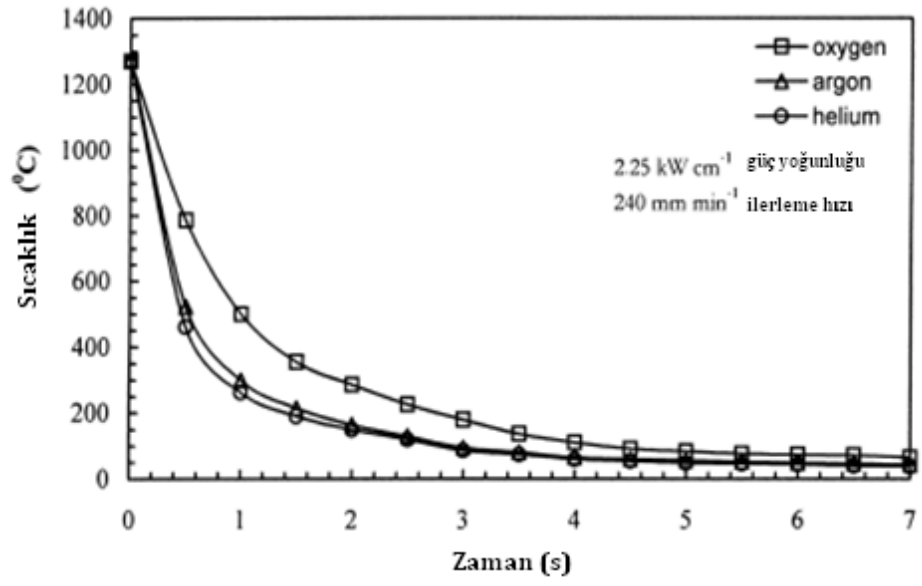
ΔT , sıcaklık değişimini; α , termal genleşme katsayısını; ν , poisson oranını temsil etmektedir.

$$\sigma = \frac{E\alpha\Delta T}{1 - \nu} \quad (4.5)$$

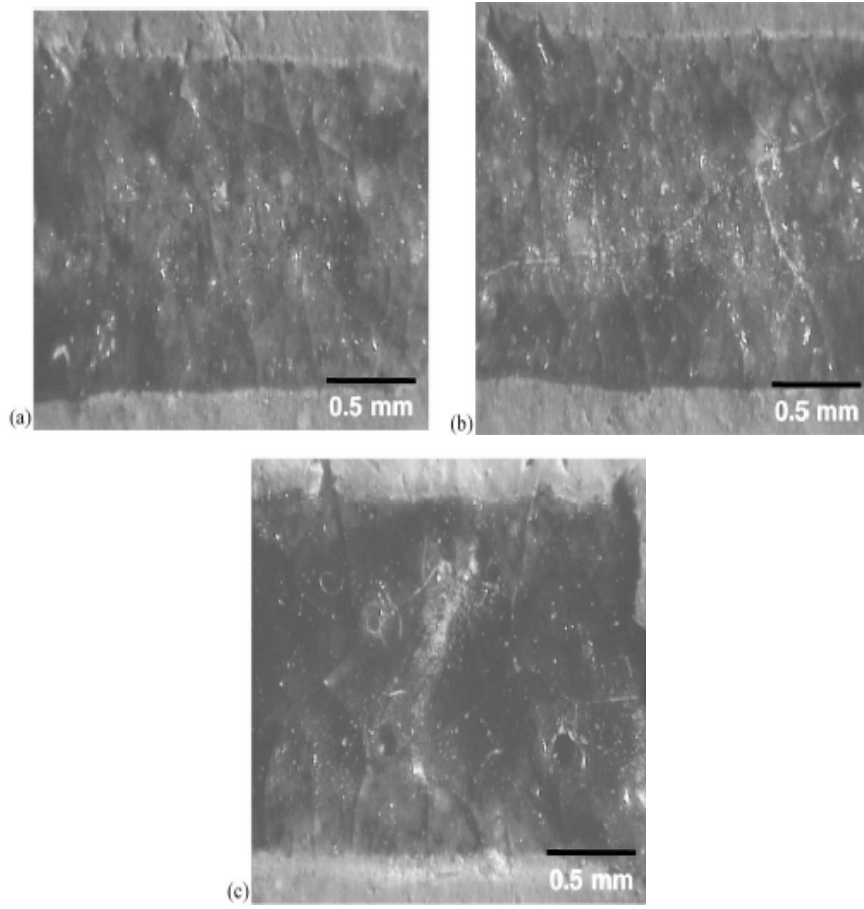
4.5. Koruyucu Gaz Sistemlerinin Sinterlemeye Etkileri

Lazerle sinterleme sonrasında oluşan sınır kalitesi içerdiği porozite ve mikro çatlak miktarına bağlıdır. Mikro çatlak ve porozite miktarının azaltılması ve lazer optiğinin korunması amacıyla çalışmalarda koruyucu gaz ortamı kullanılmaktadır. Gaz molekülleri yeterince küçük olduklarında boşluklu yapıya sahip olan cam yapısı içerisinde hızlı şekilde difüz ederler. O₂ ve H₂ moleküllerinin cam yapısı içerisinde çözüldüğü ve reaksiyona girdiği bilinmektedir [14]. Lawrance ve Li [15] Ar, He, O₂ gazını koruyucu gaz olarak kullanarak çalışmalar yapmışlardır. He ve Ar'la yapılan çalışmalarla kıyaslandığında O₂ gazının koruyucu gaz olarak kullanıldığı durumda mikro çatlak ve porozite miktarında düşüş gözlemlenmişlerdir. Bunun nedeni O₂ molekülünün cam yapısı içerisine difüz olması ve ısı oluşumunu ve zamanla ergiyeğin akışkanlığını arttırmasıdır. O₂ gazı kullanılmasıyla düşük viskoziteye sahip eriyik içerisinde oluşan gaz kabarcıklarının sistemden uzaklaşmasını kolaylaştırır. Ar ve He moleküllerinin cam yapısı ile etkileşime girmediği ve daha viskoz yapıya sahip olan eriyik içerisinde gaz kabarcıkları şeklinde hapis oldukları tespit edilmiştir.

O₂, He ve Ar gazlarının eriyiğin soğuma hızına olan etkisi Lawrance ve Li [16] tarafından yapılan çalışmada incelenmiştir ve Şekil 4.10'de gösterilmiştir. Ar ve He gazının soğutma hızının yüksek olması ve oluşan gaz kabarcıklarının sistemden uzaklaştırılması için yeterli zaman olmadan katılması nedeniyle mikro çatlak ve porozite oluşumunun arttığı tespit edilmiştir. Şekil 4.11'de O₂, He, ve Ar gazı ile soğutma sonrasında oluşan mikro yapılar görülmektedir.



Şekil 4.10. O₂, He, Ar gazlarının eriyiğin soğuma hızına etkisi [16]



Şekil 4.11. a) O₂ b) Ar c) He gazları ile soğutma sonrası oluşan mikro yapılar [16]

5. SERAMİK SIRLARI VE FRİT

Öğütülmüş uygun bileşimli seramik hammaddelerinden elde edilen ve seramik bünye üzerinde pişme neticesinde cam yapıya benzer bir yapı oluşturabilen karışımlara ve söz konusu tabakaya sır denir. Sır aynı zamanda; toz halindeki bir veya daha fazla hammaddenin genelde suyla karıştırılmasıyla elde edilen süspansiyonu, ve bitmiş mamul üzerinde oluşturduğu cam tabakasını kapsar. Seramik ürünleri sırlamanın iki ana gayesi vardır.

- 1) Genelde gözenekli ve mikro seviyede pürüzlü bir yüzeye sahip olan cam seramik bünyeyi dışta gözeneksiz, düz bir yüzeye sahip olan cam tabakasıyla kaplayarak daha hijyenik, daha rahat temizlenebilir bir duruma getirmektir.
- 2) Estetik açıdan güzel bir görünüm oluşturmak yüzeyin dekorlanma olanaklarını arttırmaktır.

Pişirim sıcaklığına göre yapılan sınıflandırmada sırlar yüksek sıcaklık sırları ve düşük sıcaklık sırları şeklinde gruplandırılabilirler. 1200-1400°C de pişen yüksek sıcaklık sırları suda çözünmeyen malzemelerle ham sır şeklinde hazırlanır. 800-1000°C de pişen düşük sıcaklık sırlarının fritleştirilmesi gerekmektedir. Bunun nedeni kullanılan bazı hammaddelerin zararlı olması ve nitratlar, boratlar ve alkali karbonatlar gibi hammaddelerin suda çözünmesidir [17].

5.1. Fritleştirme İşleminin Amacı

Fritleştirme işlemi, üretimden kaynaklanan zorunlu sebeplerden dolayı sürekli geliştirilmiştir. Ergiterek cama dönüştürme işlemi olarak da tanımlanabilen fritleştirmenin amacı;

- a) Suda çözünen maddeler, örneğin alkali karbonatlar, nitratlar, boratlar vs. sırda suda erimiş halleriyle kullanılamazlar. Gözenekli bir bünye, sıra batırılınca önce suda erimiş maddeleri çeker ve sırnın kompozisyonu değişmiş olur. Bu nedenle suda çözünen hammaddeler fritleştirilerek kullanılırlar.

- b) Fritleştirme renk veren oksitlerin sır içinde daha iyi dağılmasını sağlar ve boya gúcünü artırır.
- c) Zehirli bileşikler, özellikle kurşun bileşikleri fritleştirilince zararsız olurlar.
- d) Ham kullanıldıkları zaman ancak yüksek sıcaklıklarda ergiyebilen maddeler, frite ilave edildiklerinde mükemmel ergitici olurlar.
- e) Sırlara daha düşük pişirme sıcaklığı sağlarlar [18].

Aynı bileşimdeki ham sırlara oranla gelişme sıcaklığında, sırların bileşimine göre 100–150°C kadar düşüş sağlarlar, dolayısıyla fritleştirme için harcanan enerji pişirmede kazanılır. Fritli sırların pişme aralıklarının genişlemesi birçok pişme kusurunun ortadan kalkmasına neden olur. Sır bileşiminin fritleştirildiğinde homojen bir yapı kazanması nedeniyle işletmelerde daha güvenilir bir şekilde kullanılır [19].

5.2. Frit Üretimi

Frit reçeteleri, bünyenin termal genişleme katsayısı ve pişirme sıcaklığına uygun olacak şekilde hesaplanır ve kullanılacak hammaddeler bu doğrultuda seçilir. Frit eldesi Şekil 5.1’de verilen akım şemasına göre yapılır.



Şekil 5.1. Frit üretim akım şeması

Frit üretimi ilk bakışta harmanın fırına verilerek eritilmesi ve fırından alınması gibi basit bir işlem olarak düşünülse de, bu üretimi etkileyen pek çok parametre vardır. Fırın tasarımı, refrakter, ısı transferi ve ergime kimyası gibi konuların iyi anlaşılabilmesi halinde fırın verimliliğinde düşüş gözlemlenebilir [20,21]. Hammaddeler reçeteye göre tartılır ve uygun bir karıştırıcıda karıştırılarak homojen hale getirilir. Yapılan işlem ‘harman hazırlama’, elde edilen karışım ‘harman’ olarak adlandırılır. Homojenleştirme işlemi fritin homojenliğini doğrudan etkilediği için dikkatli bir şekilde yapılmalıdır. Bunun için iyi bir karıştırıcının yanı sıra hammadde tane boyut dağılımı, yoğunluk, tane şekli, yüzey özellikleri ve nemi de önemli derecede rol oynamaktadır. Hammaddelerin tane boyutu farklılıkları fazla olmamalıdır. Eğer, iki hammadde tane boyutu açısından birbirinden epeyce farklıysa, karıştırma esnasında ayrılmaya uğramaları kaçınılmazdır. Tane boyutu 100 mikrondan küçük olan ince taneler topaklanmaya (aglomerasyona) neden olabilir. Bu karakteristik özellikler, düzgün ve homojen bir karışım elde edilmesini engeller [20]. % 3-4 dolaylarında nem hem toz oluşumunu azaltır, hem de karıştırmayı kolaylaştırır. Reçetelerdeki miktarlara göre hassas bir şekilde tartılan hammaddeler, iyi bir karışıma tabii tutulduktan sonra üretim yapılan fırınlara beslenirler. Belirli bir süre sonra cam fazına geçen frit reçetesi, tam ergimiş hal alır almaz; su dolu bir havuza aktarılır. Su ile karşılaşan yüksek sıcaklığa sahip viskoz sıvı, şoka uğrayıp ufak sert cam parçaları haline dönüşür [22].

5.3. Frit Üretiminde Kullanılan Oksitler

Her oksidin farklı erime davranışları ve frit yapısına kazandırdığı farklı özellikler vardır. Bazı özellikleri iyileştirmek açısından olumlu etki yapan bir oksit diğer özellikleri negatif yönde etkileyebilir. Onun için herhangi bir oksidin frit içinde bulunması gereken miktarı, bazı özellikleri mümkün olduğu kadar iyileştirebilen, diğer özellikleri de sadece kabul edilebilir derecede olumsuz etkileyen miktardır. Bu özellikler; ergime, viskozite, yüzey gerilimi, termal genleşme davranışları, mekanik ve kimyasal dayanıklılıktır.

5.3.1. Silika (SiO₂)

Silika bütün sırlarda ve fritlerde kullanılan, cam kompozisyonunun temel hammaddesidir. Ergime noktası 1710 °C olmasına rağmen, kafes değiştiricilerin çoğu ile (bazik oksitler ile) daha düşük sıcaklıklarda frit oluşturur. Kullanılan ergiticilerin miktarına bağlı olarak çok geniş bir sıcaklık aralığında camlaşabilme yeteneğine sahiptir [23].

Frit içerisindeki silika miktarının artması ergime sıcaklığını yükseltir, akışkanlığı azaltır, ısı genleşme katsayısını düşürür, sertliği ve dayanımı artırır. Frit yapımında silika kaynağı olarak, başlıca; kuvars, kaolin, kil ve feldspat kullanılmaktadır [24].

5.3.2. Alümina (Al₂O₃)

Alümina hem asidik, hem de bazik özelliği nedeniyle, silika veya bazik oksitlerle reaksiyona girebilir. Frit reçetesindeki miktarına bağlı olarak fritin viskozitesini artırır, genleşme katsayısını düşürür, mukavemetini artırır, aşınma dayanımını artırır, asit ve bazlara karşı dayanımı artırır. Alümina, reçeteye genellikle kil, kaolin ve feldspatlardan girer. Saf alümina kullanıldığında % 99,5 Al₂O₃ içermesi istenir [24, 25].

5.3.3. Sodyum oksit (Na₂O)

Ergime gücü çok yüksek olan sodyum oksit, bütün bazlar içinde en fazla ısı genleşme katsayısına sahip olan bir alkali metal oksittir. Başlıca kaynağı feldspatlar ve Na₂CO₃'tür. Frit kompozisyonunda sodyum içeriği arttıkça çekme dayanımı ve elastiklik azalırken genleşme katsayısı yükselir ve yumuşama noktası düşer [24, 25] .

5.3.4. Potasyum oksit (K₂O)

Başlıca potasyum oksit kaynağı feldspatlardır. Bunun yanında K₂CO₃ ve

KNO_3 'tan da potasyum kazanılır. Potasyumun sıra ve frite kazandırdığı başlıca özellikler, parlaklık, viskozite artışı, ergime noktasını düşürmesi, çizilmeye karşı dayanımın artması ve genleşme katsayısının arttırmasıdır. Sodyum okside oranla ergime intervali daha geniştir. Ergime intervali yumuşamanın başladığı sıcaklık ile tam erimenin olduğu sıcaklık arasında kalan sıcaklık bölgesidir [24, 25].

5.3.5. Lityum oksit (Li_2O)

Lityum oksit alkali metal oksitler içerisinde flax (ergitici) özelliği en iyi olan oksittir. Lityum, alkali metal oksitler arasında en küçük katyonlu olması ve en düşük viskoziteye sahip olması anlamını taşımaktadır. Genleşme katsayısı Na_2O veya K_2O ile kıyaslandığında daha düşüktür. Lityum içerikli sırların yüzey sertliği ve kimyasal dayanımı daha yüksektir [24, 25].

5.3.6. Kalsiyum oksit (CaO)

Kalsiyum oksit, frit üretimi esnasında diğer oksitlerle birleşerek cam oluşumuna yardımcı olur. CaO ; fritin mekanik sertliği arttırır, aşınmaya karşı direnci sağlar, asidik, zayıf asidik ve inorganik asitlere karşı direnci arttırır, alkalilere oranla çekme dayanımı arttırırken, ısı genleşme katsayısını daha çok düşürür [23, 24].

5.3.7. Magnezyum oksit (MgO)

Başlıca kaynağı magnezyum karbonattır. Ergimesinin zorluğu nedeniyle frit bileşiminde dolomit veya talk tercih edilmelidir. Düşük sıcaklıklarda refrakter gibi davranan ancak yüksek sıcaklıklarda güçlü bir ergitici olan MgO , akışkanlığı büyük miktarda arttırır. Diğer bazlara oranla genleşme katsayısını büyük ölçüde azaltır, ancak yüzey gerilimini arttırır. Belli koşullar altında fritli sıra opaklık verir. Ayrıca büyük oranlarda kullanıldığında fritli sıranın pişme sıcaklığını arttırır [23, 24].

5.3.8. Çinko oksit (ZnO)

Çinko oksit fritin mekanik ve elastik özelliklerini iyileştirir. Termal genleşme katsayısını düşürür, kimyasal dayanımı iyileştirir ve frite parlak bir görüntü kazandırır. Yüksek miktarda kullanımı matlaşmaya sebep olur. Orta ve yüksek sıcaklıklarda ergiticilik etkisi yüksektir [23, 26].

5.3.9. Zirkonyum dioksit (ZrO₂)

Tek başına yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. Sır bileşiminde kristal olarak yer alması nedeniyle sırn örtücülük özelliğini arttırır. ZrO₂ pahalı olduğundan dolayı tercih edilmez. Onun yerine zirkon (ZrO₂.SiO₂) kullanılır. Tabi ki kullanılacak zirkonun ince öğütülmüş olması gereklidir. ZrO₂ düşük yüksek sıcaklıkta erir ve soğumayla tekrar kristalleşir [23, 26].

5.3.10. Bor oksit (B₂O₃)

Frit kompozisyonunda kullanılan bütün hammaddeler için son derece kuvvetli bir ergitici. Frite parlaklık verir, viskoziteyi, genleşme katsayısını düşürür. Fazla oranlarda kullanıldığında beyaz örtücülük ortaya çıkar. Bu örtücülük sırda ZnO ve CaO'in bulunmasıyla birlikte 'bor tülü' adıyla bilinen bir beyazlığa sahiptir. Cam yapıcı yeteneği açısından, silika yerine kullanılabilen tek oksittir. Suda çözünmeleri nedeniyle, bor oksit ve tuzları daima fritleştirilerek kullanılır. Frit yapımında kullanılan başlıca bor bileşikleri boraks (Na₂B₄O₇.10H₂O), borik asit (H₃BO₃), kolemanit (Ca₂B₆O₁₁.5H₂O) ve üleksit (NaCaB₅O₉.8H₂O)'dir [25, 26].

5.4. Frit Üretimini Etkileyen Parametreler

5.4.1. Ergime faktörü

Frit eldesinde kullanılan oksitlerin, bir araya geldiğinde nasıl ergime göstereceği, ergime katsayıları ve Denklem (5.1) yardımıyla hesaplanabilir. Çizelge 5.1’de kullanılan oksitlerin ergime katsayıları verilmiştir Çizelge 5.2’de görüldüğü gibi sıcaklık ile ergime faktörü değişmektedir [27].

Çizelge 5.1. Oksitlerin ergime katsayıları [1]

Oksit	Ergime katsayısı	Oksit	Ergime katsayısı
ZrO ₂ (X)	0,38	BaO(Y)	0,6
Al ₂ O ₃ (X)	0,38	ZnO(Y)	0,6
SiO ₂ (X)	0,38	SnO ₂ (X)	0,6
TiO ₂ (X)	0,38	K ₂ O(Y)	0,88
MgO(Y)	0,54	Na ₂ O(Y)	0,88
CaO(Y)	0,5	B ₂ O ₃ (Y)	1

$$\text{Ergime Faktörü: } F = \frac{100 Y}{x+Y} \quad (5.1)$$

Çizelge 5.2. Ergime faktörünün sıcaklıkla değişimi [27]

Sıcaklık, (°C)	Ergime Faktörü, F
1000	57
1040	55
1100	49,2
1160	46,1
1200	45,7
1280	36,2
1300	35,1
1350	31,8

5.4.2. Yüzey gerilimi

Fritli sırlar, kapladıkları seramik yüzeylerde toplanma eğilimindedirler. Bazı hallerde bu durum isteyerek arttırılır ve sırların toplanması sağlanarak artistik sırlar elde edilir. Sırların yüzey gerilimi hesabı, oksitlerin yüzdece birleşimleri ve yüzey gerilimi faktörlerinin çarpılması ile yapılabilir. Çizelge 5.3’de oksitlerin yüzey gerilimi faktörleri verilmiştir [27].

Çizelge 5.3. Oksitler yüzey gerilimi faktörleri* [27]

Metal Oksit	Yüzey-Gerilim Faktörü (dyn/cm)
MgO	6,6
Al ₂ O ₃	6,2
CaO	4,8
ZnO	4,7
Li ₂ O	4,6
ZrO ₂	4,1
SiO ₂	3,4
TiO ₂	3
Na ₂ O	1,5
B ₂ O ₃	0,8
K ₂ O	0,1

*Faktörler 900°C içindir. Her 100 °C ilave sıcaklık için, yüzey gerilme değeri 4 eksiltir.

5.4.3. Genleşme katsayısı

Genleşme katsayısı; bir cismin birim uzunluğunun 1 °C ısıtılması ile uzadığı miktardır. Bu miktar her sıcaklıkta aynı değildir. Bu nedenle genleşme katsayısı belirli bir sıcaklık arasında ortalama değer ile verilir. Frit yapımında kullanılan oksitlerin teorik genleşme katsayıları Çizelge 5.4’de verilmiştir. Genel olarak sırlarda ortalama çizgisel sıcaklık genleşme katsayısı Denklem (5.2) ile

hesaplanır. Burada L_0 , İlk uzunluk; ΔL , Genleşme ($L-L_0$); ΔT , Sıcaklık Farkı ($T-T_0$); T_0 , Oda sıcaklığı belirtmektedir [28].

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot \frac{1}{\Delta T} \quad (5.2)$$

Çizelge 5.4. Teorik termal genleşme katsayıları [28]

Oksit	Winkelmanne Scott (20-100)10⁻⁶ K⁻¹	English e Turner (25-90)10⁻⁶ K⁻¹	Mayer –Havas (20-150) 10⁻⁶ K⁻¹
SiO₂	2,7	0,5	-
Al₂O₃	17	1,4	-
CaO	17	6,3	-
MgO	0,3	4,5	-
K₂O	28	39	-
Na₂O	33	41,6	-
BaO	10	14,0	-
PbO	10	10,6	14,0
ZnO	6	7	-
B₂O₃	0,3	-6,5	-
ZrO₂	-	2,3	7
Li₂O	6,7	-	-

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

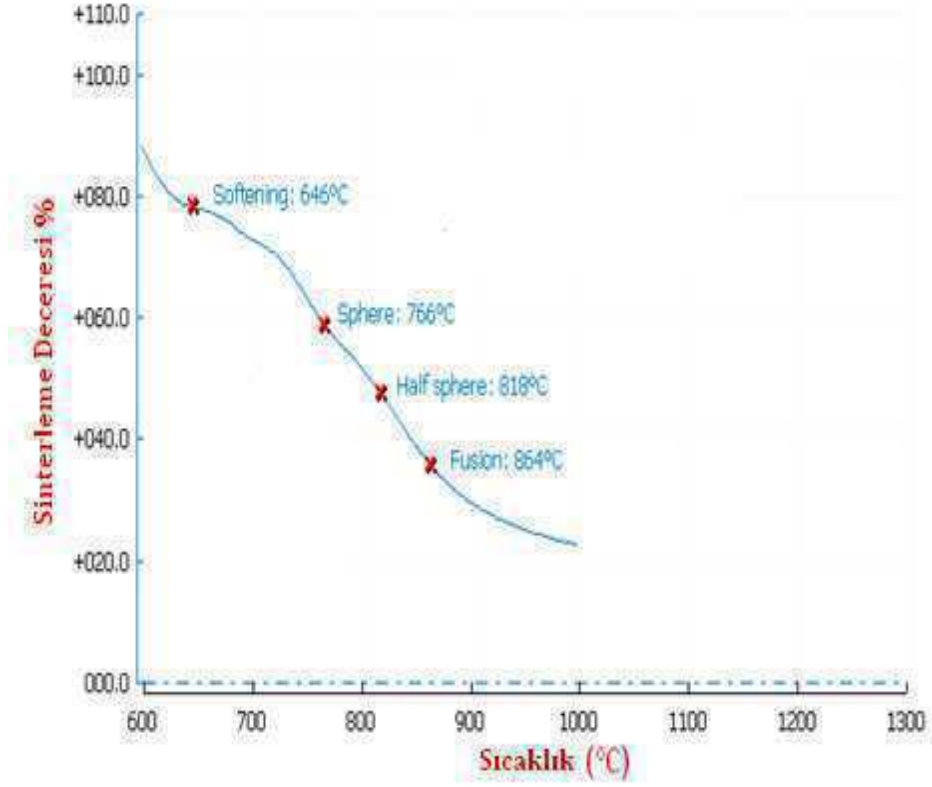
Bu doktora tez çalışmasında seramik sağlık gereçleri sır hatalarının lazer kullanılarak tamir edilmesi çalışmasının temelini, düşük sıcaklıkta ergiyen ve uygun termal genleşme katsayısına sahip opak frit kompozisyonunun geliştirilmesi ve uygun lazer parametrelerinin belirlenmesi oluşturmaktadır. Deneysel çalışmalarda ilk olarak piyasada mevcut bulunan düşük sıcaklık kompozisyonları ve literatürdeki frit kompozisyonları incelenmiştir. Isı mikroskobu ve termal genleşme katsayısı ölçümleri yapılarak uygun frit kompozisyonu belirlenmiştir. Ayrıca geliştirilen frit reçetesinde yumuşama sıcaklığını düşürmede etkili olan ergitici oksitlerin miktarının belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalar sonrasında, uygun termal genleşme ve yumuşama sıcaklığına sahip opak frit kompozisyonu geliştirilmiştir. Bu fritin, tamir bölgesine uygulanması ve uygun lazer parametrelerinin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır.

6.1. Ticari Olarak Satılan Düşük Sıcaklık Frit Kompozisyonlarının Kimyasal İçeriklerinin İncelenmesi

Ticari olarak satılan A ve B firmasının düşük sıcaklık frit kompozisyonlarının Rigaku marka ZSX Primus model dalga boyu saçınımlı X-ray fluorescence (XRF) ile kimyasal analizi yapılmıştır. Ayrıca A ve B firmasına ait frit kompozisyonlarının ergime davranışının ısı mikroskobu ile incelenmiştir. Şekil 6.1’de görüldüğü üzere A firmasına ait frit kompozisyonun ergime sıcaklığı 864°C ’dir ve Şekil 6.2’de görüldüğü üzere B firmasına ait frit kompozisyonun ergime sıcaklığı 832°C ’dir. Ergime sıcaklığını düşürmede etkili olduğu bilinen B_2O_3 ve Li_2O oksitlerin Çizelge 6.1 ve 6.2’de görüldüğü üzere XRF analizi ile bu oksitlerin kompozisyon içerisinde kullanılan miktarları belirlenememektedir. Ayrıca florür, kalay oksit gibi hammaddelerin frit üretimi sırasında buharlaşmasından dolayı XRF analizleri kompozisyonların tekrar oluşturulması konusunda yeterli bilgi vermemektedir.

Çizelge 6.1. A- firmasına ait ticari frit kompozisyonu

Oksitler	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	ZnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Zr ₂ O
%	52,94	0,999	10,32	10,31	5,84	11,47	3,25	4,5

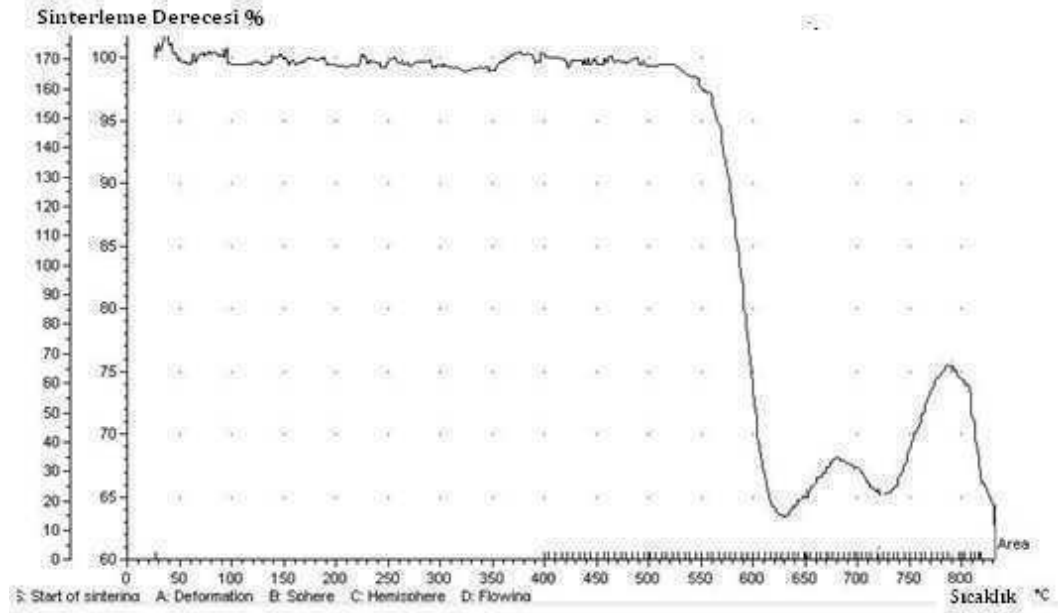


	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık(°C)	646	766	818	864

Şekil 6.1. A- firmasına ait ticari fritin ısı mikroskobu analizi

Çizelge 6.2. B- firmasına ait ticari frit kompozisyonu

Oksitler	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	ZnO	CaO	MgO	Zr ₂ O
%	52,01	9,25	3,58	24,95	0,02	9,20	0,29	0,29



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	652	720	791	832

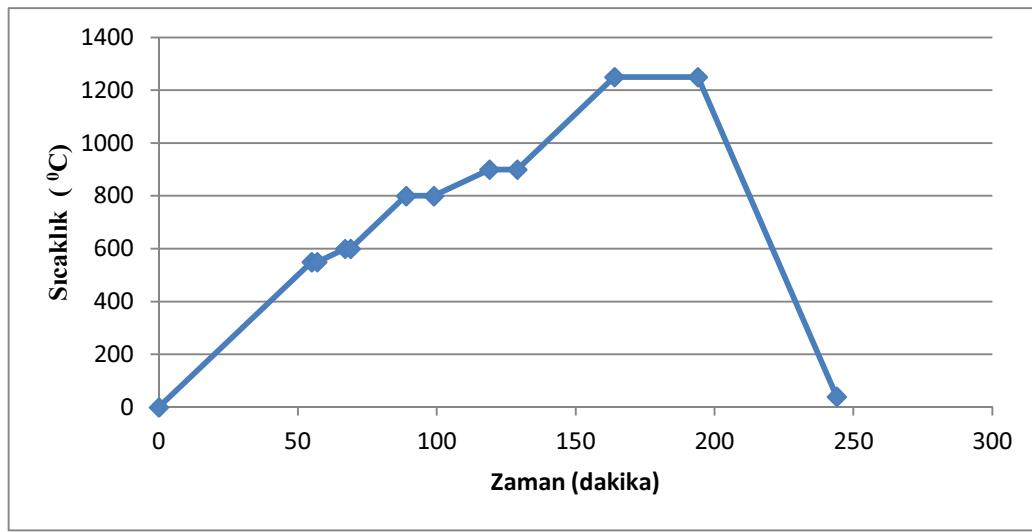
Şekil 6.2. B- firmasına ait ticari fritin ısı mikroskobu analizi

XRF analizleri ve ısı mikroskobu sonuçları ışığında frit yapımında kullanılan hammaddeler belirlenmiş ve bu doğrultuda literatürdeki frit kompozisyonları araştırılmıştır.

6.2. Literatürdeki Frit Kompozisyonlarının Ergime Davranışının İncelenmesi

Opak ve düşük ergime sıcaklığına sahip fritlerin üretimi hakkına geçmiş yıllarda yapılan literatür çalışmaları incelenmiştir. Literatürde geçen kompozisyonların tekrar üretilmesi için geleneksel frit üretim yöntemi takip edilmiştir. Ağırlıkça kompozisyon yüzdelere göre belirlenen hammaddeler

homojen şekilde karıştırılmış, seramik kroze içerisinde ergitme fırınında ergitilmiş ve suda şoklanmış. Şekil 6.3’de frit ergitme fırının ısıtma rejimi gösterilmiştir. Geliştirilen fritler jet değirmende öğütülerek 63 µm tane boyutu altında fritler elde edilmiştir. Literatür çalışmaları takip edilerek hazırlanan 20 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi yapılmış ve en düşük ergime sıcaklığına sahip olan kompozisyon belirlenmiştir. Ergime sıcaklığı en düşük olan kompozisyonda kullanılan ergiticilerin yumuşama sıcaklığına etkisini belirlemek üzere ergitici oksitler belirli oranlarda artırılarak 20 yeni reçete daha oluşturulmuştur.



Hız(°C/dak.)	Sıcaklık(°C)	Bekleme(dak.)
10	550	2
5	600	2
10	800	10
5	900	10
10	1200-1500	30

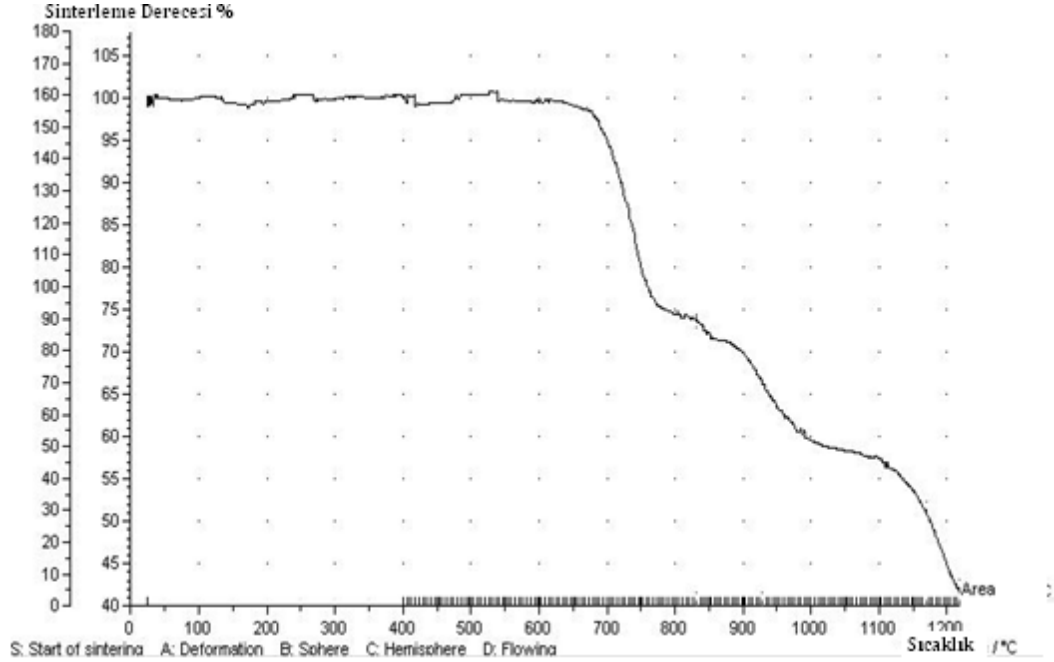
Şekil 6.3. Frit fırını pişirim rejimi

6.2.1. EB-1 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.3’de verilen kompozisyon takip edilerek oluşturulan EB-1 reçetesi 1500°C derecede 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir [29]. Isı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.4’de verilmiştir.

Çizelge 6.3. EB-1 frit kompozisyonunun analizi

Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	ZrO ₂	CaO	BaO	MgO	ZnO	K ₂ O
%	66	12,5	2	6,5	5,5	1	4,1	0,2	0,2	2



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	831	929	1169	1218

Şekil 6.4. EB-1 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

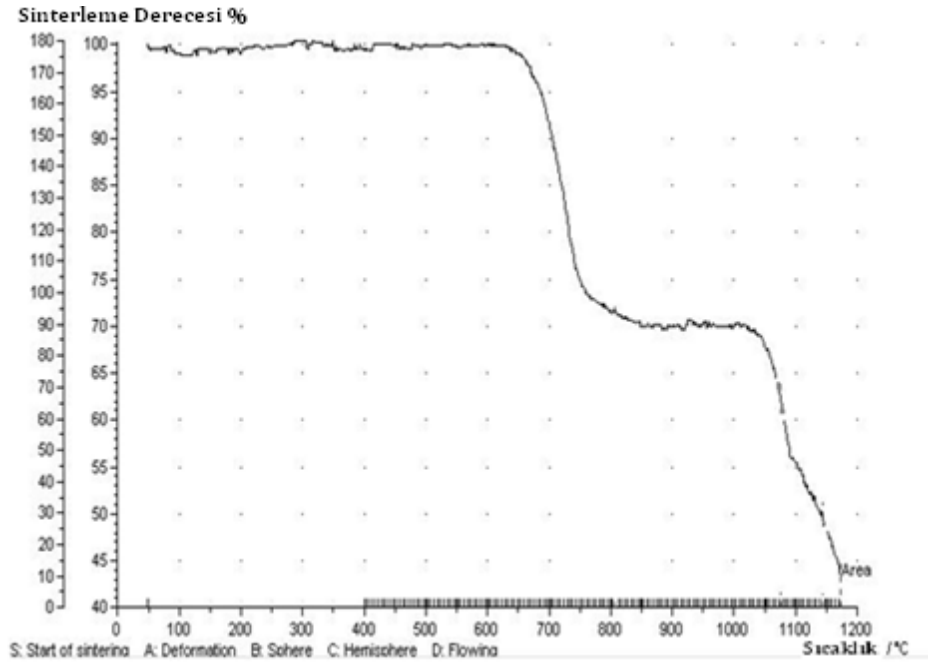
Şekil 6.4’de görüldüğü üzere EB-1 kompozisyonu 1218°C’de ergimektedir. Ergime sıcaklığı standart sır ergime sıcaklığına oldukça yakındır.

6.2.2. EB-2 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.4’de verilen kompozisyon takip edilerek oluşturulan EB-2 reçetesi 1200°C derecede 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir [30]. Isı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.5’de verilmiştir.

Çizelge 6.4. EB-2 frit kompozisyonunun analizi

Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	BaO	Li ₂ O	TiO ₂	K ₂ O
%	50,7	9,5	5,5	5,4	3,3	3,8	2	1,9	12	5,8



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	789	849	945	993

Şekil 6.5. EB-2 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

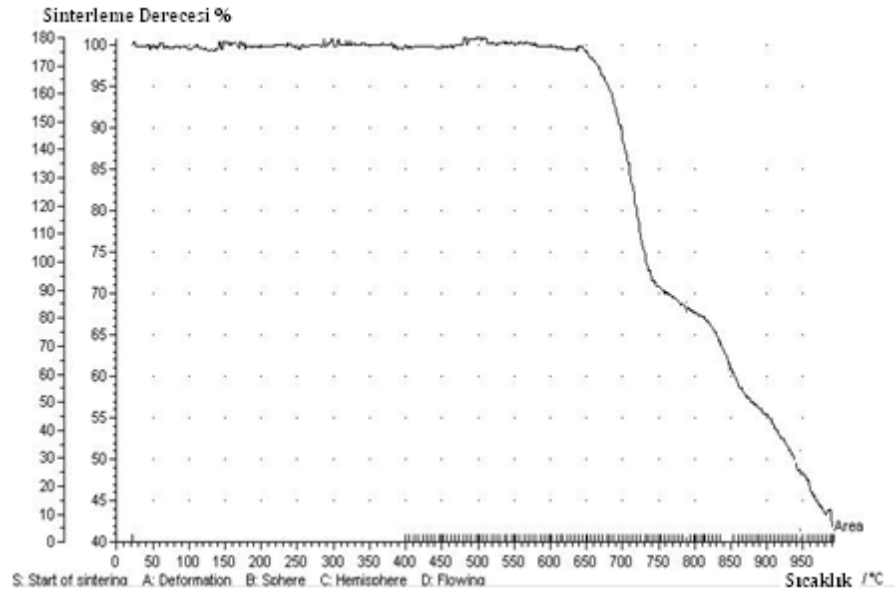
Şekil 6.5’de görüldüğü üzere EB-2 kompozisyonu 993⁰C’de ergimektedir. Ergime sıcaklığı EB-1 kompozisyonuna göre daha düşüktür. Bunun nedeninin kompozisyonda ergitici oksit miktarının artırılması ve SiO₂ miktarının azaltılmasıdır.

6.2.3. EB-3 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.5’de verilen kompozisyon takip edilerek oluşturulan EB-3 reçetesi 1200°C derecede 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir [31]. Isı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.6’da verilmiştir.

Çizelge 6.5. EB-3 frit kompozisyonunun analizi

Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	ZnO	CaO	BaO	ZrO ₂	F	K ₂ O
%	39,8	9,7	1	4,8	15,3	8,9	8,1	10	2	0,4



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık(°C)	789	849	945	993

Şekil 6.6. EB-3 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

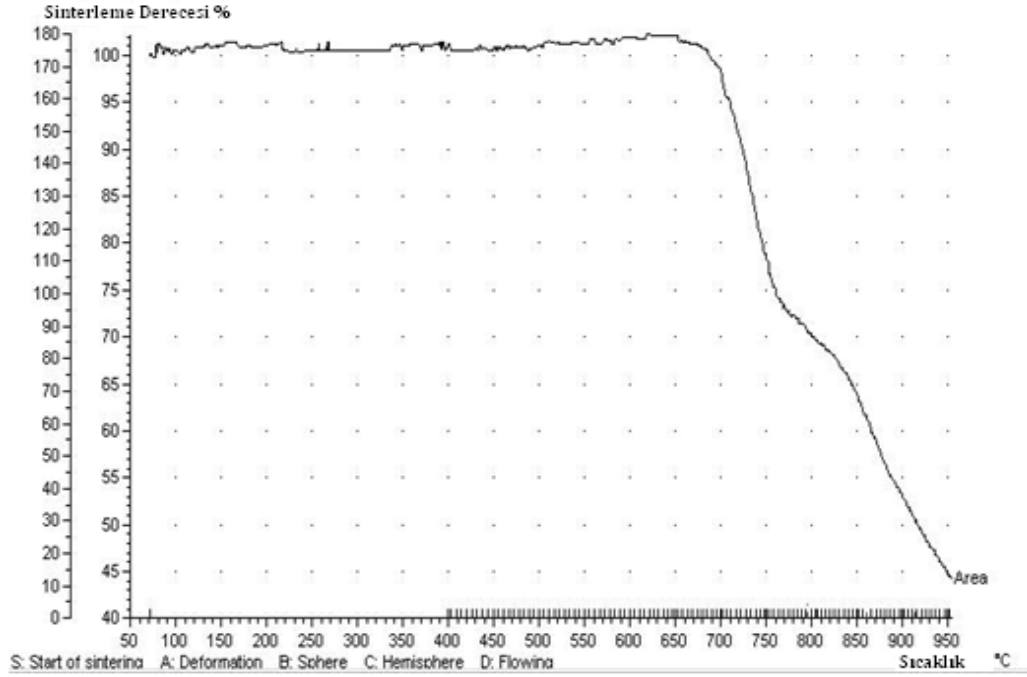
Şekil 6.6’da görüldüğü üzere EB-3 kompozisyonunda SiO₂ miktarının azaltılmasına rağmen ZnO miktarının artırılması ergime sıcaklığının EB-2 kompozisyonu ile aynı sıcaklıkta kalmasına neden olmuştur.

6.2.4. EB-4 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.6'da verilen kompozisyon takip edilerek oluşturulan EB-4 reçetesi 1200°C derecede 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir [32]. Isı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.7'de verilmiştir.

Çizelge 6.6. EB-4 frit kompozisyonunun analizi

Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	ZrO ₂
%	51	16,5	2,5	7,5	12,5	8,1



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	795	860	914	957

Şekil 6.7. EB-4 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

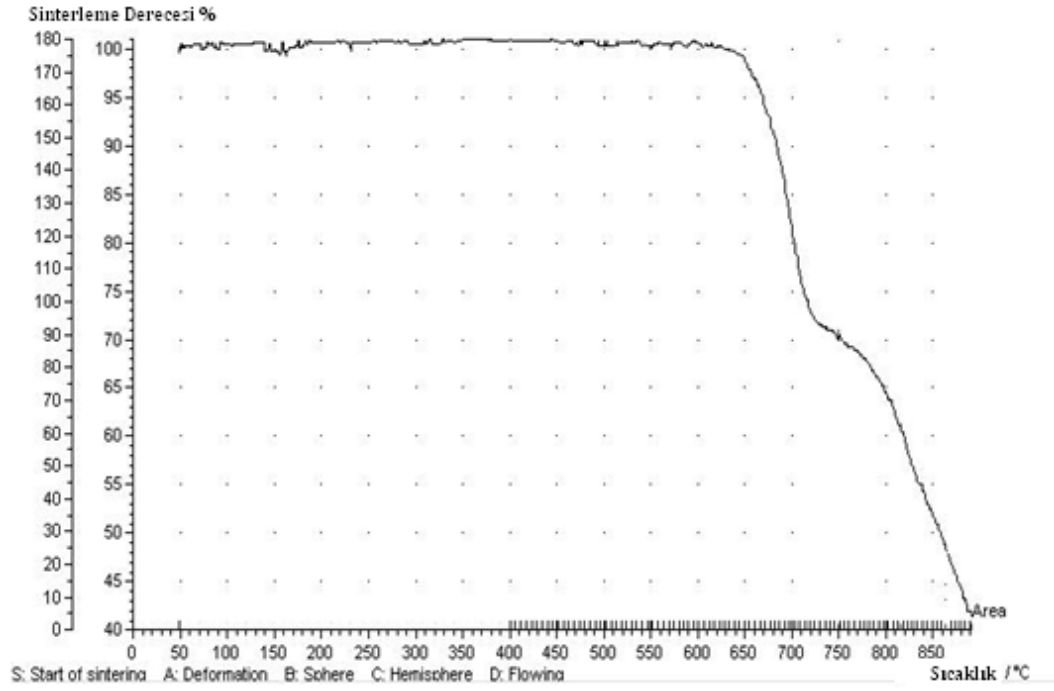
Şekil 6.7'de görüldüğü üzere EB-4 kompozisyonu 957°C'de ergimektedir. EB-2 kompozisyonuna göre B₂O₃ ve Na₂O miktarının arttırılması ergime sıcaklığının düşürülmesinde etkili olmuştur.

6.2.5. EB-5 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.7’de verilen kompozisyon takip edilerek oluşturulan EB-5 reçetesi 1200°C derecede 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir [33]. Isı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.8’de verilmiştir.

Çizelge 6.7. EB-5 frit kompozisyonunun analizi

Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	ZrO ₂
%	43,6	21,5	2	10,9	7	15



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	750	816	864	891

Şekil 6.8. EB-5 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

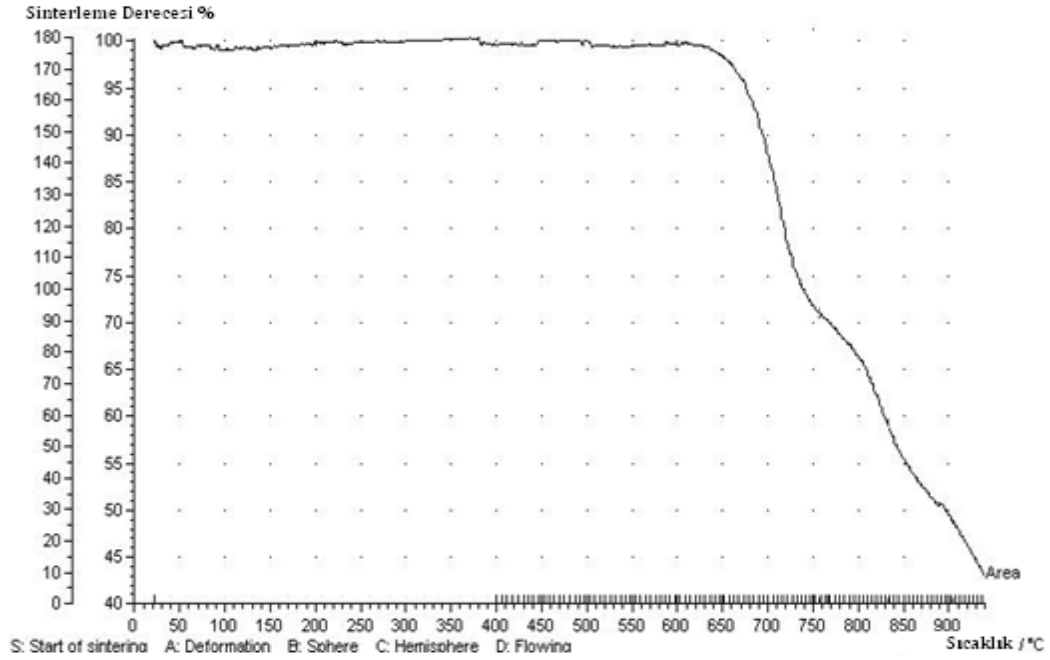
Şekil 6.8’de görüldüğü üzere EB-5 kompozisyonu 891 °C’de ergimektedir. EB-4 kompozisyonuna göre SiO₂ miktarının azaltılması, B₂O₃ ve Na₂O miktarının artırılması ergime sıcaklığının düşürülmesinde etkili olmuştur.

6.2.6. EB-6 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.8’de verilen kompozisyon takip edilerek oluşturulan EB-6 reçetesi 1200°C derecede 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir [34]. Isı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.9’da verilmiştir.

Çizelge 6.8. EB-6 frit kompozisyonunun analizi

Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	ZnO	CaO	BaO	ZrO ₂	F	K ₂ O
%	39,5	10	0,9	4,5	15,8	8,8	7,9	10,2	1,9	0,6



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	756	833	904	941

Şekil 6.9. EB-6 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

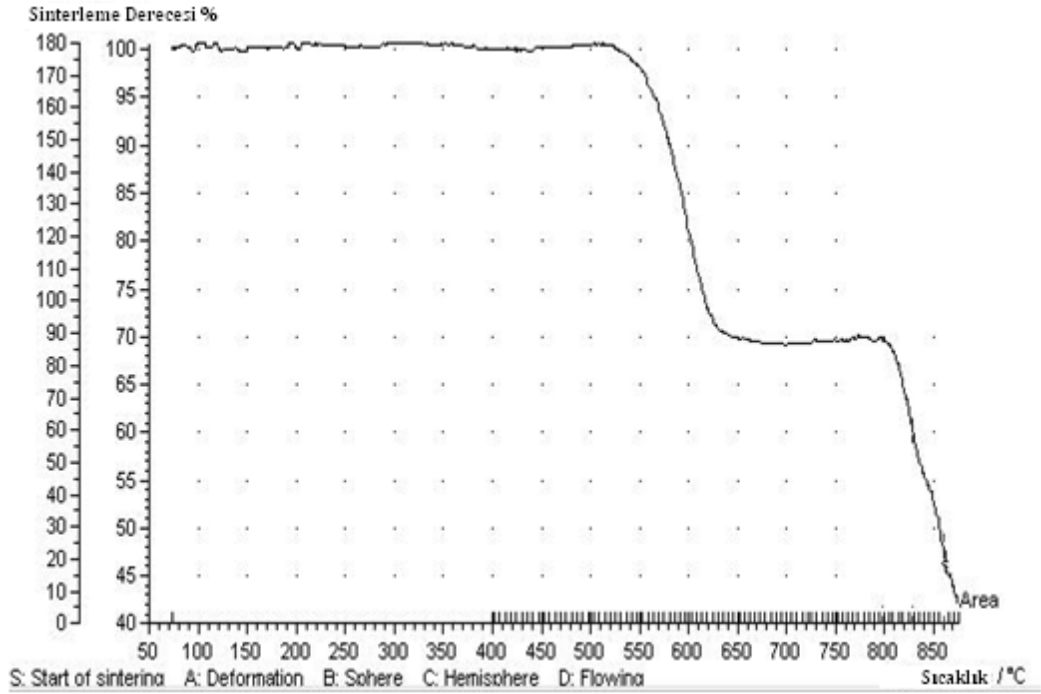
Şekil 6.9’da görüldüğü üzere EB-6 kompozisyonu 941 °C’de ergimektedir. EB-5 kompozisyonuna göre ergime sıcaklığının daha yüksektir.

6.2.7. EB-7 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.9’da verilen kompozisyon takip edilerek oluşturulan EB-7 reçetesi 1200°C derecede 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir [35]. Isı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.10’da verilmiştir.

Çizelge 6. 9. EB-7 frit kompozisyonunun analizi

Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	F	TiO ₂
%	47,5	12,8	2,7	11,9	2,9	4,2	18



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	798	829	861	877

Şekil 6.10. EB-7 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

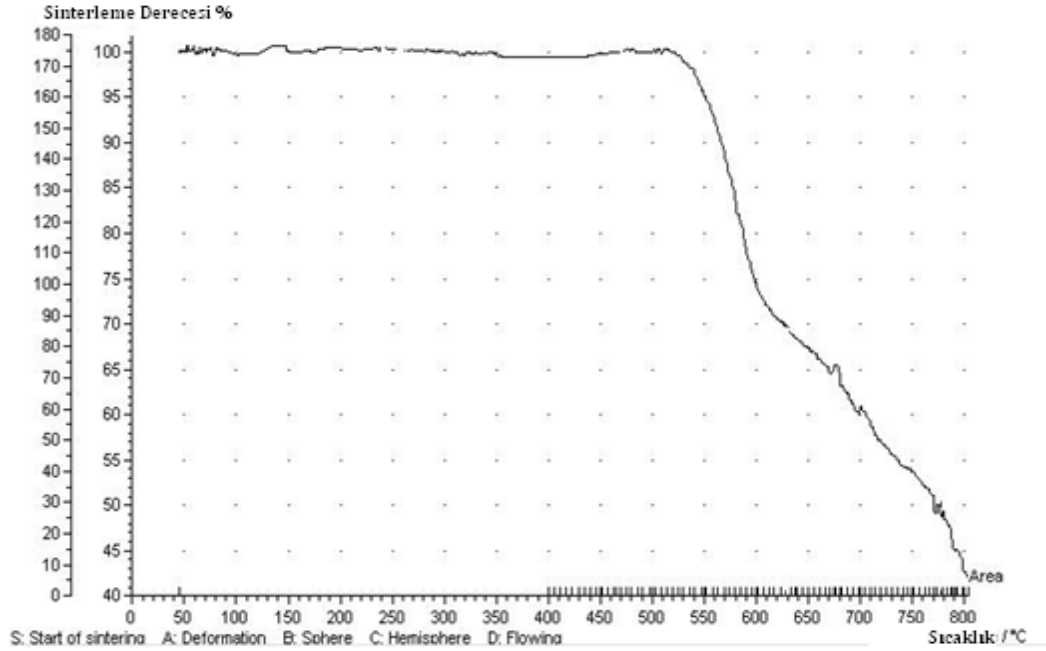
Şekil 6.10’da görüldüğü üzere EB-7 kompozisyonu 877⁰C’de ergimektedir. EB-5 kompozisyonuna göre daha az miktarda B₂O₃ kullanılmasına rağmen, F ilavesi ergime sıcaklığının düşürülmesinde etkili olmuştur.

6.2.8. EB-8 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.10'da verilen kompozisyon takip edilerek oluşturulan EB-8 reçetesi 1200°C derecede 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir [35]. Isı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.11'de verilmiştir.

Çizelge 6.10. EB-8 frit kompozisyonunun analizi

Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	F	TiO ₂	CaO	Zr ₂ O
%	34	17	2	9	10	7	12	1	8



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	628	714	778	805

Şekil 6.11. EB-8 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

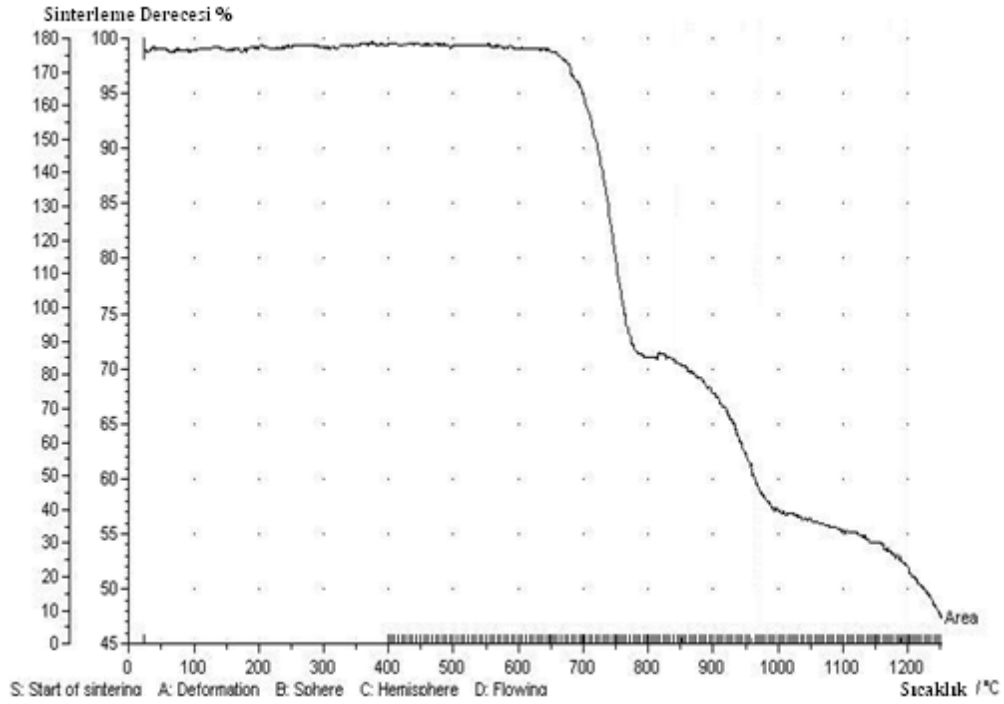
Şekil 6.11'de görüldüğü üzere EB-8 kompozisyonu 805°C'de ergimektedir. EB-7 kompozisyonuna göre SiO₂ miktarının azaltılması, B₂O₃, F ve K₂O miktarının artırılması ergime sıcaklığının düşürülmesinde etkili olmuştur.

6.2.9. EB-9 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.11’de verilen kompozisyon takip edilerek oluşturulan EB-9 reçetesi 1200°C derecede 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir [29]. Isı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.12’de verilmiştir.

Çizelge 6.11. EB-9 frit kompozisyonunun analizi

Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	BaO	Na ₂ O	ZnO	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	Zr ₂ O
%	66,5	13,2	2	7	0,2	0,2	2,5	1,4	8



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	852	960	1189	1255

Şekil 6.12. EB-9 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

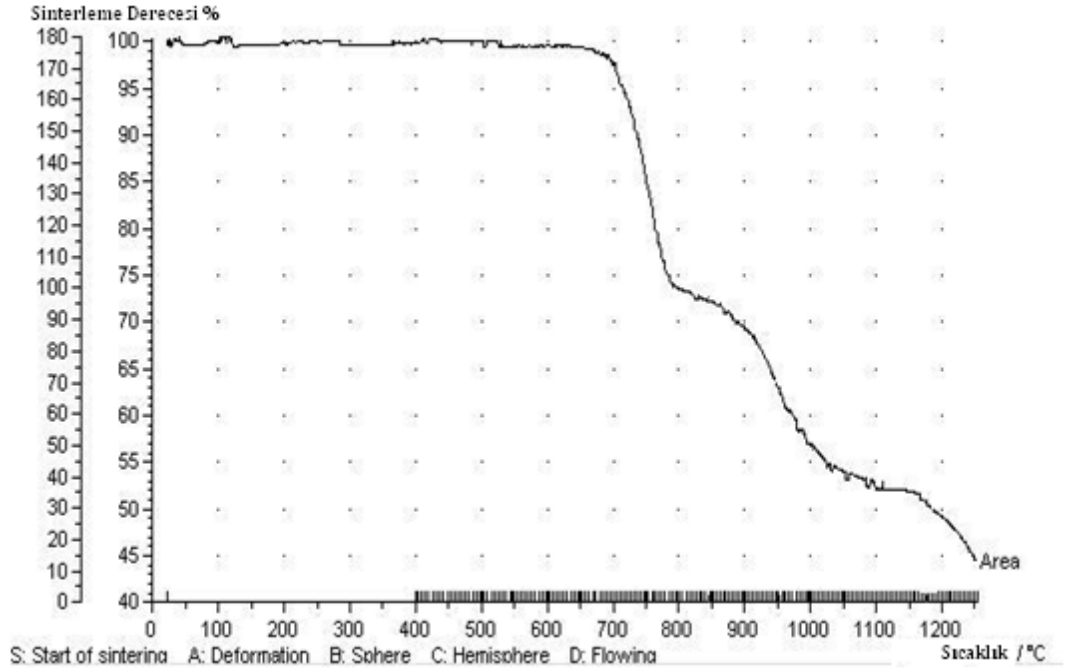
Şekil 6.12’de görüldüğü üzere EB-9 kompozisyonu 1255°C’de ergimektedir. Ergime sıcaklığı standart sıvı ergime sıcaklığındadır.

6.2.10. EB-10 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.12’de verilen kompozisyon takip edilerek oluşturulan EB-10 reçetesi 1200°C derecede 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir [29]. Isı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.13’de verilmiştir.

Çizelge 6.12. EB-10 frit kompozisyonunun analizi

Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	BaO	Na ₂ O	ZnO	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	Zr ₂ O
%	62,3	11,8	9,4	6,1	0,2	0,2	1,9	0,9	7,1



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	844	954	807	1177

Şekil 6.13. EB-10 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

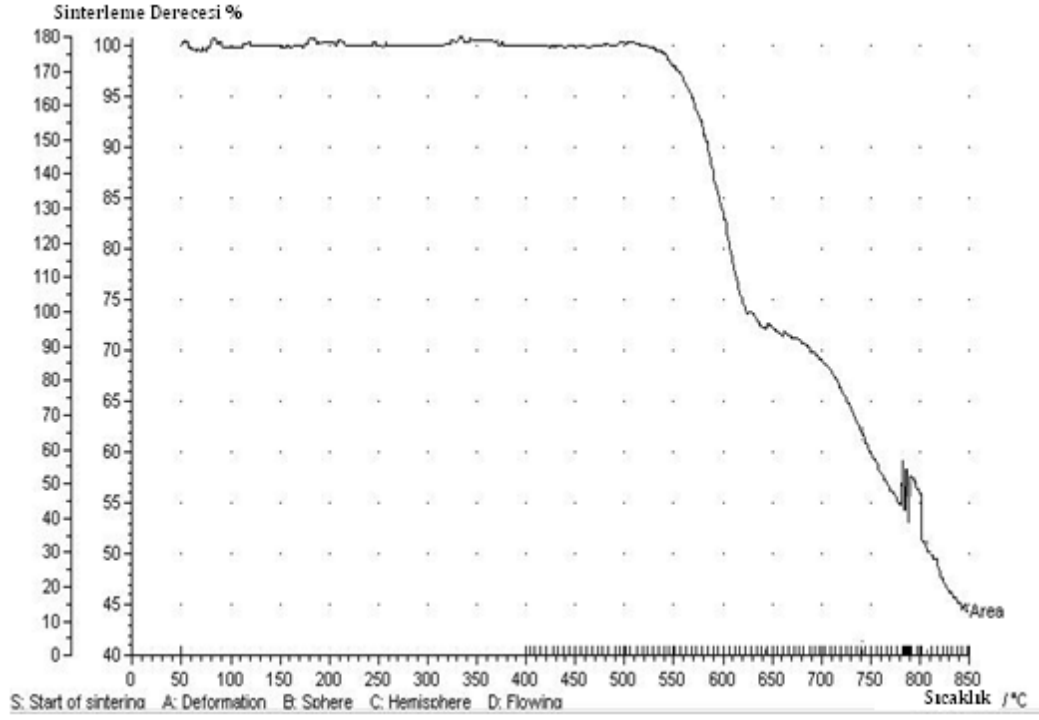
Şekil 6.13’de görüldüğü üzere EB-10 kompozisyonu 1177°C’de ergimektedir. Ergime sıcaklığı elde edilmek istenen sır ergime sıcaklığından oldukça yüksektir.

6.2.11. EB-11 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.13’de verilen kompozisyon takip edilerek oluşturulan EB-11 reçetesi 1200°C derecede 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir [36]. Isı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.14’de verilmiştir.

Çizelge 6.13. EB-11 frit kompozisyonunun analizi

Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	ZnO	MgO	Al ₂ O ₃	Zr ₂ O
%	54,2	25,6	4,1	4	1,3	0,7	7,3	2,9



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	643	741	807	851

Şekil 6.14. EB-11 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

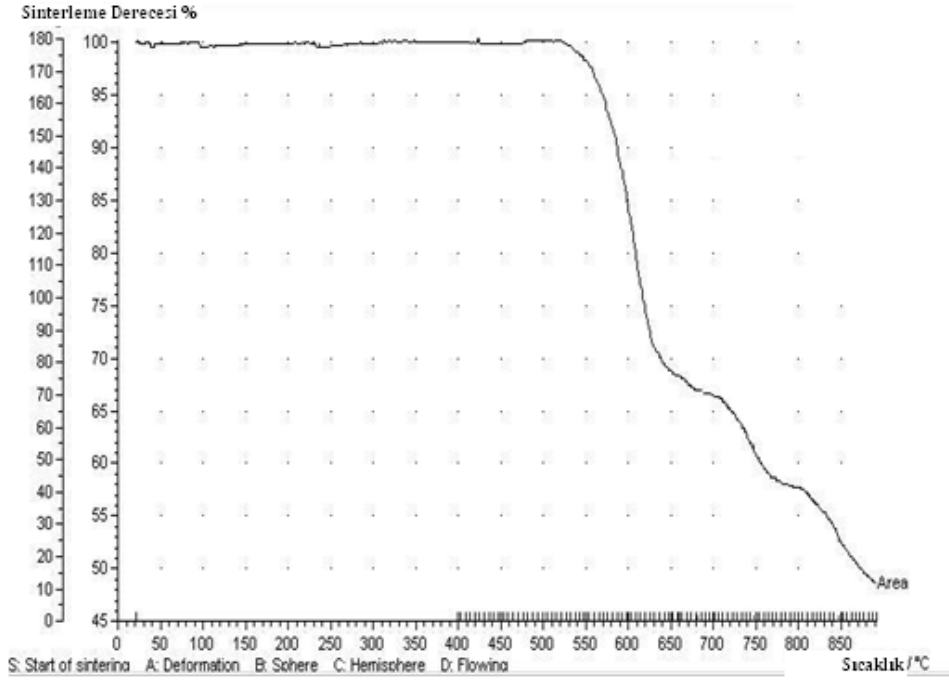
Şekil 6.14’de görüldüğü üzere EB-11 kompozisyonu 851°C’de ergimektedir. EB-8 kompozisyonuna göre SiO₂ ve Al₂O₃ miktarının arttırılması, ergime sıcaklığının yükselmesine neden olmuştur.

6.2.12. EB-12 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.14’de verilen kompozisyon takip edilerek oluşturulan EB-12 reçetesi 1200°C derecede 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir [36]. Isı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.15’de verilmiştir.

Çizelge 6.14. EB-12 frit kompozisyonunun analizi

Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	ZrO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃
%	55,1	24,3	4,7	1,9	4,3	1,5	8,2



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	681	747	847	893

Şekil 6.15. EB-12 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

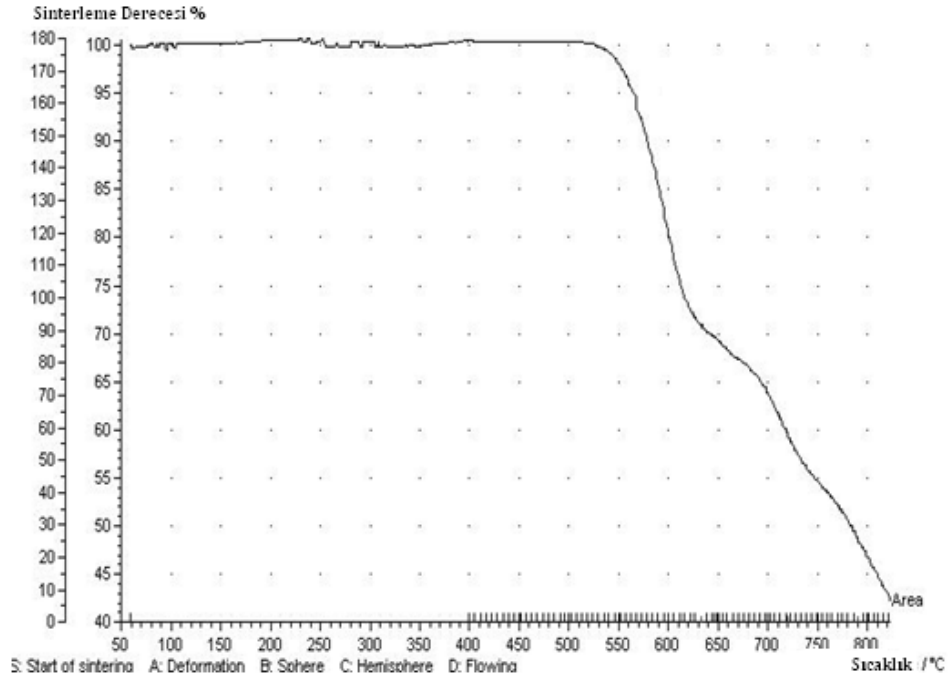
Şekil 6.15’de görüldüğü üzere EB-12 kompozisyonu 893⁰C’de ergimektedir. EB-11 kompozisyonuna göre ZrO₂ ve Al₂O₃ miktarının arttırılması ergime sıcaklığının yükselmesinde etkili olmuştur.

6.2.13. EB-13 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.15’de verilen kompozisyon takip edilerek oluşturulan EB-13 reçetesi 1200°C derecede 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir [36]. Isı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.16’da verilmiştir.

Çizelge 6.15. EB-13 frit kompozisyonunun analizi

Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	ZrO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	ZnO	CaO
%	50,9	15,9	5,8	6,5	5,9	1,6	6,7	3,9	2,7



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	633	720	790	825

Şekil 6.16. EB-13 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

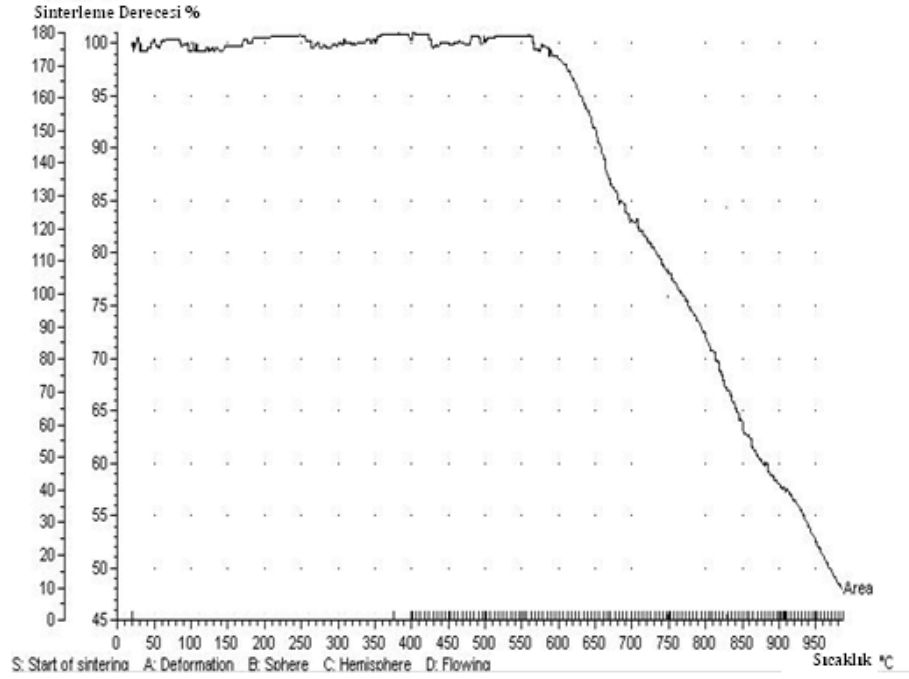
Şekil 6.16’da görüldüğü üzere EB-13 kompozisyonu 825⁰C’de ergimektedir. EB-12 kompozisyonuna göre SiO₂ ve Al₂O₃ miktarının azaltılması ergime sıcaklığının düşürülmesinde etkili olmuştur.

6.2.14. EB-14 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.16’da verilen kompozisyon takip edilerek oluşturulan EB-14 reçetesi 1200°C derecede 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir [36]. Isı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.17’de verilmiştir.

Çizelge 6.16. EB-14 frit kompozisyonunun analizi

Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	ZrO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	ZnO	CaO	K ₂ O
%	61,2	8,4	3,2	4,1	3,5	1,9	8,6	6	2,7	0,5



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	749	828	936	988

Şekil 6.17. EB-14 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

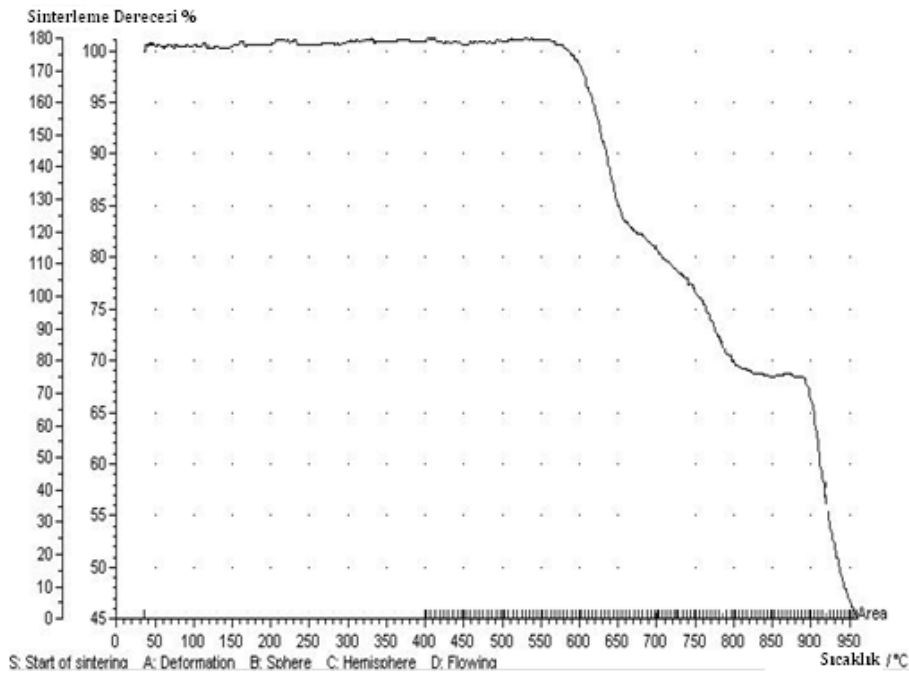
Şekil 6.17’de görüldüğü üzere EB-14 kompozisyonu 988°C’de ergimektedir. Ergime sıcaklığı elde edilmek istenen sır ergime sıcaklığından oldukça yüksektir.

6.2.15. EB-15 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.17’de verilen kompozisyon takip edilerek oluşturulan EB-15 reçetesi 1200°C derecede 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir [36]. Isı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.18’de verilmiştir.

Çizelge 6.17. EB-15 frit kompozisyonunun analizi

Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	MgO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	CaO	K ₂ O
%	49,42	8,66	6,44	0,99	0,74	18,79	8,6	1,37	0,41	0,92



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	700	786	919	960

Şekil 6.18. EB-15 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

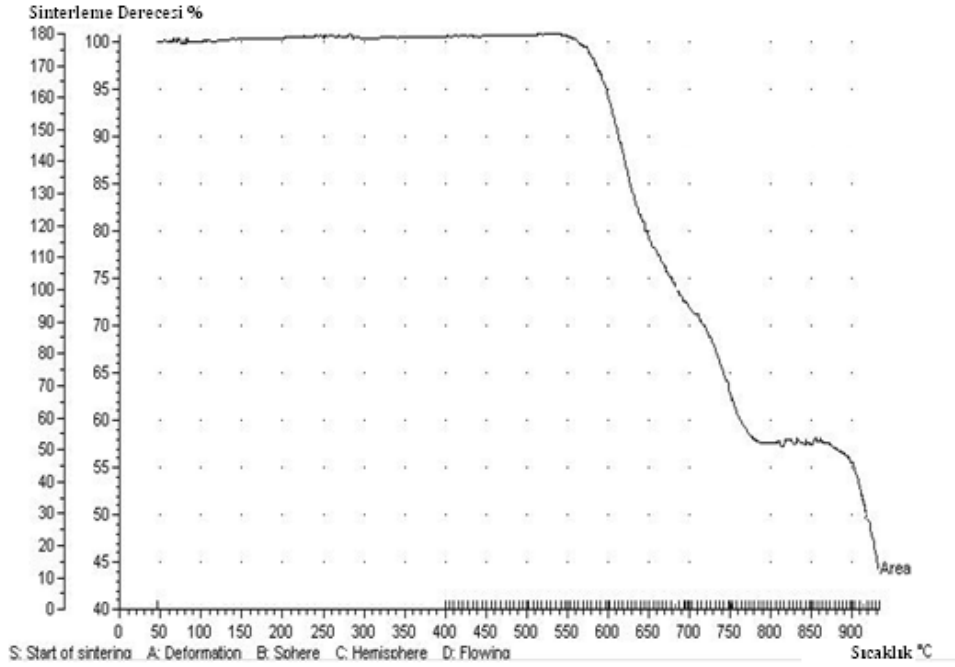
Şekil 6.18’de görüldüğü üzere EB-15 kompozisyonu 960°C’de ergimektedir. Ergime sıcaklığı elde edilmek istenen sır ergime sıcaklığından oldukça yüksektir.

6.2.16. EB-16 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.18’de verilen kompozisyon takip edilerek oluşturulan EB-16 reçetesi 1200°C derecede 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir [36]. Isı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.19’da verilmiştir.

Çizelge 6.18. EB-16 frit kompozisyonunun analizi

Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	MgO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	CaO	K ₂ O
%	50,57	13,5	8,6	1,09	0,74	12,26	10,48	1,37	0,41	0,99



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	683	752	914	935

Şekil 6.19. EB-16 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

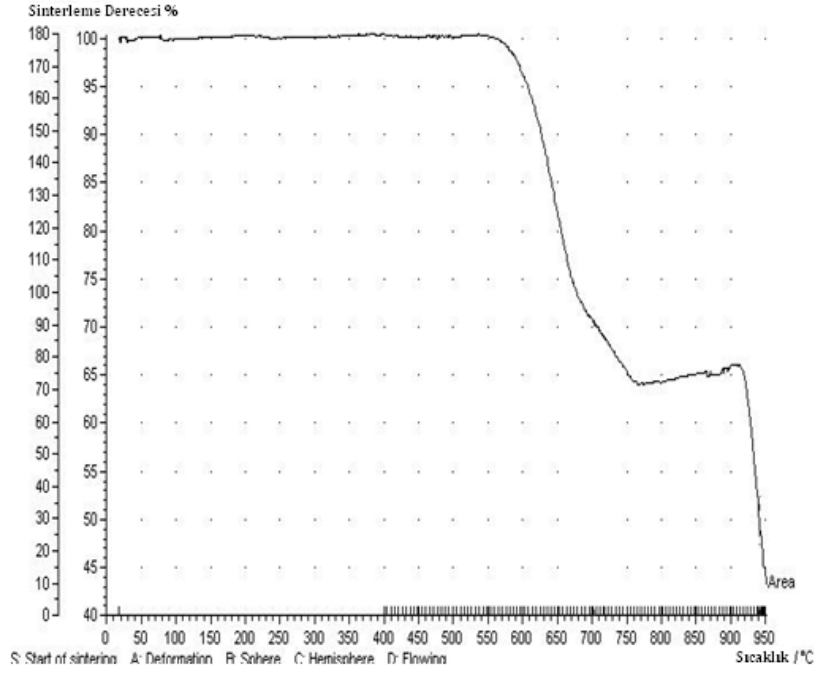
Şekil 6.19’da görüldüğü üzere EB-16 kompozisyonu 935°C’de ergimektedir. Ergime sıcaklığı EB-13 kompozisyonunun ergime sıcaklığının 110°C üzerindedir.

6.2.17. EB-17 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.19’da verilen kompozisyon takip edilerek oluşturulan EB-17 reçetesi 1200°C derecede 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir [36]. Isı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.20’de verilmiştir.

Çizelge 6.19. EB-17 frit kompozisyonunun analizi

Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	MgO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	CaO	K ₂ O
%	51,19	12,32	6,51	0,99	0,98	15,43	9,24	1,82	0,54	0,98



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	703	900	942	954

Şekil 6.20. EB-17 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

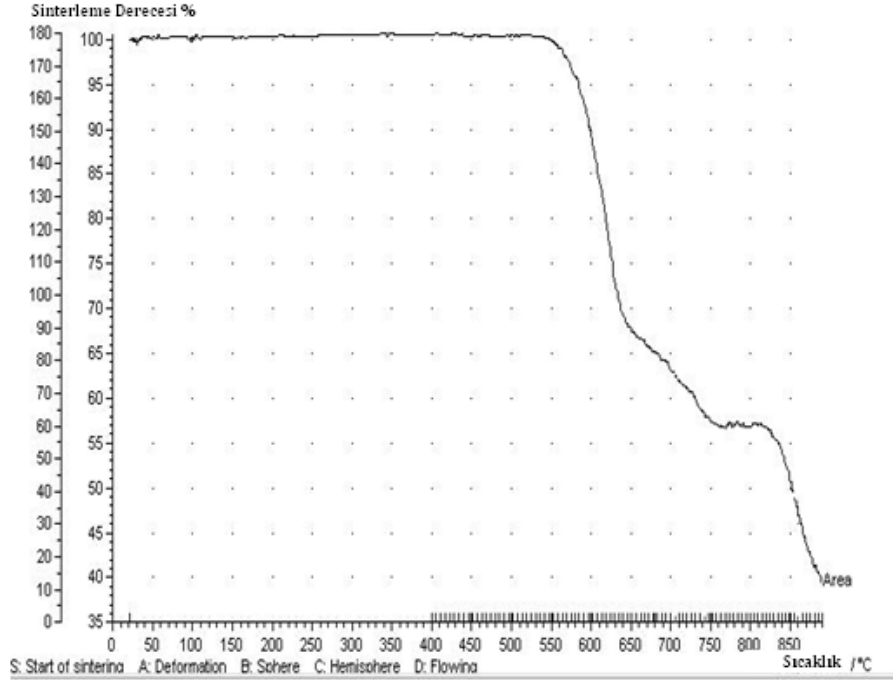
Şekil 6.20’de görüldüğü üzere EB-17 kompozisyonu 954°C’de ergimektedir. Ergime sıcaklığı EB-13 kompozisyonunun ergime sıcaklığının 129°C üzerindedir.

6.2.19. EB-19 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.21’de verilen kompozisyon takip edilerek oluşturulan EB-19 reçetesi 1200°C derecede 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir [36]. Isı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.22’de verilmiştir.

Çizelge 6.21. EB-19 frit kompozisyonunun analizi

Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	MgO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	CaO
%	46,22	15,17	6,77	2,98	0,55	19,2	7,47	1,24	0,41



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	706	742	860	891

Şekil 6.22. EB-19 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

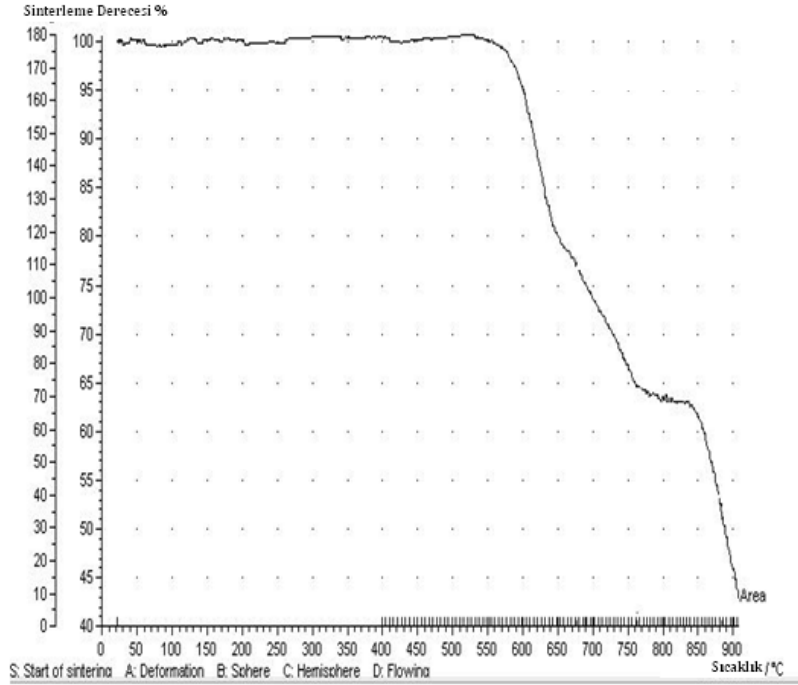
Şekil 6.22’de görüldüğü üzere EB-19 kompozisyonu 891°C’de ergimektedir. Kompozisyonun yaklaşık %20 oranında ZrO₂ içermesi ergime sıcaklığının EB-13 kompozisyonundan yüksek olmasına neden olmaktadır.

6.2.20. EB-20 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.22 ‘de verilen kompozisyon takip edilerek oluşturulan EB-20 reçetesi 1200°C derecede 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir [36]. Isı mikroskobu analizi sonucu Şekil 6.23’de verilmiştir.

Çizelge 6.22. EB-20 frit kompozisyonunun analizi

Oksitler	SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	MgO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	CaO	K ₂ O
%	47,78	14,06	6,37	2,61	0,58	18,83	7,76	1,55	0,4	0,07



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	677	763	884	910

Şekil 6.23. EB-20 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

Şekil 6.23’de görüldüğü üzere EB-20 kompozisyonu 910°C’de ergimektedir. EB-19 kompozisyonuna göre SiO₂ miktarının artırılması ve B₂O₃ miktarının azaltılması erime sıcaklığının yükselmesine neden olmaktadır.

6.3. Frit Yapımında Kullanılan Oksitlerin Yumuşama Sıcaklığına Etkisinin Belirlenmesi

Literatürde bulunan frit kompozisyonları üzerinde yapılan çalışmalar sonrasında akış sıcaklığı en düşük olan kompozisyon EB-8' olduğu tespit edilmiştir. EB-8 kompozisyonunda Na_2O , K_2O , Li_2O , F ve B_2O_3 'in yumuşama sıcaklığı üzerinde etkilerinin belirlenmesine yönelik olarak modifikasyonlar yapılmış ve oluşturulan kompozisyonlar Çizelge 6.23'de verilmiştir. Çizelge 6.23'deki kompozisyonlar oluşturulurken Şekil 6.24 ve Çizelge 6.24'de açıklanan oksitlerin kullanım miktarı-opaklık ilişkisi verileri doğrultusunda oluşturulmuştur.

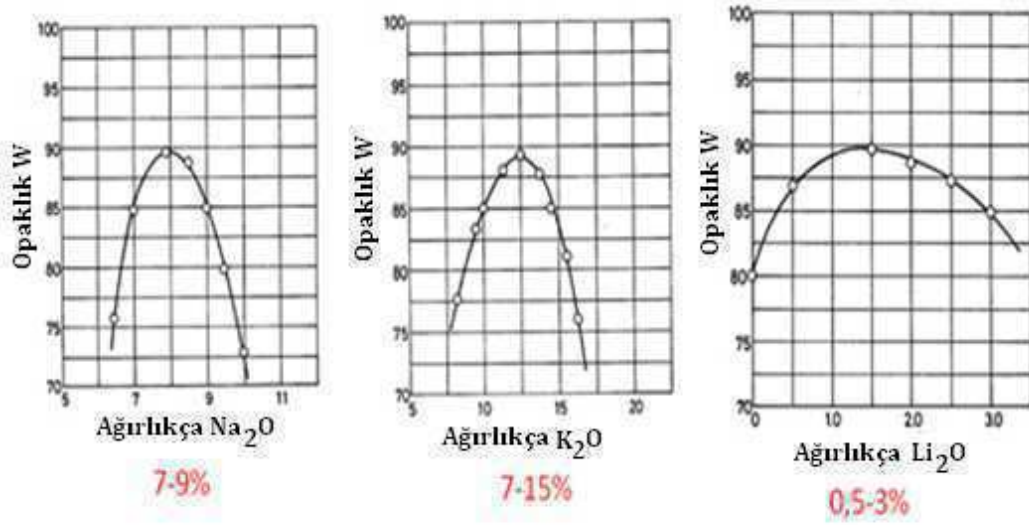
$\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ oranı 1,5 ile 2,5 arasında olmalıdır. 1,5'dan küçük ve 2,5'den büyük olduğu durumlarda opaklık ve parlaklık azalır. $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ oranının 2,5'in üzerinde olması durumunda ise düşük sıcaklıkta ergitme gerçekleştirilememektedir. B_2O_3 'in artan miktarı ile gaz çıkışı ve yüzeyde oluşan pinhole miktarı artmaktadır [35]. Çizelge 6.24'de $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ değişen oranlarının beyazlığa, parlaklığı yüzey kalitesine etkisi gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 4 ve 5 numaralı denemeler diğer denemelere göre çok daha iyi beyazlık, parlaklık ve yüzey kalitesi göstermiştir.

Çizelge 6.23. $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ değişen oranlarda beyazlığa, parlaklığa ve yüzey kalitesine etkisi [33]

No.	SiO_2 %	B_2O_3 %	$\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$	Beyazlık	Parlaklık	Bağlanma Mukavemeti	Yüzey Kalitesi
1	25	26	0,96	81,3	32	İyi	Kötü
2	28	23	1,22	82	54	İyi	Kötü
3	30	21	1,43	85,9	85	İyi	Ortalama
4	34	17	2	91,2	102	İyi	İyi
5	36	15	2,4	89	98	İyi	İyi
6	38	13	2,92	87,3	87	Kötü	Kötü
7	40	11	3,64	85,4	74	Kötü	Kötü

Çizelge 6.24. PA-8 kompozisyonunda Na₂O, K₂O, Li₂O, F ve B₂O₃'ün yumuşama sıcaklığı üzerinde etkilerinin belirlenmesine yönelik olarak yapılan modifikasyonlar

Numune		Kompozisyon (% Ağırlık)										SiO ₂ /B ₂ O ₃ oranı)	Not
Seri		SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	F	CaO	P ₂ O ₅		
A	A1	35,56	18,30	7,44	10,77	1,02	12,61	7,49	3,77	1,00	2,03	1,94	Na ₂ O etkisi
	A2	35,26	18,18	8,00	10,61	1,02	12,61	7,49	3,79	1,00	2,04	1,94	
	A3	35,13	18,05	8,32	10,60	1,02	12,60	7,49	3,75	1,00	2,03	1,95	
	A4	35,00	17,97	8,57	10,63	1,02	12,49	7,51	3,76	1,01	2,04	1,95	
B	B1	35,71	18,43	8,05	9,66	1,03	12,70	7,54	3,83	1,01	2,05	1,94	K ₂ O etkisi
	A2-2	35,31	18,21	8,01	10,62	1,02	12,49	7,50	3,79	1,00	2,04	1,94	
	B2	34,91	17,99	7,86	11,58	1,02	12,42	7,46	3,74	1,00	2,03	1,94	
	B3	34,42	17,78	7,93	12,36	1,01	12,36	7,43	3,69	0,99	2,02	1,94	
C	C1	35,73	18,34	8,18	10,73	0,00	12,69	7,46	3,85	1,00	2,03	1,95	Li ₂ O etkisi
	C2	35,55	18,29	8,10	10,60	0,54	12,60	7,49	3,80	1,00	2,03	1,94	
	A2-2	35,31	18,21	8,01	10,62	1,02	12,49	7,50	3,79	1,00	2,04	1,94	
	C3	35,03	17,98	8,02	10,64	1,56	12,50	7,51	3,72	1,01	2,04	1,95	
	C4	34,79	17,95	7,95	10,53	2,00	12,43	7,55	3,74	1,01	2,05	1,94	
	C5	34,64	17,78	7,82	10,30	2,96	12,28	7,42	3,72	1,02	2,08	1,95	
D	D1	35,66	18,34	8,18	10,63	1,03	12,74	7,58	2,93	0,96	1,95	1,94	F etkisi
	A2-2	35,31	18,21	8,01	10,62	1,02	12,49	7,50	3,79	1,00	2,04	1,94	
	D2	34,93	18,01	7,92	10,59	1,01	12,32	7,39	4,63	1,05	2,13	1,94	
	D3	34,52	17,81	7,89	10,67	0,99	12,21	7,22	5,48	0,99	2,22	1,94	
E	E1	26,73	26,84	8,03	10,68	1,01	12,49	7,42	3,79	0,99	2,02	1,00	B ₂ O ₃ etkisi
	E2	31,93	21,50	7,97	10,74	1,02	12,57	7,47	3,78	1,00	2,03	1,49	
	A2-2	35,31	18,21	8,01	10,62	1,02	12,49	7,50	3,79	1,00	2,04	1,94	
	E3	38,60	14,42	8,07	10,70	1,03	12,72	7,56	3,84	1,01	2,05	2,68	
	E4	39,90	13,36	8,04	10,66	1,03	12,68	7,53	3,78	1,01	2,05	2,99	

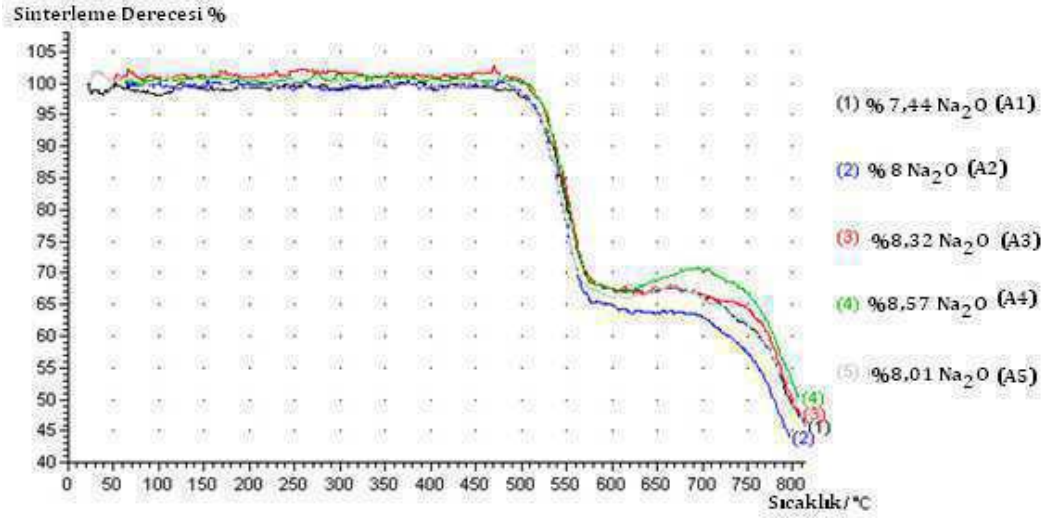


Şekil 6.24. Frit kompozisyonunda kullanılan oksitlerin miktar-opaklık ilişkisi [35]

Şekil 6.24’de görüldüğü üzere kullanılan ergitici miktarı ile opaklık değeri değişmektedir. Na₂O’nun kullanıldığı bir kompozisyonda en iyi opaklık % 7-9 oranında Na₂O kullanılmasıyla elde edilmektedir. K₂O’nun kullanıldığı bir kompozisyonda en iyi opaklık % 7-15 oranında K₂O kullanılmasıyla elde edilmektedir. Li₂O’nun kullanıldığı bir kompozisyonda en iyi opaklık % 0,5-3 oranında Li₂O kullanılmasıyla elde edilmektedir.

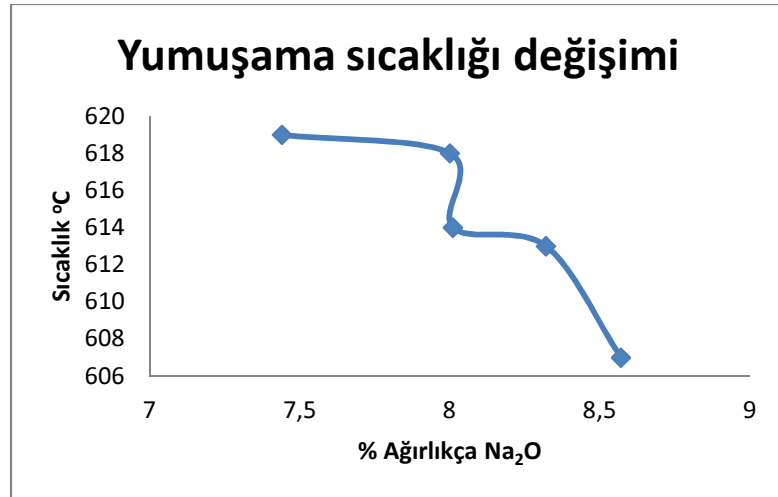
6.3.1. Sodyum oksidin yumuşama sıcaklığına etkisi

Şekil 6.25’de görüldüğü üzere Na₂O oksit miktarının artması ısı mikroskobu verilerinde deformasyon sıcaklığının düşmesine neden olmaktadır. Şekil 6.26’da detaylandırılan veriler göstermektedir ki EB-8 kompozisyonunda Na₂O miktarının %1 oranında değişmesi yumuşama sıcaklığında yaklaşık 15°C’lik bir düşüş sağlamıştır. Fakat bilindiği üzere Na₂O termal genleşme katsayısı en yüksek olan oksittir [24,25]. Bu nedenle düşük sıcaklık frit kompozisyonu geliştirilirken kullanılacak Na₂O uygulanacağı bünyenin termal genleşme katsayısına bağlı olarak sınırlıdır. etkisi gösterilmiştir.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
% Na ₂ O 7,44 (A1)	619	724	784	815
% Na ₂ O 8,00 (A2)	618	716	776	797
% Na ₂ O 8,32 (A3)	613	738	786	810
% Na ₂ O 8,57 (A4)	607	738	783	808
% Na ₂ O 8,01 (A2-2)	614	717	781	807

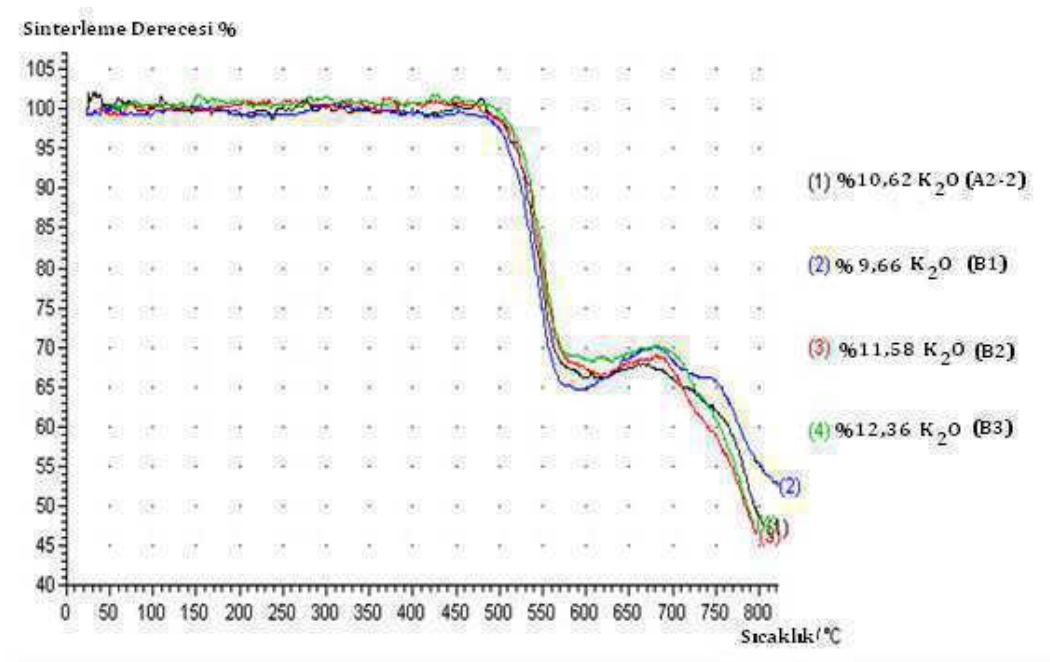
Şekil 6.25. Na₂O miktarı değişiminin ısı mikroskobu verilerine etkisi



Şekil 6.26. Na₂O miktarının yumuşama sıcaklığına etkisi

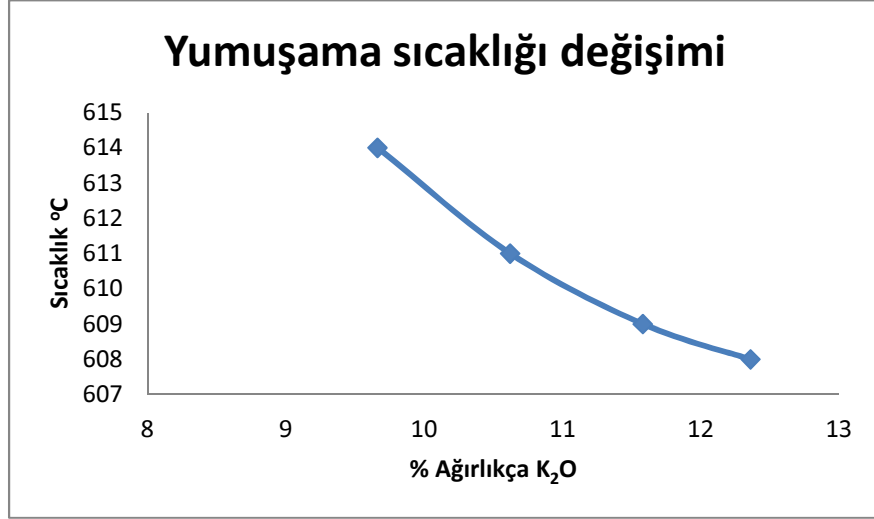
6.3.2. Potasyum oksidin yumuşama sıcaklığına etkisi

Şekil 6.27’de görüldüğü üzere K_2O oksit miktarının artması ile deformasyon sıcaklığı değişmez iken akış sıcaklığı düşmektedir. Şekil 6.28’de detaylı olarak açıklandığı üzere EB-8 kompozisyonunda K_2O miktarının %2 oranında değişmesi yumuşama sıcaklığında yaklaşık $7^{\circ}C$ ’lik bir düşüş sağlamıştır. Na_2O ile karşılaştırıldığında yumuşama sıcaklığını düşürmede etkisi azdır. Termal genleşme katsayısı Na_2O ’den sonra en yüksek olan oksittir.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
% K_2O 9,66 (B1)	614	709	776	823
% K_2O 11,58 (B2)	609	715	771	798
% K_2O 12,36 (B3)	608	718	769	794
% K_2O 10,62 (A2-2)	611	717	781	807

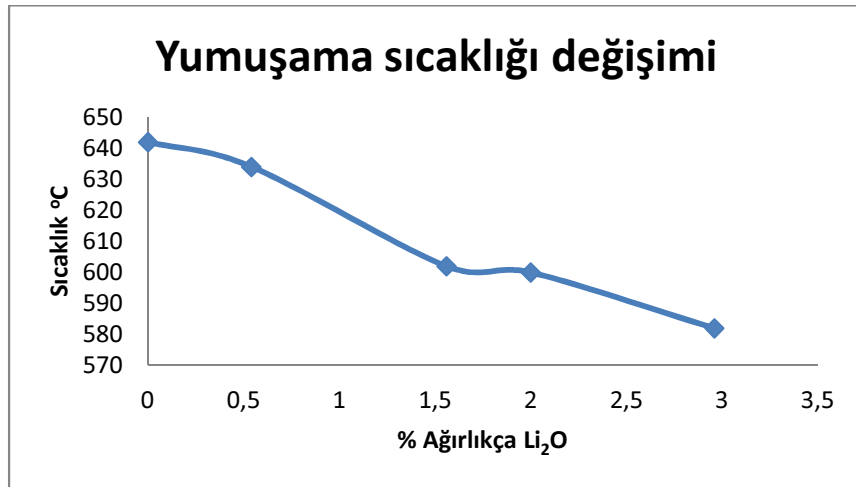
Şekil 6.27. K_2O miktarı değişiminin ısı mikroskobu verilerine etkisi



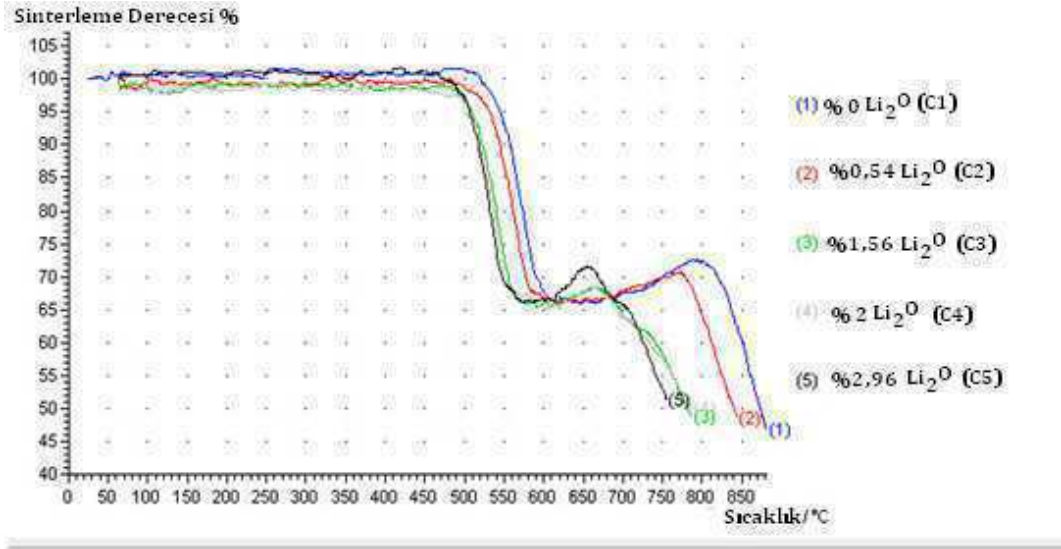
Şekil 6.28. K₂O miktarının yumuşama sıcaklığına etkisi

6.3.3. Lityum oksidin yumuşama sıcaklığına etkisi

Şekil 6.29’da görüldüğü üzere EB-8 kompozisyonunda Li₂O oksit miktarının %3 oranında değişmesi yumuşama sıcaklığında yaklaşık 60°C’lik bir düşüş sağlamıştır. Li₂O yumuşama sıcaklığını düşürmede en etkili oksittir. Şekil 6.30’da görüldüğü üzere Li₂O oksit miktarının artması yumuşama sıcaklığını düşürürken, yumuşama sıcaklığından küre sıcaklığına geçişin hızlanmasına neden olmaktadır.



Şekil 6.29. Li₂O miktarının yumuşama sıcaklığına etkisi

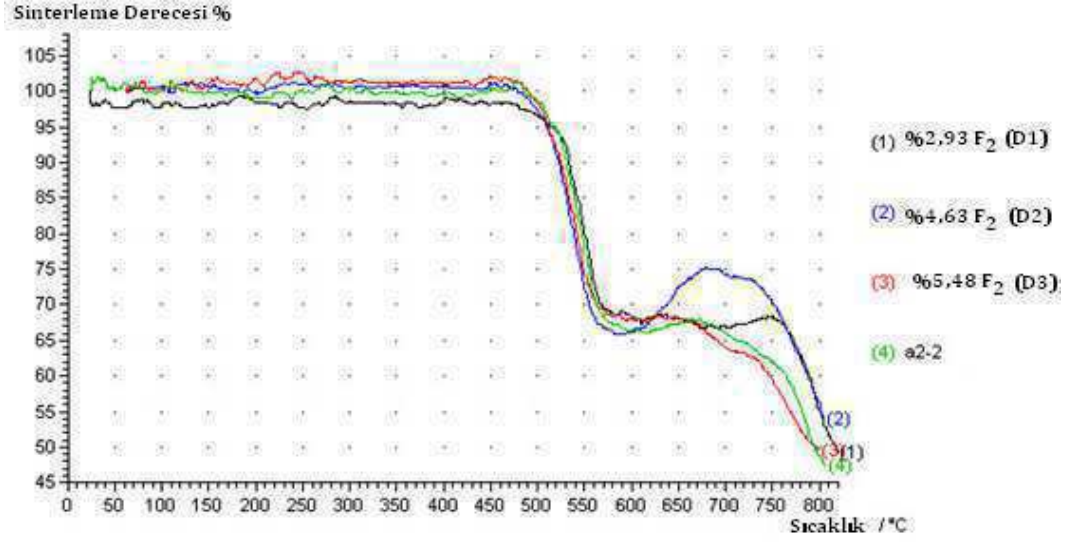


	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
% Li ₂ O 0,00 (C1)	642	833	863	883
% Li ₂ O 0,54 (C2)	634	788	818	845
% Li ₂ O 1,56 (C3)	602	699	758	788
% Li ₂ O 2,00 (C4)	600	696	752	787
% Li ₂ O 2,96 (C5)	582	677	727	756

Şekil 6.30. Li₂O miktarı değişiminin ısı mikroskobu verilerine etkisi

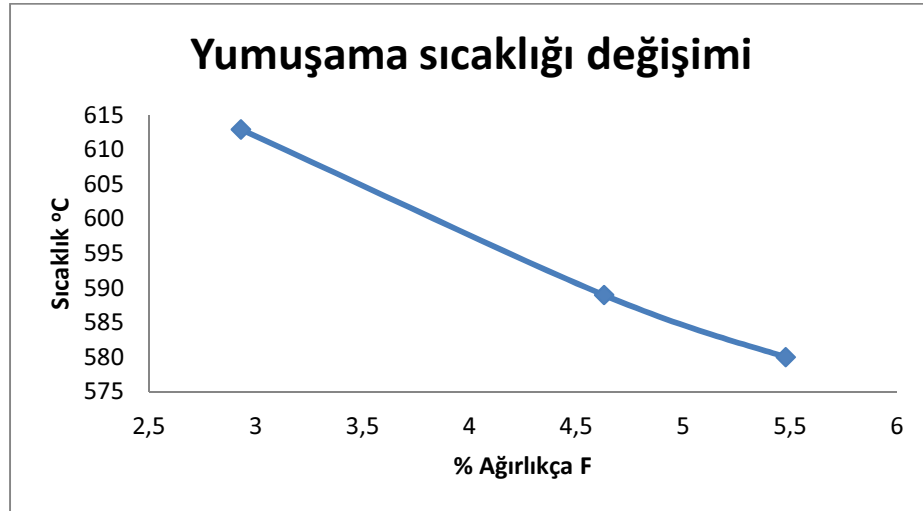
6.3.4. Florun yumuşama sıcaklığına etkisi

Şekil 6.31'deki ısı mikroskobu analizi sonuçları F₂ miktarının artması ile hem akış sıcaklığı hem de deformasyon sıcaklığının düştüğü göstermektedir. Şekil 6.32'de detaylı olarak görüldüğü üzere EB-8 kompozisyonunda F₂ miktarının %2 oranında değişmesi yumuşama sıcaklığında yaklaşık 35°C'lik bir düşüş sağlamıştır. F₂ yumuşama sıcaklığını düşürmede etkili bir oksittir fakat toksik etkisi nedeniyle kullanımı sınırlıdır.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
% F ₂ 2,93 (D1)	613	764	798	822
% F ₂ 4,63 (D2)	589	701	767	806
% F ₂ 5,48 (D3)	580	690	761	800

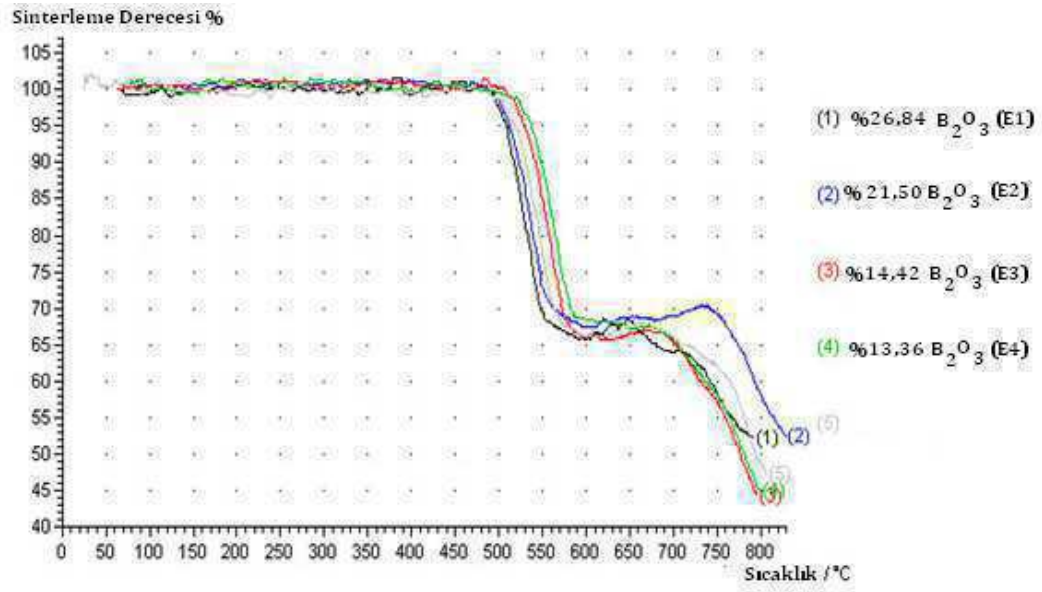
Şekil 6.31. F miktarı değişiminin ısı mikroskobu verilerine etkisi



Şekil 6.32. F miktarının yumuşama sıcaklığına etkisi

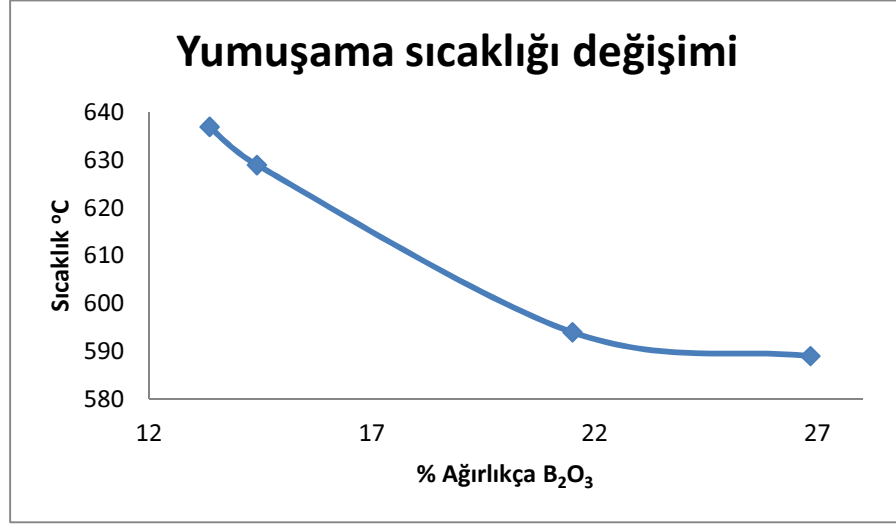
6.3.5. Bor oksidin yumuşama sıcaklığına etkisi

Şekil 6.33’de B_2O_3 oksit miktarının değişen miktarının ısı mikroskobu verilerine etkisi gösterilmiştir. Artan B_2O_3 oksit miktarının ısı mikroskobu grafiğın sağa doğru ötelenmesine neden olduğu görülmektedir. Şekil 6.34’de görüldüğü üzere EB-8 kompozisyonunda B_2O_3 miktarının %13 oranında değişmesi yumuşama sıcaklığında yaklaşık 50°C’lik bir düşüş sağlamıştır.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
% B_2O_3 26,84 (E1)	589	666	743	793
% B_2O_3 21,50 (E2)	594	742	793	831
% B_2O_3 14,42 (E3)	629	721	743	793
% B_2O_3 13,36 (E4)	637	721	776	800

Şekil 6.33. B_2O_3 miktarı değişiminin ısı mikroskobu verilerine etkisi



Şekil 6.34. B₂O₃ miktarının yumuşama sıcaklığına etkisi

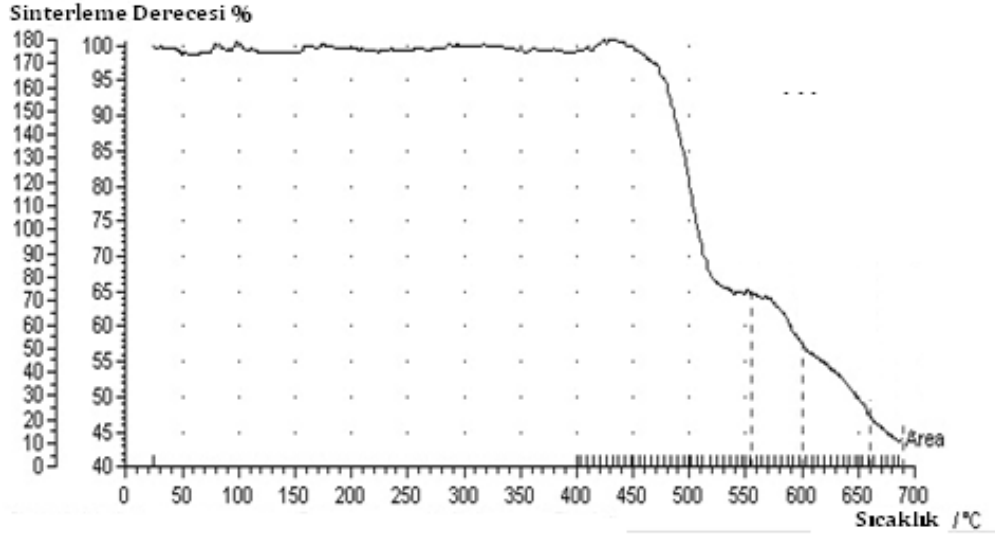
Yapılan çalışmalar sonucunda yumuşama sıcaklığını düşürmekte en etkili olan oksitler Li₂O ve B₂O₃ olarak belirlenmiştir. F₂ oksit kullanımı yumuşama sıcaklığını düşürmede etkili olsa da F₂ içeren kompozisyonun toksik etkileri göz önünde bulundurularak kullanılmamasına karar verilmiştir. EB-8 kompozisyonun F₂ içermesi nedeniyle bu kompozisyonların kullanılmasından vazgeçilmiştir. Na₂O ve K₂O kullanımı termal genleşme katsayılarının yüksek olması ve yumuşama sıcaklığını düşürmekte diğer oksitler kadar etkili olmaması nedeniyle oluşturulacak kompozisyonlarda sınırlı şekilde kullanılması öngörülmüştür. Bu bilgiler ışığında AX, E ve AD kodlu yeni frit kompozisyonları geliştirilmiştir. Geliştirilen bu kompozisyonların yumuşama sıcaklıkları ve termal genleşme katsayıları incelenmiştir.

6.4. Düşük Ergime Noktası ve Uygun Termal Genleşme Katsayısına Sahip Kompozisyonun Tespit Edilmesi

Literatürde bulunan frit kompozisyonlarının incelenmesi ve ergitici oksitlerin yumuşama sıcaklığına etkisinin belirlenmesi sonrasında geliştirilen AX, E, AD kompozisyonlarının termal genleşme katsayılarının tespit edilmesi ve uygun termal genleşme katsayısına sahip kompozisyonun belirlenmesi için dilatometre kullanarak termal genleşme katsayısı ölçümü yapılmıştır.

6.4.1. AX-3 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.25’de termal genleşme katsayısı ölçümü verilen AX-3 kompozisyonu 1250°C’de 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir. Akış sıcaklığı 690°C’dir. 400°C’deki termal genleşme katsayısı $126,32 \times 10^{-7}$ ’dir.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	555	600	660	690

Şekil 6.35. AX-3 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

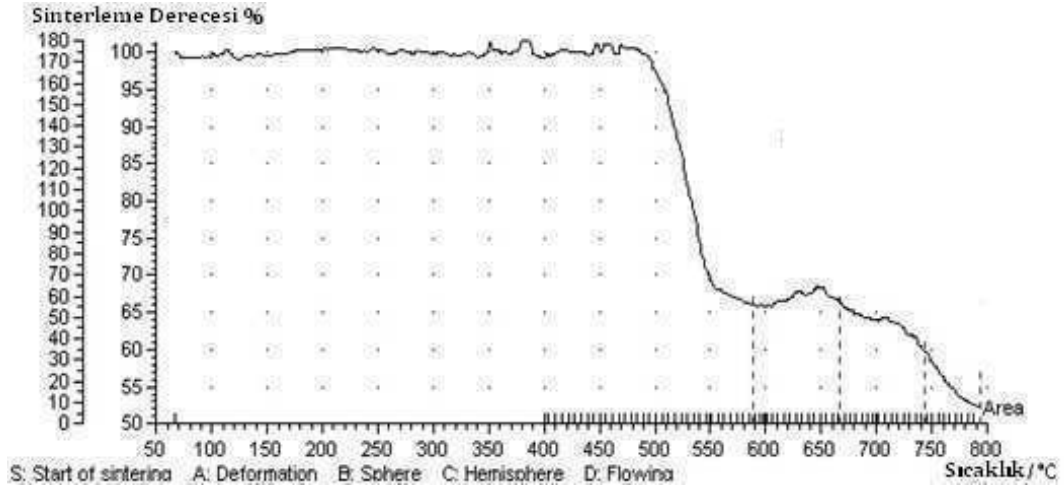
Çizelge 6.25. AX-3 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı ölçümü

Sıcaklık	100°C	200°C	300°C	400°C
Termal Gen. Kat.	$101,43 \times 10^{-07}$	$111,98 \times 10^{-07}$	$118,33 \times 10^{-07}$	$126,32 \times 10^{-07}$

Çizelge 5.4’de gösterildiği üzere artan Na₂O ve K₂O miktarı ile termal genleşme katsayısının arttığı görülmektedir. AX-3 reçetesinde %15 kadar Na₂O mevcuttur. Şekil 6.35’de görüldüğü üzere kompozisyonun ergime sıcaklığı düşük fakat termal genleşme katsayısı yüksektir.

6.4.2. E-1 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.26’de termal genleşme katsayısı ölçümü verilen E-1 kompozisyonu 1250°C’de 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir. Akış sıcaklığı 793°C’dir. 400°C’deki termal genleşme katsayısı $118,42 \times 10^{-7}$ dir.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	589	666	743	793

Şekil 6.36. E-1 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

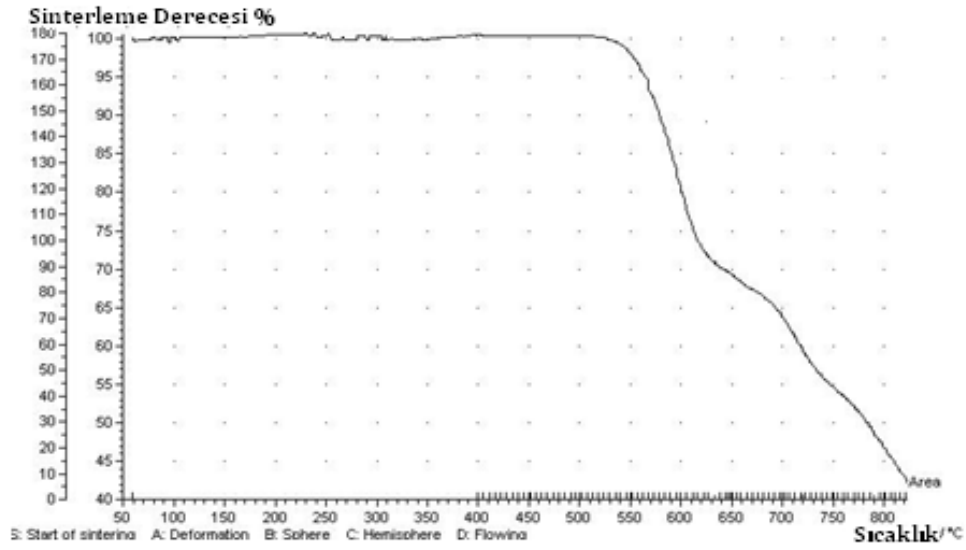
Çizelge 6.26. E-1 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı ölçümü

Sıcaklık	100°C	200°C	300°C	400°C
Termal Gen. Kat.	$91,5 \times 10^{-7}$	$104,66 \times 10^{-7}$	$110,95 \times 10^{-7}$	$118,42 \times 10^{-7}$

E-1 kompozisyonunda % 12 oranında Na₂O kullanılmıştır. Şekil 6.36’da verilen ısı mikroskobu verilerinden görüldüğü üzere ergime sıcaklığı AX-3 kompozisyonundan yüksektir ve termal genleşme katsayısı istenilen değerin hala çok üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

6.4.3. AD-14 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.27’de termal genleşme katsayısı ölçümü verilen AD-14 kompozisyonu 1200°C’de 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir. Akış sıcaklığı 825°C’dir. 400°C’deki termal genleşme katsayısı $83,32 \times 10^{-7}$ dir.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	633	720	790	825

Şekil 6.37. AD-14 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

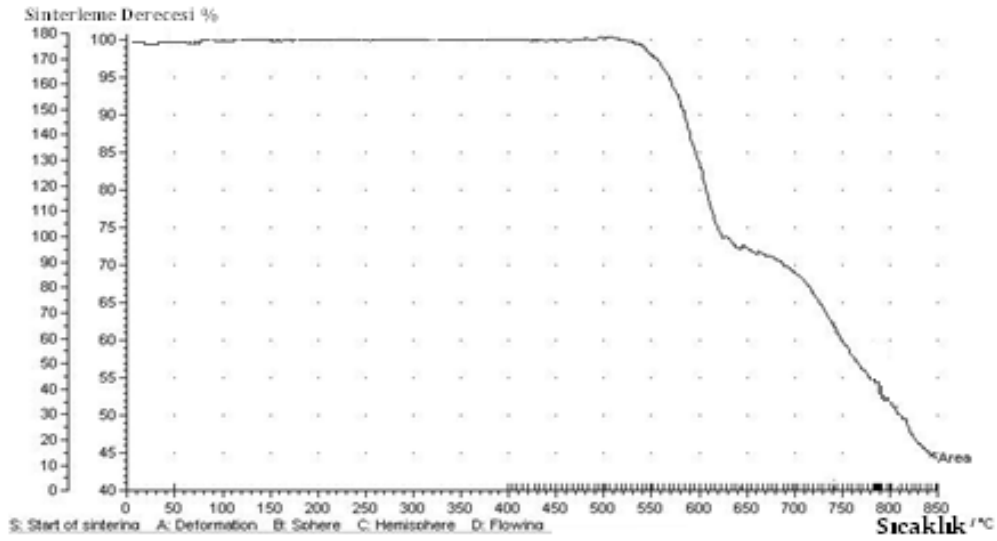
Çizelge 6.27. AD-14 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı ölçümü

Sıcaklık	100°C	200°C	300°C	400°C
Termal Gen. Kat.	$73,14 \times 10^{-7}$	$78,18 \times 10^{-7}$	$80,48 \times 10^{-7}$	$83,32 \times 10^{-7}$

AD-14 kompozisyonunda yaklaşık olarak % 7 oranında Na₂O vardır. Şekil 6.37’de görüldüğü üzere akış sıcaklığı E-1 kompozisyonundan yüksektir ve termal genleşme katsayısı istenilen değerin üstünde olduğu için çalışmalara devam edilmiştir.

6.4.4. AD-13 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.28’de ise termal genleşme katsayısı ölçümü verilen AD-13 kompozisyonu 1200°C’de 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir. Akış sıcaklığı 850°C’dir. 400°C’deki termal genleşme katsayısı $74,26 \times 10^{-7}$ ’dir.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	640	735	810	850

Şekil 6.38. AD-13 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

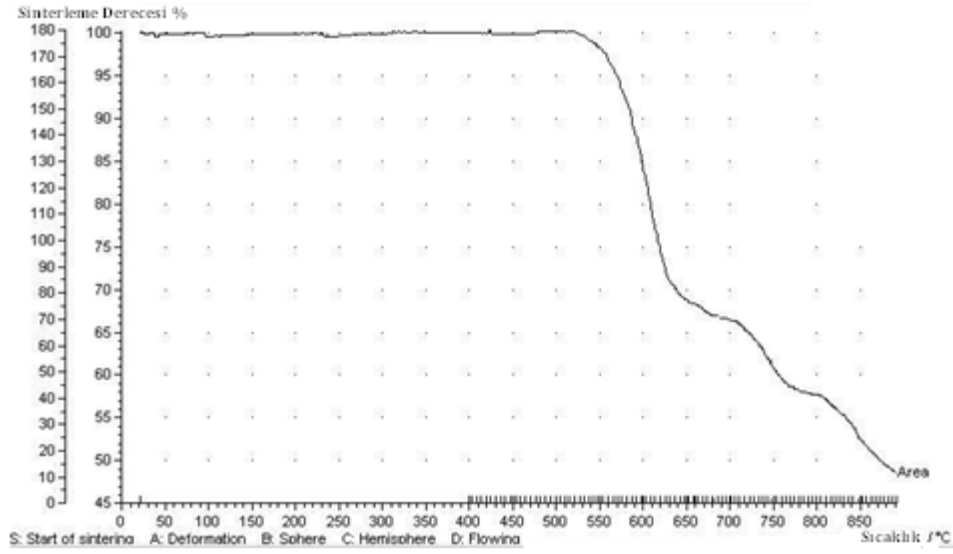
Çizelge 6.28. AD-13 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı ölçümü

Sıcaklık	100°C	200°C	300°C	400°C
Termal Gen. Kat.	$64,38 \times 10^{-7}$	$72,32 \times 10^{-7}$	$73,69 \times 10^{-7}$	$74,26 \times 10^{-7}$

AD-13 kompozisyonunda yaklaşık olarak %4 oranında Na₂O vardır. Şekil 6.38’deki ısı mikroskobu verilerinde görüldüğü üzere akış sıcaklığı AD-14 kompozisyonundan yüksektir ve termal genleşme katsayısı istenilen değerin üstünde olduğu için çalışmalara devam edilmiştir.

6.4.5. AD-12 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

Çizelge 6.29’da ise termal genleşme katsayısı ölçümü verilen AD-12 kompozisyonu 1200°C’de 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir. Akış sıcaklığı 893°C’dir. 400°C’deki termal genleşme katsayısı $62,40 \times 10^{-7}$ dir.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	681	747	847	893

Şekil 6.39. AD-12 frit kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi ölçümü

Çizelge 6.29. AD-12 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı

Sıcaklık	100°C	200°C	300°C	400°C
Termal Gen. Kat.	59×10^{-7}	$60,89 \times 10^{-7}$	$61,23 \times 10^{-7}$	$62,40 \times 10^{-7}$

Şekil 6.39’da görüldüğü üzere ergime sıcaklığı diğer kompozisyonlara göre yüksek olsa da, yapılan termal genleşme katsayısı ölçümler sonucunda AD-12 reçetesinin işletme çamur ve sır termal genleşme katsayılarına en yakın değerler olduğu tespit edilmiştir. AD-12 kompozisyonunda yaklaşık %2 oranında Na_2O

vardır. Çizelge 6.30’da firmanın çamur ve sır genleşme değerleri verilmiştir. Bu nedenle AD-12 kompozisyonu üzerinde modifikasyonlar yapılarak uygun termal genleşme katsayısına sahip frit üretimi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

Çizelge 6.30. İşletme çamur ve sır termal genleşme katsayıları

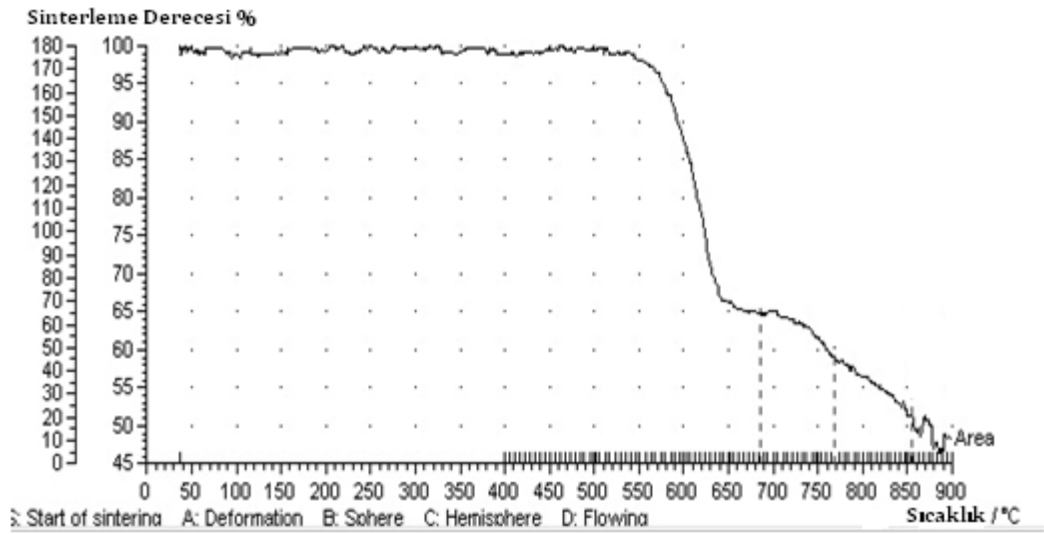
Sıcaklık	Sır	Çamur
	Termal Genleşme Katsayısı	Termal Genleşme Katsayısı
100°C	54,44 10^{-07}	54,44 10^{-07}
200°C	56,53 10^{-07}	56,53 10^{-07}
300°C	56,53 10^{-07}	56,53 10^{-07}
400°C	57,42 10^{-07}	57,42 10^{-07}

6.5. AD-12 Kompozisyonu Üzerinde Yapılan Modifikasyonlar

AD-12 kompozisyonu üzerinde modifikasyonlar yapılarak hem yumuşama sıcaklığı hem de termal genleşme katsayısı düşürülmeye çalışılmıştır. AD-12 reçetesindeki değişiklikler daha önceki çalışmalarla belirlenen ergitici oksitlerin yumuşama sıcaklığına etkisi göz önünde bulundurularak yapılmaya çalışılmıştır.

6.5.1. AD-12-1 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

AD-12 reçetesindeki Na₂O yerine aynı miktarda K₂O ilave edilmiştir. AD-12-1 kompozisyonu 1200°C’de 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir. Akış sıcaklığı 901°C’dir. 400°C’deki termal genleşme katsayısı $53,05 \times 10^{-7}$ dir.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	685	768	854	901

Şekil 6.40. AD-12-1 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

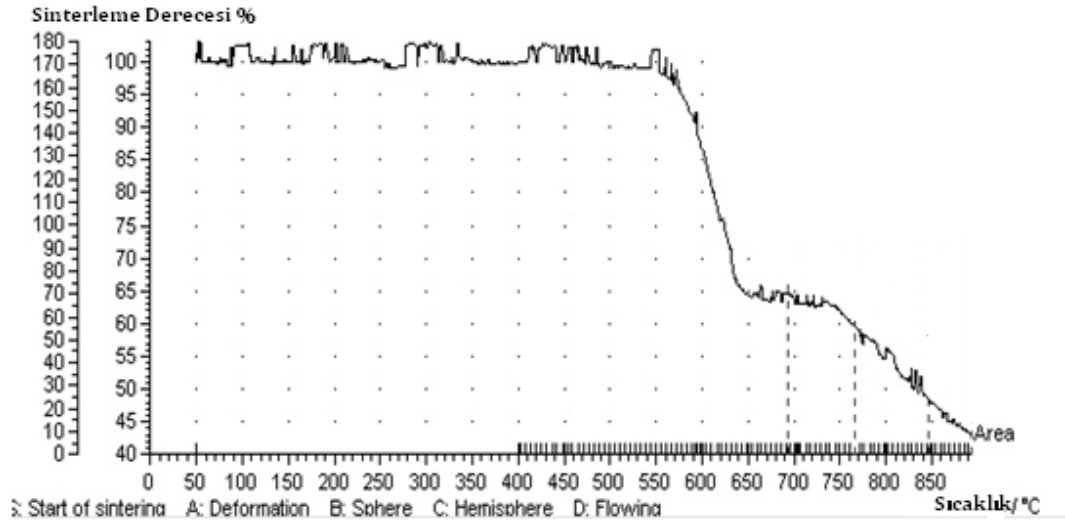
Çizelge 6.31. AD-12-1 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı ölçümü

Sıcaklık	100°C	200°C	300°C	400°C
Termal Gen. Kat.	$53,75 \cdot 10^{-07}$	$53,80 \cdot 10^{-07}$	$53,09 \cdot 10^{-07}$	$53,05 \cdot 10^{-07}$

Çizelge 6.31’de görüldüğü üzere Na₂O yerine K₂O ilavesi ile termal genleşme katsayısının belirgin bir şekilde düştüğü gözlenmiştir. Şekil 6.40’da verilen ısı mikroskobu verileri incelendiğinde AD-12 kompozisyonuna göre belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir.

6.5.2. AD-12-2 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

AD-12-1 kompozisyonuna % 1 B₂O₃ ilavesi ile AD-12-2 reçetesi elde edilmiştir. AD-12-2 kompozisyonu 1200°C’de 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir. Akış sıcaklığı 893°C’dir. 400°C’deki termal genleşme katsayısı $59,92 \times 10^{-7}$ dir.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	693	767	846	893

Şekil 6.41. AD-12-2 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

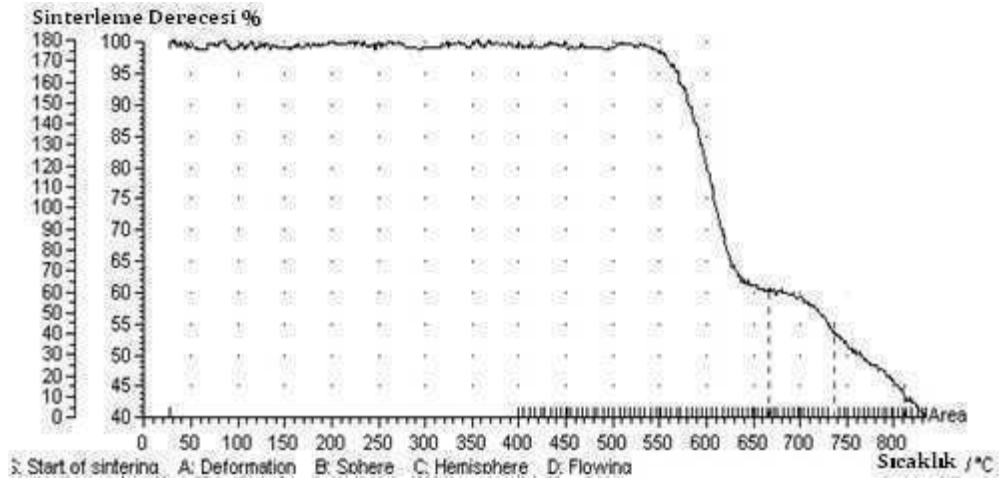
Çizelge 6.32. AD-12-2 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı ölçümü

Sıcaklık	100°C	200°C	300°C	400°C
Termal Gen. Kat.	$58,50 \times 10^{-07}$	$58,86 \times 10^{-07}$	$59,20 \times 10^{-07}$	$59,92 \times 10^{-07}$

B₂O₃ ilavesinin teorik olarak termal genleşme katsayısını azaltıcı etkisi beklenirken çizelge 6.32’de görüldüğü üzere termal genleşme katsayısının arttığı gözlenmiştir. Şekil 6.41’de verilen ısı mikroskobu verileri incelendiğinde ise AD-12-1 kompozisyonu ısı mikroskobu verileri ile belirgin bir farklılık görülmemiştir.

6.5.3. AD-12-3 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

AD-12 reçetesine % 1 Li₂O ilave edilerek AD-12-3 reçetesi elde edilmiştir. AD-12-3 kompozisyonu 1200°C’de 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir. Akış sıcaklığı 837°C’dir. 400°C’deki termal genleşme katsayısı $66,48 \times 10^{-7}$ dir.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	667	736	811	837

Şekil 6.42. AD-12-3 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

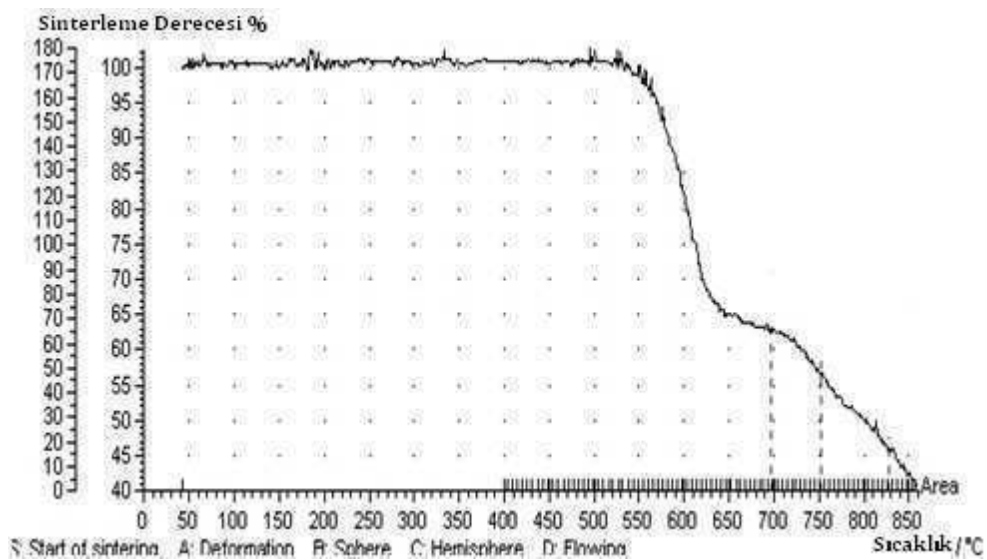
Çizelge 6.33. AD-12-3 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı ölçümü

Sıcaklık	100°C	200°C	300°C	400°C
Termal Gen. Kat.	$62,84 \times 10^{-07}$	$64,96 \times 10^{-07}$	$65,53 \times 10^{-07}$	$66,48 \times 10^{-07}$

Çizelge 6.33 ve Şekil 6.42’de görüldüğü üzere AD-12 reçetesine % 1 Li₂O ilavesinin termal genleşme katsayısını arttırdığı ve akış sıcaklığını azaldığı gözlenmiştir. Li₂O ilavesi, termal genleşme katsayısını belirli bir miktarda eklendiğinde düşürürken daha fazla miktarlarda termal genleşme katsayısını yükseltmektedir [24].

6.5.4. AD-12-4 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

AD-12-1 reçetesine K_2O yerine KF ilave edilerek AD-12-4 reçetesi elde edilmiştir. AD-12-4 kompozisyonu $1200^{\circ}C$ 'de 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir. Akış sıcaklığı $861^{\circ}C$ 'dir. $400^{\circ}C$ 'deki termal genleşme katsayısı $57,87 \times 10^{-7}$ 'dir. Çizelge 6.34'de ve Şekil 6.43'de görüldüğü üzere AD-12-1 reçetesine K_2O yerine KF ilavesinin termal genleşme katsayısını arttırdığı ve akış sıcaklığını azalttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni F^{-} iyonunun hafif element olması nedeniyle termal genleşme katsayısını arttırıcı yönde etki ettiği gözlenmektedir [26].



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	696	752	827	861

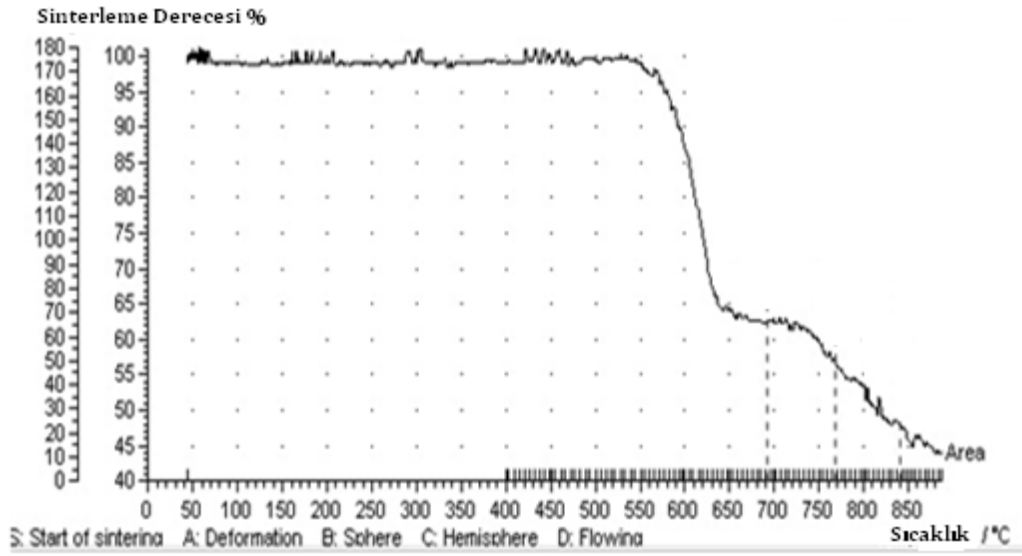
Şekil 6.43. AD-12-4 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

Çizelge 6.34. AD-12-4 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı ölçümü

Sıcaklık	100°C	200°C	300°C	400°C
Termal Gen. Kat.	54, 11 10^{-07}	56,24 10^{-07}	56,65 10^{-07}	57,87 10^{-07}

6.5.5. AD-12-5 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

AD-12 reçetesinde %1 Al_2O_3 yerine %1 ZrO_2 ilavesi edilerek AD-12-5 reçetesi oluşturulmuştur. AD-12-5 kompozisyonu 1200°C 'de 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir. Akış sıcaklığı 890°C 'dir. 400°C 'deki termal genleşme katsayısı $61,71 \times 10^{-7}$ 'dir.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık($^\circ\text{C}$)	692	768	841	890

Şekil 6.44. AD-12-5 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

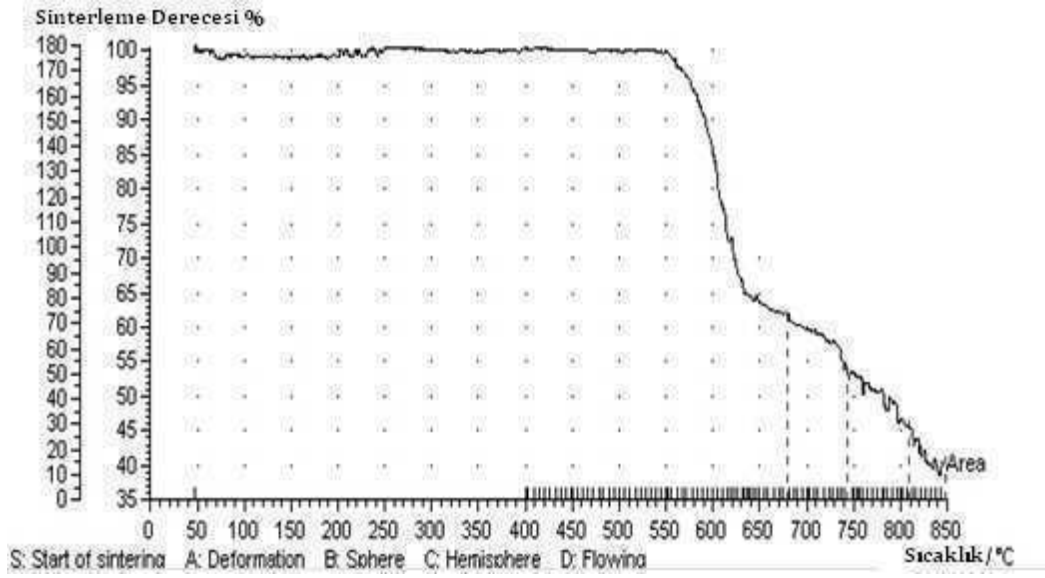
Çizelge 6.35. AD-12-5 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı ölçümü

Sıcaklık	100°C	200°C	300°C	400°C
Termal Gen. Kat.	$56,83 \cdot 10^{-07}$	$59,90 \cdot 10^{-07}$	$60,37 \cdot 10^{-07}$	$61,71 \cdot 10^{-07}$

Çizelge 6.35 ve Şekil 6.44'de görüldüğü üzere %1 Al_2O_3 yerine %1 ZrO_2 ilave edilmesi ısı mikroskobu ve termal genleşme verilerinde önemli bir değişikliğe neden olmamaktadır.

6.5.6. AD-12-6 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

AD-12-2 reçetesine %1 Li_2O ilave edilerek AD-12-6 reçetesi oluşturulmuştur. AD-12-6 kompozisyonu 1200°C 'de 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir. Akış sıcaklığı 848°C 'dir. 400°C 'deki termal genleşme katsayısı $63,24 \times 10^{-7}$ 'dir. Çizelge 6.36'de ve Şekil 6.45'de görüldüğü üzere AD-12-2 kompozisyonuna % 1 Li_2O ilavesinin termal genleşme katsayısını arttırdığı ve ısı mikroskobu verilerine göre akış sıcaklığının belirgin bir şekilde azalttığı gözlenmiştir.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	680	743	809	848

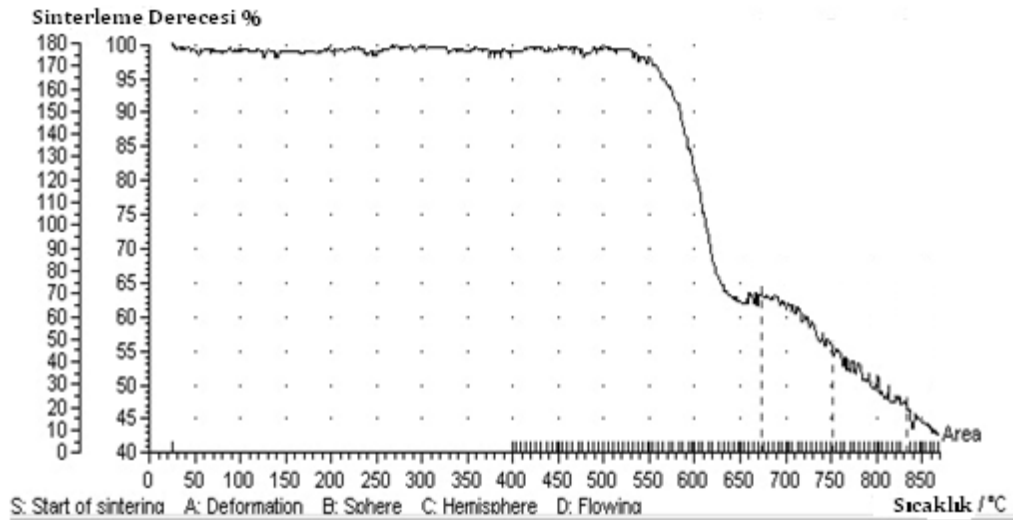
Şekil 6.45. AD-12-6 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

Çizelge 6.36. AD-12-6 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı ölçümü

Sıcaklık	100°C	200°C	300°C	400°C
Termal Gen. Kat.	$61,14 \times 10^{-7}$	$63,10 \times 10^{-7}$	$62,63 \times 10^{-7}$	$63,24 \times 10^{-7}$

6.5.7. AD-12-7 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

AD-12-7 reçetesinde ZrO_2 miktarı AD-12 kompozisyonuna göre %1 oranında azaltılmıştır. AD-12-7 kompozisyonu $1200^{\circ}C$ 'de 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir. Akış sıcaklığı $871^{\circ}C$ 'dir. $400^{\circ}C$ 'deki termal genleşme katsayısı $61,27 \times 10^{-7}$ 'dir.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	673	752	833	871

Şekil 6.46. AD-12-7 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

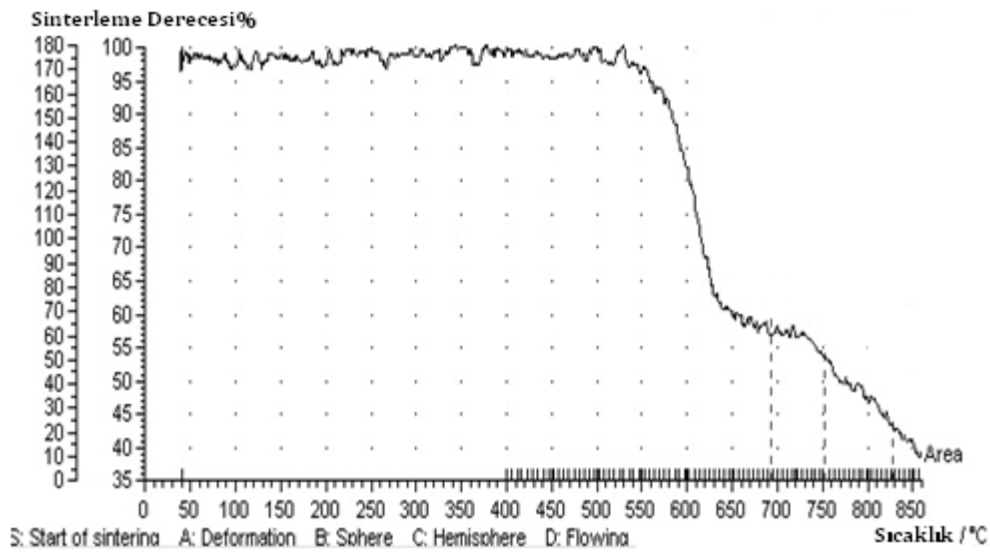
Çizelge 6.37. AD-12-7 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı ölçümü

Sıcaklık	100°C	200°C	300°C	400°C
Termal Gen. Kat.	56,97 10 ⁻⁰⁷	59,43 10 ⁻⁰⁷	59,98 10 ⁻⁰⁷	61,27 10 ⁻⁰⁷

Şekil 6.46’da verilen ısı mikroskobu verilerine göre AD-12-7 kompozisyonun akış sıcaklığı bir miktar düşmesine rağmen Çizelge 6.37’de verilen termal genleşme verilerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

6.5.8. AD-12-8 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

AD-12 reçetesindeki Al_2O_3 miktarı %1 oranında azaltılarak AD-12-8 reçetesi elde edilmiştir. AD-12-8 kompozisyonu 1200°C 'de 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir. Akış sıcaklığı 861°C 'dir. 400°C 'deki termal genleşme katsayısı $67,44 \times 10^{-7}$ 'dir.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	692	753	827	861

Şekil 6.47. AD-12-8 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

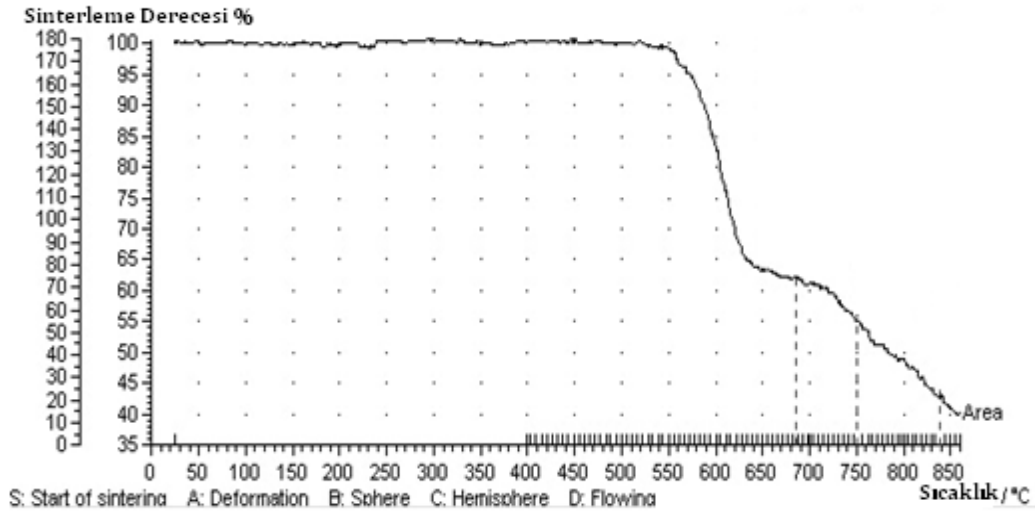
Çizelge 6.38. AD-12-8 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı ölçümü

Sıcaklık	100°C	200°C	300°C	400°C
Termal Gen. Kat.	61,43 10 ⁻⁰⁷	69,32 10 ⁻⁰⁷	67,60 10 ⁻⁰⁷	67,44 10 ⁻⁰⁷

Şekil 6.47’de verilen ısı mikroskobu verilerine göre akış sıcaklığı AD-12 kompozisyonuna göre bir miktar düşmesine rağmen Çizelge 6.38’de verilen termal genleşme katsayısı AD-12 kompozisyonuna göre belirgin bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir.

6.5.9. AD-12-9 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

AD-12 reçetesine %1 oranında MgO ilave edilerek AD-12-9 kompozisyonu elde edilmiştir. AD-12-9 kompozisyonu 1200°C’de 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir. Akış sıcaklığı 863°C’dir. 400°C’deki termal genleşme katsayısı $62,60 \times 10^{-7}$ ’dir.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	686	750	838	863

Şekil 6.48. AD-12-9 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

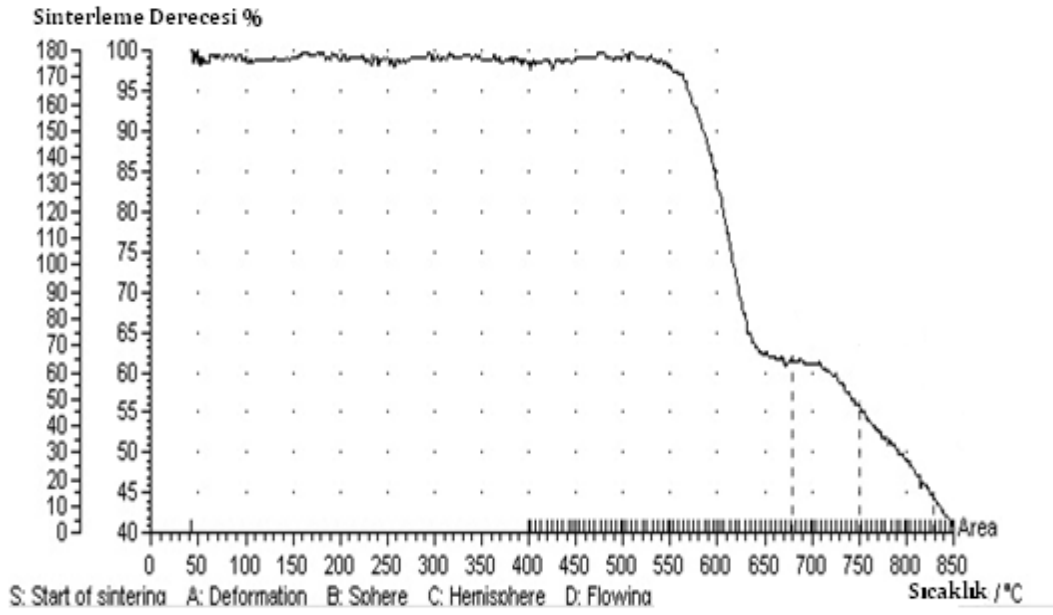
Çizelge 6.39. AD-12-9 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı ölçümü

Sıcaklık	100°C	200°C	300°C	400°C
Termal Gen. Kat.	$58,86 \times 10^{-07}$	$60,84 \times 10^{-07}$	$61,23 \times 10^{-07}$	$62,60 \times 10^{-07}$

Şekil 6.48’de görüldüğü üzere %1 oranında MgO ilavesinin AD-12 kompozisyonuna göre akış sıcaklığını düşürmektedir fakat Çizelge 6.39’da verilen termal genleşme katsayısına etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.

6.5.10. AD-12-10 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

AD-12 reçetesine %1 Al_2O_3 yerine %1 ZnO ilave edilerek AD-12-10 reçetesi oluşturulmuştur. AD-12-10 kompozisyonu 1200°C 'de 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir. Akış sıcaklığı 853°C 'dir. 400°C 'deki termal genleşme katsayısı $74,83 \times 10^{-7}$ 'dir.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	680	750	829	853

Şekil 6.49. AD-12-10 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

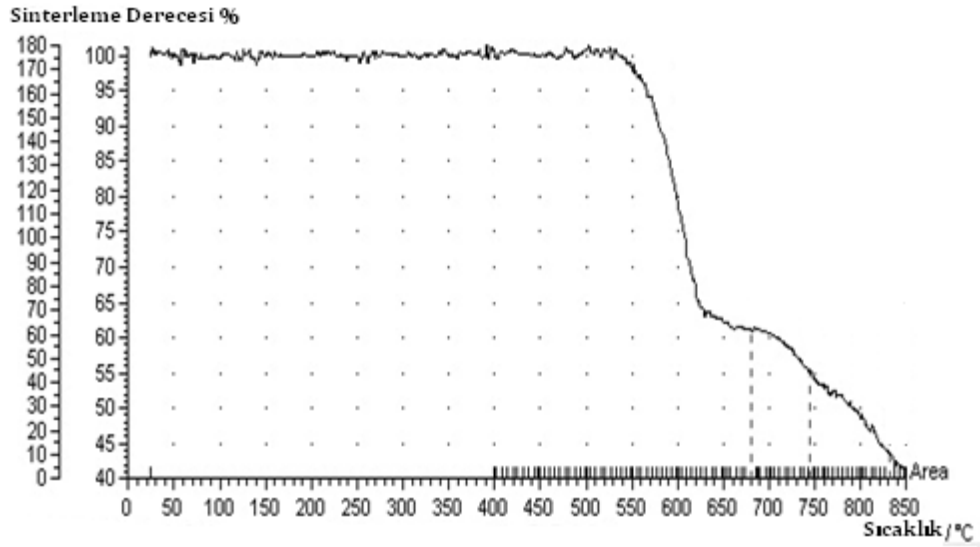
Çizelge 6.40. AD-12-10 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı ölçümü

Sıcaklık	100°C	200°C	300°C	400°C
Termal Gen. Kat.	$67,21 \cdot 10^{-07}$	$77,17 \cdot 10^{-07}$	$76,32 \cdot 10^{-07}$	$74,83 \cdot 10^{-07}$

Şekil 6.49'da görüldüğü üzere %1 oranında yapılan Al_2O_3 - ZnO değişikliği akış sıcaklığı AD-12 kompozisyonuna göre düşürmektedir fakat Çizelge 6.40'da verilen termal genleşme katsayısının belirgin şekilde arttığı gözlemlenmiştir.

6.5.11. AD-12-11 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

AD-12 reçetesine %1 ZrO₂ yerine %1 ZnO ilave edilerek AD-12-11 reçetesi oluşturulmuştur. AD-12-11 kompozisyonu 1200°C’de 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir. Akış sıcaklığı 852°C’dir. 400°C’deki termal genleşme katsayısı 64,62x10⁻⁷’dir.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	681	744	831	852

Şekil 6.50. AD-12-11 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

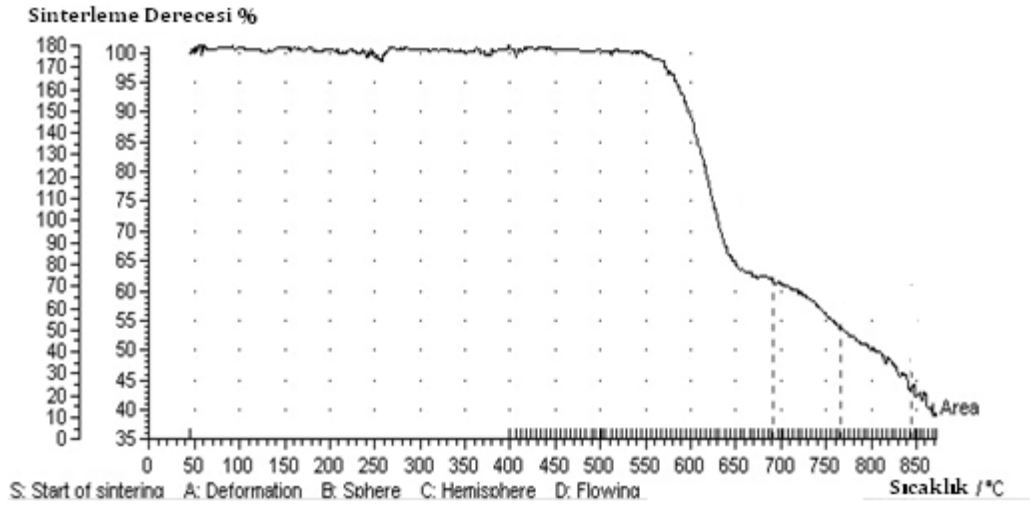
Çizelge 6.41. AD-12-11 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı ölçümü

Sıcaklık	100°C	200°C	300°C	400°C
Termal Gen. Kat.	60,06 10 ⁻⁰⁷	64,07 10 ⁻⁰⁷	63,71 10 ⁻⁰⁷	64,62 10 ⁻⁰⁷

Şekil 6.50’de görüldüğü üzere %1 oranında yapılan ZrO₂-ZnO değişikliği akış sıcaklığı AD-12 kompozisyonuna göre düşürmektedir fakat Çizelge 6.41’de verilen termal genleşme katsayısında belirgin bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

6.5.12. AD-12-12 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

AD-12 reçetesine %1 SiO₂ ilave edilerek AD-12-12 reçetesi oluşturulmuştur. AD-12-12 kompozisyonu 1200°C’de 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir. Akış sıcaklığı 875°C’dir. 400°C’deki termal genleşme katsayısı 63,01x10⁻⁷’dir.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	691	766	844	875

Şekil 6.51. AD-12-12 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

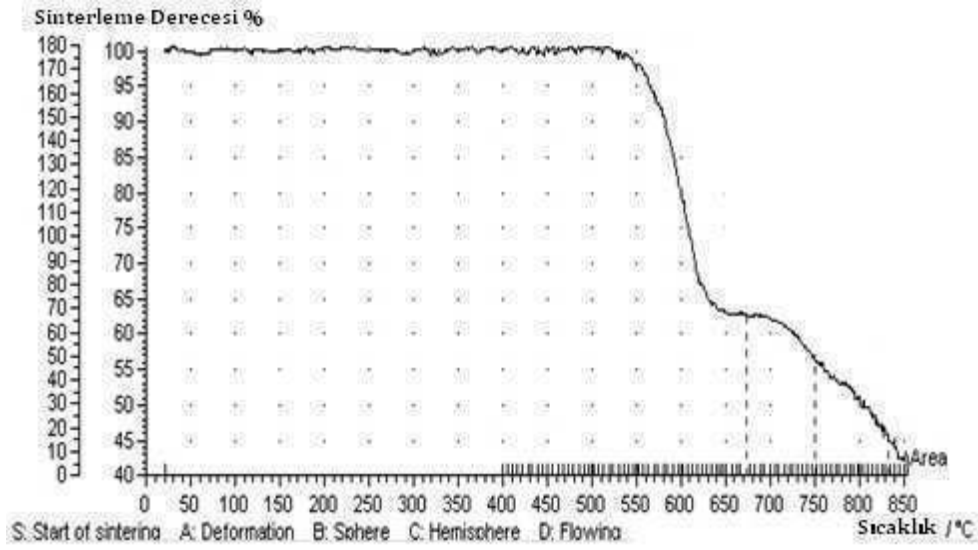
Çizelge 6.42. AD-12-12 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı ölçümü

Sıcaklık	100°C	200°C	300°C	400°C
Termal Gen. Kat.	58,83 10 ⁻⁰⁷	61,80 10 ⁻⁰⁷	61,82 10 ⁻⁰⁷	63,01 10 ⁻⁰⁷

Şekil 6.51’de görüldüğü üzere AD-12 reçetesine %1 SiO₂ eklenmesi akış sıcaklığı AD-12 kompozisyonuna göre düşürmektedir fakat Çizelge 6.42’de verilen termal genleşme katsayısında belirgin bir değişiklik gözlemlenmemiştir

6.5.13. AD-12-13 kompozisyonunun üretimi ve karakterizasyonu

AD-12 reçetesine %1 SiO₂ ve %1 B₂O₃ ilave edilerek AD-12-13 reçetesi oluşturulmuştur. AD-12-13 kompozisyonu 1200°C’de 30 dakika bekledikten sonra suda şoklanarak elde edilmiştir. Akış sıcaklığı 857°C’dir. 400°C’deki termal genleşme katsayısı 57,53x10⁻⁷’dir.



	Deformasyon	Küre	Yarı Küre	Akış
Sıcaklık (°C)	674	750	832	857

Şekil 6.52. AD-12-13 kompozisyonunun ısı mikroskobu analizi

Çizelge 6.43. AD-12-13 kompozisyonunun termal genleşme katsayısı ölçümü

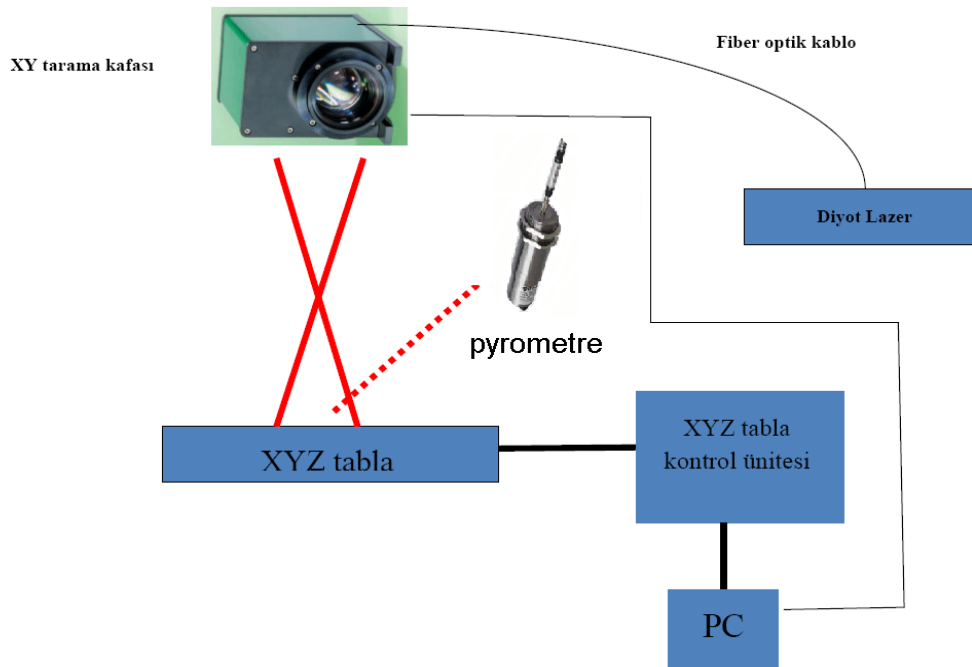
Sıcaklık	100°C	200°C	300°C	400°C
Termal Gen. Kat.	55,18x10 ⁻⁰⁷	57,19x10 ⁻⁰⁷	57,27x10 ⁻⁰⁷	57,53x10 ⁻⁰⁷

Şekil 6.52 ve Çizelge 6.43’de görüldüğü üzere AD-12 reçetesine %1 SiO₂ ve %1 B₂O₃ ilave edilerek oluşturulan AD-12-13 kompozisyonun termal genleşme katsayısının ve akış sıcaklığının AD-12 kompozisyonuna göre belirgin şekilde düştüğü gözlemlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda AD-12-4 ve AD-12-13 reçetelerinin uygun termal genleşme katsayısına sahip olduğu tespit edilmiştir. Frit kompozisyonuna eklenen oksitlerin etkisini inceleyecek olursak SiO_2 , B_2O_3 , MgO , F_2 , ZrO_2 ve Na_2O yerine K_2O eklemek termal genleşme katsayısını düşürken, Li_2O eklemek termal genleşme katsayısını belirli bir miktarda eklendiğinde düşürürken daha fazla miktarlarda termal genleşme katsayısını yükseltmektedir. Li_2O ve B_2O_3 ilavesi akış sıcaklığını düşürmektedir.

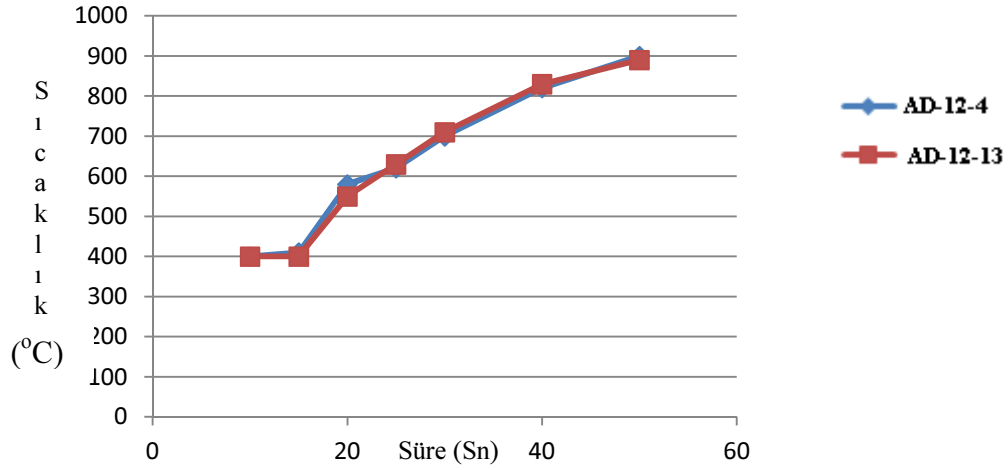
6.6. Pyrometre Ölçümleri İle Uygun Kompozisyonun Belirlenmesi

Isı mikroskobu ve dilatometre ölçümlerine göre AD-12-4 ve AD-12-13 kompozisyonları en uygun değerlere sahip kompozisyonlar olarak belirlenmişlerdir. Bu iki kompozisyonun 808’nm deki absorpsiyon değerlerini ölçmek için Şekil 6.53’deki pyrometre deney düzeneği oluşturulmuştur. Her iki kompozisyon için 70 W lazer gücü uygulanmış ve pyrometrenin sıcaklık-zaman grafiğine bakılarak belirli zamanlarda okunan sıcaklıklar karşılaştırılmıştır. Pyrometre 400-2500°C arasında çalışmaktadır.



Şekil 6.53. Pyrometre deney düzeneği

AD-12-4		AD-12-13	
Süre	Sıcaklık(°C)	Süre	Sıcaklık(°C)
10s	400	10s	400
15s	410	15s	400
20s	580	20s	550
25s	620	25s	630
30s	700	30s	710
40s	820	40s	830
50s	900	50s	890

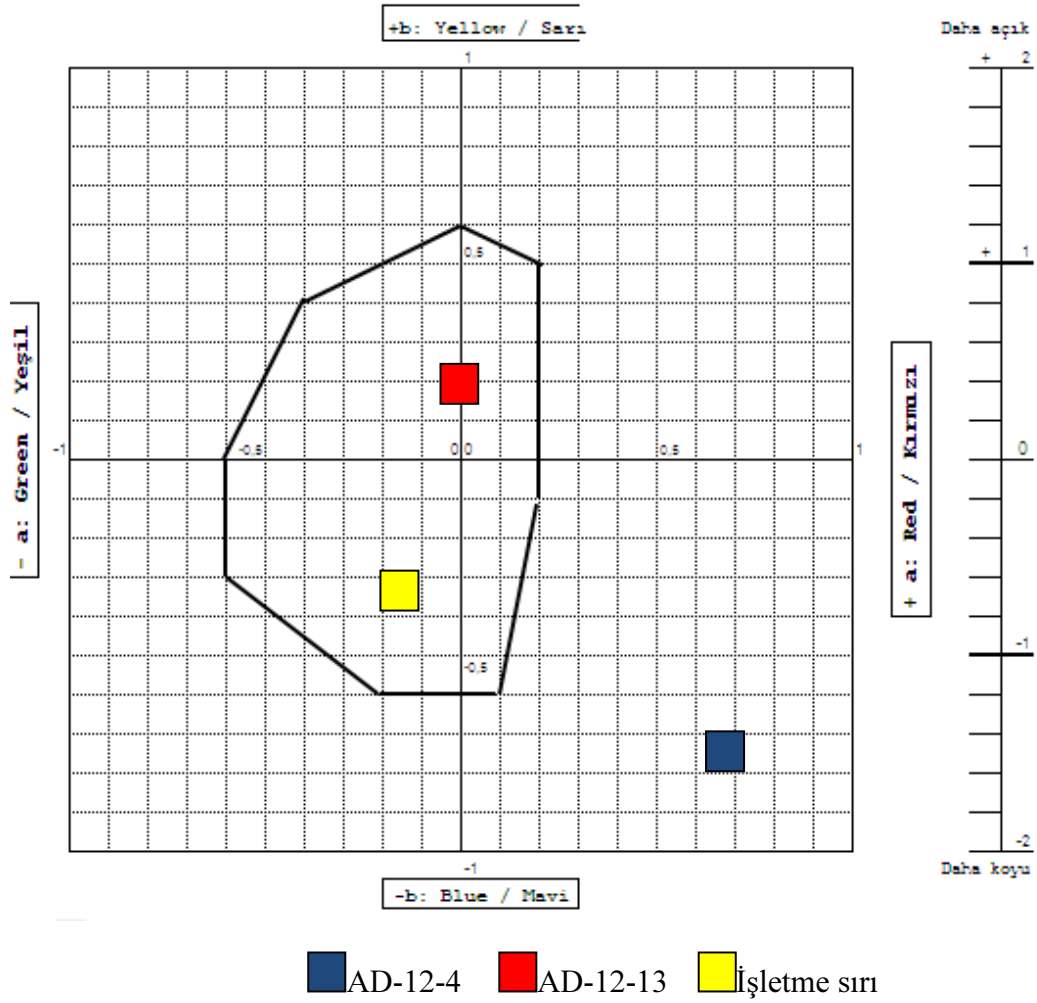


Şekil 6.54. Pyrometre ölçüm sonuçları

Şekil 6.54’de pyrometre ölçüm sonuçları verilmiştir. AD-12-4 ve AD-12-13 kompozisyonların absorpsiyon değerlerinde belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. Bu nedenle iki kompozisyonunda renk değerlerinin ölçülmesine karar verilmiştir.

6.7. Spektrofotometre Ölçümleri İle Uygun Kompozisyonun Belirlenmesi

İşletme’de kullanılan opak beyaz sıran renk değerlerinin sınırlandırılmış alanda gösterilen L:a:b değerlerine uygun olması gerekmektedir. Geliştirilen uygun termal genleşme katsayısına ve düşük ergime sıcaklığına sahip fritlerin tamir yapılan bölge ile uyum sağlaması ve renk uyumunun sağlanması için renk ölçümü yapılmıştır.

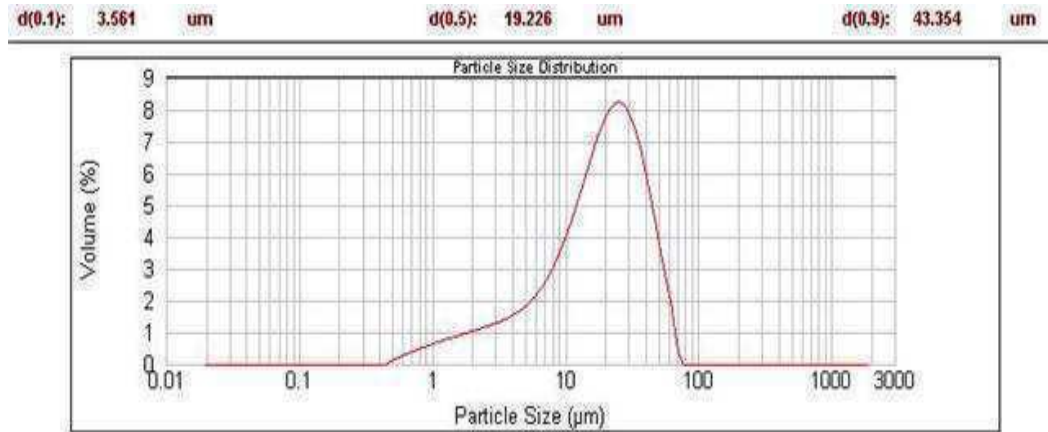
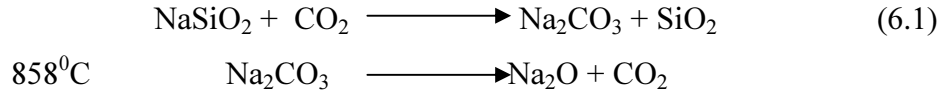


Şekil 6.55. Spektrofotometre renk ölçümleri

Şekil 6.55’de yapılan spektrofotometre renk ölçümleri gösterilmiştir. AD-12-13 kompozisyonu işletme sırtına en uygun renk aralığındadır. AD-12-4 kompozisyonun ise yeterli miktarda boya kullanılarak istenilen renk aralığına çekilebileceği bilinmektedir Fakat AD-12-4 kompozisyonunda F₂ kullanılması ve üretim aşamasında çevresel zararlar oluşturabileceği göz önünde bulundurularak bundan sonraki çalışmalarda AD-12-13 kompozisyonu üzerinden çalışmalar yürütülmesine karar verilmiştir.

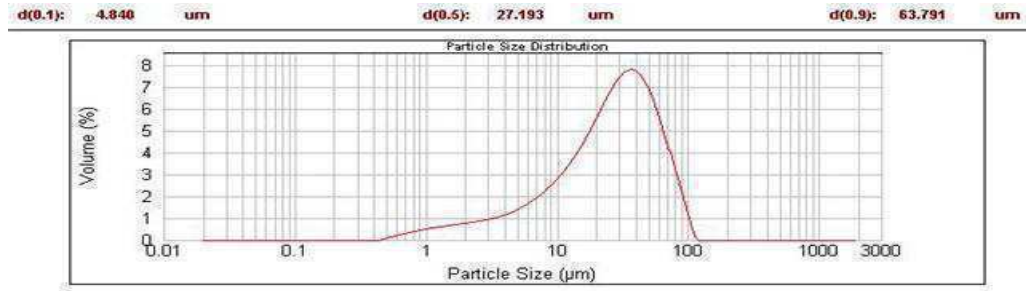
6.8. Dolgu Pastası Kompozisyonlarının Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu

Tamir işleminin simule edilmesi amacıyla hatalı bölgeler Nd-YAG lazer kullanılarak delinmiştir. Hata bünnyeye kadar ilerlemiş ise açılan boşluklar öncelikle dolgu pastası ile sır seviyesine kadar doldurulmuştur. Eğer hata sırda kalmış ve bünnyeye kadar ilerlememiş ise hatalı bölgeye sadece sır uygulanmıştır. Bu nedenle geliştirilecek düşük sıcaklık frit kompozisyonu için mukavim bir altlık görevi yapacak ve bünnyeye uyum sağlayabilecek dolgu pastası kompozisyonlarının hazırlanması ve geliştirilmesi gerekmektedir. Yapılan literatür çalışmalarında dolgu malzemesi olarak seramik kırığı ve NaSiO₂ karışımı kullanılmıştır. NaSiO₂ ve atmosferdeki CO₂ ile reaksiyona girerek Na₂CO₃ ve SiO₂ oluştururlar. 858⁰C de Na₂CO₃ bozunarak CO₂ açığa çıkar. CO₂ çıkışı sır yüzeyinde porozite oluşmasına neden olmaktadır. Bu nedenden dolayı kullanılacak olan frit kompozisyonun yumuşama sıcaklığı 858 ⁰C den küçük olmalıdır. Eşitlik 6.1’de sodyum silikat-karbon dioksit reaksiyonu gösterilmiştir [10].



Şekil 6.56. 45 µm altı öğütülmüş pişmiş seramik kırığı tane boyut dağılımı

Çalışmada 2 farklı tane boyutu, farklı yüzdelere de sodyum silikat ilavesi ve farklı sürelerde hava ile temas etmesinin etkileri incelenmiştir. Seramik sağlık gereçleri pişmiş kırıkları halkalı değirmen ile öğütülüp 45 μm ve 63 μm tane boyutu altında olacak şekilde standart kontrol eleklerinden geçirilerek tasnif edilmişlerdir. Ayrıca hazırlanan tozların tane boyut dağılımları Malvern 2000 G mastersizer ile ölçülmüştür. Şekil 6.56 ve 5.57’de verilen ölçüm sonuçlarına sırasıyla d_{90} boyutu 43,354 ve 63,79 μm ’dur.



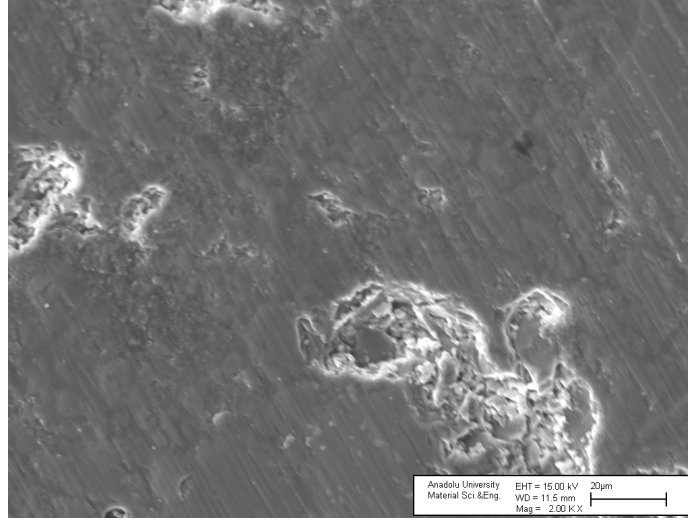
Şekil 6.57. 63 μm altı tane boyutuna öğütülmüş pişmiş seramik kırığı tane boyut dağılımı

6.8.1. 45 μm altı tane boyut dağılımına sahip öğütülmüş pişmiş seramik kırığı karakterizasyonu

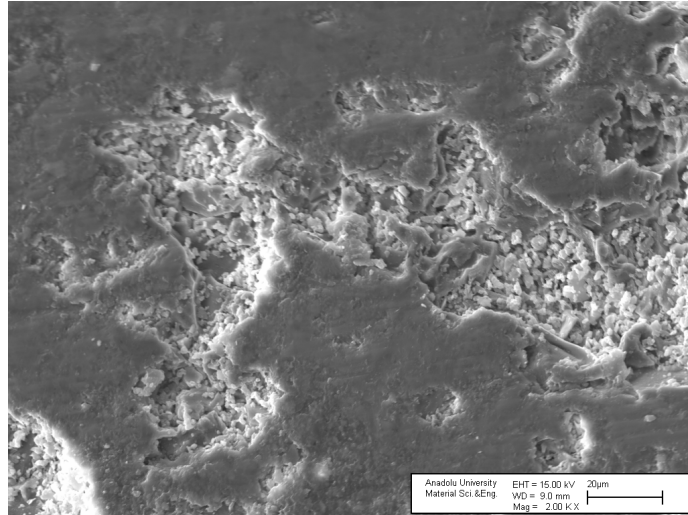
Karakterizasyon çalışmalarında kullanılmak üzere 45 μm altı tane boyut dağılımına sahip öğütülmüş pişmiş seramik kırığı sırasıyla ağırlıkça %36-40-43 sodyum silikat ile karıştırılarak dolgu pastası kompozisyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım kalıba dökülmüş ve 0,5 gün, 1 gün ve 1,5 gün olmak üzere 3 farklı zamanda açık havada bekletilmesi şeklinde hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin sertliği Emcotest MMIC010 sertlik ölçme cihazı ile ölçülmüştür. Çizelge 6.44’de verilen sertlik değerlerine göre optimum sertlik 1 gün sonunda %43 sodyum silikat kullanılması ile elde edilmiştir. Ayrıca numuneler Zeiss marka Supra 50VP model taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiştir. Şekil 6.58, 6.59, 6.60’da verilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde sodyum silikatın öğütülmüş pişmiş seramik kırığı ile reaksiyona girdiği ve bağ oluşturduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 6.44. 45 µm altı tane boyutuna sahip öğütülmüş pişmiş seramik kırığı değerleri

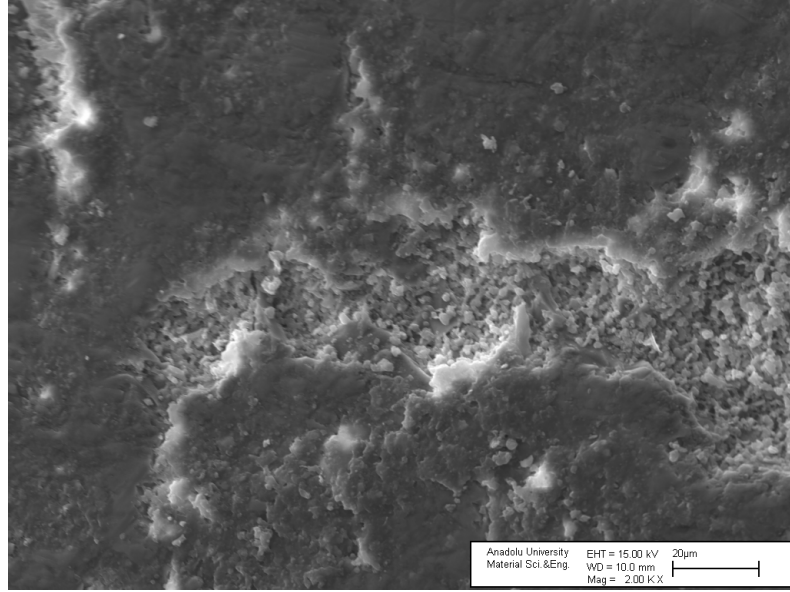
	0,5 gün			1 gün			1,5 gün		
%Sodyum Silikat	36%	40%	43%	36%	40%	43%	36%	40%	43%
HV ₁₀	40,0	42,2	49,8	53,0	55,7	60,1	53,5	56,2	60,5



Şekil 6.58. %36 NaSiO₂ içeren 45 µm altı öğütülmüş pişmiş seramik kırığın 1 gün bekleme sonrası alınan SEM görüntüsü



Şekil 6.59. %40 NaSiO₂ içeren 45 µm altı öğütülmüş pişmiş seramik kırığın 1 gün bekleme sonrası alınan SEM görüntüsü



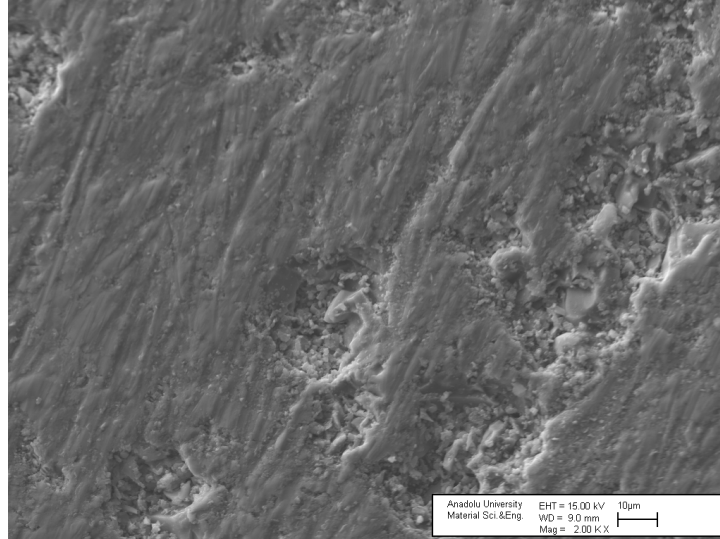
Şekil 6.60. %43 NaSiO₂ içeren 45 µm altı öğütülmüş pişmiş seramik kırığının 1 gün bekleme sonrası alınan SEM görüntüsü

6.8.1. 63 µm altı tane boyut dağılımına sahip öğütülmüş pişmiş seramik kırığı karakterizasyonu

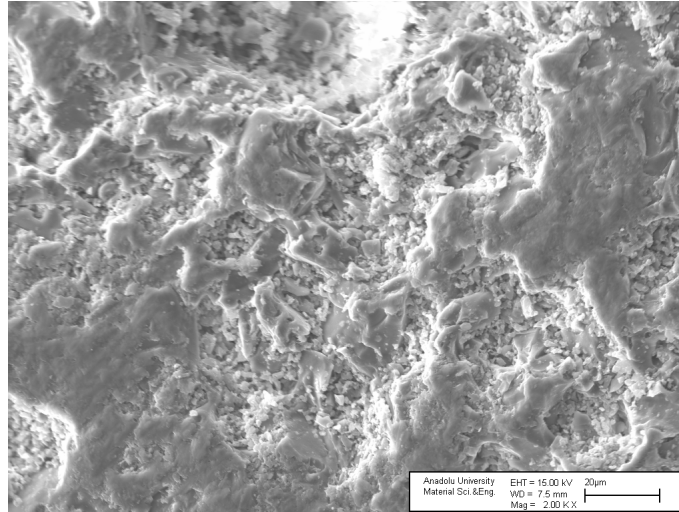
Karakterizasyon çalışmalarında kullanılmak üzere 63 µm altı tane boyut dağılımına sahip tozlar sırasıyla ağırlıkça % 36-40-43 sodyum silikat ile karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım kalıba dökülmüş ve 0,5 gün, 1 gün ve 1,5 gün olmak üzere 3 farklı zamanda açık havada bekletilmesi şeklinde hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerin sertliği Emcotest MMIC010 sertlik ölçme cihazı ile ölçülmüştür. Çizelge 6.45’de verilen sertlik değerlerine göre optimum sertlik 1 gün sonunda %43 sodyum silikat kullanılması ile elde edilmiştir. Ayrıca numuneler Zeiss marka Supra 50VP model taramalı elektron mikroskobunda (SEM) incelenmiştir. Şekil 6.61, 6.62, 6.63’de verilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde sodyum silikatın öğütülmüş pişmiş seramik kırığı ile reaksiyona girdiği ve bağ oluşturduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 6.45. 63 µm altı tane boyutuna sahip öğütülmüş pişmiş seramik kırığı sertlik değerleri

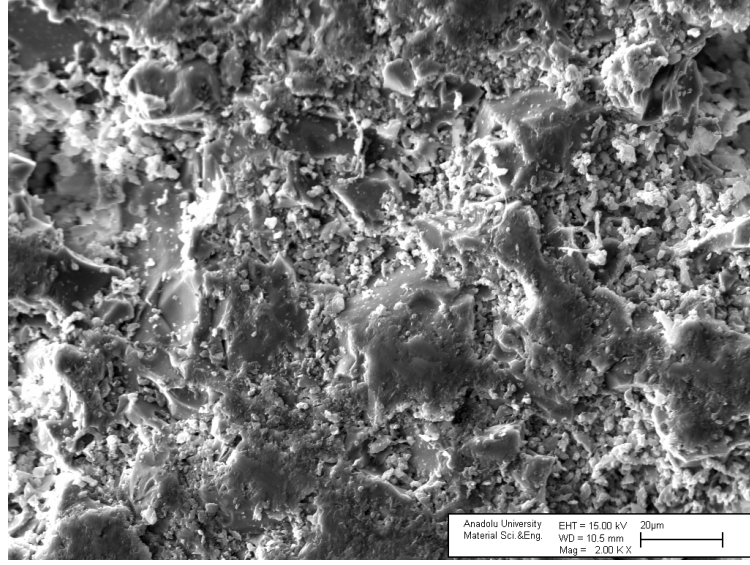
	0,5 gün			1 gün			1,5 gün		
%Sodyum Silikat	36%	40%	43%	36%	40%	43%	36%	40%	43%
HV ₁₀	30,4	41,3	47,8	40,1	55,7	62,9	41,0	56,5	64,2



Şekil 6.61. %36 NaSiO₂ içeren 63 µm altı öğütülmüş pişmiş seramik kırığın 1 gün bekleme sonrası alınan SEM görüntüsü



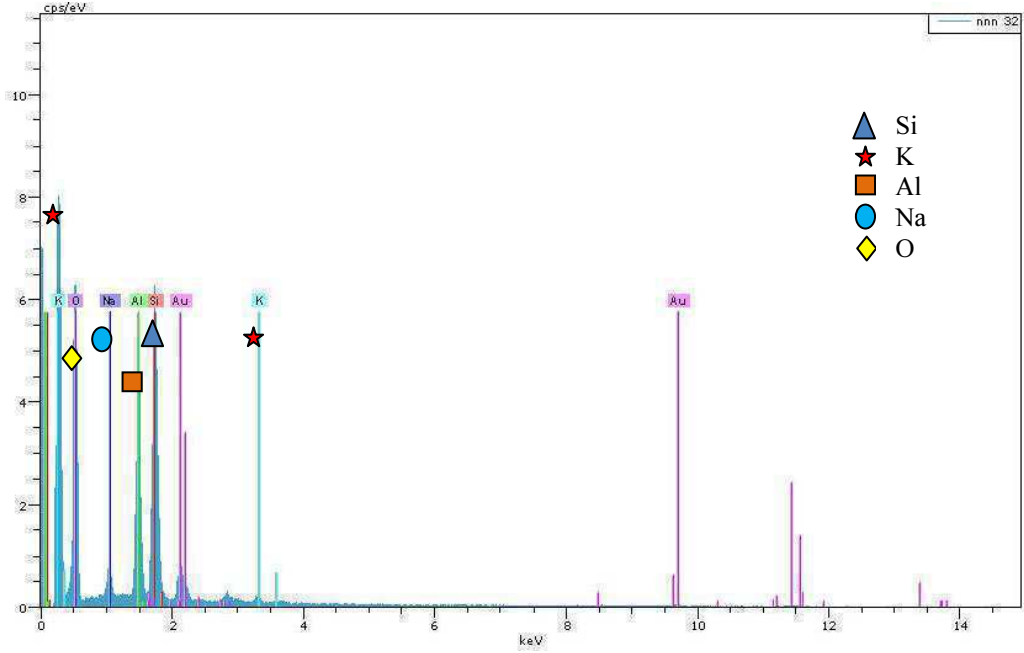
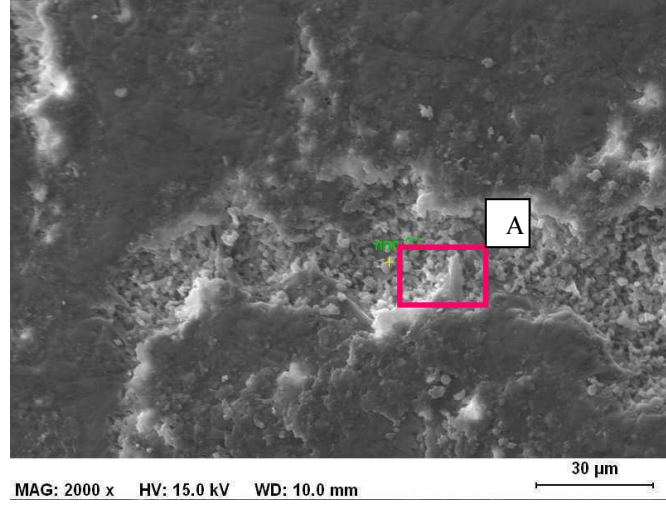
Şekil 6.62. %40 NaSiO₂ içeren 63 µm altı öğütülmüş pişmiş seramik kırığın 1 gün bekleme sonrası alınan SEM görüntüsü



Şekil 6.63. %43 NaSiO₂ içeren 63 µm altı öğütülmüş pişmiş seramik kırığın 1 gün bekleme sonrası alınan SEM görüntüsü

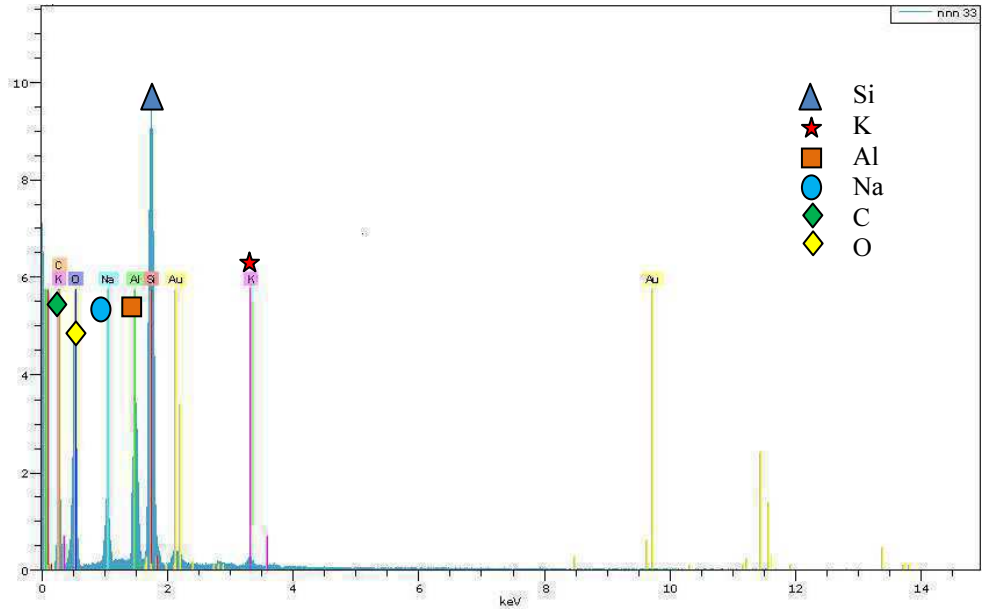
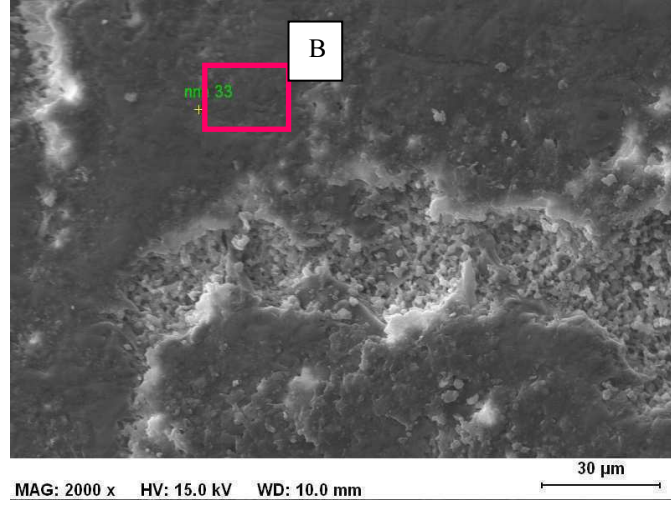
Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen veriler ışığında 63µm altı tane boyut dağılımına sahip tozların daha yüksek sertlik göstermesinin sebebi tane boyut dağılımının daha geniş olmasıyla açıklanabilir.

Dolgu pastasının iki farklı yapıdan meydana geldiği SEM görüntülerinden görülmektedir. Bu iki bölgeye EDX analizi yapılarak karakterize edilmeye çalışılmıştır. Analiz yapılan A bölgesinin sadece seramik kırıklar ve sodyum silikattan oluştuğu fakat henüz atmosferdeki CO₂ gazı ile reaksiyona girmediği tespit edilmiştir. Şekil 6.64’de A bölgesinin EDX analiz sonuçları verilmiştir. B bölgesinde ise farklı bir yapı olduğu tespit edilmiştir. B bölgesinin sodyum karbonat ve seramik kırıkları karışımından oluştuğu tespit edilmiştir. Sodyum silikat CO₂ ile birleşince sodyum karbonat oluşturmuştur. Şekil 6.65’de B bölgesinin EDX analiz sonuçları verilmiştir. B bölgesi A bölgesine göre daha kararlı bir yapıya sahiptir.



Element	Ağırlık%	Atomik%
Na K	3,69	3,51
K K	1,08	0,6
Si K	33,33	18,22
Al K	12,18	9,85
O	49,72	67,83

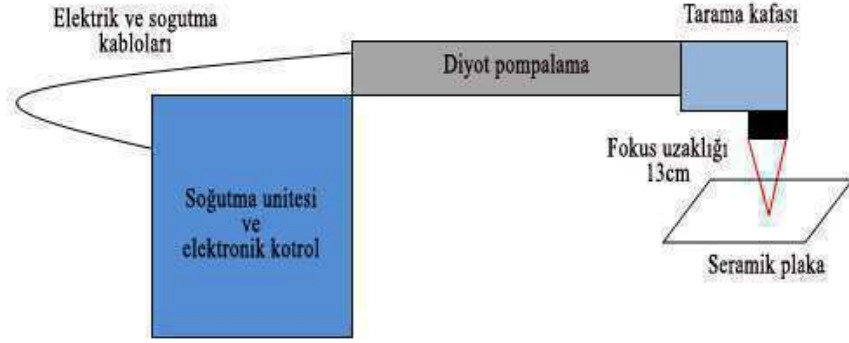
Şekil 6.64. %43 NaSiO₂ içeren 63 μm altı öğütölmüş pişmiş seramik kırığının 1 gün açık havada bekleme sonrası A bölgesinin EDX analizi



Element	Ağırlık%	Atomik%
Na K	3,69	3,51
K K	1,43	0,72
Si K	31,54	19,48
Al K	8,33	6,09
CK	8,03	13,2
O	45,27	55,86

Şekil 6.65. %43 NaSiO₂ içeren 63 μm altı öğütülmüş pişmiş seramik kırığının 1 gün açık havada bekleme sonrası B bölgesinin EDX analizi

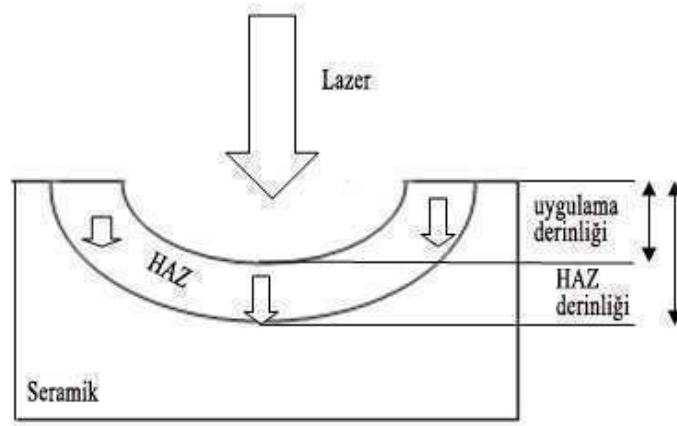
6.9. Seramik Sır Hatalarının Tamir İşleminde Kullanılan Lazerler



Şekil 6.66. Nd-YAG lazer ünitesi

Çalışmalarda iki tip lazer kullanılmıştır. Bunlar Nd-YAG ve Diyet lazerdir. Nd-YAG lazer yüzey işleme, oyma, aşındırma, markalama ve sinterleme amaçlı kullanılan bir lazer türüdür. Laboratuvarımızda bulunan Nd-YAG 60 W pulse lazer deneylerin ilk aşamasında seramik yüzey üzerine delik açma amacıyla kullanılmıştır. Şekil 6.66’da Nd-YAG lazer sistemi gösterilmiştir. Lazer ile yapılacak delik açma işlemlerinde dikkat edilmesi gereken lazer parametreleri tarama hızı, tarama sayısı, lazer gücü ve frekansıdır. Tarama hızının artırılması ve frekansın artırılması ile yüzeyde oluşacak olan ısı etkileşim bölgesi (HAZ (Heat Affected Zone)) ters orantılıdır, başka bir deyişle aşındırılacak malzeme miktarı ile ters orantılıdır. Şekil 6.67’de lazer sinterleme ve aşındırma sırasında oluşan ısı etkileşim (HAZ) bölgesi gösterilmiştir. Bu durumda aynı miktarda aşındırma yapmak için daha fazla tarama sayısı uygulanmalıdır. Frekansın azaltılması ısı etkileşimini dolayısıyla derinlemesine aşındırmayı artırırken, aşınan yüzeyin pürüzlü kalmasına neden olmaktadır. Derinlemesine aşındırma miktarının fazla olduğu ve açılan deliğin yüzeyinin düz olabilmesi için frekans 5 KHz’de tutulmalı ve tarama hızı 50-60 mm/s civarında olmalıdır.

Sırlı plakalar üzerine Nd-YAG lazer kullanılarak 3 mm çap ve 1-2 mm derinliğe sahip delikler açılarak hatalı bölgeler oluşturulmaya çalışılmıştır. Çalışmada %85 güç, 50 mm/s tarama hızı, 5 KHz frekansta 8-17 tarama sayısı uygulanarak istenilen boyutlarda delikler elde edilmiştir.



Şekil 6.67. Lazer sinterleme ve aşındırma işleminde oluşan ısı etkileşim bölgesi

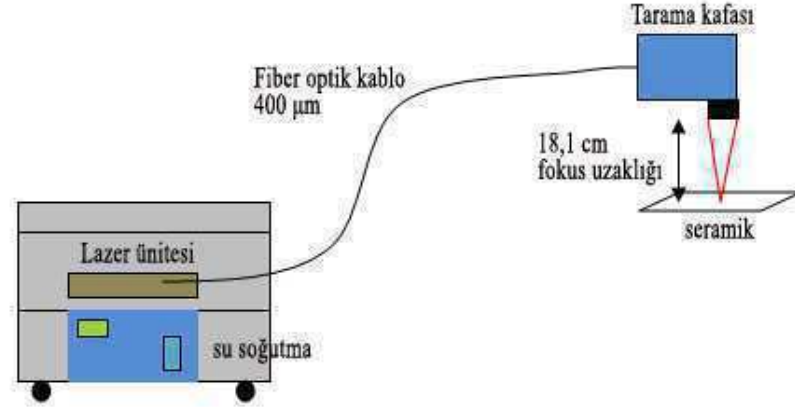
Lazer ile açılmış olan delikler ışık mikroskobu ile incelenmiş ve delik çevresinde çatlak olmadığı tepsi edilmiştir. Şekil 6.68’de Nd-YAG lazer ile açılan deliklerin ışık mikroskobu görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6.68. Nd-YAG lazer kullanılarak açılan delik

Diyot lazerler ergitme, kaynak, kesme ve sinterleme amaçlı kullanılan bir lazer türüdür. Seramik sağlık gereçleri yüzey hatalarının lazer kullanılarak tamir edilmesinde 808 nm dalga boyunda, 300 W devamlı modda çalışan ve lazer ışını 400 µm fiber kablo ile tarama kafasına aktarılmış diyot lazer kullanılmıştır. Şekil 6.69’da diyot lazer sinterleme ünitesi şematik olarak gösterilmiştir. Lazer ile

sinterleme işlemi öncesinde ilk olarak sinterlenmiş sır yüzey kalitesini etkileyen lazer parametreleri belirlenmiştir.



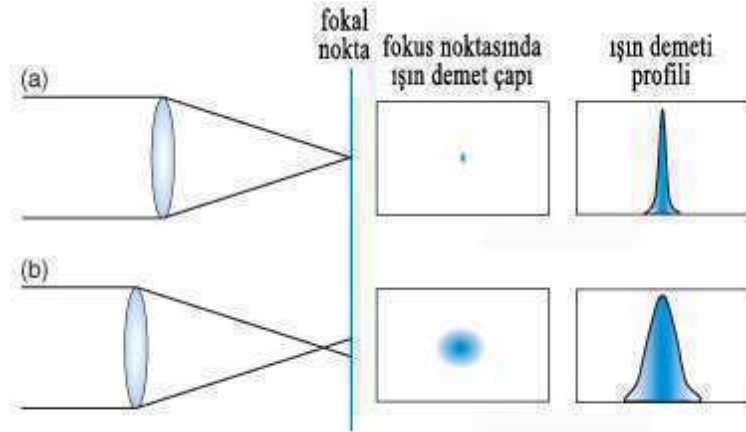
Şekil 6.69. Diyot lazer sinterleme ünitesi

6.10. Seramik Sır Hatalarının Tamir İşleminde Kullanılan Lazer Parametrelerinin Belirlenmesi

Sinterleme işleminde yüzey kalitesini uygulanan lazer ışın demetinin çapı, tarama şekli, tarama hızı, tarama sayısı ve güç yoğunluğu belirler.

6.10.1. Lazer demetinin çapı

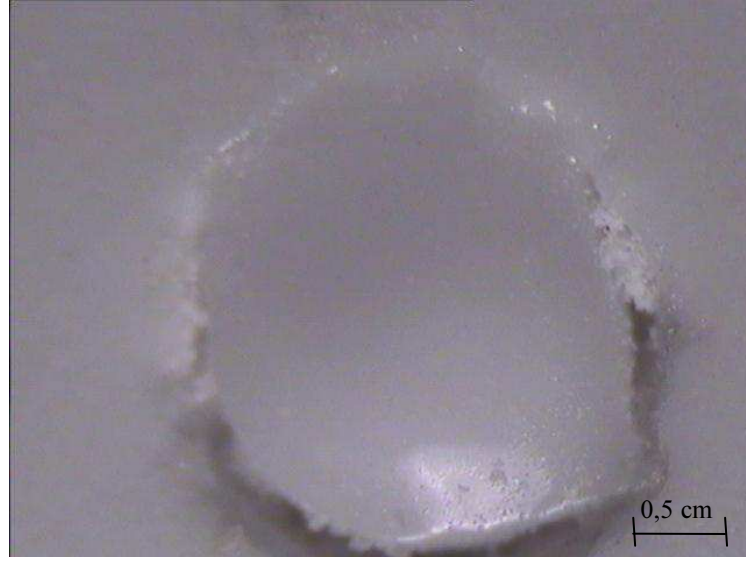
Lazer demetinin çapının değiştirilmesi sadece optik sistemler kullanılarak mümkündür. Odaklaşmış bir lazerde enerji merkezde yoğunlaşmış ve spot boyutu karardır. Şekil 6.70’de görüldüğü üzere odak noktasından kaçılarak demetin çapının büyümesi ile ışın profili değişmiş olur. Lazerin enerjisi merkezden kenarlara doğru saçılmaya, enerji kenarlarda daha yoğun olmaya başlar. Yapılan denemelerde odaktan kaçılmasının yüzeyde büyük porozitelere neden olduğu tespit edilmiştir. Çünkü enerji hatalı bölgeye iki tarafa dağılarak gelmektedir. Frit ısınan bölgeye doğru hareket etmekte ve küçülmektedir. Sonuç olarak iki yana yaslanmış ortası boş yüzey görüntüsü elde edilmiştir. Bu nedenle sinterleme işlemlerinde odak noktasında çalışmak gerekir.



Şekil 6.70. Fokus uzaklığı ile ışın demet profili değişimi

6.10.2. Tarama hızı

Tarama hızı ile hatalı bölgede oluşan sıcaklık ters orantılıdır. Bu nedenle tarama hızı arttıkça ergiyen fritin genişliği ve lazerin etkileşim derinliği azalır. Bunun nedeni fritin ergiyerek yayılması için yeterli sıcaklığın oluşacağı zamanın olmamasıdır. Tarama hızının artması ile “balling” topaklanma olarak tanımlanan hata gözlemlenir. Şekil 6.71’de topaklanma hatası gösterilmiştir. Frit doğası gereği ergime sırasında yumuşama, küre, yarı küre, akış sırasını takip eder. Lazerle sinterleme işleminde yüksek tarama hızlarında çalışıldığında yüzeyde hızlı ısıtma ve soğuma gözlemlenir. Bu nedenle tarama hızının artması fritin ergime sırasında küre şeklinde kalması ve bu şekilde hızlı soğumasına neden olur. İşlemi takip eden tarama işleminde katılaşmış opak frit parlak bir görünüme sahip olduğu için gelen ışını yansıtır ve gelen ışının enerjisi azalır. Ergiyen fritin yayılması için yüksek güç uygulandığında çatlaklar meydana gelecektir. Bu nedenle fritin yüzeye yayılması ve düz bir yüzey elde edilmesi için düşük tarama hızlarında çalışılması gerekmektedir.



Şekil 6.71. Topaklanma “balling” hatası

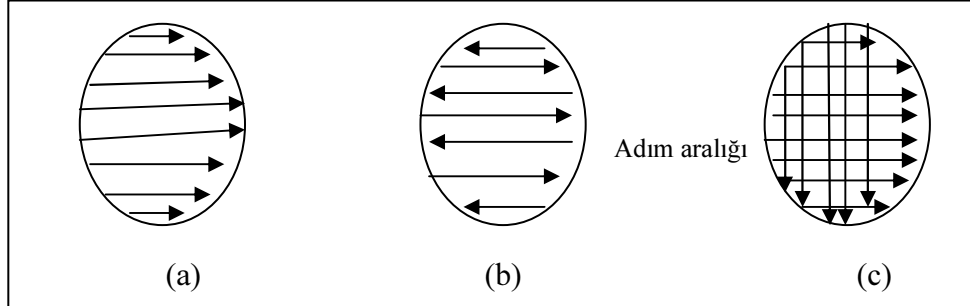
6.10.3. Tarama sayısı

Tarama sayısı uygulanan güç yoğunluğuna ve tarama hızına ters orantılı bir parametredir. Tarama sayısı ile yüzeyde oluşan ısı miktarı artmaktadır. Uygun güç yoğunluğu ve tarama hızı sağlandığında tarama sayısının artmasıyla frit opaklığını kaybeder ve transparan frit oluşumu gözlenir. Bu nedenle tarama sayısı optimum sayıda uygulanmalıdır.

6.10.4. Tarama şekli

Tarama şekli hatch, tek yönlü ve zig-zag olabilir. Bu seçim uygulamaya göre değişmektedir. Sinterleme işleminde zig-zag tarama modeli seçilmelidir. Çünkü tek yönlü ve hatch şeklindeki taramada yüzeyin ısınması, soğuması ve tekrar ısınması gözlemlenmiştir. Bu işlem sonucunda yüzeyde çatlaklar oluşmuştur. Ayrıca tarama şekli denince akla gelen parametreler tarama alanı ve bu alanı oluşturan çizgiler arasındaki adım sayısıdır. Adım aralığının belirlenmesinde lazer demetinin çapı önemli rol oynamaktadır. Çünkü tarama çizgileri arasındaki mesafe çok yakın olursa eriyik bölgesinde ısı miktarı artmakta ve topaklanmaya neden olmaktadır. Mesafe büyük olduğu durumda ise yüzeyde

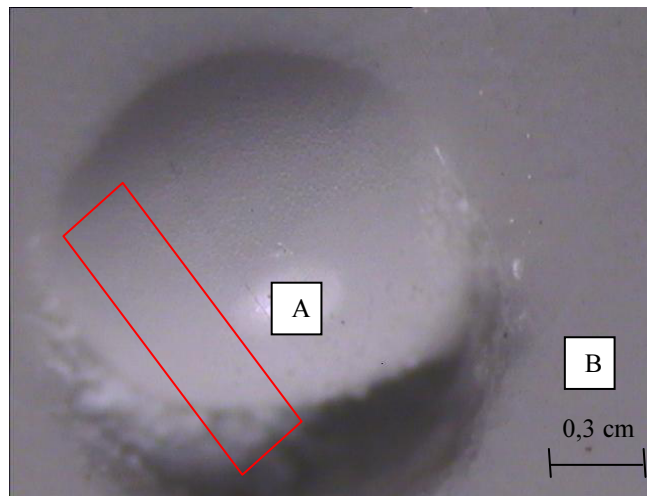
porozite gözlemlenir. Bu nedenle adım aralığının hesaplanması önemli bir parametredir. Tarama şekli ve adım aralığı Şekil 6.72’de gösterilmiştir.



Şekil 6.72. a) tek yönlü b) zig-zag, c) hatch şeklinde tarama

6.10.5. Güç yoğunluğu

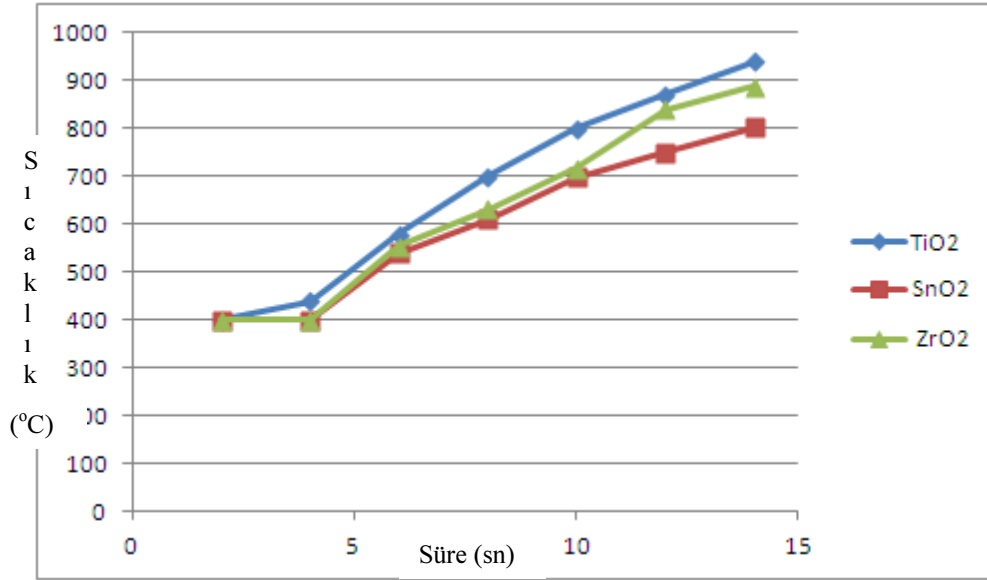
Güç yoğunluğu cm^2 'ye düşen lazer gücünü ifade eder. Bu nedenle sinterleme işlemindeki en önemli parametredir. Güç yoğunluğu sinterlenen bölgenin morfolojisini etkilemektedir. Ergime sıcaklığının üstünde güç yoğunluğunun uygulanması fritin opaktan transparana dönmesine ve/veya yüzeyde ısı etkileşim bölgesinin artmasıyla mikro çatlak ve porozite oluşumu gözlemlenir. Şekil 6.73’de artan güç yoğunluğu ile yüzeyde oluşan mikro çatlak ve porozite gösterilmiştir.



Şekil 6.73. a) Mikro çatlak b) porozite görüntüsü

6.11. Malzemenin Absorbsiyonu

Lazer ışının frit üzerine uygulanması ve ısıya dönüşmesine absorbsiyon denir. Frit yapısının oluşturan bazı oksitler lazer ışınını soğururken bazı oksitler lazer ışınını yansıtır. Bu nedenle geliştirilen fritlerin absorbsiyonlarının belirlenmesine yönelik olarak pyrometre cihazının ölçümlerinden yararlanılmıştır. Geliştirilmiş olan Du-12-13 frit kompozisyonu SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , Li_2O , Al_2O_3 ve ZrO_2 'den oluşmaktadır. Kompozisyonda bulunan ZrO_2 yerine termal genleşme katsayısı aynı olan SnO_2 eklenerek oluşturulan kompozisyonun absorbsiyon değerleri belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 6.74'de ZrO_2 , SnO_2 ve TiO_2 içeren kompozisyonların absorbsiyon değerleri gösterilmiştir.



Şekil 6.74 . ZrO_2 , SnO_2 ve TiO_2 içeren kompozisyonların absorbsiyon değerleri

TiO_2 içeren kompozisyonun absorbsiyon değerlerinin diğer kompozisyonlardan yüksek olduğu tespit edilirken fritin mavi renk aldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle TiO_2 içeren kompozisyonlar sinterleme çalışmalarında kullanılmamıştır. ZrO_2 'in absorbsiyon değeri SnO_2 'den yüksektir. Bu nedenle çalışmalarda ZrO_2 içeren kompozisyonlar kullanılmıştır.

6.12. Tamir İşlemi

Nd-YAG lazer kullanılarak sırlı seramik yüzey üzerine 3 mm çap ve farklı derinlikte hatalı bölgeler oluşturulmuştur. Hatanın bünyeye kadar ilerlediği durumların simule edilmesi amacıyla 2 mm derinlikte, hatanın sadece sır yüzeyinde oluştuğunu simule etmek amacıyla ise 1 mm derinlikte hatalar oluşturulmuştur. Bu iki ayrı hata türünün tamir edilmesine yönelik farklı çalışmalar yapılmıştır.

6.12.1. Bünyeye kadar ilerlemiş hataların tamir işlemi

Hatanın derinliğinin fazla olması nedeniyle uygulanacak fritin için mukavim bir altlık görevini görecektir bir yapının oluşturulması gerekmektedir. Çünkü hata derinliği arttıkça tamir işlem süresi uzamaktadır. Bu nedenle bu tür hataların tamir işlemi sırasında dolgu pastası kullanılması üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Dolgu pastasının uygulanma yönteminin belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır.

Nd-Yag lazer ile açılan 2 mm'lik deliklere, 63 µm altı tane boyut dağılımına sahip seramik kırıklarının ağırlıkça % 43 sodyum silikat ile karıştırılması ile oluşturulan dolgu pastası doldurulmuştur. 1 gün süre ile açık hava ile temas ettirilmesi ile dolgu pastası sertleştirilmiştir.

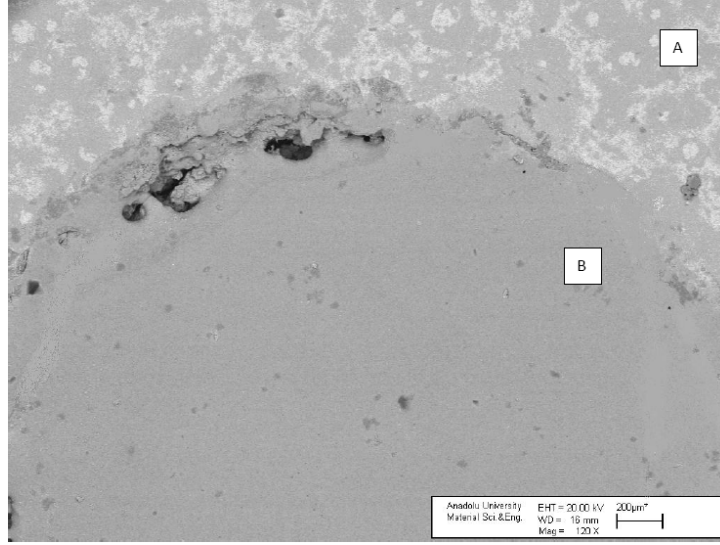
Dolgu pastası üzerine Du-12-13 kompozisyonu el ile ince bir şekilde uygulandıktan sonra diyet lazer ışını tarama çapı 5 mm olacak şekilde bölgeye uygulanmıştır. Fakat dolgu pastasının açık havaya maruz kalmasıyla bünyesine işleyen ve Na_2CO_3 yapısına dönüştüren CO_2 artan sıcaklıkla birlikte açığa çıkmış ve tamir bölgesinin çevresinde birikmiştir. Eşitlik 6.1'de NaSiO_2 'den NaCO_3 'a dönüşümü verilmiştir. Şekil 6.75'de tamir bölgesi çevresinde oluşmuş olan black core görülmektedir. Bu nedenle dolgu pastasının açık havada tutulmasından vazgeçilmiştir.

Nd-Yag lazerle açılan delikler içerisine bir miktar dolgu pastası beslenmiştir. Dolgu pastasının sertleşmesi için bu kez lazer sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Uygulanan güç 50-120W aralığında hızlı şekilde arttırıldığında

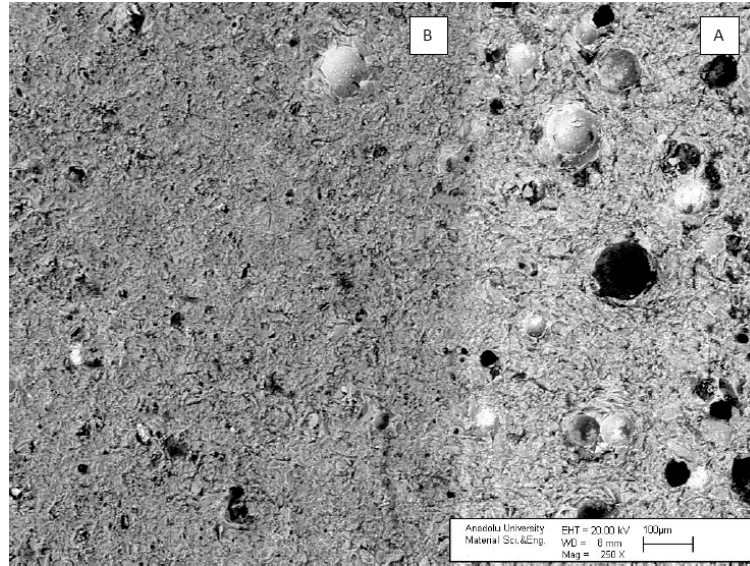
tamir bölgesi çevresinde black core gözlemlenmiştir. Bu nedenle sinterleme sırasında lazerin gücü 50 watt'dan başlayarak yavaş yavaş arttırılmıştır. Sinterleme işlemi tamamlandığında dolgu pastası üzerine geliştirilen frit el ile uygulanmış ve tekrar lazerle sinterleme işlemi yapılmıştır. İşlem sonrasında sırn yüzeye tamamen yayıldığı ve çatlak içermeyen bir yapının elde edildiği gözlemlenmiştir. Şekil 6.76'da tamir yüzeyin BSE (Geri yansıyan elektron) görüntüsü incelendiğinde tamir bölgesinin birleşme yerlerinde poroziteler gözlemlenmektedir. Bunun nedeni ise el ile fritin homojen şekilde yüzeye beslenememesidir.



Şekil 6.75. CO₂ gazı birikmesi (Black core)

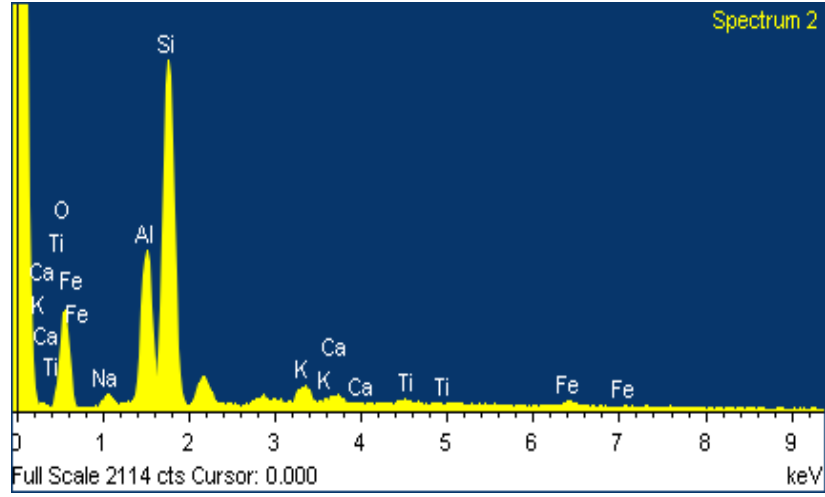
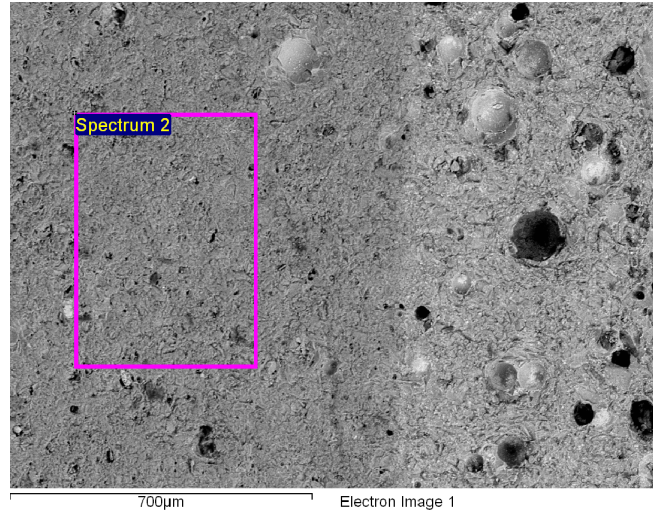


Şekil 6.76. Tamir sonrası BSE görüntüsü A) İşletme sır B) Tamir sonrası frit



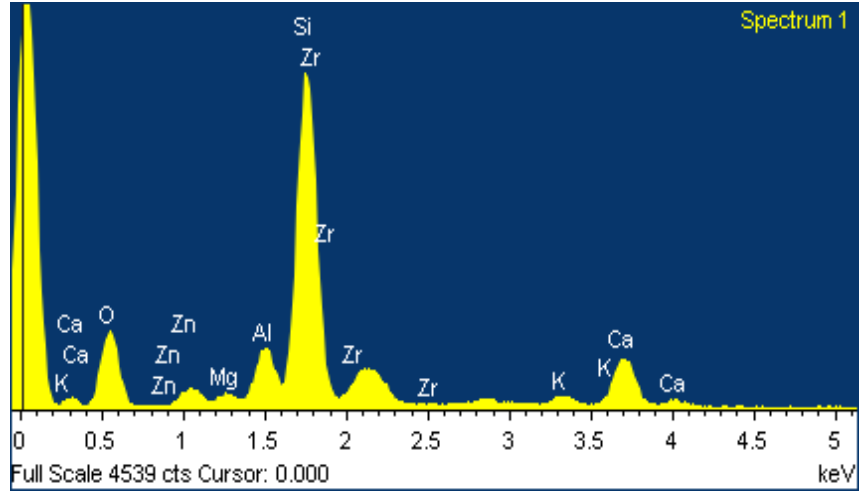
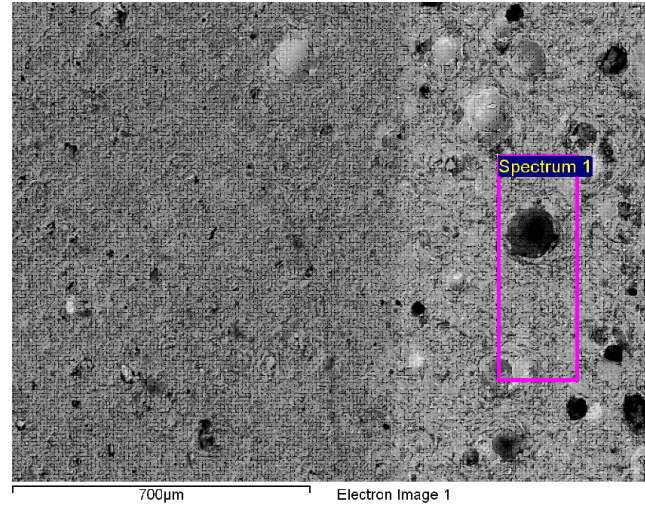
Şekil 6.77. Tamir öncesi numune kesitinden BSE görüntüsü A) İşletme sır B) İşletme bünye

Dolgu pastasının ve fritin sıra ile diyet lazer ile sinterlenmesi sonrasında tamir bölgesinde dolgu pastası-bünye, dolgu pastası-frit ve frit-sır uyumunun belirlenmesi için SEM çalışmaları yapılmıştır. İlk olarak tamir öncesi işletme sır ve bünye BSE görüntüleri ve EDX analiz sonuçları incelenmiştir. Şekil 6.77’de tamir öncesi işletme sır ve bünye BSE görüntüsü gösterilmiştir. Şekil 6.78’de tamir öncesi işletme bünyesi EDX analizi sonucu ve Şekil 6.79’da tamir öncesi işletme sır EDX analizi sonucu gösterilmiştir.



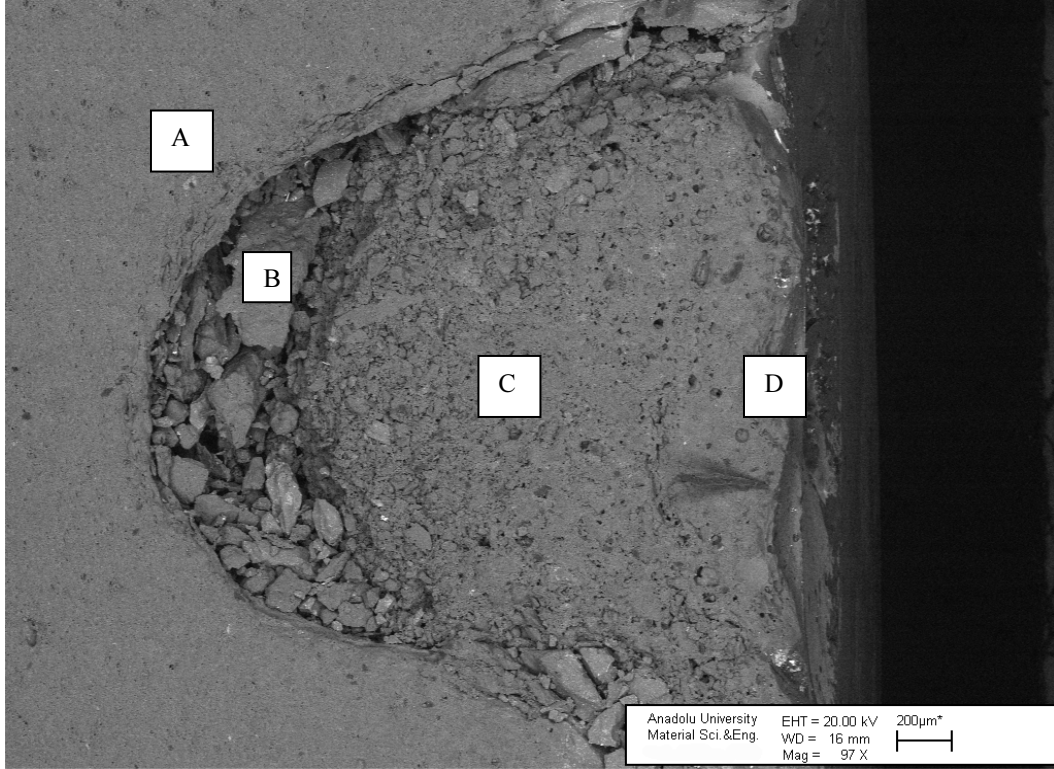
Element	Ağırlık%	Atomik%	Formül
Na K	1.73	1.55	Na ₂ O
Al K	12.25	9.36	Al ₂ O ₃
Si K	31.66	23.25	SiO ₂
K K	2.23	1.18	K ₂ O
Ca K	0.76	0.39	CaO
Ti K	0.62	0.27	TiO ₂
Fe K	1.55	0.57	FeO
O	49.19	63.42	
Toplam	100.00		

Şekil 6.78. Tamir öncesi işletme bünyesinin EDX alan analizi



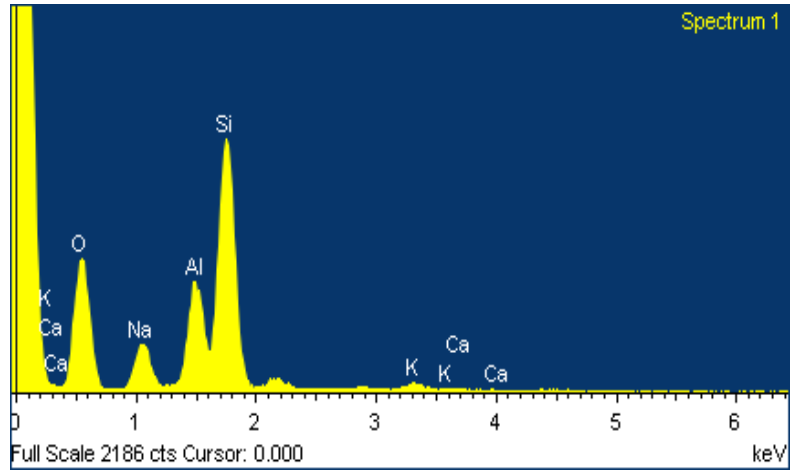
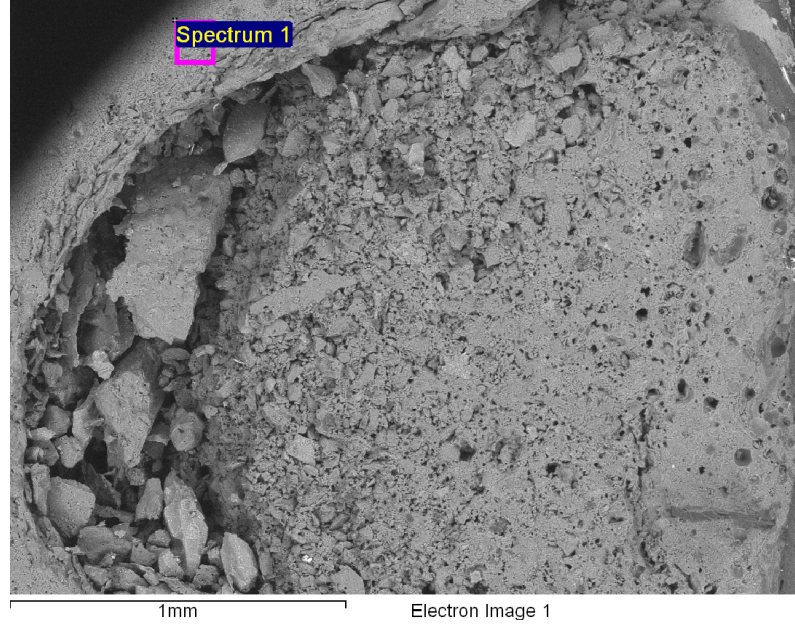
Element	Ağırlık%	Atomik%	Formül
Mg K	0.73	0.67	MgO
Al K	5.05	4.13	Al ₂ O ₃
Si K	31.26	24.53	SiO ₂
K K	1.26	0.71	K ₂ O
Ca K	7.12	3.92	CaO
Zn K	2.83	0.95	ZnO
Zr L	5.44	1.31	ZrO ₂
O	46.30	63.78	
Toplam	100.00		

Şekil 6.79. Tamir öncesi işletme sınırının EDX alan analizi



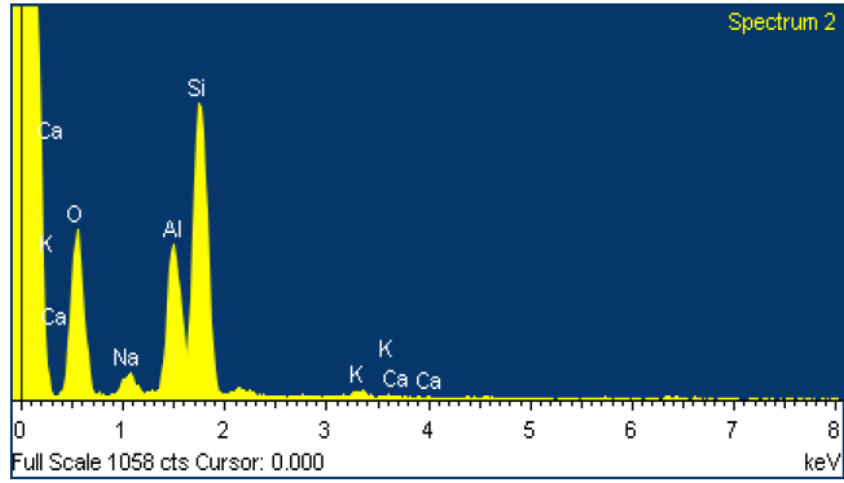
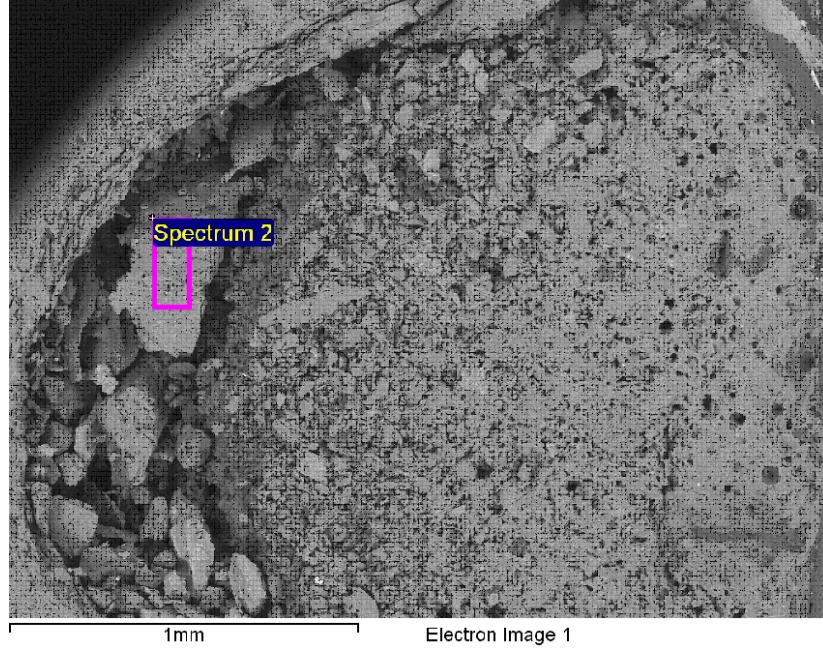
Şekil 6.80. Tamir sonrası numune kesitinden BSE görüntüsü A) İşletme bünye B) İşletme bünye C) Dolgu pastası D) Frit

Tamir bölgesinin kesitten kesilerek BSE görüntüsü ve EDX analizi sonucunda tamir bölgesinde 3 farklı katman olduğu gözlenmiştir. Şekil 6.80’de tamir sonrası numunenin kesitinden BSE görüntü verilmiştir. (A) bölgesi işletme bünyesini göstermektedir. Şekil 6.81’de (A) bölgesinin EDX alan analizi sonucu verilmiştir. (B) bölgesinin yapılan EDX alan analizi sonrasında işletme bünyeye ait olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.82’de (B) bölgesinin EDX alan analizi sonucu verilmiştir. (B) bölgesi delik açma sırasında kalıntı olarak kaldığı düşünülmektedir. (C) bölgesinde ise dolgu pastası görülmektedir. Dolgu pastasının diyet lazer ile sinterlenmesi sonucu yoğunlaşma meydana geldiği ve bünye ile arasında bağ olduğu gözlemlenmektedir. Şekil 6.83’de (C) bölgesinin EDX alan analizi sonucu verilmiştir. (D) bölgesinde ise fritin sinterlendiği ve dolgu pastası ile bağ yaptığı gözlemlenmiştir. Şekil 6.85’de (D) bölgesinin EDX alan analizi sonucu verilmiştir.



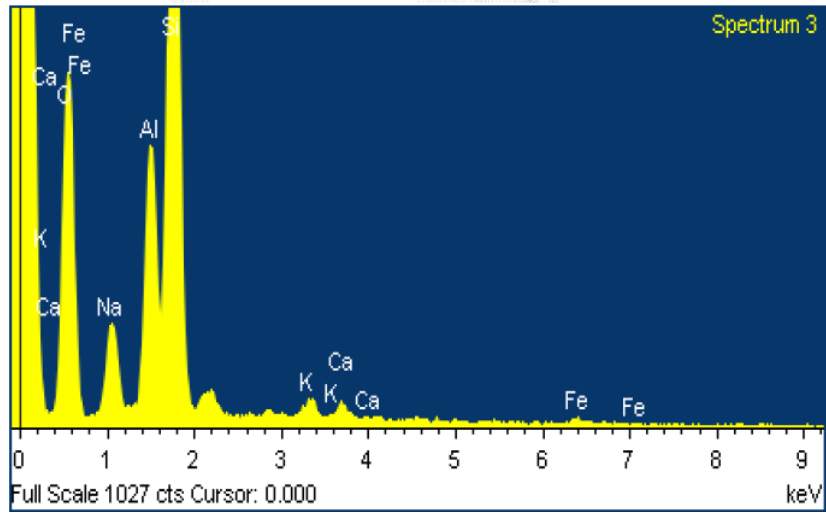
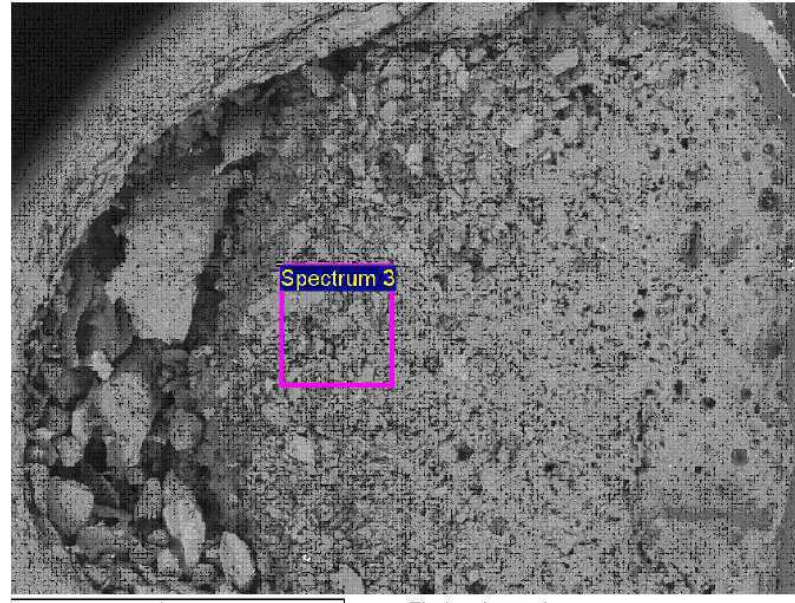
Element	Ağırlık%	Atomik%	Formül
Na K	7.92	6.98	Na ₂ O
Al K	11.60	8.72	Al ₂ O ₃
Si K	30.77	22.22	SiO ₂
K K	1.09	0.57	K ₂ O
Ca K	0.19	0.10	CaO
O	48.43	61.41	
Toplam	100.00		

Şekil 6.81. A bölgesinin EDX alan analiz sonucu



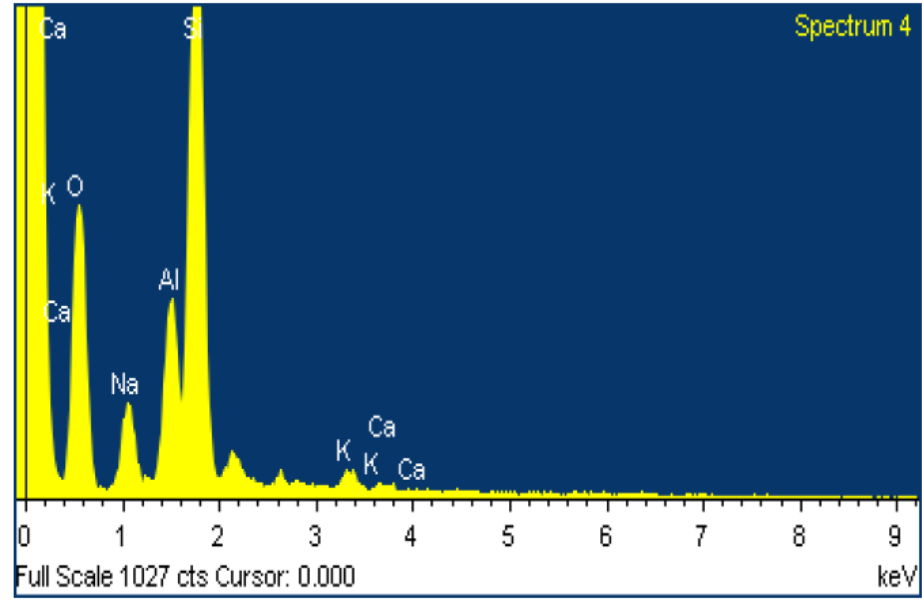
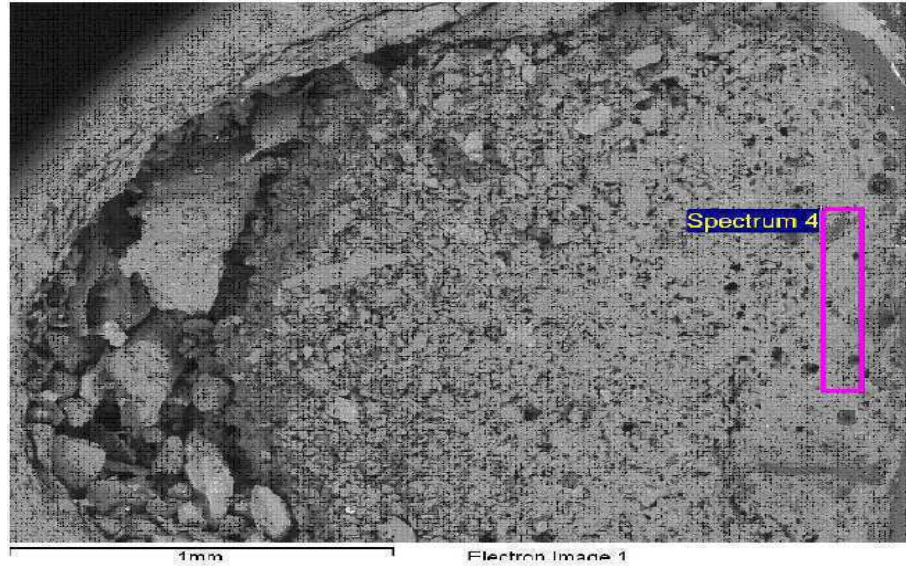
Element	Ağırlık%	Atomik%	Formül
Na K	3.02	2.66	Na ₂ O
Al K	13.73	10.31	Al ₂ O ₃
Si K	31.99	23.07	SiO ₂
K K	1.03	0.54	K ₂ O
Ca K	0.22	0.11	CaO
O	50.01	63.31	
Toplam	100.00		

Şekil 6.82. B bölgesinin EDX alan analizi sonucu



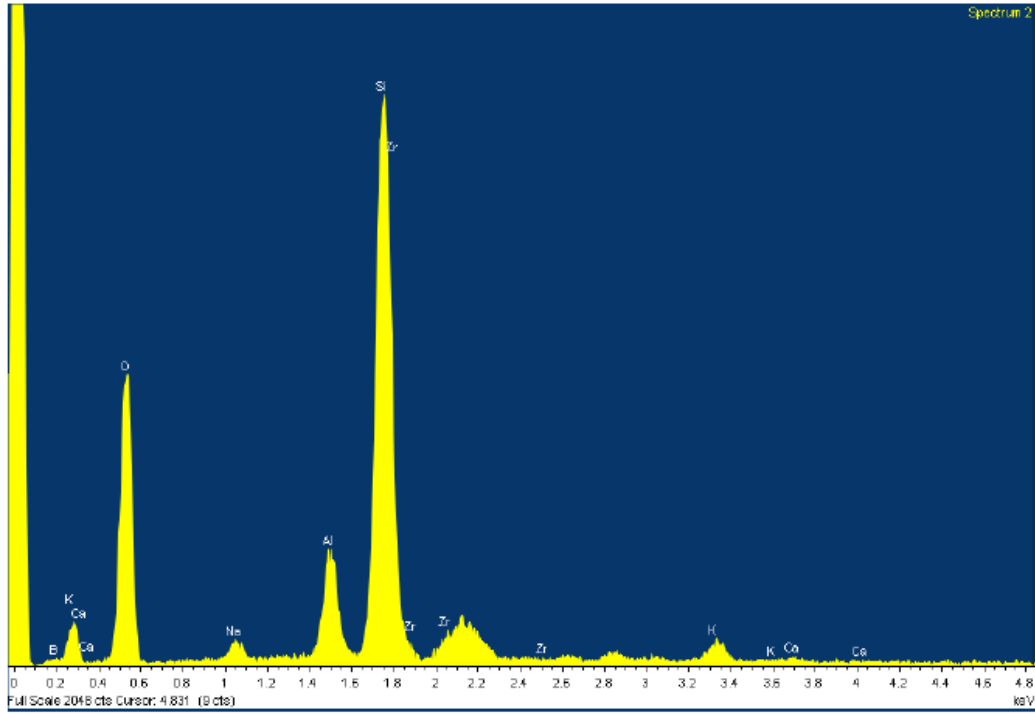
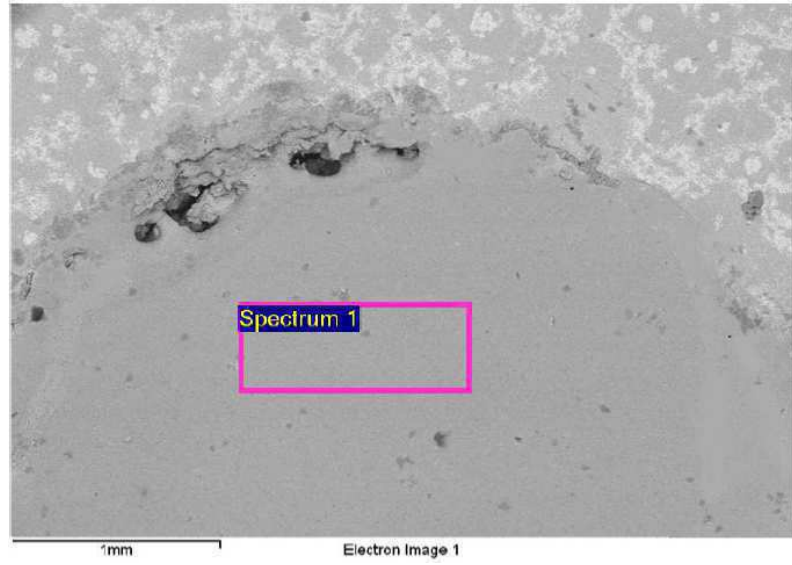
Element	Ağırlık%	Atomik%	Formül
Na K	6.45	5.73	Na ₂ O
Al K	11.24	8.50	Al ₂ O ₃
Si K	31.11	22.61	SiO ₂
K K	1.20	0.62	K ₂ O
Ca K	0.94	0.48	CaO
Fe K	0.59	0.22	FeO
O	48.47	61.84	
Toplam	100.00		

Şekil 6.83. C bölgesinin EDX alan analiz sonucu



Element	Ağırlık%	Atomik%	Formül
Na K	6.63	5.86	Na ₂ O
Al K	9.39	7.07	Al ₂ O ₃
Si K	33.15	23.98	SiO ₂
K K	1.42	0.74	K ₂ O
Ca K	0.48	0.25	CaO
O	48.92	62.11	
Toplam	100.00		

Şekil 6.84. D bölgesinin EDX alan analiz sonucu



Element	Ağırlık%	Atomik%	Element	Ağırlık%	Atomik%
Na K	1,06	0,74	K K	1,23	0,50
Al K	3,49	2,08	B K	26,41	39,18
Si K	21,17	12,09	Zr L	1,39	0,24
O	44,95	45,05			
Toplam	100.00				

Şekil 6.85. AD-12-13 fritinin sinterleme sonrası yüzeyinden EDX alan analizi

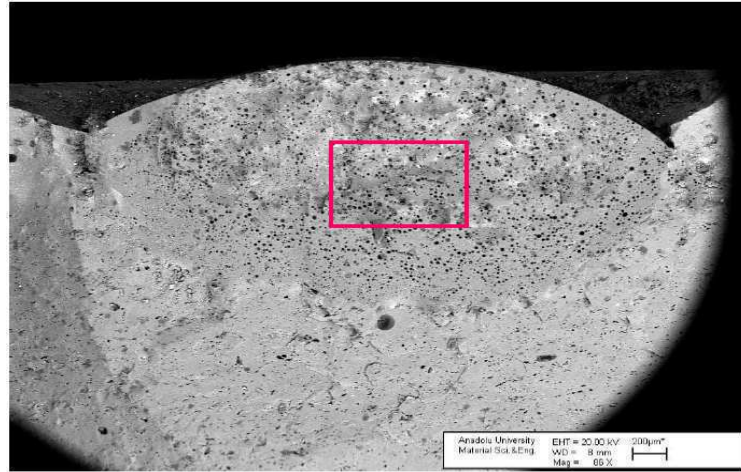
D bölgesinin EDX analiz sonucunda Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 miktarının frit kompozisyonunda fazla olduğu ve frit kompozisyonunda olmayan CaO EDX sonucunda olduğu gözlemlenmektedir. Bunun nedeni dolgu pastasının frit içerisinde sinterleme sonrasında çözülmesidir. Şekil 6.85’de AD-12-13 fritinin sinterleme sonrası yüzeyinden EDX alan analizi sonucu gösterilmiştir.

6.12.2. Sır Yüzeyinde Kalan Hataların Tamir İşlemi

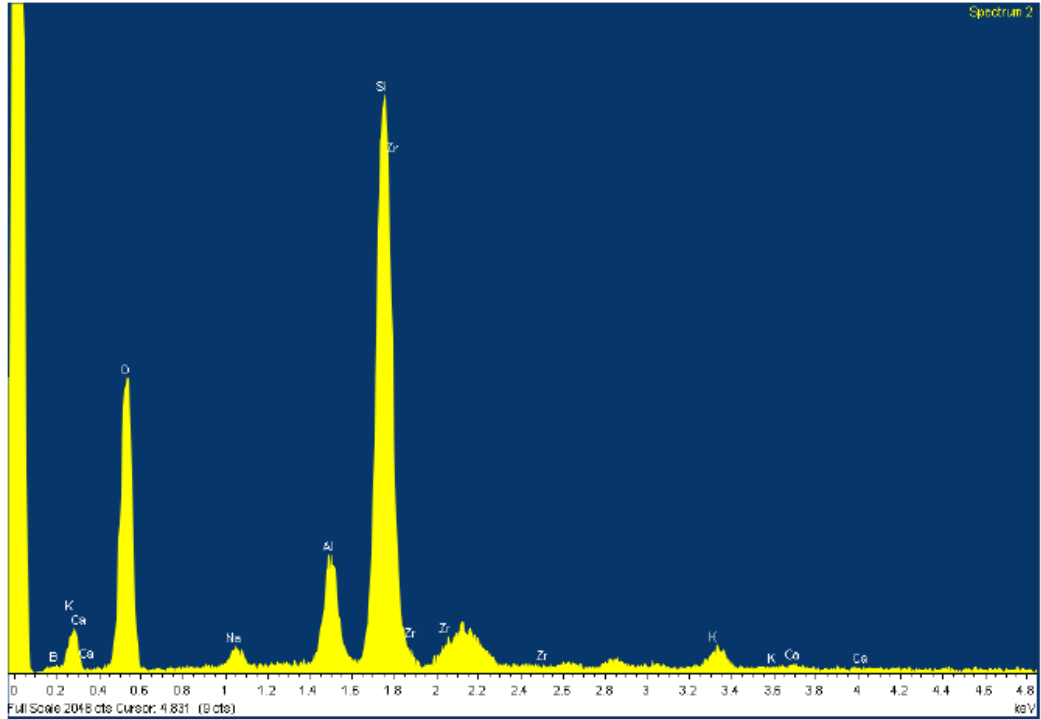


Şekil 6.86. Tamir bölgesi kesitinin optik mikroskop görüntüsü

Sırlı yüzeyde meydana gelen hataların tamiri işleminde ilk olarak yüzeye Nd-Yag lazer kullanarak 1 mm’lik delikler açılmış ve bu deliklere el ile AD-12-13 kompozisyonu doldurulmuştur. Daha sonra diyet lazer kullanarak sinterlenmiştir. Şekil 6.86’da tamir bölgesi kesitinin optik mikroskop görüntüsü, Şekil 6.87’de tamir bölgesi kesitinin BSE görüntüsü ve Şekil 6.88’de tamir bölgesi kesitinin EDX alan analiz sonucu gösterilmektedir.



Şekil 6.87. Tamir bölgesi kesitinin BSE görüntüsü

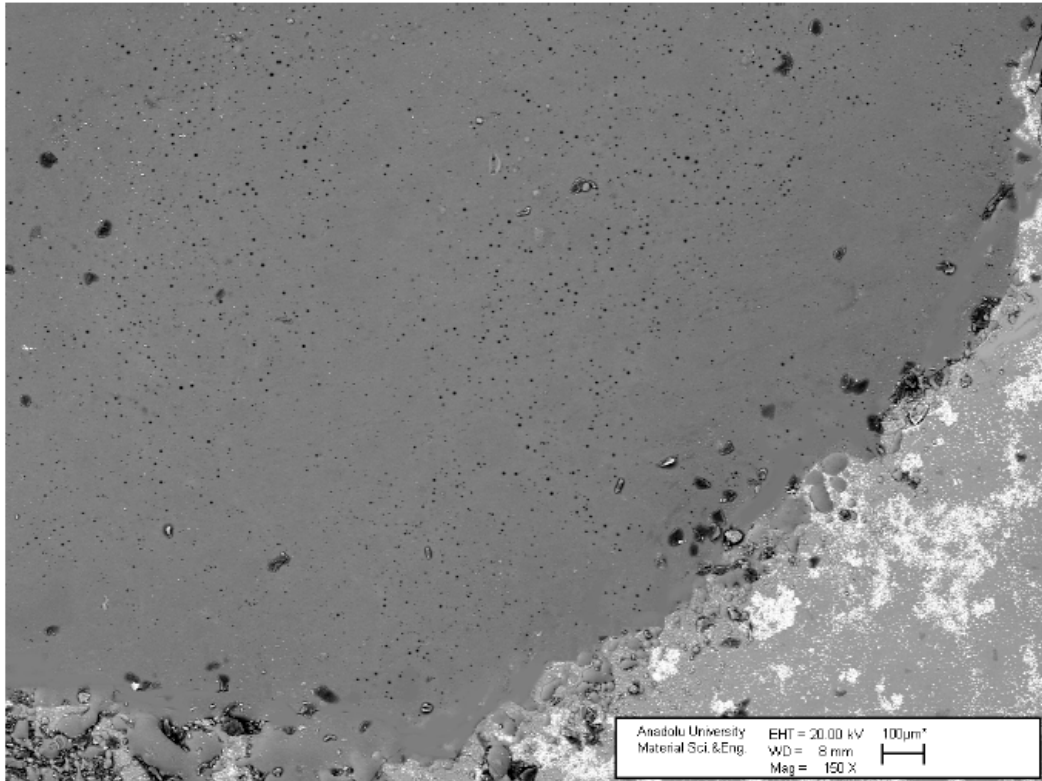


Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
Na K	1,06	0,74	B K	26,41	39,18
Al K	3,49	2,08	Zr L	1,39	0,24
Si K	21,17	12,09	O	44,95	45,05
Totals	100.00		K K	1,23	0,50

Şekil 6.88. Tamir bölgesi kesitinin EDX alan analiz sonucu



Şekil 6.89. Tamir bölgesinin optik mikroskop görüntüsü



Şekil 6.90. Tamir bölgesi yüzeyinin BSE görüntüsü

Şekil 6.89 ve Şekil 6.90’da görüldüğü üzere tamir friti ve işletme sırnın birbirine geçtiği ve sıkı bir bağ yaptığı görülmektedir.

6.13. Tamir Kalitesinin Arttırılması

Dolgu pastası kullanılarak yapılan tamir işleminde dolgu pastasının sinterlenmesi sırasında yaşanan zorluklar nedeniyle bünyeye kadar ilerlemiş hataların tamiri işleminde dolgu pastası kullanılmamasına karar verilmiştir. Tamir işlemi hatalı bölgeye frit az miktarda uygulanması ve lazer ile sinterlenmesi şeklinde yapılarak sırlı yapı katmanlar şeklinde sinterlenmiştir. Sinterleme işleminde Diyet ve Nd-YAG lazer kullanılmıştır. Nd-YAG lazerin CW moda çalıştırılması ile sinterleme amacıyla kullanılabilir hale gelmiştir. Her iki lazerinde etkin şekilde kullanımı ile tamir bölgesi ve işletme sırı arasında kot farkı olmadan tamir işlemi başarılı bir şekilde yapılarak yüzeyde daha düz bir yüzey elde edilmiştir.

6.14. Fiziksel, Kimyasal Ve Mekaniksel Özelliklerin Belirlenmesi

Tamir için geliştirilen frit %5 kaolin eklenerek jet değirmende sulu ortamda sır haline getirilmiştir. Yüzeye pistole atılarak kaplanan sır 870°C’de pişirilmiştir. Daha sonra geliştirilen sırnın fiziksel, dayanımının belirlenmesine yönelik olarak yüzey sertliği, deterjana dayanıklılık seyreltik aside dayanıklılık, seyreltik alkaliye dayanıklılık, sırnın zamanla çatlamaya dayanıklılık deneyler yapılmıştır. Ayrıca mekaniksel dayanımının belirlenmesine yönelik olarak tamir bölgesinden kesit alınmış ve sırnın bünyeye yapışması incelenmiştir.

6.14.1. Yüzey sertliğinin belirlenmesi

Yüzey sertliği deneyi sır ile kaplı seramik yüzeylerde yapılır. Sırlı yüzeylerde yüzey sertliğinin belirlenmesi için fluorit tozu kullanılır. Deneyde kullanılacak toz halindeki fluoritin tane boyutu 0,25 - 0,10 mm aralığında olmalıdır. Toz halindeki mineral yaklaşık 36 mm²’lik bir yüzeye serpilir. Üzerine

güderi örtülür. Güderi üzerine konan 1 kg'lık bir kütle ile 0,5 ile 2 cm bir mesafe içinde ilave basınç uygulamadan 10 kere ileri geri sürtülür. Sonra deney yapılan yüzeye, mürekkep damlatır ve kuru bir bezle silinir [37]. Yüzeyin çizilip çizilmediği bu deneyle saptanır. Sonuç olarak geliştirilen sırn yüzeyi fluorit minerali ile çizilemeyecek kadar serttir.

6.14.2. Deterjana dayanıklılığın belirlenmesi

Deterjana dayanıklılık deneyi için Çizelge 6.46'da belirtilen maddeler, belirtilen yüzdelerde karıştırılarak önce katı bir karışım yapılır. Karışımdan 2,5 gr alınarak 1 litre saf su içerisinde çözülür.

Deneyin yapılacağı yüzey aseton ile kir ve yağdan iyice temizlenir. Yaklaşık olarak 10 cm yüksekliğinde ve 6 cm çapında (tercihen borosilikat camından yapılmış) bir boru, yağlı olmayan bir madde ile su sızmayacak şekilde, temizlenen sırlı yüzey üstüne oturtulur. Hazırlanan çözeltiden 200 cm³ alınarak 96°C'a kadar ısıtılır ve boru içine dökülür. Boru içindeki çözeltinin sıcaklığının 30 dakika müddetle 96°C+-2°C da kalması, boru içine sokulan daldırma ısıtıcı ile sağlanır. 30 dakika sonra boru ve ısıtıcı kaldırılır, deney yapılan yüzey iyice yıkanır. Tane boyutu 0,10 mm- 0,075 mm olan toz fluorit minerali, hafif nemli bezle deney yapılan yüzeye 20 defa sürülerek yüzey üzerinde çökelmiş kalıntılar iyice temizlenir [37].

Deney aynı yüzey üzerinde 5 defa tekrar edilmek suretiyle sırn parlaklığını kaybedip kaybetmediği tespit edilir. Sonuç olarak sırn parlaklığını kaybetmediği tespit edilmiştir.

Çizelge 6.46. Deterjana dayanıklılık deneyi için hazırlanan kompozisyon

Maddeler	Kütle Olarak %
Susuz Sodyum Karbonat	40
Susuz Sodyum Tetraborat	20
Susuz Sodyum Sülfat	24
Susuz Sodyum Dodesil benzen Sülfonat(en az % 95 saflıkta)	16
Toplam	100

6.14.3. Seyreltik aside dayanıklılığın belirlenmesi

Seyreltik aside dayanıklılık deneyi 23±5°C de yapılır. Deneyi yapılacak olan seramik yüzey aseton ile pislik ve yağlardan iyice temizlenir, kurulur ve üzerine %3 lük klorür asit dökülür. 20 dakika sonra yüzey su ile yıkanır ve temiz bir bezle kurulur. Deney yapılan yüzey ile etrafı aşağıdaki yöntemlerle karşılaştırılır [37].

- ❖ Gün ışığında, direkt güneş ışığından sakınılarak veya yeterince kuvvetli ve düzgün yayılmış elektrik ışığı altında büyüteç kullanmaksızın 250 mm uzaklıktan ve değişik açılardan deney yapılan yüzeye bakılır. Deney yapılan yüzeyde lekeler meydana gelip gelmediği ve çevresi ile arasında renk ve parlaklık farkı olup olmadığı saptanır.
- ❖ Deney yapılan yüzey ile çevresindeki asit uygulanmamış yüzey üzerine birbirine yakın paralel çizgiler çizilir. Bunun için HB sertliğinde kurşun kalem kullanılır. Daha sonra bir parça pamuk veya pamuklu bir bez su ile ıslatılır (Sabun veya deterjan kullanılmaz). İyice sıkılır ve çizgiler silinmeye çalışılır. Deney yapılan yüzeydeki çizgilerle asit uygulanmayan yüzeydeki çizgilerin bıraktığı izler karşılaştırılır.
- ❖ 40 W'luk (iç kısmı beyaz) elektrik ampulü, deney yapılan yüzeyden 35 cm ± 10 cm uzaklığa getirilir ve asit uygulanmamış yüzeyde 45° lik geliş açısında ampulün yansıyan görüntüsüne bakılır. Deney parçası yavaş yavaş hareket ettirilir ve deney yapılan yüzeye girerken ampulün yansıyan görüntüsünün donuklaşıp donuklaşmadığına dikkat edilir

Sonuç olarak geliştirilen sır yüzeyinde sır ve parlaklık kaybı yoktur. Deney yapılan yüzeydeki kalem izleri yüzeydeki kalem izlerinden daha açık renktedir. Elektrik ampulü ile yapılan yansıma deneyinde ampulün yansıyan görüntüsü donuklaşmamıştır.

6.14.4. Seyreltik alkaliye dayanıklılığın belirlenmesi

Seyreltik alkaliye dayanıklılık deneyinde, susuz sodyum karbonatın damıtık sudaki %10'luk çözeltisi $23 \pm 5^\circ\text{C}$ de, deney yapılacak yüzey üzerine damlatılır. 20 dakika bekletilir. Yüzey bir bez ile kurulanır. Deney yapılan Yüzey ile etrafı aşağıdaki yöntemlerle karşılaştırılır [37].

- ❖ Gün ışığında, direkt güneş ışığından sakınılarak veya yeterince kuvvetli ve düzgün yayılmış elektrik ışığı altında büyüteç kullanmaksızın 250 mm uzaklıktan ve değişik açılardan deney yapılan yüzeye bakılır. Deney yapılan yüzey ile çevresi arasında renk ve parlaklık farkı olup olmadığı saptanır.
- ❖ Deney yapılan yüzey ile çevresindeki seyreltik alkali uygulanmamış yüzey üzerine birbirine yakın paralel çizgiler çizilir. Bunun için HB sertliğinde kurşun kalem kullanılır. Daha sonra bir parça pamuk veya pamuklu bez su ile ıslatılır. İyice sıkılır ve çizgiler silinmeye çalışılır. Deney yapılan yüzeydeki çizgilerle seyreltik alkali uygulanmayan yüzeydeki çizgilerin bıraktığı izler karşılaştırılır.

Sonuç olarak geliştirilen sırnın yüzeyinde renk ve parlaklık farkı olmamıştır. Deney yapılan yüzeydeki kalem izleri sırlı yüzeydeki kalem izlerinden daha açık renktedir.

6.14.5. Sırın zamanla çatlamaya dayanıklılığın belirlenmesi

Sırın zamanla çatlamaya dayanıklılığı deneyi, sırlı bünyeden kesilmiş ve her birinin kütlesi en az 200g olan üç parça ile yapılır. Kesme işlemi sırı çatlatmayacak şekilde yapılmalı ve sırnın çatlak olup olmadığı üzerine mürekkep damlatılmak suretiyle kontrol edilir. Deneyin yapılmasında uygun kapasiteli bir

otoklav kullanılır. Numuneler 5 bar basınçta 1 saat bekletilerek test edilmiştir. Otoklav soğuduktan sonra numuneler çıkarılır. Numunelerin üzerine bir miktar mürekkep dökülerek sırn çatlayıp çatlamadığı incelenir [37]. Sonuç olarak geliştirilen sır 5 bar altında çatlamamıştır.

6.14.6. Mekaniksel özelliklerin belirlenmesi

Diyot lazer kullanılarak yapılan sinterleme sonucunda geliştirilen sırn bünyeye ve sıra yapışmasının incelenmesine yönelik olarak geliştirilmiş bir deney yöntemi olmadığından dolayı sinterlenen numuneden kesit alınarak mikroskop altında inceleme yapılmış ayrıca kesiti alınan numuneye mekanik olarak zorlama yapılarak sırn tam olarak bünyeye tutunup tutunmadığı incelenmiştir. İnceleme sonucunda sırn bünyeye sıkı şekilde tutulduğu görülmüştür.

7. GENEL SONUÇLAR

Seramik sağlık gereçleri sektöründe sıkça karşılaşılan üretim hatalarının tamir edilmesi işleminde fırınlar kullanılmaktadır. Tamir fırının pişirim rejime yaklaşık 23 saattir. Pişirim süresinin uzun olması ve ekonomik olmaması nedeniyle sektörde tamir süresinin kısaltılmasına yönelik farklı çalışmalar yapılmaktadır. Lazerlerin lokal sıcaklık uygulayabilme kabiliyetine sahip olduğu bilinmektedir. Lokal olarak uygulanacak bir lazer kaynağı ile tamir işlemini daha ekonomik ve daha kısa sürede başarılabileceği öngörülmüştür. Bu nedenle seramik ve sırların lazer kullanılarak sinterlenmesi kapsamında literatür araştırmaları yapılmıştır. Seramik ve sırların sinterleme işleminde diyot lazer kullanılmasının CO₂ ve Nd-YAG lazerlere göre ısıtma açısı ve yüzey pürüzlüğü gibi sinterleme işleminin önemli parametrelerinde üstünlük göstermesi nedeniyle çalışmalarda diyot lazer kullanılmasına karar verilmiştir.

Diyot lazer ile uygulanacak lokal ısının seramik yüzeyinde farklı ısı farklılıkları oluşturacağı ve oluşan sıcaklık ile çatlak oluşumun artacağı bilinmektedir. Isı farklılıklarını minimuma indirmek ve tamir işlemini düşük sıcaklıkta yapabilmek amacıyla literatür bilgileri takip edilerek geliştirilen 90 adet düşük ergime sıcaklığına sahip opak frit kompozisyonunun ergime davranışı incelenmiştir. Yapılan ısı mikroskobu ölçümleri ile geliştirilen frit kompozisyonlarının ergime sıcaklıklarının 690-950°C arasında değiştiği gösterilmiştir.

Kullanılacak fritin seramik bünye ile termal genleşme katsayısı açısından uyumlu olabilmesi için dilatometre cihazı ile ölçümler yapılmıştır. AD-12-13 ve AD-12-4 kompozisyonlarının termal genleşme katsayı bakımından bünyeye en uygun iki kompozisyon olarak belirlenmiştir. Pyrometre ve spektrofotometre kullanılarak yapılan renk ve absorpsiyon ölçümleri sonucunda AD-12-13 kompozisyonun uygun olduğuna karar verilmiştir.

Tamir bölgesine frit altında mukavim bir altlık görevi yapacak ve kalın sırlamadan dolayı sır çatlaması önleyecek bir dolgu pastası uygulanması gerekmektedir. Seramik kırıklarının % 43 oranında sodyum silikat ile

kariştırılarak 1 gün süre ile açık havada bırakılması ile elde edilen dolgu pastası sertlik bakımından en üstün kompozisyon olduğu belirlenmiştir.

Hatanın bünyeye kadar ilerlediği durumların simule edilebilmesi için seramik sırlı yüzey zerine Nd-YAG lazer ile 3 mm çap ve 2 mm derinlikte delikler delinmiştir. Delikler dolgu pastasıyla sır seviyesine kadar doldurulmuş ve dolgu pastasının sertleşmesi için 1 gün süre ile açık havada bekletilmiştir. Dolgu pastası zerine AD-12-13 kompozisyonu el ile ince bir şekilde uygulandıktan sonra diyot lazer ışını tarama çapı 5 mm olacak şekilde bölgeye uygulanmıştır. Fakat dolgu pastasının açık havaya maruz kalmasıyla bünyesine işleyen ve Na₂CO₃ yapısına dönüştüren CO₂ artan sıcaklıkla birlikte açığa çıkmış ve tamir bölgesinin çevresinde birikmiştir. Bu nedenle dolgu pastasının sertleşmesi için lazer sinterleme işlemi uygulanmıştır. sinterleme sırasında lazerin gücü 50 Watt'dan başlayarak yavaş yavaş arttırılmıştır. Sinterleme işlemi tamamlandığında dolgu pastası üzerine geliştirilen frit el ile uygulanmış ve tekrar lazerle sinterleme işlemi yapılmıştır. Hatanın sırlı yüzeyde olduğu durumda ise dolgu pastası kullanmadan sadece frit kullanarak tamir işlemi gerçekleştirilmiştir. İşlemler sonrasında sırn yüzeye tamamen yayıldığı ve çatlak içermeyen bir yapının elde edildiği gözlemlenmiştir. Tamir bölgeleri EDX, BSE ve optik mikroskop teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Dolgu pastası kullanılarak yapılan tamir işleminde dolgu pastasının sinterlenmesi sırasında yaşanan zorluklar nedeniyle bünyeye kadar ilerlemiş hataların tamiri işleminde dolgu pastası kullanılmamasına karar verilmiştir. Tamir işlemi hatalı bölgeye frit az miktarda uygulanması ve lazer ile sinterlenmesi şeklinde yapılarak sırlı yapı katmanlar şeklinde sinterlenmiştir. Sinterleme işleminde Diyot ve Nd-YAG lazer kullanılmıştır. Nd-YAG lazerin CW moda çalıştırılması ile sinterleme amacıyla kullanılabilir hale getirilmiştir. Her iki lazerinde etkin şekilde kullanımı ile tamir bölgesi ve işletme sırs arasında kot farkı olmadan tamir işlemi başarılı bir şekilde yapılarak yüzeyde daha düz bir yüzey elde edilmiştir.

Geliştirilen fritin kimyasal ve fiziksel dayanıklılığının tespit edilmesi için yapılan deneyler AD-12-13 fritinin TSE 605 şartlarını sağladığı göstermiştir. Ayrıca tamir bölgesinin mekaniksel dayanım gösterdiğinin tespit edilmesi için

yapılan uygun test yöntemi olmamasına rağmen yapılan karakterizasyon çalışmaları fritin yüzeye sıkı şekilde bağlandığına işaret etmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] Türkiye Kalkınma Bankası, http://www.kalkinma.com.tr/data/file/raporlar/ESA/SA/2005-SA/SA-05-08-25_Seramik_Saglik_Gerecleri_Sektoru.pdf, 2005
- [2] Türk Seramik Derneği, www.Turkishceramics.com/
- [3] Domenico, F. Defect in Glazes of Ceramic Sanitaryware, Faenza Editrice, 2006.
- [4] Francescon, A.Pagani, R., Milone, R., Campolo ve Dal Maschio, C. La Spillatura Fenomeno Superficiale Nei Sanitari, Ceramurgia, 1998.
- [5] Atağ,S. Lazer nedir?, Tubitak Bilim Teknik Dergisi, 2, Temmuz 1984.
- [6] Tabakoğlu Ö. ve Özkulak, Ö. Boğaziçi Üniversitesi Biyomedikal Mühendisliği Enstitüsü, Biyomedikal Kılavuz, 2009.
- [7] Li, L. ve Lawrence, J. A comparative study of the surface glaze characteristics of concrete treated with CO₂ and high power diode lasers Part I: Glaze characteristics. Materials Science and Engineering, **A284**, 93-102, 2000.
- [8] Lawrence, J ve Li, L. Determination of the absorption length of CO₂ and high power diode laser radiation for a high volume alumina-based refractory materials. Applied Surface Science, **168**, 71-74, 2000.
- [9] Li ,L.The advances and characteristics of high-power diode laser materials processing. Optics and Lasers in Engineering, **34**, 231-253, 2000.
- [10] Lawrence, J., Li, L. ve Spencer, J.T. Diode laser modification of ceramic material surface properties for improved wettability and adhesion. Applied Surface Science, **138-139**, 338-393, 1999.
- [11] Bradley, L., Li,L. ve Stott, F.H. Characteristics of microstructures of alumina based refractory materials treated with CO₂ and diode lasers. Applied Surface Science, **138-139**, 233-239, 1999.
- [12] Triantafylidis, D., Li, L. ve Stott, F.H. Mechanisms of porosity formation along the solid/liquid interface during laser melting of ceramics. Applied Surface Science, **208-209**, 458-462, 2003.

- [13] Lawrence, J. ve Li, L. The enamelling of concrete for improved performance characteristics by means of high power diode laser interaction. *Journal of Materials Processing Technology*, 551-559, 2003.
- [14] Doremus, R.H. *Glass Science*, Wiley, New York, 154-160, 1994.
- [15] Lawrence, J. ve Li, L. The influence of shield gases on the surface condition of laser treated concrete. *Applied Surface Science*, **168**, 25-28, 2000.
- [16] Lawrence, J. ve Li, L. The effects of process gas type on the surface condition of high-power diode laser-treated ordinary Portland cement. *Optics and Lasers in Engineering*, **36**, 599-605, 2001.
- [17] Kartal, A. Sır ve sırlama tekniği, Çizgi Matbaacılık, 1998.
- [18] Güneş, K., Frit üretiminde boraks şlamının kullanılabilirliğinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 1999.
- [19] Doğan, Ş., Açıklamalı seramik teknolojisi, İstanbul, Türkiye, 1985.
- [20] Taylor Bull, *Ceramic Glaze Technology*, Pergamon Pres, Oxford, England., 1986.
- [21] Eppler E., ve Eppler., *Glaze and Glass Coating* American Ceramic Society, Ohio, Amerika, 2000.
- [22] Karasu, B., Turan, S. ve Çakı, M. The effect of heat treatment on the crystal development of zinc in the soft porcelain glazes, 10. Uluslar arası Metalurji ve Malzeme Kongresi, Mayıs, İstanbul, Türkiye, 2000.
- [23] Stefonov, S. ve Batschwarow, S., *Ceramic glazes*, Bauverlag, Wiesbaden und Berlin, 56-200, 1988.
- [24] Singer, F. ve Singer, S.S. *Industrielle keramik*, Champman and Hal Ltd., London, 97-282, 1963.
- [25] Pincus, A.G. ve Davies, D.H. *Raw materials in Glass-Industry*, (Part 1) Asshe Publishing Co. Inc., N.Y., 107-249, 1983.
- [26] Parmelee, C.W. *Ceramic glazes*, The Maple Press Company, London, 28, 361, 1973.
- [27] Nath Viswanath, <http://www.ceramicindustry.com/articles/special-report-glass-understanding-glass-formation>, 1 May 2009
- [28] Glaze Thermal Expansion, <http://web.ncf.ca/bf250/glazeexpansion.html>

- [29] Nelson, J.W. ve Pinckney, L.R. Lead-free Glasses for Glaze Materials. Us patent no: 4814298, 1989, 21 Mart.
- [30] Krumbholz, K. Opaque Dental Ceramic-Method Production and Use Therof, Us patent no: 2005/0288165, 2005, 29 Aralık.
- [31] Monroe. J. ve Eugene E. Porcelain Enamel. Us patent no: 2324812, 1943, 20 Temmuz.
- [32] Yano, S. ve Nishigaki,S. Low Temperature Fired Ceramics, Us patent no:4749665, 1988, 7 Haziran.
- [33] Nishino, A., Ikeda, M., Kimura, K., ve Oyabu, H. Low Melting Enamel Frits. Us patent no: 4493900, 1985, 15 Ocak.
- [34] Eppler, R. A. Low melting, Lead-Free Ceramic Frits, Us patent no: 4376169, 1983,8 Mart.
- [35] Nishino, A., Ikeda, M., Kimura, K., Oyabu, H. ve Ikeda, M. Low Melting, Opqae Enamel Frit, Us patent no: 4469798, 1984, 4 Eylül.
- [36] Kawamura,T., Hayashi, H. ve Inoko, N. Compositions for the decoration of ceramic materials. Us patent no: 6881690, 2005, 19 Nisan.
- [37] Türk Standartları Enstitüsü, [TSE]. TSE 605, 1982.