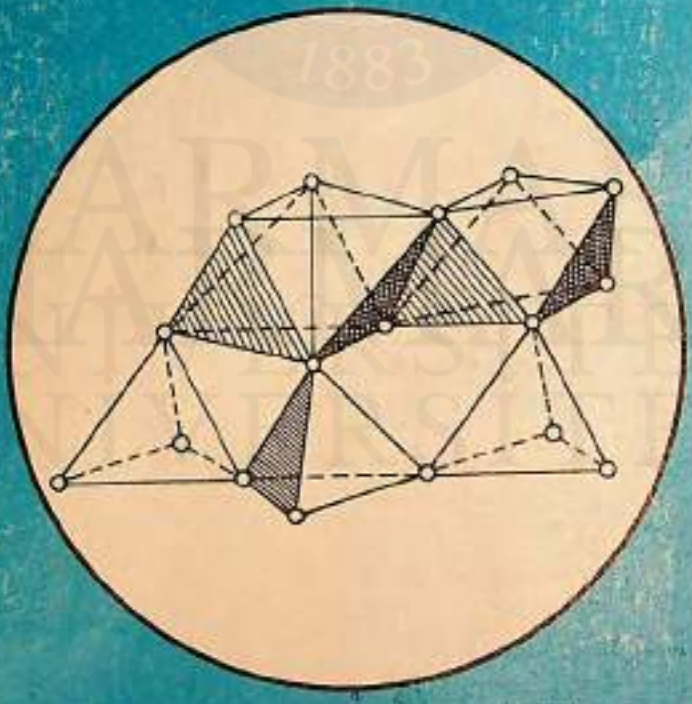
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
GÜZEL SANATLAR FAKÜLTESİ

SERAMİK TEKNOLOJİSİ

SERAMİK MÜHENDİSİ
Doç. ATEŞ ARCASOY



...ZEL SANATLAR FAKÜLTESİ
SERAMİK ANASANAT DALI YAYINLARI NO: 1

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

GERİ GETİRİLECEĞİ TARİH

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYIN NO: 457

GÜZEL SANATLAR FAKÜLTESİ YAYIN NO: 2

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
GÜZEL SANATLAR FAKÜLTESİ

TP
807
.A73
1993
k.2

SERAMİK TEKNOLOJİSİ

Seramik Mühendisi

Doç. Dr. ATEŞ ARCASOY

Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi
Seramik Anasanat Dalı Öğretim Üyesi

Marmara Üniversitesi Kütüphane ve
Dokümantasyon Daire Başkanlığı
0021497

Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anasanat Dalı Yayınları No: 2

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ
MARMARA ÜNİVERSİTESİ 1883
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
DÖK. D. B.
666
A668
1983
21497
~~23864~~

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖNSÖZ

Ülkemiz seramik sanayiinin endüstriyel boyutlarda hizmete geçme döneminin, günümüzden 20-25 yıl öncesindeki yıllara dayandığı gerçeğinin tartışılmazlığı bilinmekte ve kabul edilmektedir. Seramik endüstrisinin, ülkemiz koşullarında gelişmesini sağlayabilmesi ve sürdürmesi, büyük güçlüklerle ve bu güçlüklerin yenilemesine yardımcı olacak büyük çabalarla gerçekleşebilmiştir. Bu büyük çabalara ortak olan kimseler, kurmak istedikleri seramik branşlarında, kendilerinden çok şeyler katarak büyük bir istek ve yorulmazlıkla çalışmışlar, yaratmak istedikleri sonuçlara büyük bir güvenle sahip çıkmışlardır.

Endüstriye hizmet edebilecek boyutlarda bir teknik seramik eğitim düzeyine 60'lı yıllarda ülkemizde henüz erişilemediği gerçeğini de düşünerek, seramik endüstrisine başlangıcından sonuna dek katkıda bulunan elemanların, eğitim ve bilgi kaynaklarını yurtdışı öğrenim ve deneyimler ile geliştirdikleri, bu olanaklardan yararlanamayanların ise, insanüstü olarak nitelendirilebilecek bir istek ve yöresel birikimlerini ortaya sererek hizmet verdiklerini kabul ediyor ve biliyoruz.

Seramiğin sanatsal ve teknik eğitimi alanında görev yapan eğiticilerin çabaları da, her türlü övgüyü fazlası ile hak edecek düzeyde olmuştur. Malzeme ve yayın eksikliklerini, kendi bilgi ve deneyimlerini ortaya sererek aştetmesini bilen ve bunun savaşını veren eğiticiler, ülkemiz seramik endüstrisinde başarılı yerler alan genç kuşakların yetişmesinde yıllar süren emekler vermişlerdir.

Ancak bu iyi niyetli çabalara rağmen, seramik eğitiminde kaynak niteliği taşıyan kendi dilimizde yazılmış, kendi ülke koşullarına uyum sağlayan kitapların eksiklikleri sürekli izlenmiştir.

Bu kitabımda yurtiçi ve yurtdışı seramik eğitimlerimde edindiğim bilgilere ve gene yurtiçi ve yurtdışında olmak üzere, seramik endüstrisinde fiilen çalışarak edindiğim deneyimlere de yer vermeğe çalıştım.

Başta eğitici olarak görev yaptığım kurumdaki genç öğrencilerime, tüm bu eğitimi yapan kurumlara ve öğrencilerine, seramiği meslek edinmek isteyen ve edinmiş kişilere yararlı olacağı ümit ve dileği ile, daha verimli kitapların bunu izlemesini dilerim.

ATEŞ ARCASOY

Beşiktaş, Mart 1983

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÖZET

Seramik sözcüğünün, anorganik maddelerin şekillendirilip ateş ile sertleşmesi ile oluşan malzemelere verilen bir ad olduğu bilinmektedir. Bu tanımlama, önceleri yalnızca topraktan üretilen maddeleri kapsıyordu. Günümüzde ise seramiğin tanımına yeni boyutlar gelmiştir. Seramik, metaller ve bunların alaşımları dışında kalan tüm anorganik malzemelerden üretilen ürünlerdir.

Seramik üretiminin çıkış maddesini oluşturan hammaddeler, birbirlerinden plâstik ve plâstik olmayan hammaddeler olarak ayrılırlar. Plâstik olmayan hammaddeler, kendilerine uygulanacak öğütme yöntemleri ile kullanılır duruma gelirler.

Plâstik hammaddeler, özlülükleri ve bağlayıcı özellikleri ile tanımlanırlar. Kaolinit, plâstik seramik hammaddelerinin esas mineralidir ve bileşim olarak da su içeren bir aluminyum silikattır.

Montmorillonit, bentonitlerin temel minerali olup, montmorillonitik kil mineralleri yapı olarak çok katlı doku özelliği gösterirler.

Çok bilinen glimmerlerden oluşan muskovit ve biotit, illitlerin yapılarındaki çok sayıdaki zengin kil minerallerini oluştururlar.

Seramik çamurunun üretilmesine, başlangıçta çeşitli türdeki seramik hammaddelerinin homojen bir şekilde karıştırılması ve gerekiyorsa aynı zamanda öğütülmesi ile başlanabilir. Ancak bu işlemlerden sonra bir seramik çamuru şekillendirmeye hazır duruma gelebilir.

İstenen seramik parçanın şekillendirilebilmesi için, seçimi yapılabilecek birçok şekillendirme yöntemi de vardır. Şekillendirme yönteminin seçiminde en büyük rolü, üretilmek istenen parçanın kendi özellikleri oynar.

Genellikle tüm şekillendirme yöntemlerinde, seramik çamurunun yapısında, çamura gerekli bağlayıcılığı sağlayabilecek oranda su bulunur. Bu şekillendirme suyunun, pişirme işleminden önce çamurdan uzaklaştırılması gerekir.

Pişirme olarak tanımlanan olay, şekillendirilmiş olan seramik parçanın sıcaklığın etkisi ile sertlik kazanmasıdır. Pişme sırasında oluşan sertlik, genel bir anlatım olan zinterleşme sözcüğü ile tanımlanabilir. Zinterleşmenin dıştan izlenebilen özellikleri, parçanın hacımca küçülmesi ve sertlik kazanmasıdır.

Birçok durumlarda, seramik parça fırından çıktıktan sonra kullanılmaya hazırdır. Örneğin, tuğla, kiremit, yer karolarında olduğu gibi. Diğer birçok durumlarda ise, tek bir pişirim ile yetinilmeyerek, seramik parçaya yeni diğer özellikler kazandırılması amacı ile, örneğin süs ve sofra porseleni, duvar karolarına uygulandığı gibi, bazı işlemler yapılır. Bu işlemlerin en önemlisi ve gereklisi ise parçaların sırlanmasıdır.

Sır, karakter olarak bir cam olup, çoğu zaman seramik parçaya renklendirilerek de uygulanabilir. Sır ve sırın üzerine çekildiği çamur, yaklaşık olarak, aynı sıcaklıklara bağlı ortak özellikler göstermelidirler. Bu özelliklerin sağlanması ile, sır çatlaması ve sır kavlaması olarak tanımlanan sır hatalarının ortaya çıkması engellenebilir. Sırlı

seramik ürünlerde ortaya çıkan tipik sır hatalarının temel nedenini, sır ile çamur arasındaki farklı gerilimler oluşturur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Üretim sırasında ortaya konan tüm çabalara ve özene karşın, seramik ürünlerde çeşitli hatalar ortaya çıkar. Hatalı parçaların üretimin hangi aşamasından kaynaklandığının saptanıp, hata kaynağının süratle üretimden uzaklaştırılması gerekir. Bu nedenle, genellikle rötuşlamada ve sırlamada yapılacak ara kontrollara önem verilmelidir.

Endüstrinin çeşitli kollarına ürün veren tüm işletmelerin kalite kontrollarında bir uygulama birliği sağlamak amacı ile, uyulması gereken kaliteler ve kabul edilebilir hata oranları, kalite yönetmelikleri ile saptanmıştır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

KURZFASSUNG

Man weisst, dass das Wort Keramik für die Gegenstände gebraucht, die aus nur anorganischen Rohstoffen zuerst geformt und dann im Feuer gehärtet worden sind. Diese Definition gilt früher für die Gegenstände, die aus Ton hergestellt waren. Heute hat die Keramik neue Dimensionen im Begriff: Keramik sind die Artikel, die aus ausser Metalle und ihre Legierungen bestehende anorganische Ware.

Die keramische Fertigung geht von dem pulverförmigen Zustand aus. Es gibt auch die Rohstoffe, die in der Natur schon pulverförmig gefunden werden. Man unterscheidet dann zwischen den plastischen und den unplastischen Rohstoffen. Die unplastische Rohstoffen werden durch die Anwendung von Zerkleinerungsverfahren gewonnen.

Die plastische Rohstoffe sind durch ihre Plastizität und ihre Bildsamkeit gekennzeichnet. Der Kaolinit ist das Hauptmineral der keramischen plastischen Rohstoffe. Er ist ein wasserhaltiges Aluminiumsilikat der Zusammensetzung.

Montmorillonit ist das Hauptmineral der Bentonite Die Besonderheit der montmorillonitischen Tonmineralien ist ihr Aufbau aus mehreren Schichten.

Bei den Illiten handelt es sich um eine grössere Anzahl von Tonmineralien, die von den bekannten Glimmern Muskovit und Biotit abstammen.

Zur Erzeugung der keramischen Masse müssen zahlreiche Arten von pulverförmigen Materialien homogen gemischt werden. Erst dann ist die keramische Masse in einer formbaren Zustand.

Etsprechend den vielen Formgebungsverfahren hat man viele Möglichkeiten, den verlangten Körper herzustellen. Den grössten Einfluss auf die Wahl des Verfahrens dürfte jedoch die verlangte Form selbst ausüben.

Fast bei sämtlichen Formgebungsverfahren wird die keramische Masse mit Wasser angemacht, das der Masse Bindefähigkeit verleiht. Vor Beginn des Brennens muss das Wasser entfernt werden.

Beim Brennen handelt es sich um die Verfestigung des geformten Rohlings durch Einwirkung von Hitze. Die genannte Verfestigung im Brand wird allgemein mit Sintern bezeichnet. Die äusseren Merkmale des Sinterns sind: Die Verkleinerung des Volumens und die Verfestigung des Scherbens.

In den vielen Fällen verlässt der keramische Gegenstand den Ofen bereits in der Form, wie er gebraucht wird, z.B. bei Ziegelsteinen, Fussbodenplatten und ähnlichem. Sehr oft ist jedoch ein weiterer Arbeitsgang zur Veredlung erforderlich, wie z.B. Zierporzellan, Wandplatten usw. Die noch notwendig werdende Arbeitsgang ist das Glasieren der Waren.

Die Glasur wird dadurch charakterisiert, das man sie als Glas auffasst, dem in vielen Fällen farbige Mittel zugesetzt worden sind. Die Glasur und der darunter liegende Scherben müssen annähernd gleiche temperaturabhängige Eigenschaften

besitzen, damit keine Glasurfehler in Form von Glasurrissen und Absprengungen eintreten. Spannungen zwischen Scherben und Glasur auf glasierten Waren sind die Hauptursache der typischen Glasurfehler.

Trotz aller Sorgfalt im Produktionsprozess entstehen in den verschiedenen Fertigungsstufen Arbeitsfehler. Ware mit Arbeitsfehlern muss sobald als möglich aus der Fertigung ausgeschieden werden. Aus diesem Grunde werden Zwischenkontrollen durchgeführt. Dies geschieht bereits beim Verputzen und beim Glasieren.

Um eine Einheitlichkeit in der Sortierung bei allen Werken des Industriezweiges zu erreichen, wurden die Bestimmungen über die Aufforderungen an die Qualität und zulässigen Fehlergrössen in verbindlichen Sortiervorschriften festgelegt.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ
MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İÇİNDEKİLER

1. SERAMİĞE GİRİŞ 1

1.1. Seramiğin tanımı 1
1.2. Seramiğin tarihçesi 1
1.3. Seramik sözcüğü ve günümüze dek seramik 2

2. SERAMİK ÜRÜNLERİN SINIFLANDIRILMASI 4

2.1. Gözenekli ürünler 4
2.1.1. Kırığı renkli olanlar 4
2.1.1.1. Tuğla kiremit ürünler 4
2.1.1.2. Çömlekçi ürünler 4
2.1.1.3. Refrakter ürünler 4
2.1.2. Kırığı beyaz olanlar 5
2.1.2.1. Akçini 5
2.1.2.2. Refrakter ürünler 5
2.2. Gözeneksiz ürünler 6
2.2.1. Kırığı renkli olanlar 6
2.2.1.1. Sert çini 6
2.2.2. Kırığı beyaz olanlar 6
2.2.2.1. İnca sertçini 6
2.2.2.2. Porselen 6
2.2.2.3. Elektronik ve yüksek refrakter özel seramik ürünler 7

3. SERAMİK HAMMADDELERİ 8

3.1. Özlü seramik hammaddelerinin oluşumu 8
3.1.1. Kaolinin mineralojik oluşumu 9
3.1.1.1. Kaolin grubu 9
3.1.1.2. Montmorillonit grubu 11
3.1.1.3. İllit veya glimmer soylu kil mineralleri grubu 12
3.2. Özsüz seramik hammaddeleri 12
3.2.1. Anorganik özsüz seramik hammaddeler 12
3.2.1. 1. Kvartz 13
3.2.1. 2. Feldspat 15
3.2.1. 3. Pegmatit ve feldspatlı kum 17
3.2.1. 4. Kalk 17
3.2.1. 5. Magnezit 19
3.2.1. 6. Dolomit 19
3.2.1. 7. Wollastonit 20
3.2.1. 8. Boksit 20
3.2.1. 9. Korund 20
3.2.1.10. Talk, sabuntaşı 20

3.2.1.11. Şamot 21
3.2.1.12. Silisyum karbid 21
3.2.1.13. Zirkon oksit 21
3.2.1.14. Kalsiyum fosfat 22
3.2.2. Organik katkı maddeleri 22
3.2.2.1. Kömür, odun kömürü, torf, talaş 22
3.2.2.2. Grafit 22

4. KİL OCAKLARI VE İŞLETMELERİ 23

4.1. Açık işletme 23
4.2. Kuyu işletmesi 23
4.3. Galeri işletmesi 23

5. KAOLİNLERİN SÜZÜLMESİ 25

6. YURDUMUZDAKİ KİL VE KAOLİN OCAKLARI 28

6.1. İstanbul çevresi killeri 28
6.2. Söğüt bölgesi killeri 28
6.3. Balıkesir bölgesi kaolinleri 28
6.4. Uşak bölgesi kaolinleri 29
6.5. Çanakkale bölgesi kil ve kaolinleri 29

7. KİL VE KAOLİNLERE UYGULANAN DENEYLER 30

7. 1. Elektrolit kontrolu 31
7. 2. Elek analizi
7. 3. Yoğrulma suyu deneyi 34
7. 4. Kuru, pişme ve toplu küçülme deneyleri 35
7. 5. Su emme deneyi 36
7. 6. Kuru direnç deneyi 36
7. 7. Tane iriliği deneyi 37
7. 8. Dilatometre deneyi 38
7. 9. Diferensiyal termal analiz (DTA) deneyi 40
7.10. Kimyasal analiz 42

8. FELDSPATLARA VE KVARTZA UYGULANAN DENEYLER 45

8.1. Feldspatların kontrolları 45
8.2. Kvartzın kontrolu 45

9. SERAMİK ENDÜSTRİSİNDE ÇAMUR HAZIRLAMA 46

9.1. Çamur hazırlamadaki genel aşamalar 46
9.1.1. Ayıklama 46
9.1.2. Ufalama 46
9.1.3. Tane büyüklüğüne göre ayırma 46
9.1.4. Karışurma 46
9.2. Doğal çamur hazırlama yöntemleri 47
9.2.1. Yığmak ve depolamak 47

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

9.2.2. Çamur dinlendirme havuzu 47
9.2.3. Çamur çürütme kuleleri 47
9.3. Endüstriyel çamur hazırlama yöntemleri 48
9.3.1. Yaş çamur hazırlama 49
9.3.1.1. Plâstik çamur 49
9.3.1.2. Sulu çamur 49
9.3.1.3. Kuru çamur 49
9.3.2. Yarı yaş çamur hazırlama 50
9.3.3. Kuru çamur hazırlama 50
9.3.4. Sıcak çamur hazırlama 50
9.3.5. Diğer çamur hazırlama yöntemleri 50
9.4. Seramik çamur hazırlama makinaları 50
9.4.1. Ayıklama makinaları 50
9.4.1.1. Taş ayıklama valsleri 51
9.4.1.2. Hidrosiklon 51
9.4.2. Filtre makinaları 52
9.4.2.1. Bölmeli filterpres 52
9.4.2.2. Döner filtre 53
9.4.3. Dozlama makinaları 53
9.4.3.1. Bölmeli dozlayıcı 54
9.4.3.2. Yuvarlak döner dozlayıcı 54
9.4.4. Ufalama ve öğütme makinaları 55
9.4.4. 1. Kil ufalayıcı 55
9.4.4. 2. Kil yongalayıcısı 56
9.4.4. 3. Kollergang 56
9.4.4. 4. Kırıcı ve inceltici valsler 57
9.4.4. 5. Çeneli kırıcı-konkasör 58
9.4.4. 6. Konik kırıcı 59
9.4.4. 7. Bilyalı değirmen 59
9.4.4. 8. Titreşimli değirmen 62
9.4.4. 9. Çekiçli kırıcı 62
9.4.4.10. Çarpmalı kırıcı 62
9.5. Sınıflama makinaları 63
9.6. Karıştırma makinaları 63
9.6.1. Burgulu karıştırıcı 63
9.6.2. Karşıt yönlü karıştırıcı 64
9.6.3. Pervaneli karıştırıcı 64

10. SERAMİK ÇAMURUNUN ŞEKİLLENDİRİLMESİ 65

10.1. Kuru yöntem ile şekillendirme 65
10.2. Yarı yaş yöntem ile şekillendirme 67
10.2.1. Serbest el ile şekillendirme 67
10.2.2. Tornada el ile şekillendirme 67
10.2.3. Tornada alçı üzerine veya içine sıvayarak şekillendirme 68

10.2.4. Kalıplar arasında basarak şekillendirme 70
10.2.5. Ağızlıklı preslerde şekillendirme 71
10.3. Deri sertliğinde şekillendirme 73
10.4. Yaş yöntem ile şekillendirme 74

11. SERAMİĞİN KURUTULMASI 82

11.1. Seramik çamurunda kurutma ile ortaya çıkan yeni özellikler 85
11.1.1. Kuru direnç ve sertlik 85
11.1.2. Higroskopi (=suçekme) 85
11.2. Kurutma yöntemleri 85
11.2. 1. Açık havada kurutma 85
11.2. 2. Odalı kurutucular 86
11.2. 3. Kanal veya tünel kurutucular 86
11.2. 4. Işımalı kurutucular 87
11.2. 5. Band kurutucular 87
11.2. 6. Salıncaklı kurutucular 87
11.3. 7. Döner masalı kurutucular 88
11.3. 8. Döner silindirik kurutucular 88
11.3. 9. Püskürtmeli kurutucular 88
11.3.10. Valsli kurutucular 88
11.3.11. Kanatlı kurutucular 88
11.3.12. Jefremow yöntemi kurutucular 88
11.3. Kurutma hataları 88

12. SERAMİĞİN PİŞİRİLMESİ 90

12.1. Pişirmede çamurda olan değişiklikler 90
12.1.1. Kristal değişikliği 90
12.1.2. Cam fazının oluşumu 91
12.1.3. Yer değiştirme reaksiyonu 91
12.2. Seramik fırınları 91
12.2.1. Periyodik çalışan fırınlar 92
12.2.1.1. Sahra fırını 92
12.2.1.2. Kamara fırın 92
12.2.1.3. Kubbeli yuvarlak fırın 92
12.2.1.4. Kassel fırını 93
12.2.1.5. Çan fırın 94
12.2.1.6. Elektrikli kamara fırınlar 94
12.2.2. Kontinü çalışan fırınlar 95
12.2.2.1. Rign fırın 95
12.2.2.2. Zikzak fırın 96
12.2.2.3. Tünel fırın 97
12.3. Fırın atmosferine göre pişirme yöntemleri 101
12.3.1. Redüksiyonlu pişirme 101
12.3.2. Oksidasyonlu pişirme 101

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

12.4. Seramik pişiminde kullanılan yakıtlar 102
12.5. Seramik fırınlarında kullanılan yardımcı malzemeler 103
12.6. Seramik fırınlarında sıcaklığın kontrolü ve ölçülmesi 1104
12.6.1. Termo elektrik pirometre 105
12.6.2. Optik pirometre 106
12.6.3. Seramik kökenli sıcaklık ölçme araçları 106
12.7. Pişirmede meydana gelen hatalar 108

13. ENDÜSTRİYEL SERAMİK ÇAMURLARI 110

13.1. Akçini ve türleri 116
13.2. Pekişmiş çini ve türleri 124
13.2.1. Kanalizasyon ve ahır malzemesi 125
13.2.2. Teknik pekişmiş çini 127
13.3. Vitreous China 128
13.4. Porselen ve türleri 130
13.4.1. Sert porselen 141
13.4.2. Yumuşak porselen 141
13.4.2.1. Kaolin-feldspat-kvartz yumuşak porseleni 141
13.4.2.2. Kemik porseleni 142
13.4.2.3. Sırçalı porselen 143
13.4.2.4. Diş porseleni 143
13.4.2.5. Ötektik eriticili porselen 144

14. ASTARLAR 145

15. ÇAMURLARIN BOYANMASI (ÇİVİTLENMESİ) 148

16. ÖZEL SERAMİK ÇAMURLARI 150
16.1. Yüksek Al_2O_3 içeren çamurlar 150
16.2. Zirkon içeren çamurlar 150
16.3. Seramik bağlayıcılı zımpara taşları 151
16.4. Kordierit 151
16.5. Steatit 153
16.6. Forsterit 155

17. OKSİT SERAMİK 157

17.1. Oksit seramiğin yapısında yer alan belli başlı oksitler 160
17.1.1. Berilyum oksit 160
17.1.2. Magnezyum oksit 160
17.1.3. Aluminyum oksit 160
17.1.4. Zirkon oksit 161
17.1.5. Toryum oksit 161

18. SERAMİK SIRLARI 162
18.1. Seramik sırlarının formülsel anlatımı 163
18.2. Seger formülüne giren oksitlerin özellikleri 166
18.2. 1. Kurşun oksit 166
18.2. 2. Potasyum ve sodyum oksit 167
18.2. 3. Kalsiyum oksit 168
18.2. 4. Çinko oksit 168
18.2. 5. Magnezyum oksit 169
18.2. 6. Baryum oksit 169
18.2. 7. Stronsyum oksit 169
18.2. 8. Lityum oksiit 170
18.2. 9. Aluminyum oksit 170
18.2.10. Silisyum dioksit 170
18.2.11. Bor oksit 171
18.3. Seger formülü bilinen bir sırın reçetesinin hesaplanması 171
18.4. Reçetesi bilinen bir sırın Seger formülünün hesaplanması 173
18.5. Kimyasal analizi bilinen bir sırın Seger formülünün hesaplanması 175
18.6. Seramik sırlarının sınıflandırılması 176
18.6.1. Çok akışkan sırlar 176
18.6.2. Az akışkan sırlar 177
18.7. Seramik sırlarının hazırlanmaları 177
18.7.1. Hazırlanan sırların kullanılmaları 179
18.7.2. Sırlama yöntemleri 180
18.7.2.1. Püskürtme yöntemi 180
18.7.2.2. Daldırma yöntemi 180
18.7.2.3. Akıtma yöntemi 181
18.7.2.4. Tozlama yöntemi 181
18.7.2.5. Tuzlama yöntemi 182
18.8. Sırçalaştırma 182
18.8.1. Seger formülü bilinen bir sırın sırçalaştırılması 184
18.8.2. Bileşimleri bilinen sırçalardan sır reçetesinin hesaplanması 187
18.9. Sırların renklendirilmeleri 189
18.9.1. Sırların renklendirilmesinde kullanılan oksitler 190
18.9.1. 1. Bakır oksit 190
18.9.1. 2. Demir oksit 190
18.9.1. 3. Kobalt oksit 191
18.9.1. 4. Krom oksit 191
18.9.1. 5. Mangan dioksit 194

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

18.9.1. 6. Nikel oksit 195
18.9.1. 7. Kalay dioksit 196
18.9.1. 8. Zirkon dioksit 196
18.9.1. 9. Antimon oksit 197
18.9.1.10. Titan dioksit 198
18.9.1.11. Molibden oksit 198
18.9.1.12. Uran oksit 199
18.9.1.13. Arsenik oksit 200
18.9.1.14. Berilyum oksit 200
18.9.1.15. Vanadin oksit 200
18.9.1.16. Ser dioksit 200
18.9.1.17. Volfram trioksit 201
18.9.1.18. Bizmut oksit 201
18.9.1.19. Fosfatlar 201
18.9.1.20. Selen bileşikleri 202
18.9.1.21. Neodyum ve Prasedyum oksit 203
18.9.1.22. Erbiyum oksit 203
18.10. Seramik sırlarının çeşitli özellikleri 203
18.10.1. Viskozite 203
18.10.2. Yüzey gerilimi 206
18.10.3. Genleşme 208
18.10.4. Sırın sertliği 213
18.10.5. Sırın elektrik özellikleri 215
18.10.6. Kimyasal direnç 216
18.11. Seramik ürünlerde sır ile çamur arasındaki ilişkiler ve kontrol yöntemleri 217
18.11.1. Sır çatlağının yorumlanması 217
18.11.2. Ürkütme deneyi 218
18.11.3. Singer deneyi 218
18.11.4. Halka gerilim deneyi 218
18.11.5. Optik deney 219
18.11.6. Dilatometre deneyi 220
18.11.7. Ultrasşın deneyi 222
18.11.8. Çubuk gerilim deneyi 223
18.11.9. Otoklav deneyi 223
18.12. Seramik sırlarında ortaya çıkan çeşitli hatalar ve giderilmeleri 224
18.13. Artistik sırlar 226
18.13.1. Mat sırlar 226
18.13.2. Krakle sırlar 230
18.13.3. Toplanmalı sırlar 231
18.13.4. Akıcı sırlar 232
18.13.5. Kristal sırlar 233
18.13.6. Aventurin sırlar 235

18.13.7. Redüksiyon sırları 236
18.13.7.1. Lüsterli sırlar 236
18.13.7.2. Çin kırmızısı sırlar 237
18.13.7.3. Seladon sırları 238

19. SERAMİK BOYALARI, ÜRETİLMELERİ VE TÜRLERİ 240
19.1. Seramik boyalarının üretilmeleri 241
19.1.1. Hazırlama 241
19.1.2. Kızdırma 241
19.1.3. Yıkama 242
19.1.4. Öğütme 242
19.2. Seramik boyalarının türleri 243
19.2.1. Sıralu boyaları 243
19.2.2. Ham sır sırüstü boyaları 249
19.2.3. Pişmiş sır sırüstü boyaları 250
19.2.4. Çözelti boyalar 254

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ
1883
MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1. SERAMİĞE GİRİŞ

1.1. Seramiğin Tanımı

Seramik, geleneksel bir anlatım dili ile şu şekilde tanımlanır: Organik olmayan malzemelerin oluşturduğu bileşimlerin, çeşitli yöntemler ile şekil verildikten sonra, sırlanarak veya sırlanmayarak sertleşip dayanıklılık kazanmasına varacak kadar pişirilmesi bilim ve teknolojisidir.

Bu tür bir tanımlamanın yanısıra seramik, aynı zamanda bir sanat dalıdır.

Günümüzde seramik tanımlaması şöyle de yapılabilmektedir: Metal ve alaşımları dışında kalan, inorganik sayılan tüm mühendislik malzemeleri ve bunların ürünlerinden olan herşey seramiktir.

1.2. Seramiğin Tarihçesi

Seramiğin ateş ile olan ilintisi çok önemli olduğundan, ancak ateşin bulunup kullanılmasından sonraki tarihlerde seramik yapılabilmiştir. İlk seramiğin, yapılan incelemeler sonucu, MÖ onuncu ve dokuzuncu binlerde üretildiği saptanmıştır. En eski ve önemli seramik buluntulara Türkistan'ın Aşkava bölgesinde (MÖ 8000), Filistin'in Jericho bölgesinde (MÖ 7000), Anadolu'nun çeşitli hüyüklerinde (örneğin Hacılar, MÖ 6000) ve Mezopotamya olarak adlandırılan Dicle - Fırat nehirlerinin arasında kalan bölgede rastlanmıştır.

Seramiğin ilk hammaddesi, balçık adı ile tanınan, çok ince taneli koyuca kıvamlı çamur birikintileri, ilk seramik kaplar da, balçık ile sıvanmış sepetlerdi. Bu balçık sıvalı sepetlerin ateş ile buluşup sertlik kazanmaları sonucu oluşan seramik kaplar, kullanışlı kap-kaçakları oluşturdular. Balçığa karıştırılan daha az özlü toprak ve nehir kumları ile seramik çamurunun özsüzleştirilmesi ve böylelikle ateşten daha başarılı bir sınav ile çıkması da sağlandı.

Seramik eşyaları sıra kavuşması, odun ve benzeri organik maddelerin küllerinin seramik çamurunun üzerindeki etkilerinin gözlenmesi sonucu keşfedildi. Bu devir MÖ 5. - 6. bine rastlamaktadır.

Seramiğin tarihçesinde seramiğin dekorlanması, seramik sırının bulunmasından çok önceki devirlere kadar uzar. İlk dekor tekniğinin uygulanmasında kullanılan yardımcı araç, insan eliydi. Çanakları parmak bastırarak, kazıyarak süsleyen insan, sonradan doğadaki renkli toprakları kullandı ve giderek astar tekniğine ulaşan dekor yöntemleri geliştirdi. Sırın bulunması ile renkli sırlar önemli dekor araçları oldular.

İlk çamur hazırlama teknikleri yoğurma, çiğneme ve dövmeydi. Kurutma açık havada doğal olarak yapılmaktaydı.

İlk çamur şekillendirme yöntemi de el ile serbst şekillendirmeydi. Sonra devreye giren el ile çevrilen torna, yerini ayak tornasına bıraktı. Diğer bir şekillendirme yöntemi de, kutu formundaki tuğla kalıpları idi.

Pişirme başlangıçta açık ateşte, açıkta yapılmaktaydı. Açık ateşin fırınlara aktarılması ile büyük aşama yapıldı. İlk fırınlar odunla ısınmaktaydılar.

KÜTÜPHANE VE DÖKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Tarihin erken dönemlerinde seramik yapımında kullanılan bu ilkel yöntemler (hazırlama, kurutma, pişirme), doğallıkları nedeni ile günümüzde de halen kullanılmaktadır.

1.3. Seramik Sözcüğü ve Günümüze dek Seramik

Seramik türü ürünlere ismini veren tanımlama Yunanca'dan gelmektedir. Şarap içilmesi gelenekleşmiş törenlerde ve şölenlerde, şarap ve büyük olasılıkla diğer başka içkiler, bardak yerine geçmekte olan şekillendirilmiş boynuz kaplardan içilmekteydi.

Yunanca'da boynuz sözcüğünün karşılığı olan kelime "keramos" olduğundan, keramoslar yerlerini seramik kaplara bıraktıktan sonra da, seramik kaplar bu adla anılmaya başlandı.

Böylece seramik üreten çömlekçilere "kerameus", bu çömlekçilerin eski Atina'da toplu olarak oturdukları bölgeye de "Keramikos" adı verildi. (Kay: M1) Çeşitli batı dillerine az çok değiştirilerek aktarılan bu sözcük, Fransızca'da "Céramique" İngilizce'de "Ceramic", Rusça'da "Keramika" olarak yer almaktadır.

İlk seramik ürünler çömlek olarak adlandırdığımız kap-kaçak türünde idi. Bu çömlekler büyüklü küçüklü olup, içlerinde yakılan ölülerin küllerinin saklandığı "urne" olarak adlandırılan küplerden su kaplarına, kulplu çömleklere kadar çeşitli türleri vardı.

Mezopotamya ve İran'da, özellikle Mısır'da, Nil nehri balçığından yapılma tuğlalar, Babil'de üzerine yazı yazılan kil tabletler, seramik ürünlerin ilginç örneklerini oluşturmaktadırlar.

Bugün Berlin'de Bergama Müzesinde hemen hemen eksiksiz denecek bir bütünlükte ve ileri bir müzecilik tekniği ve ustalığı ile sergilenen, Babil kralı 2. Nebukadnezar devrinde (MÖ 575) tören caddesi olarak kullanılan yolun ünlü İştar kapısı, kobalt mavisi tuğlaları ve kahverengi röliyefli hayvan figürü oluşturan tuğlaları ile eşsiz bir örnek görünümündedir.

Yunan ve Roma türü seramiklerde en çok rastlanan form vazo formları olup, "terra sigilata" tekniğinin tek temsilcisidirler.

İslam sanatının güzel örnekleri olan sırlı seramikler, İran ve Türkistan'dan Selçuklu'lar ile Anadolu'ya girmiştir.

Osmanlı'larda devam eden çini sanatı, 16. yüzyılda İznik'teki çok sayıda kurulmuş olan atölyeleri ile, Bursa ve İstanbul'un en ünlü Osmanlı yapılarını süsledi. Bugün birtek atölye bile kalmamış olan İznik'ten seramikçilik Kütahya'ya atladı. Bugüne dek zor koşullarda süregeldi.

İznik ile Kütahya seramikçiliğinin arasındaki devirlerde (18.yy ortaları), batı Anadolu'da ortaya çıkan önemli bir seramikçilik merkezi de Çanakkale'de oluştu.

İslam ülkelerinde gelişen seramikçilik, Arapların İspanya üzerinden Avrupa'ya çıkmaları ile daha 9.yy da başta İspanya ve İtalya olmak üzere diğer Avrupa ülkelerine yayıldı.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Ortaçağda İtalya'nın Faenza kentinde üretilen seramiklere, günümüzde de kullanılan "fayans" adı verildi. Fayansın geleneksel yapısını, kırığı renkli seramik ürünler oluşturmaktaydı. Giderek kırığı beyaz, akçini benzeri ürünlere de bu ad verildi.

Bir Akdeniz adası olan Majorka adasında üretilen seramikler ise "mayolika" adı ile anıldılar. Mayolikanın genel tanımlaması, kırığı beyaz olmayan, beyaz örtücü sırla sırlanmış ve renkli sırüstü tekniği ile dekorlanmış seramik ürünler şeklindeydi.

Almanya'da, Johann Friedrich Böttger'in 1709 yılında porseleni yapmasına dek, gözenekli (akçini) ve gözeneksiz (pekişmiş çini) çamurlar endüstriyel üretimlerde kullanıldılar. 1710 yılında Meissen'de ilk porselen manifakturu kuruldu. Bunu çeşitli Avrupa şehir ve ülkelerinde kurulan porselen fabrikaları izledi.

Porselen sözcüğü de keramos gibi ayrı bir malzemeden gelmektedir. Porselen, Lâtince'de bir tür kabuklu deniz hayvanının (istiridye) kabuğunun "porsella" olan adıdır. (Kay. F1)

Porselenin esas vatanı olarak bilinen Çin'de porselenin MÖ 185 yılında bulunduğu sanılmaktadır. Son bulgular ile, porselen olarak adlandırılabilecek ürünlerin Çin'de MÖ 1122-770 yılları arasında üretildiği saptanmıştır. En kaliteli ürünler 15.-17.yy arasında yapılmış, sonra gerileme devri başlamıştır. (Bk. ENDÜSTRİYEL SERAMİK ÇAMURLARI- Porselen ve türleri)

Türkiye'de ilk porselen yapımı girişimleri, Osmanlı devrinde 18.yy sonlarında, İstanbul'da Haliç yöresinde, özellikle Galata ve Balat'taki küçük atölyelerde başladı. Kurulan ilk porselen fabrikası da, Fransız'ların öneri ve yardımları ile 1892 yılında kurulan Yıldız Porselen ve Çini fabrikasıdır.

Türkiye'de Cumhuriyet devrinde, gerçek bir seramik endüstrisinin kuruluşu 1960 yılı ve birkaç yıl öncelerine rastlar. Eczacıbaşı'nın girişimi ile ilk kez sağlık gereçleri endüstrisi ve Bodur'un girişimi ile de duvar ve yer karoları endüstrilerinin başlangıçları yapıldı.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

2. SERAMİK ÜRÜNLERİN SINIFLANDIRILMASI

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Endüstriyel ayırım için seramik ürünler ikiye ayrılır: Kaba ve ince seramik ürünler. Bunlar da aralarında gözenekli ve gözeneksiz olarak ayrılırlar ve kırığı renkli ve beyaz olarak sınıflandırılırlar.

2.1. Gözenekli Ürünler

2.1.1. Kırığı renkli olanlar

2.1.1.1. Tuğla kiremit ürünler

Genel karakteristikleri: Refrakter (= ateşe dayanıklı) değillerdir. Pişmiş çamur kırılgandır. Pişme sıcaklığı SP 010a-10 (900-1300°C) arasındadır.

Kullanılan hammaddeler: Az veya çok kalklı ve demirli, bağlama özelliği yüksek killer, kum.

Türleri: Tuğla, İzolasyon Tuğlası, Drenaj Borusu, Kiremit.

2.1.1.2. Çömlekçi Ürünler

Genel karakteristikleri: Pişmiş çamur kırılgandır. Pişme sıcaklığı SP 010a-5a (900-1180°C)

Kullanılan hammaddeler: Kalklı ve demirli plastik killer, kum.

Türleri: Antik eşyalar, güveç, su soğutucular, şömine kaplama plakaları.

2.1.1.3. Refrakter (=ateşe dayanıklı) ürünler

Genel karakteristikleri: Pişmiş çamurun rengi koyu. Pişme sıcaklığı SP 10-18 (1300-1500°C) arasındadır.

Türleri:

I) Dolomit ürünler % 32-39 MgO, % 58-62 CaO
Kullanılan Hammadde: Dolomit.

II) Magnezit ürünler: % 80-95 MgO, % 3-6 CaO, % 4-10 Fe_2O_3
Kullanılan Hammaddeler: Magnezit, zinter magnezit.

III) Krom içeren ürünler:

1- Magnezit-krom ürünler % 6-20 Cr_2O_3, % 55-80 MgO, % 6-12 Fe_2O_3
Kullanılan hammedeler: Krom cevheri, zinter magnezit

2- Krom-magnezit ürünler: % 15-45 Cr_2O_3, % 25-55 MgO, % 10-20 Fe_2O_3
Kullanılan hammaddeler: Krom cevheri,magnezit.

3- Kromit ürünler: % 30-50 Cr_2O_3, < % 25 MgO, % 15-30 Fe_2O_3
Kullanılan Hammadde: Krom cevheri.

IV) Yüksek refrakter ürünler: (Silisyum karbid)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2.1.2. Kırığı beyaz olanlar

2.1.2.1. Akçini

Genel karakteristiği: Pişmiş çamurun rengi beyaz ve kırılgandır. Kullanılan hammaddeler: Beyaz ve sarı pişen bağlayıcı özelliği olan killer.

Türleri:

I) Kalklı akçini: % 40-55 KC (=Kilcevheri), ~ % 40 Q (=Kvartz), % 5-20 $CaCO_3$. Kullanılan hammaddeler: Kaolin, kil, kalktaşı, kvartz.

II) Karışık akçini: % 45-55 KC, % 42-48 Q , % 1-3 F (=Feldspat), % 5-8 $CaCO_3$. Kullanılan hammaddeler: Kaolin, kil, kalktaşı, feldspat, kvartz.

III) Feldspatlı (sert) akçini: % 40-55 KC, % 42-55 Q, % 3-10 F, Kullanılan hammaddeler: Kaolin, kil, kvartz, feldspat.

IV) Şamotlu çini (=Feuerton)

Tüm bu akçini türleri, kullanma alanlarına göre duvar karosu, mutfak eşyası, süs eşyası yapımında kullanılırlar.

2.1.2.2. Refrakter ürünler

Genel karakteristikleri: Pişmiş çamurun rengi beyazdan sarıya kadar değişir. Pişme sıcaklığı SP 10-18 (1300-1500°C) arasındadır.

Türleri:

I) Silika ürünler: Bileşimi > % 92 SiO_2 Kullanılan hammadde: Kvarsit

II) Şamot ürünler:
1- Kvartz-şamot ürünler: % 10-32 Al_2O_3 Kullanılan hammaddeler: Kil ve şamot.
2- Şamot ürünler (A Kalite): % 32-44 Al_2O_3 Kullanılan Hammaddeler: Kil ve şamot
3- Yüksek kilcevherli ürünler: % 44-55 Al_2O_3 Kullanılan hammaddeler: Kil, korund, kalsine kilcevheri.

III) Sillimanit-Mullit ürünler: % 55-75 Al_2O_3 Kullanılan hammaddeler: Sillimanit, siyenit, korund, kalsine kilcevheri, boksit.

IV) Korund ürünler. > % 75 Al_2O_3 Kullanılan hammaddeler: Korund, kalsine kilcevheri, kil.

V) Forsterit ürünler: % 45-55 MgO, % 33-39 SiO_2, % 0-11 Fe_2O_3 Kullanılan hammaddeler: Olivin, serpentin, magnezit.

2.2. Gözeneksiz ürünler

2.2.1. Kırığı renkli olanlar

2.2.1.1. Sertçini

Genel karakteristiği: Pişmiş çamurun rengi sarı, kahverengi, mavi, griye kadar değişir, kırılgan değildir.
Bileşimi: % 30-70 KC, % 20-60 Q, % 5-25 F

Türleri:

I) Klinker: Pişmiş çamuru sarı-kahverengi ve gri. Kullanılan hammaddeler: Erken zinterleşen killer, kum, zinter şamot.

II) Kanalizasyon boruları

III) Yer karoları

2.2.2. Kırığı beyaz olanlar

2.2.2.1. İnce sertçini

Genel karakteristiği: Pişmiş çamurun rengi açık gri ve beyaz, kırılgan değildir. Bileşimi: % 40-45 KC, % 20-30 Q, % 20-30 F, % 0-3 $CaCO_3$ Kullanılan hammaddeler: Açık renk pişen sertçini killeri, kaolin, feldapat, kvartz.

Türleri:

I) Vitreous-China sağlık gereçleri.

II) Yer karoları

III) Mutfak eşyası

IV) Aside dayanıklı tuğlalar.

2.2.2.2. Porselen

Genel karakteristiği: Pişmiş çamuru beyaz, yarı saydam, kırılgan değildir.

Kullanılan hammaddeler: Kaolin, feldspat, kvartz.

Türleri:

I) Yumuşak porselen:

Bileşimi: % 25-35 KC, % 22,5 Q % 20-35 F.
Pişme sıcaklığı: SP 8-10 (1250-1300°C)

1- Sırçalı porselen
2- Kemik porseleni
3- Seger porseleni: % 25 KC % 45 Q, % 30 F.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

II) Sert porselen
Bileşimi: % 55 KC, % 22,5 Q, % 22,5 F.
Pişme sıcaklığı: SP > 10 (>1300°C)
1- Kimyasal ve teknik porselen
2- Elektroporselen

2.2.2.3. Elektroteknik ve yüksek refrakter özel seramik ürünler

Genel karakteristiği: Pişmiş çamuru genellikle pekişmiş, hafif renkli, kırılgan değil.

Türleri:

I) Steatit: % 80-85 Sabuntaşı, % 5-15 Kil, % 5 F.

Kullanılan hammaddeler: Talk, sabuntaşı.

II) Cordierit

III) Oksit seramik

1- Al_2O_3
2- $MgO.Al_2O_3$
3- BeO
4- ZrO_2
5- ThO_2
6- Rutil
7- Fe_2O_3

3. SERAMİK HAMMADDELERİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Seramik hammaddeleri özlü ve özsüz hammaddeler olmak üzere iki gruba ayrılır.

1. Özlü seramik hammaddeleri: Su ile yoğurulabilen, dağılmadan kolaylıkla şekillendirilebilen, kurudukları zaman verilen şekli muhafaza eden hammaddeleri, özlü seramik hammaddeleri olarak adlandırabiliriz.

2. Özsüz seramik hammaddeler: Çok ince öğütülebilseler bile, su ile kolayca şekil verilemiyen, şekil verilebilse bile bir dış etken ile şeklini kaybedip dağılan maddeleri özsüz seramik hammaddeleri olarak tanımlayabiliriz.

Özlü seramik hammaddeleri de, kendi aralarında özlülük derecelerine göre sıralanırlar. Bu sıralamaya etken olarak, oluşum koşullarına göre içerdikleri tane iriliklerini ve yoğurulmaları için alabildikleri su miktarını gösterebiliriz. Buna göre en özlü hammadde olarak montmorillonitik bir grupsal yapı gösteren bentonit, arkasından da daha az özlü olarak çeşitli grupsal yapılara sahip killeri ve sonuncu olarak kaolinler sıralanabilir.

3.1. Özlü seramik hammaddelerin oluşumu

Granit, gnays, feldspat, porfir, syenit ve pegmatit gibi primer (= birincil) eruptif (= magmadan çıkıp donan) kayaçların, doğasal ve buna yardımcı fiziksel-kimyasal etkenler ile aşınıp, boznup, dağılıp, ufalanıp, sürüklenmeleri sonucu kaolin ve killer oluşmuştur. Kayaçların değişikliğe uğramalarında şu etkenler rol oynamıştır: Rüzgâr, su, buz, sıcaklık-soğukluk değişimleri, yer kabuğu hareketleri, karbon dioksit, humus asiti, kükürt asitleri, flor ve hidrojen asitli gazlar.

Bozunan kayaçlar oldukları yerde kaldıkları gibi, su ve rüzgar gibi doğa etkenleri ile çok uzaklara da taşınmışlardır. (Primer ve sekonder killer). Bu taşınma sırasında az veya çok öğütülme, organik ve inorganik diğer maddelerle karışmalar olmuştur.

Buna göre yakın yere taşınabilen veya tane irilikleri nedeni ile yakında çöken oluşumlar (primer oluşum) temiz olarak kalabilmişlerdir. Örneğin, kaolin olarak adlandırdığımız hammadde türü, bu türden fazla uzaklara taşınmadan erken çöken maddelerdir.

Daha uzaklara, gene su ile taşınabilen maddeler (sekonder oluşum), yol boyunca sürtünme ile kendi kendilerini daha fazla öğütmüşler, çeşitli organik maddeler ve renk veren oksitler ile karışmışlardır. Çukur veya düz arazilerde taşınma sona erdiğinden, tabakalar şeklinde çökelmeler olmuş ve kil adını verdiğimiz, kaolinlere oranla daha özlü ve ince taneli maddeler oluşmuştur.

Bozunan ana kayaçların su yerine rüzgâr aracıyla sürüklenmesi sonucu, lös adı verilen tabakalaşması olmayan kof ve hafif maddeler oluşmuştur.

Oluşumları ana kayaçların aşınmasından farklı olarak, örneğin volkanik küllerin ayrışması veya nasıl oluştukları kesin olarak belirlenemeyen özlü seramik hammaddeleri de vardır. Bunlar ise kaolin mineralinden daha farklı mineraller içerirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

3.1.1. Kaolinin mineralojik oluşumu

Kaolinin oluştuğu ana kayaç, kompleks alumina silikatlardan oluşmaktadır. Bu alumina silikatlar ise aşınma sırasında hidrolize olmaktadırlar. Hidrolize olayı şöyle gelişmektedir: Alkali ve toprakalkali iyonlar çözünür tuzları oluşturarak çözünüp uzaklaşırlar. Geri kalan madde, alüminyum silikat ve değişken bileşik ve strukturlu silisyum dioksittir. Bu kalan artık madde, eruptif ana kayaçtan daha refrakterdir. Feldspat, glimmer, kvartz gibi henüz ayrışamamış olan kayaç artıkları da kaolinin bünyesinde kalırlar.

Kaolinit (=kilcevheri) oluşum aşamaları:

1. $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 2H_2O \longrightarrow Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O + 2KOH$
   (feldspat)
2. $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O \longrightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O + 4SiO_2$
3. $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O + H_2O \longrightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
   (kaolinit)

Mineraloji bilimi özlü seramik hammaddelerini üç büyük grup altında inceler:
1- Kaolin grubu
2- Montmorillonit grubu
3- İllit veya glimmer grubu (alkali içeren grup)

3.1.1.1. Kaolin grubu

a) Nakrit, dickit, kaolinit ($Al_2O_3 \cdot 2Si0_2 \cdot 2H_2O$)
b) Anoksit ($Al_20_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$)
c) Halloysit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$)
d) Allofan ($Al_2O_3 \cdot m\ SiO_2 \cdot n\ H_2O$)

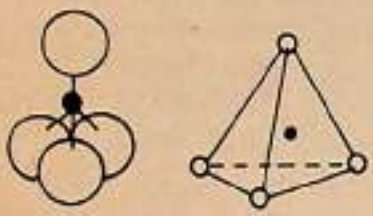
Kaolinit genellikle çoğu plastik seramik hammaddelerinin esas mineralidir. Su içeren bir aluminyum silikat olan kaolinit, mineralojik olarak $Al_2[Si_2O_5]\ (OH)_4$ grubundan oluşur. Si_2O_5 grubu tipik olup, yaprak veya kat dokulu silikatların belirtisidir.

Tüm silikatların esas yapıtaşı, ortada silisyum iyonunun bulunduğu dört oksijen iyonlu bir tetraeder (=dört yüzlü) yapıdır. Merkezdeki Si iyonu (+ 4 değ.) -2 değerli dört komşu oksijen iyonlarının birer negatif valansları ile birleşir. O iyonlarının arasına sığabilen Si iyonu, bozulmaz bir özellik gösteren $[SiO_4]^{4-}$ tetraederini oluşturur. (Resim 1)

Kat dokulu silikatlarda bu $[SiO_4]^{4-}$ tetraederi sekizgen (= oktaeder) dokulu ağda birleşir.

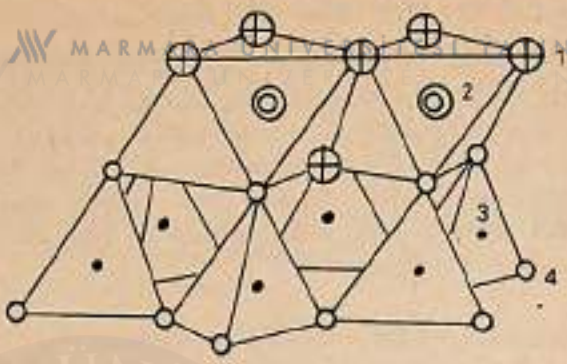
Kaolinitin mineral yapısı Resim 2'de görüldüğü gibi iki tabakalı olup, bu tabakalar tetraeder ve oktaeder tabakalarıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ



Resim 1

$[SiO_4]^{4-}$ tetraederi.



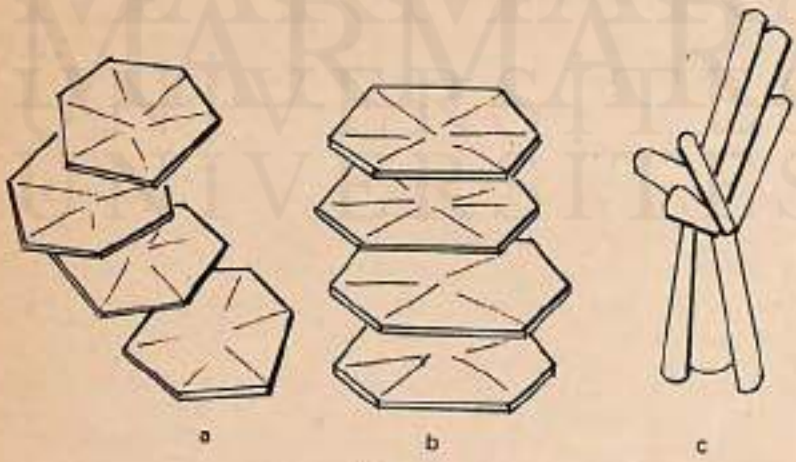
Resim 2

Şematik kaolinit strukturu. (1.OH, 2.AL, 3.Si, 4.O iyonları)

Kaolinit yaprakcıkları tam elâstik (=esnek) olmamakla birlikte, bükülebilir özellik gösterirler. Mohs'a göre sertlikleri 2-3 dolayındadır. Boyları 1000-5000 Å, kalınlıkları 200 Å dür. (1Å=10^{-8}cm) (Kay:P3)

Kaolinit ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ = 258) çiğ olarak % 39,50 Al_2O_3, % 46,55 SiO_2, % 13,95 H_2O içerir. Pişme sırasında H_2O uçarak % 13,95 lik ateş kaybını oluşturur. Pişme sonucu geri kalan substanz ($Al_2O_3.2SiO_2$ = 222) % 45,90 Al_2O_3 % 54,10 SiO_2 içerir.

$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ bileşimi, kilcevheri (=Tonsubstanz) minerali olarak adlandırılır. Halloysit mineralojik formülü Al_2 $[Si_2O_5]$ $(OH)_4.2H_2O$ olan bir alüminyum silikat olup, ateşe dayanıklı killerin bünyesinde bulunur. Kaolinite oranla fazla olan $2H_2O$, 50-100°C arasında kolayca atılır.



Resim 3

Nakrit ve kaolinitin (a ve b) altıgen yaprakçıkları ve halloysitin (c) çubuk yapılı tanecikleri.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sertliği 1-2 Mohs olan Halloysit, diğer kil minerallerinin yaprak strukturuna karşın çubuk ve boru görünüşlü yapıya sahiptir. Çubuk yapılı taneciklerin çapları 400-700 Å arasındadır. (Resim 3)

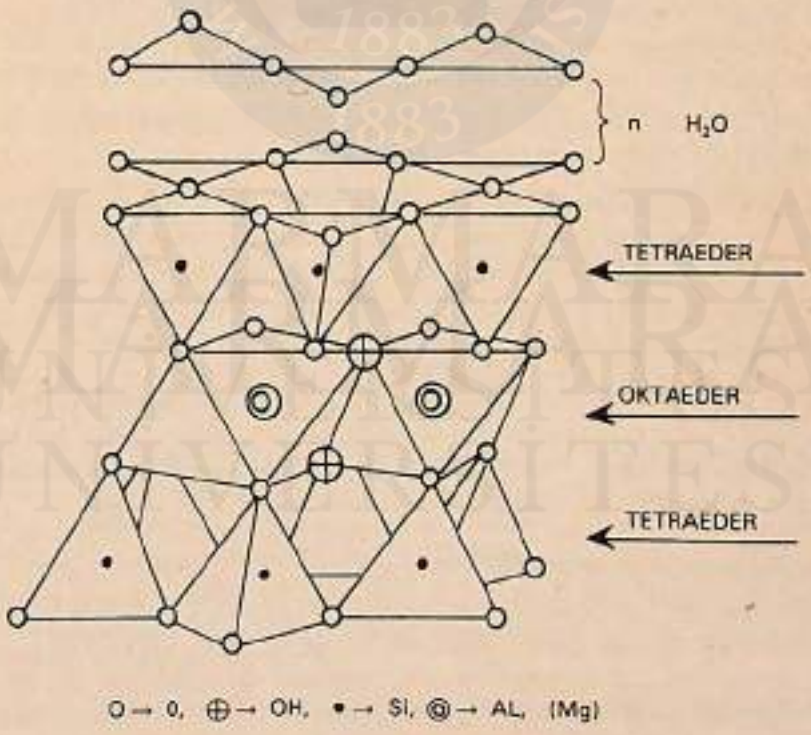
3.1.1.2. Montmorillonit grubu

a) Pyrophyllit ($Al_2O_3.4SiO_2.H_2O$)
b) Montmorillonit ($Al_2O_3.4SiO_2.H_2O + nH_2O$)
c) Beidellit ($Al_2O_3.3SiO_2.H_2O.nH_2O$)
d) Nontronit [$(Al,Fe)_2O_3.3SiO_2.H_2O.nH_2O$]
e) Saponit ($2MgO.3SiO_2.nH_2O$)

Kuru haldeki Montmorillonit bünyesine su alarak ilk hacminin 16 katına kadar kristal iskeletini genişletebilir. Plâstizitesi (=özlülüğü) ve absorbsiyon (=su emebilme) özelliği kaolinit, pyrophyllit ve talka oranla çok yüksektir.

Yapısındaki Al,Fe ile yer değiştirdiği zaman nontronit, Mg ile yer değiştirdiği zaman da hektorit, saponit ve saukonit adları ile anılır.

Montmorillonit 1, nontronit 2,5 Mohs sertliğine sahiptir. Kaolinitin iki tabakalı mineral yapısına karşın, montmorillonit kil minerallerinin özelliği, üç tabakalı mineral yapısında oluşlarıdır. (Resim 4)



Resim 4

Montmorillonitin üç tabakalı struktur yapısı.

Montmorillonitin ideal formülü olarak $Al_2O_3.4SiO_2.H_2O=360$ kabul edilirse, bunun % 28,2 Al_2O_3, % 66,8 SiO_2 ve % 5 H_2O bileşiminde olduğu saptanır. Pişmiş durumda bu oran, % 29,8 Al_2O_3 ve % 70,2 SiO_2 olarak belirlenir.

Montmorillonit doğada hiçbir zaman saf olarak bulunmaz. Yüksek oranla Al_2O_3 ve MgO ile oluşan formuna beidellit ve yüksek oranda Fe_2O_3 içeren formuna da nontronit denir.

Genellikle bentonit formuna da sahip olan bu mineral emaye, sır ve çamurlarda plâstiklik için kullanılır. Bentonitik yapılı kil mineralleri çok ince tanelidirler. % 40 dolayında < 0,06 mikron taneciğe sahiptirler. Bu sayı kaolinlerde % 0,5-1,5 killerde % 5-20 arasındadır.

Elektron mikroskopla yapılabilen gözlemlerde, kaolinitin iyi oluşmuş kristallerine karşın, montmorillonitin kristallerinin çok küçük, ince belirsiz şekiller ve zengin yüzeyler şeklinde olduğu izlenir.

Montmorillonitlerin sulandırılması güç olup, diğer kil minerallerinin de kolaylıkla sulanmasına engel olurlar. Çok kuvvetli tiksotropi özelliği gösterirler.

3.1.1.3. İllit veya glimmer soylu kil mineralleri grubu

Yüksek oranlı kil minerallerinin yer aldığı illitler, muskovit ($K_2O.3Al_2O_3.6SiO_2.2H_2O$) ve biotit ($K_2O.4MgO.2Al_2O_3.6SiO_2.H_2O$) olarak çok tanınan glimmerlerden oluşurlar. İllitler glimmerlere oranla daha az alkalili olup, daha fazla suludurlar. Hidratize glimmer artıkları olarak adlandırılırlar.

İllitler de, montmorillonit grubunda olduğu gibi, tetraeder-oktaeder-tetraederden oluşan üç tabakalı kil minerallerinin sınıfına girerler.

Glimmerlerin oluşumlarındaki zamana ve uzaklığa göre, bunlardan oluşan illitler de çok veya az ince taneli olurlar. Tuğla kiremit hammaddelerinin içinde bol bulunurlar ve kalklı yataklarda da çıkarlar. Mohs sertlikleri 2-3 arasındadır.

İllit kristal suyunu montmorillonitte olduğu gibi düşük sıcaklıkta, 100°C dolayında kaybeder.

Glimmer soylu killerin en önemlilerinden biri olan vermikulit, yumuşak talk görünüşlü, bükülebilir yaprakçık dokusundan oluşan, bronz renkli bir kildir. En önemli özelliği, ani ısıtma sonucu, körük formu gibi patlayıp genişlemesidir. Bu özelliğinden dolayı yalıtım maddesi olarak kullanılır.

3.2. Özsüz Seramik Hammaddeleri

Seramik çamurlarında özsüzleştirici olarak kullanılan maddeler, anorganik özsüz hammaddeler ve organik katkı maddeleri olarak iki grup altında incelenebilir.

3.2.1. Anorganik Özsüz Hammaddeler

Katıldıkları seramik çamurunu özsüzleştirerek plastikliğini azaltırlar. Genelde çamurun kuru direnç, kuru küçülme ve pişma küçülmesini azaltırlar, su emmeyi arttırırlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu gruba giren özsüz seramik hammaddelerinin diğer özelliklerinin arasında, çamurun kuruma süresini önemli ölçüde kısaltmaları da sayılabilir. Özsüzleştirilmiş bir çamur, özlü bir çamura oranla daha kısa sürede ve daha az kurutma hatası göstererek kurur.

Pişmekte olan üründe de önemli roller oynayan özsüz seramik hammaddeleri, çamurun pişma özelliklerini ve pişme sıcaklığı aralığını da etkiler. Çamura katılan özsüz maddenin türüne ve oranına da bağlı olarak, çamurun pekişme sıcaklığı genelde yükselirse de, ortaya çıkan daha geniş bir zinterleşme intervali (= pekişme aralığı), çoğu seramik ürünler için bir avantaj olarak kabul edilir.

Bazı özsüz hammaddeler ise, örneğin feldspat, pegmatit, kalsiyum karbonat, kemik külü gibi maddeler, büyük ölçüde pişme sıcaklığının ve katkı oranlarının da etkisi ile,çamurun içinde eritici özellik göstererek, onun erken zinterleşmesini sağlarlar.

Anorganik özsüz hammaddeler doğal ve yapay olarak ikiye ayrılabilirler ve seramik çamurlarında tek tek kullanıldıkları gibi birkaçı birarada da kullanılırlar. Doğal özsüz seramik hammaddeleri şu maddelerden oluşur.

3.2.1.1. Kvartz

Yeryüzünün bilinebilen kısmının % 25 ini oluşturur. Oksijenden sonra dünyada en çok rastlanan silisyumun bir bileşimidir. Kimyasal formülü SiO_2 olup, mol ağırlığı 60'dır. Sertlik derecesi Mohs'a göre 7 dir.

Doğada kristal olarak dağ kristali, amethyst, kvarsit, kvartz ve kristal kvartz kumu olarak, amorf olarak ise flint ve sileks taşları, kizelgur şekillerinde bulunur.

Kvartz kristali granit, gnays gibi ana kayaların içinde bulunabildiği gibi, bazan da tek başına, tanecik yapısında olarak damarlar şeklinde diğer mineraller ile karışmış olarak bulunur.

Ana kayaçlar içindeki kvartz tek başına dış etkenlerden etkilenmediği halde, ana kayanın doğa etkileri ile bozunması sonucu, açıkta kalan kvartz sularla yıkanıp sürüklenerek, başka bölgelerde tek başına çökebilir. Bu çökme işlemi çoğu zamanda ham kaolin ile birlikte olur ve bu olay da kaolinin içindeki "serbest kvartzı" oluşturur.

Çöken kvartzdan kumtaşı, ganister, kvarsit, kum vb. gibi maddeler oluşur. Bu maddelerin tanecik yapılarını, oluşan erozyonun niteliği büyük ölçüde etkiler. Kumtaşında oluşan tanecikler, silisyum dioksit, kalk, kil, demir oksit veya glimmer ile birbirlerine yapışmış durumdadırlar. Ganister ise çok ince taneli kumtaşı olup, aynı zamanda az miktarda kil de içerir. Kvarsit, kvartz taneciklerinin silisyum dioksit ile çok sıkı bağlandığı, taneciklerin kolay kırılmaya elvermediği bir formdur.

Flint, çok az su ve organik madde içeren kvartzdır. Genel olarak üzeri kalk ile kaplanmıştır. Kırığı karakteristik olarak midye kabuğu dokusunda ve siyah renklidir.

Diyatomit veya kizelgur olarak adlandırılan amorf silisyum dioksit, yüksek porozitesi (= su emme yeteneği) ve düşük sıcaklık iletkenliği ile ilginç bir maddedir.

Bu özelliklerinden yararlanarak diyatomitten özel seramik izolasyon (= yalıtım) çamurlarının yapımında yararlanılır.

Silisyum dioksitin diğer formlarından olan kristobalit ve tridimit seyrek de olsa, doğada bulunabilirler. Hammadde ekonomisi açısından önemli değillerdir.

Doğadan ham kvartzın çıkarılmasında, bilinen taş kırma yöntemleri uygulanır. Belli bir parça büyüklüğünde ön kırılması yapılan kvartz, beraberindeki yabancı maddelerden kurtarılmak amacı ile yıkanır ve manyetik tutuculardan geçirilir. Ancak bu işlemlerden sonra kvartz istenen tane büyüklüğünde öğütülür.

Flint taşlarının doğadan çıktıkları gibi öğütülmeleri sertlikleri nedeni ile güçtür. Bu neden ile flint taşları öncelikle 300-900°C arasında kalsine edilirler. Kalsine edilen flintin, kalsinasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak özgül ağırlığında da bir değişme olur. Farklı özgül ağırlıklar da maddenin hacmini etkiler.

Flint taşlarının seramik endüstrisinde en yaygın bir diğer kullanma alanı da, bilyalı değirmenlerde, doğada bulundukları şekilleri ile, öğütme bilyası olarak kullanılmalarıdır.

Özellikle Amerikan seramik literatüründe, seramikte kullanılabilen tüm silisyum dioksit türlerine tek bir ad verilir (potteres flint). Singer'e göre bu hatalı bir adlandırmadır. (Kay:S2a)

Silisyum dioksitin oda sıcaklığında değişmez formu beta kvartzdır. Beta kvartzın 573°C ye kadar ısıtılması ile, bu sıcaklıkta alfa kvartz oluşur. Bu reaksiyon geriye dönüşlü olup, bu sırada kvartz hacımca büyüme de gösterir. Isıtmanın yavaş sürdürülmesi ile alfa kvartz bu kez 870°C de alfa tridimite ve 1470°C de de alfa kristobalite dönüşür. Bu dönüşümler dizisi, 1713°C de erime ile son bulur.

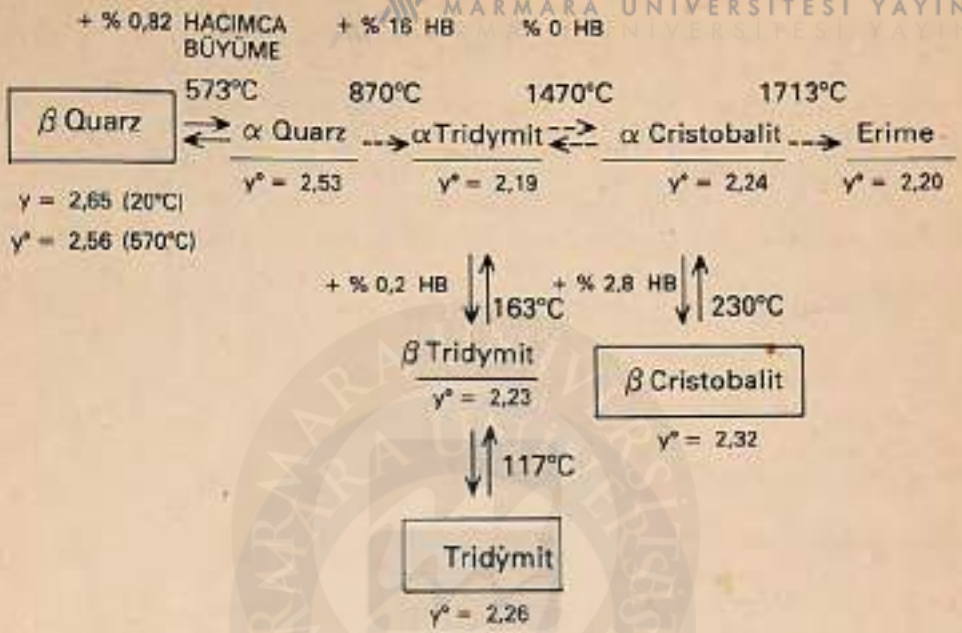
Silisyum dioksidin yüksek sıcaklıktaki formlarından olan tridimit ve kristobalit, soğuma sırasında birden düşük sıcaklık formlarına dönüşürler. Bu formlardan olan beta tridimit 163°C de, gama tridimit 117°C de ve beta kristobalit de 230°C de oluşur. Silisyum dioksitin dönüşümleri sonucu ortaya çıkan formlarının hepsi farklı özgül ağırlıklara sahiptirler.

Dönüşümler dizisindeki reaksiyonların belirtilen özellikleri göstermesi ve herbirinin geri dönüşlü olması çeşitli faktörlerden etkilenir. Örneğin, yavaş ısıtma ve soğutma, silisyum dioksitin içinde doğadan gelen yabancı maddelerin bulunup bulunmaması ve silisyum dioksitin doğal türü gibi.

Sahife 15'deki tabloda silisyum dioksitin modifikasyonları (= değişimleri) ayrıntılı olarak görülmektedir (Kay: F1)

Kvartz kristali elektroteknik alanda önemli sayılan bir özelliğe sahiptir: Kristale uygulanan basınç ve çekme gibi mekanik etkiler, onun elektrik ile yüklenmesine neden olur. Bu mekanik etkilerin kaldırılması ile elektrik yükü de ortadan kalkar. Bu olay "piezoelektrik" konusunun kapsamına girer. Piezoelektriğin seramik ile olan ilgisi yalnızca kvartza bağlı bir özellik değildir. $BaTiO_3$ çıkış maddesi olarak alınarak geliştirilen seramiğe "piezoelektrik seramik" adı verilmektedir. (Kay: S1)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Silisyum dioksit seramik çamur ve sırlarında önemli görevler yüklenerek geniş kullanma alanı bulur. Seramik endüstrisinde SiO_2 in en çok kvartz kumu ve kaya kvartzı şeklinde olan türleri kullanılır. Doğada bol ve yaygın olarak bulunan ince taneli kumlar, demir ve diğer zararlı katkıları içermiyorlarsa, büyük kırma ve öğütme masraflarına gerek olmaksızın seramik endüstrisinde öncelikle kullanılırlar.

Kvartz katkısı çamurlarda şu etkileri gösterir:

a) Çamurun bağlayıcı özelliği ve kuru direnci katkı oranı arttıkça azalır.

b) Pişmiş çamurda gözeneklilik ve su emme artar.

c) Kuru ve pişme küçülmesi değerlerinde azalma ortaya çıkar. Katkı oranının çok artması ile birlikte küçülme yerine büyüme görülür.

3.2.1.2. Feldspat

Özsüz bir hammadde olmasına karşın, çamurlarda belli bir pişme sıcaklığına çıkıldığı zaman, çamurları pekiştirerek, eriticilik özelliğini gösterir. Aynı şekilde sırlarda da kullanılan çok önemli bir eriticidir.

Genel tanımlaması, içinde belli sayıda alkali bulunduran alumina silikat olarak yapılabilir. Feldspat bir eruptif (=magmatik) kayaç olup, genellikle kvartz ile ve sık sık da glimmer ile karışmış olarak bulunur. Doğal feldspatlarda Na, K, Ca, Li, Ba, Cs gibi oksitler farklı oranlarda yer alırlar.

Spodumen dışında tüm feldspatlar üç boyutlu bir Si-Al doku iskeletine sahiptirler. Feldspatlarda yer alan Bazik oksit: Al_2O_3: SiO_2 oranı, bazik oksit alkali ise 1:1:6 oranındadır. Toprakalkalili feldspatlarda ise bu oran 1:1:2 şeklindedir.

FELDSPAT MİNERALLERİNİN ÇEŞİTLİ ÖZELLİKLERİ (Kay: S2a)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Kimyasal ve Mineralojik Adı	Kimyasal Formülü ve bileşimi (%)	Özgül ağ.	Sertliği (Mohs)
K-Feldspat/orthoklas	$K_2O.Al_2O_3.6\ SiO_2$ 16,9 18,3 64,8	2,56	6
Na-Feldspat/albit	$Na_2O.Al_2O_3.6\ SiO_2$ 11,8 19,4 68,8	2,61	6,0-6,5
Ca-Feldspat/anorthit	$CaO.Al_2O_3.2\ SiO_2$ 20,1 36,6 43,3	2,70	6,0-6,5
K,Na-Feldspat/plagioklase	$(Na,K)_2O.Al_2O_3.6\ SiO_2$ değişken		
Ca,Na-Feldspat/oligoklase	$Na_2O.Al_2O_3.6\ SiO_2$ + $CaO.Al_2O_3.2\ SiO_2$ değişken	2,62	6-7
Ba-Feldspat/celsian	$BaO.Al_2O_3.2\ SiO_2$ 40,9 27,1 32,0	3,37	6
K,Ba-Feldspat/hyalophan	$K_2O.Al_2O_3.6\ SiO_2$ + $BaO.Al_2O_3.2\ SiO_2$ değişken	2,84	6,0-6,5
Cs-Feldspat/pollucit	$Cs_2O.2\ Al_2O_3.4\ SiO_2$ değişken	2,90	6,5
Li-Feldspat/spodumen	$Li_2O.Al_2O_3.4\ SiO_2$ 8,0 27,4 64,6	2,64	5,0-6,0

Saf potasyum feldspatın (ortoklas) erime sıcaklığı 1170°C, sodyum feldspatın (albit) ise 1120°C dir. Ancak ortoklasın tam erime sıcaklığı yaklaşık 1280°C dolayına ulaşmaktadır. Bu da ortoklasın geniş bir erime aralığına sahip olduğunu gösterir. Bu nedenle, özellikle porselen çamurlarında ortoklas daha fazla kullanma alanı bulur. Albit ve lityum feldspat (spodumen) daha fazla eriticilik özellikleri nedeni ile öncelikle sırların yapısında önemli rol oynarlar.

Feldspatın doğadan çıkarılışında, ilk aşamada feldspat içeren kayaların parçalanması gerekir. Belli irilikte kırılan feldspatlar, üretimin türüne göre bir ön yıkama işleminden geçirilebilir. Bu işlemden sonra çeneli kırıcılarda yaklaşık 0,5-2,0 cm boyunda kırılan feldspatlar, daha ince öğütülmeleri için, sır veya çamur değirmenlerine sert maddeler ile birlikte konurlar.

Kaba seramik endüstrisinde çamurlar için kullanılan feldspatların çok saf ve temiz olması gerekmeyebilir. Ancak kaba veya ince seramik olsun, sırlarda ve ince seramik çamurlarında kullanılan feldspatların çok temiz ve yeterince saf olması istenir.

İnce seramik çamurlarından olan diş porseleninde kullanılacak olan feldspatlar, parçalar içinden büyük bir özenle, tek tek el ile seçilirler. (Bk. ENDÜSTRİYEL SERAMİK ÇAMURLARI - Diş porseleni)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

İngiltere'de genellikle feldspat yerine kullanılan hammadde "Cornish Stone" olarak adlandırılan, kısmen kaolinize olmuş potasyum ve sodyum feldspat içeren bir madde olup, feldspatın yanısıra kvartz, kaolin, glimmer de içerir.

Amerika ve Kanada'da bazı çamur bileşimlerinde, feldspatın yerine "Nephelin - Syenit" adlı madde kullanılır. Granite benzeyen magmatik bir kayaç olan nephelin syenit, granitten serbest kvartz içermemesi ile ayrılır. Esas yapısını nephelin, mikroklin (K-Feldspat) ve Albit (Na-Feldspat) oluşturur.

Nephelin syenitin büyük eritici etkisinden yararlanılarak, pişme sıcaklığı düşük tutulabilen sağlık gereçleri çamurları, yer ve duvar karoları, elektroporselen gibi pekişmiş çamurlar üretilebilmektedir. Kil-nephelin siyenit karışımı ile yarı vitrifiye çamurlar da üretilmekte olup, bu çamurların pekişme sıcaklıkları SP 4a - 5a gibi düşük sıcaklıklarda tutulabilmektedir.

3.2.1.3. Pegmatit ve feldspatlı kum

Pegmatitler büyük ölçüde patasyum feldspatı ve kvartz içerirler. İnce taneli pegmatit olan feldspat kumu, klinker, yer karosu gibi ürünlerin üretildiği sertçini çamurlarının bileşimine büyük ölçüde girer.

Pegmatitleri feldspatça zenginleştirmek için, feldspat ve kvartzın öğütme sırasında farklı inceliklerde öğütülmelerinden yararlanılır. Kvartz daha sert bir mineral (sertlik derecesi 7 Mohs) olduğundan, öğütme sırasında feldspat (6 Mohs) daha ince öğütülür ve siklonlar yardımı ile bu iki madde birbirinden ayrılır. Feldspatça zenginleşmiş olan pegmatit de ince ve kaba seramik çamurlarında ve sırlarında kullanılır.

3.2.1.4. Kalk

Kimyasal bileşimleri $CaCO_3$ ve ortalama sertlikleri 3 olan kalk türleri doğada kalsit (kalktaşı), tebeşir ve mermer şeklinde bulunur.

Kalkın kendisi veya bir diğer meteryalin içinde olup olmadığı, hidroklorik veya diğer kuvvetli bir asit ile araştırılır:

$$CaCO_3 + 2\ HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Çıkan CO_2, asidin maddeye damlatıldığı yerde kabarcıklanma ve köpürmeye yolaçar.

Kalk, kalktaşı şeklinde çimento ve kireç üretiminde hammadde olarak kullanılır. Seramik endüstrisinde ise kalktaşından en çok metalurji fırınlarında kullanılan silika tuğlalarının üretilmesinde yararlanılır.

Mermer küçük $CaCO_3$ kristallerinden oluşur. Seramik endüstrisinde çamur ve sırların bileşimine girer. Karışık ve kalklı akçini çamurlarının mineralojik bileşimlerinde % 5-20 arasında $CaCO_3$ kullanılır ve bu $CaCO_3$ çok ince öğütülmüş şekli ile mermerden alınır.

İri taneli ve iyi dağılmamış kalk, çamur içinde hatalara yolaçar. Pişme sonrası oluşan CaO, ortamdan çok çabuk su çeker (hava rutubeti, ortam rutubeti, ıslaklık) ve hacmini % 20 oranında büyütür:

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

Bu ise çamurun yer yer atmasına ve geride oyukların kalmasına neden olur. Bazan bu görünüm parça parça kabuk görünümlü çatlaklar şeklinde ortaya çıkar. Alınacak önlemlerin başında, kalkın hangi formda olursa olsun, çok ince öğütülmesi ve çamurun içine çok iyi dağıtılması gelir. Diğer bir önlem de, $CaCO_3$ oranı % 10 un üzerinde olmayan çamurlara, kalkın kalsine edilerek katılması şeklinde alınabilir. Bu durumda CaO bir silikat oluşturacak şekilde çamurdaki ince öğütülmüş serbest SiO_2 ile reaksiyona gireceğinden, su ile artık başka bir reaksiyona girmez:

$$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3$$

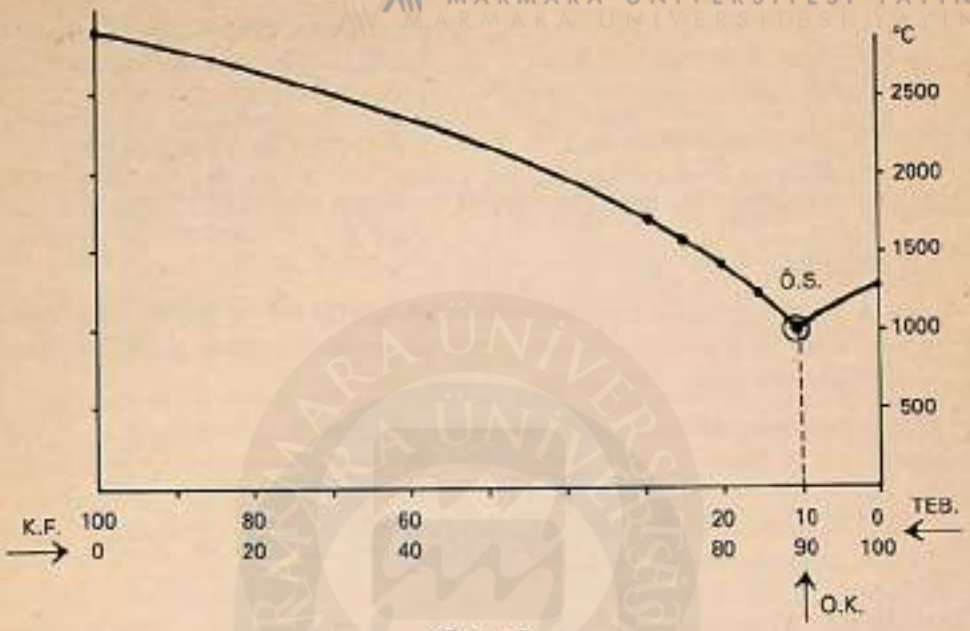
Artan katkı oranlarına göre seramik çamurlarında kalk ile SP 01a-6a (1080 - 1200°C) arasında zinterleşen bir çamur elde edilir. Bunun nedeni, özsüz bir seramik hammaddesi olmasına karşın kalk türlerinin, seramik çamurlarında artan sıcaklıkla birlikte gözenekliliği azaltmasıdır.

Bileşimi $CaCO_3$ olan tebeşirin erime noktası çok yüksek olup, yaklaşık 2700°C dir. Bu erime sıcaklığının altına inmek için potasyumlu feldspat ile tebeşirin çeşitli karışım oranları denenir.

K-Feldspat %	Tebeşir %	Erime Noktası °C
100	—	1280
95	5	1230
90	10	1210
85	15	1270
80	20	1380
75	25	1580
70	30	1680
..	..	....
—	100	2700

K-Feldspatın tek başına erime sıcaklığı 1280°C dir ve erime sıcaklığı daha yüksek olan tebeşir ile karıştırıldığında, bu karışımların herbirinin erime noktalarının kendi ilk saf erime sıcaklıklarında farklı oldukları izlenir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Resim 5

Potasyum feldspat ile tebeşirin yaptığı ötektikum

Bu olay "ötektikum" kavramını da açıklar. İki madde bir karışım yaptığı zaman, bu karışımın erime sıcaklığının, karışımı oluşturan maddelerin herbirinin erime sıcaklığından farklı bir sıcaklıkta ve altında olmasına "ötektik sıcaklık" denir. Bu farklı ve düşük sıcaklıktaki karışımın oranına da "ötektik karışım" adı verilir.

3.2.1.5. Magnezit

$MgCO_3$ bileşiminde olan magnezit,doğada sert parçalar şeklinde, kristal ve amorf olarak bulunur.

Saf $MgCO_3$ ın zinterleşme ve erime noktaları birbirinden uzakta bulunur. Bu özelliğinden de yararlanılarak $MgCO_3$ tan, ateşe dayanıklı (1600°C nin üzerinde) magnezit ve kromit tuğlalar yapılır.

Magnezit katkısı, seramik çamurlarında $CaCO_3$ ın yaptığı etkiyi yapar. Magnezit, MgO olarak sırlarda artistik dokuların ve eriticiliğin oluşmasını sağlar.

$MgCO_3$ ın kalsine edilip MgO şekline dönüştürülmesinden sonra, magnezyumun yarısı klorür haline dönüşecek şekilde HCl ile birleştirilirse, $MgO.MgCl_2$ bileşiminde, su ile çimento gibi sertleşebilen "sorel çimentosu" oluşur.

3.2.1.6. Dolomit

Kalsiyum karbonat ile magnezyum karbonatın doğadaki yaklaşık aynı molekül oranlarındaki şekli dolomit adını alır. $CaCO_3.MgCO_3$ bileşimindeki dolomitte $CaCO_3$ % 56, $MgCO_3$'da % 44 oranında yer alır.

Doğada büyük kayalar şeklinde bulunan bir mineral olan dolomit, birincil oluşum alanlarında çökerek oluşmuştur. Buna karşın ikincil alanlarda oluşan dolomitler de vardır. Bunlar birincillerden saf, poröz ve yumuşak olmayışları ile ayrılırlar.

Magnezit gibi dolomitten de ateşe dayanıklı tuğlalar üretilir. Akçini çamurlarında da aynı $CaCO_3$ ın kullanıldığı şekilde kullanılan dolomit ile dolomitli akçini çamurları elde edilir. (Bk. ENDÜSTRİYEL SERAMİK ÇAMURLARI - Akçini)

3.2.1.7. Wollastonit

Amerika'da 1952 yılından beri kullanılan bu mineral, lifli bir kalsiyum silikattır. (Kay: S2a) $CaO.SiO_2$ bileşimindeki wollastonitin teorik bileşimini % 48,25 CaO ve % 51,75 SiO_2 oluşturur. Sertliği 4,5-5 dolayındadır.

Seramik çamur ve sırlarında kullanılabilen wollastonit, çamurda eritici özellik göstererek, onun pişme sıcaklığını düşürür. Karbonat içeren minerallere karşın wollastonit, pişirilme sırasında gaz çıkartmadığından, tek pişirim çamurlarında düşük sıcaklıklarda başarı ile kullanılır. Aynı zamanda wollastonit çamurları sıcaklık değişikliklerine karşı dirençlidirler.

3.2.1.8. Boksit

İlk kez Fransa'nın Les Baux kentinde bulunan boksit su içeren bir aluminyum oksittir. ($Al_2O_3.2\ H_2O$)

Doğada % 25 e kadar Fe_2O_3 ile karışık olarak bulunur.

Esas yapısının Al_2O_3 olmasından yararlanılarak, boksitten ateşe dayanıklı tuğlaların yapımı için yararlanılır. Boksit tek başına çok küçülme gösterdiğinden, önce bir miktar kille karıştırılıp eritilir ve sonra da öğütülüp şamot şekline getirilir. Bu şamot değişen oranlarda bağlayıcı maddeler ile karıştırılıp şekillendirilerek, özel ateşe dayanıklı tuğlalar yapılır.

3.2.1.9. Korund

Doğal ve yapay olarak ikiye ayrılır. Saf şekli kristalize Al_2O_3 tir. Demir ile karışmış ince taneli korunda doğada damarlar şeklinde rastlanır. Korundun sertliğinden yararlanılarak zımpara taşları yapılır.

Yapay korund, boksitin çok aşamalı bir işlemden geçirilmesinden sonra (demir oksitin ayrılması, $Al(OH)_3$ çöktürülmesi, Al_2O_3 in kalsine yoluyla elde edilmesi), elektirk arkında 2000°C de eritilmesi ile elde edilir.

% 53,4 aluminyum ve % 46,6 oksijen içeren korund, bağlayıcı kil veya gliserin bor asidi katkısı ile şekillendirilip pişirilir. Böylelikle, asit, baz ve ateşe dayanıklı ürünler yapılır. Bu ürünlerin ateşe dayanıklılığı 1920°C nin üzerindedir.

3.2.1.10. Talk, Sabuntaşı

3 $MgO.4\ SiO_2.H_2O$ kimyasal bileşiminde olan bu maddeler, kristal yapıları farklı minerallerdir. Talk yaprakçıklar, sabuntaşı ise hacımsal tanecik dokularından oluşur. Sertlik dereceleri çok düşüktür.

Her ikisi de seramik çamur ve sırlarına katılırlar. Aynı zamanda doğrudan doğruya kendileri de şekillendirilip pişirilirler. Böyle ürünlere steatit denir. Steatitin pişme küçülmesi yoktur. Sert bir ürün olduğundan değirmenlerin kaplanmasında, değimen bilyaları ve elektrik yalıtkanlarının yapımında değerlendirilir. (Bk. ÖZEL SERAMİK ÇAMURLARI)

Talka benzeyen bir diğer madde, $3MgO.2\ SiO_2.2\ H_2O$ bileşimindeki serpentindir. Yaklaşık % 10 kadar Fe_2O_3 içerir.

Yapay Olan Özsüz Seramik Hammaddeler

3.2.1.11. Şamot

Bir kilin şamot olarak adlandırılabilmesi için, bağlayıcı özelliğini kaybedinceye dek pişmiş olması gerekir. Bu şamot, kırma ve öğütme makinalarında istenilen tane büyüklüğünde öğütülür.

Çamurlarda kullanılan şamotun tane büyüklüğü ve katkı oranı, çamurun türüne ve yapılan parçanın büyüklüğüne göre değişir.

Akçini ve porselen çamurlarının içine belli oranlarda, başta kendi pişmiş kırıkları olmak üzere ince öğütülmüş çini kırıkları katılır. Bu katkı pişme sırasında şamot görevini görür. Sağlık gereçleri ve ateş tuğlası çamurlarından da şamot değişen oranlarda kullanılır.

Şamot katkısı ile seramik çamurlarının sıcaklık değişikliklerine gösterdikleri direnç arttırılır.

Çamurda küçülmeleri ve bağlayıcı özellikleri azaltır, pişmiş çamurun gözenekliliğini sağlar.

3.2.1.12. Silisyum Karbid

Karborundum olarak da adlandırılan SiC, arklı (grafit elektrodlu) elektrik fırınlarında SiO_2 in kokla birlikte eritilmesi sonucu elde edilir. (Kay: Cl) Soğuduğu zaman irice kristallerden oluşan, yeşile kaçan siyah renkli bir görünüm alır. Erime noktasının 2500°C ve ısı iletmesinin çok iyi olmasından yararlanılarak, aynı korundda olduğu gibi, SiC den de zımpara taşlarının yapımında yararlanılır.

En çok fırın plâka ve diğer malzemelerinin yapımında kullanılır. Fırın direnç tellerinin belli bir sıcaklığa kadar dayanabilmesine karşın, SiC elemanlar üzerinden akım geçirmekle doğrudan ısıtıcı eleman olarak kullanılır.

3.2.1.13. Zirkon Oksit

Doğada zirkon silikat şeklinde bulunur. Çokluk Brezilya, Kuzey Amerika ve Hindistan'da geniş yataklar şeklinde bulunur.

Doğadan çıkan zirkon kumu, flotasyon (=yüzdürme) yöntemi ile demir, titan gibi diğer maddelerden ayrılır.

Elektroporselen çamurlarına da katılan zirkon, 2000°C nin üzerine pişirilen çamurların bileşimlerinde de kullanılır ve çamura ani sıcaklık değişikliklerine karşı direnç sağlar.

Sırların örtücü yapılmasından ZrO_2 ve $ZrSiO_4$ en çok kullanılan maddelerdendir.

3.2.1.14. Kalsiyum Fosfat

Aşırı ısınmış su buharı aracılığı ile yağlarından uzaklaştırılan sığır kemikleri 800-900°C de kalsine edilip, bileşimi kalsiyum fosfat $Ca_3(PO_4)_2$ olan kemik külü elde edilir.

Kaolin katkısı ile kemik porseleni yapımında kemik külünden yararlanılır.

3.2.2. Organik Katkı Maddeleri

Bu maddeler, çamur pişerken yandıklarından, katıldıkları maddenin gözenekliliğini arttırır, ağırlığını azaltırlar.

3.2.2.1. Kömür, Odun Kömürü, Torf, Talaş

Bu tür katkılar, üzerine ağırlık binmeyen duvar tuğlalarının,hafif tuğlaların ve yalıtım tuğlalarının yapımında kullanılır. Ürün pişerken bu organikler yanacaklarından, oluşan boşluklar malzemenin hafifliği ve gözenekliliğini sağlarlar.

3.2.2.2. Grafit

Kristalize karbon şeklinde, gnays, glimmer, kalktaşı ve granitin içinde bulunur. Rengi koyu griden siyaha dek değişir ve yumuşaktır.

Diğer organik maddelerin tersine, grafit redüksiyonlu (=indirgen) atmosferde yanarak çamurdan uzaklaşmaz ve ürünü ateşe dayanıklı duruma getirir.

Bundan başka ani sıcaklık değişikliklerine direnç ve yüksek sıcaklık iletme yeteneği gösterir.

Metalurjide kullanılan eritme potaları grafitten imal edilir.

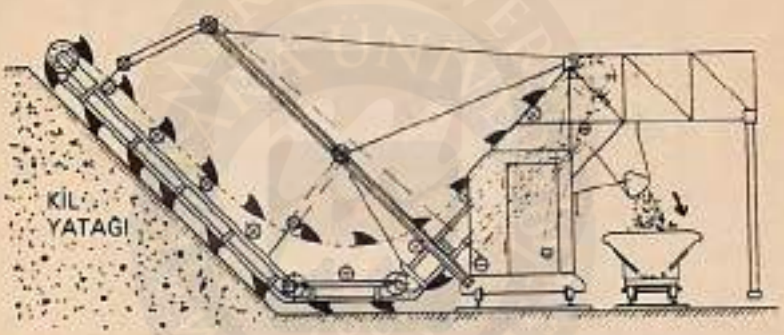
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4. KİL OCAKLARI VE İŞLETMELERİ

Killer oluşum şekillerinin ve oluştuktan sonraki doğal jeolojik olayların sonucu olarak, yeryüzüne yakın veya uzak katmanlar şeklinde oluşmuşlardır. Bunun sonucu olarak, kil ocaklarından işe yarar kilin çıkarılması da farklı şekillerde yapılır.

4.1. Açık İşletme

Eğer kil tabakası yeryüzüne yakın ise denenen bir işletme türüdür. Kil tabakasının üzerindeki toprak tabakası çeşitli araçlarla kazınır. Bundan sonra ya ekskavatör denen bileşik kepçeli veya basit kepçeli kazıyıcılarla, ya da insan gücü ile kil çıkarılır.



Resim 6

Bileşik kepçeli kazıyıcı ile kilin açık olarak çıkarılması.

Ocaktaki kil farklı yapı gösterdiğinde, bu farklı kısımlar ayrı ayrı alınarak çıkarılır. Killerin içinde bulunabilecek taşlı, kirli, renkli parçaların daha ocaklarda iken ayrılması gerekir. Bu ayırma işlemine "triyaj" denir.

4.2. Kuyu İşletmesi

Açık işletmenin çeşitli nedenlerle elverişli olmaması durumlarında, kil yataklarına dikey kuyular açılarak ulaşılır. Kil tabakasına varıldığında kil konik kuyular açılarak yukarıdan aşağıya doğru alınır. Alınan kil ya vinç veya çıkırık sistemleri aracılığı ile, büyük kovalarla yukarıya alınır.

4.3. Galeri İşletmesi

Kil yatağının bulunduğu arazi parçası meyilli ise, bu meyilli kısmın en uygun yerinden girilerek kile ulaşıncaya kadar yatay olarak galeriler açılır. Galerilerden çeşitli yöntemlerle kazınan killer, vagonlarla dışarı çıkarılırlar. (Resim 7)

Kuyu ve galeri işletmelerinde, alınan killerin oluşturduğu oyukların çökmelerini önlemek amacı ile, özellikle tavanlarının dayaklarla beslenmesi gerekir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Resim 7

Avdan bölgesi, H.Türksoy kil ocağı yeraltı galeri girişleri

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

5. KAOLİNLERİN SÜZÜLMESİ

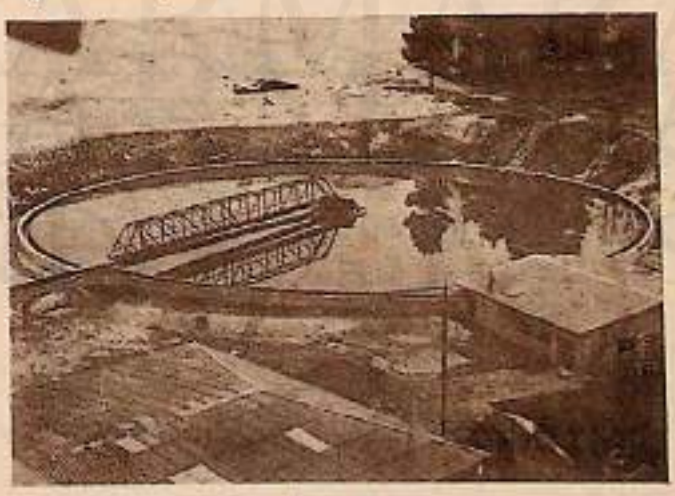
Yatağından henüz çıkarılmamış olan kaolinin,mineralojik ve jeolojik yapısı nedeni ile, bünyesinde kvartz, glimmer ve feldspat gibi maddeler bulunur. Kaolinin en iyi kullanılır şekle gelebilmesi için, çoğu zaman bu maddelerden uzaklaştırmak amacı ile süzme ve zenginleştirme işlemi yapılır.Burada zenginleştirilen kolindeki kilcevheridir.

Kaolinin süzülmesinde, kaolinin içindeki farklı maddelerin kaolin taneciklerinden daha ağır olmalarından yararlanılır. Uzun bir çöktürme işlemi ile kaolin, saf olmasa bile, buna çok yakın bir ölçüde elde edilir.

Kaolinin doğada bulunuş şekline göre, başlangıçta kaolinin ocaktan çıkarılması gerekir. Eğer kaolin gevşek bir katman türünde ve her tarafta özelliği aynı ise, üzerine çok basınçlı su sıkılarak yatağından aşağıya doğru akıtılır. Bu akan bulamaç, çeşitli yöntemler ile, iri tanelerin çökmesini sağlayacak kanallardan geçirilir. Sonunda bir havuzda, geri kalan ince taneli kaolin, çökmesi için bekletilir.

Gene sonuçta bu tür çökme havuzlarında bekletilmesi gerekerek son bulan diğer bir ocaktan kaolin çıkarma işi de,bilinen makina ve el ile kaolin çıkarma işlemidir. Bu yöntemde ocaktan çıkarılan kaolin parçaları, ufalanmalarını sağlamak amacı ile dönen valslerden geçirilir. Ufalanan kaolin büyük havuzlarda su ile ve dönen kollar aracılığı yardımıyla, ince kaolin taneciklerini suya geçirmek için karıştırılır. Bu karıştırma sonucunda oluşan sulu bulamaç, oluklardan geçirilerek içindeki kaba ve ağır taneciklerin çökmesi sağlanır.

Oluklardan geçerek kaba tanelerden uzaklaşan süspansiyon, özel daire formunda, alu konik olan havuzlarda dinlendirilir. Bu dinlenme sırasında havuzun üstünde su, dibinde ise artan oranda koyu kaolin bulamacı birikir. (Resim 8) Su ve kaolin havuzdan ayrı ayrı uzaklaştırılır.



Resim 8

Kaolin bulmacı koyulaştırma havuzu.

Koyu kaolin bulamacının tamamen suyundan uzaklaştırılması için çeşitli yöntem ve makinalardan yararlanılır. Bazen birkaç araç arka arkaya bağlanarak modern yöntemler uygulanır.

Hidrosiklon denilen, bir taraftan tanjant açısı ile bir girişi, alt ve üst kısımlarında da daraltılmış çıkışları bulunan konik bir araç ile kaolin bulamacının ince (üst çıkış) ve kaba (alt çıkış) olarak ön ayırımı yapılır. (Resim 9)



Resim 9

Gövdesi sert porselenden olan hidrosiklon. (Dorr - Wiesbaden)

Hidrosiklonlar çoğu zaman suyu uzaklaştıracak olan kaolini filterpreslere ulaştırmak için en iyi yöntem olarak kullanılır. (Bk. SERAMİK ENDÜSTRİSİNDE ÇAMUR HAZIRLAMA - Çamur Hazırlama Makinaları)

Kaolin bulamacını plâstik kaolin pideleri şekline getirmek için normal bölmeli ve döner filterpresler kullanılır.

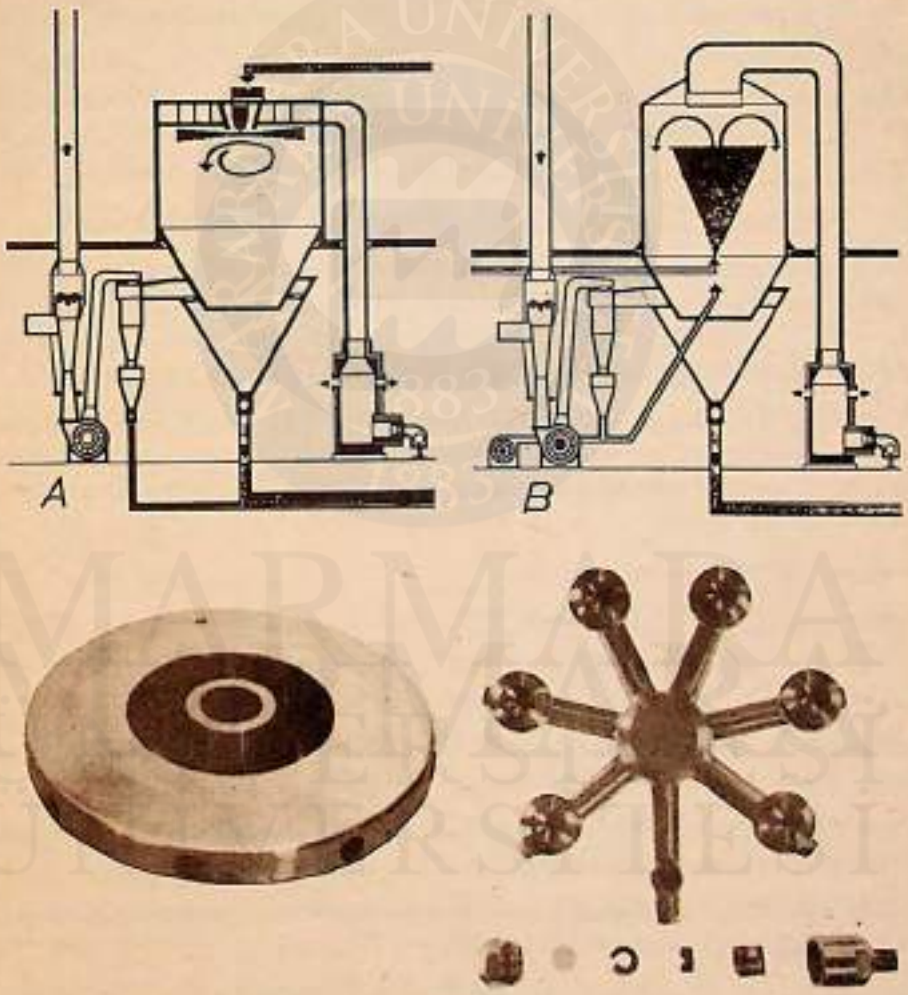
Bu içlerinde henüz belirli bir oranda su bulunduran pideler, başta kanal kurutucuları olmak üzere değişik yöntemlerle kurutulur. Kuruyan bu pideler, başta kollergang denen öğütücüler olmak üzere, diğer çeşitli öğütücülerde ufalanmak amacı ile öğütülürler.

Sulu kaolin bulamacının aradaki birçok işlemlerden kurtarılarak direkt olarak kurutulduğu büyük kazanlar vardır. Püskürtmeli kurutucu adı verilen bu yöntemde yaklaşık % 40 su içeren bulamaç silindirik kazanın üstünden basınçla püskürtülür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Aynı zamanda aşağıdan yukarı doğru üflenen sıcak hava, aşağıya düşen kaolin taneciklerini aniden kurutur. Silindirin alındaki çıkıştan dökülen, ancak % 2 su içeren kuru kaolin tanecikleri yürüyen bir bant aracılığı ile toplanır.

Günümüzde püskürtmeli kurutucuların çeşitli sistemleri geliştirilmiştir. Çamur bulamacının sıcak hava ile üstten birlikte püskürtüldüğü sistemde, çamur dönen özel bir tabaktan (a) merkezkaç kuvvet yardımı ile aşağıya dökülür. (Resim 10,A) Diğer bir sistemde ise, sıcak hava üstten üflenir. Çamur ise özel kollu püskürtücü memeler aracılığı ile alttan püskürtülür. (Resim 10,B)



Resim 10

Püskürtmeli kurutucunun farklı iki çalışma prensibi.

6. YURDUMUZDAKİ KİL VE KAOLİN OCAKLARI

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

6.1. İstanbul Çevresi Killeri (Beyaz Pişen Killer)

Anadolu yakasında kaolin ocağı yoktur. En önemli kil ocağı ise Beykoz'a bağlı Mahmut Şevket Pş. Kazası Aktaşlar yöresindeki demir oksit oranı oldukça yüksek, elektrolitler ile akışkanlık özelliği az olan kil ocağıdır. Sahibi İspiro ve Petro Mosku'dur.

Şile'ye bağlı Karakiraz yöresinde, oldukça özlü, pişme rengi krem olan kil yatakları bulunur.

Rumeli yakasında, Karadeniz sahilinde Akpınar bölgesinde koyu bej rengi pişen kil ocağı bulunur.

Boğazköy kili: Özlü ve beyaz pişen bir kildir. Demir oksitli kısımlarından ayrılarak beyaz ve kırmızı pişen kil ayrı ayrı değerlendirilir.

Ayazağa kili: Pişme rengi kremdir. Ateş tuğlası yapımında kullanılır.

Uskumruköy kili: Koyu krem pişer. Yüksek sıcaklıkta kullanılabilir.

Kilyos kili: Yüksek oranda Al_2O_3 içermesi nedeniyle ateş tuğlası yapımında kullanılır. Ancak küçülmesi fazla olduğu için genellikle bağlayıcı olarak değil, şamot olarak kullanılır. Ocağın bazı kesimlerinde demir oksit oranı çok yükselir ve bu da pişme rengini bozarak pişme sıcaklığını düşürür.

İstanbul çevresindeki tek kaolin ocağı Arnavutköy'dedir. Damarlar şeklinde demir oksitle kirlendiğinden, beyazını çıkarmak masraflıdır. Normal koşullarda beyaza yakın açık sarı pişer. Süzüldüğü zaman çok plastik bir özellik gösterir. Elektrolitler ile iyi bir akışkanlık verir.

6.2. Söğüt Bölgesi Killeri

Söğüt bölgesinin çoğu köylerinde farklı özellikte kil ocakları bulunmaktadır.

İnhisar kili: İnce seramik ürünlerinin yapılmasında kullanılan beyaz pişen, akışkanlık gösteren bir kildir. Açık işletme olarak işlenir.

Kürekköy kili: Oldukça özsüzdür. Yerüstü ve kömür altı olarak iki şekilde bulunur. Yalnızca yerüstü olanı işletilmektedir.

Çaltıköy kili: Demir oksit oranı yüksek özlü bir kildir. Açık işletme şeklinde işletilir ve ateş tuğlası yapımında kullanılır.

Esriköy kili: Az özlü, fakat döküme elverişli, demir oksit oranı düşük olup ince seramik çamurlarında kullanılabilmektedir.

Gene bu yörede, kilcevheri oranı düşük olan beyaz pişen kaolinler vardır.

6.3. Balıkesir Bölgesi Kaolinleri

En önemli yataklar Mustafa Kemal Pş.da bulunur. Yeryüzüne yakın yataklar şeklindeki kaolinin en önemli sakıncası pişerken çıkarttığı SO_3 gazıdır. Tek pişirim yapılan ürünlerde sırın köpürmesine neden olur. Aynı zamanda fırın atmosferinde

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

bulunan su buharı ile birleşerek sülfrik asit oluşturur ve soğuk fırın bacalarında yoğunlaşarak zarar yapar.

İvrindi kaolini: Kilcevheri oranı yüksek, suda açılmayan bir kaolindir. Ocaklarda zaman zaman kükürtlü ve antimonlu damarlara rastlanır. Aynı ocaklarda antimon cevheri olan Stibin de (Sb_2S_3) bulunmaktadır. (işletilmez)

Sındırgı Dövertepe kaolini: Bol kvartzlı, kilcevheri oranı düşük, beyaz pişen, kükürtsüz kaolinlerdir. Kuruma ve küçülme sorunları göstermediklerinden güvenle kullanılırlar.

6.4. Uşak Bölgesi Kaolinleri

Bir kil görünümünde olup, özellikleri bakımından kili anımsatır. Suda dağılır, içersinde doğal olarak bulunması gereken kilcevheri ve kvartzın yanısıra feldspatta vardır. Özenli bir süzme işlemi ile, yaklaşık porselen bileşiminde bir kaolin elde edilebilir. Yurdumuzdaki özlü kaolinlerin başında gelir.

6.5. Çanakkale Bölgesi Kil ve Kaolinleri

Suda dağılmayan, öğütülebilerek kullanılan, beyaz pişen kaolinler, Çan ve Biga'da bulunur. Duman ocaklarından çıkan killer ise karo yapımında kullanılır.

TÜRKİYE'DEKİ BAZI ÖNEMLİ HAMMADDE OCAKLARI

HAMMADDE TÜRÜ	JEOLOJİK OLUŞUM TÜRÜ	OCAK YERİ İL	OCAK YERİ İLÇE	OCAK SAHİBİ
Kil	Magmatik alterasyon	Bilecik	Söğüt	H. Sarılar E. Pamukçu Nuri Arık M. Boduroğlu
Kil	Sedimentasyon	İstanbul	Beykoz	Petro Mosku
		İstanbul	Terkos	Sabri Akın
		İstanbul	Kınnmandıra	Z. Demirkalp
		İstanbul	Anadoluhisarı	
			Göksu	
		İstanbul	Sarıyer	
Kaolin		Balıkesir	İvrindi	Şirket Sahipleri
		Balıkesir	Dövertepe	Şirket Sahipleri
		Kütahya	Emet	Şirket Sahipleri
Kaolin	Sedimenter volkan alterasyon	Bilecik	Söğüt	
		Uşak	Karaçayır	Cevher Tic.Şti.
Kvartz kumu	Sedimentasyon ve bozunma	İstanbul	Çatalca	Trakya Silis İşl
		İstanbul	Kabakça	Paşabahçe Şişe ve Cam Fab.
		Bilecik	Sarnıaşıkköy	Şirket Sahipleri
Feldspat (Pegmatit)		Bilecik	Söğüt	Nuri Arık Ali Haydar Özyurt
Feldspat (Albit)		Kütahya	Emet	
		Aydın	Çine	Kaltun Şirketi
		Balıkesir	Bandırma-Kapıdağ	
Feldspat (ortaklas)		Manisa	Demirci	H. Parlak, O. Alakuş, İ. Cantürk
		Ankara	Beypazarı	Çanakkale Ser. Fab.A.Ş.

7. KİL VE KAOLİNLERE UYGULANAN DENEYLER

Seramik çamurlarında büyük oranlarda yer alan kil ve kaolinlere, kullanılma amaçlarını belirleyecek bir dizi deney uygulanır. (Kay: Al) Bu deneylerin bir kısmı aynı zamanda, kil ve kaolinlerin dışında plâstik olmayan özsüz seramik hammaddelerine de uygulanır. (Bk. FELDSPATLARA VE KVARTZA UYGULANAN DENEYLER)

Doğadan çıktıktan sonra kil ve kaolinlere uygulanan deneyler, her ikisinde de aynı olup, plâstik olmayan diğer özsüz seramik hammaddelere uygulanan deneylere oranla sayıca da çok fazladır. Her hammaddeye, doğadan çıktığı an uygulanan bir "ön deney" vardır. Bu deney ile en kısa yoldan o hammaddenin seramik çamur ve sırlarında kullanılır veya kullanılamaz olmasına kesin karar verilir.

Kil ve kaolinlerde bu ön deney şu şekilde yapılır: Doğadan ham olarak çıkartılan kil veya kaolinin üzerine hidroklorik asit damlatılır. HCl kilin üzerine damlatıldığında köpürme şeklinde gaz çıkışı olursa, kilde karbonat (CO_3) olduğu saptanır.

HCl ile reaksiyon vermeyen killerin aynı zamanda suda açılması da kontrol edilir. Killer çoğunlukla öğütülmeden kullanıldıkları için, gerekiyorsa bu özelliğin olup olmadığı da araştırılır.

Bütün bu ilk araştırmalardan olumlu sonuç alındığı durumlarda, kil ve kaolin örneklerinin, daha verimli sonuçlar alınması bakımından, en uygunu, üretimin yapıldığı fırında, aynı fırın atmosferlerinde ve sıcaklığında pişirelerek pişme renkleri saptanır.

Pişme deneyinde de olumlu sonuç alındıktan sonra, kil ve kaolinin kimya laboratuarında da ön araştırmaları yapılır. Bu ön araştırmalar kızdırma kaybının ve kükürtün (SO_3) saptanması şeklindedir.

Kil ve kaolinin bünyesindeki kükürt oranı sınırları % 0 ile % 0,5 arasında ise, kil ve kaolin tüm diğer kontrollara alınabilir.

Kontrol işlemi şu deneylerden oluşur:

1. Elektrolit kontrolu
2. Elek analizi
3. Yoğurulma suyu deneyi
4. Kuru, pişme ve toplu küçülme deneyleri
5. Su emme deneyi
6. Kuru direnç deneyi
7. Tane iriliği deneyi
8. Dilatometre deneyi
9. Diferensiyal termal analiz (DTA) deneyi
10. Kimyasal analiz

Kil ve kaolinlerin kontrollarında, bu hammaddelere uygulanan işlemler birbirlerinin aynıdır. Kullanılan kaolinler suda açılmıyorlarsa, ön kırma işleminden sonra, bilyalı değirmenlerde sulu olarak on saat öğütülürler. Kaolin, akışkanlığı gerektire-

cek bir seramik çamuru türü içinde değerlendirilecekse, elektrolit kontrolu yaparken, öğütülmüş kaoline ½ oranında akışkanlık özellikleri bilinen bir kil katılır.

Bundan sonra açıklanacak olan deneylerde kil ele alınarak, kontrolu için gerekli ön hazırlıkları, deneylerde kullanılacak gereçlerin tanımlamaları ile birlikte anlatılacaktır.

7.1. Elektrolit Kontrolu

Eğer kil, döküm çamuru olarak adlandırılan akışkan bir çamurun üretiminde kullanılacaksa, kilden başlangıçta elektrolit kontrolu yapılır.

Killerin elektrolit kontrolu çeşitli yöntemler ile yapılmaktadır. SERAMİK ÇAMURLARININ ŞEKİLLENDİRİLMESİ bölümünde, yaş yöntem ile şekillendirme kısmında, elektrolit kontrolunun yapılabildiği aygıtlardan biri olan Lehmann aygıtı tanıtılmış, bu aygıt ile yapılan elektrolit kontrolu anlatılmıştır.

Killerin elektrolit kontrolunun yapıldığı bir diğer aygıt da Gallenkamp aygıtıdır. Bu aygıt ile yapılacak olan deneye kil şu şekilde hazırlanır:

Ön deneylerinden olumlu sonuçlar alınan kil, doğadan çıktığı gibi alınıp kurutulur. İri parçaların çapı yaklaşık 0,4-0,6 cm büyüklüğe gelinceye dek kil ufalanır.

Gallenkamp aygıtı ile çalışırken kuru madde ve su oranı öyle ayarlanır ki, sonuçta litre ağırlığı 1650 gr olan kil bulamacı elde edilir. Belli oranda su ile karıştırılan kil, daha önce, dakikada yaklaşık 55 devir yapan bir karıştırıcıda açılır. Açılmayı kolaylaştırmak amacı ile, kile önceden saptanan belirli bir oranda elektrolit katılır. Bu katkı, sonradan kile katılan elektrolit ile birlikte hesaplanır.

İyice açılan kil karıştırıcıdan alındıktan sonra 0,180 mm lik elekten geçirilir. Bu elekten geçen süzüntüden on ayrı kaba 575'er gr aktarılır. Kapların içindeki çamurun kuru madde ağırlığı yaklaşık 365 gr dır. Birden ona kadar numaralanan kaplara, birden başlayarak sıra ile, artan oranlarda elektrolit katılır. Her kap, drakikada 600 devir yapan deney karıştırıcısında ikişer dakika karıştırılır.

Kapların ağızları, suyun buharlaşıp uzaklaşmasını önlemek amacı ile kapatılır ve kaplar elektrolitin kil ile daha iyi reaksiyon göstermesini sağlamak amacı ile 18 saat bekletilir. Bekleme için seçilen en uygun ortam, sıcaklığı 22°C olan bir su banyosudur.

Beklenin sonunda herbir kap, gene ikişer dakika karıştırılır ve Gallenkamp aygıtı ile ölçümlere başlanır.

Gallenkamp aygıtında çamurun ilk viskozitesi ve ikinci viskozitesi ölçülür ve bu değerlerden çamurun tiksotropisi saptanır. Bu ölçümler her kap için ayrı ayrı yapılır.

Gallenkamp aygıtı basitçe, aygıtın tepe noktasına sürtünmesiz olarak plâtin bir tel ile bağlı sarkaçtan ve buna üst kısımdan bağlanmış derece taksimatlı diskten oluşur. (Resim 11)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Resim 11
Gallenkamp aygıtı taksimatlı diski.

Sarkaç, son karıştırılması yapılmış olan çamur kabına batırılmadan önce, sarkaca bağlı disk de 360° çevrilir ve bir vida aracılığı ile kımıldamaz duruma getirilir.

Sarkaç çamurun içine batırıldıktan sonra, disk vidadan kurtarılır. İlk durumunu almak isteyen kurulmuş disk, kendisine bağlı sarkacın çamur içinde karşılaştığı sürtünme nedeni ile, dönüşünü belli bir yerde bitirir. Bu okunan değer, Gallenkamp derecesi cinsinden, çamurun ilk viskozite değeridir.

Diskin sıfırlandıktan sonra yeniden 360 ° çevrilip bağlanması ile, ikinci ölçüm için üç dakikalık bekleme süresi başlar. Bu durumda sarkaç çamur içindedir. Üç dakika sonunda serbest bırakılan disk, gene özel gergisi aracılığı ile, ilk durumuna gelirken ikinci bir değer göstererek durur. Bu okunan değer de, Gallenkamp derecesi cinsinden, çamurun ikinci viskozitesidir.

İkinci viskozite değerinden ilk viskozite değeri çıkarılarak çamurun tiksotropi değeri saptanır. Bu işlem, on kap içinde ayrı ayrı sürdürülür. Saptanan değerler, koordinatlarını Gallenkamp derecesi ve mililitre elektrolit değerlerinin oluşturduğu grafik üzerine aktarılır. Ortaya çıkan peptizasyon (=elektrolit akışkanlığı) eğrisi değerlendirilerek, araştırması yapılan kilin, artan elektrolit katkısı ile oluşturduğu akışkanlık, dönüş noktası ve tiksotropi değerleri saptanır. (Resim 12)

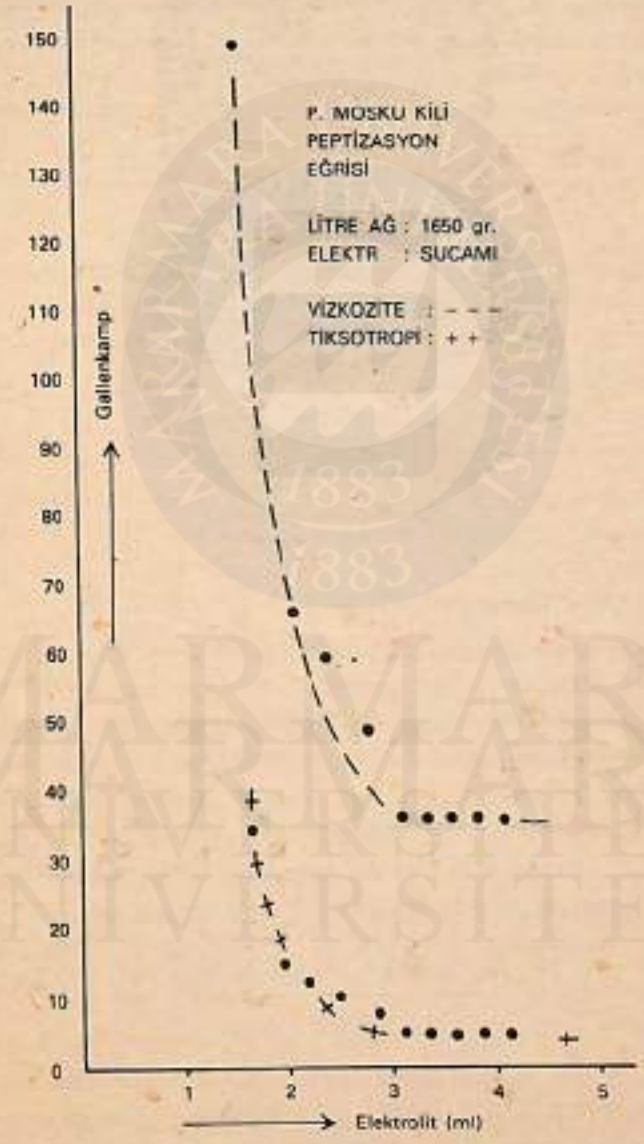
7.2. Elek Analizi

Ön kırılma ve ufalanma işlemi yapılan kuru kilden 100 gr tartılarak alınır. Yaklaşık 450 ml su ile pervaneli açıcıda açılan kil, titreşimli elek aygıtından bol su ile süzülür. Elek analizi için kullanılan elekler, üst üste sıralanırlar ve yukarıdan aşağıya doğru, 0,180-0,090-0,050-0,032 mm lik eleklerden seçilir. (Resim 13)

Süzme işleminin sürdürülmesi sırasında titreşimli elek aygıtına, üstten sürekli su vererek belli bir titreşim altında, aygıtın en alt elekten berrak su akıncaya dek çalışması sağlanır.

Her bir elek üzerinde biriken kalıntılar, aygıt durdurulduktan sonra, önceden tartımı yapılmış olan özel cam kaplara alınır. Bu kaplar kurutma dolabında değişmez ağırlığa dek kurutulur.

İkinci dolu tartım ile birinci boş tartım arasındaki fark, doğrudan % olarak her elek üzerinde kalan kalıntının miktarını gösterir.



Resim 12

Gallenkamp aygıtında saptanan viskozite ve tiksotropi eğrileri.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Resim 13

Titreşimli elek. analiz aygıtı. (Siebtechnik-Mülheim)

7.3. Yoğrulma Suyu Deneyi

Gene ön kırılma ve ufalanma işlemi yapılmış kuru kilden bir miktar alınarak su ile pervaneli açıcıdan açılır. İyice açılan çamur 0,180 mm elekten süzülür. Bu süzüntü alçı plâkanın üzerinde bekletilerek plâstik bir çamur oluşturulur. Bu plâstik çamurun yoğrulma kıvamında olduğu, alçı üzerinden kolaylıkla kaldırılabilmesinden ve ele yapışmamasından anlaşılır.

Bu plâstik çamurdan mercimek formuna benzeyen iri bir parça şekillendirilir, tartılır ve değişmez ağırlığa gelinceye dek kurutulur. Değişmez ağırlığı da saptanan kilin yoğurulma suyu şu şekilde hesaplanır:

$$\% \text{ Yoğrulma suyu} = \frac{(\text{Plâstik ağırlık} - \text{Kuru ağırlık})\ 100}{\text{Kuru ağırlık}}$$

Deney aşamalarından da anlaşıldığı gibi, killerde yoğurulma suyu şu şekilde tanımlanabilir: Killeri plâstik kıvamda şekil alabilme yeteneğine getirinceye dek verilen suya yoğurulma suyu, bunun % olarak hesaplanmasına da yoğurulma suyu yüzdesi adı verilir.

Genel olarak, yoğurulma suyu değeri büyük olan killer, yoğurulma suyu değeri küçük olan killere oranla daha özlüdürler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

7.4. Kuru, Pişme ve Toplu Küçülme Deneyleri:

Plâstik şekillendirme kıvamına gelen çamurdan, alçı kalıplar içine, genellikle 10x50x100 mm boyutlarında plâkalar basılır. Bu plâkalar üzerinde, henüz yaşken, köşegenlemesine kumpas ile birim uzunluklar belirlenir. (Örneğin 100 mm lik uzunluklar)

Plâkalar önce iki alçı arasında, sonra da kurutma dolabında, deformasyona uğramaması için özenle, değişmez uzunluğa dek 105°C de kurutulur. Kuruyan plâkalarda kumpas ile yeniden ölçümlerden kuru uzunluk değerleri elde edilir. Kuru küçülme deneyi genellikle birden fazla plâka ile sürdürülür ve elde edilen kuru uzunlukların ortalamaları alınır. Kuru küçülmenin yüzdesi şu formül ile hesaplanır:

$$\% \text{ Kuru Küçülme} = \frac{(\text{Plâstik uzunluk} - \text{Kuru Uzunluk})\ 100}{\text{Plâstik uzunluk}}$$

Killerin kurutuldukları zaman küçülme göstermelerinin nedeni, şekillendirme suyunun kilden uzaklaşmasıdır. Kil taneciklerinin arasında yer alan su, kilden uzaklaştıkça, taneciklerbirbirlerine yaklaşırlar ve küçülme ortaya çıkar.

Killer ne kadar çok su ile şekillendirilirler ise kuru küçülmeleri de o kadar fazla olur. Genelde killerin küçülmelerini etkileyen en önemli özellik, kilin özlülük derecesidir. Özlü killer, özsüzlere oranla daha çok küçülürler.

Araştırması yapılan kilin hangi sıcaklıktaki küçülmesi saptanmak isteniyorsa, kuru küçülmeleri ölçülen plâkalar, bu kez istenen bu sıcaklıkta pişirilir. Pişme küçülmesi, pişme sıcaklığı ile çok yakından ilgili olduğu için, pişme küçülmesi değeri belirlenirken, pişme sıcaklığının da verilmesi kesinlikle gereklidir.

Killerde kuru ve pişme küçülmesinin birlikte toplam olarak hesaplanması ile toplu küçülme saptanmış olur.

Kurutulan bir kil, şekillendirme suyunu tamamen verinceye dek küçülür. Bu kuru küçülmeyi izleyen aşamada, kil pişirildiğinde de küçülme sürer. Bu kez küçülmenin nedeni, kilin şekillendirme suyu olmayıp, yapısındaki organik maddelerin yanması, gazların uzaklaşması, kristal suyunun ayrılması ve karmaşık kristal değişikliği olaylarıdır.

Pişme sıcaklığı arttıkça pişme küçülmesi ve buna bağlı olarak da toplu küçülme değerleri artar. Çok özlü killer özsüzlere oranla daha büyük pişme ve toplu küçülme değerleri gösterirler.

Pişme ve toplu küçülme yüzdeleri şu şekilde hesaplanır:

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = \frac{(\text{Kuru uzunluk} - \text{Pişmiş uzunluk})\ 100}{\text{Kuru uzunluk}}$$

$$\% \text{ Toplu Küçülme} = \frac{(\text{Plâstik uzunluk} - \text{Pişmiş uzunluk})\ 100}{\text{Plâstik uzunluk}}$$

Toplu küçülme yüzdesinin hesaplanmasında, kuru küçülme için plâstik uzunluktan, pişme küçülmesi için de kuru uzunluktan yola çıkıldığında, bu değerlerin toplanması sonucu, gerçek toplu küçülme değerinden daha büyük bir değer ortaya çıkar. Bu sakıncayı ortadan kaldırmak için, toplu küçülme yüzdesinin hesaplamasında şu formülden yararlanılır:

$$\% \text{ Toplu Küçülme} = \% \text{ Kuru küçülme} + \frac{\% \text{ Pişme Küçülmesi } (100 - \% \text{ Kuru küçülme})}{100}$$

Aynı şekilde, pişme küçülmesi yüzdesinin hesaplanmasında da, toplu küçülmeden kuru küçülmenin çıkarılması da yanlış değer verir. Bu neden ile, toplu ve kuru küçülme yüzdeleri bilinen bir çamurun pişme küçülmesi de şu formül yardımı ile hesaplanır:

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = \frac{(\% \text{ Toplu küçülme} - \% \text{ Kuru küçülme}) \ 100}{100 - \% \text{ Kuru küçülme}}$$

7.5. Su Emme Deneyi

Su emme değerinin saptanması istenen kilden şekillendirilen parçalar, normal pişme koşullarında belirli bir sıcaklıkta pişirilirler. Ortamdan rutubet, almayacak şekilde soğutulan parçaların değişmez ağırlıkta tartımı yapılır. Bu parçalar sonra su içine konarak dört saat kaynatılır veya kaynatılmadan 12 saat su içinde bekletilir.

Suyun içinden çıkarılan parçalar, üzerlerindeki parlaklık tam olarak giderilmeden kurulanır ve hemen yaş tartımları yapılır. Bu tartımlarda birden fazla parça ile çalışıldığında, elde edilen değerlerin ortalamaları alınır. Yaş tartım ile kuru tartım arasındaki fark, parçanın emdiği su miktarını verir. Su emme yüzde olarak belirlenmek istendiğinde şu bağıntıdan yararlanılır:

$$\% \text{ Su Emme} = \frac{(\text{Yaş pişmiş ağırlık} - \text{Kuru pişmiş ağırlık}) \ 100}{\text{Kuru pişmiş ağırlık}}$$

Su emme, pişen kilin açık porlarına (= gözeneklerine) alabildiği su olarak tanımlanabilir. Su emmeyi etkileyen faktörler, kilin özlülüğü ve pişme sıcaklığıdır. Özlülük ve pişme sıcaklığı arttıkça kilin su emme yeteneği azalır.

Bir kilin su emme değeri söylenirken, hangi sıcaklıkta piştiğinin de belirtilmesi gerekir. Bu yapılmadığında tanımlama eksik olur.

7.6. Kuru Direnç Deneyi

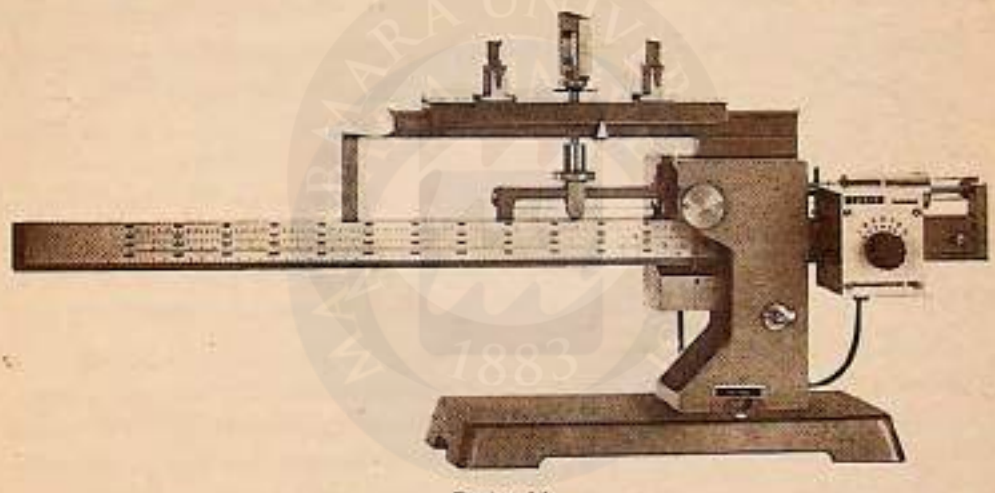
Bu deney ile ölçülmek istenen birim, kilopont cinsinden, kilin santimetre karesinin kuru halde iken basınca gösterdiği dirençtir.

Plâstik olarak şekillendirilen dikdörtgenler prizması şeklindeki, yaklaşık 150x25x12 mm boyutlarındaki kilden çubuklar, değişmez ağırlığa kadar kurutulurlar. Özenle

soğutulan çubuklar ayrı ayrı, ölçüm yapılmak üzere kuru direnç aygıtında kırılır. Bulunan kırma ağırlığı değerlerinden ortalama alınarak şu formülde yerine konur:

$$\text{Kuru direnç } kp/cm^2 = \frac{3.p.L}{2.b.h.^2}$$

h= Çubuk kalınlığı (cm)
p= Kırma ağırlığı (kp)
L= Destek aralığı (cm)
b= Çubuk genişliği (cm)



Resim 14
Kuru direnç aygıtı. (Netzsch-Selb)

Kuru direnç aygıtı, basitçe kırma ağırlığının ayarlanabildiği taksimatlı bir kol, kırılma çubuğunun üzerine yerleştiği destekler ve kırıcı bıçaktan oluşur. (Resim 14)

Kuru direnç deneyinden elde edilen değerlerden kilin özlülüğü hakkında bilgi edinilebilir. Kuru direnç değeri büyük olan kil, bu değerin düşük olduğu killere oranla daha özlüdür.

Kuru direnci etkileyen diğer önemli faktörlerin başında kilin kuruma süresi ve sıcaklığı gelir. Düşük sıcaklıkta veya yetersiz bir kurutma ile kurutulan killerin kuru dirençleri az olur.

Şekillendirme yöntemi de kuru direnci etkiler. Yaş olarak (örneğin döküm yolu ile) şekillendirilen killer, normal koşullarda kurutulduklarında, plâstik ve kuru şekillendirilen killere oranla daha büyük bir kuru direnç gösterirler.

7.7. Tane İriliği Deneyi

Elek analizi ile saptanamayacak kadar küçük kil tanelerinin iriliklerini ve bunların dağılım oranlarını saptamak amacı ile genel olarak sedimentasyon analizi (=çökme

analizi) adı altında toplanan çeşitli deney türleri vardır. Bunların en çok tanınanları ve uygulananları Andreasen ve Casagrande deneyleridir.

Heriki deneyde de ortak olan yön, tane büyüklüklerinin ve bu büyüklüklerine göre dağılım oranlarının Stok kanununda yeralan yerçekimi esasları içinde saptanmasıdır.

Andreasen deneyinde, özel olarak sulandırılmış kilden, 3/4, 2 1/2, 7 1/2, 23, 72...nci saatlerde örnekler alınarak tartım yapılır. (Kay:L1)

Casagrande deneyinde ise, areometre ile 7,5 ,15, 30, 60, 120 ve 300 üncü dakikalarda ölçüm yapılır.

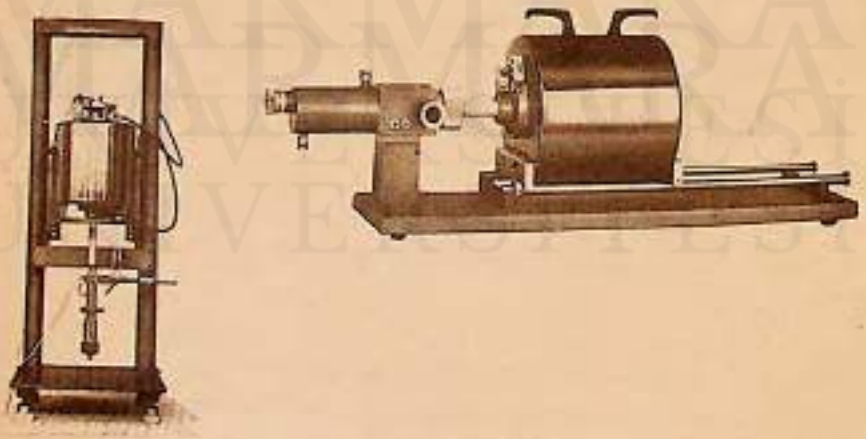
Bu deneyler yardımı ile, killerin tane büyüklükleri 0,3 ile 0,0003 mm aralığında, oranları ile saptanabilir.

Killer gibi özlü seramik hammaddelerinde 0-2 mikron arasındaki taneciklerin oranı önemlidir. Killerde 0-2 mikron tanecik oranının yüksek olması ile kilin özlülüğü doğru orantılıdır.

7.8. Dilatometre Deneyi

Hammaddenin termik genleşme ve küçülmelerini ölçüp belirleyen dilatometrenin çalışma prensibinden SERAMİK ÜRÜNLERDE SIR İLE ÇAMUR ARASINDAKİ İLİŞKİLER VE KONTROL YÖNTEMLERİ bölümünde söz edilmiştir.

Dilatometrede denemesi yapılacak olan kil deneye şu şekilde hazırlanır: Harmanlanması ve ön ufalanması yapılmış kilden bir miktar alınarak su dolu bir kap içinde en az iki saat bekletilir. Sonra plâstik şekle getirilerek yoğurulan kilden bir plâka şekillendirilip, bu plâkadan yaklaşık 60 mm boyunda, kurşun kalem kalınlığında parçalar kesilir. En çok 40°C de kurutulan çubuklar, 50 mm uzunluğa gelinceye dek özenle rötuşlanır.



Resim 15

Küçük deney çubukları için kullanılan yatay ve büyük boyutlu deneyler için kullanılan dikey çalışan dilatometre. (Netzsch-Selb)

Dilatometre fırınının dakikada 10°C bir hızla ısıtılması ile, deney çubuğunun gösterdiği reaksiyonlar, elektronik devreler ile düzenlenen bir sistemle yazıcıya aktarılır. Bu yazıcıda, hammaddenin termik eğrisi ve sıcaklık yükselmesi aynı anda görülür.

Elde bulunan her hammaddeye ait test eğrileri ile karşılaştırılan dilatometre eğrilerinden, işletmeye sürekli gelen bir hammaddenin değişikliğe uğrayıp uğramadığı izlenebildiği gibi, herbir mineral de ayrı ayrı tanınabilir.

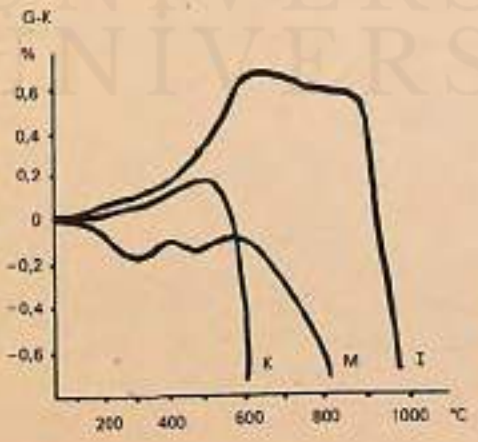
Örneğin bir kaolinit minerali 500°C dolayında duyarlı bir bölgededir. Bu sıcaklığa kadar, düzgün bir eğri çizerek genleşir. 500°C den sonra aniden dikeye yakın bir düşme görülür. Kaolinitin saflığı ile, bu dönüm noktasının ve düşme eğrisinin sağa doğru uzaması ters orantalıdır.

Kaolinit grubunun içinde yeralan Halloysit mineralinin dilatometre eğrisi, 50°C ye kadar bir genleşme gösterir. Bunun arkasından, verilen suyun neden olduğu ilk küçük-küçülme kendini gösterir. 50-200°C arasında düşen eğri, 450°C ye kadar oldukça paralel bir iz çizer. Bu sıcaklıkta eğri, aniden başlayan küçülme ile, dik olarak düşer. Bu nokta belirgin olarak kaolinitin daha altında bulunur.

İllit minerali, 900°C ye kadar bir genleşme eğrisi gösterir. Bu dereceden sonra, giderek kuvvetlenen bir küçülme eğrisi oluşur. 180°C dolayında görülen ve suyun çıkışını belirleyen küçük bir eğri değişikliği, kurumaya karşı büyük bir duyarlılığı belirler.

Mika minerali veya mika içeren killerin dilatometre eğrilerinde, bu mineralin illite oranla daha büyük bir genleşme gösterdiği izlenir. 180°C dolayında belirgin bir eğrinin gelişmemesi, mikanın kurumaya karşı duyarlı olmadığını belgeler.

Montmorillonit grubu minerallerin dilatometre eğrilerinde, başlangıçtaki bir genleşmeden hemen sonra, 180-200°C de düşüş görülür. Küçülmenin yol açtığı bu düşüş eğrisi, ilk su kaybını belirler. 300-600°C arasında ortaya çıkan genleşmenin ardından, yeniden bir küçülme ortaya çıkar. İkinci su kaybının belirlendiği bu sıcaklıktan sonra, 850°C de oluşan ani bir düşmenin belirlediği küçülme, montmorillonit doku iskeletinin parçalandığını gösterir. (Resim 16)



Resim 16.
Kaolinit, montmorillonit ve illitin dilatometre genleşme – küçülme eğrileri.

Killerin kvartz ile karışık olmaları, dilatometre aygıtında göstermiş oldukları genleşme ile saptanabilir. Killerin içindeki serbest kvartzın belirlenmesi için, hammaddeye 1000°C ye kadar bir ön pişirim uygulanmalıdır. Bunun gerekçesi, diğer kil minerallerinin reaksiyonlarının etkisiz duruma getirilmesidir. 500-600°C arasında ortaya çıkan ani bir genleşme ile, hammaddenin içindeki serbest kvartzın niteliği belirlenir. (Bk. ÖZSÜZ SERAMİK HAMMADDELERİ - Kvartz)

Genleşme eğrisinin uzunluğu ile, kildeki serbest kvartzın miktarı yüzde olarak hesaplanabilmektedir. Aynı şekilde bu serbest kvartzın ince veya kaba tanecikli oluşu da, dilatometre genleşme eğrisinden tanımlanabilir. Eğrinin dik olması kaba, eğrinin erken başlayıp yavaş yükselmesi, kildeki ince taneli kvartzın varlığını belirler.

7.9. Diferensiyal Termal Analiz (DTA) Deneyi

Hammaddenin düzgün bir şekilde ısıtılması sırasında, maddeyi oluşturan fiziksel ve kimyasal bileşimleri değişikliklere uğrarken, oluşturdukları sıcaklık farklılaşmaları, ekzotermik ve endotermik olarak açığa çıkar. (Ekzoterm = sıcaklık veren, endoterm = sıcaklık alan)

Kil minerallerinde görülen ekzotermik reaksiyonlar, organik maddelerin yanması, yüksek sıcaklıklarda yeni fazların oluşumu, amorf maddelerin kristalleşmesi nedeniyledir. Bu reaksiyonlar sonucu, sıcaklık açığa çıkar.

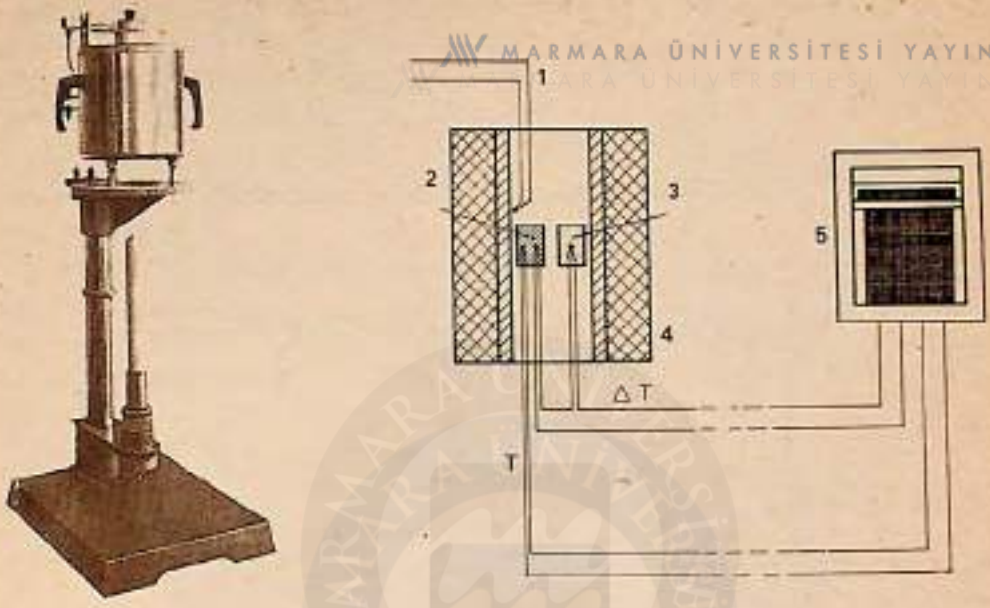
Endotermik reaksiyonlar, su kayıpları (absorbe edilmiş suyun ve kil mineral iskeletindeki suların kayıpları), kristal yapının bozulması, karbon dioksit veya sülfür trioksit kayıpları sonucu oluşurlar.

DTA aygıtı ile araştırması yapılacak harmanlanmış ve ön öğütülmesi yapılmış kilden bir parça alınır, toz haline gelinceye dek inceltilir. Reaksiyonların sağlıklı olmasını sağlamak amacı ile madde, 0.090 mm elekten geçecek şekilde hazırlanır ve kurutulur. Hazırlanan madde, aygıtın plâtin yuvalı iki borusundan birine doldurulur. Diğer plâtin yuvada ise, "inert" olarak tanımlanan, ön pişirim ile reaksiyonlarından arınan saf kaolin vardır. Denenen hammaddenin içine konulduğu başlıkta bir, inertin içinde de iki termokupl bulunmaktadır. Bu başlıklar birlikte, dikey olarak, sıcaklığı dakikada 10°C yükselen bir fırına sokulurlar. (Resim 17)

Isıtma sonucu oluşan reaksiyonlar bir yazıcı aracılığı ile kâğıt üzerine aktarılırlar. Oluşan bu reaksiyonlar, sürekli bir eğri şeklinde, yatay bir baz doğrultusunun altında ve üstünde eğriler verir.

Kaolinit grubuna giren kil mineralleri, DTA deneyinde büyük ekzoterm ve endoterm eğrileri verirler. Kaolinitin düşük sıcaklıkta endotermik eğri vermesine karşın, halloysit 150°C dolayında, absorbsiyon suyunun çıkmasını belirleyen bir endoterm reaksiyon gösterir. 500-600°C arasında görülen endoterm reaksiyon ise, kristal suyun verilmesi ile bozulan kristal yapının belirtisidir. Endoterm reaksiyonların yüksek sıcaklığa doğru kayması, mineralin iyi kristalize olma durumu ile orantılıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Resim 17

DTA aygıtı ve çalışma prensibini gösteren kesiti.
(1. Fırın termokuplu, 2. İnert, 3. Deney, 4. Fırın, 5. Yazıcı) (Netzsch – Selb)

Farklı tane iriliklerinin varlığı ve dağılımı da, endoterm eğrinin başlangıç ve bitiş noktaları üzerinde etkili olur. Geniş eğrilerde kaba, dar eğrilerde ise ince tanelerin yoğunluk kazandığı saptanır.

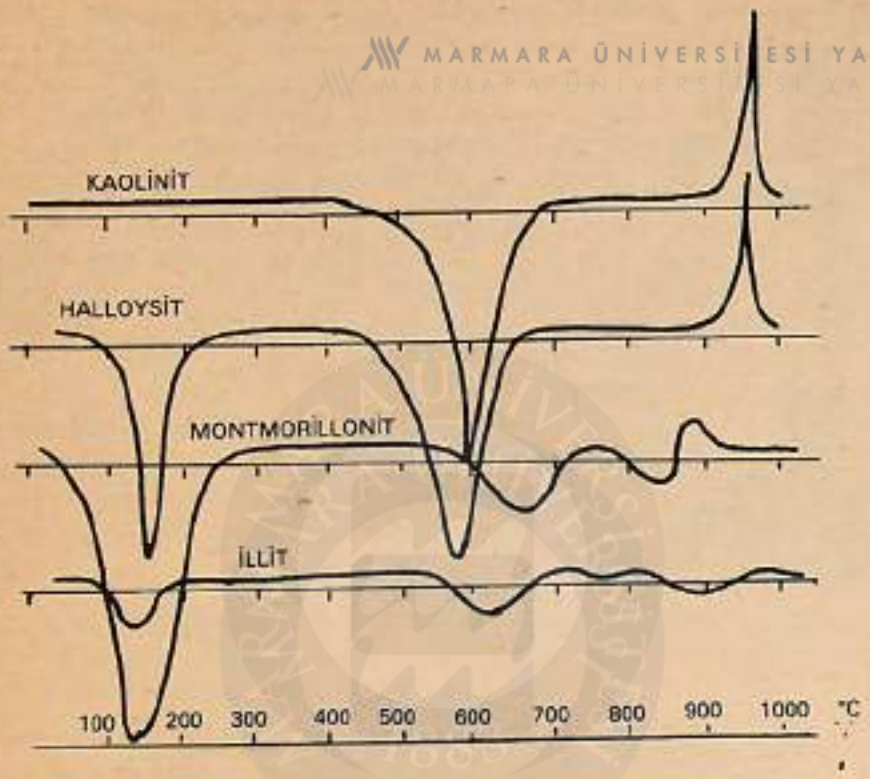
950-1000°C arasında ani olarak görülen ekzotermik reaksiyon, kaolinit ve halloysitte dar, ince ve uzun olarak görülür.

Mika içeren kil minerallerinin DTA eğrileri çok farklılıklar göstermekte olup değerlendirilmeleri güçtür. İllitik killerde görülen 120°C deki endoterm reaksiyona, serizitte rastlanmaz. 500-600°C arasında, kaolinite oranla daha yayvan bir minimum görülür.

Montmorillonitler de farklı DTA eğrileri vererek değerlendirilmelerini güçleştirirler. Bir kilin montmorillonit oranını kantitatif (=sayısal) olarak belirlemek bu yüzden güçleşir. Genel olarak bu kil minerallerinde 100-250°C arasında büyük bir endoterm eğrisi görülür.Bunun arkasından 600-700°C arasında diğer bir endoterm reaksiyon gelir. Kristal ve konstitution (=yapısal) suyunun verildiği bu reaksiyondan sonra da,800-900°C arasında üçüncü bir endoterm ortaya çıkar. 900°C nin üzerinde de oldukça yayvan bir ekzoterm eğrisi oluşur. (Resim 18)

Her kil mineralinde bulunabilen serbest kvartzın DTA aygıtı ile de saptanması olanağı vardır. Çok küçük bir endoterm olay olan kvartzın 575°C deki beta-alfa

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Resim 18

Çeşitli kil minerallerinin DTA aygıtında gösterdikleri endoterm ve ekzoterm reaksiyonlar.

değişkenlikleri, kil minerallerinin o sıcaklıklardaki kristal sularının verilmesi ile ortaya çıkan endotermler ile örtülür.

Serbest kvartzın saptanacağı örnek önce pişirilirse, diğer bütün reaksiyonlar ortadan kalkacağından, kvartzın verdiği endoterm eğrisinin büyüklükleri de izlenebilir. Bu sırada DTA aygıtı ölçerinin duyarlılığını 10 misli arttırmak gerekir.

7.10. Kimyasal Analiz

Seramikte gereksinme duyulan kimyasal analiz, anorganik kalitatif (=niteliksel) ve kantitatif (=sayısal) kimyasal analizlerdir.

Klâsik anorganik analiz yönteminde, birbirini izleyen reaksiyon gruplamaları ve bunların ayırımları yapılır. Bu ayırım yöntemi analitik kimyanın esasını oluşturur. (Kay: El)

Günümüz modern analiz yöntemleri ve aygıtları ile çabuk, sağlıklı ve güvenilir kimyasal analizler yapılmaktadır. Geliştirilen aygıtlar arasında en çok kullanılanlardan biri de Atomic Absorbtion aygıtıdır. (Resim 19)

Atomic Absorbtion spektrofotometre yöntemi ile kimyasal analiz yapmadan önce, diğer klâsik yöntemlerde olduğu gibi, ilk önce örnek hazırlama işlemi yapılmaktadır. Tüm seramik hammaddeleri için, kuru maddeden çözelti elde etmek aynı yöntem ile yapılmaktadır.

Analizi yapılacak hammadde örneği, 0,1 gr olarak plâtin kroze içinde tartılır. Tartılan örneğin üzerine tartımın altı katı lityum metaborat ($LiBO_2$) katılır.

Sıcaklığı 1000°C ye getirilen fırına konulan plâtin kroze içinde 15-20 dakika süre ile eritiş yapılır. Bu eritişin görünümü saydamdır. Fırından alınan plâtin kroze, bir beher kabına konulur ve eritiş krozeden sıcak asitli su ile ($HCl + H_2O$) sürekli karıştırılarak çıkarılır. Çözünme saydam olmalıdır. Bunun sağlanmadığı durumlarda, çözüntüde parçaların bulunması hallerinde, eritişin yinelenmesi gerekir. Elde edilen çözelti 250 ml lik balon jojeye alınır, soğutularak markaya tamamlanır.



Resim 19

Atomic Absorbtion aygıtı.
Ortada alev bölmesi, sağda ışımayı belirginleyen duyarlı dalga boyu göstergesi

Bu esas ana çözeltiden, atomic absorbtion aygıtının duyarlılığına uyacak derişiklikte çeşitli çözeltiler hazırlanır. Örneğin, % 9-13 Na_2O içeren sodyum fldspatı için 1/50 seyreltme yapılır.

Hazırlanmış olan standard çözeltiler, bir mililitrede 0,8-0,6-0,4-0,2-0,1 mikrogram Na olan çözeltilerdir. Örneğin 0,8 mikrogram/ml Na içeren bir çözelti aygıtta 0,23 absorbans gösterir.

Atomic absorbtion aygıtına, hangi element ile çalışılacaksa o elementin lâmbası takılır, lâmba değiştirilme işleminden sonraki 15-20 dakikalık süre, lâmbanın ısıması için gerekli olan süredir.

Atomizasyonu oluşturmak için kullanılan gazlar farklıdır. Örneğin Ca, Na, K, Fe, Mg çalışılırken hava-asetilen karışımı olan gaz kullanılır. Al, Ba, Si, Ti çahşılırken de

azot oksidul ve asetilen gazları kullanılır. Çözeltinin bu gazların oluşturduğu aleve ulaşması ve yanması emiş yapan bir kapilar düzen aracılığı ile olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Atomic absorbtion aygıtında alevin görevi, gelen aeresol maddeyi katod lâmbasından ışık absorbliyacak (absorbe etme = emme) şekilde, atomik buhar şekline getirmektir. Bu sırada elektronlar da, "rezonans dalga boyu" olarak kabul edilen ışığı oluştururlar. Rezonans dalga boyu, elektronların en düşük enerji seviyesinden en yüksek enerji seviyesine geçişine eşdeğer olan dalga boyudur.

Dalga boylarını temsil eden absorblanan ışık enerjisi elektrik sinyaline dönüştürülür. Bu sinyal, aygıtın göstergesi tarafından kayıt edilir. Işık enerjisinin büyüklüğü, çözeltideki elementin konsantrasyonuna bağlıdır.

Göstergedeki sapma önce standart çözeltilerde okunur ve bu değerlerin bir grafiği çizilir. Bu grafiğin düşeyini "sapma" ve yatayını da "element mikrogram/ml" değerleri oluşturur.

Örnekten okunan sapmanın grafikten okunan mikrogram/ml değeri ile karşılaştırılması sonucu, elementin varlığı sayısal olarak saptanır.

8. FELDSPATLARA VE KVARTZA UYGULANAN DENEYLER

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

8.1. Feldspatların Kontrolları

Doğadan ham olarak alınan feldspata, önce hidroklorik asit damlatılarak reaksiyon verip vermediği saptanır. Reaksiyon olmaması durumunda feldspat örneği, eriyebileceği bir sıcaklık olan 1250°C ye kadar pişirilir. Erime ve renk durumu kullanılacak çamur ve sır için elverişli ise, kimya laboratuarında alkali ve SO_3 analizleri yapılır.

Bilyalı değirmenlerde sulu olarak 15 saat öğütülen örneklerden elek analizi yapılır. Kullanılan elekler 0,180 - 0,090 - 0,050 - 0,032 mm lik eleklerdir.

Öğütülmüş feldspat kurutulup, bu kuru karışımından belli bir ağırlık alınır, nemlendirilir ve hidrolik presde 500 kg/cm^2 basınç ile silindirik plaka basılır. Bu deney plakası, sıcaklığı bilinen fırında pişirilip, boyutlarındaki değişiklikler ve erime renkleri saptanır.

8.2. Kvartzın Kontrolu

Doğadan alınan kvartz örneğinin önce hidroklorik asit ile reaksiyon verip vermediği izlenir. Fırına verilerek pişme rengi kontrol edilir.

Bilyalı değirmenlerde 15 saat sulu olarak öğütülen örnekler 0,180 - 0,090 - 0,050 - 0,032 mm eleklerden geçirilerek elek analizleri yapılır.

Kimya laboratuarına verilen örnekten kimya analizi yapılarak SiO_2 oranı saptanır.

1883 MARMARA ÜNİVERSİTESİ

9. SERAMİK ENDÜSTRİSİNDE ÇAMUR HAZIRLAMA

Plâstik seramik hammaddeleri doğada ocaklarında, hiçbir zaman doğrudan doğruya çamur yapımında kullanılacak şekilde bulunmazlar. Sık sık ocak içinde bile farklılıklar gösterirler. Bu nedenle ocaktan çıkan hammaddenin içindeki zararlı maddelerin ayıklanması, belli bir tane büyüklüğüne gelinceye dek kırılıp ufalanması gerekir.

Ayrıca plâstik hammaddelerdeki bağlayıcı ve özlü kısımların ayrılması ile, o hammaddeye belli bir bağlayıcılık ve plâstiklik kazandırılması gerekir.

Dozlama veya karıştırma işlemi ile de, kullanılabilecek çamuru oluşturan özlü ve özsüz komponentlerin (=ögelerin) bir araya gelmesi sağlanır.

Özsüz seramik hammaddelerine çoğunlukla ufalama ve tane büyüklüklerine göre ayırma işlemi uygulanır.

Çamur hazırlama yönteminin seçimi ve seçilen bu yöntemin uygulanmasında oluşacak olan hatalar, sonuçta üretilen ürünün kalitesini olumsuz olarak etkiler. Çünkü hazırlamada yapılan hatalar, genellikle kuruma ve pişme sonunda ortaya çıkarlar.

9.1. Çamur Hazırlamadaki Genel Aşamalar

9.1.1. Ayıklama

Hammadde içindeki zararlı etki yapabilecek, plâstikliği bozabilecek maddelerin ayrılması gerekir. Bu işlem daha ocakta, hammadde damarının bulunduğu yerde yapılabildiği gibi, çıkan hammaddenin sonradan taş ayıklayıcı valslerden geçirilmesi ile de yapılabilir.

Seramik hammaddelerine uygulanan en bilinen ayırma yöntemi,kaoline uygulanan ayıklama işlemidir.

9.1.2. Ufalama

Bu işlem, ocaktan çıkan iri, kaba ve sert hammadde parçalarının belli bir tane büyüklüğüne gelinceye dek, çeşitli makinalar ile kırılması ile yapılır. Özsüz seramik hammaddeleri, çoğunlukla basınçla ezildikleri zaman gevrek olduklarından kırılabilirler. Bu kırma işleminde en büyük rolü, o hammaddenin kristal yapısı ve sertliği oynar.

9.1.3. Tane Büyüklüğüne Göre Ayırma

Bu işlem ile, çeşitli tane büyüklükleri bir sınır içinde toplanır. Özsüz seramik hammaddeleri genellikle ufalama makinalarından elde edilen tane büyüklüğü veya eleklerden elenerek elde edilen tane büyüklüğü ile kullanılırlar. Plâstik hammaddelerin tane büyüklüğüne göre ayrılması çeşitli yöntem ve makinalar ile yapılır.

9.1.4. Karıştırma

Karıştırma aşaması ile, elde edilmesi istenen çamurun her kısımında aynı fiziksel ve kimyasal özelliklere varılmak istenir. Böylelikle karıştırma, çamur hazırlamanın son bölümünü oluşturur.

Şekillendirmede kullanılacak olan çamurun homojenliği ile, üretilen malların kuruma ve pişme sonrası problemleri belli koşullarda büyük ölçüde önlenebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu nedenle, çamur hazırlamanın en zor aşaması olan karıştırmanın başarılı olması gerekir. Bu başarı çeşitli faktörlerden etkilenir: Karıştırılan çamurun viskozitesi, plâstik veya az plâstik komponentlerin (=ögelerin) varlığı, karışımın kuru, plâstik veya sulu yapılması gibi.

9.2. Doğal Çamur Hazırlama Yöntemleri

Doğal çamur hazırlama deyiminden şu anlaşılır: Güneş, yağmur, don gibi doğa etkileri ile bakterilerin oluşturdukları dış etkilerin, kısmen veya bir arada hammadde üzerindeki yapmış oldukları değişikliklerdir. Bu etkilerle belli bir süre bekletilen çamur özlülük, plâstiklik ve homojen bir rutubet kazanabilir.

Üç tür doğal çamur hazırlama yöntemi vardır

9.2.1. Yığmak ve Depolamak

İşletmenin kötü hava koşullarını da düşünerek yaptığı rezerve hammadde depolamasıdır. İyi koşullarda yapıldığı zaman, biriktirilen hammadde bekleme ile bazı yeni özellikler kazanır. Bu depolama sırasında, hammadde üzerine çevre fabrikaların endüstri artıklarının ve zararlı maddelerin çökmesi ve bulaşması önlenmelidir.

İyi bir dinlenmiş hammadde elde etmek için, depolama işleminin en az 3-4 ay sürmesi gerekir.

9.2.2. Çamur Dinlendirme Havuzu

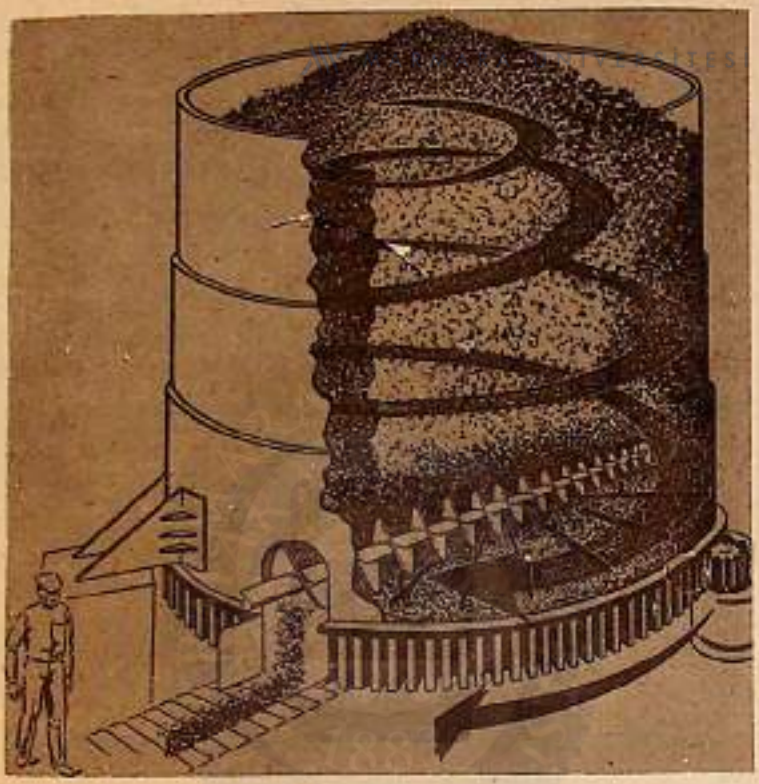
Kural olarak ön hazırlanması yapılmış kuru ve rutubetli çamurun konduğu, amacın çamura eşit rutubet ve bağlayıcılık kazandırılması olan özel havuzlardır.

Eskiden beri kullanılan bir yöntemdir. Bugün modern tesislerde, eskiye göre çok daha az bir zamanda, yaklaşık üç haftada, tuğla, kiremit endüstrilerine gerekli olan çamur hazırlanabilmektedir. Bu havuzların beslenmesi ve boşaltılması tamamen otomatik olarak yapılır. Havuzun üzerinde, havuz boyunca raylar üzerinde hareket edebilen bir bant aracılığı ile, havuzun istenilen bölgesine, belirli zamanlarda yükleme yapılır.

Dinlenene çamurun havuzdan alınmasında, havuzun genellikle uzun kenarlarının boyunca hareket edebilen ve belli bir eğimle çamuru kepçeleri ile kazıyarak yukarı çeken kepçeli kazıyıcılardan yararlanılır. Kepçelerden bir bant üzerine aktarılan çamur, şekillendirme makinalarına iletilir.

9.2.3. Çamur Çürütme Kuleleri

Ön hazırlaması yapılmış olan çamur, karanlık, sıcak ve rutubetli bir kulede, belli bir süre bekletilir. Bu bekletme sırasında çamurun içinde bulunan bakteri ve mantarlar, ortamın elverişli olması nedeni ile, çamur içinde faaliyete geçip, bir taraftan üreyip, diğer taraftan çamuru çürüterek bağlayıcılık ve plâstiklik özelliği kazandırırlar.



Resim 20

Çamur çürütme kulesi.
(Rieter Werke-Konstanz)

Eskiden beri bilinen ve uygulanan bu yöntem, büyük bir olasılıkla ilk kez Çin'de, porselen çamurunun yıllarca dinlendirilmesinde uygulanmıştır. Eskiden çamurun daha çabuk çürümesini sağlamak için, içine katkı olarak gübre bile atılmaktaydı. Bugün ise modern çürütme kulelerinde süre birkaç güne inmiştir. Gübre yerine de çabuk üreyen, klorofilsiz mantarlarla denevler yapılmaktadır.

Çamur çürütme kuleleri yaklaşık 6-7 m yükseklikte ve 4-5 m çapında olan silindirik yapılardır. Üstten bantla beslenen kulenin içinde çamur, sürekli olarak yukarıdan aşağıya doğru hareketlidir. Bu sırada kulenin altındaki açıklıktan, kulenin sürekli dönen alt tablasının üzerinde bulunan ve bu tablanın çapı boyunca hareket eden burgu, hazırlanmış olan çamuru dışarı taşır. (Resim 20)

9.3. Endüstriyel Çamur Hazırlama Yöntemleri

Çamur hazırlama yönteminin seçiminde çeşitli faktörler rol oynar. Bunlar, kullanılan hammaddenin türü, sayısı, üretilecek olan malın türü ve önem derecesi gibi faktörlerdir.

Günümüzde yaş, yarı yaş, kuru, sıcak ve yeni yöntemler olarak beş tür çamur hazırlama yöntemi gelişmiştir.

9.3.1. Yaş Çamur Hazırlama

Bu hazırlama yöntemi ile, sonuçta farklı ggörünümde olan çamurlar hazırlanabilir. En homojen bir çamur karışımı bu yöntemle sağlanır. Sonuçta plâstik, sulu ve kuru olarak adlandırılan çamur türleri elde edilebilir.

9.3.1.1. Plastik Çamur

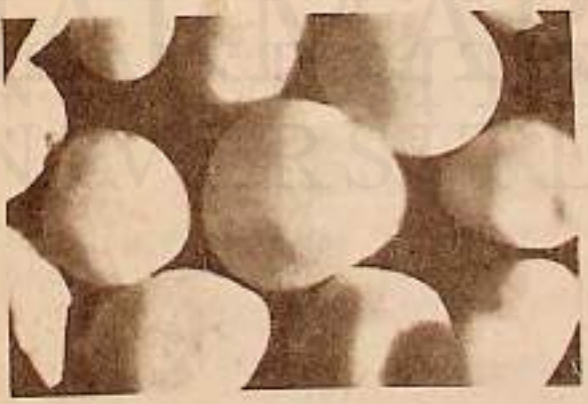
Özsüz ve sert maddeler bilyalı değirmenlerde su ile öğütülürler. Diğer taraftan suda açılabilen maddeler pervaneli açıcılarda su ile açılırlar. Değirmenden gelen sulu karışım açıcıdaki karışım ile karıştırılarak bir havuzda toplanır. Bu havuzlardan pompalar aracılığı ile çekilen çamur, suyundan uzaklaştırılmak üzere filterpreslere basılır. Filterpresten çıkan plâstik çamur, vakumlu veya vakumsuz karıştırıcılarda karıştırılarak kullanılır.

9.3.1.2. Sulu Çamur

Döküm çamuru denilen sulu çamurun yapımında da yaş çamur hazırlama yöntemi uygulanmaktadır. Özsüz ve sert maddeler bilyalı değirmenlerde su ile öğütülürler. Aynı anda pervaneli açıcılarda, su ve elektrolit denen kimyasal akışkanlık maddeleri ile açılan kil ve benzeri plâstik maddeler, değirmen karışımı ile dozlanarak karıştırılır. Dinlenme havuzlarında bekletildikten sonra döküm çamuru olarak kullanılır.

9.3.1.3. Kuru Çamur

Yaş çamur hazırlama yönteminden yararlanarak kuru çamur elde etmek şu şekilde olmaktadır: Bilinen şekillerde değirmenlerde öğütülen ve açıcıda açılan maddeler, karıştırılıp pompalarla püskürtmeli kurutuculara iletilirler. (Bk. Resim 10) Bu kurutucularda kuruyarak granüle şekle gelen kuru çamur, pres ile kuru şekillendirmede kullanılır.



Resimde püskürtmeli kurutucu ile elde edilen, tanecik büyüklüğü yaklaşık 0,2 mm olan kuru pres çamuru görülmektedir.

9.3.2. Yarı Yaş Çamur Hazırlama

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bu çamur hazırlama yöntemi ile kuru ve yaş hazırlamanın bir bileşkesi elde edilir. Kuru veya az kuru, belli bir incelikte öğütülmüş kil, özsüz maddeler ile önce belli bir bileşim için karıştırılır. Sonradan bu karışım su katkısı ile plâstik kıvama gelinceye dek çift burgulu teknelerde karıştırılır. Buradan vakumlu veya vakumsuz karıştırıcılara alınarak, kullanılan plâstik çamur elde edilir.

9.3.3. Kuru Çamur Hazırlama

Bu yöntemde iki metod da kullanılabilir. Birincisi, tüm maddelerin ayrı ayrı kuru öğütülüp, sonradan dozlanarak karıştırılmasıdır. İkinci metodda ise reçetedeki maddelerin tümü birlikte bir değirmen içinde öğütülürler. Bu işlemler için kuru öğütme yapabilecek ısıtmalı veya ısıtmasız bilyalı değirmenler kullanılır. Değirmen içinde belli bir inceliğe gelen maddeler emilerek siklonlara verilir. Siklonların alt ve üst ağızlarından alınan öğütülmüş kuru maddeler amaca göre kullanılır.

9.3.4. Sıcak Çamur Hazırlama

Sıcak çamur hazırlamadan amaç, plâstikliği az olan çamur karışımlarına belli bir özlülük kazandırmak, üretilen malın kuruma süresini kısaltmaktadır. Bu işlem için gerekli olan sıcak su ve su buharı, özel sistemlerle çamur karıştırıcısına aktarılır. Sıcak olarak verilen su ile çamur, tablalı karıştırıcıda yoğurulma kıvamına gelir. Bu sırada karıştırıcının içine su buharı verilerek karıştırma sürdürülür. İşlem 5-6 dakika gibi kısa bir süre devam eder ve çamur karıştırıcıdan alındığında sıcaklığı 50-70°C arasında olur. 1 ton çamurun 1°C ısıtılması için ~ 0,8 kg su buharına gerek vardır.

9.3.5. Diğer Çamur Hazırlama Yöntemleri

Merkezkaç kuvvetli çamur hazırlamada, hammadde belli tane büyüklüklerine göre ayrılır. Bu ayrılan kısımlar sonradan karıştırılarak belirli bir karışım elde edilir.

Çok kısa dalgalı ses titreşimleri ile, sert olarak bilinen hammaddeler ufak parçalara ayrılabilirler. Örneğin silisyum karbid rezonans (=titreşim) etkisi ile hiçbir öğütme aracı olmaksızın kısa bir sürede 0,012 mm nin altında tane büyüklüğüne dönüştürülebilmektedir.

9.4. Seramik Çamur Hazırlama Makinaları

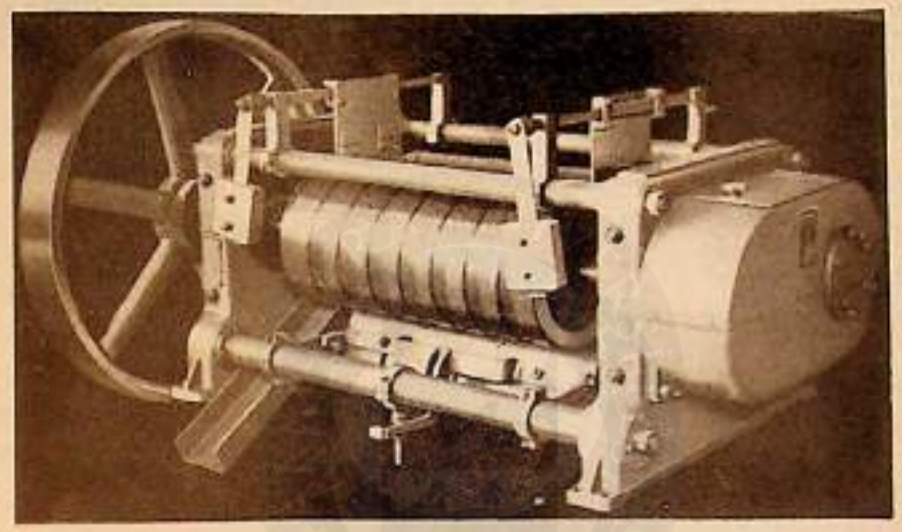
Seramik endüstrisinde kullanılan hazırlama makinalarının sayısı çok fazladır. Kullanma alanları ve görevlerine göre farklı bölümlerde incelenebilirler. Birkaç görevi birarada gören hazırlama makinaları da vardır.

9.4.1. Ayıklama Makinaları

Hammadde içindeki zararlı ve kaba maddelerin hazırlama sırasında ayrılması gerekir. Bu işlem hammaddenin ve çamur hazırlamanın türüne göre farklı makinalar ile yapılır.

9.4.1.1. Taş Ayıklama Valsleri

Biri spiralli, biri düz olan iki silindirin, birbirine karşıt yönde dönmesi ile, araya giren çamurun incelen kısımları aşağıya dökülür. Taş gibi iri ve sert parçalar ise spiralin üzerinde kalır ve aralarından bir tarafa doğru itilir. (Resim 21).



Resim 21

Taş ayıklama valsi. (Händle – Mühlacker)

Aynı işlemi gören konik valslerde ise, iri parçalar konik olan valslerin büyük çapları yönünde atılırlar.

9.4.1.2. Hidrosiklon

Santrafüj (=merkezkaç) sistemli bir ayırıcıdır. İri tanelerinden ayrılması istenen karışım, sulu bir bulamaç şeklinde 1-4 atü basınçla, hidrosiklonun en geniş çaplı dairesinin iç çevresinde bir spiral çizecek şekilde pompalanır. Sulu karışım içerde dönerek hareket halinde iken, ağır taneler aşağıya doğru, "primer akım" denilen bir hareketle düşerler ve alt çıkıştan çıkarlar. Daha hafif olan ince taneler ise "sekunder akım" ile yukarı doğru yüzerek çıkarlar.

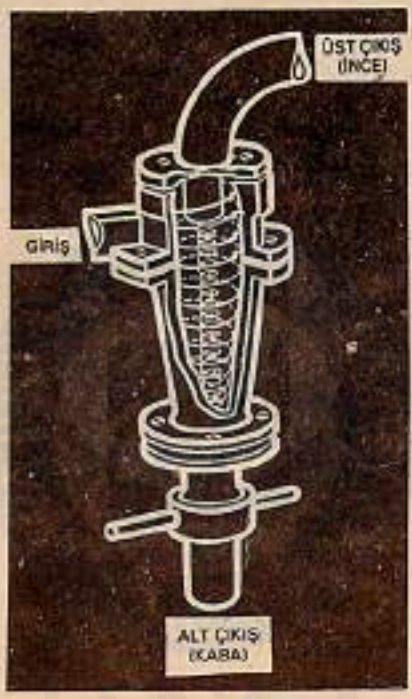
Hidrosiklonun verimi şu şekilde hesaplanır:

$$HV = R_1.R_2.\sqrt{P_1-P_2}$$

HV = Hidrosiklon verimi (m^3/saat)
R_1 = Giriş çapı (cm)
R_2 = Üst çıkış çapı (cm)
P_1 = Giriş basıncı (atü)
P_2 = Üst çıkış basıncı (atü)

Hidrosiklonların boyları ve çapları küçüldükçe, ayırma yetenekleri de artar. Büyükler 50 mikrona, 10 cm lik hidrosiklonlar ise 5 mikrona kadar tane ayırabilir. (Kay: A2)

Kaolin ayırılmasında çok sayıda hidrosiklon bir araya batarya olarak bağlanıp verim artırılır.



Resim 22

Hidrosiklonun çalışma prensibi.

9.4.2. Filtre Makinaları

Kaba tanelerinden uzaklaştırılmış olan sıvı çamurun suyunu uzaklaştırıp plâstik çamur elde etmede filtrelerden yararlanılır.

9.4.2.1. Bölmeli Filterpers

Esas yapısını, birbirine paralel çok sayıda plâka ile bunlara gerilmiş özel bezler oluşturur. Plâkaların ortasından geçen merkezi açıklıktan, sıkı sıkıya yanaştırılarak sıkılan plâkaların içine, 5-10 atü basınçla sıvı çamur basılır. Çamurun geçemeyeceği gözeneklilikteki bezden yalnızca su dışarı süzülür ve plâkalar arasında plâstik çamur pideleri oluşur.

Kaolinlerde pres süresi 2-3 saat, daha özlü olan killerde bu süre, özlülüğe göre 6-10 saat arasında değişir.

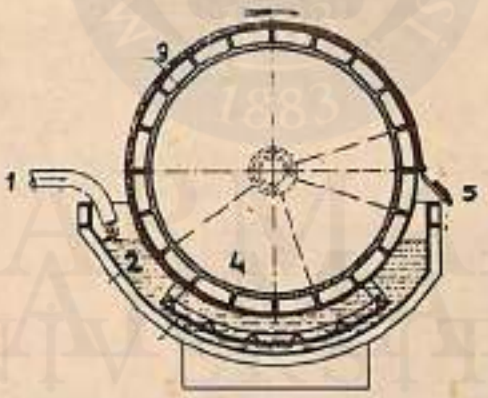


Resim 23

Hidrolik kapatma sistemli bölmeli filterpres. (Dorst-Kochel)

9.4.2.2. Döner Filtre

Periyodik (=aralıklı) çalışan filterpresin aksine, kontinü (=sürekli) çalışan bir çamur presleme makinasıdır. (Resim 24)



Resim 24

Döner filtre kesiti.

Sıvı çamur bir hazneye akıtılır. (1 ve 2) Bu haznenin içinde, üzeri filtre bezi ile kaplanmış bir silindir (3) belirli bir hızla döner. Silindirin içinde oluşturulan bir emme sistemi ile (4), silindire sıvanan çamurun yavaş hareket sırasında suyu uzaklaştırılır. Turunu tamamlayan silindir, tekrar çamur haznesine dalmadan önce, silindirin üzerinden plâstik çamur kazınarak alınır (5).

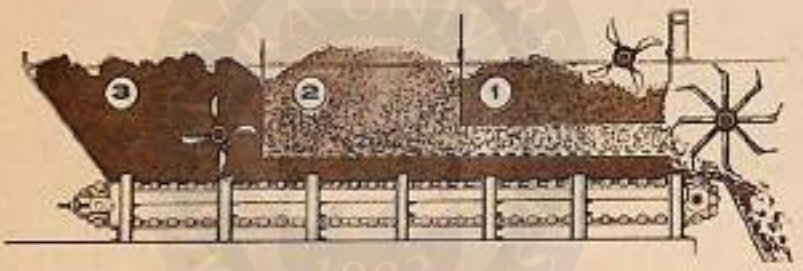
9.4.3. Dozlama Makinaları

Ön öğütülmesi yapılmış olan maddelerin belirli bir oranda karışmasını dozlama makinaları sağlar.

9.4.3.1. Bölmeli Dozlayıcı

Yaklaşık 1 m yüksekliğinde 3-6 m uzunluğunda büyük bir kutu şeklinde bir dozlama aracıdır. Diğer bir görevi, şekillendirme makinalarını aynı debide (=verimlilikte) beslemesidir.

Esas yapısını altta yürüyen, genellikle çelik bir bant ve bu banta dik olan bölmeler oluşturur. Bu bölmeler birbirlerine paraleldir ve aralarında yukarı-aşağı ayarlanabilir sürgüler vardır. Bölmelerin herbirine karışıma girecek olan maddeler doldurulur, karışım oranına göre de önlerindeki sürgüler az veya çok yukarı doğru çekilir. Alttaki hareketli bant yürüdükçe, herbir sürgü alt açıklığından çıkan hammadde, bir sonraki ile birleşerek çıkışa doğru gider. Çıkıştaki enlemesine yatay mildeki dişler gelen hammaddelerin tümünü birden karıştırarak işletme bandına aktarır. (Resim 25)

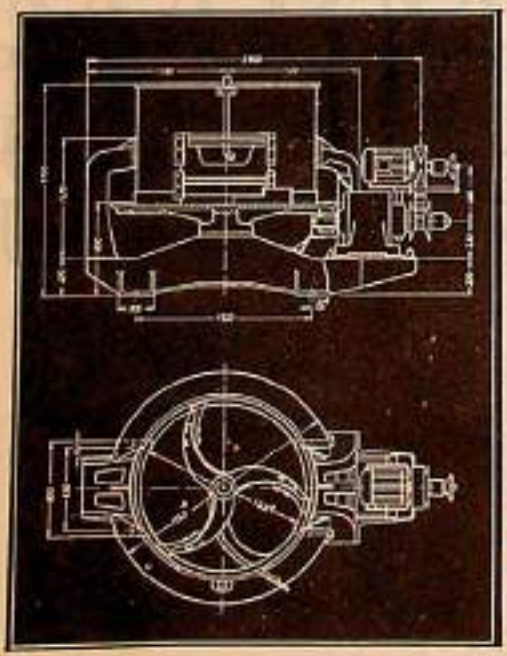


Resim 25

Bölmeli dozlayıcı.

9.4.3.2. Yuvarlak Döner Dozlayıcı

Silindirik sabit bir hazne ve bunun altında dönen tabla esas yapısını oluşturur. Silindirin üzerinden dökülen maddeler, hem silindirin ortasındaki üç ayaklı

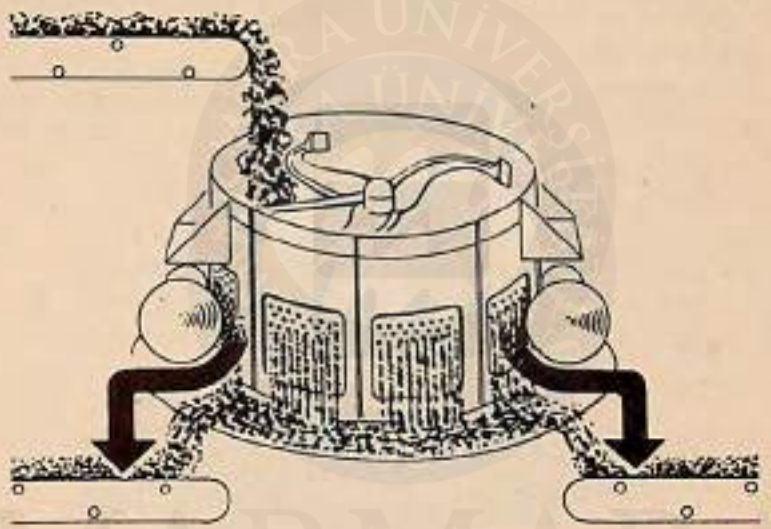


Resim 26

Yuvarlak döner dozlayıcı kesit çizimleri. (Rieter Werke-Konstanz)

karıştırıcı, hem de döner tablanın hareketi ile karışır. Döner tabla ile silindir arasındaki açıklıktan bir kazıyıcı aracılığı ile dışarı alınan çamur, işletme bandına alınır. (Resim 26)

Silindirik haznenin yan duvarlarına delikli plâkaların yerleştirilmesi ile döner dozlayıcı, "elekli döner dozlayıcı" adını alır. Dönme hareketi ile dozlanan çamur, silindirin yan duvarlarındaki ince deliklerden dışarı çıkarak banda dökülür. (Resim 27)



Resim 27
Elekli döner dozlayıcı.

9.4.4. Ufalama ve Öğütme Makinaları

Sert veya yumuşak, tüm hammaddelerin belli bir tane büyüklüğüne gelmesi için kullanma ve çamur hazırlamadaki sırasına göre ufalanmaları veya öğütülmeleri gerekmektedir.

9.4.4.1. Kil Ufalayıcı

Çok özlü olmayan, taşsız ve rutubetli killeri belli irilikte ufalayan bir makinadır. Altta dönen bir tablanın üzerinde, sabit fakat delikli bir silindir bulunur. Silindirin içinde, alt tablanın ters yönünde, silindir deliklerine sürterek dönen kollar vardır. Yukarıdan doldurulan silindirik haznedeki kil, alt tablanın ve kolların dönmesi sonucu deliklerden çıkmaya zorlanır. Delik büyüklükleri istenilen çapta seçilerek ufalanan kilin belli parça iriliğine sahip olması sağlanır.

9.4.4.2 Kil Yongalayıcısı

Kil ufalayıcısına çok benzeyen bir yapı ve çalışma prensibine sahiptir. Bu makinada silindirdeki delik yerine, tablada rendede olduğu gibi bıçaklı yarıklar vardır. Rutubetli ve büyük parçalar şeklindeki kil yukardan dönen tabla üzerine atılır. Silindirin içindeki sabit kollara çarpan parçalar kendi ağırlıkları ile alttaki ayarlanabilir rende aralıklarından yongalanarak çıkarlar.

9.4.4.3. Kollergang

Her türlü kilin öğütülmesi, doğal ve yapay sert maddelerin parçalanarak belli bir tane büyüklüğüne getirilmesi işleminde kullanılan bir makinadır. Bu makinalarda iki önemli kısım vardır: Delikli ızgaralardan oluşan alt tabla ve bu tablanın üzerindeki ağır silindirik tekerlekler.

Alt tablanın sabit, tekerleklerin hareketli olduğu kollerganglarda yaş öğütme, bunun tersinin olduğu kollerganglarda kuru öğütme yapılır. (Resim 28)

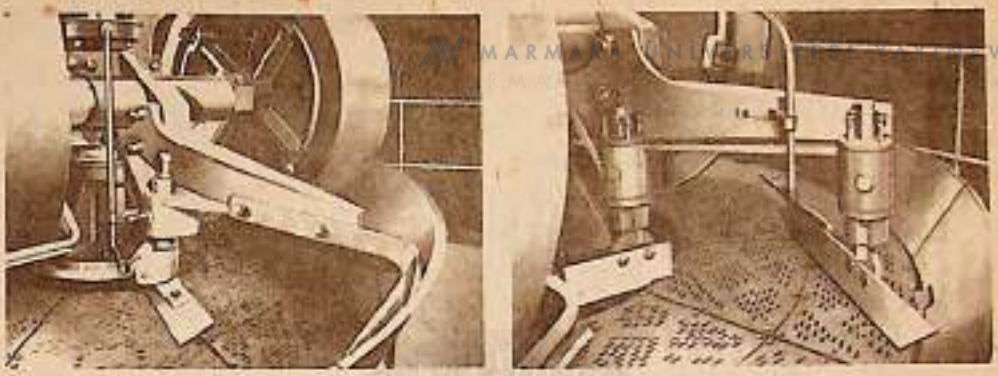


Resim 28

Alt tablası hareketli kuru öğütme yapan kollergang. (Soest Ferrum-Düsseldorf)

Kollerganglardaki tekerlekler, ortadaki döndürücü mile asimetrik olarak bağlanmışlardır. Bu farklı uzaklıktaki tekerlekler sayesinde, daha geniş bir öğütme yüzeyi sağlanır. Dıştaki silindir tekerleğin ezdiği maddeler bir kazıyıcı kürek aracılığı ile orta kısma, içte dönen tekerleğin altına doğru itilirler. Böylece delikli tabladan geçmesi sağlanan belli tane büyüklüğündeki öğütülmüş madde alttan bir bant aracılığı ile alınır. (Resim 29)

Büyük ölçüde öğütücü olarak kullanılan kollerganglar, kuru bir maddenin öğütülüp aynı zamanda rutubetlendirilip pres çamuru olarak kullanılmasında da büyük rol oynarlar.



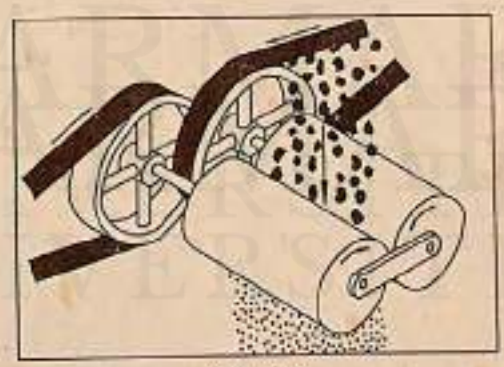
Resim 29

Tekerlekleri hareketli yaş öğütme yapan kollergangda delikli alt tabla ve yardımcı kürekler. (Händle-Mühlacker)

Bu makinalar kullanma amaçlarına göre farklı büyüklüklerde imal edilirler. Silindir tekerlekler ince seramik çamurları için granit veya kvarsitten, kaba seramik için bunlara ek olarak özel alaşımlı paslanmayan çeliklerden de yapılır. Çapları yaklaşık 1-1,5 m, enleri 0,4-0,5 m dolayındadır. Ağırlıkları ise 4-5 ton gelmektedir. Alt tablanın dönme hızı dakikada 15-16 devirdir. Tüm kollergangın verimi saatte 10-15 tondur. Bunu çevirmek için güçlü motorlardan yararlanılır (~ 25-50 kW)

9.4.4.4. Kırıcı ve İnceltici Valsler

Prensipte birbirine göre karşıt yönlerde dönen iki silindirin oluşturduğu yüksek verimli bir makinadır. (Resim 30



Resim 30

Valsin çalışma prensibi.

Silindirlerin çapları büyüdükçe öğütülecek maddenin silindirlere giriş açısı küçülür. Bu ise verimi arttırıcı olarak etki eder. Karışılıklı dönen valsler, paralellikleri bozulmayacak şekilde istenen öğütme inceliğine göre aralanabilirler.

Aynı hızda dönen valslerden başka, "diferensiyal vals" adı verilen bir diğer vals türü daha vardır. Bu sistemde valslerin biri diğerine oranla biraz daha farklı devirde

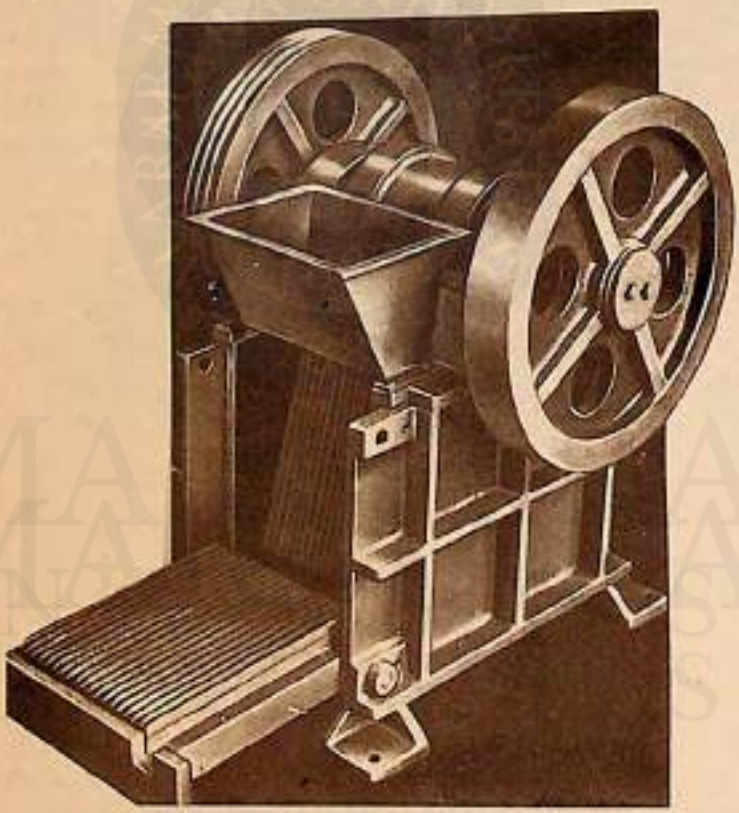
döner. Örneğin 100/120, 120/160 devir/dakika gibi. Böylelikle arttırılan sürtünme gücü, öğütmeye etkili olarak katkı yapar.

9.4.4.5. Çeneli Kırıcı-Konkasör

Kaba seramik hazırlama makinasıdır. İnce seramik çamurları için gerekli sert maddelerin ön kırma işlemi için kullanılır. İri ve orta büyüklükte taneler oluşturur.

Genelde sabit bir plâka ile, buna belli bir açıyla yaklaşan hareketli ikinci bir plâkadan oluşur (Resim 31). Bu iki plâkanın üst ağız açıklığından verilen sert madde aşağıya doğru inerken, hareketli plâkanın devamlı basıncı ile parçalanarak öğütülür. Ayarlı alt açıklıktan çıkacak kadar incelen madde, öğütülmüş olarak alınır.

Hareketli ve sabit plâkaların iç yüzeyleri, öğütme etkisini arttırmak amacı ile tırtıllı olarak yapılmıştır.



Resim 31

Çeneli kırıcı. Önde açılmış durumda sabit plaka. (Siebtechnik-Mülheim)

Konkasörlerde öğütme hareketi ve kuvveti, dirsekli mekanik bir sistemle sağlanır. Destek noktalarının yerleri değiştirilerek oluşturulan sistemlerin hareketli plâkaya tek yönde veya çift yönde titreşim yaptırması sağlanır. En iyi öğütme çift titreşimli çeneli kırıcılarda yapılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

9.4.4.6. Konik Kırıcı

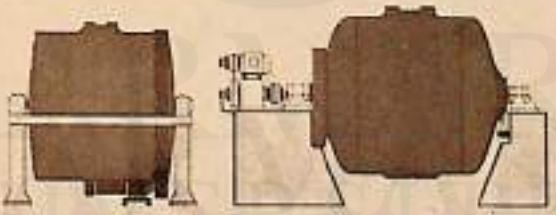
Dışta sabit bir kesik koni bulunur. Bunun içinde dönen içi dolu koni, kendisini çevreleyen çepere her noktasında yaklaşıp uzaklaşarak, yukardan verilen kaba maddeleri incelterek öğütülür. (Resim 32)



Resim 32
Konik kırıcı çalışma prensibi.

9.4.4.7. Bilyalı Değirmenler

Silindirik bir yapıya sahip olan bu değirmenlerin içinde öğütülecek olan madde ile öğütmeyi sağlayan bilyalar bulunur. Eğer öğütme sulu öğütme şeklinde ise ayrıca su ilâve edilir.



Resim 33
Bilyalı değirmenler. Solda üstten kayışlı, sağda dişli aktarmalı döndürme sistemleri. (Dorst-Kochel)

Değirmenin dönmesi sonucu oluşan hareket, içindeki malla birlikte bilyaları da harekete geçirir. Böylece birbirine sürtünme yolu ile bir öğütme başlar.

Öğütmenin başarısını birçok faktör etkiler: Mal değirmene belli ağırlıkta yüklenmeli, su oranı iyi hesaplanmalıdır. Sulu öğütmede değirmenin içinde, iç hacmının yaklaşık 1/3'ü kadar boşluk bırakılmalıdır. Değirmene yaklaşık öğütülecek kuru madde ağırlığı kadar bilya koymak gerekir. Bilya büyüklüğü seçimi çok önemlidir. Büyük-orta-küçük boy bilyaları yaklaşık 1/3 oranlarında alarak tamamlamalıdır. Değirmenlerin büyüklüğüne göre bilyaların çapları yaklaşık 7-5-3 cm olabilir.

Değirmenlerin dönme hızlarının saptanması iyi öğütmenin en önemli noktasıdır. Eğer değirmen yavaş dönerse, mal ve bilyalar iç çeper boyunca bir süre yol alırlar. Ve sonra geri kayarlar. Bu sırada daha çok yuvarlak tanecikler oluşur. Bu öğütmeye "kaskad etkili öğütme" denir ve değirmenin devir sayısı $n = 230/\sqrt{D}$ olduğu zaman ortaya çıkar.

Değirmenin dönme sayısı sınırları $230/\sqrt{D}$ ile $260/\sqrt{D}$ arasında tutulmakla elde edilebilen kaskad etkili öğütme, en uygun ve ekonomik olan öğütmedir.

Daha hızlı bir dönmede, bilyalar merkezkaç kuvvet nedeni ile çeper boyunca bir süre yükselirler. Ağırlıkları nedeni ile tekrar aşağıya düşerek çarparlar. Bu sırada daha çok köşeli tanecikler oluşur. Bu öğütme "katarakt etkili öğütme" olarak adlandırılır ve $n = 300/\sqrt{D}$ olduğu zaman ortaya çıkar. (Kay: P1)



Resim 34

a) Kaskad. b) Katarakt etkili öğütme. c) KRİTİK dönme sayısı.

Bu öğütmede sakıncalı olan yön, değirmen çeperinin ve bilyalarının çabuk aşınmasıdır.

Değirmen "kritik dönme sayısı"na ulaştığı zaman merkezkaç kuvvet nedeni ile, değirmen bilyaları ve öğütülecek maddeler, öğütme olmaksızın değirmen çeperine yapışırlar ve değirmen ile birlikte dönerler. Bu olay da $n = 423/\sqrt{D}$ olduğu zaman ortaya çıkar (Resim 34).

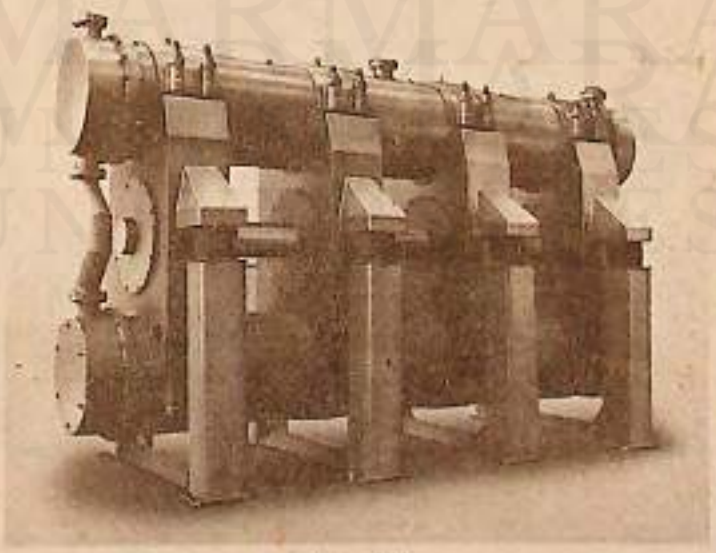
Normal yaş öğütmede n, $250/\sqrt{D}$ ile $280/\sqrt{D}$ değerleri arasında hesaplanır.

n= Değirmenin dönüşü (devir/dk)
250= Sabit değer
D= Değirmen iç çapı (cm)

Yaş öğütmede 50 mikron ve daha küçük tanecikli çamur elde edilebilir.

Kuru öğütmede elekli değirmenler kullanılır. Dışta ince elek, içte kaba elekten oluşan içiçe iki çeper vardır. En içte ise çelik bilyaların bulunduğu öğütme bölgesi vardır. Yaş değirmenlerin aksine kontinü (=sürekli) olarak çalışırlar. Yandan beslenen değirmen döndükçe öğütülen parçalar öğütme duvarlarının arasından eleklere geçerler. İncelenler dışarı çıkar, kaba parçalar ise tekrar geri dönerler.

Öğütmede kullanılan çelik bilgiyaların çapları aynı boylarda yaklaşık 15 cm olarak seçilir ve öğütme bölgesi hacmının % 30-40'ını oluşturacak kadar doldurulurlar.



Resim 35
Titreşimli değirmen. (Humboldt-Köln)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

9.4.4.8. Titreşimli Değirmen

Bu sistem de kaba seramikte kuru öğütme için kullanılır.

Titreşim hareketi yapan bölmeler kontinü olarak beslenirler. Titreşimle hareketlenen çelik bilyalar aracılığı ile mal öğütülerek belli bir yatay yol boyunca basamak şeklinde en alttan öğütülmüş olarak dışarı çıkar. (Resim 35)

Tüm kuru öğütme sistemlerinde tozun çıkması kontrol altına alınarak, çevrenin kirlenmesi önlenir.

9.4.4.9. Çekişli Kırıcı

Çok hızlı dönen bir mal üzerine monte edilmiş çekiç veya benzeri kırıcılar, bir yuva içine üstten gönderilen iri parçalı maddeleri, dönmenin oluşturduğu büyük kuvvetle parçalarlar. Yuvanın altında bulunan deliklerden belli inceliğe gelen maddeler dışarı çıkar. (Resim 36)

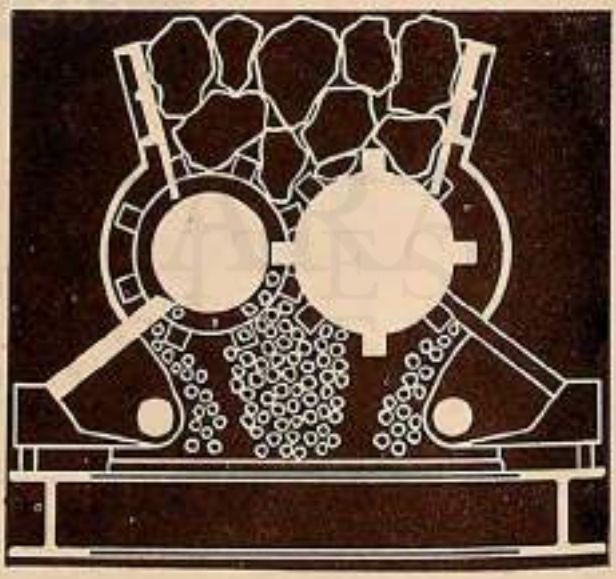
9.4.4.10. Çarpmalı Kırıcı

Karşılıklı çok hızlı dönen ve üzerlerinde çekiçli kollar bulunan iki silindir yukardan atılan kaba malı, makinanın iç duvarlarına ve birbirlerine çarpturarak öğütürler. Gene alttaki ızgaralardan geçen öğütülmüş madde dışarı alınır.

Bu türün bir başka uygulamasında ise, silindirler kolları birbirinin içinden geçecek şekilde karşılıklı dönerler. Kollu çarpmalı kırıcı olarak adlandırılırlar.



Resim 36
Çekiçli kırıcı çalışma prensibi.



Resim 37
Çarpmalı kırıcı çalışma prensibi.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

9.5. Sınıflama Makinaları

Genel olarak tüm öğütme ve ufalama makinalarında, makinanın kendisi öğütülen maddeyi tane iriliğine göre sınıflar. Bunların dışında elekler sınıflama makinaları olarak incelenebilir. Döner ve titreşimli türleri vardır. Her iki tür de kontinü (= [illegible]) çalışır.

Titreşimli elekler en kabadan en inceye kadar alt alta sıralanabilir ve böylece herbir elekten belli bir tane büyüklüğü elde edilir.

9.6. Karıştırma Makinaları

Hazırlamanın en önemli kısımlarından birini karıştırma işlemi oluşturur. Çoğu hatalar, seramik çamurunun yeteri kadar iyi karışmamasından ileri gelir. Adı geçen çoğu makinalar, örneğin dozlayıcı, kollergang, bilyalı değirmen, aynı zamanda karıştırma da yaparlar.

Karıştırma makinalarında, karıştırma miktarı ve süresi büyük rol oynar.

9.6.1. Burgulu Karıştırıcı

Kontinü çalışan bir karıştırıcı türü olup, tek ve çift burgulu olarak ikiye ayrılır. En çok kullanılan, eksenleri birbirine paralel, karşılıklı gelecek şekilde dönen ve üzerlerinde kanatçıklar bulunan burgulardan oluşan tipidir. (Resim 38) Karışması istenen çamur karıştırıcının bir ucundan verilir Millerin dönüşü ile çamur hem karışır, hem de diğer uçtaki çıkışa doğru yol alır.

Bu karıştırıcılarda çamura su katma işlemleri veya alttan geçirilen bir buhar borusu ile sıcak çamur hazırlama işlemleri de yapılabilir.



Resim 38

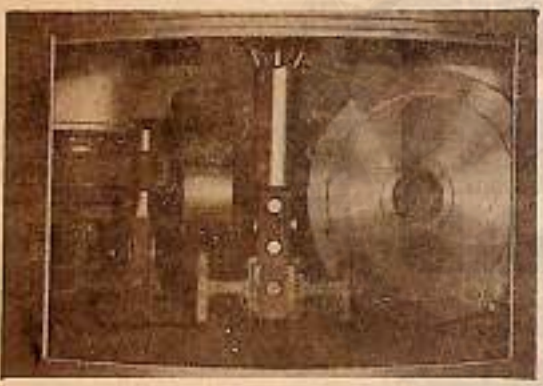
Çift burgulu karıştırıcı detayı
(Händle-Mühlacker)

9.6.2. Karşıt Yönlü Karıştırıcı

Çok iyi karıştırma etkisi olan, periyodik çalışan bir karıştırıcı türüdür. Kuru veya rutubetli çamurların karıştırılması için kullanılır.

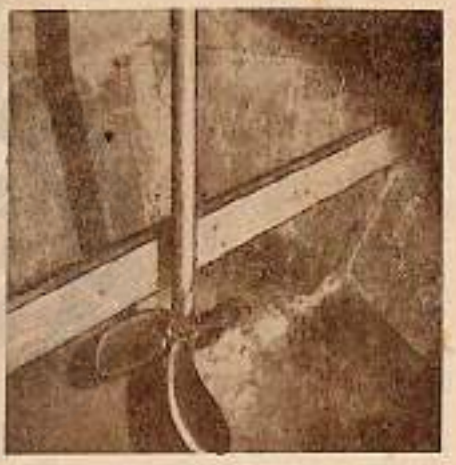
Prensip olarak kollergangı andırır bir sistemi vardır. Altta döner bir tabla bulunur. Bu tablanın üzerinde, onun dönme yönünün tersine dönen tekerlekli ve kürekli iki karıştırıcı vardır. Çok etkili karıştırma faktörleri nedeni ile karıştırma süresi çok kısadır. (Resim 39)

Üstten doldurulan karıştırıcı, karıştırma işleminin her bitişinde alt tabladaki kapak açılarak boşaltılır.



Resim 39

Karşıt yönlü karıştırıcının tekerlekli ve kürekli karıştırma kolları. (Eirich-Hardheim)



Resim 40

Pervaneli karıştırıcı.

9.6.3. Pervaneli Karıştırıcı

Bir hazne içinde toplanan sulu çamur, hazneye dik olarak sarkıtılan milin ucundaki pervane aracılığı ile karıştırılır. Karışmanın daha verimli olmasını sağlamak amacı ile havuz silindirik değil köşeli olarak yapılır ve havuzun içinde çamurun çarpması için enlemesine bir ağaç vardır. Üstten süzülerek doldurulan havuzlar, karıştırma işlemi bittiği zaman, pompalarla çekilerek boşaltılır.

10. SERAMİK ÇAMURUNUN ŞEKİLLENDİRİLMESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

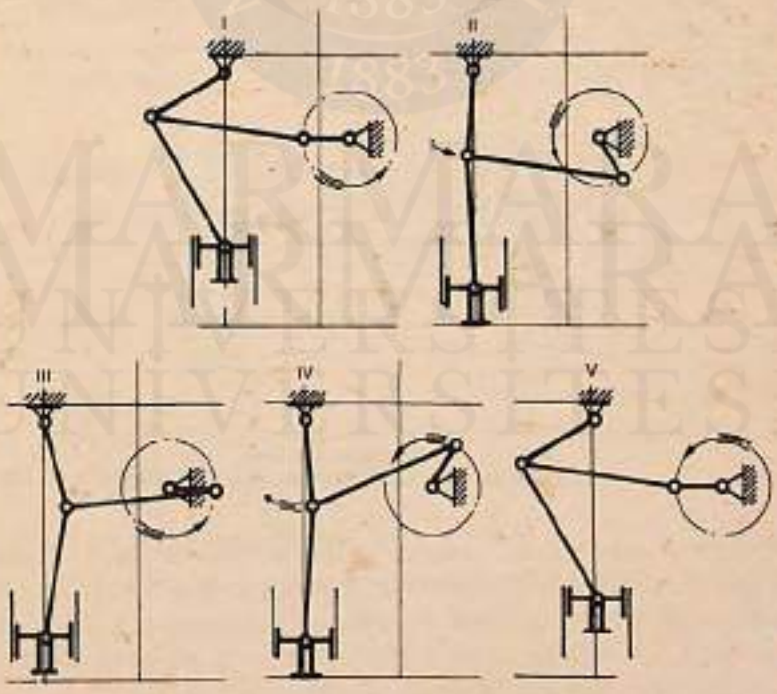
Seramik çamurunun şekillendirilmesinde çeşitli yöntemler uygulanır. Şekillendirme yönteminin seçiminde rol oynayan önemli etkenler vardır. Örneğin, seramik ürünün çamurunun bileşim ve yapısı, kullanma alanı ve amacı, üretimin sayısal verimliliği, yeni çamur teknolojilerinden yararlanma olanakları, ürünün biçimsel yapısı.

Şekillendirme yöntemleri başlıca 4 grup altında toplanır.

1. Kuru, 2. Yarı yaş, 3. Deri sertliği, 4. Yaş şekillendirme yöntemleri.

10.1. Kuru Yöntem ile Şekillendirme

Adından da anlaşıldığı gibi, şekillendirilecek olan çamurun kuru şekilde olması gerekmektedir. Kuru çamur hazırlamada bugün seramik endüstrisinde belli başlı üç yöntem uygulanmaktadır: a) Sıvı çamurun püskürtmeli kurutucularda belli bir rutebete kadar kurutulması, b) Filterpresten çıkan plâstik çamur pidelerinin kurutma odalarında, belli bir rutebete kadar kurutulduktan sonra delikli kollerganglarda istenilen tane büyüklüğünde öğütülmesi, c) Gene plâstik çamur pidelerin, makarna çıkışlı preslerden geçirdikten sonra, kurutma tünelinde belli bir rutebete kadar kurutulması ve sonuçta delikli kollerganglardan geçirilerek öğütülmesi ile granüle (=tanecikli) pres çamuru elde edilir.



Resim 41

Dirsekli presin beş aşamalı çalışma prensibi.

Çoğu zaman, presleme işleminde kullanılacak olan kuru granüle çamur, şekillendirilecek malzemenin türüne, şekline ve şekillendirmede kullanılan presin türüne göre, su ile az veya çok rutubetlendirilir, bazı özel yağlarla karıştırılır.

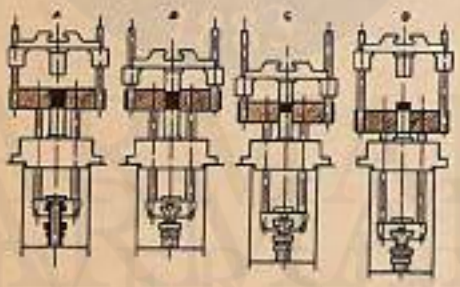
Prensip olarak kuru şekillendirmenin uygulandığı bazı seramik ürünler vardır: Örneğin, büyük ölçü birliğine sahip olması istenen yer ve duvar karoları, zımpara taşları, bazı elektroporselen parçalar gibi.

Son yıllarda geliştirilen özel hidrolik presler aracılığı ile, tabak, kâse, köşeli tabak gibi sofra eşyaları da kuru olarak preslenebilmektedir. (Kay: L5)

Şekillendirme suyunun azlığı nedeni ile, kuru olarak şekillendirilmiş parçaların kuru küçülmeleri çok küçük olur. Bu da toplu küçülmeyi etkilediğinden, üretilen parçaların mümkün olduğu kadar istenen boyutlarda fırından çıkması sağlanır. Şekillendirme suyunun az olması, bazı kurutma avantalarını da getirir. Kurutma süresi ve kurutma hatalarının çok az oluşu gibi.

Kuru preslemede çok çeşitli preslerden yararlanılır. Herbirinin çalışma prensibi ve basıncı ile, kullanıldıkları yerler farklıdır. Seramik endüstrisinde en çok kullanılan pres türleri şunlardır: a) Hidrolik, b) Dirsekli, c) Vidalı, d) Friksiyon, e) Döner tablalı, f) İsostatik presler.

İster mekanik, ister hidrolik, hangi yöntemle kuvvet üretilirse üretilsin, isostatik presler hariç, preslerde genellikle şekillendirme iki tabla arasında yapılır. (Resim 42) Bunlar üst baskı ve alt doldurma tablalarıdır.



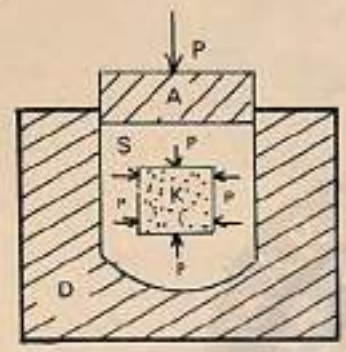
Resim 42

Üst ve alt tablaları hareketli bir preste şekillendirme aşamaları.

Presleme hatalarının başında, basıncın preslenen malzemenin her tarafında aynı olmaması gelir. Özellikle et kalınlığı derinlemesine fazla olan mallarda, alt bölgelerde iyi bir sıkışmanın olmadığı görülür. Bu hata sonucu, üretilen malın kururken ve pişerken çatladığı ve deforme olduğu görülür. Pres çamurunun rutubetinin her tarafta aynı olmaması da şekillendirme hatalarına yol açar.

% 4-8 rutubetli çamurla presleme, kuru şekillendirmenin sınırlarına girer. Bazı preslerde bu az rutubeti, daha preslerken daha da azaltacak bir sistem vardır. Bu da alt ve üst plâkaların, aynı ütülerde olduğu gibi rezistansla ısıtılmasıdır.

Presleme sırasında basıncın malın her tarafına çok eşit dağıtabildiği isostatik (veya hidrostatik) presler vardır. Sıvıların kendilerine yapılan basıncı, her tarafa aynı şekilde iletmesi prensibinden yararlanılarak geliştirilen bu preslerde üretilen basınç, çamurun her tarafına aynı eşit basıncı yaptığından, elde edilen ürün hatasız olur. (Resim 43)



P= Piston basıncı
A= Piston
S= Sıvı dolu bölme
D= Dış kalıp
K= Lâstik mantolu içi kuru pres çamuru dolu parça.

Resim 43
İsostatik presin çalışma prensibi.

Soğuk ve sıcak izostatik presleme yöntemleri vardır. En çok oksit seramik şekillendirmek için kullanılır. ABD de 2 m uzunluğunda 1 m çapında kanalizasyon boruları da bu yöntemle üretilir. Kullanılan preslerin basınçları 200-4000 kp/cm²dir. (Kay: Fl)

10.2. Yarı Yaş Yöntem ile Şekillendirme

Bir adı da plâstik şekillendirme olan bu yöntem için gerekli plâstik çamur, kaba seramik endüstrisinde çift burgulu karıştırıcılarda hazırlanır. İnce seramik endüstrisinde sıvı çamur filterpreslerde suyundan uzaklaştırılır. Her iki yöntemde de çamurun homojenize edilmesi ve gerekiyorsa havasının alınması gerekir. Bu işlem için vakumsuz veya vakumlu pres karıştırıcılardan yararlanılır.

Plâstik şekillendirmenin çeşitli türleri vardır. Bu türlerin birbirinden farklı olması, şekillendirilecek parçaların sayısına, boyutlarına, kullanma alanlarına ve şekillendirildikten sonra, olması istenen şekillerine bağlıdır.

10.2.1. Serbest El ile Şekillendirme

Seri üretimi gerektirmeyen parçalar elle şekillendirilebilir. Pano, heykel, bahçe seramiği v.b. gibi parçalar, plâstik çamur ve bazı yardımcı aletler kullanarak elle şekillendirilir.

10.2.2. Tornada El ile Şekillendirme

Öncelikle çömlekçi ürünlerinin, yani saksı, güveç, vazo ve diğer tüm rotasyon (=döner) ürünlerin yapılmasında tornalardan yararlanılır. İnsan gücü veya resimde

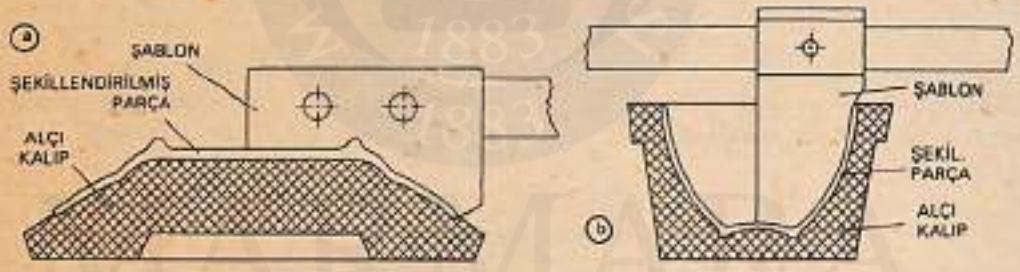
MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

görüldüğü gibi motor gücü ile dönen torna türleri vardır. Tornada üretilen parçalarda, şekillendirici olarak insan eli kullanılıyorsa, ölçü sapmaları ortaya çıkar.



10.2.3. Tornada Alçı Üzerine veya İçine Sıvayarak Şekillendirme

Rotasyon ürünlerin seri halde üretilmesinde en çok uygulanan bir yöntemdir. Belirli boyutlardaki çanaklar, kâseler, bardak formları, fincanlar iç sıvama olarak, tabaklar dış sıvama olarak üretilirler.



Resim 44

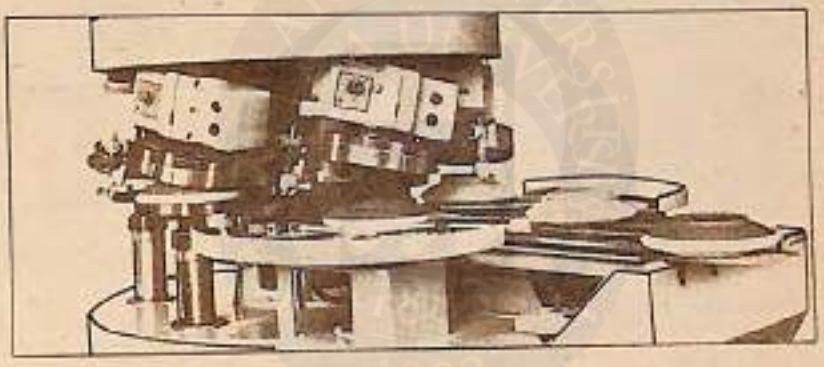
Dış sıvama (a) ve iç sıvama (b) ile şekillendirme.

Plâstik çamurun dönen alçı kalıpta şekillenebilmesi için "şablon" denilen özel bıçaklar kullanılır. (Resim 44) Şekillendirilecek olan parçaların çapları büyüdükçe, tornanın dönme sayısı küçülür. (Kay: A4)

Tabak Çapı (cm)	Torna Devri (d/dk)
11	380-400
15	340-360
17	320-340
19	310-320
24	260-270
28	230

Alçı kalıplardaki bu şekillendirme sırasında insan gücü kullanıldığı gibi, çok hızlı tam otomatik çalışan makinalardan da yararlanılır. Bu makinalarda bıçaklı şablonların yerini, ısıtma kafalı döner şablonlar almıştır. Şekillendirme sırasında hem alttaki kalıp, hem de üstteki döner presleme şablonu döner. Bunların verimleri çok yüksek olup, tek kafalı bir tabak tornasında verim, saatte 350-400 taneye ulaşabilir.

Kafalı döner şablonların sayılarının arttırılması ile (örneğin 2 li, 4 lü, 6 lı) verim daha da arttırılabilmektedir. Bu tür otomatik tornalarda saatte 1200 tabak üretilebilinir. (Resim 45)



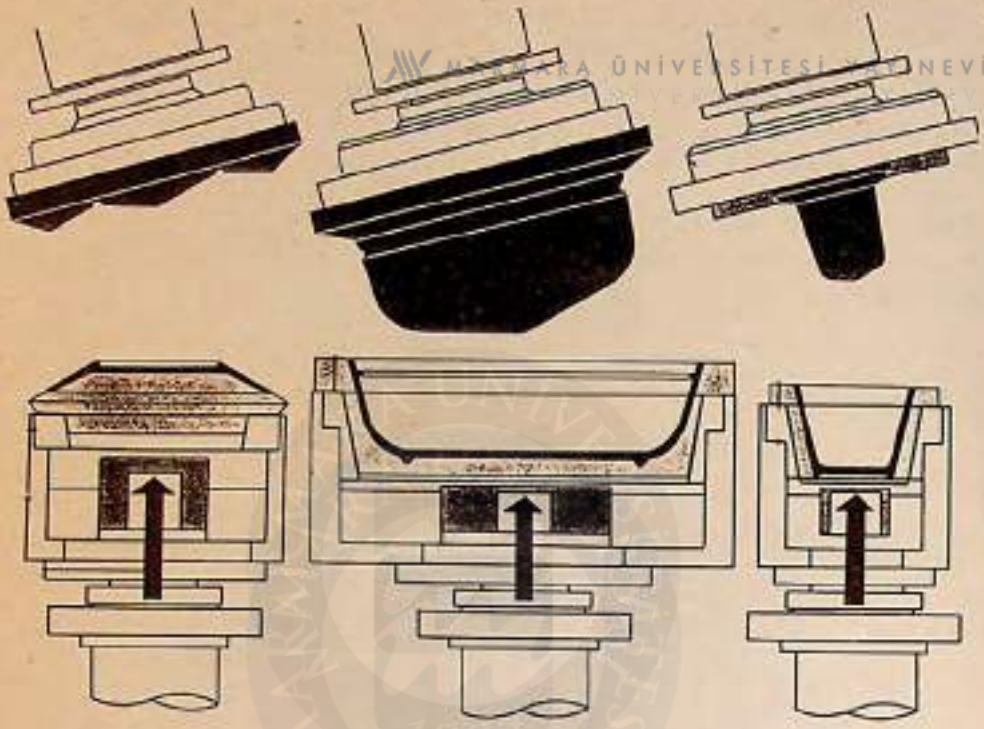
Resim 45

Saatte 1200 tabak verimli altı kafalı torna (Dorst-Kochel)

Kafalı döner şablonların iç sıvama yapılacak şekilde geliştirilmesi ile günümüzde, ufak fincan, kâse gibi formlardan başka, çapı 30 cm derinliği 25 cm olan büyük çanaklar da aynı yöntem ile üretilebilmektedir. (Resim 46)

Tabak tornalarında, döner şablon ile alçı form arasına, vakum presten çıkan çamur sucuğunun dilimler şeklinde kesilmesi ve düz plâkalarda açılması ile elde edilen pideler yerleştirilir. Bu pidelerin açılmasının çeşitli yararları vardır: Büyük çaplı tabakların kalıplarının tümünü kaplaması, vakum pres sucuklarının yayılması ve inceltilmesi, gene vakum pres sucuğunda, pres itici burgusunun oluşturduğu S şeklindeki zararlı tekstürü (=dokuyu) bozmak.

MİMAR SİNAN GÜZEL SANATLAR ÜNİVERSİTESİ KÜTÜPHANESİ



Resim 46

Büyük boyutlu iç ve dış sıvama başlıkları ile şekillendirme prensibi.

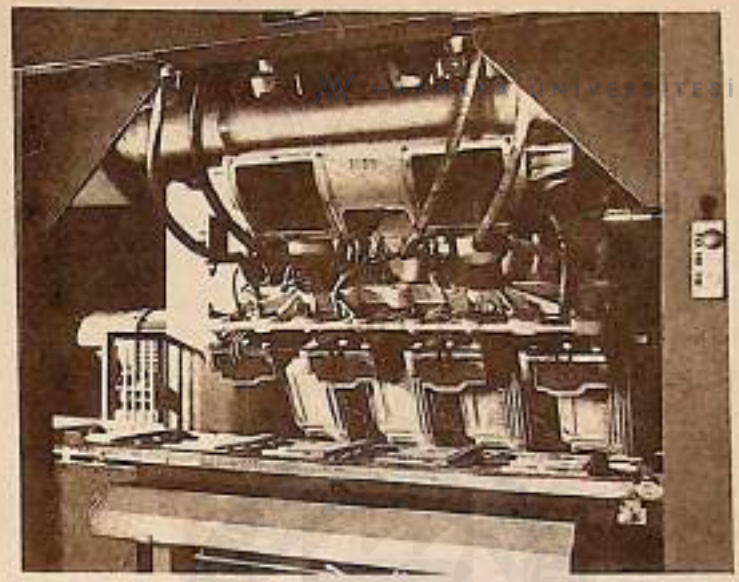
10.2.4. Kalıplar Arasında Basarak Şekillendirme

Bu yöntemde plâstik çamur, alçı veya metal kalıplar arasında çeşitli presler ile basılarak şekillendirilir. Şekillendirilebilen parçaların arasında kalınlığı çok fazla olmayan malzemeler gelir. Örneğin, kulplar, özel rölyefli kaplama plâkaları, bazı ateş tuğlası türleri, kiremitler v.b. gibi.

Kiremit üretiminde, revolver pres adı ile tanımlanan döner silindirli presler kullanılır. Bu preslerde kalıp görevi yapan iki parçalı alçı kalıplarının alt parçaları, "malta haçı" denen özel döndürme sistemi ile dönen beş yüzeyli silindirde, tek olan üst parçası da, üst baskı tablasındadır.

Kiremit çamuru, özel ağızlık takılmış preslerden, yassı dikdörtgen pideler şeklinde çıkar. Bir bant aracılığı ile presin önüne gelen pideler, ya insan eli ile veya otomatik olarak kalıplara yerleştirilirler. Silindir bir basamak dönerek çamuru üst pres tablasının altına getirir ve burada alt ve üst kalıplar arasında kiremit preslenerek şekillendirilir.

Günümüzde silindirlerin 4, 6 veya 8 sıralı kalıplı olanları da yapılmaktadır. (Resim 47)



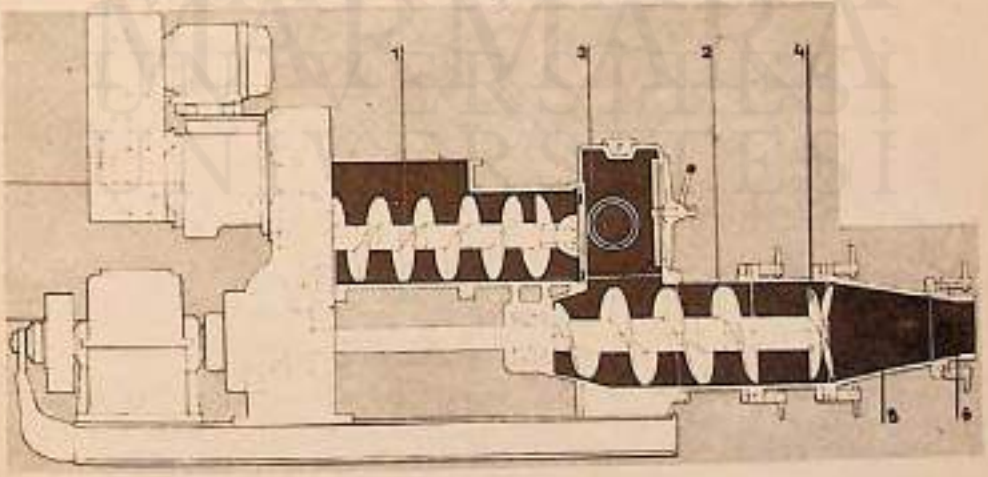
Resim 47

Dört sıralı kalıplı revolver pres detayı.
(Rieter Werke-Konstanz)

10.2.5. Ağızlıklı Preslerde Şekillendirme

İnşaat türü seramik malzemenin en hızlı ve hatasız üretildiği ağızlıklı pres olarak tanımlanan, plâstik çamur şekillendirme makinalarının vakumlu ve vakumsuz çalışan türleri vardır. Çalışma prensibi, sonsuz dişli bir burgu aracılığı ile sıkıştırılan plâstik çamurun, makinanın daralan ağız kısmına takılan istenen kesiti veren ağızlıklardan şekillenerek çıkması esasına dayanır. (Resim 48)

Bu tür preslerde, çamur bir bant aracılığı ile üst girişten doldurulur.



Resim 48

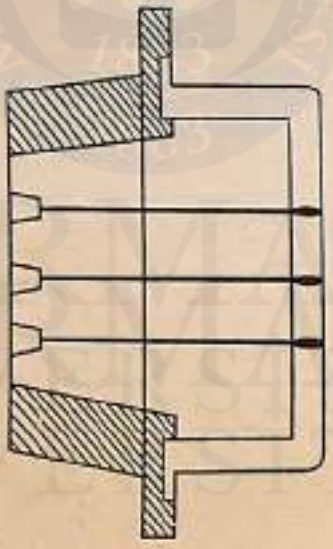
Yatay ağızlıklı presin (vakumlu) çalışma prensibi

Bu bölmede bulunan bir sonsuz dişli burgu (1) aracılığı ile çamurun ön karıştırması yapılır ve vakum odasına (3) ulaşması sağlanır. Burada havası alınan çamur silindirik presleme bölmesinde hep aynı yöne dönen sonsuz dişli ikinci bir burgu (2) aracılığı ile sürekli olarak sıkıştırılarak çıkışa doğru itilir. En sondaki özel kanatlar (4) ile iyice karıştırılıp sıkıştırılan çamur, burgunun oluşturduğu tekstürün de bozulması ile birlikte, ağızlık (5) bölmesine itilir. Çamur buradan da, arkadan sürekli yapılan basıncın etkisiyle, ağıza takılan profilden (6) şekillenmiş olarak çıkar. Çıkan şekillenmiş çamur, istenen boylarda kesilerek son şeklini alır.

Presin ağzına çeşitli profilde (=enkesitte) takılan ağızlıklarla, değişik formda borular, kiremitler, plâkalar, tuğlalar elde edilebilir. Delikli tuğlalar için prese, çekirdekli özel ağızlıklar takılır. (Resim 49)

Çeşitli çaplardaki büyük borular ve büyük kasetler dikine preslerde, çamur yukarıdan aşağıya doğru preslenerek şekillendirilir.

Ağızlıklı preslerde, plastik çamurun içindeki hava, özel bir sistem ile alınabilir. Bu presler "vakumpres" olarak adlandırılırlar. Bu reslere ağızlık takılıp şekillendirme yapılabilir, aynı zamanda, ağızdan çıkan yuvarlak kesitli, havası alınmış sucuklar bir sonraki şekillendirme makinalarına gönderilir. Örneğin, tabak ve izolatör tornaları gibi.



Resim 49

Delikli tuğla üretimi için kullanılan ağızlık

Vakumlu veya vakumsuz, bu preslerde aşırı kızgın su buharı (~150°C) ile sıcak çamur hazırlama başarı ile uygulanır. İçerdeki silindirik presleme bölgesine gönderilen basınçlı buhar, çamurun içine iyice girerek, daha plâstik bir şekilde işlenebilmesini sağlar.

Kuru preslerde olduğu gibi, plâstik çamur preslerinde, özellikle burgulu preslerde bazı pres hataları ortaya çıkar. Bu hataların en önemlisi, ağızdan çıkan çamurun

içinde, itici burgunun neden olduğu S şeklindeki dokudur. Bu olay çoğu zaman gözle farkedilmez. Fakat bu çamurla şekillendirilmiş parçalar daha kururken, oluşan tekstürü belli edecek bir biçimde çatlarlar. Önlem olarak ağıza yakın yerde özel kanatlı burgular, titreşen delikli plâkalar kullanılır.

En çok görülen diğer hatalar ise, pres ağzından çıkan tuğlaların köşelerinin testere dişleri gibi çapaklı çıkmasıdır. Ağızlığın çok keskin köşelere sahip olması ve çamur rutubeti ile özlülüğünün az olması buna neden olur. Önlem olarak, keskin köşeler yuvarlatılır, çamur rutubeti sürekli kontrol edilir. Bir diğer hata ise, ağızdan çıkan kütlenin bir yöne kıvrılarak çıkmasıdır. Nedeni, itme burgusunun düzgün bir itiş yapmaması veya ağızlık kesitinin dizaynının bazı yerlerinde sürtünmeyi arttırıcı şekilde yapılmış olmasıdır.



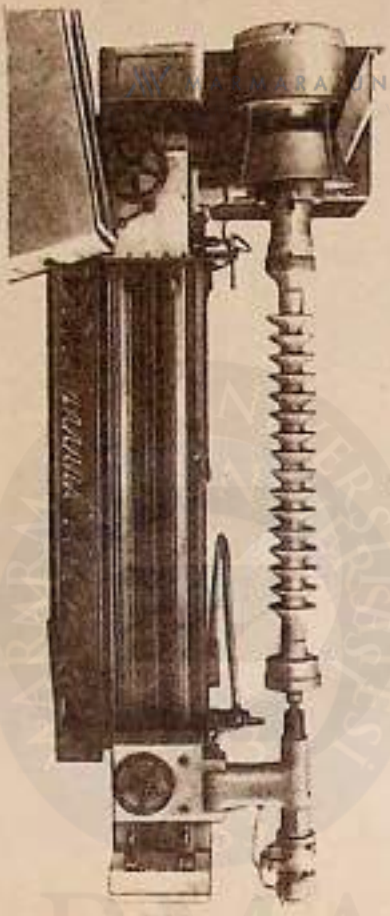
Resim 50

Ağızlıklı burgulu pres ile üretilebilen çeşitli parçalar.

10.3. Deri Sertliğinde Şekillendirme

Bu yöntem ile şekillendirmede kullanılacak olan çamurun daha önce bir ön şekillendirilmesinin yapılması gerekir. Ön şekillendirme, alçı kalıplar içinde olabildiği gibi, vakum preslerden çamurun sucuk şeklinde çekilmesi ile de yapılabilir. Ön şekillendirilmesi yapılmış plâstik çamurun deri sertliği kıvamına gelinceye dek, rutubeti ve sıcaklığı ayarlanabilir odalarda bekletilerek sertleştirilmesi gerekir.

Belli bir sertliğe gelen çamur kütlesi, yatay veya düşey tornalara takılır. Şekillendirilmesi gereken formun negativini taşıyan bir şablon üzerinde hareket edebilen bir bıçak, dönmekte olan deri sertliğindeki çamurun üzerinde, şablondaki izleri uygulayarak yontma işlemi yapar. Bu işlemde bıçak şablon üzerinde el ile dolaştırılabildiği gibi, programlı şablon ve bıçaklarla otomatik olarak da yapılabilir. (Resim 51) Bu yöntemle üretilen parçaların başında, alçak ve yüksek gerilim izolatörleri gelir.



Resim 51

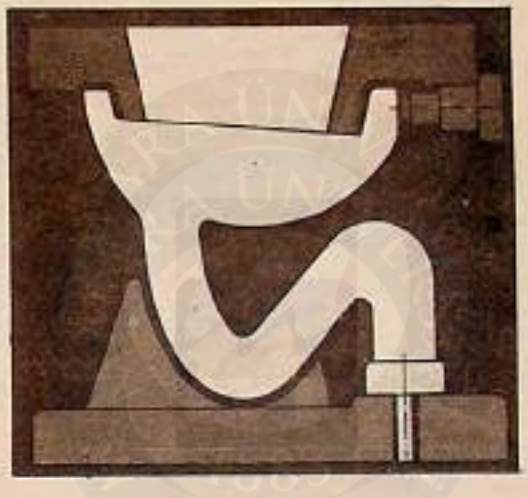
İzolatörün dikine tornada bıçak ve şablon yöntemi ile şekillendirilmesi.

10.4. Yaş Yöntem ile Şekillendirme

Bu yöntemde kullanılan çamur, "döküm çamuru" adı verilen akışkan bir çamurdur. Döküm yolu ile şekillendirme, en çok kullanılan bir şekillendirme yöntemidir. Diğer şekillendirme yöntemleri ile üretilemeyen her türlü parça dökümle şekillendirilebilir. Örneğin, karışık parça ve şekillerden oluşan sağlık gereçleri, tornada şekillendirilemiyen yuvarlak olmayan parçalar, pres kalıplarının yapılması zor ve pahalı olan parçalar, alçı kalıp üzerine sıvamakla şekillendirilemiyen simetrik olmayan tabaklar, bazı özel ateş tuğlaları, çaydanlık, kâse gibi sofra takımları parçaları, biblo, vazo ve diğer süs eşyaları, lavabo, klozet, küvet gibi sağlık gereçleri parçalarının şekillendirilmesinde döküm yöntemi kullanılır.

Yaş yöntemle şekillendirmede kalıp olarak, alçıdan yapılan, tek veya çok parçalı alçı kalıplar kullanılır. (Resim 52) Kalıp şekline getirilmiş alçı maddesinin gözenekli

oluşu nedeni ile, kalıpta oluşan su emme yeteneği, kalıbın içine dökülen döküm çamurunun suyunu emerek, şekillendirme işlemini, herhangi bir yardımcı alet olmaksızın sürdürür. Kalıpta şekillendirme için gerekli kalınlık sağlandığı zaman, kalıp içindeki çamur geri boşaltılır. Böylelikle kalınlık alma işlemi durmuş olur. Kalıp içinde henüz yaş ve belli bir yumuşaklığa sahip olan çamurun, kalıp tarafından sürekli suyu emildiğinden, şekillendirilen parça bir süre sonra kalıptan alınacak kadar sertleşir.



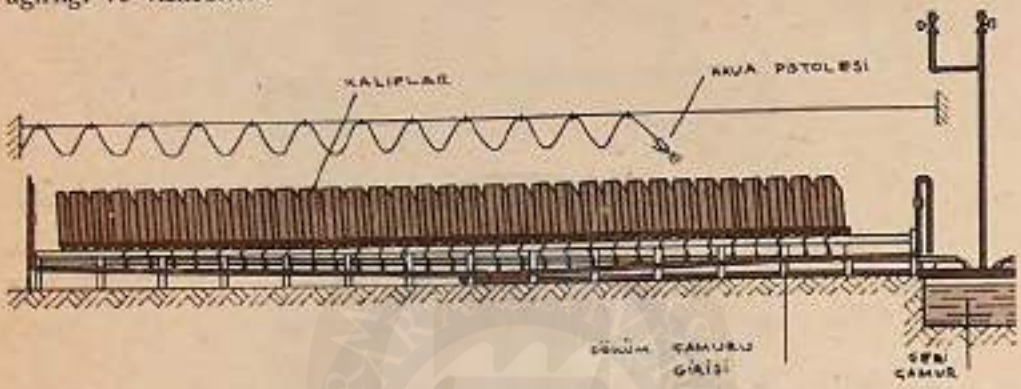
Resim 52
Çok parçalı bir klozet kalıbı kesiti.

Alışılmış yöntemlerle döküm yapıldığı zaman, döküm çamuru alçı kalıba, maça başı denilen ağızdan dökülür. Şekillendirme sona erdikten sonra fazla çamurun boşaltılması, küçük kalıplarda kalıbın ters çevrilmesi, büyük kalıplarda ise alttan boşaltma deliğinin mantarının açılması ile olur.

Özellikle sağlık gereçleri endüstrisinde, günümüzde, dökümün elle yapılması yöntemi giderek terkedilmektedir. Batarya şeklinde dizilen 25-50 kalıptan oluşan bloklara, bir baştan basınçla döküm çamuru verilmekte ve belli bir süre sonra çamurun fazlası geri boşaltmaktadır. (Dolu dökümde geri boşaltma işlemi yoktur.) Böylece zaman, malzeme ve insan emeği kazanılmaktadır. (Resim 53) (Bk. ENDÜSTRİYEL SERAMİK ÇAMURLARI - Vitreous China)

Yaş yöntemle şekillendirmede en önemli aşamayı, şekillendirmede kullanılacak olan döküm çamurunun hazırlanması oluşturur. Çok önemli bazı temel bilgilere sahip olmakla başarılı bir döküm çamuru hazırlanabilir. Bu temel bilgiler şunlardır: a) Çamuru oluşturacak hammaddelerin kimyasal, fizikel, mineralojik ve reolojik özelliklerini bilmek gereklidir. Yani kimyasal olarak bileşimi, fiziksel olarak tane yapısı ve tane büyüklüğü, mineralojik olarak içerdiği mineraller ve kristal yapısı, reolojik olarak akışkan olabilme yeteneği ve bunu sağlayan etkenler. b) Döküm

çamurunda olması istenen mineralojik yapının, çamuru oluşturacak olan tüm hammaddelerin kimyasal bileşiminden hesaplanması, c) Çamura katılacak olan suyun oranı, fiziksel ve kimyasal yapısı, d) En uygun elektrolitin seçimi, kullanılacak elektrolitin katkı oranı, e) Döküm çamurunu oluşturan sert ve suda dağılmayan maddelerin öğütme süresi, tüm çamurun tane büyüklüğü, f) Döküm çamurunun litre ağırlığı ve viskozitesi.



Resim 53

Netzsch-Shanks sistemi ile batarya lavabo döküm tezgahı
Verim: 200 parça/8 saat.

Döküm çamurları da dahil olmak üzere tüm çamurlarda mineralojik bileşimin hesaplanması bilgilerine, "ENDÜSTRİYEL SERAMİK ÇAMURLARI" bölümünde yer verilmiştir.

Döküm çamurlarında istenen akışkanlığı, fazla su kullanmaksızın elde etmek gerekir. Fazla sulu (% 50'nin üzerinde) bir döküm çamuru kalıpları ıslatır, kalıptan çıkma süresini uzatır ve kalıp içinde çatlar. Bu nedenlerle döküm çamurunda akıcılığı, suyu arttırarak elde etmek olanaksızdır. Su belli bir oranda (max % 40) kalmalı, bnun yerine "elektrolit" denilen ve taneciklerin elektrik yüklerine etki ederek, onları hareketlendiren kimyasal maddeler kullanmalıdır. Bu maddelerden bazıları şunlardır: Amonyak, kalsine soda, sodyum hidroksit, sucamı (sodyum silikat), humus ve tanik asit ... gibi.

Her kil, kaolin veya çamurun elektrolitlerle akışkan duruma gelmesi farklıdır. Elektrolitin türü, katkı oranı, etki süresi akışkanlıkta büyük rol oynar. Bu nedenle çamuru oluşturacak hammaddelerin herbirinin ayrı ayrı, hangi tür elektrolit ile, hangi oranlarda akışkanlık yaptığı önceden saptanır. Bu işleme, o hammadde veya karışım için "uygun elektrolitin saptanması" işlemi denir. Elde bulunan tüm elektrolitler ile, sırayla artan oranlarını kullanarak deneyler yapılır ve içlerinden en uygunu seçilir.

Genel olarak çamurlar binde 3-7 arasında uygun elektrolit katkısı ile akıcı kıvama gelirler.

Elektrolitin çamura olan akışkanlık etkisini saptamak için bu akışkanlığı süre ve miktar olarak ölçen aygıtlardan yararlanılır. En çok bilinenleri Lehmann, Gallen-

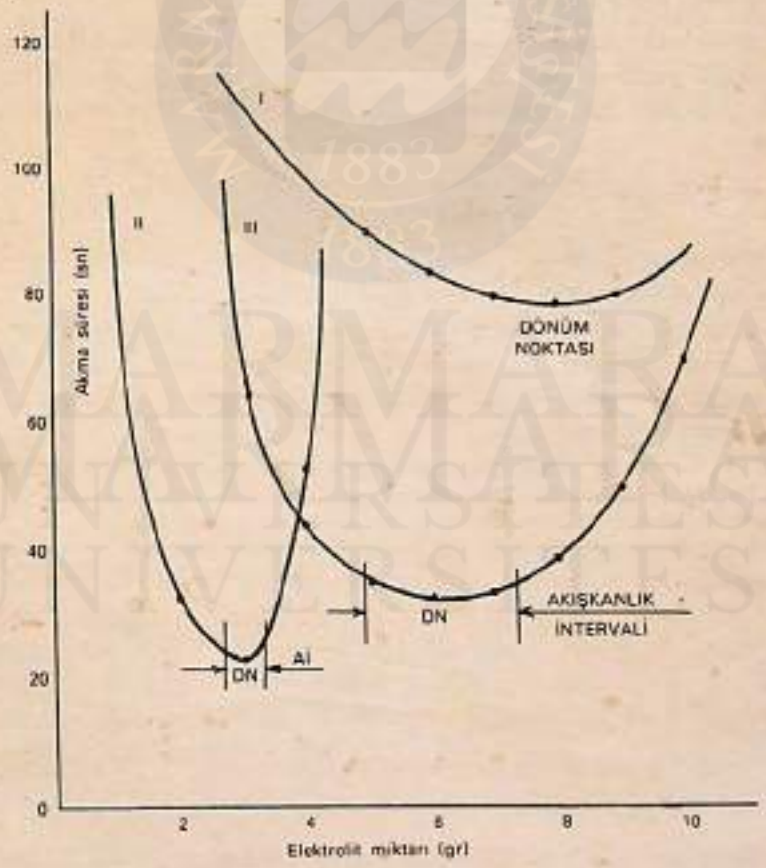
kamp ve Brookfield uygıtlarıdır. Sistem olarak Lehmann aygıtı bir huni görevi görür ve içinde belli oranda elektrolit bulunan birim hacmindeki çamurun, belli bir çaptaki alt açıklıktan akma süresini belirler.

Çamura her defasında artan oranlarda elektrolit katarak, akma süresinin uğradığı değişiklikleri saptamakla oluşturulan eğriye "akma eğrisi" denir.

Genel olarak çamurlarda, belli bir elektrolit katkısı ile başlayan akışkanlık, katkının artması ile birlikte hızlanır. Yani çamurun akma süreleri giderek kısalır. Elektrolit katkısının daha da artması ile, öyle bir noktaya erişilir ki, artık çamurun akma süresi uzamaya başlar ve elektrolit daha da arttırılırsa çamur iyice koyulaşır, akmaz olur.

Bu işlemlerden elde edilen akma süresi ve elektrolit katkı miktarları değerleri, bir grafik üzerinde belirlenip, "akma eğrisi" çizilir.

Eğrilerin karakteristiklerine ve karşılaştırılmalarına göre yapılan yorumlar sonucu, çamurda en elverişli elektrolit miktarı, akışkanlık intervali ve akma süreleri saptanır. (Resim 54)



Resim 54

Akma eğrisi.

Elektrolit katılan bir döküm çamuru karıştırıldığı an akışkan ve hareketlidir. Çamurun bileşimine göre, bu akışkanlık durumu, çamur hiç karıştırılmadan hareketsiz bırakıldığı zaman, yavaş yavaş ortadan kalkar ve sonuçta çamur donmuş gibi bir görünüm alır. Bu çamurun pıhtılaşır veya donar gibi olma durumunun, döküm çamurunun karıştırılmadan bırakıldığı süre ile ve elektrolit oranı ile büyük ilgisi vardır.

Akışkan çamurların hareketsiz durdukları zaman, akışkanlıklarını kaybedip pıhtılaşmasına ve çamur karıştırıldığı zaman tekrar eski akışkanlığına dönmesi olayına "tiksotropi" denir.

Tiksotropinin sayısal olarak saptanması için, çamurun ilk akışkanlık durumu ile, belli bir süre bekledikten sonra ortaya çıkan akışkanlığının sayısal değerlerinin bilinmesi gerekir. Bu değerler deney aygıtlarında "birinci ve ikinci viskozite" olarak saptanırlar.

Lehmann aygıtında üst hazneye konan akıcı çamur, alt açıklıktan 100 ml'lik bir kaba akıtılır. Bu kabın tam ölçüsünde doluncaya dek geçen süre kronometre aracılığı ile saniye olarak saptanır. (1. Viskozite)

Aynı çamur tekrar hazneye boşaltılır ve hiç karıştırılmadan 30 dakika beklenir. Bu süre sonunda yeniden akıtılan çamurun bu kez de akma süresi saptanır. (2. Viskozite) Bu elde edilen değerlerden, yüzde olarak çamurun tiksotropi değeri hesaplanır:

$$\% \text{ Tiksotropi} = \frac{(2.\text{Viskozite} - 1.\text{ Viskozite})\ 100}{2.\text{ Viskozite}}$$

Akıcı çamurların çeşitli ölçümlerinin yapıldığı diğer aygıtların çalışma prensipleri Lehmann'dan farklıdır. Gallenkamp ve Brookfield aygıtlarında ölçümü yapılacak olan çamurun içine, bir yay sistemi ile kurulu olan, çeşitli çap ve ağırlıkta, belli bir hızla dönebilen sarkaçlar batırılır. Kurulu sarkaç serbest bırakıldığında, çamur içinde bir direnç ve sürtünme ile karşılaşır. Bu değerler bir ekranda okunarak viskozite ve tiksotropi ölçümleri yapılır. Örneğin Gallenkamp'da Tiksotropi^0= 2. Viskozite^0- 1. Viskozite^0 olarak hesaplanır. (Bk. KİL VE KAOLİNLERE UYGULANAN DENEYLER - Elektrolit Kontrolu)

Döküm çamurunun hazırlanmasında kullanılan elektrolitin türü ve oranı, çamurun da özellikleri ile birleşerek, döküm çamurunun az veya çok tiksotrop olmasına neden olur. Çok tiksotrop döküm çamurları uygulamada, kalıptan akmamakla, geri boşaltma işlemi sırasında büyük sorunlar çıkarırlar. Küçük kalıplarda kuvvetli sallama ile zor da olsa, tiksotropi bozulabilir ve kalıbın içinde kalan çamur dışarı akıtılabilir. Ancak büyük boyutlu, ağır kalıplarda bu işlem olanaksızdır.

Hiç tiksotrop olmayan döküm çamurları da alçı kalıp içinde çok zor kalınlık alırlar.

Bu nedenlerle döküm çamurlarında tiksotropirin varlığı az da olsa gereklidir.

Akçini döküm çamurlarında tiksotropi değerleri Lehmann aygıtında (alt açıklık Ø 2,2-2,6 mm) % 30-45, Gallenkamp'ta 100-120^0, Brookfield'de (tiksotropi endeksi değerleri olarak) 2,4-2,6 sayısal değer sınırları arasında bulunur. (Kay: Al)

Döküm çamurlarının içindeki kuru madde ile su oranlarının en anlaşılır şekilde belirlenmesi ve standartlara uygunluğunun kontrolu, çamurun "litre ağırlığı"nın ölçülmesi ile yapılır.

Çamuru oluşturan hammadde türleri ve hazırlamada kullanılan su miktarı, döküm çamurunun litre ağırlığını belirleyen iki önemli etkendir.

Litre ağırlığının belirlenmesinde balon joje denilen cam kap kullanılır. Kontrolu yapılacak olan döküm çamuru, bir süre karıştırıldıktan sonra, (çamurun içinde hava kalmamalıdır) bir litrelik markaya gelinceye dek cam kabın içine, etrafa bulaşmayacak şekilde doldurulur. Dolu kabın ağırlığı tartılarak saptanır. Bu ağırlıktan boş kabın ağırlığının çıkartılması ile, doğrudan gr olarak döküm çamurunun litre ağırlığı bulunur.

Litre ağırlığı, viskozite, tiksotropi, kalınlık alma, çamur sıcaklığı deneyleri büyük işletmelerde hergün yapılır. Elde edilen bilgiler döküm şeflerine zamanında iletilerek, o günkü dökümün çeşitli teknik önlemleri alınır.

Normal koşullarda akçini çamurlarında litre ağırlığı 1700 ile 1760 gr arasında değişebilir. Bu litre ağırlığına sahip çamurların içindeki kuru madde ağırlıkları, litrede 1130 ile 1220 gr arasında değişir.

Litre ağırlığı saptanan döküm çamurunun içindeki kuru madde ağırlığı şu formülle hesap edilebilir:

$$\text{Kuru Madde (gr.)} = \frac{D}{D - 1} \quad (P-1000)$$

D= Özgül ağırlık (Çamuru oluşturan hammaddelerin özgül ağırlığı ortalama olarak 2,63 gr/cm^3 alınır)

P= Litre ağırlığı (gr)

Litre ağırlığı değerleri, porselen ve sertçini çamurlarında, bileşimleri ile ilgili olarak 1800 gramın hemen altında veya üzerinde olur.

Döküm çamurlarının hazırlanmaları ve kullanımları sırasında çeşitli hatalar ortaya çıkar. Bu hataların saptanması ve önlenmesi ancak sistemli bir kontrol düzeni ile mümkün olabilir.

Döküm çamurunun bileşimini oluşturan hammaddelerin ayrı ayrı herbirinin standartlarını koruyup korumadığı kontrol edilmelidir. Kontrola o hammaddenin kimyasal analizi ile başlanabilir. Bu analiz ile, araştırılan hammaddenin bünyesindeki Al_2O_3, SiO_2 ve alkaliler ile birlikte, demir ve mangan gibi renk verici maddeler, titan, kalsiyum, magnezyum gibi oksitler ve kükürt oranı saptanır, ayrıca ateş kaybı belirlenir. Bu bilgilerden yararlanılarak o hammaddenin mineralojik bileşimi hesaplanır.

Hammaddelerin mineral kökenlerinin belirlenip gruplandırılmalarının yapılabilmesi, termik genleşme ve küçülmeleri ölçebilen dilatometre aygıtında yapılır.

Kısaca DTA adı verilen diferensiyal termal analiz aygıtı ile de, organik maddelerin ve mineral iskeletlerin saptanması yapılır. (Bk. KİL VE KAOLİNLERE UYGULANAN DENEYLER - Dilatometre, DTA)

Döküm çamuru hazırlamada uygulanan ve birbirine göre bazı farklar ve avantajlar gösteren değişik yöntemler vardır:

Porselen döküm çamuru yapımında, oldukça sık uygulanan yöntemde sert maddeler, kvartz,feldspat ve kaolin sıra ile bilyalı değirmenlerde, bol su ile öğütülürler. Havuzlara boşaltılan çamur, buradan filterpreslere basılarak suyundan uzaklaştırılır.

Bu arada uzaklaşan su ile birlikte, kaolinden gelebilen ve dökümde kullanılan elektrolitle uyuşmayan bazı zararlı suda çözünebilir tuzlar atılır. Filterpresten alınan çamur pideleri, pervaneli açma havuzlarında gerekli su ve elektrolit katkısı ile döküm çamuruna dönüştürülür.

İnce sertçini çamuru yapımında şu yöntem uygulanır: Sert maddeler bilyalı değirmenlerde su ve gerekirse elektrolit ile birlikte öğütülür. Diğer taraftan suda dağılabilen killer (varsa suda dağılabilen kaolinler) pervaneli açma havuzlarında su ve elektrolitlerle açılırlar ve değirmenden gelen diğer öğütülmüş maddelerle karıştırma havuzlarında birleşirler.

Akçini çamurlarının hazırlanmasında yaygın olan yöntem de şöyledir: Öğütülecek olan sert maddeler sertlik sırasına göre bilyalı değirmenlerde su ve elektrolitlerle birlikte öğütülür, son olarak da killer değirmene ilâve edilir. Değirmen sonra da gerekebilecek ayarlamaların yapıldığı havuzlara alınır. Bu yöntemde, killerin öğütülmesi sonucu bazı sakıncalar ortaya çıkar. Killerin tanecik yapılarının bozulması ve yapılarındaki organik ve diğer yabancı maddelerin de birlikte öğütülerek, döküm çamurunun bünyesine geçmeleri gibi. (Bk. ENDÜSTRİYEL SERAMİK ÇAMURLARI)

Diğer şekillendirme yöntemlerinde olduğu gibi, döküm çamuru ile şekillendirmede de bazı hatalar ortaya çıkar. Bu hatalar çamurun yapısından gelebildiği gibi, çalışma şeklinde de gelebilir. Çamurdan gelen hataların en sık rastlananları şunlardır: Litre ağırlığının çok düşük, yani döküm çamurunun çok sulu olması, istenen tiksotropide olmaması, çamurun çok fazla veya az öğütülmesi.

Döküm çamuru ile çalışmadan önce, çamurun yeterli bir süre dinlendirilmesi ve bu dinlenme sırasında sürekli karıştırılması gerekir. Bu yapılmazsa çamurda topaklar ve çökme ortaya çıkar. Karışurma işlemi ile aynı zamanda, organik maddelerin bozunması sonucu çıkabilecek gaz kabarcıklarının da sürekli dışarı atılması sağlanır.

Her döküm çamuru, dökümc hazırlanırken mutlaka süzülmelidir. Bu işlem için uygun sıklıktaki elekler kullanılır.

Kullanılan alçı kalıpların ıslak olması, bazı hataların ortaya çıkmasına neden olur. Öncelikle kalıpların az ıslanması için önlem almak gerekir: 1- Kullanılan döküm çamurunun litre ağırlığını mümkün olduğu kadar yüksek tutmalıdır. 2- Kalıplara yapılan döküm sayısını sınırlamalıdır. 3- Islanan kalıplar belli sürelerde kurutmaya alınmalıdır.

Bu önlemler alınmazsa, şekillendirilen parçaların kalıplardan alınması güçleşir. Böyle parçalar pişirildikleri zaman, gerçekte sırdan ileri gelmeyen fakat sır hatası olarak gözüken bazı hatalar ortaya çıkar.

Alçı kalıplarının çok fazla kullanılması ile, iç yüzeylerinde oluşan çözünmenin sonucu, alçının gözenekli bir şekil alması da, bir döküm hatası oluşturur. Böyle kalıplara yapılan dökümlerde, parçaların yüzeyleri pütürlü ve delikli olur.

Dökümde en çok rastlanan bir hata da, dökümün kesik kesik yapılmasıdır. Bunun sonucu parçada çizgiler oluşur ve çoğu zaman rütuştan sonra da belli olur.

Döküm sırasında çamur kalıba çok yüksekten dökülmemelidir. Aksi halde çamurda hava kabarcıkları ortaya çıkar. Bir diğer sakınca da, kalıbın içine hızla çarpan çamur ışınının, kalıba çarptığı yerde döküm lekesinin oluşmasıdır. Önlem olarak, çamuru çok yüksekten dökmemeli ve çamurun kalıba ilk çarptığı yere önceden fırça ile biraz çamur sürmelidir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ KÜTÜPHANESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

11. SERAMİĞİN KURUTULMASI

Seramikte pişirme işleminden önce yapılacak olan en önemli işlem kurutmadır. Kurutmayı yalnızca teknolojik açıdan değil, aynı zamanda ekonomik açıdan da incelemek gerekir. Büyük sorunlar çıkmasına olanak vermeyecek şekilde, suyun çabuk, ucuza maledilerek, en iyi şekilde maldan uzaklaşması sağlanmalıdır.

Şekillendirmenin yöntemine göre, bir parçada şekillendirme sonunda % 5-35 su vardır. Örneğin, henüz yeni şekillendirilmiş, 4,5 kg ağırlığındaki bir tuğlada yaklaşık 1 kg (= 1 lt.) su vardır. Günde 25000 tuğlanın şekillendirildiği düşünülürse, kurutma işlemi için günde 25 ton (=25 m^3) su, buhara dönüştürülüp uzaklaştırılmalıdır.

Seramikte "kurutma" kavramını açıklamak için şu tanımlama yapılabilir: Kurutma fiziksel bir süreçtir ve rutubetli bir malzemeden şekillendirme suyunun uzaklaştırılıp kurutulması işlemidir.

Kurutmanın yapılabilmesi için, malın içindeki suyun buhar şeklinde uzaklaştırılması gerekir. Bu buharlaşmanın miktarı şunlara bağlıdır: Kurutma havasının sıcaklığı, kurutma havasının hızı, kurutma süresi, malın kuruma yüzeyinin büyüklüğü.

Kuruyan bir malda buharlaşma yüzeyde olur. Bu şekilde bir kuruma, konveksiyon (=geçişme) kuruma olarak tanımlanır. Burada hava, kurutma için gerekli sıcaklığı ve kurutmadan oluşan su buharını taşıyıcı görev alır. Kurutma havasının, kuruma sırasında oluşan su buharını kabul edebilmesi için sıcak olması gerekir. Eğer böyle olmazsa, oluşan su buharı hemen kondanse (=yoğunlaşma) olarak suya dönüşür. Aynı zamanda kurutma havasının sıcak olmaması sonucu, kurumayı gerçekleştirecek şekilde, malın içinden yüzeyine doğru bir su hareketi de olmaz.

Seramik çamurunun içindeki porlar (=gözenekler) aracılığı ile, su yüzeye ulaşır Burada porlar kapilar (=kılcal yol) görevi yaparlar.

Bir seramik çamurunun içinde yoğurulma suyu üç durumda bulunur.

1. Yüzey Suyu: Kil taneciklerinin yüzeylerini film şeklinde saran sudur.

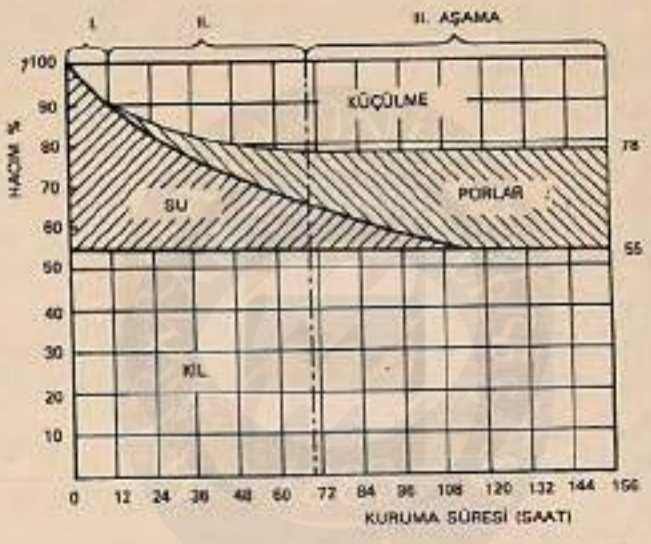
2. Por suyu: Bu tanımlamadan, taneciklerin arasında bulunan su anlaşılır. Çamurdaki suyun büyük bir kısmını oluşturur.

3. Emme Suyu: Kil taneciklerinin yüzeyinden içine emilme yolu ile giren sudur. Böylelikle bu su, seramik çamurunun plâstikliğinde söz sahibi olur. Kurutma sırasında çamurdan en güç ayrılan sudur.

Seramikte kurutma işlemi, bütün bu sayılan suların çamurdan uzaklaştırılması için yapılır.

Kurutma havasının bu nedenle sıcak olması gerekmektedir. Sıcak hava, kuruyacak olan malı ısıtarak içindeki suyun buharlaşmasına aracı olur. Teorik olarak 1 kg suyu

buharlaştırmak için gerekli olan ısı enerjisi 539,1 kilokaloridir. Bir kurutma odasında 100 kg kurutulacak seramik mal varsa ve bu malın rutubeti % 25 den % 5 e indirilmek isteniyorsa, 10782 kcal ye gerek vardır. Fakat kurutma sırasında ortaya çıkan ısı kayıpları hesaplandığında, gerekli ısı enerjisinin daha fazla olduğu görülür. (Kay: A4)



Resim 55

Bourry kuruma diyagramı.

Şekillendirme sırasında çamura verilen su, kuruma sırasında tersine bir yol izleyerek çamurdan uzaklaşır. İlk kuruma yüzeyde başlar, porlardan gelen su, yüzeyden buharlaşarak uzaklaşır. Bu sırada kurutma sıcaklığının artması sakınca çıkartabilir. Bu sakınca yüzeyin çok önce kuruyup, içerden gelen suyun geçmesine engel olacak kadar küçülmesidir. Bu durumda oluşan gerilimler, kuruma çatlaklıklarına ve deformasyonlarına yol açarlar.

Çamurdaki gözeneklerden su uzaklaştıkça küçülme sürer. Küçülmenin nedeni, kil taneciklerinin birbirlerine yaklaşmalarındandır.

Gözeneklerden suyun uzaklaşmasını, taneçik yüzey ve emme suyunun uzaklaşması izler.

Kuruma sırasında oluşan aşamaları, kuruma süresi ile birlikte inceleyen Bourry, kendi adı ile anılan bir diyagramda, üç aşamayı şöyle belirlemiştir. 1. Aşama:

Çamurdan buharlaşarak uzaklaşan su buharı ile birlikte hacimsal bir küçülme oluşur. 2. Aşama: Çamur küçülmesini sürdürür, bu arada porlar oluşmaya başlar. 3. Aşama: Hacmın küçülmesi artık sona erer. Ortaya çıkan gözenekler buharlaşan su miktarı ile orantılıdır. (Kay: H1)

Killerin kururken gösterdikleri küçülme ve ağırlık kayıpları ilişkilerini Bigot, Baralletograf adlı bir aygıt kullanarak saptanmıştır. Elde edilen bilgiler, yani kaybedilen suyun ağırlığı, ordinat olarak ve kilin küçülmesi de apsis olarak bir grafikte belirlenmiştir. (Resim 56)



Resim 56

Bigot Baralletograf eğrileri.

Bigot eğrisinin koordinatlar ile yaptığı açıdan yararlanarak, o kilin kurumaya karşı hassas olup olmadığı önceden saptanır. Geç gelen "Bigot dönüm noktası" ve küçülme - ağırlık kaybı eğrisinin düşey ile yaptığı açının geniş olması, kilin kurumaya karşı hassas olduğunu gösterir. (Kay: A2) Bu özellik, bu kil ile yapılan üretimde gözönüne alınır.

Kurumaya etki eden faktörler şu şekilde özetlenebilir.

1. Çamurun tane büyüklüğü ve bunun dağılımı.
2. Çamurun bünyesindeki hammaddelein mineral türleri.
3. Bünyede eriyen tuzların olup olmadığı.
4. Moleküllerin yapısal düzeni.
5. Çevrenin rutubet koşulları.
6. Ortamdaki hava sıcaklığı
7. Kurutmaya giren malların boyut, şekil, su oranlarında beraberlik.

11.1. Seramik Çamurunda Kurutma ile Ortaya Çıkan Yeni Özellikler

11.1.1. Kuru Direnç ve Sertlik

Seramik bünyeler kurutuldukları zaman, dirençleri artar. Kuru mekanik direnç mekanizması ile ilgili birçok teori önerilmesine karşın, kuru direnç olayı henüz tam olarak açıklanamamıştır. Fakat kuruyan bir çamurda taneciklerin yüzeysel alanı, kuru direnç ile ilişkilidir. Ayrıca bilinmektedir ki, kil tarafından absorbe edilen (=emilen) suyun son kalıntıları sonuçta bünyede kalır ve yalnızca yüksek sıcaklıkta güçlükle kaybedilir. Kalan su tüm taneciklerin yüzeyini kaplayan ince bir film tabakası oluşturur. Tanecikler birbirlerine değdiğinde bu film tabakaları kaynaşarak bütün çamru kapsayan bir sürekli kabuk oluşturur. Taneciklerin değme noktaları ne kadar fazlaysa, çamurun direnci o kadar fazladır.

Kuru direnç ile ilgili diğer bir teori, Weyl tarafından açıklanmıştır. Bu teori, taneciklerin yüzeysel tabakalarında bulunan iyonların bükülmesi ile ilgilidir. (Kay: W1)

Seramik çamurlarının kuruyunca dirençlerinin artmasına karşın, esneklikleri azalır. Tamamen kurumuş bir bünyede, bağlayıcı kuvvetler kalıdır ve kırılma olmadan hiçbir deformasyon olmaz. Bu nedenle mamuller yaş aşamada daha iyi işlenir ve şekillenir.

11.1.2. Higroskopi(=suçekme)

Kuru malzeme rutubetli ortamda yapısına su çeker ki, bu olaya higroskopi adı verilir. Tamamen kurutulmuş killerde de bu özellik vardır. Fakat absorbe edilen su oranı genellikle çok küçüktür ve çamuru yeniden plastik yapacak kadar yeterli değildir. Montmorillonitik yapıya sahip killer % 15 e kadar su çekebilirler ve bu sırada oldukça genleşirler.

11.2. Kurutma Yöntemleri

11.2.1. Açık Havada Kurutma

Daha çok tuğla, kiremit ve çömlekçi ürünlerinin kurutulmasında uygulanır. Malın kuruması tamamen hava koşullarına bağlıdır, bu nedenle doğal kurutma olarak da tanımlanır.

Doğal kurutmanın avantajları:

a) Herhangi bir kurutma ısısına gerek göstermez

b) Parçalar çok yavaş kurutulduğunda hemen hiç kuruma hatası göstermezler.

Doğal kurutmanın dezavantajları:

a) Ortalama 14-20 gün süren kurutma süresine bağlı olarak, büyük kurutma alanları ve yollarına gerek vardır.

b) Açıkhava kurutmaları sadece sezon kurutucularıdır. İlkbahar ve sonbaharda ortaya çıkan sürekli yağışlar, gece donları, mallara zarar verir.

c) Rüzgâr ve güneş malların büyük bir kısmının hemen bozulmasına yolaçar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

d) İşletmenin verimi sınırlı olur ve fırınlar her zaman aynı şekilde beslenemez.

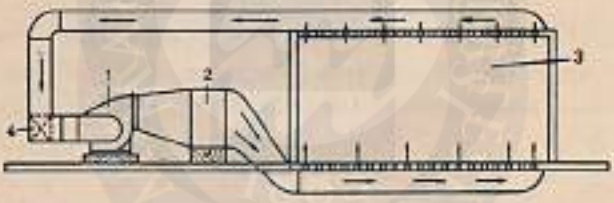
e) Mallardaki artık rutubet oranının yüksek oluşu, (% 4-6) fırında ön kurutmanın yapılmasını gerektirir.

11.2.2. Odalı Kurutucular

En çok kullanılan bir kurutma sistemidir. Hareketsiz duran mal, sıcak hareketli kurutma havası ile temas eder. Odalı kurutucular periyodik olarak çalışır ve çoğunlukla tek bir taratan doldurulup boşaltılır.

Kurutma için gerekli hava, ya odanın içindeki sıcaklık kaynağından, ya da içeri üflenen sıcak havadan elde edilir. Sıcak hava kaynağı olarak fırınlardan çıkan sıcak hava da kullanılabilir.

Kurutma odasının altından üflenen sıcak hava,yukarı doğru çıkarken, kuruyacak olan malların arasından geçer ve kurutma işleminin gerçekleştirir. (Resim 57)



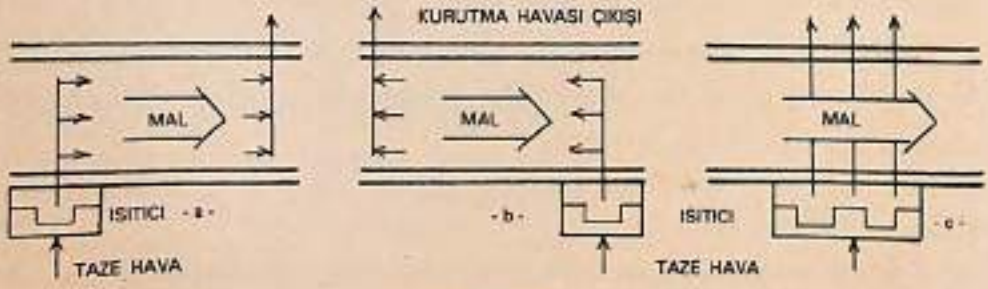
Resim 57

Odalı kurutucu.
(1.Üfleme, 2.Isıtıcı, 3.Kurutma odası, 4.Hava vanası)

11.2.3. Kanal veya Tünel Kurutucular

Kontinü çalışan bir kurutma sistemidir. Burada mal sabit olmayıp, tünel boyunca hareketlidir. Kurutma arabalarının doldurma ve boşaltılması, kurutucunun dışında yapılır. Arabaların tünel içindeki yürüme hızları ayarlanabilir.

Sistem olarak, kurutma havası başlıca üç şekilde üflenebilir. -a- Paralel, -b- Karşı yönlü, -c- Çapraz. (Resim 58)



Resim 58

Tünel kurutucu çalışma sistemleri.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

11.2.4. Işımalı Kurutucular

Sıcaklık yayıcı olarak ısıtılmış metal plâkalar, silit çubuklar ve lâmbalardan yararlanılır. Kurutma süresi kısa ve sıcaklık kayıpları azdır. Kurutma sıcaklığını malın üzerine iletme görevini, bu sistemde hava yapmaz. Çevredeki hava soğuk kalırken, mal ısıtılmış olur.

Son yıllarda uygulanan infraruj kurutmada, dalga boyu 0,8 mikron olan sıcaklık dalgaları kullanılır. Bugüne kadar seramikte, 6 mm derinliğe kadar giren ışınlar kullanılmıştır.

Yüksek frekans ile kurutmada, kurutulacak olan parça, bir kondansatörün iki plâkası arasına, kuvvetli ve yüksek frekanslı bir elektrik alanı içine yerleştirilir. Oluşan polarizasyon, malın içindeki suyun buharlaşması için gereken ısıyı oluşturur.

11.2.5. Band Kurutucular

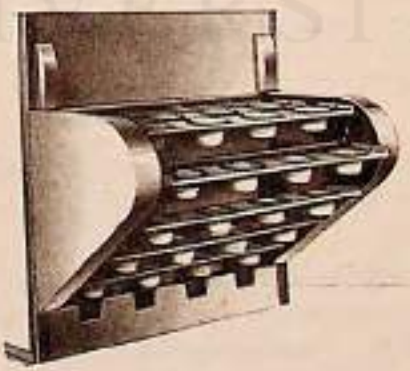
Sonsuz bir metal banttan oluşur ve kontinü çalışır. Kurucuyacak olan mallar bu bant aracılığı ile kurutma bölgesine götürülür. Kurutucunun bazı bölgeleri vantilatörler ile havalandırılır. Kaba seramikte az kullanılan bir yöntemdir. Son yıllarda ince tuğla ve kiremit endüstrisinde bant kurutucular kullanılmaktadır. Şekilde en çok kaolin kurutulmasına uygulanan bu sistemin krokisi görülmektedir.



11.2.6. Salıncaklı Kurutucular

Kontinü çalışan bu tür kurutucularda daha çok, tabak ve kâse türünden olan tornada şablonla hızlı üretilen mallar kurutulur. İnce olmak koşulu ile kaba seramikte kiremit kurutulmasında da yararlanılır. Prensip olarak hareketli rafların bir kurutma odasında dolaşması olarak tanımlanabilir.

Salıncaklı kurutucular ile büyük ölçüde yer ve işgücü kazanılır. (Resim 59)



Resim 59

Salıncaklı kurutucuda aynı anda kurutulabilen fincan ve bunların alçı kalıpları. (Netzsch-Selb)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

11.2.7. Döner Masalı Kurutucular

Daha çok ince seramik endüstrisinde fincan, kâse gibi içi boş malların kurutulmasında kullanılır. Mallar döner masada bulunan deliklerin üzerine ters olarak yerleştirilir. Alttan üflenen sıcak kurutma havası malları kurutur. Döner masanın dönme hızı ayarlanarak, masanın bir dönüşünde malların deri sertliğine kadar kuruması ve böylelikle kulp takma ve diğer rötuş işlemlerinin yapılması sağlanır. Rötuşu yapılan mal tekrar döner masaya konarak tam olarak kuruması sağlanır.

11.2.8. Döner Silindirik Kurutucular

Genellikle ham kilin krutulmasında kullanılanılır. Döner meyilli bir silindir esas kurutucuyu oluşturur. Üflenen kurutma havası karşı yönden emilir. Kuruyan mal eğimli silindirden kontinü olarak boşalır.

11.2.9. Püskürtmeli Kurutucular

Seramik endüstrisinde kil, kaolin bulamaçlarının kurutulmasında kullanılır. Bir püstürtme kulesinden aşağı veya yukarı doğru püskürtülen bulamaç, sıcak hava ile karşılaştırılır. Aşağıya düşen tanecikler kuru bir toz oluşturur. Kuru pres çamuru bu yöntemle hazırlanır. (Bk. KAOLİNLERİN SÜZÜLMESİ)

11.2.10. Valsli Kurutucular

Sıcak bir kurutucu vals, üzerinde ince bir tabaka şeklinde rutubetli çamurun yayılı oldğu baskı bandını sıkıştırarak, çamurun 20-80 saniye arasında kurumasını sağlar.

11.2.11. Kanatlı Kurutucular

Silindirik bir yuva içinde burgu gibi dönen kanatların ileriye doğru ittiği rutubetli mal, silindirin ısıtılması ile giderek kurur ve silindirik kanalın sonundan hep aynı kurulukta dökülür.

11.2.12. Jefremow Yöntemi Kurutucular

Daha küçük parçalara uyglanan bir tür kurutma sistemidir. Parçanın içindeki rutubet, bir rezistans olarak kullanılarak üzerinden elektrik akımı geçirilir. Bu iç direnç malın sıcaklığını arttırır ve buharlaşma her noktada aynı olur. Parçanın içindeki nem oranı düştükçe, azalan iletkenlik nedeni ile kurutma hızı giderek yavaşlar.

11.3. Kurutma Hataları

Çamur hazırlamadan başlayarak, şekillendirmede bilinerek veya bilinmeden yapılan hatalara, yanlış kurutma teknikleri eklenince, kurutma hatalarının ortaya çıkması kaçınılmaz olur.

Şekillendirilen bir parçada eğer farklı et kalınlıkları varsa, kuruma sırasında, ince kısımlar daha çabuk kuruyacaklarından, geç kuruyan kısımlarla arasında bazı gerilimler ortaya çıkar. Bu ise, ince ve kalın kısımların birleştikleri yerlerde "kuruma çatlağı" denen çatlak türünü oluşturur.

Daha önce ince mallarda görülen bir kurutma hatası da "deformasyon ve eğilmedir". Fakat hareketsiz zemin ve raflarda kurutulan büyük parçalarda da görülür. Nedeni, parçanın yetersiz kuruması veya yalnızca yüzeyinin kurumasıdır. Bu hata, yetersiz kurutma düzenlerinde ortaya çıkar. Malların kurutma içinde hızlı hareketi veya kurutma havasının iyi ayarlanamayan sıcaklığı ve hızı da hataların baş nedenidir.

Hareketsiz kurutmalarda, hep bir taraftan kurutulan parçalar, deformasyonun yanısıra çokca kurutma çatlakları da gösterirler.

Kurutma sırasında yüzeye doğru hareket eden su, beraberinde ince tanecikleri de taşıyabilir. Bu durumda yüzeyde ince tanelerden oluşan bir tabakalaşma hatası ortaya çıkar.

Eğer çamurun yapısında çözünebilir tuzlar varsa, kuruma sırasında bunlar kolayca yüzeye taşınabilir ve yüzeyde "renk lekeleri" oluştururlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

12. SERAMİĞİN PİŞİRİLMESİ

12.1. Pişirmede Çamurda Olan Değişiklikler

Seramikte pişirme şöle tanımlanır: Şekillendirilmiş ve kurutulmuş yarı mamulün, bir program içinde ısıtılması ve oluşan seramiğin gene bir program içinde soğutulması işlemidir. Pişirme işlemi seramik fırınlarında yapılır. Çok çeşitli fırın türleri olmasına karşın, pişirmedeki ortak yönler her fırın için geçerlidir. Pişirmedeki ortak yönleri şu evreler oluşturur: a) Fırının doldurulması, b) Ön ısınma, c) Sürekli ısınma, d) Pişme ısınması, e) Soğuma, f) Boşaltma.

Pişme sırasında seramik, bazı geçici ve kalıcı değişiklikler gösterir. Geçici değişikliklerin başında hacımsal büyüme gelir.

Kalıcı değişiklikleri, dolayısıyla esas pişmiş seramik çamurunu oluşturan nedenler çoktur. Bunların en önemlileri, kristal değişikliği, cam fazı oluşumu, yer değiştirme reaksiyonlarıdır. Bu olayların sonucunda seramik çamurunun pekişmesi gerçekleşir.

12.1.1. Kristal Değişikliği

Seramik çamurunu oluşturan çıkış mineralinin türüne, mineralin konsantrasyonuna ve bunlara etki eden sıcaklığa göre, farklı kristal değişimleri ortaya çıkar. Kaolinit denen kilcevheri 500-600°C de metakaolinite dönüşür. Bu sırada kaolinitin iki molden oluşan kristal suyu uçar ve % 13,95 lik bir kızdırma kaybı (= ateş zayiatı) ortaya çıkar:

$$Al_2O_3.\ 2SiO_2.2\ H_2O \xrightarrow{500\text{-}600^\circ C} \underset{\text{- Metakaolinit -}}{Al_2O_3.2\ SiO_2} + 2\ H_2O$$

Plastikliğin kaybolması ile ilgili olarak, bu reaksiyon endoterm (=sıcaklık alıcı) bir reaksiyondur.

Oluşan metakaolinit, reaksiyonlara karşı ilgili bir bileşik olduğundan, 830°C nin üzerinde kuvvetli bir ekzoterm (= sıcaklık açığa çıkarıcı) reaksiyon sonucu mullit ve kristobalite dönüşür:

$$3(Al_2O_3.2\ SiO_2) \longrightarrow \underset{\text{- MULLİT - -Kristobalit-}}{3Al_2O_3.2\ SiO_2} + 4\ SiO_2$$

Metakaolinit ile mullit arasında geçişi oluşturan bir reaksiyon daha vardır ve bu geçişte sillimanit oluşur:

$$Al_2O_3.2SiO_2 \longrightarrow \underset{\text{-Sillimanit-}}{Al_2O_3.SiO_2} + SiO_2$$

Reaksiyonlar sonucu oluşan serbest SiO_2, diğer reaksiyonlarda rol oynar.

Sillimanit ve özellikle mullitin aracılığı ile, seramik çamurunda pekişme ortaya çıkar. Mullit kristalleri sert olup, iğne şeklindedirler.

Mullit oluşumunun istendiği yerlerden biri de, seramik çamuru ile üzerindeki sırın arasındaki "ara tabaka"dır. Ara tabakada oluşan mullit nedeni ile, sırın çamur üzerine iyice tutunması sağlanmış olur.

12.1.2. Cam Fazının Oluşumu

Silikattan oluşan erimelerin soğumaları sırasında viskozite (=akışkanlık) o kadar çabuk azalır ki, iskelet oluşumunu sağlayan tanecik hareketleri gerçekleşemez. İskelet oluşturma düzenine girmişken aniden donan tanecikler, camsı oluşumlara dönüşürler. "Cam fazı" adı verilen bu oluşumlar, seramik çamurunun içindeki erimemiş mineralleri birbirine bağlayarak pekişmeyi sağlar. Cam fazı oluşumunun artması ile orantılı olarak, porların azalması ve pekişme hızlanır.

12.1.3. Yer Değiştirme Reaksiyonu

Minerallerin bir kısmı doğada veya hazırlamada parçalanma gösterirler. Böylelikle, doğal olarak düzenlenmiş kristal yapı bozulmuş, bazı değerler doymamış olarak kalırlar.

Pişme sırasında bozulan bu yapılar tekrar oluşurlar ve tek parçada birleşirler, değerler de doyarlar. Oksit seramikte zinterleşme bu yolla sağlanır. Fakat saf tek madde sisteminin uygulandığı oksit seramikte zinterleşme türü, kristal değişikliği veya cam fazı oluşumu ile elde edilemez. 5 mikronun altında öğütmekle yapılan hazırlamada, kristallerin bozulması sağlanır. Bu bozulma, pişme sırasında yer değiştirme reaksiyonu sonucu, zinterleşmeyi oluşturur. Oksit seramikten elde edilen parçalara, tek kristalli parçalar adı verilebilir. Bu işlem "kuru zinterleşme" adını alır. Diğer belirgin bir olay da, pişme küçülmesinin % 20-40 gibi yüksek olmasıdır.

Kaba seramikte de, parçanın ancak kısmen zinterleşebilmesini sağlayan bir yer değiştirme reaksiyonu etkili olur.

12.2. Seramik Fırınları

Seramik oluşumunda en önemli aşama olan pişirilmenin içinde gerçekleştirildiği fırınlar, çeşitli sınıflara ayrılırlar. Bu ayırımda şu özellikler göz önünde tutulur: Fırının çalışma prensibi, fırın şekli, pişmeyi sağlayan ateşin durumu ve yakıtın türü.

Seramik fırınlarını sınıflandırırken, onların çalışma prensiplerinden yola çıkılır ve iki büyük grup altında toplanır: Periyodik (=aralıklı) çalışanlar ve kontinü (=sürekli) çalışanlar.

Periyodik çalışan fırınlara pişecek malzeme doldurulur, pişirilir, soğutulur ve boşaltılır. Bu işlemler bittikten sonra fırın ancak ikinci bir pişirime hazırdır.

Kontinü çalışan fırınlarda, pişme sıcaklığı sürekli sağlandığından, fırının belli bir bölgesi sürekli sıcaktır. Pişecek olan mallar, bu sıcaklıkla karşılaştıkça pişerler. Bu durumda fırını söndürmeye gerek olmadan doldurma, pişirme ve boşaltma işlemleri sürer.

Ayrıca fırınlarda, malı pişirecek olan ateşin malla direkt veya endirekt teması ve ateşin hareketli veya sabit oluşuna göre de ayırım yapılmaktadır.

12.2.1. Periyodik Çalışan Fırınlar

12.2.1.1. Sahra Fırını

Seramik endüstrisinde ilerlemiş ülkelerde görülmeyen ilkel bir fırın türüdür. Açık havada çalıştıklarından, ancak uygun iklim koşullarında yanabilirler. Genellikle uygun kil yataklarının bulunduğu yerlerde kurulan tuğla harmanlarında şekillendirilen tuğlaların pişiriminde kullanılırlar.

Genellikle el ile şekillendirilen tuğlalar, açık havada kurutulduktan sonra, aralarına kömür tozu serpilerek kesik bir piramid oluşturacak şekilde yerleştirilirler. Daha iyi yanmayı ve ateşlemeyi sağlayan bazı açıklıklar bırakılarak, tüm yığın çamurla sıvanır ve ateşlenir. Pişme 15-20 gün sürer. Çok kötü olan sıcaklık dağılımı nedeni ile tuğlalar farklı pişerler ve ıskarta (=bozuk mal) sayısı çok yüksektir.

Tüm tuğlaların fırından alınması ile birlikte fırın da ortadan kalkar.

12.2.1.2. Kamara Fırın

Başlangıçta ilkel kamara fırınlarda ateş tabanda yanar, malın arasından geçerek üstten bacaya ulaşırdı. Tavanları ya düz ya da çatı şeklindeydi. Sonradan ateşlemenin yanlarda, baca çekişlerinin tabanda olduğu, dikdörtgen biçimli, tavanları kemer şeklinde olan fırınlar yapılmıştır. Kemerin yükünü oldukça kalın örülmüş yan duvarlar taşır. Dış duvarlar, demir konstrüksiyonlar ile deforme olmamaları için iyice sıkılır.

Yakıt olarak, kömür, gaz ve petrol kullanılır. Yanma gazları bacaya tabandan geçerek ulaştıklarından, ateş malların arasında dolaşır.

Refrakter (=ateşe dayanıklı) malzemelerin pişirildiği kamara fırınlar 40-80 m^3, sertçini için ise 80-150 m^3 hacmine kadar çıkabilirler.

12.2.1.3. Kubbeli Yuvarlak Fırın

Kamara fırınların fonksiyonunu göstermekle birlikte, ısı tekniği bakımından daha verimlidir.

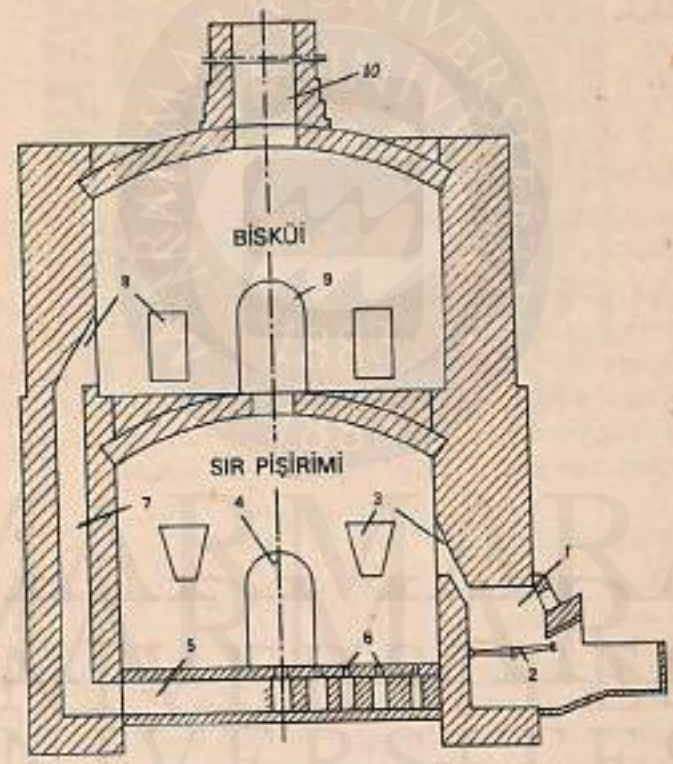
Fırın içindeki sıcaklıktan daha iyi yararlanabilmek için, yuvarlak fırınlar Resim 60 da görüldüğü gibi iki katlı olarak da yapılırlar.

Altta sır pişirimi ile, üstte bisküvi pişirimi aynı anda yapılabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Fırının önemli bölgeleri şunlardır:

1. Ateşleme bölmesi
2. Izgara
3. Ateş giriş delikleri
4. ve 9. Kapı 5. ve 7. Kanal 6. Yanma gazları çekiş delikleri
8. Yanma gazı giriş delikleri
10. Baca



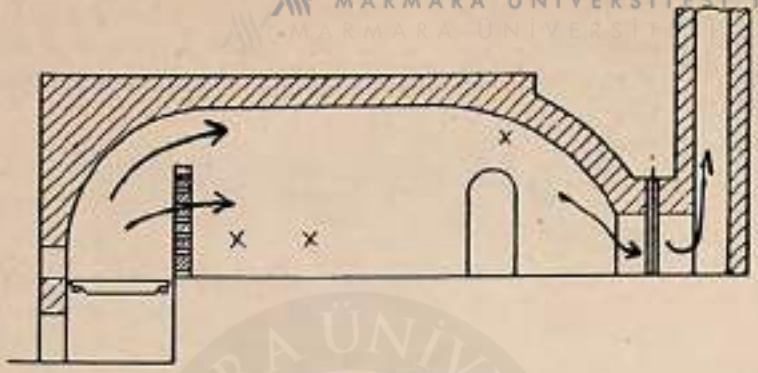
Resim 60

İki katlı kubbeli yuvarlak fırın kesiti.

12.2.1.4. Kassel Fırını

Eski tip uzun fırın türlerinin gelişmiş bir şekli olan Kassel fırınlarda ateşleme alından yapılır. Ayrıca tavanda da ateşleme delikleri bulunabilir. Bacanın çekişi nedeni ile ateş, malların arasından geçerek bacaya ulaşıncaya dek içerde kalır. Kassel fırının enine kesiti tonoz şeklindedir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Resim 61
Kassel fırını kesiti

12.2.1.5. Çan Fırın

Fırın iki kısımdan oluşur. Birincisi, pişecek malların üstüne istif edildiği sabit platform, ikincisi ise malların üzerine kapanan çan şeklindeki esas fırındır.

Çan şeklindeki fırın yukarıdan askıya alınmış şekilde, raylar üzerinde hareket ederek, istiflenmiş malların üzerine oturtulur. Çan, her türlü yakıt ateşleme donatımını üzerinde taşır. Fırın yanması sırasında, bir sonraki mallar hazırlanır ve pişme ve işlemini bitiren çan, bu kez bunların üzerine indirilir ve böylece zaman ve malzemeden büyük kazanç sağlanır. Orta büyüklükteki işletmelerde, akçini, sağlık gereçleri, zımpara taşı gibi malların pişirilmesinde kullanılır.

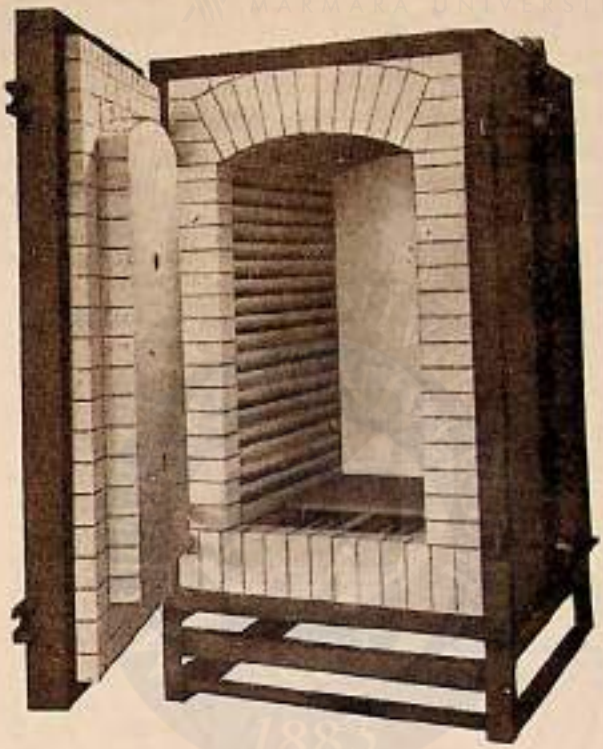
12.2.1.6. Elektrikli Kamara Fırınlar

Günümüzde hemen her türlü işletmelerde atelyelerde, okullarda, laboratuarlarda kullanılan bir fırın türüdür.

Fırındaki pişirme sıcaklığını üzerlernden elektrik akımı geçirilen özel rezistans telleri sağlar. Atmosfer olarak temiz bir yanma atmosferi vardır. Yakıtın çıkardığı herhangi bir duman söz konusu olmadığından, baca yerine yalnızca havalandırma delikleri vardır. Pişecek olan mallar elektrikli kamara fırınların içine direkt olarak yerleştirilebildiği gibi, dışarda doldurulan arabalar aracılığı ile de sokulabilirler.

Tüm periyodik çalışan fırınlarda, yanma sürekliliğinin zaman zaman zorunlu olarak kesilmesi sonucu bazı kayıplar ortaya çıkar. Bu kayıplar, insan gücü, enerji, zaman kayıplarıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Resim 62

Elektrikli kamara fırın
(Wenger, Stoke-on-Trent)

12.2.2. Kontinü Çalışan Fırınlar

Fırınların sürekli çalışmalarının getirdiği bazı önemli avantajlar vardır: Örneğin yakıttan tasarruf, doldurma ve boşaltmanın pişmeye engel olmaması, sürekli çalışma, yüksek verim gibi.

12.2.2.1. Ring Fırın

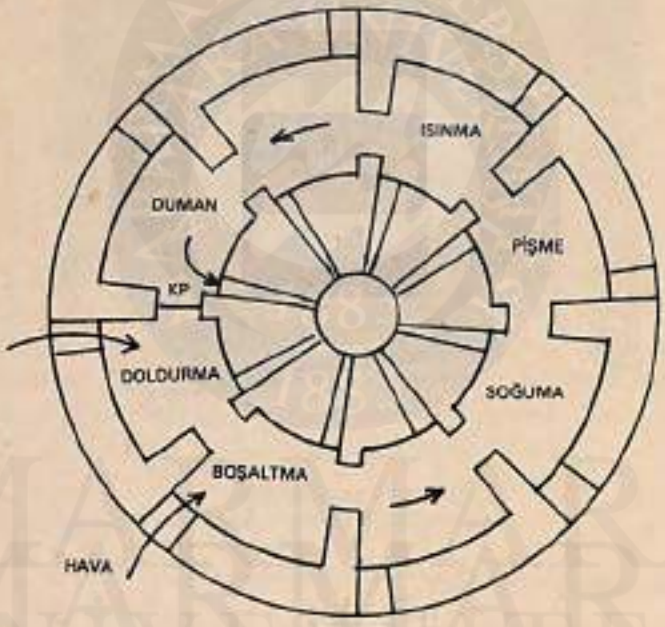
İlk kez 1856 yılında Hofmann tarafından uygulanan bu fırın ile birlikte, seramikte sürekli pişirme sistemi başlatılmış oldu. (Kay:S2) Bu fırınlarda değişmeyen sistem, pişecek malın durması, ateş bölgesinin hareket etmeşidir.

Başlangıçta çember şeklinde yapılan bu fırınlar, sonradan dikdörtgeni andırır formlarda da inşa edildiler.

Formu ne olursa olsun, fırının esasını, çepeçevre uzayıp, tekrar kendisi ile birleşen bir fırın kanalı oluşturur. Kanalın genişliği 2,40-5,00 m arasında değişir. Dumanı çeken ve bacaya veren kanallar ortada yer almışlardır. Yakıt olarak sıvı yakıtlar veya kömür kullanılır ve fırının üzerindeki deliklerden püskürtülürler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Fırının tüm çevresinde eşit aralıklı doldurma ve boşaltma kapıları vardır. Buralardan girilerek doldurulan mallar, bir oda oluşturacak gibi, belirli aralıklarla karton perdelerle ayrılır. Ateş hareketli olduğu ve malları pişirerek gittiği için, arkasında sürekli sıcak pişmiş mallar kalır. Yanma için gerekli hava, boşaltma için açılmış kapılardan çekildiğinden, hava pişme bölgesine ulaşıncaya kadar, daha önce pişmiş sıcak malların arasından geçer. Bu sırada hem bu mallar soğutulmuş olur, hem de ateş bölgesine sürekli sıcak yanma havası gelir. Ateş bölgesinde oluşan yanma gazları da bacaya verilmeden önce, daha önce doldurulmuş olan bölmelerdeki çiğ mallar arasından geçirilir. Böylelikle bu mallar hem rutubetlerini bırakırlar, hem de bir ön ısıtma ile ısıtılmış olurlar. (Resim 63)



Resim 63
Ring fırın kesiti

Bu gibi fırınlarda yanma hızı yaklaşık olarak 24 saatte 1 m dir. Pişirilebilen mallar tamamen tuğla gibi kaba seramik ürünleridir.

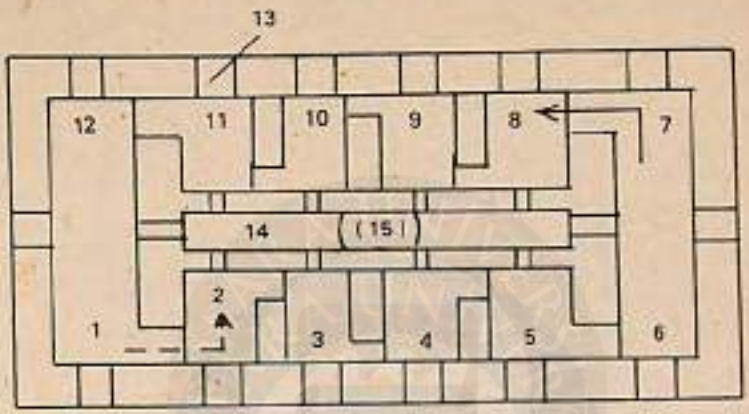
12.2.2.2. Zikzak Fırın

Ring fırından ayrılan yönü, fırın kanal kesitinin üstten bakışta zikzak şeklinde yerleşmiş pişme odalarından oluşmasıdır. Ring fırınlara oranla, zikzak fırınlar daha az yer kaplarlar. Daha ekonomik olup, içerde sıcaklık dağılımı daha iyidir ve dışarıya olan sıcaklık kayıpları da daha azdır.

Bu fırınlarda da genellikle tuğla ve kiremit pişirilir. Kanalı oluşturan odaların genişliği 1,80-2,40 m arasında değişir. Yakma ve yanma aynı ring fırınlarda olduğu

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

gibidir. Her bir oda birbirinden bir duvar ve bu duvarın kapısındaki karton ile ayrılır. Her odanın en az bir çekiş kanalı ile bağlantısı vardır. (Resim 64)



Resim 64

Zikzak fırın kesiti.
(1-12.Pişme odaları, 13.Doldurma boşaltma kapıları, 14.Yanma gazları toplama kanalı, 15.Baca).

Ring ve zikzak fırınların önemli bir ortak özellikleri vardır. Bu da pişecek malın sabit, ateşin hareketli oluşudur.

12.2.2.3. Tünel Fırın

Tünel fırınların ilk yapılışı ring fırınların yapılışlarından daha eskidir. İlk kez 1840 yılından yapılan tünel fırınlar, esas şeklini 1910 yıllarında almaya başlamıştır. (Kay:S2) Ring ve zikzak fırınlardan ayrılan en büyük özelliği ateş bölgesinin sabit, pişecek malın hareketli oluşudur.

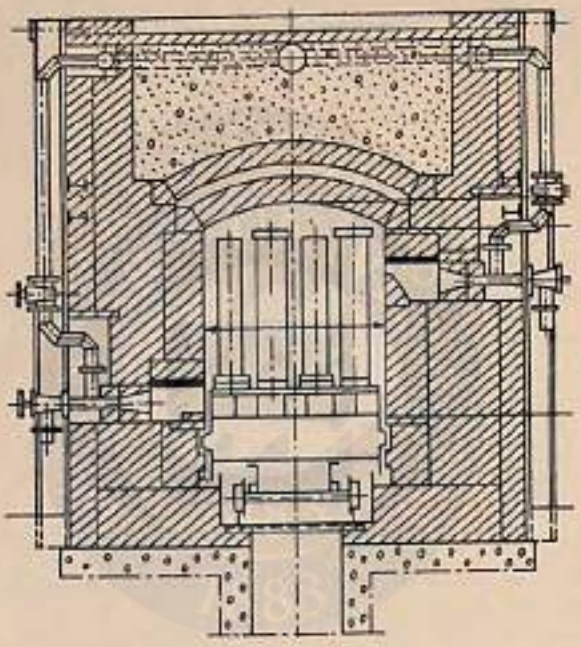
Tünel fırınlardaki kanal düz olarak uzanır ve genellikle 20-200 m arasında olabilir. Fırın içinde pişecek malları ateş bölgesinde geçirerek taşımayı tünel fırın arabaları yaparlar. Diğer taşıma araçları, fırın boyu ve kesiti küçük olduğu hallerde kullanılan, fırın içinde kayarak ilerleyen ateşe dayanıklı plakalardır. Genellikle küçük kesitli tünel fırınlar çok kanallı olarak yapılırlar ve pasaj fırın adını alırlar. Süratli, verimli ve ekonomik oluşları nedeni ile pişirmede büyük aşamalar getirmişlerdir. En çok pişirilen mallar arasında duvar karoları, elektroporselenler, özel seramik ürünleri vardır.

Pasaj fırınlarda kanalların birbirine çok yakın olması nedeni ile sıcaklık kayıpları azdır. Kanalların beslenmesi aynı yönden yapılabildiği gibi, çoğu zaman karşılıklı olarak da yapılabilir. Böylelikle birinin soğuma bölgesi, diğerinin ilk ısınma bölgesine çakışarak büyük sıcaklık tasarrufu sağlanır.

Tünel fırınlar ayrıca, direkt ve indirekt ısıtılmalarına göre de adlandırılabilirler. Direkt ısıtmada, sıcaklık kaynağının önünde herhangi bir engel yoktur. Kullanılan

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

yakıtın türüne göre, ateş ya malların arasında dolaşır veya elektrikli tünel fırınlarda olduğu gibi yanlarda, mallardan belli bir uzaklıkta yanar. Direkt ısıtılan fırınlarda sıcaklık dağılımı daha kolay olduğundan, fırınların tünel genişlikleri 3,50 m, yükseklikleri ise 2,20 m dolayında olabilmektedir. (Resim 65)



Resim 65

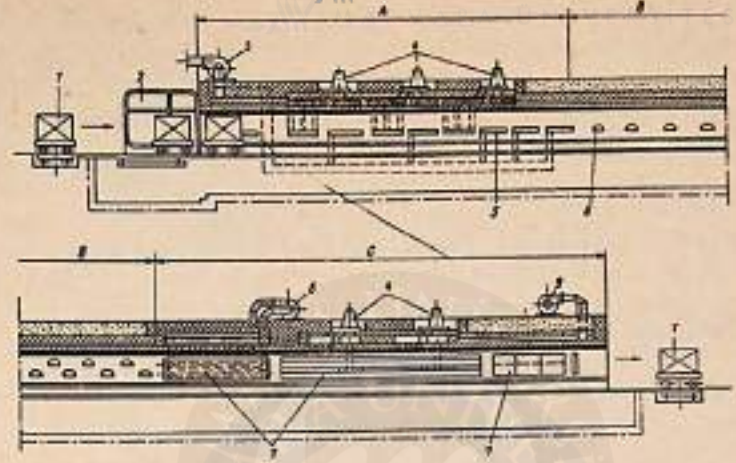
Direkt ısıtmalı tünel fırın enine kesiti.
Yanlarda brülörler, ortada yüklü fırın arabası.

Mufl adı verdilen indirekt ısıtılan fırınlarda, ateş bir kapalı kanal içinde yanar ve oluşan pişirme sıcaklığı bu kanaldan yayılarak malları pişirir. Çok temiz atmosferli pişirimi gerektiren malların pişiriminde mufl fırınlar kullanılır. Pişirme sıcaklığı indirekt olarak yayıldığından, fırının tünel ölçüleri daha küçük olup yaklaşık 1,20x1,30 dolayındadır.

Tünel fırınlarda katı yakıtlar dışında tanınan tüm yakıtlar kullanılabildiği gibi ençok elektrik, petrol ve gaz yakıtlar ekonomik olarak kullanılır ve her türlü mal pişirilebilinir.

Resim 66 da tünel fırının boyuna kesiti görülmektedir. Fırını oluşturan üç önemli bölgeden "ön ısıtma bölgesi" (A), fırının girişinde bulunur ve yanma bölgesinde oluşan sıcak gazların buraya yönelülmesi ile ısıtılır. İyi ısıtılmayan mallar pişme hatalarına yol açar. "Ateş bölgesi" (B), fırının ortasında bulunur ve mal burada en yüksek sıcaklığa erişerek pişer. "Soğuma bölgesi" (C) ise, fırının ateş bölgesinin sonundan başlayıp, çıkışa kadar olan bölgesidir. Buradan kazanılan sıcak hava, yanma havasının ısıtılması, kurutma odaları v.b. için kullanılabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Resim 66

Tünel fırın boyuna kesiti.



Resim 67

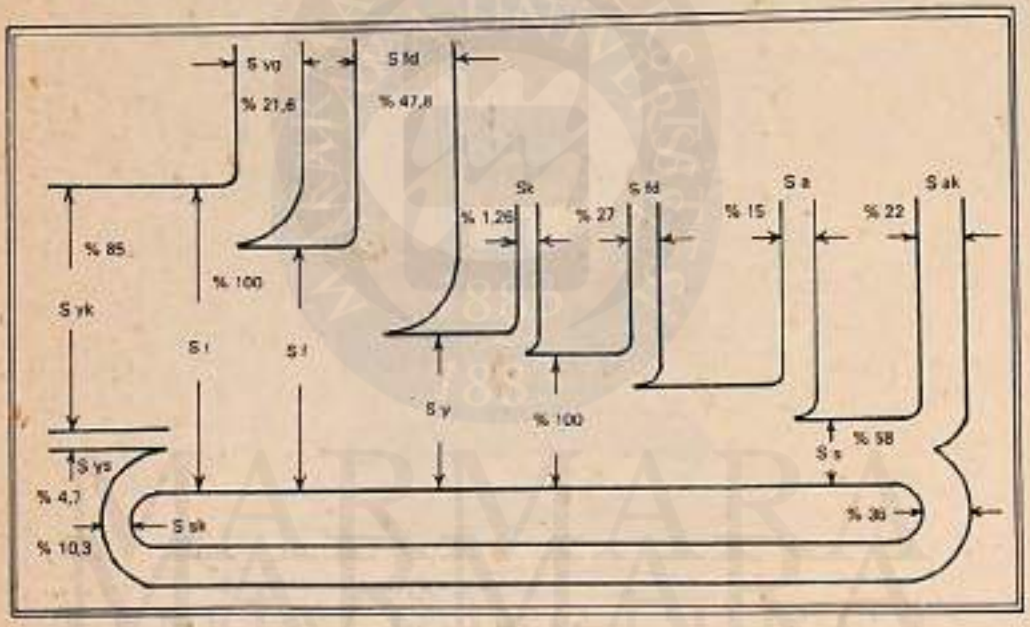
Tünel fırın soğuma bölgesi ve geride ateş bölgesi kemer yapıları.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Gene resim 66 da tünel fırın kesitinde sırasıyla şunlar belirtilmiştir. 1) Tünel fırın arabası, 2) Açılır kapanır sistemli fırın girişi, 3) Yanma gazları çekiş vantilatörü, 4) Dolaştırma havası üfleyicileri, 5) Çekme kanalları, 6) Ateşleme delikleri, 7) Rekuperatörler, 8) Yanma havası vantilatörü, 9) Perdeleme havası vantilatörü.

Tünel fırınların veriminde rol oynayan en önemli etkenler, arabaların fırına giriş süreleri, fırın içinde kalış süreleri ve vagon yükünün ağırlığıdır.

Ring ve zikzak fırınlara oranla tünel fırınlarda sıcaklık kayıpları daha az ve yakıt tasarrufu daha fazladır. Doldurma ve boşaltma fırınının dışında yapıldığından, daha rahat çalışma koşulları sağlar. Fırın sürekli yakıldığından hafta sonu tatili için yeteri kadar rezerve vagon daha önceden hazırlanır ve aksatmadan fırına sürülür.



Resim 68

Akçini pişiren bir tünel fırının sıcaklık akış şeması. (Kay: H1)

S yk : Yakıt kimyasal sıcaklığı
S t : Toplam sıcaklık girişi
S yg : Çıkan yanma gazları ile kaçan sıcaklık
S f : Fırın içine verilen sıcaklık
S fd : Fırının duvar ısı kayıpları
S y : Kullanılan yararlı sıcaklık
S k : Kurutma ve kimyasal değişiklik için gerekli ısı
S a : Araba, mal, yardımcı malzeme ile kaçan ısı
S s : Soğuma bölgesinde kullanılan sıcaklık
S ak : Açığa çıkan kurutma havası sıcaklığı
S sk : Soğuma bölgesinde kazanılan sıcaklık
S ys : Yakıt sıcaklığı

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

12.3. Fırın Atmosferine Göre Pişirme Yöntemleri

12.3.1. Redüksiyonlu Pişirme

Seramikte çok kullanılan bir yöntem olup, sırda ve çamurda renk değişikliği ve alkalilerin çamur içindeki etkilerini oluşturur. Redüksiyonun kimyasal anlatımı, oksijen iyonlarının azalması veya genel olarak kısaca değer azalmasıdır. Bu nedenle "indirgenme" olarak adlandırılır. Redüksiyon sırasında bir redükleyici (=indirgeyici) maddenin varlığı gereklidir. Bu madde reaksiyon sırasında oksijenle birleşir ve okside olur.

Seramikte redüksiyon, yanma havasının az olduğu ortamda pişirmenin yapılması ve yüksek değerli oksitlerin düşük değere indirgenmesidir. Bunun için çeşitli değerlilik basamaklarına sahip oksitlerin bulunması gereklidir. Bu oksitler Fe_2O_3 ve Mn_2O_3 tir. FeO ve MnO şekline indirgenirler. Redüksiyonlu pişirimde, demir ve manganın üç değerli oksitlerinin yeter derecede zengin olması aranır. Bu oksitlerden Fe_2O_3, doğada hammaddelerin içinde en fazla bulunan oksittir ve çok belirgin renk değişikliklerine yol açar.

Fe_2O_3, özellikle kamara fırınlarda, yakıtın az hava ile yakılması sonucu, oluşan redüksiyon aracısı CO ile indirgenir: $Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2FeO + CO_2$

Fe_2O_3 in kırmızı oluşuna karşın, FeO siyah-gri renkte olup, demir oranının az veya çok oluşuna göre, redüksiyonla oluşan renk de değişir.

İçinde $CaCO_3$ içermeyen hammaddelerde, % 2 Fe_2O_3 bulunduğu zaman, oksidasyonlu pişirimde açık sarı- pembe arası, redüksiyonlu pişirimde ise koyu sarı renk oluşur. % 6-8 oranında demirde ise, oksitleyici pişirimde kırmızı-koyu kırmızı, redükleyici pişirimde ise kahverengiden siyaha kadar renkler elde edilir.

Mangan bileşimleri, oksitleyici pişirimde kahverengi, redükleyici pişirimde çok koyu kahverengi renkler oluşturur.

Redükleyici pişirimde, çamur içindeki eriticiler daha etkili olduklarından, çamrun yumuşaması da artar. Bu nedenle sertçini ve klinker çamurlarının düşük sıcaklıkta redüksiyonlu pişirimlerinde zinterleşme sağlanır. Bu mallarda çamur kalınlığı fazla olduğundan, redüksiyonun etki süresini iyi ayarlamak gerekir. Kısa sürdürülen reaksiyonda, redüksiyon çamurun içine işleyemeyeceğinden, dış kısımlar redüksiyon, iç kısımlar oksidasyon rengi gösterir. Bunun tersi olursa, yani yeteri kadar sürdürülen redüksiyondan sonra, oksidasyon yapılırsa, bu olaya "reoksidasyon" denir ve çamur içte redüksiyon dışta oksidasyon rengi gösterir. Özellikle tuz sırı ile sırlanmış mallarda bu değişiklikliğin olmaması için, fırın redüksiyondan sonra sıkı sıkıya kapatılır ve oksijen girişi engellenerek reoksidasyon önlenir.

Redüksiyonlu pişirim için en elverişli fırınlar, açık ateşle ısıtılan kamara fırınlardır. Ring ve tünel fırınlarda reoksidasyon olayının önlenmesi güçtür.

12.3.2. Oksidasyonlu Pişirme

Pişirme tekniğinin redüksiyonu gerektirmediği fırınlarda, pişirim oksitleyici bir atmosferde gerçekleşir. Pişme sonrası fırında yanabilir yakıt artığı gazların bulunma-

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

dığı pişirimler oksitleyici pişirim adını alırlar. Yanma havası olarak çevreden emilen ve içinde oksijen bulunan hava, seramik çamuru ve sırının içindeki çeşitli renk veren oksitleri oksitleyerek, onların renk değişikliklerine uğramalarını sağlarlar. Gerek redüksiyonlu, gerekse oksidasyonlu pişirimlerden, artistik seramik sırlarının yapımında çok yararlanılır. Bazı lüsterli ve kristal sırlar redüksiyonlu pişirimle elde edilirken, Cr_2O_3 ile kırmızı renk yalnızca oksitleyici veya nötr atmosferli fırınlarda elde edilebilir. (Bk.Artistik sırlar)

Porselenin pişiriminde çok dikkatle ve sırayla uygulanan oksidasyon-redüksiyon-nötral pişirme sistemi, ancak çok özenle yapıldığı zaman başarılı olabilir. (Bk.ENDÜSTRİYEL SERAMİK ÇAMURLARI)

Günümüz modern fırınlarında, özellikle tünel fırınlarda her türlü pişirim teknikleri, tek başlarına veya birlikte uygulanabilmektedirler.

12.4. Seramik Pişiriminde Kullanılan Yakıtlar

Yakıtların gruplandırılmalarında çeşitli noktalar göz önüne alınır. Örneğin kullanma yeri, karbon miktarı, ısıtma değeri gibi.

Yakıtların durumlarına göre, üç tür yakıt grubu vardır: Katı, sıvı ve gaz yakıtlar. Doğal katı yakıtlar odun, torf, linyit ve taş kömürü olarak artan karbon oranına göre sıralanırlar.

Sıvı yakıtlardan petrol tek doğal sıvı yakıttır. Seramik fırınlarının ısıtılmasında kullanılan fuel-oil ve mazot petrolün yapay ürünleridir.

Sıvı yakıtların katı yakıtlara oranla bazı avantajları vardır. Örneğin küçük depolarda bile büyük miktarda depolanabilmesi, yanmanın daha iyi ayarlanabilmesi, yakıtın tamamının kül gibi artık maddeler bırakmadan yanması, pişen malın kalitesinin yüksek oluşu gibi.

Fuel-oil'in viskozitesine göre akma ve yanma özellikleri de değişir. Az akışkan yakıtın ön ısıtılmasının yapılarak, belirli bir akıcılığa ve sıcaklığa getirilmesi gerekir.

Seramikte az kullanılan sıvıgaz yakıtlar da vardır. Bu yakıtlar petrolün işlenmesi sırasında gaz olarak kazanılır ve 20 atmosfer basınç altında, normal sıcaklıkta sıvılaştırılırlar.

Seramik endüstrisinde kullanılabilen gaz şeklindeki yakıtlar iki grupta incelenebilirler: Birinci grupta doğal gazlar vardır. Yer gazı olarak adlandırılan doğal gaz türü, bu gazın zengin olarak bulunduğu ülkelerde seramik fırınlarında oldukça yaygın olarak kullanılır.

İkinci grupta, katı yakıtlardan kazanılan gazlar vardır. Örneğin, kızgın kok veya linyit üzerinden su buharı geçirerek elde edilen jeneratör gazı, bu gazlardan biridir. Jeneratör gazının kalitesi, büyük ölçüde gaz elde ederken kullanılan kömürünün kalitesine bağlıdır.

Seramik fırınlarında yaygın olarak kullanılan en çok bilinen bir yakıt da elektriktir. Küçük kamara fırınlarda, çan fırınlarda, tünel fırınlarda kullanılan elektrik, fırınlarda en temiz atmosferi sağlayan bir yakıt türüdür.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Resim 69

Molibden silizit çubuk, (Kanthal-Walldorf)

Basit Cr-Ni alaşımlı rezistans telleri ile elektrikli fırınlarda 1000°C sıcaklığa erişilebilir. Özel alaşımlı kanthal (KANTHAL: % 67,5 Fe, % 25, 0 Cr, % 5,5 Al, % 2,0 Co) teller ile 1300°C ye kadar çıkabilir. Silit (SiC) çubuklu elektrik fırınlarında 1400°C sıcaklık elde edilebilir. Seramik ısı iletkenlerinden olan molibden silizit ($MoSi_2$) ile elektrik fırınlarında 1700-1800°C ye kadar çıkılabilmektedir. Karbonun sıcaklık iletkeni olarak kullanıldığı fırınlarda (ark kömürlü fırınlar) 1800-2500°C sıcaklıklara erişilebilmektedir.

Sıvı ve gaz yakıtlar ile fırınlarda 1500-1600°C kadar sıcaklığa kolaylıkla erişilebilir. Günümüzde güneş enerjisi ile ısıtılabilen küçük fırınlar da vardır.

12.5. Seramik Fırınlarında Kullanılan Yardımcı Malzemeler

Fırınlarda kullanılan en önemli yardımcı malzeme olarak fırın plakaları ve kasetler alınabilir. Sırlı malları fırına yerleştirmek ancak bu yardımcı fırın malzemeleri sayesinde olur. Böylelikle fırın plâkaları ve kasetleri, malların birbirlerine değmesini önlediği gibi, aynı zamanda onlara taşıyıcılık görevi de yaparlar.

Pişirilen malın türüne, ağırlığına ve formuna göre çok çeşitli plâka ve diğer taşıyıcı elemanlar geliştirilmiştir. Örneğin karo fayans ve tabak için özel kasetler kullanılırken, sağlık gereçleri çok değişik fırın plâkaları üzerinde pişerler.

Taşıyıcı eleman yapımında, taşıyıcının görevi, çalışma sıcaklığı ve taşıyacağı yük düşünülerek, çeşitli malzemeler kullanılır.

Silisyum karbid plâka ve kasetlerin yapımında kullanılan SiC kristalleri, yapay olarak elde edilir ve bağlayıcı kille şekillendirilir. SiC kristalleri ark fırınlarında, 2000°C de SiO_2 ve kok kömürünün birlikte eritilmesi sonucu elde edilir:

$$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$$

Oluşan camsı SiC blokları kollerganglarda öğütüldükten ve yıkandıktan sonra, bağlayıcı kil yardımı ile çok yüksek basınçlı preslerde kuru olarak preslenirler ve

yaklaşık 1400°C de pişirilirler. Böyle üretilen plâka ve kasetler, yüksek sıcaklık ve ağırlıkla çalışan seramik fırınlarda taşıyıcı olarak kullanılırlar.

Oksitleyici atmosferde düşük sıcaklıkta kullanılan SiC malzemeler, 1000°C den sonra SiO_2 ve CO e ayrışır: $SiC+3O \rightarrow SiO_2+CO$

Bu sırada ortaya çıkan hacim büyümesi, malzemeyi zamanla koflaşturıp onun direncini ve dayanıklılığını azaltır.



Resim 70

Çeşitli formlarda kasetler. (Sırma-Venedik)

Fırın plâka ve kasetlerinin yapımında kullanılan diğer bir malzeme de kordierit çamurudur. Çamurun bileşimi talk, kil ve Al_2O_3 ten oluşur. Yaş olarak bilyalı değirmenlerde öğütülen hammaddeler, filterpreslerde plastik kıvama getirilirler. Vakumpreslerde havası alınan çamur ya plastik olarak, ya da kuru olarak preslenir. Pişirme 1250-1400°C arasında yapılır. (Bk. ÖZEL SERAMİK ÇAMURLARI)

Kordieritten yapılan malzemeler ani sıcaklık değişikliklerine karşı çok iyi direnç gösterirler. (Resim 70)

Şamotlu çamurdan yapılan fırın malzemeleri, daha düşük sıcaklıkta kullanılabilen malzemelerdir. Şamot yapımında yüksek aluminyumlu killer kullanılır. Bu şamotlar çeşitli tane büyüklüklerine göre sınıflandırılarak, bağlayıcı killer ile plastik kıvama getirilip, plastik olarak şekillendirilerek fırın rafı, kaset, ayak, fırın tuğlası imalinde kullanılırlar.

Düşük sıcaklıkta çalışan fırınlarda Cr-Ni- paslanmaz çelik alaşımlı delikli raflar veya bunun kalın telinden bükülmüş kasetler kullanılır. Özellikle dekor fırınlarında bu tür malzeme güvenle kullanılır.

12.6. Seramik Fırınlarında Sıcaklığın Kontrolü ve Ölçülmesi

En ilkelinden en gelişmimişine kadar, seramik fırınlarında sıcaklık kontrol ve ölçme işlemi, fırının ayrılmaz bir parçasını oluşturur. Fırın türü ne kadar ilkel, pişirme ne kadar basit olursa olsun, gene fırının yanmasını kontrol eden ve sıcaklığı ölçen sistemler kullanılır. Örneğin, yakmanın bilinen bir sürede tutulması, yakma için kullanılan yakıtın ölçüsü, fırın sıcaklığının yanma rengine göz ile bakılarak saptanması gibi.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Günümüz modern fırınlarında sıcaklığın kontrolü, ölçülmesi ve kaydedilmesi, geliştirilmiş araçlarla yapılmaktadır. Bu araçlar fırınlarda tek tek kullanılabildikleri gibi, aynı ölçme aracından bir kaç tane, aynı fırının çeşitli yerlerine de yerleştirilebilir. Çoğu zaman, iyi bir sıcaklık kontrolü için, çeşitli türdeki araçlar aynı fırında bir arada kullanılır.

Seramik fırınlarında pişirilecek olan malzemenin en iyi şekilde pişmesi ve teknolojisinin gerektirdiği özelliği kazanması, ancak fırın sıcaklık kontrolünün düzenli yapılması ve sıcaklığın belirli bir düzeyde tutulması ile mümkün olabilir.

Seramik fırınlarında sıcaklığı ölçen belli başlı üç sistem geliştirilmiştir. Bu sistemler şunlardır:

12.6.1. Termo Elektrik Pirometre

Bu sıcaklık ölçme aracının esasını, uçlarından birbirine lehimli iki farklı metal tel (termoeleman) oluşturur. Bu birbirine bağlı iki uç fırının içinde bulunduğundan, artan fırın sıcaklığı ile birlikte, bu tellerin diğer ucunda sıcaklık ile orantılı olarak değişen küçük (mV büyüklüğünde) bir elektrik akımı oluşur. Bu küçük elektrik akımı çok duyarlı bir galvonometreye aktarılarak, termoelemanın fırın içindeki ısıtılan ucunun sıcaklığı skaladan okunur. (Resim 71) İstenirse bu değerler bir yazıcıya da aktarılarak, zamana bağlı olarak hareket eden bir kağıt üzerine kayıt yapılabilir.



Resim 71

Termoeleman ve sıcaklık gösterge skalası.
(Wanger, Stoke-on-Trent)

Sıcaklık ölçme yeteneklerine göre, kullanılan termoeleman çiftleri de farklıdır. Örneğin,

0-700°C için Bakır/Nikel-Demir termoeleman çifti

0-1100°C için Nikel/Krom-Nikel termoeleman çifti

200-1400°C için Platin/Rodyum-Platin termoeleman çifti

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

12.6.2. Optik Pirometre

Termo elektrik pirometreden farklı olarak, fırın dışından ölçüm yapar. Esasını, fırın sıcaklığının artması ile ortaya çıkan artan ışımanın saptanması olayı oluşturur.

Bu nedenle optik pirometre radrasyon pirometresi adını da alır.

Sıcaklığı ölçülecek olan fırının gözetleme deliği önüne optik pirometrenin objektifi yerleştirilir. Fırından yayılan ışıma mercekten geçerek özel duyarlı termoelemanın önüne düşer. Buradan çok duyarlı bir galvonometreye aktarılan sapma, skala üzerinde gösterge aracılığı ile belirlenir. Optik pirometre ışıma esasına göre çalıştığı için, tam bir ışımanın başladığı sıcaklıklar olan 600-800°C den başlayarak kullanılır ve çok yüksek sıcaklıklarda bile sağlıklı ölçümler yapar. (Resim 72)



Resim 72
Optik pirometre. (Keller-Ibbenbüren)

12.6.3. Seramik Kökenli Sıcaklık Ölçme Araçları

Bu yöntemle sıcaklık ölçme işleminde, başlıca iki türde şekillendirilmiş araçlardan yararlanılır. Bunlar piramit ve halkalardır. En çok tanınanları ise Seger, Orton, Al ticari adları ile pazarlanan piramitler ile Bullers özel adı ile pazarlanan halkalardır.

Bu yöntemle sıcaklık ölçme, seramik çamurunun sıcaklık karşısında gösterdiği erime ve küçülme esasına dayanır ve bu reaksiyonlar göz önüne alınarak geliştirilmiştir.

Özel bir seramik çamurunun içine, sistematik olarak artan oranlarda katılan eriticiler ile her defasında farklı sıcaklıkta yumuşayan çamurlar elde edilir. Özenli bir imalat teknolojisi ile piramit şeklinde üretilen bu çamurlar, erimesi gereken sıcaklığa

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

göre numaralanırlar. Belli bir dayanıklılık kazanması için çok düşük bir sıcaklıkta pişirilirler.

Sıcaklık kontrolü veya ölçümü yapılacak olan fırının içine konmadan önce, bu piramitler numara sırasına göre, bir miktar plastik çamur aracılığı ile bir plâka üzerine dizilirler. Piramitler imalat sırasında bir yana doğru eğilimli olarak yapılmışlardır. Fırın içine yerleştirilen piramitlerde de bu eğim korunur.

Fırının içindeki piramitler fırının gözetleme deliğinden sürekli izlenirler. Fırın sıcaklığı arttıkça sıra ile piramitler eğilmeye ve yatmaya başlarlar. Fırının istenen sıcaklığa geldiği, piramitin başının plakaya değmesi ile anlaşılır. (Resim 73)



Resim 73

Eğilen piramitler aracılığı ile fırın sıcaklığının kontrolu.

Piramitler aynı zamanda diğer sıcaklık ölçme araçlarının kontrol edilmelerinde de kullanılırlar.

Piramitler gibi seramik çamurundan elde edilen bir diğer sıcaklık ölçme aleti de Bullers halkalarıdır. (Dünyada tek üretim bu adı taşımaktadır) Yaklaşık 6 cm çapında 0,5 cm kalınlığında kuru olarak preslenen bu araçlar, fırının içinde sıcaklığın ölçüleceği bölgede düz bir yere yerleştirilirler. Ancak pişme işlemi bittikten sonra halka üzerinde ölçüm yapılarak fırının sıcaklığı hakkında bir fikir elde edilebilir.

Fırından çıkan halka, özel skalalı bir gösterge arasına sıkıştırılarak 90^0 lik iki çapında ölçülür. (Resim 74) Skaladan okunan değerler, bir cetveldeki sıcaklık değerleri ile karşılaştırılarak, pişme sıcaklığı saptanır. (Kya: A8)

Seramik kökenli sıcaklık ölçme araçları, herhangi bir dış bağlantı ve göstergeye bağımlı olmadıklarından, fırının istenen yerine hatta pişecek malların aralarına bile yerleştirilebilirler. Böylelikle fırın içinde tam bir sıcaklık kontrolü yapılabilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Resim 74

Fırından çıkmış Bullers halkasının ölçülmesi.

12.7. Pişirmede Meydana Gelen Hatalar

Pişirme sırasında ortaya çıkan hataların bir kısmını üretimin diğer basamaklarında aramak yerinde olur. Örneğin çamur hazırlama, şekillendirme ve kurutmada yapılan ve henüz ortaya çıkmayan hatalar, pişirme sırasında ortaya çıkarlar. Bunun dışında, büyük ölçüde hatalı pişirme nedeni ile de çeşitli pişirme hataları oluşur.

Malların istendiğinden daha fazla pişmesi ve erimesi, fırın sıcaklığının gerekenden yüksek olması sonucunda ortaya çıkar. Yakıtın verdiği sıcaklığın, fırın içinde iyi bir dağılım göstermeyerek, bazı yerlerde fazla yakıtın kullanılması, o bölgedeki malların erimesine neden olur.

Fırında bazı malların az pişmesi, fırının az ısıtılmış bölgelerinde görülür. Bu mallar sağlamlık ve dirençten yoksun olup, vurulduğu zaman çınlama yerine, kof bir ses verirler. Malların fırın içinde yerleştirme şekilleri de pişmenin az veya çok olmasına etkili olur. Genellikle ısı kayıplarının fazla olduğu, kapı ve duvar yakınları ile sıcaklığın erişemediği fırının alt, üst ve iç bölgelerinde, sıcaklık kayıpları büyük olduğundan, buralarda pişmesi gereken mallar da az pişer.

Soğuk malların fırında, içinde yüksek oranda su buharı bulunan gazlar ile veya düşük sıcaklıktaki yüksek rutubetli hava ile ısıtılması çatlamalara yol açar. Malların üst yüzeylerinde yoğunlaşmış su buharından oluşan su tabakası, malların yüzeyinde bir yumuşamaya yol açar. Bu sırada malın ısıtılması sonucu, suyun aniden uçmasından çatlaklar ortaya çıkar. Bu tür çatlaklar malların yalnızca yüzeylerinde ortaya çıkar. Derinlere inen çatlakların nedenini ise, malların iyice kurumadan fırına girmesinde aramak gerekir.

Fırınların ısıtılmasında kullanılan kükürtlü yakıtlardan, fırın içinde SO_2 ve SO_3 içeren yanma gazları oluşur. Bu gazlar malın rutubetinden kaynaklanan su buharı ile birleşerek sülfrik aside dönüşürler. Bu asit ise, çamurda bulunabilen kalkı, kalsiyum

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

sülfata dönüştürür. Bu da malın yüzeyinde beyaz lekelere yol açar. Bunları önlemek için, çıkış gazlarını yoğunlaşma sıcaklığının altına düşürmemek ve malları fırına kuru olarak sokmak gerekir. Aynı zamanda, fırına giren malları, çıkma gazları ile değil, kuru sıcak hava ile kurutmak da gerekir.

Diğer bir pişirme hatası da, fırın sıcaklığının çok çabuk yükselmesi sonucu ortaya çıkan pişme çatlaklarıdır. Bu olay daha çok, kimyasal suyun uçtuğu 400-600°C arasında olur.

Pişen malların çok çabuk soğuması da çatlaklara yol açar. Bunlara soğuma çatlağı adı verilir. Zinterleşmemiş mallarda soğuma hızı, 10-25°C/saatin ve zinterleşmiş mallarda 7-15°C/saatin üzerinde ise, soğuma çatlakları oluşur. Özellikle bol kvartzlı çamurlarda 870 ve 575°C lerde ve özellikle 230°C de çabuk soğutma sonucu, soğuma çatlakları oluşur. Soğuma çatlağı diğer çatlaklardan, sert ve keskin kenarlı oluşu ile ayrılır.

Diğer bir pişirme hatası da, mallarda pişme sonucu görülen şişmelerdir. Bunun nedeni, sıcaklığın ani yükselmesi sonucu malın yüzeyinin zinterleşmesi ve arada kalan gaz tabakasının genişleyerek, şişip dışarı baskı yapmasıdır. Gazın oluşumunun nedenleri çeşitlidir. Killerin içindeki, doğadan gelen maddelerin yanması sonucu oluşan gaz basıncı, su buharının da yardımcı aracılığı ile, zinterleşen mallarda şişmeye neden olur.

Şişmenin kaynaklandığı diğer bir neden ise, demir bileşikli (Fe_2O_3, FeS_2) hammaddelerin CO li yanma gazlarının etkisi ile reaksiyon göstermesidir.

$2CO \xrightarrow{400°C\ Fe\ bileşikleri} CO_2+C$. CO, 400°C de demir bileşiklerinin katalizatörlüğü altında, CO_2 ve C a ayrışır. Başka bir anlatımla, demirli malzeme yaklaşık 400°C de CO ile birleşirse, bünyesinde C hapseder. Yüksek sıcaklıklarda, oksijen oranına göre, bu C yine CO ve CO_2 olarak yanar. Oluşan bu gaz ise şişme nedenidir.

Bu hatayı önlemek için, demirli maddeleri bol hava ile yakmak gereklidir.

Sır hatası olarak görülen kabarcıklar veya iğne delikleri de çoğu zaman pişirme hatası olarak çamurdan gelebilir. Örneğin, demirli çamurlarda silisle oluşan "fayalit" bileşiminde, demir silikatın yanısıra ortaya çıkan oksijen, bir gaz çıkışı yaratır. Bu gaz ise çamurun üzerindeki sır tabakasını delerek çıkar.

$$Fe_2O_3+ SiO_2 \longrightarrow 2FeO.SiO_2+ 1/2\ O_2$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

13. ENDÜSTRİYEL SERAMİK ÇAMURLARI

Seramik çamurlarının üretiminde tek bir hammaddeden yararlanma, özel seramik çamurlarının dışında, endüstriyel alanda çoğu zaman uygulanan bir sistem değildir. Çömlekçi ürünlerinin ve seyrek de olsa tuğla-kiremit ürünlerinin yapımında, uygun olması koşulu ile tek bir kilden yararlanılır.

Bunun dışında, seramik çamurlarının hazırlanmasında, kural olarak çeşitli özelliklerdeki hammaddeler genc çeşitli oranlarda karışurılırlar.

Seramikten üretilen ürünlerin herbirinin, uygulandıkları alanlara göre, çeşitli özellikleri taşımaları istenir.

"İnce seramik" endüstrisinde, genc aynı adla anılan ve en çok kullanılan bazı ince seramik çamuru türleri yeralır. Bunlar birbirlerinden başta üretim ve bileşim teknolojileri olmak üzere, kullanma yerlerine göre de ayrılırlar. Bu çamurlar şunlardır: Akçini, Vitreous China, Porselen çamurları. Bunların dışında özel seramik çamurları da bu konunun kapsamına girer.

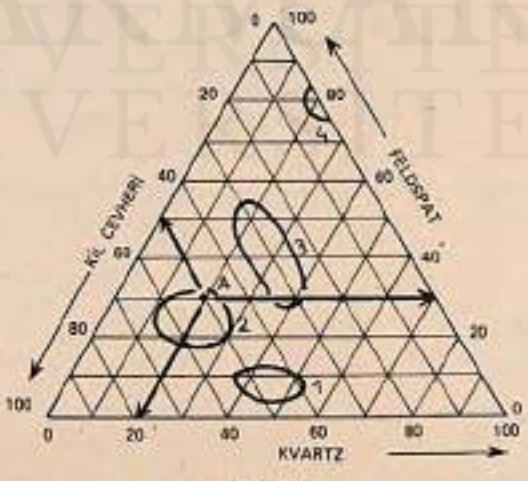
İnce seramik çamurları genel olarak içerdikleri mineraller açısından ortaklık gösterirler ve genel karakterlerinde şu mineraller çeşitli oranlarda yeralırlar. Kilcevheri, Kvartz, Feldspat.

Çamurların mineralojik bileşimlerinde yapılacak değişiklikler ile, her seferinde oluşan seramik ürününün özellikleri de değişir.

Resim 75 de üçgen diyagramda, üç ana mineralin hangi çamur bileşimlerini oluşturduğu, bölgeler şeklinde görülmektedir. Bu bölgeler şunlardır:

1. Feldspatlı akçini bölgesi,
2. Sert porselen bölgesi,
3. Yumuşak porselen bölgesi,
4. Dental seramik bölgesi.

Örnek: A noktasının okunması
% 20 Kvartz (Q)
% 50 Kilcevheri (KC)
% 30 Feldspat (F)

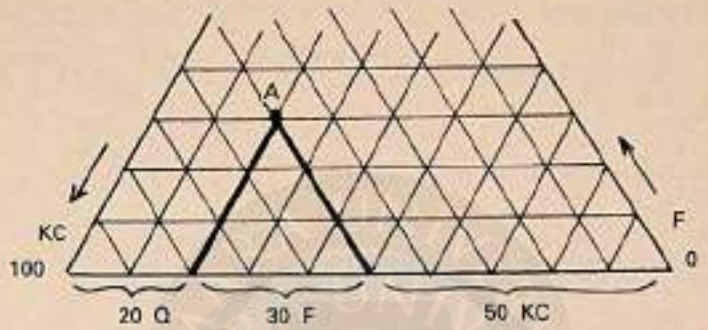


Resim 75

Hinz'e göre çizilen (KC – Q – F) üçgen diyagramı.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

A noktasının okunması saat yelkovanı yönünde yapılabildiği gibi, başka bir okuma yöntemi olan eşkenar üçgen yöntemi ile de yapılabilir. (Resim 75 a)



Resim 75 - a

Eşkenar üçgen yöntemi ile okuma.

Belirli bir mineralojik yapıya sahip bir seramik çamurunu oluştururken, kullanılacak olan hammaddelerin de kendi mineralojik yapılarının bilinmesi gerekir. Bir hammaddenin mineralojik (rasyonel) bileşimi, o hammaddenin kimyasal bileşiminden de hesaplanabilir.

KİMYASAL BİLEŞİMİ BİLİNEN BİR HAMMADDENİN MİNERALOJİK (RASYONEL) BİLEŞİMİNİN HESAPLANMASI

Kimyasal analiz değerleri (% olarak)

KK	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
0,56	68,77	18,26	0,12	0,30	0,58	0,05	1,58	10,09

olan Simav feldspatının mineralojik bileşiminin hesaplanmasına geçmeden önce şu bileşiklerin molekülar ağırlıklarının bilinmesi gereklidir:

Na - Feldspat : $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ SiO_2 = 524$
K - Feldspat : $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ SiO_2 = 556$
Kilcevheri : $Al_2O_3\ 2 \cdot SiO_2 \cdot 2\ H_2O = 258$

$Al_2O_3 = 102$
$SiO_2 = 60$
$Na_2O = 62$
$K_2O = 94$

Hesaplamaya alkalilerden başlanarak, mineralojik bileşimde yer alacak olan Feldspat değerleri saptanır:

1 - Na - Feldspat:

62 Na_2O 524 Na - Feldspatta varsa
1,58 Na_2O x

$$x = \frac{1,58 \cdot 524}{62} = \%\ 13,35\ Na - Feldspat$$

Bulunan bu Na - Feldspat kendi bünyesindeki Al_2O_3 ve SiO_2 i de birlikte getirir:

a) 524 Na - Feldspatta 102 Al_2O_3 varsa
13,35 " x

$$x = \frac{13,35 \cdot 102}{524} = \%\ 2,59\ Al_2O_3$$

b) 524 Na - Feldspatta 360 SiO_2 varsa
13,35 "

$$x = \frac{13,35 \cdot 360}{524} = \%\ 9,17\ SiO_2$$

2- K - Feldspat:

$$x = \frac{10,09 \cdot 556}{94} = \%\ 59,68\ K - Feldspat$$

a) $$x = \frac{59,68 \cdot 102}{556} = \%\ 10,94\ Al_2O_3$$

b) $$x = \frac{59,68 \cdot 360}{556} = \%\ 38,64\ SiO_2$$

Feldspatlara bağlı olarak gelen Al_2O_3 ve SiO_2 değerleri toplanır:

	Al_2O_3	SiO_2
Na - Feldspattan	2,59	9,17
K - Feldspattan	10,94	38,64
Toplam %	13,53	47,81

3- Kilcevheri:

Kilcevherinin hesaplanmasında Al_2O_3 den yararlanılır. Bu nedenle kimyasal analizdeki Al_2O_3 değerinden, feldspatlara bağlı olarak gelen Al_2O_3 değerini çıkarmak gerekir.

Kimyasal analizdeki Al_2O_3 : % 18,26

Feldspatlara bağlı Al_2O_3 : % 13,53

Aradaki fark olan % 4,73 Al_2O_3 ile kilcevheri hesaplanır:

102 Al_2O_3 258 Kilcevherinde bulunursa

4,73 " x

$$x = \frac{4,73 \cdot 258}{102} = \%\ 11,96 \text{ Kilcevheri}$$

Bulunan bu Kilcevheri kendi bünyesine bağlı SiO_2 i de birlikte getirir:

$$x = \frac{11,96 \cdot 120}{258} = \%\ 5,56\ SiO_2$$

4- Serbest Silis:

Feldspatlara bağlı SiO_2: % 47,81

Kilcevherine bağlı SiO_2: % 5,56

Toplam bağlı SiO_2: % 53,37

Mineralojik bileşimde yer alacak olan serbest silis değerini bulmak için, kimyasal analizdeki SiO_2 değerinden, son bulunan toplam bağlı silis değerleri çıkarılır:

Kimyasal analizdeki SiO_2: % 68,77

Toplam bağlı SiO_2: % 53,37

% 15,40 Serbest silis

Simav Feldspatının mineralojik bileşimi:

% 11,96 Kilcevheri (KC)
% 15,40 Serbest silis (SS)
% 73,03 Feldspat-toplam- (F)

~ % 100,00

Faktör yardımı ile, kimyasal analizden mineralojik bileşimin hesaplanması:

Bir önceki örnekteki hesaplama yönteminden farklı olarak, bu yöntemde yalnızca işlemler kısadır. Faktör olarak seçilen değişmez değerler ait oldukları maddeler ile çarpılarak mineralojik bileşim hesaplanır.

Faktörler, bir önceki örnekte de görüleceği gibi, her madde için değişmez bölümlerden hesaplanır: Örneğin Na-Feldspat için Faktör değeri 524/62 = 8,451, Na-Feldspata bağlı Al_2O_3 için Faktör değeri 102/524 = 0,194'tür.

FAKTÖR

8,451 x % Na_2O	= % Na-Feldspat
0,194 x % Na-Feldspat	= % Al_2O_3 (Na-Feldspata bağlı)
0,687 x % Na-Feldspat	= % SiO_2 (Na - Feldspata bağlı)
5,915 x % K_2O	= % K-Feldspat
0,183 x % K-Feldspat	= % Al_2O_3 (K-Feldspata bağlı)
0,647 x % K-Feldspat	= % SiO_2 (K-Feldspata bağlı)
2,530 x % Al_2O_3	= % Kilcevheri
0,465 x % Kilcevheri	= % SiO_2 (Kilcevherine bağlı)

Simav Feldspatının mineralojik bileşiminin Faktör yöntemi ile hesaplanması:

8,451 x 1,58 = % 13,35 Na-Feldspat
0,194 x 13,35 = % 2,59 Al_2O_3 (Na-Feldspata bağlı)
0,687 x 13,35 = % 9,17 SiO_2 (Na-Feldspata bağlı)

5,915 x 10,09 = % 59,68 K-Feldspat
0,183 x 59,68 = % 10,94 Al_2O_3 (K-Feldspata bağlı)
0,647 x 59,68 = % 38,64 SiO_2 (K-Feldspata bağlı

2,530 x 4,73 = % 11,96 Kilcevheri
0,465 x 11,96 = % 5,56 SiO_2 (Kilcevherine bağlı)

9,17 + 38,64 + 5,56 = % 53,37 SiO_2 (Toplam bağlı)
68,77 - 53,37 = % 15,40 Serbest silis

MİNERALOJİK BİLEŞİMİ VERİLEN BİR ÇAMURUN REÇETESİNİN HESAPLANMASI

Seramik çamurlarının bileşimlerinde farklı mineralojik bileşimlere sahip hammaddeler yer alabilmektedir. O halde bir çamurun hazırlanması için, kendisini oluşturan bu hammaddelerden bir çamur reçetesi hesaplamak gerekmektedir.

Aşağıda mineralojik bileşimi verilmiş olan bir kalklı akçini çamurunun reçetesinin, gene mineralojik bileşimleri verilen elde mevcut hammaddeler ile hesaplanması yapılmaktadır:

Kalklı akçini mineralojik bileşimi :

% 54 KC
% 32 Q
% 14 Kalk

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Hammadde mineralojik bileşimleri:

	KC %	SS %	$CaCO_3$ %
Söğüt Kili	86,0	14,0	—
Beykoz Kili	70,5	29,5	—
Avanos Kaolini	68,0	32,0	—
Sarmaşık Silisi	—	100,0	—
Mermer	—	—	100,0

Seramik çamurlarının birçok fiziksel ve mineralojik özellikleri birarada yapılarında bulundurmaları istenir. Çoğunlukla bu özelliklerin hepsi birden birtek hammaddede bulunmaz. Örneğin, bir kilin döküm çamuru oluşturmaya yatkın bir yeteneği varsa, bir diğerinin de plâstikliği ön planda gelebilir. Bazı hammaddeler yüksek sıcaklıkta pekişirler. Bazı hammaddeler ise küçülme sorunları gösterebilirler. Bu örneklerin sayısı çok fazla arttırılabilinir. Amaç, uygulamada aksaklık çıkarmayacak ve teknolojik koşulları sağlayabilen bir çamuru, çeşitli hammaddelerden yararlanarak hazırlamaktır.

Akçini çamurunda yeralması istenen % 54 kilcevherini farklı hammaddelerin kilcevherlerinden şu oranlarda alalım:

% 54 KC nin: % 22 si Söğüt kilinden,
% 12 si Beykoz kilinden,
% 20 si Avanos kaolininden.

86 KC 100 Söğüt kilinde bulunursa
22 KC x

$$x = \frac{22.100}{86} = \%\ 25{,}58 \text{ Söğüt kili}$$

$25{,}58 - 22{,}00 = \%\ 3{,}58$ Söğüt kiline bağlı serbest silis

$$x = \frac{12.100}{70{,}5} = \%\ 17{,}02 \text{ Beykoz kili}$$

$17{,}02 - 12{,}00 = \%\ 5{,}02$ Beykoz kiline bağlı serbest silis

$$x = \frac{20.100}{68} = \%\ 29{,}41 \text{ Avanos kaolini}$$

$29{,}41 - 20{,}00 = \%\ 9{,}41$ Avanos kaolinine bağlı serbest silis

Reçetede yer alacak olan kil ve kaolinler ile birlikte serbest silis de geldiğinden, bunların toplamlarının, % 32 lik değerden çıkarılması gerekir.

% 3,58 Söğüt kiline bağlı SS
% 5,02 Beykoz kiline bağlı SS
% 9,41 Avanos kaolinine bağlı SS

% 18,01

32,00 - 18,01 = 13,99 Sarmaşık silisinden alınacak silis

Mineralojik bileşimine göre hesaplanan kalklı akçini çamurunun reçetesi:

% 25,58 Söğüt Kili
% 17,02 Beykoz Kili
% 29,41 Avanos Kaolini
% 13,99 Sarmaşık Silisi
% 14,00 Mermer

% 100,00

13.1. Akçini ve Türleri

Çeşitli dillerde farklı adlar ile anılan, dilimizde "akçini" olarak tanımlanan seramik türü, homojen dağılmış ince tanelerden oluşan, kırığı beyaz ve su emme özelliği gösteren bir seramik ürünüdür. Bu ürünlerin üzerine kaplanan sırın erime noktası düşüktür.

İlk kez 1750 yılında İngiltere'de, bir çömlekçi olan Astbury'nin kendi çalıştığı çömlekçi çamuruna beyaz ve öğütülmüş kvartz kumu karıştırması ile bu çamur türü ortaya çıkmış oldu.(Kay:M1)

Çamur İngiltere'deki endüstriyel gelişmesini ünlü J. Wedgwood'a borçludur. Wedgwood yeni çamur hazırlama yöntemleri ile yeni çamurlar yapıp ve sırçalı sırlar üreterek, akçini endüstrisini kurdu.

İngiltere'den sonra, akçininin ilk uygulandığı ülke Almanya oldu, daha sonra diğer Avrupa ülkelerine yayıldı.

19. yüzyılda Avrupa'da akçiniden kap-kacakdan başka, duvar plâkaları ve sağlık gereçleri de üretildi.

Günümüzde akçini çamurları içerdikleri minerallerin oran ve türlerine göre çeşitli adlar altında üretilirler. Kullanma amaç ve yerleri de farklı olan bu çamurların genel sınıflandırılması şu adlar altında yapılır:

A) Yumuşak akçini (Kalklı akçini)
B) Karışık akçini
C) Sertakçini (Feldspatlı akçini)

Kalklı akçini olarak da adlandırılan yumuşak akçini çamurunun üretilmesinde şu hammaddelerden yararlanılır: Demir içermeyen plâstik kil ve kaolin, kvartz, $CaCO_3$. Akçini kırığına düşük sıcaklıklarda istenen pekişmeyi sağlayan $CaCO_3$ (kalk), çamur bünyesinde tebeşir, mermer, kalktaşı formlarından oluşan türleri ile yer alır.

Yumuşak akçini çamurlarında salı $CaCO_3$ yerine dolomit (= $CaCO_3.MgCO_3$) kullanıldığında çamur "dolomitli akçini", magnezit kullanıldığında "magnezitli akçini" adını alır.

Kalklı akçininin biskü pişirim sıcaklığı SP 07a-6a (960-1200°C) aralığında olup, istenen en iyi pekişme yaklaşık 1160°C dolayında gerçekleşir. Bu sıcaklığın biraz fazla aşılması ile ani bir çökme olayına tanık olunur. Kalklı akçinide, pekişmeden yumuşamaya kadar olan aralık dardır. Dolomitli ve magnezitli akçinide ise bu zinterleşme aralığının daha da dar olduğu görülür.

Resim 76 daki dilatometre eğrilerinde magnezit, dolomit ve kalklı akçini çamurlarının zinterleşme intervalleri (= pekişme aralıkları) belirlenmiştir.



Resim 76

Çeşitli akçini çamurlarının dilatometre eğrileri.

Kalklı akçiniye endüstride uygulanan biskü pişirim sıcaklığı teknolojisinin gerektirdiği sıcaklıktan farklı olup, yaklaşık 900°C dolayındadır. Sır pişirimi ise 1020-1080°C arasındadır. Çamurdaki kalk oranı arttıkça pişme sıcaklığı düşer.

Kalklı akçini çamurunun mineralojik yapısı şu değerler arasında bulunur:

% 45-55 Kilcevheri
% 35-45 Kvartz
% 5-25 Kalk

Kalklı akçini çamurunun üzerine çekilen sır ile uyuşması çok iyidir. Aynı zamanda çamurun yapısı, sıraltı dekorasyon renk paletini olumlu olarak etkiler.

Dolomitli akçini, yaygın olarak yaklaşık 980°C de biskü, 1000-1020°C de de sır pişirimi yapılarak pişirilir. Çamur bileşimindeki kalsiyumun bir kısmı magnezyum ile tamamlandığından pişme sıcaklığı daha düşük tutulabilir. Bu nedenle dolomitli akçini çamurlarından, pişme küçülmeleri kontrol altında tutulabilen plâka ve duvar karoları güvenle üretilebilirler.

Dolomit, yapısındaki suyu çabuk verdiğinden, dolomitli akçiniden yapılan döküm çamurları ile daha fazla sayıda döküm yapılabilir.

Mineralojik bileşimi kalklı akçiniden yalnızca dolomit içermesi ile farklıdır.

% 45-55 Kilcevheri
% 35-45 Kvartz
% 10-25 Dolomit

Magnezitli akçini ise, sahip olduğu küçük zinterleşme intervali nedeni ile henüz endüstride büyük çapta bir üretim aşamasına girememiştir. Rejimleri çok iyi ayarlanabilen modern fırınlarda, düşük pişme sıcaklığının getirdiği avantajlar da düşünülerek üretimi plânlanabilir.

Başta kalklı akçini olmak üzere, yumuşak akçini grubuna giren tüm akçini çamurlarının biskü pişirimi yapıldıktan sonra sırlanması gereklidir. Nedeni, sır pişirimi sırasında çamurun yapısında bulunan CO_2 in sırın normal eriyişini engelleyerek çıkmasıdır.

Kalklı akçini çamurundan yola çıkarak ve çamur bileşiminde feldspata da yer vererek, karışık akçini adını alan bir çamur türü yapılabilir.

% 40-55 Kilcevheri
% 30-45 Kvartz
% 5-10 Feldspat
% 3- 8 Kalk

mineralojik bileşiminde olan karışık akçini çamurları, biskü pişirimi yapılmaksızın ham olarak da sırlanabilir. Bu durumda tek pişirim sıcaklığı 1060-1100°C dolayında olur.

Karışık akçini çamurunun pişmiş kırığı tam beyaz olmayıp, feldspatın eritici özelliği nedeni ile, kirli beyaz veya sarımtraktır. Pişmiş kırığın sertliği, yumuşak ve sertakçini sertlikleri arasındadır.

Sertakçini veya feldspatlı akçini, adını bünyesinde kalkın yerine kullanılan feldspattan alır. Feldspatın görevi, çamurda eritici etkiyi sağlayarak, çamurun gözenekliliğinin azalmasına yardımcı olmaktır. Çamur gözenekleliliğinin azalmasına diğer bir etken de, yüksek tutulan biskü pişirim sıcaklığıdır.

Sertakçinide biskü pişirim sıcaklığı 1180-1230°C arasında olup,sır pişirimi daha düşük sıcaklıkta yapılır. (1040-1060°C) Yüksek biskü pişirimi ile sertakçini kırığının gözenekliliği azalır ve diğer türlere oranla daha fazla sağlamlık kazanır. Yüksek tutulan biskü pişirim sıcaklığının getirdiği diğer bir avantaj da, sırın çini çamuru üzerinde çatlaksız olarak kalabilme yeteneğidir.

Sertakçini çamuru mineralojik bileşimi şu değerlerden oluşur:

% 45 - 55 Kilcevheri
% 40 - 50 Kvartz
% 5 - 10 Feldspat

Endüstriyel alanda kullanılan akçini türlerine ait yaklaşık kimyasal analiz değerleri aşağıdaki çizelgede yaralmaktadır: (Kay: Al)

		1	2	3
SiO_2	%	67,49	71,74	74,39
Al_2O_3	%	13,08	22,38	21,09
Fe_2O_3	%	0,90	1,00	1,00
CaO	%	11,68	3,14	0,10
MgO	%	0,06	—	0,04
K_2O+Na_2O	%	1,35	1,78	3,27
KK	%	0,45	0,37	0,36

1. Kalklı akçini, 2. Karışık akçini, 3. Feldspatlı akçini

Akçini türü seramik çamurlarına eklenebilecek başka çeşitler de vardır. Örneğin şamotlu, camlı, kvartzlı akçiniler.

Şamotlu akçinide şamot oranı % 30 a kadar çıkabilir ve şamot belirli tane büyüklüklerinden seçilir. Çamur bir döküm çamuru niteliğinde ise, şamot tanecikle-rinin çökmemelerini sağlamak amacı ile, çamurun litre ağırlığı yüksek tutulmalıdır. (1800 gr/lt nin üzerinde)

Camlı akçini çamurlarında çamura % 20 oranında cam katılır. Öğütülerek ince dağılması sağlanan cam, çamurun düşük sıcaklıkta pekişmesine yardımcı olur.

Kvartzlı akçini çamru ise Türkler'de Selçuk ve Osmanlı'lardan beri süregelen geleneksel bir seramik çamuru türüdür. Kvartz çamur içinde % 90 oranına kadar kullanılır. Bağlayıcılık bentonit, bentonitik kil ve pişme sırasında görev yapan bir tür sırça ile sağlanır. Çamur bileşiminde yüksek oranda yeralan kvartzın, yanyana gelecek parçaların pişikten sonra ölçü birliğine sahip olmalarında ve deforme olmaksızın büyük boyutlarda üretilebilmelerinde yararlı etkileri vardır.

Akçini türü seramik ürünlerin fabrikasyonunda rastlanan belirgin teknik güçlükle-rin başında gelen iki önemli durum vardır. Akçini sırının yüksek genleşmeye sahip olması ve akçini kırığının porozitesi.

Akçini kırığının önemli bir kısmını oluşturan mullit ve röntgenamorf oluşumlar, akçini sırının daha altında bir genleşmeye sahiptirler. Çini kırığının genleşme katsayısını yükseltecek kadar kvartz katkısı, çamurun belirli bir ölçüde özsüzleşmesi-ne neden olabilir. Ancak diğer yandan bu katkı çamurun iskelet yapısının kurucusu olur. Aynı türde genleşmeyi yükseltecek bir başka oluşum da, SP 4a (1160°C) sıcaklığı üzerinde kil minerallerinin metafazlarından ortaya çıkan kristobalit oluşumdur. Çamur içindeki kristobalit oluşumu, en başta pişme koşulları ve hammadde türlerinden etkilenir. Kristobalit oluşumunu yavaşlatıcı etkenlerin başında, çamurda alkalilerin yükselmesi gelir.

Çini kırığının içindeki kristobalit oranı, kvartz hesabına ne kadar fazla olursa, akçinin soğuma çatlağı olasılığı da o kadar az olur.

Pişme sonrası çatlaksız çıkan akçini sırları bile, sonradan (genellikle birkaç yıl sonra) akçini kırığının rutubet genleşmesi sonucu, çatlamaya başlarlar. Akçini kırığının prozitesi oranında, kırığın içindeki röntgenamorf oluşumlar, su buharı etkisi ile şişerler ve kırığın büyümesine neden olurlar. Üstteki sırın gergi kuvvetini yenen çini genleşme kuvveti, sır çatlamasına neden olur. Akçini kırığı üzerine yayılan sırın sonradan çatlamasını engellemek, kırığın genleşmesini yüksek tutmakla mümkün olur. Genelde akçini çamurunun türüne göre, çamurun genleşme katsayısı 265-210 10^{-7}/°C değerleri arasında bulunur.

Akçini çamurlarında, kükürtsüz, kaolinitk karakter taşıyan, demirsiz, beyaz pişen killer yüksek oranda kullanılır. Dış görünüşleri ile gri, mavi, siyah renkte olan bu killer, humuslu olup, bu nedenle yüksek plâstiklik gösterirler ve elektrolitler ile kolay akışkanlık verirler. Bu plâstiklik, akçini kırığına yüksek kuru direnç sağlamada çok gereklidir.

Akçinide kullanılan kaolinlerin çok plâstik olması gerekmez. Doğadaki plâstik kaolin rezervleri daha çok porselen endüstrisi için gereklidir.

Akçininin türüne göre, çamurda eğer feldspat kullanılıyorsa, potasyumlu feldspatlar sodyumlu olanlara oranla daha gereklidir. Bazı akçini çamurlarında feldspat yerine pegmatit veya feldspatlı kumlardan da yararlanılır.

Kalklı akçinide kullanılan $CaCO_3$ ın, hangi formda olursa olsun, çamur içinde, çok iyi öğütülmüş şekli ile yer alması gerekir. Pişme sırasında oluşması beklenen reaksiyonlarda $CaCO_3$ ın istenen aktifliği göstermesi, çok ince öğütülmesi ile elde edilebilir. (Bk. SERAMİK HAMMADDELERİ - Özsüz Seramik Hammaddeleri, Kalk)

Akçini çamurlarının hazırlanmasında, büyük ölçüde sulu öğütme yapan bilyalı değirmenlerden yararlanılır. Çamurun türüne göre feldspat, kvartz, mermer ve suda dağılmıyorsa kaolin, sertlik sıralarına göre, ön kırılmaları yapılmış şekilleri ile, bilyalı değirmenlere konarak öğütülürler.

Diğer yandan killer pervaneli açıcılarda su ile açılırlar. Değirmenden gelen öğütülmüş sert maddeler ile açıcıda açılmış olan killer, karıştırma havuzlarında dozlanarak karıştırılırlar.

Pratikte çok uygulanan bir diğer çamur hazırlama yönteminde ise, killer de değirmende sert maddeler ile birlikte, ancak değirmene sonradan katılmaları koşulu ile öğütülürler.

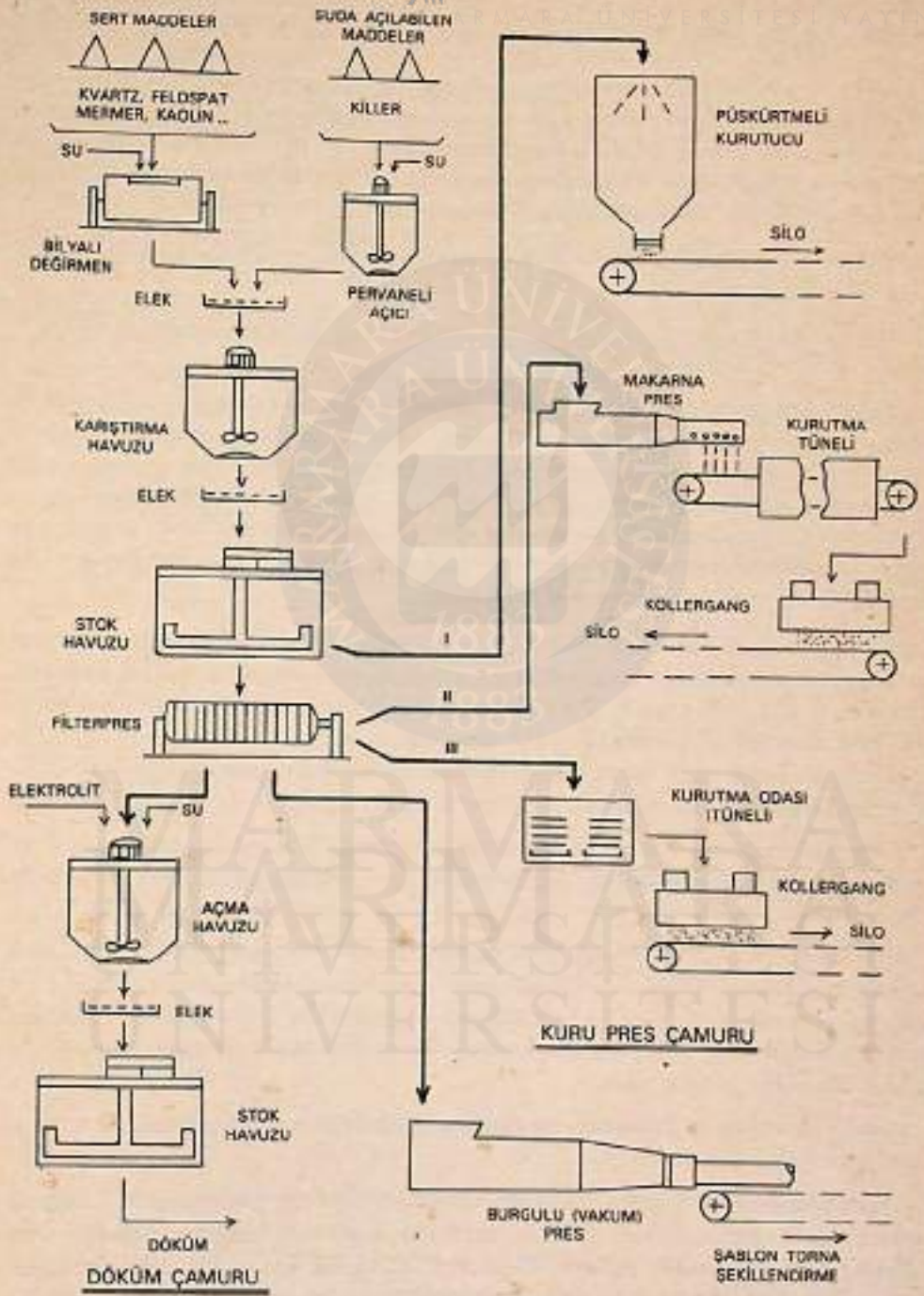
Öğütülme süresi, akçini çamurunun türüne ve kullanılan hammaddenin inceliğine göre değişmekte olup, normal koşullarda bir kalklı akçini çamuru için 18 saatlik bir öğütme süresi yeterli olmaktadır.

Eğer killer açıcıda açılıyorsa, açma süresi 4-6 saat arasında değişebilir.

Sonuçta, 0,180 mm lik elekten elenen çamurun, kilden gelen organik ve diğer artıklar dışında elek üzerinde hiç kalıntı bırakmaması gerekmektedir. Akçini çamurunun kullanma alanına göre, çamur hazırlamada da hazı değişiklikler yapılır:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ENDÜSTRİDE AKÇİNİ ÇAMURU HAZ. AŞAMALARI



Resim 77

Döküm Çamuru: Pratikte en çok uygulanan yöntem, elektrolitin değirmende ve açıcıda kullanılmasıdır. Bu durumda, değirmendeki öğütme işleminin bitmesi ile birlikte, değirmenden direkt olarak döküm çamuru alınır.

Diğer bir yöntem ile döküm çamuru elde etmede, yaş pres çamuru için elektrolitsiz olarak öğütülmüş olan ve filterpreslerde suyundan uzaklaştırılan çamur pidelerinden yararlanılır. Bu pideler gerekli su ve elektrolit katkısı ile pervaneli açıcılarda döküm çamuruna dönüştürülür. Döküm yolu ile şekillendirilen akçini çamurları ile süs ve mutfak eşyası adı altında çok çeşitli eşyalar üretilir.

Normal bir döküm çamuru % 30-40 arasında su içerir ve litre ağırlığı 1700-1800 gr arasında değişir.

Lehmann aygıtı ile yapılan ölçümlerde, akçini çamurlarında tiksotropi değerleri % 30-45 arasında bulunur.

Yaş pres çamuru: Değirmenden gelen öğütülmüş maddeler, açıcıda açılmış kil ile karıştırma havuzlarında dozlandıktan sonra, fazla suyundan uzaklaştırılmak üzere filterpreslere pompa aracılığı ile basılır. Filterpresten alınan pideler yaklaşık % 20 oranında su içerirler. Gerekirse bu oran daha da düşürülerek, pideler vakumlu veya vakumsuz burgulu preslerde homojenize edilerek, pres çamuruna dönüştürülür. Yaş pres çamuru ile alçı üzerine dış sıvama ve içine de iç sıvama şeklinde, şablon ile tabak fincan, çanak gibi rotasyon şekiller üretilir.

Kuru pres çamuru: Endüstride bugün de kullanılan bir yöntemde kuru pres çamuru elde etmek için, filterpreste fazla suyundan uzaklaşırılmış pideler, makarna çıkışlı burgulu preslere verilir. Presin çıkışına yerleştirilen ve kurutma kanalına giden bir bant aracılığı ile, presin ağzından çıkan makarna formundaki çamur, belli bir rutubete gelinceye dek kurutulur. Sonradan delikli kollerganglarda istenen tane büyüklüğünde (~ 1-2 mm) ufalanan çamur kuru pres çamuru olarak değerlendirilir.

Filterpresten alınan pidelerin kurutma odalarında kurutulup, kollerganglarda istenen rutubette ufalanması ile de, % 5-8 rutubeti gerektiren kuru pres çamuru da elde edilebilir.

Büyük endüstri kuruluşlarında pres çamuru üretiminde püskürtmeli kurutucular kullanılır. Karıştırma havuzlarından alınan sıvı çamur direkt olarak püskürtmeli kurutuculara gönderilir. Çamur bir yönden püskürtülürken, diğer yönden de ısıtılmış sıcak hava gönderilir. Böylelikle çamur kurutucunun altındaki çıkışa vardığında istenen nemliliğe gelmiş olur.

Endüstride duvar ve diğer bazı tür kaplama plâkalarının şekillendirilmesinde kuru pres çamuru ile çalışılır.

Akçini çamurları ile üretilen parçalar, endüstride kurutma odalarında ve salıncaklı kurutucularda kurutulurlar. İyi bir kurutma sonucunda akçini çamurlarında, türlerine göre değişmekle birlikte, 22-28 kg/cm^2 lik bir kuru direnci erişilebilinir. Gerektiğinde kuru direnç daha da yükseltilebilirse de, bu değerler yeterli olabilmektedir.

Kurutmayı izleyen aşamada akçini çamurlarına uygulanan biskü pişirimi, gaz, akaryakıt veya elektrik ısıtmalı fırınlarda yapılabilir. Akçinide açık ateş ile büski pişirimi yapılmasında da bir sakınca yoktur. Kullanılan fırınlar genellikle tünel fırınlar olup, küçük çaptaki üretimler için kamara fırınlardan yararlanılır.

Biskü pişirimi yapılacak olan parçalar belli bir düzen içersinde üstüste dizilir. Duvar karoları da yaklaşık 150 tanelik diziler oluşturacak şekilde üstüste pişirilebilirler.

Biskü pişiriminden çıkmış, örneğin bir kalklı akçini kırığının su emme değeri % 15 dir. (SP 06a da) Toplu küçülmesi ise % 5 dolayındadır.

Biskü pişirimi yapılmış parçaların sırlanmadan önce tozlarından iyice arındırılması gerekir. Yağlı ve tozlu yüzeylerde sır hataları ortaya çıkar. Sırlama büyük parçalarda ve ham olarak üretilen parçalarda püskürtme, küçük parçalarda ise daldırma yöntemi ile yapılır.

Akçini sırları düşük sıcaklıkta eriyen, genellikle kurşunlu ve borlu sırçalı sırlardır. Akçini türlerinin değişkenliği ile orantılı olarak, kullanılan sırların pişme sıcaklığı aralıkları da değişiktir. Sıcaklık ne kadar düşükse, sıraltı renk paleti de o kadar zengindir. Sır pişirim sıcaklığının artması ile orantılı olarak, sırın mekanik direnci de artar.

Akçini sırlarının kübik genleşme katsayısı değerleri 250-200.10^{-7}/°C aralıklarında bulunur.

Genel bir sırçalı akçini sırı Seger formülü şu değerler içinde hesaplanabilir:

0,0 - 0,4 K_2O		
0,0 - 0,4 Na_2O		2,0 - 3,0 SiO_2
0,0 - 0,4 CaO	0,2 - 0,3 Al_2O_3	
1,0 - 0,3 PbO		0,2 - 0,5 B_2O_3
0,0 - 0,1 MgO,ZnO		

Feldspatlı akçini çamurlarına uygulanabilecek ve 02a-1a sıcaklıklarında gelişen bir sırın Seger formülü şu değerlerden oluşur:

0,04 Na_2O		
0,18 K_2O		2,56 SiO_2
	0,26 Al_2O_3	
0,33 CaO		
0,45 PbO		0,08 B_2O_3

Bu sırın sırçalaştırılmasında şu hammaddeler kullanılır:

100,5 kısım Potasyum feldspat
15,5 kısım Kristal boraks
33,0 kısım Tebeşir
103,0 kısım Sülyen
79,0 kısım Kvartz

Bu şekilde oluşturulan sırçadan 306 kısım alınarak 38,8 kısım kaolin ile öğütülüp sırçalı akçini sırı oluşturulur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Akçini çamurlarının astarlanmalarında, astar olarak gene kendi çamurundan yararlanılır. Çeşitli seramik boyaları veya renk veren oksitler ile renklendirilen astar çamuru, parça deri sertliğinden iken üzerine uygulanılabilir. Astarlama uygulaması daldırma, püskürtme ve fırça ile olabilir. Akçini çamurları bisküi pişirimi yapıldıktan sonra da astarlanabilirler. Bu yöntem için seçilen astarlar, genellikle zinter astar olarak adlandırılan, içinde belirli ölçüde eritici bulunan özel astarlardır.

13.2. Pekişmiş Çini ve Türleri

Gözeneksiz seramik ürünleri sınıfında yer alan pekişmiş çini, akçiniden gözeneksizliği ve porselenden de beyaz ve yarı saydam olmayışı ile ayrılır.

Çamurun yapısını oluşturan en önemli hammadde, "pekişmiş çini kili" olarak adlandırılan killerdir. Bu killer sekonder (=ikincil) oluşumlu çok ince tane yapısına sahip killer olup, kilcevherinin yanısıra, % 25 in üzerindeki oranlarda illit içerirler. İllitik yapılı killer doğal olarak bünyelerinde alkali ve demir oksit de bulundururlar.

Pekişmiş çini çamurlarında bu özellikleri taşıyan killer % 70 oranına kadar kullanılır. SP 6a - 10 (1200-1300°C) sıcaklıkları arasında zinterleşen killerin, zinterleşme ve erime noktalarındaki aralık en az beş SP dir. Bu nedenle büyük parçalar, çökme tehlikesinden uzak, yüksek zinterleşme sıcaklığının geniş aralığında pişirilebilirler.

Karakteristik özellik taşıyan bir pekişmiş çini kilinin (Pfalz-Almanya) kimyasal bileşimi şu değerlerden oluşmaktadır: (Kay:F1)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	KK
%	66,23	27,05	3,70	0,71	0,60	1,32	0,39	8,33

Özlü pekişmiş çini killerinde bulunabilen prit veya diğer demir bileşikleri, örneğin markasit, hematit ve siderit, kilin içinde eğer ince ve iyi dağılmamış durumlarda ise, pişme sırasında yer yer erime şeklinde sorun çıkarabilirler.

Çamur hazırlama: Süs eşyası veya sanat seramiği yapımında kullanılan çamurlar, tek bir pekişmiş çini kili ile üretilebilirler. Kural olarak pekişmiş çini çamurları, üretilecek parçanın türüne ve istenen özelliklerine göre, özlü-özsüz killerden ve feldspat, porfir, bazalt gibi eritici maddelerin farklı kompozisyonlarından hazırlanırlar.

Çok özlü çamurlara pişmiş pekişmiş çini ve porselen kırığı veya kil şamotu katılarak özsüzleşme sağlanabilir. Bu özsüzleştirme, çamurun kuru ve pişme küçülmelerini, çatlama olasılıklarını azaltmak ve yüksek sıcaklıkta tehlikesiz pişme özellikleri kazandırmak amacı ile yapılır.

Pekişmiş çini çamurundan üretilen ürünlerin türünün ve kalitesinin, uygulanan çamur hazırlama yöntemi ile yakından ilişkisi vardır. Çamurun tane yapısı inceldikçe ürünün kalitesi de artar.

Kuru hazırlama: Killer ve diğer hammeddeler kuru olarak öğütülüp, karıştırılırlar. Kuru pres çamuru hazırlamak için uygulanan yöntemlerden biri olan bu yol ile, % 5 nemliliğe kadar inmek gerekir.

Yarı yaş hazırlama: Killer kuru veya ocak rutubetinde iken öğütülürler. Ayrı olarak öğütülen diğer özsüz ve sert maddeler, killer ile % 15-25 oranında su içerecek şekilde, su katılarak karışurılırlar.

Sıcak hazırlama: Daha önce öğütülmüş ve karıştırılmış çamura, özel karıştırıcılarda su buharı verilerek, çamurun plâstikliği arttırılır. Kızgın buhar ile hazırlanan çamur bazı özellikler de kazanır. Örneğin, kuruma çatlaklarının azalması ve kurutma süresinin kısalması gibi.

Yaş Hazırlama: İnce seramikte ençok uygulanan bu yöntem ile, tüm iyi özellikleri içeren çamurlar hazırlanır. Suda güç açılan veya fazlaca yabancı madde içeren killer, feldspat ve kvartz gibi sert maddeler ile birlikte bilyalı değirmenlerde yaş olarak öğütülürler.

Eğer kullanılan killer suda kolay açılabiliyorlar ise veya temiz iseler, açma havuzlarında açılarak değirmenlerden gelen öğütülmüş sert maddeler ile dozlanarak karıştırılırlar.

Bu karışım, gerektiğinde manyetik tutuculardan geçirilerek titreşimli eleklerden elenir. Filterpreslerde fazla suyundan uzaklaştırılan çamur, aynı akçinide olduğu gibi, çeşitli yöntemler ile, farklı kullanma alanlarına yönelik çamurlara dönüştürülür.

Bilinen tüm şekillendirme yöntemleri ile şekillendirilebilen çamur kurutulduktan sonra, çoğunlukla ham olarak sırlanabilir. Sırlama tuz sırı ile olabildiği gibi, feldspatlı sırlar da kullanılır. Yüksek demir ve alkali içeren killer de direkt sır olarak çok kullanılırlar.

Parçaların sırlanması daldırma, püskürtme ve fırça ile yapılabilir.

Pekişmiş çini çamurları kullanma yerleri ve teknik özelliklerine göre çeşitli ürünlerin yapımında kullanılır.

13.2.1. Kanalizasyon ve Ahır Malzemesi

Pekişmiş çini bu tür ürünler için ideal bir çamurdur. Kimyasal ve mekanik direnci kullanma nedeninin başında gelir.

Kanalizasyon malzemesi yapımında kullanılan çamurun mineral yapısı yaklaşık şu değerler arasında olabilmektedir % 15-30 Mullit, % 10-25 Kvartz, % 0-15 Kristobalit, % 35-50 Camfazı. % 25 den aşağı oranlardaki camfazı, pişmiş çamurdaki gerekli sağlamlığın eksilmesine neden olur. Buna karşın çamurda çok artan camsı oluşum, bu kez de çamurun gevrek olmasına neden olur.

Çamur hazırlamada, kil dinlendirme havuzları ve çürütme kuleleri günümüzde de kullanılmaktadır. Çamurun şekillendirilmesi dikine veya yatay vakumpreslerde yapılır. Çapı 1,00 metreyi aşan kanalizasyon borularının şekillendirilmelerinde, yalnızca dikine çalışan vakumpresler kullanılır.

Çamurun reçetesi yaklaşık şu malzemelerden ve değerlerinden oluşur:

% 65-80 Pekişmiş çini kili

% 20-35 Pişmiş pekişmiş çini kırığı (0-1,5 mm)

Killer en az 4 veya 5 tür kilden seçilir, özlü ve özsüz olanları, belirli oranlarda kullanılırlar.

Kanalizasyon boruları ve ahır malzemesi türündeki seramik ürünlerde sırlamadan önce bir bisküi pişirimi düşünülmez. Parçaların çok kalın olması ve büyük boyutları ile pişirim giderlerini de zorlayacağından, tüm bu malzemeler tek pişirim yöntemi ile pişirilirler.

Bu türe giren pekişmiş çini ürünlerinin sırlanmasında değişik bir yöntem kullanılır. Parçalar vakum preslerde şekillendirildikten hemen sonra daha yaşken, özel daldırma sistemleri ile sır havuzlarına daldırılarak sırlanırlar. Çok yaygın olan bu yöntemin yanısıra, parçaların kurutulduktan sonra sırlanması da uygulanan bir yöntemdir.

Endüstride üretilen büyük parçaların (1,0-1,5 m çap ve 1,5 m boy çok rastlanabilen boyutlardır) karşılaşabilecekleri güçlüklerin başında kurutma sorunu gelir. Kontinü çalışan, özel üstten dikey üflemeli tünel kurutucularda kurutma süresi günümüzde 2-3 günü aşmaz. (Resim 78)



Resim 78

Kanalizasyon borularının kurutmadan alınması.

Kanalizasyon borularının sırlarını, çoğunlukla balçık kili adı verilen, içinde demir oksit ve eritici bulunan killer ve feldspat bileşimli sırlar oluşturur. Balçık kili sırları 1100-1300°C sıcaklıklar arasında kullanılabilir. Kalk, dolomit, feldspat gibi maddeler ile bu sırların erime sıcaklıklarında değişiklikler yapılabilir.

Tipik bir pekişmiş çini sırı şu sınırlar içinde bulunur. (SP 6a-10)

0,10 Na_2O
0,25 K_2O
0,25 MgO
0,40 CaO

0,35 - 0,50 Al_2O_3
0,20 Fe_2O_3

3,50-4,50 SiO_2

Pekişmiş çini ürünlerinin sırlanmasında ençok kullanılan diğer bir sır türü de tuz sırıdır. Açık ateşli kamara fırınlarda yapılabilen tuzlama ile sırlama yönteminden "Seramik Sırları" bölümünde sözedilmiştir.

13.2.2. Teknik Pekişmiş Çini

Çok yüksek kimyasal ve fiziksel özellikler göstermesi istenen bu gruba giren pekişmiş ürünler arasında, büyük küvetler, vanalar, borular, asit pompaları, ağartma kazanları... gibi çeşitli ürünler yer alır.

Üretimde kullanılacak hammaddelerin çok saf ve yüksek kalitede olması istenir. Bunlar saf ve temiz pişen pekişmiş çini killeri, kaolinler ve çiniye gözeneksizlik kazandıran temiz feldspatlardır. Bol kvartzlı çamurlar kötü ısı iletkenlik özelliklerine sahip olduklarından, çamurun yapısına zorunlu ölçülerin üzerinde girmesi zararlıdır.

Teknik pikişmiş çini çamuru için uygulanabilecek reçete şu değerleri ve hammaddeleri içerir. (Kay: F1)

% 10-15 Özsüz pekişmiş çini kili
% 10-15 Y. Özlü pekişmiş çini kili
% 20-35 Özlü pekişmiş çini kili
% 5-15 Kaolin
% 10-20 Feldspat
% 20-30 Pekişmiş çini şamotu (0-1,2 mm)

Çamur hazırlama, yarı yaş ve yaş yöntemle yapılabilmektedir. Şekillendirme döküm yolu ile yapılabildiği gibi vakum preslerde veya serbest el ile yapılabilir.

Sır olarak tuz sırı bu ürünlerde de kullanma alanı bulur. Teknik ince pekişmiş çini için yumuşak porselen sırları kullanılır: (SP 8-10)

0,25 K_2O
0,15 ZnO
0,10 MgO
0,50 CaO

0,3 Al_2O_3

2,8 SiO_2

İnce pekişmiş çini çamurundan üretilen çeşitli seramik ürünler, farklı alanlarda kullanılırlar. Örneğin, aside dayanıklı tuğlalar, zinter dış duvar kaplama ve yer karoları gibi.

Dış kaplama plâkaları ve yer karolarında aranan özelliklerin başında sertlik, basınca, aşınmaya ve dona karşı direnç, asitlerden etkilenmeme yetenekleri gelir.

Bu ürünlerin pişme sıcaklıklarına göre mineralojik bileşimleri de farklılıklar gösterirler:

Pişme Sıcaklığı	Kilcevheri	Kvartz	Feldspat	MgO
SP 2a - 6a	% 40-50	30-40	30-10	0,5-1
SP 7 - 9	% 40-50	40-45	20- 7	—

Ev ve mutfak eşyası olarak kullanılan ince pekişmiş çini, Çin'de porselenden önce ençok üretilen malzeme idi. Avrupa ülkelerinden Almanya'ya 11.yy'da, İngiltere'ye 17-18.yy'da girdi. Geleneksel tuz sırı ile sırlanmış kullanma eşyalarının en eskilerine Almanya'da Höhr-Grenzhausen kasabasında rastlanır. Kâseler, küpler, kulplu içki bardakları, vazolar, azalan bir oranda olmasına karşın, bugün de üretilmektedir. (Kay: M1)

13.3. Vitreous China

En basit tanımı ile Vitreous China, su emmesi % 1 den küçük olan bir akçini çamuru olarak tanımlanabilir. Özellikleri ve teknolojisi ile feldspatlı akçini ile porselen arasında yer alır ve bu neden ile, çoğunlukla yarı porselen veya sıhhi tesisat porseleni adını alır.

Pekişmiş çini çamurlarından ayrılan yönü, özel pekişme killeri yerine, pekişmenin feldspat ile sağlanmasıdır.

1920 yıllarından başlayarak Amerika'da üretilen bu çamurun Vitreous China adını alması, türetilen iki sözcükten ileri gelmektedir: Vitreous-camsı, China-porselen anlamına gelmektedir. Gerçekte porselen camsı olup, yarı saydamdır. Fakat Vitreous China saydam değildir. (Kay: M1)

Vitreous China çamurlarında genellikle otel kap kacağı türünde eşyalar ve sağlık gereçleri üretilir. Kap-kaçak veya mutfak eşyası türündeki üretimlerde, gerektiğinde yapılan biskü pişiriminin sıcaklığı (1250-1280°C), sır pişirim sıcaklığından (1180-1200°C) daha yüksektir.

Eskiden akçiniden üretilen sağlık gereçleri, günümüzde yalnızca Vitreous China ve porselen türü gözeneksiz çamurlardan üretilmektedir.

Özellikle sağlık gereçleri üretiminde kullanılan çamurların mineralojik bileşimleri, sertakçini çamurlarından içerdikleri yüksek feldspat oranı ile ayrılır:

% 40-50 Kilcevheri
% 20-30 Kvartz
% 20-30 Feldspat

Çamura gerekli olan kilcevheri, yüksek plâstiklik ve kuru direnç gösteren en az 2-3 kil türünden ve yüksek aluminyum içeren çeşitli kaolinlerden sağlanır.

Feldspat minerali de, potasyumlu ve sodyumu feldspatlardan ortaklaşa olarak alınır.

Karakteristik bir sağlık gereçleri çamuru reçetesinde hammaddeler şu oranlarda kullanılabilir:

% 10-15 Potasyum feldspat
% 10-12 Sodyum feldspat
% 8-10 Kvartz
% 25-30 Kaolin
% 40-50 Kil

Çamur hazırlamada, akçinide uygulanan hazırlama aşamaları kullanılır: Feldspat, kvartz ve suda açılamıyorsa kaolin, sertlik sıralarına göre bilyalı değirmenlerde öğütülür. Reçetede kullanılan kilin küçük bir kısmı (ör. % 5 i), sert maddeleri daha iyi askıda tutmak ve gerekiyorsa elektrolitin etkisini arttırmak amacı ile değirmene konabilir.

Killer açıcıda açıldıktan sonra, değirmende öğütülen maddeler ile dozlanarak karıştırılırlar.

Çamura karışabilecek demir parçacıkları, çamur henüz sıvı halde iken manyetik tutucular aracılığı ile ayrılırlar.

Sağlık gereçleri yalnızca döküm yolu ile şekillendirildikleri için, çamur hazırlamada elektrolitler kullanılarak döküm çamuru elde edilir. Bu döküm çamurunun litre ağırlığı 1780 gr ve daha üzerinde olur. İyi bir döküm çamurunun bir satte 8 mm kalınlık alması, Lehmann aygıtı ölçümlerine göre de tiksotropisinin % 40-46 dolayında olması istenir. Daha düşük tiksotropili çamurlarda kalınlık alma güçleşir.

Alçı kalıplar, şekillendirilen parçanın suyunun yaklaşık % 15 ini alır. Geri kalan % 15 su, açıkta, tünel kurutucularda veya konveyör adı verilen büyük salıncaklı kurutucularda kurutularak uzaklaştırılır.

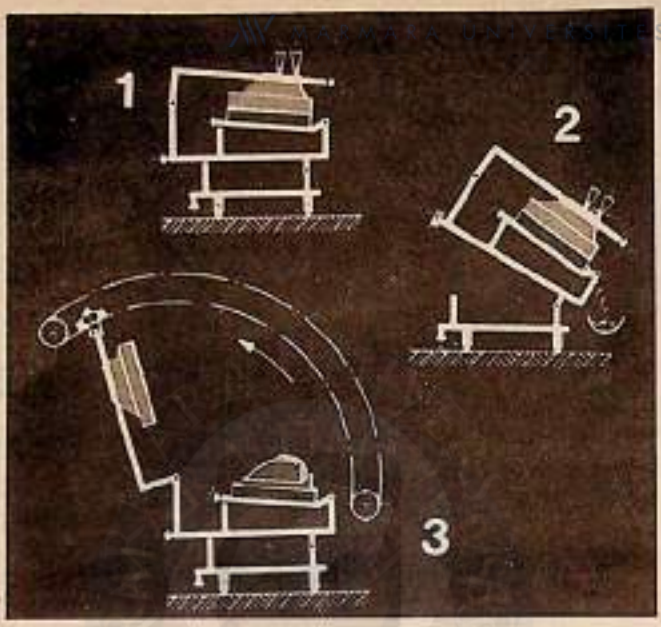
Günümüzde modern sağlık gereçleri, tam ve yarı otomatik çalışan sistemlerde dökülüp, boşaltılıp kurutulmakta ve sonra da sırlanmaktadır.

Aynı anda çok sayıda dökümün birden yapıldığı Netzsch-Shanks sistemi batarya döküme, GN ve Sphinx sistemleri ise yürüyen sistemlere örnektir (Resim 79) (Bk. SERAMİK ÇAMURUNUN ŞEKİLLENDİRİLMESİ - Yaş Yöntem ile Şekillendirme)

Sırlama, kuru malların üzerine sır püskürtmesi yöntemi ile yapılır. Tek pişirimin uygulandığı fırınlar kamara veya çan fırınlar olabildiği gibi, günümüzde endüstride ençok mufl(=endirekt ateşli) tünel fırınlar kullanılır.

Sağlık gereçleri çamurları gerektiği durumlarda çivitlenerek, killerden gelebilecek kirli beyaz-sarı renklerinden arındırılabilirler.

Uygulanan sırlar ham olup örtücüdürler. Ancak renkli ürünlerde, örtücülük renk veren oksit ve boyaların etkisini azalttığından, saydam sırlar ile de çalışılabilmektedir.



Resim 79

Netzsch-Sphinx sistemi ile yürüyen bantta sağlık gereçleri (lababo) dökümü. Band hızı 0,7-2,1 m/dak. Verim: max 920 parça/8 saat.

Sırda örtücülük SnO_2 veya ucuzluğu nedeni ile daha çok ZrO_2 ile sağlanır. Örneğin SP 7-8 de (1250-1280°C) gelişen bir örtücü sır:

0,10 K_2O		
0,10 Na_2O		2,90 SiO_2
0,45 CaO	0,28 Al_2O_3	
0,30 ZnO		0,15 ZrO_2
0,05 MgO		

Vitreous China çamurlarından üretilen ürünlerde bazı özelliklerin bulunması gereklidir. Bunların başında sağlık kurallarına uygun olmak zorunluluğu nedeni ile çatlaksız ve gözeneksiz sır ve çamur gelir. Çizilme, basınç, darbe, asit ve bazlara karşı direnç, aranılan özelliklerdendir.

13.4. Porselen ve Türleri

Seramik ürünlerin en önemli ve değerlisi olan porselen, genelde gözeneksiz, ince, beyaz ve saydam kırığı ile tanımlanır. İki büyük grup altında incelenir: Sert porselen ve yumuşak porselen. Her iki tip porselen de Kaolin-Feldspat-Kvartz üçlü sisteminin içinde yeralır. Sert porselen yumuşak porselene oranla kaolince zengin ve feldspatça fakir olup, daha yüksek sıcaklıkta pişer.

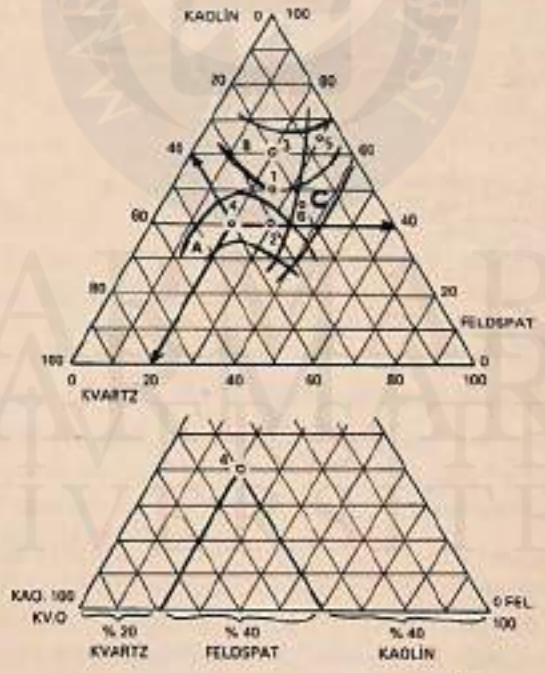
Kaolin-Fedspat-Kvartz üçlü sisteminde porseleni sınırlayan bölgeyi, porselenlerin özellikleri ve türleri ile ilk kez 1928 yılında Gilchrest ve Klinefelter açıklamışlardır. (Kay:T1) Resim 80'deki üçgen diyagramda sınırları çizilmiş olan A, B ve C bölgeleri, pişmiş porselen çamurunda çamurun bileşimine bağlı olarak ortaya çıkan üç önemli özelliği göstermektedir.

Bölgelere göre porselen özellikleri şöyle sıralanmaktadır

A- Yüksek mekanik direnç,
B- Sıcaklık değişikliklerine karşı yüksek direnç,
C- Yüksek elektriki direnç

Noktalara göre porselen türleri:

1. Sert porselen,
2. Yumuşak porselen,
3. Teknik porselen,
4. Mekanik dirençli elektroporselen,
5. Yalıtma güçlü elektroporselen,
6. Sağlık gereçleri porseleni.



Resim 80

Kvartz-Feldspat-Kaolin sistemi üçgen diyagramı. (Klinefelter – Gilchrest)

Resim 80 - a

Eşkenar üçgen yöntemi ile okuma.

Örnek: 4. Noktanını okunuşu:

% 20 Kvartz
% 40 Kaolin
% 40 Feldspat

Porselenin vatanı olarak gerçekte Çin'den başka ülke düşünülemez, ancak bu seramik ürününe verilen ad Çin kaynaklı değildir. (Çince'de porselene Yao adı verilir). Çok kesin olmamakla birlikte, "Porselen" sözcüğü Latince istiridye anlamına gelen "Porsella"dan türemiştir.

Porselen olarak tanımlanabilen ilk ürünlerin Çin'de MS 10.yy dan önce Sung devrinde yapıldığı sanılmaktadır. En son bulgulara göre porselenin yaklaşık 2600 yıl önce MÖ 1122-770 yılları arasında, Çin'de batı Chou kültürlerinde üretildiği saptanmıştır. (Kay:S3) Böylelikle Çin'de çok eskiden beri bilindiği tartışmasız kabul edilen porselenin yapımı, başlangıçta bir ince pekişmiş çini çamurunun bulunup geliştirilmesi ile gerçekleşmiştir. Çin kaolinlerinin glimmer benzeri kil minerallerinden oluşmaları ve alkali içermeleri porselen yapımından büyük rol oynar.

Gerçekte "Kao-Ling" sözcüğü de Çince'de bir tür feldspat anlamında kullanılmaktadır. Çinli'lerin kaoline verdikleri ad ise, "Ngo-Tu"dur.

Ortaçağda Çin porselende en büyük aşamayı yapmıştır. Bu devirde Ching-Tê-Çên kentinde yaşayan bir milyon nüfusa karşılık, 3000 porselen fırınında üretim yapılmaktaydı. (Kay: A3)

Avrupa'da porselenin bilinmesinde, başta Marco Polo olmak üzere, çeşitli deniz ticaret yollarını keşfeden Portekiz'li tüccarlar büyük rol oynadılar.

Avrupa'da ilk porselen deneyimi girişimi, 1695 yıllarında Fransa'da St.Cloud kentinde, Réaumur ve Morin tarafından yapıldı. İlk deneyimlerinde cam kullandılar ve bunu kum içine gömerek eritip, camsı, porselene benzer bir madde elde ettiler. O zaman için "sırçalı porselen" olarak adlandırılabilecek olan bu madde, potasyumlu cam, tebeşir ve marnlı kil bileşimi sınırları içinde eritilerek geliştirilmeye çalışıldı.

Teknik açıdan porselen olarak tanımlanabilecek ilk ürün, Almanya'nın Meissen kentinde 1709 yılında Johann Friederich Böttger tarafından yapıldı. Saksonya'nın Aue kaolinini süzerek kullanan Böttger, "sert porselen" türünde bir porselen üretti.

Avrupa'da ilk porselen fabrikası (özgün adı ile Manifaktur) Saksonya Kralı August'un tekelinde olarak 1710 yılında Meissen'de kuruldu. Bu fabrika ve bunu izleyen diğer fabrikalar kısa sürede ürünlerinin kalitelerini o kadar arttırdılar ki, kısa denecek bir süre sonunda üretilen bu porselenlerin kaliteleri, Çin porselenleri ile yarışabilecek duruma geldi.

Meissen'i izleyen ve çoğu prenslik yönetiminde kurulan diğer Avrupa porselen manifakturları şunlardır: Viyana-Augarten (1720), Main-Höchst (1740), Fürstenberg (1743), Berlin (1750), Frankenthal (1755), Münih-Nymphenburg (1758), St. Petersburg (1756), Kopenhag (1772) (Kay: F1)

Bu sıralarda Avrupa'nın diğer ülkelerinde de porselen yapım girişimleri vardı. Örneğin İngiltere'de akçini ve pekişmiş çiniye adını veren Josiah Wedgwood 1759 dan başlayarak araştırmalarını sürekli olarak sürdürmüştür.

Rus Winogradow, Petersburg'da 1748 de pişmiş kieselgur ve ateş toprağından porselen yapmak için çalışmalar yaptı. (Kay: H1)

Özel ve ticari amaçlı ilk büyük porselen fabrikasını Carolus Magnus Hutschenreuther Bavyera-Hohenberg'de 1814 de kurdu. Oğlu Lorenz Hutschenreuther de Selb'de 1857 de yeni bir porselen fabrikası kurarak bu bölgedeki bugünkü ünlü kaliteli porselen endüstrisini başlattı.

Çin ve Japon porselen çamurlarının gizlerinin çözülmesi ve hammaddelerinin kimyasal analizlerinin yapılması ile, Sèvres'de 1881 yıllarında "yeni porselen" tekniği başlatıldı. Aynı yıllarda Almanya'da Berlin Manifakturunda "Seger Porseleni" adı altında üretilen porselen de uzakdoğu porseleni ile eşyapıda olup, yüksek feldspat içeren "yumuşak porselen" grubuna girer.

Porselen çamurunun hammaddeleri:

Porselen çamurlarında kullanılan feldspatların genelde gaz kabarcığı çıkarmaksızın erimeleri ve demir lekeleri göstermemeleri gerekir. Bazı feldspat türleri camsı-saydam, bazıları ise beyaz opak bir erime gösterirler. Diş porseleni dışında, feldspatların erimelerindeki saydamlık veya örtücülüğün, çamur ve sır içinde etki olarak bir farklılığı yoktur.

Porselen çamurunun saydamlığının feldspat oranının yükseltilmesi ile arttırılması istenirse, bu işlem için saf potasyumlu feldspatların kullanılması yararlıdır. Aynı şekilde elektroporselende de bazı elektriki özellikler, sodyumlu feldspat yerine potasyumlu feldspatların kullanılması ile geliştirilebilir.

Porselen çamurlarının bileşiminde kullanılan kaolin ve killerin beyaz pişmesi, kilcevheri oranının yüksek olması ve kaolinitik mineral yapıya sahip olmaları gerekir.

Diğer kil minerallerini, örneğin halloysit ve montmorillonit minerallerini içeren kil ve kaolinler, genel olarak porselen çamurlarında fazla oranda kullanılamazlar. Ancak bazı özel durumlarda, porselen çamuruna özlülük kazandırmak amacı ile % 1-5 arasında bentonit katkısından yararanılır.

Doğada kullanılabilir nitelikte bol sayıda kaolin bulunmaktadır. Porselen üretimine elvrişli karakteristik kaolinlere ise pek sık rastlanmamaktadır. Çoğunlukla kaolinler saf ve beyaz olmakta, ancak yeterince özlülük göstermemektedirler. Bu nedenle, zorunlu olarak, az da olsa beyaz pişen özlü killer kaolinlere katılarak, onların belli bir plâstikliğe ulaşmaları sağlanır.

Plâstik olmayan kaolinlerin yer aldığı porselen çamurlarına kil katkısı ile özlülük kazandırmada, katkı oranının % 2-10 arasında yer alması uygun olur. Bu kil katkısı, elektroporselen, teknik porselen, ateşe dayanıklı porselen çamurlarında % 15 e kadar yükseltilebilir.

Porselen çamurunda kilin yeralması ile birlikte, çamurun kuru direncinde de belirgin bir artış olur. Diğer yandan porselen kırığının saydamlığı ve beyaz rengi, kilden gelen demir ve titan nedeni ile geriye gider.

Çamurdaki kaolin oranının % 0,3 ü oranında TiO_2 ve % 0,5-0,7 si oranındaki Fe_2O_3 in varlığı, saydamlığın belirgin bir şekilde bozulmasına neden olur. Kil ve kaolinlerdeki bu demir-titan ikilisinin renk bozucu etkisi, pişme sırasında ortaya çıkan "ilmenit" ($FeTiO_3$) oluşumu ile açıklanır.

Porselen üretimine uygun olan ve doğada sık rastlanabilen killer, yüksek plâstiklik gösterirler, 1300°C de beyaz veya beyaza çok yakın renkte pişerler. Döküm çamuru olarak üretilen porselen çamurlarına gereken durumlarda yapılacak olan kil katkısında, kilin elektrolitler ile iyi bir akışkanlık göstermesi de gerekir.

Porselen çamurlarında yer alacak olan SiO_2 in saf kvartzit veya saf, beyaz pişen kvartz kumu formunda olması istenir. Doğadaki SiO_2 rezervleri, feldspatlara oranla daha fazladır.

Porselen çamurlarında en iyi saydamlığa, saf kristal kvartzla erişilebilinir. Çok saf da olsa kvartz kumu ile, kvartzit ve geyserit ile elde edilen saydamlığa erişilemez.

Porselen çamurunun hazıranması:

Sert maddeler olan kvartz ve feldspat, ön ufalanma ve kırılması yapılmış şekilleri ile sulu olarak bilyalı değirmenlerde öğütülürler. Kaolinler de, suda açılmıyorlarsa, aynı şekilde sert maddeler ile birlikte öğütülürler. Öğütme süresi 10-20 saat arasında değişir.

Değirmenden alınan sulu çamur, cm^2 sinde 2500-3600 ilmek bulunan eleklerden elendikten sonra, manyetik tutuculardan geçirilerek filterpreslerde suyundan uzaklaştırılır.

Bundan sonraki çeşitli çamur türlerinin elde edilişi, akçini çamur üretim plânına göre yapılır. Porselen üretiminde kullanılan plâstik çamurun kesin olarak vakumpresten geçirilmesi gerekir. Bu nedenle çamur üretim plânında, çamur plâstik olarak şekillendirilecekse, filterpres aşamasından hemen sonra vakumpres devreye girer.

Porselen sırları da yaş olarak bilyalı değirmenlerde öğütülerek hazırlanırlar. Öğütme süresi 60-70 saat arasında değişebilir. Öğütülen sırın kullanılmadan önce, cm^2 sinde 4900 ilmek olan (iki ilmek arası 0,09 mm) eleklerden elenmesi ve manyetik tutuculardan geçirilmesi gerekir.

Porselen çamurunun şekillendirilmesi:

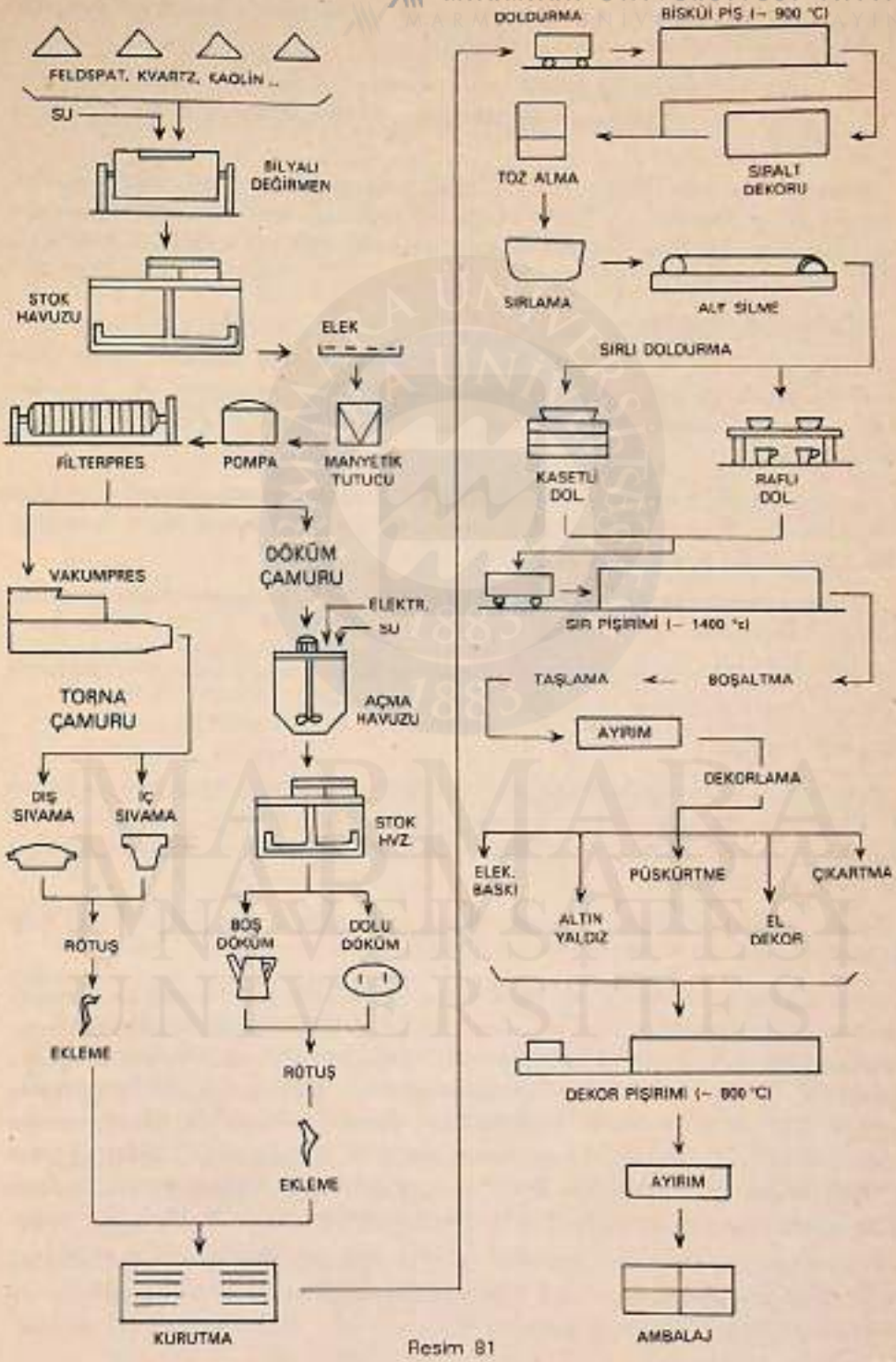
Porselenin şekillendirilmesinde her türlü şekillendirme yöntemi uygulanabilir.

Döküm yöntemi ile hemen hemen her türlü kullanma, mutfak ve süs eşyası üretilir.

Plâstik çamur ile, şablonlu tornalarda iç ve dış sıvama şeklinde çanak, fincan, tabak gibi yuvarlak formlar üretilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PORSELEN MUTFAK EŞYASI ÜRETİMİ



Resim 81

Kuru pres çamuru ile % 5-7 nemlilikte yapılan şekillendirme ile, başta küçük elektrik yalıtım parçaları olmak üzere, çeşitli plâka formları, oval ve yuvarlak tabaklar, çeşitli mutfak eşyaları üretilebilir.

Pres çamurunun nemliliği % 12-15 e çıkarılarak ve belli oranda kalıp yağı ile karıştırılarak, gene elektrik yalıtım parçaları, bu kez daha karmaşık formlarda üretilebilirler.

İzolatör adını alan diğer elektrik yalıtım malzemeleri, özellikle yüksek gerilim izolatörleri, çoğunlukla ön şekillendirilmesi yapılmış, deri sertliğinde çamurun tornalarda bıçaklar ile şekillendirilmesiyle üretilirler. (Bk. SERAMİK ÇAMURUNUN ŞEKİLLENDİRİLMESİ)

Porselenin Kurutulması:

Tornalarda iç ve dış sıvama yöntemi ile şekillendirilen parçalar, içinde veya üzerinde şekillendirildikleri alçı kalıpları ile birlikte kurutulurlar. Bu kurutma sıcaklığının, alçı kalıplara zarar vermemesi için, 60°C nin üzerine çıkmamasına dikkat edilir.

Bu türdeki şekillendirmeye uygulanabilecek en uygun kurutma yöntemi, salıncaklı kurutuculardır. Hızlı ve sağlıklı çalışması nedeni ile büyük işletmelerde kullanılırlar. (Bk. SERAMİĞİN KURUTULMASI)

Porselene uygulanan diğer kurutma şekilleri kontinü ve periyodik çalışan kurutma odaları, kurutma band ve kanalları olabilir.

Kalın olarak üretilen izolatör gibi parçaların kurutulmaları kuruma çatlaklarını önlemek amacı ile yavaş ve özenli olarak yapılmalıdır.

Biskü Pişirimi:

Kurutulmuş ve rötüşü yapılmış olan parçalar, çeşitli tipteki fırınlarda, bol havalı ve oksitleyici bir atmosferde yapılmak koşulu ile, 800-950°C arasında biskü pişirimine sokulurlar. Parçalar kamara veya tünel fırınlarda rafsız olarak üstüste dizilerek pişirilebilirler.

Biskü pişirim sıcaklığının yetersiz oluşu veya aşılması sonucu, sırlamada bazı aksaklıklar çıkar.

Çamurun yapısında yeralan tüm kvartz oranı, biskü pişirimi sonunda da çamurun içinde aynı oranda serbest formda bulunur. Bu da biskünin yüksek sıcaklık genleşme katsayısı değerine sahip olması demektir. Soğuma sırasında, kvartzca zengin çamurların, örneğin elektroporselen çamurlarının, "soğuma çatlağı" göstermesi, kvartzca zayıf olanlara oranla daha fazladır. Kvartzca zengin bir elektroporselen çamurunda 900°C deki sıcaklık genleşme katsayısı değeri, 1400°C deki değerden yaklaşık iki kat daha büyüktür. Kap-kaçak porseleninde bu fark % 20, kaolince zengin ateşe dayanıklı porselen ve laboratuar porseleninde ise % 10 dolayındadır.

İzolatör ve laboratuar gereçleri gibi kalın ve ağır parçalar, iyice kurutulduktan sonra, çoğunlukla daldırma ve çok büyük parçalarda ise püskürtme ile sırlandıktan sonra tek pişirim yöntemi ile pişirilirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Porselen sırları:

Porselen sırları ham sırlar olup, yapılarında alkali ve toprak alkalileri bulundururlar. En önemli sır hammaddeleri, feldspat, kaolin, kvarız, kalk, dolomit gibi maddelerdir.

Porselenin türlerine göre, sırlarının da Seger formülleri şu sınırlar içinde bulunur:

Sert porselen : 1,0 RO . 0,6-1,2 Al_2O_3.6-10 SiO_2
Yumuşak porselen : 1.0 RO . 0,3-0,5 Al_2O_3.3-5 SiO_2

Bazik oksitler olarak alınabilecek oksitler ve bunların mol oranları da şu aralıklarda bulunabilirler:

Na_2O: 0-0,5, K_2O : 0-0,5, Li_2O: 0-0,1, CaO: 0-0,9, MgO:0-0,6, ZnO: 0-0,2, BaO: 0-0,2

Ençok kullanılan bazik oksit kompozisyonlarına birkaç örnek:

K_2O	0,2	0,2	0,2
CaO	0,4	0,6	0,8
MgO	0,4	0,2	—.—
RO	1,0	1,0	1,0

Uygulamada çoğu zaman Al_2O_3: SiO_2 oranı 1:10 yerine 1:9 olarak alınır. Böylece sırın erime sıcaklığı daha kolay denetlenmiş olur.

Sert porselende 2-2,5 yumuşak porselende de 1,4-2 arasında olan asit sayısının sınırları dışına çıkılmamalıdır. Bu değerlerin, sır ile birlikte öğütülen boyaların etkisi ile de değişmemesi gerekir.

Artistik sırlar grubuna giren akıcı, mat, kristal sırlar, porselen seri üretiminde çok uygulanan sır türleri değillerdir. Diğer yandan artistik sırların uygulandığı porselenler, yumuşak porselen sınıfına giren ürünlerdir.

Sır pişirimi:

Porselenin bisküi veya ham şeklinde iken sırlanması ile birlikte, porselen oluşumunun en önemli aşaması olan sır pişirimi başlar.

Yumuşak porselen en çok 1300°C de, oksitleyici atmosferde pişirilir. Porselende 1250°C de ve daha altında indirgeyici (=redüksiyonlu) atmosferde pişirim yapılmaz. Bunun nedeni, "Boudouard" ın karbon dengesi eşitliği adı ile anılan, $2CO \rightarrow CO_2 + C$ eşitliğinde, açığa çıkan karbonun çamurda yol açtığı gri renktir. (Kay: H1)

Oksitleyici-nötr atmosferde yapılan pişirimin sonucunda porselen kırığında sarımtrak renge varılır. Pişme sıcaklığının düşmesi ile orantılı olarak sarı renk daha da belirginleşir. Öyle ki, 1200°C de bu renk sarı-pembeye dönüşür. Bunun nedeni çamurda III değerli olarak bulunan demirdir.

Porselende beyaz pişen çamur elde etmek için, Boudouard eşitliği nedeni ile, pişirim sıcaklığının 1300°C nin üzerinde tutulması gerekir. Ancak bu sıcaklıklarda

çamurun gözenekleri kapandığından, indirgeyici atmosferde, çamurun içinde tutsak kalan III değerli demir, II değerli demire indirgenir ve çamurdaki SiO_2 ile birleşir. Sonuçta oksijen çıkışı ile noktalanan bu reaksiyon "fayalit" oluşumu olarak tanımlanır:

$$2\ Fe_2O_3 + 2\ SiO_2 \rightarrow 2\ (FeO\ .\ SiO_2) + O_2$$

Serbest olarak açığa çıkan oksijen ise, çamurda kabarcıklara yol açar.

Bu olayın önlenmesinde tek yol, indirgeyici pişirimin, porselen çamurunun gözeneklerinin kapanmasından önce, 1050-1100°C den başlayarak yapılmasıdır. Böylelikle III değerli tüm demir bileşikleri, II değerli şekile indirgenir:

$$Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2\ FeO + CO_2$$

Oluşan FeO ancak bu aşamada SiO_2 ile tehlikesizce birleşir ve ortaya çok açık mavimsi-yeşil bir rengin çıkmasına aracı olur. Bu renk ise insan gözü tarafından belirgin bir şekilde algılanamadığı için, porselen çamuru beyaz pişme rengine kavuşur.

Bu olaylar zinciri ile elde edilen ve beyaz pişme rengi gösteren porselen yalnızca sert porselendir.

Yumuşak porselende gerek görülmemesine karşın, sert porselen pişiriminde, pişirim aşamalarındaki oksidasyon - redüksiyon zincirine uyulması gerekir:

1. 20 - 1000°C ağırlıklı oksidasyonlu pişirim,
2. 1000 - 1100°C tam oksitleyici pişirim,
3. 1100 - 1300°C tam indirgeyici pişirim,
4. 1300 - 1450°C nötr pişirim.

Ön ısıtmada (1. aşama) porselen eşit bir şekilde ısıtılır, bu sırada biskü üzerinde biriken karbon, sıcaklığın 800°C ye ulaşması ile kaybolur.

1000 - 1100°C lerde bol havalı pişirimde çamur karbondan yeterince arındırılır.

Üçüncü aşama, gerek çamurun, gerekse sırın gözeneklerinin henüz kapanmaya başlamadığı bir sıcaklıkta, 1050-1100°C lerde başlar, 1300°C ye dek sürer. Böylelikle fırın atmosferinin indirgeyici etkisinin çamur üzerinde görülmesi sağlanır. Tünel fırınlarda normal koşullarda yanma gazlarının % 3-5 CO içermesi gerekir. Bu değer, kamara fırınlarda ortalama % 5-10 dolayındadır.

Pişirmenin son aşaması nötr olarak sürdürülür. Amaç, fırın sıcaklığının maksimum verimliliğe ulaşmasını sağlamaktır. Bu son pişirme sıcaklığının yarım ile bir saat arasında tutulması yararlıdır.

Yumuşak porselenin pişiriminde fırın atmosferinin oksitleyici veya nötr ile oksitleyici arasında olması istenir. Sıcaklık artışının da yavaş ve eşit olması gerekir. Erişilen son sıcaklığın en az bir saat sabit tutulması ile tam bir pişme sağlanabilir.

Porselenin pişirilmesinde bazı özel yardımcı malzemeler kullanılır. Tabak kasedi ve fırın plâkaları gibi çok tanınan yardımcı malzemelerin dışında, pomze, gerilim halkaları, pişme dayakları kullanılır. Adı geçen bu son malzemeler üretimdeki porselen çamurundan yapılırlar ve deformasyondan korudukları malzeme ile birlikte aynı küçülmeyi gösterirler.

Pişmiş porselen çamuru çok sert olup 7 Mohs sertliğine sahiptir. Sırından arındırılmış ayakları veya ağızları ile fırın rafları üzerinde pişen porselenin bu pürüzlü kısımları, taşlanarak ve polisajla düzeltilir. Taşlama işleminde silisyum karbid zımpara taşlarından yararlanılır.

Pişmede ortaya çıkan hatalar:

Bisküi pişirim hataları: Çok hızlı ısıtmak ve aynı şekilde, daha da tehlikeli olarak, çok hızlı soğutmak sonucu, bisküide ısıtma ve soğuma çatlakları ortaya çıkar.

Çok düşük sıcaklıkta pişirilen bisküiler kof olurlar ve sırlama sırasında dağılabilirler. Buna karşın, bisküi pişirim sıcaklığının gerekenden yüksek tutulması da, bazı sırlama hatalarına yolaçar. Örneğin bisküinin her tarafta aynı kalınlıkta sırlanamaması ve ince kenarların sır emmemesi gibi.

Sır pişirim hataları: Beyaz pişmesi gereken porselenin, özellikle sırsız bölgelerde sarı lekeler ortaya çıkacak şekilde pişmesi de bir pişme hatasıdır. Redüksiyon periyodunun kısa sürdürülmesi ve bu sırada çamurun gözeneklerini kapayamaması sonucu, "geri oksidasyon" etkisi ile, özellikle ayak gibi sırsız bölgelerde sarı lekeler ortaya çıkar.

Çamurda krater görünümlü, 0,5 - 1 mm büyüklükte ortaya çıkan deliklerin nedeni ise, zinterleşme periyodu içinde çamur ve sır içinde kalan havadır. Yeterince pişmemiş bisküilerin sırlanması sonucu çok görülür.

Fırın yakıtının içinde kükürdün bulunması da sır pişirimi hatalarına yolaçar. Kükürt oksitleri, henüz sır hamken, sırın bileşimindeki CaO ve MgO ile birleşerek bu maddelerin sülfatlarını oluştururlar. Bu sülfatlar ancak yüksek sıcaklıkta parçalanırlar ve sırda iğne deliği veya yumurta kabuğu dokusuna neden olurlar. Kükürdün verdiği zararlar, sır ve ortam rutubeti ile daha da artabilir.

İndirgemenin çok kuvvetli sürdürüldüğü fırınlarda, sırın içinde eriyen ve sülfid içeren karbon yükü, sırda kahverengi-yeşil-gri lekelere yolaçar.

Döküm yolu ile şekillendirilen parçalarda en çok rastlanan hata, soda buharlaşması hatasıdır. Döküm çamurundaki sodadan gelen alkali, çok yüksek tutulan bisküi pişiriminde silikat olarak bağlanır ve ince bölgelerde ve köşelerde pekişmeye neden olur. Bu bölgeler sırı az emeceklerinden, bu olay bir sır hatası olarak yansır.

Bazı tabaklarda veya yayvan formdaki parçalarda, ortada mat sarı veya gri bir leke oluşur. Bu leke, tabak kasetlerinde yoğunlaşan buharın, parça üzerine damlaması sonucu ortaya çıkar. Fırın içindeki yanma gazlarındaki kükürt ile sülfürik aside dönüşen su, sırdaki $CaCO_3$ ve $MgCO_3$ ile reaksiyona girerek, bu bölgede renk değişimine neden olur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Porselen Türleri:

Porselen ürünlerini başlangıçta iki büyük grup altında toplayarak incelemek gerekir:

A- Sert porselen,
B- Yumuşak porselen

Porselenin grubunun sert veya yumuşak oluşu, mekanik direncini belirlemeyip, başta pişme sıcaklığı olmak üzere bileşimine de verilen addır.

Aşağıdaki tablodaki değerler, sert ve yumuşak porselen gruplarının içinde yer alan farklı porselen türlerinin mineral yapılarını ve pişme sıcaklıklarını göstermektedir. (Kay: F1)

Çoğu zaman bu değerler birbirlerinden kesin sınırlar ile ayrılmazlar ve bir türden diğer bir türe geçişe ve ara değerlere sahip ürünlere seramik teknolojisinde sık rastlanır.

Kilcevheri, feldsat ve kvartz mineralojik yapılı porselen türleri:

Ürünün Adı	Kilcevheri	Feldspat	Kvartz	Pişme SP	sıcaklığı °C	Sır türü
Sert porselen	50	25	25	14	1400	Sert por.
Kap-kaçak porseleni	47-50	23-20	27-30	13-14	1380-1400	Sert por.
Otel porseleni	50-55	22-23	28-22	14-15	1400-1430	Sert por.
Ateşe dayanıklı porselen (Labor. ve teknik porselen)	60-70	20	20-10	14-15	1400-1430	Sert por.
Kvartzsız porselen	70	30	—	14	1400	Sert por.
Bisküi porselen (sert)	45	28	27	12-13	1350-1380	—
Elektroporselen (Yüksek gerilim)	40	20	40	12-13	1350-1380	Sert por.
Elektroporselen (Alçak gerilim)	50	25	25	12-13	1350-1380	Sert por.
Yumuşak porselen	35-42	35-30	23-30	8-9	1250-1280	Yumuşak por.
Vitreous China (Sıhhi tesisat porseleni)	45	30	25	8-9	1250-1280	Akçini (Yumuşak por.)
Diş porseleni (Düğme,inci vb.)	5-10	70-80	20-10	9-10	1280-1300	—
Parian porseleni	35	35-40	30-25	7-8	1230-1250	Akçini
Bisküi porselen (yumuşak)	35	35-40	30-25	7-8	1230-1250	—

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

13.4.1. Sert Porselen

Çoğunlukla kap-kaçak, teknik ve elektroporselen ürünler sert porselen grubunda yer alırlar. Bu ürünlerin pişme sıcaklıkları normal olarak 1400°C dolayında bulunur.

Özellikle elektroteknik amaçlar için kullanılan çamurlarda Al_2O_3 oranı, kalsine kaolin veya çok ince öğütülmüş korund ile yükseltilir. Bu tür çamurların sıcaklık değişikliklerine direnci de yüksek olur.

Yüksek gerilim izolatörlerinin çamurlarının yapısında % 10-30 oranında korundun yeralması ile yüksek mekanik dirence de erişilir. Bu direncin elde edilmesindeki diğer bir koşul, korundun çamurda çok ince (60 mikronun altında) öğütülmüş şekli ile yer almasıdır.

Elektroporselen üretiminde eskiden kullanılan, kilcevheri yönünden zayıf, kvartzca zengin çamurlar ile de yüksek mekanik dirençler elde edilebiliyordu. Bu çamurların sakıncası, dar olan pişme intervalleri (=aralıkları) idi.

Kilcevheri yönünden zengin ve korund içeren çamurlar ise, bu açıdan daha avantajlı olup, daha geniş bir pişme aralığına sahiptirler.

Teknik porselen çamurlarında kvartz, kısmen veya tümden zirkon oksit veya zirkon silikat ile yer değiştirilebilir. Bu "zirkon porseleni", kaolin-feldspat-kvartz porselenlerine oranla, daha büyük mekanik dirence sahiptir.

Doğada ender olmakla birlikte, gerektiğinde yapay olarak üretilen Baryum feldspat (Celsian) ile ateşe dayanıklı porselen türü günümüzde bazı ülkelerde üretilmektedir.

İzolatör çamurlarında feldspatın % 1-10 arasındaki oranı, sabuntaşı ile yer değiştirirse, küçük çapta kordierit oluşumlu bir çamur elde edilir. Bu çamurun ise sıcaklık genleşmesi oldukça düşüktür.

Normal bir sert porselen çamurunun kübik genleşme katsayısı, $220\text{-}225.10^{-7}/°C$ değerleri arasında bulunur.

13.4.2. Yumuşak Porselen

Kaolin-feldspat-kvartz hammadde üçlüsünün oluşturduğu yumuşak porselen çamurlarının yanısıra, değişik yapıdaki (örneğin, kalsiyum fosfatlı, sırçalı vb.) çamurlar da yumuşak porselen grubunda yer alırlar. Hepsinde ortak olan yön, sert porselene oranla düşük olan pişme sıcaklığıdır.

Normal bir yumuşak porselen çamurunun kübik genleşme katsayısı, $230\text{–}240.10^{-7}°C$ değerleri arasındadır.

13.4.2.1. Kaolin-Feldspat-Kvartz Yumuşak Porseleni

Eski Çin ve Japon porselenlerinde kaolin, feldspat ve kvartzın dışında, başka bir hammadde kullanılmamaktaydı. Yalnız kullanılan kaolinler, kaolinitin yanısıra çok ince formu ile glimmer, illit ve montmorillonit minerallerini de içermekteydiler.

Bu minerallerin çokca yeraldığı çamurlar fazlaca özlülük göstermekte olup, bu çamurlar ile çok ince (yumurta kabuğu inceliğinde) porselenler üretilmekteydi. Fırınlarda yakıt olarak kullanılan odun ile ilginç redüksiyon sırları da yapılmaktaydı. Örneğin bakır kırmızısı (=Çin kırmızısı) ve diğer renkli sırlar ile sırlanmış porselenler bugün zengin koleksiyonlar şeklinde müzelerde bulunmaktadır.

Avrupa'da özellikle Almanya'da Seger tarafından yapılan yumuşak porselenlerde, Uzakdoğu porseleninin yapısına uyuldu. Ancak kullanılan hammaddeler tamamen yöresel hammaddeler idi. Seger ürettiği yumuşak porselende % 30-35 kilcevheri kullandı. Bu kilcevherini ise özlü ve beyaz pişen kaolinden aldı. Feldspatı % 30 ve kvartzı da daha yüksek oranda kullandı. Pişme küçülmesi çok az olan bu porselenin pişme sıcaklığı SP 8-10 (1250-1300°C) arasında idi. Çamur indirgen veya yükseltgen atmosferde pişebiliyordu.

Seger porseleni zengin bir sıralı renk paletine de sahipti.

Fransa'da Sèvres'de üretilen yumuşak porselende, Seger porselenine oranla daha yüksek kilcevheri (% 40-43) kullanıldı. Sèvres porseleninde feldspat ve kvartz ile birlikte % 1-3 oranında tebeşir de kullanıldı. Alman ve Fransız yumuşak porselenleri, pişirme ve dekorasyon özellikleri bakımından birbirlerine benzerler. Kullandıkları yerler sanat ve süs eşyası üretimleridir.

Amerikan yumuşak porseleni Vitreous China adını alır. Çamurun yapısı, çok plâstik olup, yüksek sıcaklıkta pişmeksizin pekişebilecek bir bileşim gösterir. Feldspatlı akçinin ileri bir aşaması olarak kabul edilen bu çamura bu nedenle "yarı porselen" adı verilmektedir.

Çamurun bisküi pişirim sıcaklığı, akçinide olduğu gibi, sır pişirim sıcaklığından daha yüksektir. (Bisküi pişirimi: 1230-1280°C, Sır pişirimi 1000-1100°C) Bu yöntem ile, kullanma ve otel kap-kaçağı porselenleri üretilir. Vitreous China çamurlarına normal yumuşak porselende olduğu gibi, bisküi pişirim sıcaklığı 900°C olarak da uygulanabilir. Bu durumda sır pişirimi 1280°C de gerçekleşir.

13.4.2.2. Kemik Porseleni

İlk kez Spode tarafından 1794 yılında İngiltere'de üretilen ve "fosfat porseleni" olarak da tanımlanan bu porselenin esas yapısını kemik külü oluşturur. Kemikler (genellikle sığır kemiği) su buharı ile yağlarından arındırılırlar, yıkanır ve bol havalı olarak beyaz bir kül oluşuncaya dek kızdırılırlar. Kemik külü yaklaşık olarak % 85 oranında kalsiyum fosfat -$Ca_3(PO_4)_2$-, az da olsa, $CaCO_3$, $MgCO_3$ ve SiO_2 içerir.

Kemik porseleni çamurunun yapısında % 20-45 kaolin, % 7-30 pegmatit veya cornish stone adını alan CaF içeren bir tür feldspat, % 60-30 kemik külü bulunur. Kemik porseleninin en büyük özelliği çok saydam oluşu ve beyazlığıdır.

Kemik porseleninin şekillendirilmesinde karşılaşılan en büyük güçlük, özsüzlüğüdür. Çamura belirli bir özlülük kazandırmak amacı ile bentonit ve organik katkılardan yararlanılır.

Kemik porseleni çamurunun sulu olmak koşulu ile, belirli bir süre dinlendirilmesi de, çamura büyük bir plâstiklik kazandırır. Feldspattan çözülen alkali silikatlar suyu alkali yaparlar. Kemik külü de, suda çözünen kalsiyum fosfat asitleri şeklinde reaksiyona katılarak, çamurun özlüleşmesini sağlar.

Kemik porseleninin üretiminde karşılaşılan güçlüklerden bir diğeri, çamurun pişme aralığının dar ve pişme küçülmesinin çok büyük olmasıdır.

13.4.2.3. Sırçalı Porselen

Çamurun yapısında, kaolin ve kvartzdan başka, yapay bir madde olan sırça bulunur. Pişmiş kırığın görünümü bulanık ve sütlü beyaz saydamlıktadır.

En eski sırçalı porselen, "Réaumur porseleni" adı ile anılan ve gene Réaumur tarafından Fransa'da yapılan porselendir.

İngiltere'de "Belleek porseleni" olarak adlandırılan sırçalı porselenin yapısını şu maddeler oluşturur: % 50 alkalice zengin sırça, % 40 kil veya kaolin, % 10 kvartz. Kullanılan sırçanın bileşimini ise şu maddeler oluşturur: % 60 feldspat, % 20 tebeşir ve % 20 kvartz.

Akçini sırları ile sırlanan sırçalı porselenden, mutfak eşyası türünde parçalar üretilir. Gene aynı çamurdan yararlanılarak, sırlı ve sırsız olmak üzere düğme, kolye, boncuk gibi süs eşyaları da üretilir.

13.4.2.4. Diş Porseleni

"Dental porselen" olarak da adlandırılan bu porselen türünde, çamurun yapısını büyük ölçüde feldspat oluşturup, yapıda kaolin ya çok az, ya da hiç yer almaz. Bu nedenle diş porseleni çamuru, çok az akıcı bir sert porselen sırına benzetilebilir.

Genel olarak diş porseleni çamuru şu yapıdadır: % 70-90 feldspat, % 15-25 kvartz, % 2-8 kalk veya kaolin veya herikisi.

Çamurda kullanılacak feldspatların seçimi büyük bir özenle yapılır ve el ile temizleri ayrılır.

Çamur ya ham olarak ya da sırçalı olarak hazırlanır. Her iki durumda da, çok ince ve temiz bir öğütme gerekir.

Şekillendirme, rutubetli çamurun bronz kalıplara basılması ile yapılır. Dişin doğal rengini anımsatan bir porselen elde etmek için, bazı renk verici katkılardan yararlanılır. Örneğin Fe_2O_3, MnO_2, TiO_2 ve SnO_2 gibi. Bu renklendiricilerin çok duyarlı ölçülerde tartılıp, porselen çamuru ile birlikte öğütülmesine özen gösterilir.

Diş porseleni çamuru çok az veya hiç özlü madde içermediğinden, pişirim çok kısa sürede tamamlanır, bu süre yaklaşık 20-30 dakikadır.

Çok kaliteli, gözeneksiz ve kabarcıksız bir porselen elde etmek için, günümüzde yaygın olarak vakumlu fırınlar kullanılır.

13.4.2.5. Ötektik Eriticili Porselen

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Eritici maddeli, örneğin nefelin siyenit,petalit, lepidolit, talk, sabuntaşı, dolomit ve volastonitli porselenler ilk kez Amerika'da üretildi. Bu kullanılan eritici maddeler ile porselenin pişme sıcaklığı 150-200°C düşürüldü.

Nefelin siyenitli çamurda pişme sıcaklığı 1180-1200°C ye, nefelin siyenitin talk ile yaptığı ötektik karışımlı çamurda ise, pişme sıcaklığı 1120-1140°C ye kadar düşebilir.

Bu tür katkıların yeraldığı yumuşak porselenin diğer özelliklerinin arasında, gösterdiği yüksek kuru direnç de sayılabilir. Üretilen parçalar büyük boyutlu olabilirler ve özellikle kalın parçalar güvenle üretilebilirler. Diğer ürünler arasında, mutfak eşyası, kaplama plâkaları ve sağlık gereçleri sayılabilir.

Oksitleyici atmosferde pişirilen parçalar, göze hoş gelen bir sarı renk gösterirler. Bu renk tonu istenmezse, parçanın sırlandığı sır, SnO_2 veya $ZrSiO_4$ ile örtücü yapılabilir.

1883
MARMARA
ÜNİVERSİTESİ

14. ASTARLAR

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Seramikte astar olarak tanımlanan madde, esas ürünü oluşturan çamurun üzerine çekilen ince çamur tabakasıdır. Astarın sırdan ayrılan yönü, sır gibi camsı olmayışı, tersine topraksı ve mat oluşudur.

Astarın tarihçesi çok eskiye dayanır. İnsanlar sırın bulunmasından önce seramik kapların süslenmesinde astar kullanmışlardır. İlk bulgular MÖ 3200 yıllarına kadar gider. İlk astar örneklerinde, koyu renkli pişen çamurlar üzerinde açık renkli killer ile yapılan bezemeler izlenir.

Astarın görevleri arasında şunlar sayılabilir: a) Açık renkli pişmeyip, kirli bir pişme rengi gösteren çamurları örtmek. b) Renkli astar kullanılarak ürüne yeni renkler ve dekor olanakları sağlamak. Bu durumda ürünün üretiminde kullanılan çamurun tümünün renklendirilmesi yerine, yalnızca astar çamurunun renklendirilmesi yeterli olur. c) Zinter astar gibi özel astar türleri kullanarak, alttaki ürüne su geçirmezliği, direnç gibi bazı fiziksel özellikler kazandırmak.

Astar yapımında doğadan renkli killer kullanılabildiği gibi, çeşitli bileşimlerde hazırlanan ve çok ince öğütülen çamurlar da kullanılabilir.

Astar hammaddeleri olarak ince taneli killer, tebeşirler, kaolinler, feldspatlar, kvartzlar, sırlar, sırçalar, renk veren oksitler veya seramik boyaları kullanılabilir.

Astarların üretilmesinde, gerekli incelikte hazırlanması koşulu ile, büyük oranda alttaki ürünün yapısını oluşturan çamurlardan da yararlanılır. Böyle bir astar reçetesi şu şekilde hazırlanır:

% 70 Çiğ çamur artığı
% 20 Pişmiş çamur artığı
% 10 Feldspat

Bir başka astar reçetesi de, hammaddelerin doğrudan kullanılması ile hazırlanabilir:

% 75 Beyaz kil
% 10 Kaolin
% 10 Feldspat
% 5 Kvartz kumu

Astarların renklendirilmelerinde renk veren oksitlerden yararlanılabilir. Astar çamuru, sırın tersine renk veren maddeler için iyi bir çözücü ortam değildir. Bu neden ile renklendiricilerin çamur ile birlikte çok iyi öğütülmesi gerekir.

Seramik boyaları astar çamuru içinde, renk veren oksitlere oranla daha iyi dağılırlar. Seramik boyaları ile çok daha geniş renk paletine sahip astarlar üretilebilir.

Çoğu seramik ürünlerde, özellikle çömlekçi ürünlerinde astarlama, işler deri sertliğinde iken yapılır. Bu durumda astarın, üzerine çekildiği çamurdan biraz daha özlü olması gerekir.

Akçini türü seramik ürünler kurutulduktan sonra da astarlanabilirler. Bu durumda ise astarın, üzerine çekildiği ürünün çamurundan biraz da özsüz olması gerekir. Normal astarların yanısıra, pekişmiş görünüm ve yapıda olan ve "zinter astar" olarak adlandırılan astarlar da üretilebilir. Bu durumda normal astar hammaddelerinin içine, katkı olarak erken eriyen sırçalar katılır ve birlikte öğütülürler. Renklendirilmeleri aynı normal astarlardaki gibi olan zinter astarlar, parçaların üzerlerine, parça deri sertliğinde veya kuru durumda iken sürülebilir. Zinter astarlar bisküi pişirimi yapılmış parçalar üzerine de uygulanabilirler.

Zinter astar ile astarlanmış olan parçalar pişirildiklerinde, üzerlerinde yarı parlak ve alttaki ürüne göre daha zinterleşmiş bir tabaka oluşur.

Büyük boyutlarda üretilen heykel, bahçe seramiği veya endüstriyel olarak üretilen kaplama plakaları, kiremit gibi parçalar, daha hamken bu yarı parlak ve zinterleşmiş astar ile astarlanırsa, pişme sonucu yeniden sırlamaya gerek göstermeyen, dış etkilere dayanıklı parçalar elde edilir.

Örnek: 03a (1040°C) sıcaklığında kaplandığı çamurun üzerinde yarı parlak olarak gelişen bir zinter astar reçetesi:

% 61,6 Sırça ($PbO.SiO_2$)
% 19,2 Plastik kil
% 19,2 Kaolin

Bu astar renk veren oksitler ile veya seramik boyalar ile renklendirildiğinde, eritici olarak kullanılan sırçanın bileşimine göre, renk vericiler ile normal astarlara oranla daha farklı renkler elde edilebilir.

Parçaların astarlanmasında çeşitli yöntemler uygulanabilir. İçi boş veya dolu, küçük parçalar daldırma yöntemi ile astarlanırlar. Daldırması sakıncalı olan parçalar ve büyük parçalar püskürtme, akıtma ve fırça ile astarlanabilirler.

Endüstriyel üretimde, özellikle kiremitlere uygulanabilen bir astarlama yöntemi daha vardır. Bu yöntemde parçalar yürüyen bantta, dönen bir tabladan merkezkaç kuvvet yardımı ile fışkıran astar ile astarlanırlar.

Astarlar, üzerine kaplandıkları parçalara çeşitli dekorasyon olanakları sağlarlar. Örneğin fırça ile serbest el dekoru, sgraffito adı ile de tanınan kazıma tekniği, ebru tekniği, serbest veya şablon ile püskürtme dekoru gibi.

Astarlanacak olan parçada, astar alması istenmeyen bölgeler, erimiş mum ile kapatılır. Mum ile kaplı bölgeler astarlama sırasında astar almayacaklarından, oralarda astarsız yüzeyler elde edilir. Bu teknikten astarlı parçaların dekorlanmasında da yararlanılır.

Aynı sırlarda olduğu gibi, astarlarda da çeşitli astar ve astarlama hataları ortaya çıkabilir.

Astarlanacak olan parçanın astar içinde gerektiğinden fazla bekletilmesi sonucu, parçada bir yumuşama olur ve çökme tehlikesi ortaya çıkabilir. Bu uzun süreli bekletme sonucunda parçanın üzerinde istenmeyen kalın bir astar tabakası da oluşur.

Kalın çekilen astar ise, kuruma ve pişme sırasında kavlayacağından, malın üzerinde kabuklar oluşur.

İnce veya inceliklı kalınlıklı muntazam olmayan bir şekilde sürülen astar çamuru iyi örtmeyeceğinden, alttan farklı renkli çamur görünür ve parça, çoğu zaman piştikten sonra da ortaya çıkabilen dalgalı bir görünüm alır. Astarlama hatalarından bir diğeri de, parçanın astarlandıktan sonra üzerinde beliren hava kabarcıklarıdır. Bunun nedeni, astarlanacak parçanın çok gözenekli ve kuru olmasıdır.

Astarlanacak parçaların önceden ıslak bir süngerle silinmesi gerekir. Böylelikle parçaların yüzeylerinde oluşan rutubetli tabaka, astarın daha iyi oturmasını sağlar.

Parçaların üzerinde toz ve yağ lekelerinin bulunması da hatalı astarlamalara yolaçar. Bu bölgeler astarı iyi alamayacaklarından kabuklanma ve toplanma gibi hatalar ortaya çıkar.

Toplanma şeklinde astar hatası aynı zamanda astarın gereğinden daha uzun bir süre öğütülmesi sonucu da ortaya çıkabilir.

Astarın yeteri kadar inceltilememesi ve iyi süzülmemesi de gene bir astar hatası olarak ortaya çıkar. Kaba tanelerden oluşan astarlar ile astarlanan parçalar düzgün bir yüzey göstermezler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

15. ÇAMURLARIN BOYANMASI (ÇİVİTLENMESİ)

Seramikte çamurun boyanmasının anlamı, çamura yapay olarak yeni renkler kazandırmak, bu renklerin çamur piştikten sonra da kalıcılığını sağlamaktır. Boyanan çamurun her tarafında aynı özelliği göstermesi ve iyi dağılması gerekir.

Başta demir olmak üzere, doğadan gelen çeşitli etkiler ile istenen beyazlıkta pişmeyen çamurlar da çivitlenerek çamurda yapay bir beyaz pişme rengi sağlanır. Çivitleme de bir tür çamur boyama şekli olup, çamurların boyanmasında uygulanması gerekli bazı kuralları vardır.

Çamurların boyanmasında büyük ölçüde renk veren oksitlerden yararlanılır. Ancak renk veren oksitler güç öğütülen ve dağılan maddeler olduklarından, çamurların boyanmasında direkt olarak kullanılmaları sakıncalıdır. Çamurlarda iyi dağıtılamadıkları zaman benekler ve noktalar şeklinde boyama hataları ortaya çıkar.

Eğer renklendirilecek olan çamur yaş yöntem ile hazırlanıyor ve öğütülüyorsa, değirmene renk veren maddenin güç öğütülebilen oksidi yerine, daha kolay öğütülüp dağılabilen karbonatı katılıp çamur ile birlikte öğütülür.

Örnek: 3200 kg porselen çamuru % 0,01 CoO ile çivitlenmek isteniyor. Çamur yaş olarak hazırlandığına göre, çivitlemede kullanılması gerekli olan $CoCO_3$ kaç gramdır?

CoO mol ağırlığı = 75 gr
$CoCO_3$ mol ağırlığı = 119 gr
3200 . 0,0001 = 0,320 kg CoO

Mol ağırlığı değerlerinden de anlaşıldığı gibi, 75 gr CoO etkisi elde etmek için 119 gr $CoCO_3$ kullanmak gereklidir.

Buna göre şu oranı kurulabilir:

75 gr CoO 119 $CoCO_3$
320 " X
x = 507,7 gr kobalt karbonat,

3200 kg porselen çamurunun % 0,01 CoO (= 320 gr CoO) ile çivitlenmesi için 507,7 gr $CoCO_3$ a gerek vardır.

Eğer çamur açma yolu ile veya kısa süreli öğütme yöntemi ile hazırlanıyor ise, renk veren maddenin suda çözünen bir tuzunu almak dağılmayı kolaylaştırmak bakımından daha uygundur.

Aynı örneği sürdürerek, bu kez 3200 kg çamuru % 0,01 CoO in boyama gücüne denk gelecek şekilde, kobaltın suda çözünen bir tuzu olan kobalt klorür ($CoCl_2.6\ H_2O$ = 238) ile çivitleyelim:

75 gr CoO 238 gr $CoCl_2.6\ H_2O$
320 " X
x = 1015,4 gr kobalt klorür

Ancak,renk veren madde olarak kullandığımız kobaltın suda çözünen bu tuzunun da bu kez suda çözünmeyen karbonatı şekline dönüştürülmesi gerekir. Bu işlem için kalsine soda kullanılarak, kobalt klorür kobalt karbonat şeklinde çöktürülür:

$$CoCl_2 . 6H_2O + Na_2CO_3 \longrightarrow CoCO_3 + 2NaCl + 6H_2O$$
$$-238- \quad -106-$$

Bu eşitliğe göre, 238 gr kobalt klorür 106 gr kalsine soda ile birleştiği zaman 1 mol kobalt karbonat çöktürülmektedir. Buna göre de şu oranı kurulur:

238 gr $CoCl_2.6H_2O$ 106 gr Na_2CO_3
1015,4 " x

$x = 452,2$ gr kalsine soda

Sonuç olarak, 3200 kg çamuru % 0,01 CoO in renk verme gücünde çivitlemek için, 1015,4 gr kobalt klorüre ve bunu kobalt karbonat şeklinde çöktürmek içinde 452,2 gr kalsine sodaya gerek vardır.

Kalsine soda çok higroskopik (=suçeken) bir madde olduğundan, çöktürme için soda alınırken, pratik uygulamalarda kobalt klorür ağırlığının yarısı kadar soda alınır. (Kay: L2)

Gene pratik uygulamalarda çok kullanılan diğer bir yöntemde de, kobalt klorür ve soda eriyiklerinden yararlanılır. Ayrı ayrı % 10 luk kobalt klorür ve soda eriyikleri hazırlanır. Bu eriyikler 1:1 oranında karıştırılıp süzgeç kağıdından süzülür. Alta geçen süzüntü atılır ve üstteki çökelti boyanması istenen çamur ile birlikte değirmene konur. Karıştırma için gereken hacımda alınan kobalt klorür çözeltisinin içindeki kuru madde miktarı bilindiğinden, kullanılması gereken miktar hesaplanarak bulunur.

MARMARA
MARMARA
ÜNİVERSİTESİ
ÜNİVERSİTESİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

16. ÖZEL SERAMİK ÇAMURLARI

16.1. Yüksek Al_2O_3 İçeren Çamurlar

Porselen karakterli bir çamurda Al_2O_3 yükseltilirse, çamur içindeki mullit ($3Al_2O_3.2SiO_2$) sınırı da aşılarak, pişmiş çamur içindeki serbest korunda ulaşılır. Yüksek Al_2O_3 içeren çamurlarda değişimlerin (modifikasyonların) ve zinterleşmenin düşük sıcaklıklarda oluşumunu sağlamak amacı ile Al_2O_3, az oranlarda (yaklaşık % 8-16) dolomit, talk, baryum karbonat, tebeşir, krom oksit, berilyum silikat veya kil ile karıştırılır.

Yüksek Al_2O_3 li çamurların sırlanmalarında bazı güçlükler ortaya çıkar:

a) Çamurun büyük prozitesi nedeni ile, sır erime noktası sıcaklığında çamur tarafından emilir.

b) Çamur ile sır arasında büyük sıcaklık genleşme farkı meydana gelir.

c) Çamur ile sır arasında kimyasal reaksiyonlar oluşur.

Bu sakıncaları ortadan kaldırmak amacı ile alınabilecek önlemler şunlardır:

a) Sır pişirim sıcaklığı mümkün olduğu kadar düşük tutulmalı, SP 20 (1530°C) nin üzerine çıkılmamalıdır.

b) Sırın çamur tarafından emilmesini engellemek amacı ile, pişirim hızlı yapılmalıdır.

c) Kullanılan sırın bazik tarafında yüksek oranda K_2O bulunmalı ve sırın çözünürlüğü az olmalıdır.

d) SP 18 (1500°C) de yapılan sır pişirminde, sırın yapısındaki Al_2O_3 oranı 1,50-1,75 mol, SiO_2 oranı da 15 mol olmalıdır. (Kay: F2)

16.2. Zirkon İçeren Çamurlar

Sert porselen çamurlarında yer alan kaolin, kvartz ve feldspatın tamamının veya bir kısmının zirkon ile yer değiştirmesi sonucu zirkon çamurları elde edilebilir. Bu çamurun SP 16 (1460°C) da veya daha yüksek sıcaklıkta pişirilmesi ile, çok büyük mekanik dirence ulaşabilen bir çamur oluşur.

Zirkon çok küçük sıcaklık genleşmesi nedeni ile, çamura da sıcaklık değişikliğine karşı yüksek bir direnç getirir. Zirkon aynı zamanda, çamurun ısı iletkenliği ve kimyasal direncini de arttırır.

Zirkon çamurlarının bünyelerindeki alkali oranı azaldıkça, çamurun elektrik özelliklerinde olumlu değişmeler olur.

Zirkon yüksek sıcaklıklarda (1600-1700°C) ZrO_2 ve SiO_2 e ayrıştığından, zirkonlu çamurlar 1600°C nin üzerinde pişirilmezler. Pişirme intervalleri yaklaşık 30 ile 50°C arasındadır.

SP 12 (1350°C) de pişen ve sıcaklık değişikliğine yüksek direnç gösteren bir zirkonlu çamur reçetesi:

% 30 Plastik kil
% 55 Zirkon (0,04 mm elek altı)
% 13 Feldspat
% 2 Talk

Zirkonlu çamurlar beyaz-krem arası pişme rengi gösterirler. Demir ve titan ile kirlenmiş çamurlarda pişme rengi yüzeyde kızıl kahverengi, içte gridir. Bu katıklar ve fosfatlar çamurun pişme intervalini daraltıcı etki yaparlar (Kay: B1)

16.3. Seramik Bağlayıcılı Zımpara Taşları

Zımpara taşlarının çoğunluğunun yapısını aşındırıcı tanecik ve bir seramik bağlayıcı oluşturur. Aşındırıcı taneler iki ana grupta toplanır: 1) Doğal veya yapay korund ve erimiş Al_2O_3. 2) Silisyum karbid. Bunların dışında seramik bağlayıcılı diğer zımpara taşlarının önemi pek yoktur. Örneğin, elmas, bor karbid ve doğal SiO_2.

Seramik bağlayıcının yapısını geleneksel olarak, kil ile feldspat, kalkspat (=kalktaşı), magnezitin karışımı veya sırça oluşturur. Bu yapıdaki bir bağlayıcılı zımpara taşının pişme sıcaklığı SP 10-13 (1300-1380°C) sıcaklıklarında olur. Camsı yapıdaki bağlayıcılar ise daha düşük sıcaklıklarda pişer. (1100°C)

Pişmiş bir zımpara taşında oluşan özellikler hem aşındırıcının türü, sertliği ve tane büyüklüğü ile, hem de bağlayıcının bileşimi ile ilgilidir.

Aşağıdaki reçetelerde Al_2O_3 ve SiC taneli zımpara taşları için bağlayıcı bileşimleri yüzde olarak verilmiştir (SP 10-12). Bu bağlayıcılar % 15-20 oranında kullanılmaktadır: (Kay: S2)

	Al_2O_3	SiC
Feldspat	51,5	33,9
Kil	34,5	33,4
Sırça	5,0	20,6
Kvartz	—	12,1
Sucamı	5,0	—
Demir Oksit	4,0	—

16.4. Kordierit

Doğada mineral olarak ender bulunan kordieriti, Felix Singer pekişmiş çini çamurlarını sistematik olarak araştırması ile buldu. Kordierit bir faz olup, MgO-Al_2O_3-SiO_2 sistemi içinde ortada yer alır ve beş ötektik nokta ile sınırlıdır. Üç değişimi bilinmekte olup, doğada bulunabileni ve çamur içinde oluşanı, yüksek sıcaklığa dayanıklı α -kordieritiir. (Kay: S2)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

W. Brown 1948 yılında yayınlandığı bir bültende, Wyoming'te bir ocakta bulunan ve geçici araştırması yapılan büyük bir hammadde rezervinin olduğunu bildirmiştir. Bu hammadde % 70-80 kordierit minerali içermektedir. Analizler ile ortaya çıkan yaklaşık % 12 lik Fe_2O_3, mineralin pişme rengini koyulaştırmaktadır.

Bu mineral bentonit veya MgO içeren bentonit ile çamur olarak hazırlanırsa, düşük genleşme katsayılı, yapay kordierite çok yakın bir çamur elde edilebilmektedir.

Doğal kordieritte sıcaklık değişikliğine iyi bir direnç olmasına karşın, bükülme direnci iyi bir değer göstermez. (Kay: B2)

Bir seramik çamurunda kordieritin oluşması kolay olmaz. İki karşıt faktör sonucu etkiler: Bunlardan biri pişme sırasında ender olarak dengenin sağlanmasıdır. İkinci faktör, çeşitli ötektik noktaların birbirlerine çok yakın bulunmalarıdır. Yüksek kordierit içeren çamurların pişme intervali dardır. 1350°C nin altına inildiğinde de kordierit oluşmaz. 1450°C ye çıkıldığında da kordierit, forsterit ($2MgO.SiO_2$) ve mullit ($3Al_2O_3.2SiO_2$) şeklinde bozunur. Kordieritin çok düşük olan genleşme katsayısına karşın bu, mullit ve forsteritte yüksektir.

Genellikle gözenekli bir kordierit çamuru elde etmek, zinterleşmiş bir çamur elde etmekten daha kolaydır. $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ sistemi içinde yer alan kordierit çamurunun bileşim sınırları şu oranlarda alınabilir:

MgO	% 2,60-13,80
Al_2O_3	% 25,50-38,80
SiO_2	% 51,40-64,90

En uygun oranlar ise,

MgO	% 13,80
Al_2O_3	% 34,80
SiO_2	% 51,40

bileşiminde olup, bu da şu yapıda bir çamur oluşturur:

$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$

Kordierit çamurlarının yapımında en çok yararlanılan hammaddeler kil, talk ve aluminyum oksittir. Pişmiş çamurda serbest silisin ortaya çıkmaması için, seçilen kilin içinde de serbest silisin bulunmaması gerekir. Talkdan da pişme sırasında SiO_2 açığa çıkacağından, çamurda talkın yerine magnezit ($MgCO_3$) kullanılabilir.

Kordieritin pişme intervalini genişleterek, daha gözeneksiz bir çamur elde etme çalışmaları sonunda şu çözüme varıldı: Magnezit, kil ve talk kalsine edildiler ve kırmızı kil ile birlikte şekillendirildiler.

Kordierit çamuruna yapılan çeşitli katkılar çamurun pişme sıcaklığını düşürüp, pişme intervalini genişletebilir.

$BaCO_3$ ve $PbSiO_3$ katkıları ile düşük genleşme katsayılı, zinterleşmiş çamurlar elde edilebilir. Aynı etkiye, çamurda Li_2CO_3 kullanılması ile de ulaşılabilir. % 5-20 oranlarında katılan zirkon ile de çamurun pişme intervali genişletilebilir.

Düşük genleşme katsayısı nedeni ile kordierit çamurlarının başarılı olarak sırlanması güçtür. Aynı çamuru renk veren oksitler ile karıştırıp ince olarak sürüp pişirmekle bir sır tabakası elde edilebilir.

Çözünürlükleri düşük olan normal sırlar ile, iki kez pişirilmiş kordierit çamurları sırlanabilir. 900-1100°C de pişirilebilen bu sırlar fazla parlaklık göstermezler.

Kordierit grubunda yer alan gözenekli ürünlerin en çok kullanıldığı alan elektroteknik alanlardır.

Sıcaklık ve elektrik özelliklerinin bir arada bulunması gereken ürünlerde gözenekli kordierit çamurları kullanılır. Aynı çamurlar, kıvılcım atlama bölgelerinde ve şalterlerde de büyük ölçüde kullanılır. (Resim 82)



Resim 82
Kordierit çamurundan üretilen parçalar.

Zinter kordieritin kullanma alanlarının arasında da, elektro buhar kazanları ve yüksek gerilim izolatörleri vardır.

İkinci Dünya Savaşı sırasında kordierit çamurları yüksek frekans tekniği alanında, endüksiyon bobini taşıyıcıları olarak kullanıldılar. (Kay: F1)

16.5. Steatit

Steatit olarak mineralojide $3MgO.4SiO_2.H_2O$ bileşiminde, talkın çok sık ve ince kristalli şekli olan, bazan da sabuntaşı olarak adlandırılan bir mineral belirlenir.

Seramikte ise, steatit, sabuntaşının esas çamur hammaddesi olarak kullanıldığı bir çamur bileşimi veya başka hammaddelerden gidilerek çamurda oluşan bir bileşim olarak tanımlanır.

Sabuntaşının kolay işlenebilmesinden ve pişme sırasında verilen formu muhafaza etmesinden yararlanılarak, steatite günümüzde yüz yıl önce kadar kullanma alanları yaratılmıştır.

19. yüzyılın ortalarından başlayarak Almanya'nın Bavyera bölgesinde steatit endüstrisi gelişmeye başladı. Bu gelişmede, Çekoslavakya sınırındaki zengin sabuntaşı yataklarının büyük rolü oldu. Almanya, elverişli hammadde kaynakları ve endüstriye erken başlama avantajları ile, günümüzde en önemli steatit üretici ülkelerden biridir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Almanya'nın Bavyera ölgesinden başka, Mısır, Mançurya, Kuzey Amerika, İspanya, Avusturya gibi ülkelerde de geniş sabuntaşı yatakları vardır. (Kay: F1)

Steatit üretimi için kullanılacak olan sabuntaşının kimyasal yapısı şöyle olmalıdır: MgO oranı % 30 u geçmemelidir. SiO_2 oranı % 60-61 ve kızdırma kaybı da yaklaşık % 5 dolayında olmalıdır. Doğadan gelen katıklar olarak genellikle Al_2O_3 ve Fe_2O_3 bulunur, bunların toplam değeri % 1-1,5 dolayındadır.

Hammadde olarak sabuntaşının plastikliği çok azdır. Çok küçük plaka şeklindeki dağınık kristallerden oluşur ve pişme sırasında da bir doku oluşmaz.

Steatit çamuru hazırlamada % 80-90 oranında alınan sabuntaşı veya öğütülmüş talka, plastikliği sağlamak amacı ile % 5-10 arası kil katkısı yapılır. Böylece $MgO-SiO_2$ ikili sisteminden, $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ üçlü sistemine geçilir. Bu sistemin ötektik sıcaklığı 1355°C dir. K_2O içeren illitik killer ile bu sıcaklık daha da düşer.

Kil katkısının çamur yapısında çeşitli görevleri vardır: Kuru pres çamurunda tanecikler arasında bağlayıcılık, plastik hazırlanan çamurlarda ise şekillendirme yeteneğini arttırır. Pişme sırasında ise, özellikle illitik killer eriticilik görevi yaparlar.

Steatit çamurları yalnızca kil katkısı ile de zinterleştirilerek pişirilebilir. Bunun avantajı, pişme intervalinin geniş olmasıdır. Eritici olarak bileşimlerine % 5-10 feldspat katılan çamurlar, normal veya feldspatlı steatit olarak adlandırılırlar.

Steatit çamurlarında büyük aşama, eritici olarak çamura feldspat yerine $BaCO_3$ (yaklaşık % 10) katılması ile yapıldı. Özel veya baryum steatit adını alan bu çamurun feldspatlı steatite oranla mekanik ve elektrik direnç güçleri daha büyüktür. Baryum steatitde 1175° ± 20°C de oluşan ötektik karışım, % 28 BaO, % 11 Al_2O_3 ve % 61 SiO_2 bileşimindedir.

Son yirmi yılda tüm steatit üreten işletmeler, feldspatlı steatit yerine baryum steatit üretimine geçmişlerdir. Örnek:

Normal steatit (Feldspatlı steatit)	**Özel Steatit (Baryumlu steatit)**
% 85 Sabuntaşı	% 54 Sabuntaşı
% 7 Feldspat	% 30 Talk
% 8 Plastik kil	% 8 Baryum karbonat
	% 8 Plastik kil
Pişme sıcaklığı SP 11-13	Pişme Sıcaklığı: SP 11-12

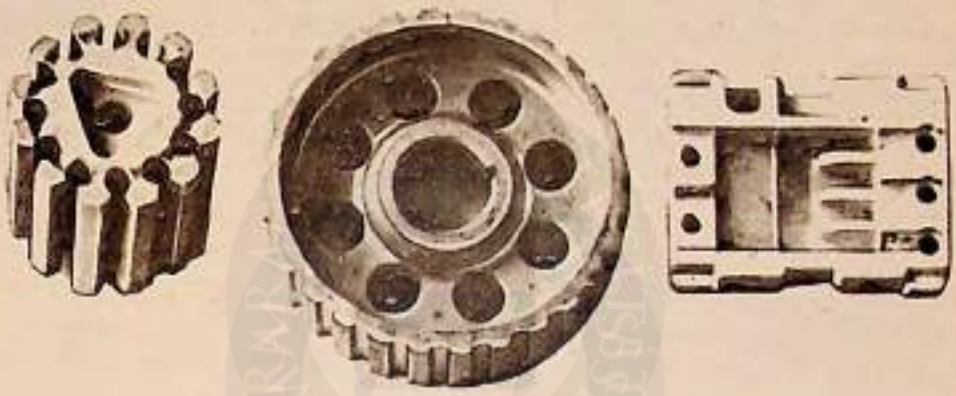
Baryum hammaddesi olarak kimyasal yolla elde edilen $BaCO_3$ veya doğal witerit kullanılabilmektedir. (Kay: P1)

Steatit çamurlarında zirkon silikat da kullanılabilir. Zirkonlu steatit çamurlarında $ZrSiO_4$ oranı yaklaşık % 50-60, talk oranı da % 20-30 arasındadır. Bu çamurlarda sıcaklık değişikliklerine karşı direnç oldukça yüksek, termik genleşme de azdır.

Zinterleşmiş bir steatin porselen kırığından farkı, yapısında daha az camfazı oluşmasındadır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Steatit çamurunun hazırlanışı, porselen çamurunun hazırlanışından farklı değildir. Şekillendirme aşamasında ise başta kuru presleme olmak üzere, vakum presten çekerek, alçı kalıplara iç ve dış sıvama yaparak ve döküm yolu ile şekillendirme yöntemleri kullanılır.



Resim 83

Steatit çamurundan kuru presleme ile şekillendirilen parçalar.

Steatit ürünler, her tür yakıt ile ısıtılan fırınlarda, 1300-1400°C ler arasında pişirilir.

Steatite uygulanan sırların çok akışkan olmamaları gerekir. Sırın esas yapısını feldspat veya feldspatlı kum ve süspansiyon kili oluşturur. Demir, mangan ve krom oksit karışımı ile renklendirilen sırın rengi kahverengi olur.

Küçük steatit parçalar için ikinci bir sır pişirimi yapılır. Kullanılan sırlar kurşun içerirler.

Son zamanlarda üretilen alçak gerilim steatitlerinin yüzeyleri çok düzgün olacak şekilde preslenmekte olup, ayrıca sırlama işlemine gerek görülmemektedir. (Kay: F1)

16.6. Forsterit

$MgO–SiO_2$ sistemi içinde yer alan ve çeşitli kökenli hammaddeler ile ulaşılabilen diğer bir çamur türü de forsterit çamurlarıdır. Bu çamurlar adlarını çamur içinde oluşan forsterit kristallerinden ($2MgO.SiO_2$) alırlar.

A. Braniski, 1957 yılında Fransa'da yayınladığı bültende, pekişmiş forsterit çamuru elde etmede Serpentin ($3MgO.2SiO_2.2H_2O$) ve dolomit ($CaCO_3.MgCO_3$) sisteminden yararlanılabileceğini belirtmiştir. Bu sistemde dar bir aralıkta, SP 26 sıcaklığının altında, refrakter olmayan, fakat son derece iyi elektrik yalıtım özelliği gösteren forsterit oluşmaktadır. (Kay: B3)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Bileşimin sınırları şöyle seçilebilir:

% 40-47 doğal dolomit
% 60-53 doğal serpentin

Bu bileşimden elde edilen ürün kahverengi bir pişme rengi gösterir.

Serpentin tek başına ısıtıldığında, 1559°C de % 65,5 forsterit, % 39,5 silikat yapılı curuf oluşur.

Refrakter forsterit çamurlarının üretilmesinde, bir forsterit ve fayalit karma kristali olan doğal olivinden yararlanılır. Olivin, uygun bir bağlayıcının eşliğinde pişmiş magnezit ile karıştırılır. Bu ürünler de kahverengi pişme rengi gösterirler.

F. Dettmer'e göre forsterit çamurunun elde edilmesinde talk, magnezit ve kaolinden de yararlanılabilinir: (Kay: D1)

% 18 ham talk
% 15 kalsine talk
% 16 kaolin
% 50 magnezit
% 1 bentonit

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

17. OKSİT SERAMİK

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Oksitlerden ve oksit bileşiklerinden, seramik yöntemler ile üretilen ürünler oksit seramik adı altında toplanırlar. Oksit seramik hammaddeleri, diğer normal seramik çamuru hammaddelerinden hiç SiO_2 içermemeleri (veya yok denecek kadar az SiO_2 içermeleri) ile ayrılırlar.

Oksit seramik alanında ilk patent girişimi 1915 yılında Berlin'de AEG firması tarafından yapıldı. Oksit seramiğin buji endüstrisi alanında ilk önemli kullanımı 1927 yılında Siemens firması tarafından gerçekleştirildi. (Kay: F1)

Günümüzde oksit seramik alanına, dağılmadan zinterleşebilen, SiO_2 hariç, tüm katı oksit ve oksit bileşikleri girer. Al_2O_3, MgO, ZrO_2,BeO,ThO_2 ve $MgAl_2O_4$ gibi oksitler büyük bir teknik kullanma alanına sahiptirler. En çok kullanılan oksit ise Al_2O_3 tir.

Oksit seramik alanında, diğer oksit seramik maddeler, örneğin ferritler, titanatlar ve uran oksit de büyük bir kullanma alanı bulurlar.

Oksitlerin metaller veya oksit olmayan bileşikler ile birlikte seramik yöntemler ile çalışılmalarından da "sermet" adı altında bilinen ürünler elde edilir. (Örneğin: Al_2O_3 + Cr,Ni ve Mo - Al_2O_3 + W Carbid veya Ti Carbid - ZrO_2 + Ti)

Oksit seramik ürünlerinin yapımında plastik olmayan genellikle saf oksitler kullanılır. Bu oksitlerin uygun amaçlarda kullanılmaları için öncelikle çok ince öğütülmeleri gerekir.

Bu öğütme işlemi için genellikle bilyalı ve titreşimli değirmenler kullanılır ve oksitler tane irilikleri 10 mikronun altına inecek şekilde öğütülürler. Değirmenlerin kaplamaları seramik, lastik veya diğer sentetik maddelerden olabilir. Kullanılan bilyalar çelik olduğu zaman, öğütülen malzemeye karışan demir, asit ile yıkanarak uzaklaştırılır.

ZrO, BeO ve Al_2O_3 genellikle su ile öğütülürler. MgO kuru veya organik sıvılar ile öğütülür.

Oksit seramiğin şekillendirilmesinde çeşitli yöntemler kullanılır. Özellikle potaların şekillendirilmesinde döküm yöntemi kullanılır. Hazırlanan toz malzeme, asit veya bazik su ile süspansiyona getirilir ve alçı kalıplara dökülür.

Kuru presleme yönteminde, granüle edilmiş oksit, metal kalıplar içinde, yüksek basınç ile basılır. Granüle okside şekillendirme sırasında ve sonrasında bağlayıcılık, yanınca artık bırakmayan şu organik yapıştırıcılar ile sağlanır: Dekstrin, kola, tylos. Kaolin ve bentonit gibi inorganik bağlayıcılar, içerdikleri Al_2O_3 in saf oksitler üzerine olumsuz etkileri nedeni ile kullanılmazlar.

Kuru presleme ile plakalar, halkalar, 3-100 mm çapında ve 0,5-50 mm yüksekliğinde silindirler üretilebilmektedir.

Yapay reçinenin dolgu maddesi olarak kullanıldığı kompozisyonlarda, dolgu maddesi oranı % 50 ye kadar çıkabilir. Bu durumlarda kompozisyonda yer alan oksidi zinterleştirmek için yavaş bir ısıtma uygulanır. (Bazı durumlarda 100 saate

MARMARA ÜNİVERSİTESİ KÜTÜPHANESİ

varan bir pişirme uygulanır) Böylece çamurda kabarmalar ve gözenek oluşumu önlenir ve tam bir pekişmiş ürün elde edilebilir. Bu ürünlerin çoğunluğunu seri olarak üretilen karmaşık ve küçük oksit seramik parçalar oluşturur.

0,2-100 mm çapında çubuklar ve borular burgulu pres yöntemi ile şekillendirilirler. Çamurun presin ağızına yerleştirilen çeşitli kesitteki ağızlıktan kolaylıkla çıkabilecek bir plastiklikte ve rutubette olması gerekir.

Diğer bir şekillendirme yöntemi de hidrostatik (isostatik) presleme yöntemidir. Oksit seramik parçalar için iyi bir şekillendirme sistemi olan hidrostatik presler ile büyük boyutlu aynı zamanda ince plakalar, borular, halkalar ve değirmen bilyaları üretilir. (Bk. SERAMİK ÇAMURUNUN ŞEKİLLENDİRİLMESİ - Kuru Yöntem ile Şekillendirme)

Hiç bir presleme yöntemi ile veya diğer yöntemler ile şekillendirilemeyen karmaşık parçalar, basit olarak preslerde şekillendirilip, belli bir sağlamlık kazanması amacı ile yaklaşık 1000°C sıcaklıkta pişirilir. Sonradan bu parçalar yontularak, delinerek, kesilerek veya taşlanarak istenilen forma getirilir.

Çeşitli yöntemler ile şekillendirilen parçalar erime noktalarının altında, genel olarak 1450-1900°C sıcaklıklarda, birkaç saatlik bir pişirme süresi içinde pişirilir. Bu pişirme sırasında oksitin yapısını oluşturan her bir kristal rekristalizasyona uğrar. Bu olay sonucunda da oksit seramiğin pekişmesi ortaya çıkar. Pekişme ile ortaya çıkan çizgisel küçülme % 10-25 oranlarına varır.

Zinterleşmeyi etkileyen faktörler yalnızca sıcaklık ve süre değildir. Diğer etkenler, örneğin tanecik büyüklüğü ve şekli, presleme basıncı, bağlayıcı, fırın atmosferi de pekişmeyi büyük ölçüde etkiler.

Pişirmede kullanılan fırınlar gaz ısıtmalı kamara veya tünel fırınlar olabilir. Özel atmosferli pişirimleri gerektiren oksit seramik ürünler, örneğin UO_2 veya ferritler, koruyucu gaz dolaşımlı elektrik fırınlarında pişirilirler.

Basınçla zinterleştirme yöntemi, oksit seramik ürünlerin üretiminde uygulanan değişik bir yöntemdir. Çoğunlukla grafitten oluşan kalıplar içinde preslenen oksit tozu, aynı zamanda da, oksit zinterleşinceye dek ısıtılır. Örneğin Al_2O_3, 200 kp/cm^2 basınç altında 1450°C ye kadar ısıtıldığında 10 dakika içinde pekişmiş Al_2O_3 ürünü elde edilebilir. Bu yöntem ile, çok ince taneli olan ve kolay preslenemeyen parçaların üretimi kolaylaşır.

Alev püskürtme yöntemi ile oksit seramik üretimi, özel durumlarda uygulanır. Asetilen - oksijen tabancası aracılığı ile oksit tozu, istenilen bir parça üzerine püskürtülür. Bu sırada alevin etkisi ile eriyen oksit tozu, erimiş damlacıklar şeklinde, alttaki soğuk parça üzerine belli bir mekanik güç ile tutunarak donar. Çoğunlukla metalden seçilen alttaki parça ayrıldıktan sonra, üstteki oksit seramik parça, fırında pekişme sıcaklığına kadar yeniden pişirilir.

Oksit seramik ürünlerin kullanma alanları son derece geniştir. Çoğu zaman kullanma yerine göre oksit seramik, çelik, sert metal, steatit, porselen gibi maddelerin yerine kolaylıkla geçebilir.

Oksit seramikte çeşitli özellikleri gerektiren kullanma alanları şu şekilde sıralanabilir:

Mekanik özellikler: Tekstil endüstrisi için iplik geçirme kovanları, kablo ve tel makinaları, pompa parçaları, makine yatakları, püskürtme memeleri, değirmenler, değirmen bilyaları.

Elektrik-mekanik özellikler: Ölçme ve ısıtma araçları parçaları, televizyon lambaları için yüksek gerilim izolatörleri, elektron lambaları, katod tutucuları.

Termik-kimyasal-mekanik özellikler: Termoeleman koruyucu boruları, pirometre boruları, vakum ve gaz boşaltma boruları, fırın taşları, dilatometre boruları, tek kristal üretimi için potalar, metal ve tuzları buharlaştırma potaları, ısıtmalı mikroskop deney taşıyıcıları, cam ve metal eritme potaları.

Termik - kimyasal - elektrik - mekanik özellikler: Bujiler, termoeleman izolasyon çubuğu, yüksek sıcaklık fırınları için rezistans boruları.

Oksit seramik ürünlerin tipik türleri ve bunların çok kullanıldığı alanlar:

Tekstil makinaları iplik kovanları: İçinden sürekli olarak iplik geçen bu kovanlar büyük sürtünme ile karşılaşırlar. Çelik cam veya porselenden üretilen iplik kovanlarının ömrü doğal elyaflı ipliklerde birkaç ay ile birkaç yıl arasında değişir. Sentetik elyaflı ipliklerde bu dayanma ömrü bazen birkaç gündür. Zinter Al_2O_3 den üretilen kovanların ömrü çok uzun olup, bazen makinanın ömrü ile eşdeğerdedir.

İnce zımparalama malzemesi: Sertleştirilmiş çeliğin ince işlemesinde, törpüleme ve polisaj işlerinde zinter Al_2O_3 den yararlanılır.

Kesici aletler: Çeliği normal koşullarda dakikada 200 m gibi bir hızla kesebilen malzemelerin yerini zinter aluminyum malzemeler aldıktan sonra, kesme hızı 500 m/dakikaya çıkmıştır.

Püskürtme parçaları: Süspansiyonlar veya tozlar içinden püskürtüldükleri parçalarda büyük bir aşınmaya yol açarlar. Porselen çamurunun püskürtüldüğü püskürtme kulelerinde, püskürtme tabancalarında, havalı ayırıcılarda zinter aluminyum oksitten üretilen püskürtme memeleri kullanılır.

Elektron lamba kılıfları: Önceleri camdan yapılan lamba kılıfları yerlerini aluminyum okside bırakmışlardır. Düşük dielektrik kayıpları, yüksek mekanik ve aşırı ısınmaya direnç özelliklerinin hepsini aluminyum oksitten üretilen parçalar taşırlar.

Potalar: Oksit seramik potalar asitlere, bazlara, çoğu tuz eriyiklerine, cam eriyiklerine, curuflara dayanıklıdırlar. Asil metallerin, uran ve saf demirin eritilmesinde MgO potalar kullanılır. Demir için zirkon potalar da kullanılır. Asidik curuflara karşı genellikle Al_2O_3, bazik curuflara karşıda $MgO.Al_2O_3$ spinel potalar daha dayanıklıdır.

Termoeleman koruyucu kılıfları: Platin ve radyum gibi asil metallerden oluşan termoelemanları fırın içi çevre etkilerinden korumak amacı ile oksit seramikten yararlanılır. Tüm silikat seramik malzemelerin çevre aşındırıcı etkilere dirençleri az

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

olup, bu termoelemanı da etkiler. Bu neden ile silikat seramikten yapılan ürünlerin yerini bu alanda da oksit seramik almıştır. Örneğin bir cam teknesi fırınında 1500°C de çalışan alüminyum oksit koruyucu boru, cam teknesinin yaklaşık ömrü kadar 2-3 yıl dayanır. Opak ve fosforlu camların eritildiği fırınlarda ise zirkon oksit ürünler daha dirençlidir. (Kay: D2)

Fırın malzemeleri: Oksit seramikler yüksek erime sıcaklıklarından yararlanılarak, yüksek sıcaklık fırınlarında yardımcı malzeme olarak kullanılırlar. 1800°C sıcaklığa kadar Al_2O_3, oksitleyici atmosferde de MgO, zinter ve poröz tuğlaların, rafların, boruların ve çubukların yapımında kullanılır. Roket ateşleme düzenleri ZrO_2, Al_2O_3 veya alüminyum - molibdenin alevli püskürtme yöntemi ile oluşan koruyucu tabakası ile korunur. Radar koruyucu parçaları, roket başlıkları Al_2O_3 ten üretilirler. İçi boş ve koni şeklinde olan bu parçalar 1 m yükseklik ve 50 cm çapa kadar üretilebilmektedirler. Saydam ve kırmızı ötesi ışınları geçiren alüminyum oksitten özel ampuller de yapılabilmektedir. (Kay: F1)

17.1. Oksit Seramiğin Yapısında Yer Alan Belli Başlı Oksitler

17.1.1. Berilyum Oksit

Beril minerali ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) berilyum oksitin elde edilmesinde kullanılan en önemli hammaddedir. Brezilya, Hindistan ve Güney Afrika'da bol olarak bulunur. Berilin CaO ile eritilip, sülfrik asit ile yıkanması yöntemi, BeO in elde edilmesinde uygulanan yöntemlerden biridir.

Berilyum oksidin çok zehirli olması nedeni ile, bu oksidin elde ediliş ve kullanış aşamalarında çok dikkatli çalışılır.

Saf BeO yalnızca çok yüksek sıcaklıklarda pekişmiş bir yapıya ulaşabilir. Pekişme sıcaklığının düşürülmesinde bazı katkılardan yararlanılır: % 0,5-1 Al_2O_3 veya % 0,2-1 MgO veya % 0,2-1 CaO gibi.

17.1.2. Magnezyum Oksit

Bu oksidin elde edilmesinde çok saf magnezyum karbonat yataklarından yararlanılır. (Ege Adaları, Amerika, Ural Dağları). Deniz suyundaki magnezyum tuzlarından veya tuzlalardan da saf MgO kazanılabilir. Oksit seramik alanında, öncelikle erimiş MgO, bazen de kalsine edilmiş MgO kullanılır. Elde edilen oksidin kristal yapısı Periklas mineraline eşdir.

Saf magnezyum oksidin zinterleşmesini kolaylaştırmak amacı ile % 1 e kadar lityum klorid katkısından yararlanılır.

17.1.3. Alüminyum Oksit

Oksit seramikte kullanılan kalsine Al_2O_3 teknikte boksitten alüminyumun elde edilmesinde büyük ölçüde ortaya çıkar.

Alüminyum oksit zinter parçaları etkileyen çeşitli katkılar vardır: % 0,05-0,5 MgO katkısı ile mekanik özellikler geliştirilir. Cr_2O_3 katkısı da sertliği arttırır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

17.1.4. Zirkon Oksit

Çıkış mineralleri zirkon ve baddeleyittir. En zengin yataklar Brezilya'da bulunur. Ark kömürlü fırınlarda bu minerallerin eritilmesiyle ZrO_2 elde edilir. Bu arada çok az da hafnium karışmış olarak elde edilir. Normal oksit seramik parçalarda HfO_2 katkısının olumsuz bir etkisi yoktur. Nükleer teknik amacı ile kullanılan oksit seramiklerde ise zirkon okside karışmış olan bu hafnium oksidin uzaklaştırılması gerekir.

ZrO_2 in oda sıcaklığındaki monoklin kristal yapısı, 1100-1200°C sıcaklıklarda tetragonal yapıya dönüşür. Bu dönüşüm büyük bir yoğunluk ve hacim, değişikliğine yolaçtığından, zinterleşmiş parçada çatlaklıklar ortaya çıkar. Bu neden ile saf zirkon oksidin seramik açıdan işlenmesi olanaksızdır. % 5 CaO katkısı ile 1500°C sıcaklığa kadar ısıtılan zirkon oksidin yapısında kübik karışım kristalleri elde edilir. Bu kristallerin ise ani hacim değişiklikleri yoktur. Zirkon oksidin stabilize edilmesinde MgO ve CeO_2 de kullanılır.

17.1.5. Toryum Oksit

Hindistan ve Brezilya'da bol bulunan monazit kumundan elde edilen toryum oksidin seramikte kalsine edilmiş şekli kullanılır. Büyük ölçüdeki radyoaktivitesi nedeni ile, kullanımı sırasında çeşitli önlemler alınır.

Zinterleşmeyi kolaştırmak amacı ile ThO_2 e Mg, Ca veya aluminyumun fosfatları katılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

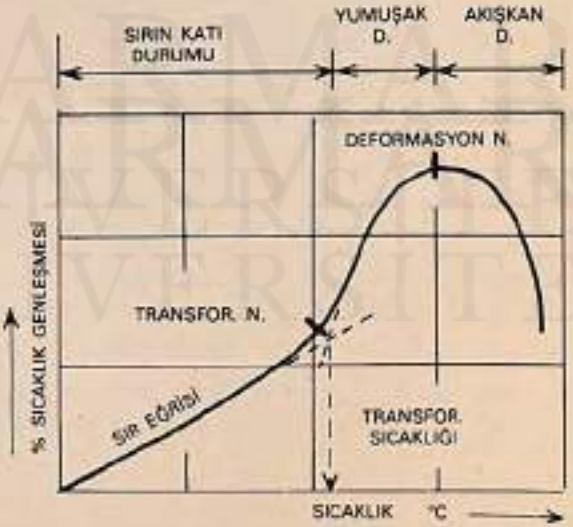
18. SERAMİK SIRLARI

Seramikte "sır" olarak adlandırılan madde, seramik çamurunu ince bir tabaka şeklinde kaplayarak onun üzerinde eriyen cam veya camsı bir oluşumdur. Seramik sır olarak adlandırdığımız bu camların erime noktaları daima üzerine çekildiği çamurdan daha düşüktür.

Seramik sırlarında aranan en büyük özellik, üzerine çekildiği çamur ile, normal koşullarda fiziksel ve kimyasal bağlar kurmasıdır. Bu bağların çeşitli nedenler ile iyi veya zayıf olmaları sonucu, sırın başarısı da belirlenmiş olur. Hatasız bir sır tabakası seramik çamurunun üzerinde genelde çatlamadan ve kavlamadan kalmalıdır. Ancak artistik amaçlarla bu tür veya daha değişik sır hataları, istenerek oluşturulur.

Sırlanarak kullanılan seramik ürünlerde sırın çeşitli görevlerinden en önemlileri şunlardır: a) Üzerine çekildiği çamuru sıvılardan ve gazlardan koruyup yalıtmak, b) Çamura etki eden çeşitli mekanik güçlere çamurun karşı koyma gücünü arttırmak, c) Çamur üzerinde parlak ve kaygan bir yüzey oluşturmak, d) Renkli pişme gösteren çamurların üzerinde örtücü bir tabaka oluşturmak, e) Seramik yüzeyine renk ve doku özellikleri getirerek estetik değerini arttırmak, f) Sır altına uygulanan dekorasyonu koruyup, dış etkilerden yalıtmak.

Sır, belirli bir silikat karışımının, bu karışımının gerektirdiği sıcaklıkta eritilmesi sonucu elde edilir. Pişme sırasında sırın erimesi tek bir noktada olmayıp, sırı oluşturan silikat karışımının zinterleşmesine bağlı olarak, kimyasal bir reaksiyon boyunca yavaş yavaş olur. Artan sıcaklık ile birlikte zinterleşme giderek cama dönüşür ve bunun sonucunda sır artık akışkan olur.



Resim 84

Dilatometre eğrisi aracılığı ile bir sırın transformasyon ve deformasyon noktaları, transformasyon sıcaklığı ile çeşitli akışkanlık aşamalarının belirlenmesi.

Uygun silikat karışımının katı durumundan akışkan duruma gelmesi,nasıl pişme sıcaklığının arttırılması ile elde edilebiliyorsa, bu oluşumun tersine olması, yani sırın akışkan durumundan donmuş ve katı duruma gelebilmesi için de soğutma işlemi gereklidir.

Bu reaksiyonlar sırasında, sırın katı durumdan artan sıcaklığın etkisi ile yumuşamaya başlaması, seramik dilinde "sırın tarnsformasyon noktası" veya "transformasyon sıcaklığı" olarak adlandırılır. Sıra etki eden sıcaklık arttıkça, sonucu belirleyen bir nokta daha ortaya çıkar ki, bu nokta da erimeyi belirleyen anlamda olmak üzere "deformasyon noktası" adını alır.

Hır sırda bu noktalar farklı sıcaklıklarda ortaya çıkarlar. Bu noktaların saptanmasında en büyük yardımcı araç, "dilatometre" aygıtıdır. (Resim 84) Bir araştırma ve kontrol aygıtı olarak dilatometreden nasıl yararlanabildiği sonraki bölümlerde geniş olarak anlatılacaktır.

18.1. Seramik Sırlarının Formülsel Anlatımı

En basit anlatımı ile sır formülü, sır eğer yalnızca bir metal oksit ve silisyum dioksitten oluşuyorsa, şu şekilde belirenebilir:

$RO \cdot SiO_2$

RO olarak adlandırdığımız oksitlerin tümü "bazik oksitler" adını alır ve şu oksitlerden oluşurlar: PbO, K_2O, Na_2O, CaO, ZnO, BaO, MgO, SrO, Li_2O. Renkli sırlarda ise bu eksitlere CoO, CuO, FeO, NiO, MnO, CdO gibi oksitler de katılır.

Ancak RO adı altında topladığımız bazik oksitleri, kendi aralarında mol sayılarının toplamı 1,0 olacak şekilde biraraya getirebiliriz.

Seramik sırlarını bu şekilde bir molekülar formülde, aynı zamanda bu formülde sıralanan oksitlerin birbirlerine olan oranlarını da ortaya koyacak şekilde belirlemekle SEGER kendi adı ile anılan "Seger formülü"nü ortaya koymuştur.

Seger aynı zamanda bazik oksitlerde olduğu gibi amfoter ve asit oksitleri de şu şekilde gruplar altında topladı:

R_2O_3: "Amfoter oksitler": Al_2O_3, Fe_2O_3, Sb_2O_3, Mn_2O_3, Cr_2O_3

RO_2: "Asit oksitler" : SiO_2, SnO_2, ZrO_2, B_2O_3, TiO_2, UO_2, CeO_2

Tüm bu oksit gruplarını içeren bir Seger formülü yazmak gerektiğinde şu bağıntıyı sağlayan bir formül ortaya çıkmalıdır:

$1{,}0\ RO \cdot xR_2O_3 \cdot yRO_2$

Seger'in önerdiği koşullar içinde kalarak basit bir sır yapımını Berdel, 1 mol PbO ile 1 mol SiO_2 karışımı olan basit bir kurşun silikatı, 900°C de eriterek gerçekleştirdi.

Berdel bu deneyimini bir kural şekline getirerek şu anlatımı kullandı:

1 PbO.1 SiO_2, 900°C de (Seger Piramidi 010a) eriyen en basit sırdır. Sır pişme sıcaklığını bir SP, yani 20°C arttırmak istediğimiz zaman, PbO in mol sayısını sabit

tutarak, SiO_2 in mol sayısına 0,1 mol ilâve etmek gerekir. Böylece şu tablo elde edilir: (Kay: B4)

PbO . SiO_2: 900°C (SP 010 a) için en basit sır
PbO . 1,1 SiO_2: 920°C (SP 09 a) için en basit sır
PbO . 1,2 SiO_2: 940°C (SP 08 a) için en basit sır
PbO . 1,3 SiO_2: 960°C (SP 07 a) için en basit sır
PbO . 1,4 SiO_2: 980°C (SP 06 a) için en basit sır
PbO . 1,5 SiO_2:1000°C (SP 05 a) için en basit sır
....
PbO . 2,5 SiO_2:1200°C (SP 6 a) için en basit sır

Saf kurşun silikat olan bu sır serisini 1PbO. 1,5 SiO_2 oranına kadar rahatlıkla cam şeklinde eritebilir ve soğutabiliriz. Ancak SiO_2 in PbO ya göre oranının 1,6 dan başlayarak artması ile birlikte, gerçi sır gene cam şeklinde eriyebilir, fakat soğuma sırasında mat kristal bir görünüm alır. Bunun nedeni, fazla asidik olan sırın içindeki aşırı silisin soğuma sırasında tridimit veya kristobalit formunda ayrışmasıdır.

Biskü pişirimi yapılmamış çamurlar üzerine sürülerek pişirilen saf kurşun silikat sırlar, biskü pişirimi yapılmış çamurlar üzerindeki aynı sırlara oranla daha saydam bir cam oluşturacak şekilde erirler. Bu olay kilcevheri oranı yüksek çamurlarda da görülür. Kilcevheri açısından fakir olan çamurların üzerinde saf kurşun silikat sırları mat bir cam şeklinde erirken, kilcevheri oranı yüksek çamurlar üzerine sürülen aynı tür sırlar daha parlak ve saydam bir cam oluşturacak şekilde erirler.

Bunun nedeni, sırın pişme sırasında, kilcevheri açısından zengin olan çamurdan bünyesine Al_2O_3 çekmesidir.

Berdel tarafından ileri sürülen kurala göre, sırlarda Al_2O_3 kullanılmasında Al_2O_3 in mol oranının SiO_2 in mol oranının 1/12 si ile 1/7 si arasında bulunması, sırın normal bir cam olarak erimesini sağlamak için gereklidir.

Normal koşullarda, alınan SiO_2 in onda biri Al_2O_3 oranlarına göre şu tablo düzenlenebilir. (Kay: L3)

PbO 0,10 Al_2O_3 1,0 SiO_2: 900°C (SP 010a) için parlak basit sır
PbO 0,11 Al_2O_3 1,1 SiO_2: 920°C (SP 09a) için parlak basit sır
PbO 0,12 Al_2O_3 1,2 SiO_2: 940°C (SP 08a) için parlak basit sır
PbO 0,13 Al_2O_3 1,3 SiO_2: 960°C (SP 07a) için parlak basit sır
PbO 0,14 Al_2O_3 1,4 SiO_2: 980°C (SP 06a) için parlak basit sır
PbO 0,15 Al_2O_3 1,5 SiO_2: 1000°C (SP 05a) için parlak basit sır
....
PbO 0,25 Al_2O_3 2,5 SiO_2: 1200°C (SP 6a) için parlak basit sır

Bu basit kurşunlu sırlar tam beyaz olmayıp, aynı zamanda çizilmeye karşı dirençleri de azdır. Bu sakıncaları gidermek ve sıra yeni bazı özellikler kazandırmak amacı ile, seramik teknolojisinin geniş olanaklarından yararlanılarak, seramik

sıralarında kurşun ve silisin yanısıra diğer bazik ve asit oksiterden de yararlanılır. Örneğin K_2O, Na_2O, ZnO, CaO, B_2O_3... gibi.

Böylelikle Al_2O_3: SiO_2 oranının 1:10 oranına bağlı kalmaksızın, sırın parlak bir cam şeklinde erimesi de sağlanabilir.

Sırlarda camlaşmayı en iyi arttırıcı özellik gösteren oksitlerin başında "alkaliler" olarak adlandırılan K_2O ve Na_2O gelir.

Alkalilerin Seger formülünde yer alması ile, 900°C de (SP 010a) gelişen bir sırın Seger formülü şu şekilde oluşturulabilir:

0,05 K_2O,Na_2O
0,95 PbO 0,10 Al_2O_3 1,0 SiO_2

Alkalilerden başka, bazik oksitler arasında yer alan diğer önemli bir oksit de kalsiyum oksittir. Yalnız CaO sırda daha çok matlaştırıcı bir etki yaptığından Seger formülünde SP 010a da kullanımı 0,05 mol ile sınırlandırılır. Bundan sonraki her bir piramit artışında da CaO 0,05 mol arttırılabilir. Ancak SP 07a dan (960°C) başlayarak CaO in artış oranı, herbir SP için 0,02 molden fazla olamaz.

Alkalilerin, kalsiyumun ve kurşunun Seger formülünde yer alması ile 900°C de (SP 010a) gelişen bir sırın Seger formülü de şu şekilde oluşturulabilir:

0,05 K_2O, Na_2O
0,05 CaO 0,10 Al_2O_3 1,0 SiO_2
0,90 PbO

Çinko, baryum, magnezyum... gibi oksitlere Seger formülünde yer verirken, genellikle bu tür araştırmalara paralel olan bir yöntem uygulanabilir.

Bir amfoter oksit olmasına karşın, Seger formülünde asit oksitler tarafına yazılması gelenek haline gelmiş olan bor oksitin (B_2O_3) sırda kullanılması da şu kural ile belirlenebilir: Sırda eritici özelliği bulunan B_2O_3 in 0,2 mol kullanılması için, SiO_2 in mol sayısını 0,2 kadar, Al_2O_3 in mol sayısını da buna paralel olarak 0,02 kadar arttırmak gerekir.

SP 03a da (1040°C) normal bir kurşunlu sır PbO.0,17 Al_2O_3. 1,7 SiO_2 şeklinde olabildiği gibi, B_2O_3 in Seger formülünde yer alması ile birlikte Seger formülü şu şekilde oluşturulur:

PbO 0,19 Al_2O_3 1,9 SiO_2
0,2 B_2O_3

Pekişmiş çini ve porselen sırı olarak tanımlanan ve ancak SP 6a nın (1200°C) üzerinde eriyip gelişebilen sırlar için, ana formül niteliğinde olan Seger formülleri şu şekilde düzenlenebilir:

0,3 K_2O, Na_2O
0,7 CaO 0,30 Al_2O_3 3,0 SiO_2 1230°C (SP 7)

0,3 K_2O, Na_2O
0,7 CaO 0,35 Al_2O_3 3,5 SiO_2 1250°C (SP 8)

0,3 K_2O, Na_2O 0,7 CaO	0,40 Al_2O_3	4,0 SiO_2	1280°C (SP 9)
0,3 K_2O, Na_2O 0,7 CaO	0,50 Al_2O_3	5,0 SiO_2	1300°C (SP 10)
0,3 K_2O, Na_2O 0,7 CaO	0,60 Al_2O_3	6,0 SiO_2	1320°C (SP 11)
.....	.....	.....	.....
0,3 K_2O, Na_2O 0,7 CaO	0,90 Al_2O_3	9,0 SiO_2	1410°C (SP 14)

Bir sırın verilen bir sıcaklıkta erimesine çok sayıda faktör olumlu veya olumsuz olarak etki eder. Bu faktörlerin başında, sırın belirlenen sıcaklığa erişmesi için geçen süre gelir. Normal koşullarda sekiz saatte istenilen sıcaklıkta gelişebilen bir sır, istenilen bu sıcaklığa dört saatte erişen bir fırın içinde aynı şekilde gelişemez. Buna kısaca, pişirme hızının sırın gelişmesine olan etkisi adı verilebilir.

Sırı oluşturan hammaddelerin tane büyüklükleri de sırın erimesine etki eden önemli faktörlerdendir. İnce tane yapısına sahip sırlar, iri taneli sırlara oranla daha erken erirler.

Sırın kimyasal yapısı da başarılı bir erimede etkin rol oynar. Bünyesinde alkaliler, lityum ve krşun ile silikat oluşturan sırlar, aluminyumca zengin sırlara oranla daha çabuk erirler ve viskoziteleri daha düşüktür.

Sırın üzerine sürüldüğü çamurun bileşimi ve aynı zamanda sır tabakasının kalın veya ince olması da sırın erimesini görünüm ve süre açısından etkiler.

18.2. Seger Formülüne Giren Oksitlerin Özellikleri

18.2.1. Kurşun oksit (PbO)

Sırlarda çok kullanılan oksitlerden biri olan PbO in erime noktası 880°C dir. Silikat karışımlarının içinde çok iyi bir "eriticilik" görevi yapan PbO, renk veren oksitler için iyi bir çözücüdür.

Kurşun bileşiklerinin çoğunluğu zehirlidir. Gıda maddeleri için üretilen seramik kapların sırlarının içinde PbO kullanılacaksa, gerekli olan PbO hiçbir zaman sülyen (Pb_3O_4), mürdesenk (PbO) veya kurşun karbonattan ($PbCO_3$) alınmamalıdır. Bunların yerine, kurşun oksitin genellikle sillisyum dioksitle bağlı olarak sırçalaştırıldığı ve zehirsiz olan kurşunlu sırçalar kullanılmalıdır.

İleri ülkelerde 1888 yılından beri geçerli olan kanunlarla, kurşunlu sırların çözünürlüğünü sınırlayan kurallar ortaya konmuştur. 1931 yılında Häffner ve Pawletta tarafından yeniden yorumlanan ve düzenlenen kurşun çözünürlüğü ve sağlığa etkisi kanunu, bugün de başta İsviçre olmak üzere çoğu ülkelerde geçerlidir. Bu kanuna göre, % 4 lük sirke asidinde en az 24 saat tutulan kurşunlu sır ile sırlanmış parçanın, her 100 cm^2 si için litrede en çok 3 mg kurşunun açığa çıkmasına izin verilir. (Kay: H2)

Kurşunlu sırlarda SiO_2 i arttırarak kurşun çözünürlüğünü azaltmak için araştırmalar yapılmıştır. Almanya'da Tönindustrie laboratuarı tarafından yapılan deneylerden şu sonuçlar elde edilmiştir: (Kay: L3)

PbO. 1,5 SiO_2 bileşiminde çözünen kurşun: % 10,4
PbO. 2,0 SiO_2 bileşiminde çözünen kurşun: % 7,0
PbO. 2,5 SiO_2 bileşiminde çözünen kurşun: % 3,0
PbO. 3,0 SiO_2 bileşiminde çözünen kurşun: % 3,3
PbO. 3,5 SiO_2 bileşiminde çözünen kurşun: % 13,7
PbO. 4,0 SiO_2 bileşiminde çözünen kurşun: % 20,4

Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi, SiO_2 in artması ile birlikte, belli bir noktaya kadar azalan kurşun çözünürlüğü, SiO_2 in daha fazla artması ile çözünürlük değerlerinde de artmayı ortaya koymaktadır.

ZnO in sırlardaki kurşun çözünürlüğünü arttırmasına karşın, kalsiyum bileşiklerinin bu yöndeki etkisi farklı olup, kurşun çözünürlüğünü azaltıcı yöndedir.

Kurşun silikat kökenli sırların kullanımında ortaya çıkan diğer bir olay da, sırı oluşturan camın renginin sarı olmasıdır. Bunun nedeni, diğer hiçbir maddeye bağlanmadan çözünen kurşunun, sırı oluşturan camın içindeki serbest moleküllerinin konsantrasyonlarıdır.

1 PbO. 1 SiO_2 oranında eriyen camın rengi sarıdır. Oranlar değiştirilip,
1 PbO. 2,2 SiO_2 oranında eritilen sır camı renksizdir.

Sarı rengin giderilmesinden PbO in kısmen SiO_2 ve B_2O_3 ile bağlanması önerilebilir. Aynı zamanda PbO in bir kısmının alkaliler ile yer değiştirmesi de eriyen sır camının sarı renkten uzaklaşmasına yardımcı olur.

PbO sırı yumuşatarak ona esneklik kazandırır. Sırın içinde arttıkça erime noktasını da düşürür. Kurşun oksit katkısı ile istenildiği kadar akışkan yapılabilen sırlar artistik akıcı sırlar olarak kullanılırlar.

18.2.2. Potasyum ve Sodyum Oksit (K_2O ve Na_2O)

Alkaliler olarak adlandırılan K_2O ve Na_2O de bazik oksitlerden olup, sırlarda eritici olarak büyük rol oynarlar. PbO e karşı bazı avantajları vardır, örneğin zehirsiz, renksiz ve ucuz oluşları gibi.

Ancak alkaliler yüksek genleşme katsayısına sahip olmaları nedeni ile, sırlarda çatlama hatasına yolaçmaya her zaman yatkındırlar. Alkalilerin içinde Na_2O, bu hataya K_2O ten daha fazla yolaçar.

Kurşunlu sırlarda olduğu gibi, alkalili sırlar da renk veren oksitler için iyi bir çözücüdür.

Alkalili sırlar da düşük viskoziteli akışkan sırlardır. Bu nedenle alkalice zengin sırların erime intervallerinin dar olduğu söylenebilir. Sırlarda erime intervali olarak, yumuşamanın başladığı nokta ile, tam erimenin oluştuğu noktalar arasında kalan sıcaklık belirlenir.

Alkalili sırların düşük olan viskozitelerini yükseltmek için Al_2O_3, ZnO, BaO gibi oksitler sıra katılabilir.

Potasyum ve sodyumun tüm tuzları suda çözünür olduklarından soda, potas, potasyum nitrat... gibi bileşikleri sırlarda ancak sırçalaştırıldıkları zaman kullanılabilirler.

Doğada feldspat adı altında bulunan hammaddeler alkalilerce zengin bileşiklerdir:

$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\ SiO_2$ = 556 Potasyum feldspat (Ortoklas)
$Na_2O \cdot Al_2O \cdot 6\ SiO_2$ = 524 Sodyum feldspat (Albit)

Bunlardan başka alkali içeren diğer bir hammadde türü de, fazlaca serbest silis ve kilcevheri içeren pegmatitlerdir. (Bk. ÖZSÜZ SERAMİK HAMMADDELERİ - Feldspat, Pegmatit)

18.2.3. Kalsiyum Oksit (CaO)

Sırlara CaO katmak için genellikle $CaCO_3$ yapısındaki mermer, tebeşir ve kalktaşından yararlanılır. CaO aynı zamanda bu formları ile akçini çamurlarında da kullanılır. Kalklı çamurlardaki CaO, üzerindeki sır ile kolaylıkla reaksiyona girerek, sırdaki SiO_2 aracılığı ile bir "ara tabaka" oluşturur. Bu ara tabakanın sır ve çamur teknolojisindeki önemi, sır ve çamur arasındaki gerilimleri belli bir ölçüde karşılayarak, sır çatlaklığını önlemesinden ileri gelir.

CaO sır içinde diğer oksitler ile birleşerek cam oluşumuna yardımcı olur. Özellikle B_2O_3 ile birleşmesi sonucu sert sırlar ortaya çıkar. Bunun dışında B_2O_3 in sırlarda oluşturduğu örtücülüğü de (bor tülü) arttırıcı rol oynar.

SP 03a da (1040°C), sırdaki CaO oranı 0,25 molün üzerine çıkarsa, sırdaki parlaklık yerini matlığa bırakır.

Genellikle mat sırların yapımında sıra gerekli olan CaO dolomitten de ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$ = 184) alınabilir. Bu durumda aynı mol oranında MgO de sıra girmiş olur.

Diğer bir CaO içeren hammadde de wollastonitdir. ($CaO.SiO_2$ = 116) Doğal bir kalsiyum silikat olan bu hammadde ile birlikte sıra aynı mol oranında SiO_2 girer. Wollastonit günümüzde bazı ülkelerde sentetik olarak da üretilmektedir.

18.2.4. Çinko oksit (ZnO)

Hammadde piyasasında çeşitli kalitelerde bulunan ZnO, özelliklerine ve içerdiği ZnO in oranının yüksekliğine göre farklı kalite işaretleri ile satılır. Örneğin "yeşil bant", "mavi bant" gibi.

ZnO, SP la (1100°C) sıcaklığın altında sırda, 0,05-0,20 mol arasında parlaklığı arttırıcı rol oynar. 0,30 dan başlayarak artan mol oranlarındaki katkılarda ise matlaştırıcı ve erimeyi geciktirici etki yapar. Sırın esnekliğini de arturan ZnO, sahip olduğu düşük genleşme katsayısı nedeni ile, sırlarda çatlaklığı önleyici rol oynar.

Çinkolu sırlar ile güzel kristal sırlar elde edilebilir. Bunun için sırın çinkoya doyurulması ve aynı zamanda Al_2O_3 in azaltılması gerekir.

Borlu sırlarda ZnO ile, aynı CaO ile olduğu gibi "bor tülü" oluşumu hızlandırılır.

ZnO kısmen PbO ve alkaliler ile yer değiştirdiğinde sırın kimyasal etkilere karşı direnci artar.

Çinko matı sırlarda ZnO oranının daha fazla arttırılması sonucu, çok bilinen bir artistik sır türü olan deri kraklesi sırlar elde edilir.

18.2.5. Mağnezyum Oksit (MgO)

Az katkılarda sırda parlaklık etkisi yapan MgO in bu katkısının SP 1a da (1100°C) 0,10 molü geçmemesi gerekir. Katkı oranı arttıkça sır giderek matlaşır. Düşük genleşme katsayısı nedeni ile sır çatlaklığını önlemede yararlı olur.

MgO in büyük bir yüzey gerilimine sahip olması ile artistik sırlardan olan toplanma sırları elde edilir.

MgO sırlarda genellikle magnezitten ($MgCO_3$ = 84) alınarak kullanılır. Dolomit ve talk da ($3\ MgO.4SiO_2.H_2O$ = 378) MgO içerirler ve sıra direkt olarak % 10-20 arasında katıldıklarında sırı matlaştırırlar.

MgO katkılı sırlarda büyük ölçüde sert yüzeyler elde edilebilir. Bu sırlar, başta hava koşulları olmak üzere, asit ve bazlara karşı dirençlidirler.

18.2.6. Baryum Oksit (BaO)

Az oranlarda yapılan BaO katkısı sıra parlaklık, oranın artması ise matlık verir Genellikle $BaCO_3$ tan alınan BaO zehirli olduğundan, açık yaralı uzuvlar için tehlikelidir.

BaO katkısı sırları sertleştirmesine karşın, kimyasal dayanıklılığını azaltır. Genel olarak BaO katkısının SP 1a nın altında 0,10 molü geçmemesi gerekir.

Alkalice zengin sırlarda BaO ile yapılan matlaştırmalarda çoğunlukla sır yüzeyinde kabarcıklar ortaya çıkar. Silis ve kurşun oksitçe fakir olan sırlarda, alkalilerin mol toplamları 0,30 u geçmediği durumlarda, BaO ile normal mat sırlar elde edilebilir.

18.2.7. Stronsyum Oksit (SrO)

Sırlarda genellikle $SrCO_3$ tan alınarak kullanılır. Çok az katkı oranlarında bile sırda iyi bir erime sağlar. Sırlarda CaO e benzer özellikler gösterir. Kap-kacak ve sağlık gereçleri sırlarında kullanıldığında çizilmeye karşı dayanıklı olmasından ve asitlere dirençliliğinden yararlanılır.

Sırlarda sık görülen iğne deliği hatalarını gidermek için 0,1 mol SrO katkısı bile yeterli olabilir.

Bor tülünün giderilmesi istenirse sıra % 5-20 arasında $SrCO_3$ katmakla sonuca ulaşılabilir ve saydam bir sır elde edilir.

$SrCO_3$ katkısı ile doyurulan parlak sırların her tipi matlık kazanır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

18.2.8. Lityum Oksit (Li_2O)

Seramik ve emaye sırlarında henüz 20 yıllık bir kullanma süresine sahip olan Li_2O sırlarda alkalilerin yaptıkları etkileri gösterir.

Li_2O in erime noktası 1700°C nin üzerinde olmasına karşın, sırlarda çok kuvvetli bir eritici olarak etkisini gösterir.

Na_2O ve K_2O içeren alkalili sırlara oranla, Li_2O li sırlarda genleşme katsayısı daha düşüktür. Gene aynı alkalilere oranla lityumlu sırlarda, parlaklık, daha fazla olup, hava koşullarına ve asitlerde direnç de daha yüksektir.

Doğada lityum çeşitleri bileşiklerde bulunur:

Lepidolit:	$LiF.KF.Al_2O_3.3SiO_2$	(~% 1,5-6 Li_2O içerir)
Petalit:	$Li_2O.Al_2O_3.SiO_2$	(~ % 2-4 Li_2O içerir)
Spodumen:	$Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$	(~ % 8 Li_2O içerir)

Seramik endüstrisinde kullanılan yapay lityum bileşikleri ise şunlardır:

Lityum alüminat	: $Li_2O.Al_2O_3$	= 132
Lityum karbonat	: Li_2CO_3	= 74
Lityum silikat	: $Li_2O.SiO_2$	= 90
Lityum titanat	: $Li_2O.TiO_2$	= 110
Lityum-Zirkon silikat	: $2\ Li_2O.ZrO_2.SiO_2$	= 243

Alkalili artistik sırlarda Li_2O oranının çok yükselmesi sonucu büyük kristaller elde edilebilir.

Lityum bileşiklerinin en büyük dezavantajı, fiyatlarının oldukça yüksek olmasıdır.

18.2.9. Aluminyum Oksit (Al_2O_3)

Sırlarda Al_2O_3 almak için genellikle kaolin, kil ve feldspatlardan yararlanılır. Al_2O_3 in tek başına erime noktası 2050°C dolayında olup sırlarda erime noktasını da belirgin bir şekilde yükseltir. SiO_2 ile uygun ortamda birleştiği zaman, sırın matlaşmasını, bor tülünün oluşmasını ve kristal ayrışmalarını engeller. Sıra aynı zamanda geniş bir erime intervali kazandırır.

Al_2O_3 sıra kaolin ve kilden sokulduğu zaman, sırın sırlanacak ham veya biskü pişirimi yapılmış çamur üzerinde çok iyi tutunması da sağlanır. Sırlarda kullanılan kaolin ve killerin bir diğer görevi de, sırın çökmesini önlemek böylece onu süspansiyonda (= askıda) tutmaktır.

Al_2O_3 sırlarda viskoziteyi yükselttiği gibi, onların kimyasal direnç kazanmasını da sağlar.

18.2.10. Silisyum Dioksit (SiO_2)

Tüm sırlarda tek ortak oksit olan SiO_2 kaolin, kil, feldspat ve en çokta kvartzdan alınarak sırlara sokulabilir.

Sırlarda cam oluşturucu olarak tanımlanabilen SiO_2, bu görevini ancak bazik oksitler ile uygun oranlarda birleştiği zaman yapar. Sırda SiO_2 oranının artması ile orantılı olarak, sırın erime sıcaklığı derecesi de yükselir.

Kvartz, düşük olan genleşme katsayısından yararlanılarak, sırlarda ortaya çıkan sır çatlaklarının giderilmesinde de kullanılır. Bu önlem alınırken kvartzın sır içine en ince şekli ile katılması gerektiği de gözönünde tutulmalıdır.

Sırın kimyasal maddelere karşı dirençli olması, SiO_2 in belirli bir orana yükseltilmesi ile sağlanır.

SiO_2 in sıra alınmasında, kvartz kumu yerine kizelgurdan da yararlanılabilir. Bu durumda sırın daha sağlam olduğu ve çizilmelere karşı direnç kazandığı izlenir.

18.2.11. Bor Oksit (B_2O_3)

Sırlar için önemli bir oksit olan B_2O_3 sırlara şu maddelerden sokulabilir: Kalsiyum borat ($CaO.B_2O_3.6H_2O = 234$), çinko borat ($ZnO.2\ B_2O_3 = 221$) veya çeşitli borlu sırçalar.

Ancak ülkemizde çok bulunan ve kullanılan doğal bor bileşikleri vardır ki, bunların bazıları seramikte ileri bazı ülkeler tarafından yakın zamana kadar bilinmemekteydi. Az da olsa suda çözünürlüğü olan bu hammaddeler şunlardır:

Üleksit	($Na_2O.2CaO.5\ B_2O_3.12\ H_2O = 739$)
Kolemanit	($2\ CaO.3\ B_2O_3.5\ H_2O = 412$)
Pandermit	($2\ CaO.3B_2O_3.3H_2O = 376$)

B_2O_3, sırların erime sıcaklıklarını kolaylıkla düşüren en uygun oksitlerden biridir. Ancak sırda fazla oranlarda kullanıldığında beyaz örtücülük ortaya çıkar. Bu örtücülük sırda ZnO ve CaO in bulunması ile birlikte "bor tülü" adı altında çok bilinen bir beyazlığa sahiptir. Bor tülünün giderilerek sırın saydamlaşmasını sağlamak için sırdaki Al_2O_3 oranını arttırmak yeterlidir.

Sır çatlaklığının giderilmesi için, sırlara az miktarda B_2O_3 katkısı olumlu, % 12 nin üzerindeki katkıları ise olumsuz etki yapar.

Yapılarında B_2O_3 ve CaO i birlikte bulunduran sırlar bir çok iyi özelliklere de sahiptirler. Örneğin çizilmeye karşı dirençli, parlak yüzeyli ve geniş bir erime intervaline sahip olmaları gibi.

18.3. Seger Formülü Bilinen Bir Sırın Reçetesinin Hesaplanması

Bilindiği gibi Seger formülünde yer alan tüm oksitler, kendilerine ait mol oranları ile birlikte verilmektedir. Örneğin, Seger formülünde yer alan SiO_2 in mol oranı 0,5 olarak verilmişse, buna göre molekül ağırlığı 60 gr olan SiO_2 ten 0,5x60 gr = 30 gr alınması gerekecektir. O halde bu işlemi bir kural şeklinde şöyle belirleyebiliriz: Seger formülü bilinen bir sırın reçetesini hesaplamak için, Seger formülünde bulunan

oksitlerin mol oranları, reçetede yeralması istenen ham maddelerin mol ağırlıkları ile çarpılmalıdır.

Örnek 1: Seger formülü

1,0 PbO 0,1 Al_2O_3 1,0 SiO_2

olan sırın reçetesinin hesaplanması için şu hammaddelerden yararlanılmaktadır. (Bk. Tablo: 1)

Kaolin: $Al_2O_3.2SiO.2HO_2$, mol ağırlığı = 258
Sülyen: 1/3 Pb_3O_4 → PbO, mol ağırlığı = 229
Kvartz: SiO_2, mol ağırlığı = 60

Kaolinin formülünde görüldüğü gibi, sır hesaplarında bazı hammaddelerde birkaç oksit birbiri ile orantılı olarak birarada bulunurlar. Reçetenin hesaplanması sırasında bu oranlar basit bir çizelgede şu şekilde yer alır:

KULLANILAN HAMMADDELER	SIR REÇETESİ AĞIRLIK ORANLARI	SEGER FORMÜLÜNDE BULUNAN OKSİTLER		
		PbO	Al_2O_3	SiO_2
SÜLYEN	1,0 x 229 = 229,0	1,0	—	—
KAOLİN	0,1 x 258 = 25,8	—	0,1	(2x0,1) 0,2
KVARTZ	0,8 x 60 = 48,0	—	—	0,8
TOPLAM	302,8	1,0	0,1	1,0

Elde edilen bu reçete, tartımları, kontrolları, üzerinde yapılması gerekebilecek değişiklikleri ve gerekirse karşılaştırmaları kolaylaştırmak amacı ile, yüzde olarak hesaplanabilir. Bunun için reçete bulunan tüm hammaddelerin ağırlık oranları, reçetenin toplamının 100'e bölünmesi sonucu ortaya çıkan faktör ile ayrı ayrı çarpılır.

HAMMADDE	REÇETE AĞIRLIK ORANLARI	FAKTÖR		REÇETE %
SÜLYEN	229,0	x 100/302,8	=	75,60
KAOLİN	25,8	x 100/302,8	=	8,50
KVARTZ	48,0	x 100/302,8	=	15,90
	302,8			100,00

Örnek 2: Seger formülü

0,050	Na_2O		
0,125	K_2O		2,555 SiO_2
0,245	CaO	0,215 Al_2O_3	
0,145	MgO		0,250 B_2O_3
0,250	ZnO		
0,185	PbO		

olan sırın reçetesini verilen şu hammaddelerden yararlanarak hesaplanması:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

ÜLEKSİT	: $Na_2O.2CaO.5B_2O_3.12H_2O$	= 739
POTASYUM FELDSPAT	: $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$	= 556
DOLOMİT	: $CaCO_3.MgCO_3$	= 184
ÇİNKO OKSİT	: ZnO	= 81
SÜLYEN	: Pb_3O_4	= 229
KAOLİN	: $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$	= 258
KVARTZ	: SiO_2	= 60

		Na_2O	K_2O	CaO	MgO	ZnO	PbO	Al_2O_3	SiO_2	B_2O_3
Üleksit	: 0,050 x 739 = 36,95	0,050	—	0,100	—	—	—	—	—	0,250
Pot Feld	: 0,125 x 556 = 69,50	—	0,125	—	—	—	—	0,125	0,750	—
Dolomit	: 0,145 x 184 = 26,68	—	—	0,145	0,145	—	—	—	—	—
Çinko O	: 0,250 x 81 = 20,25	—	—	—	—	0,250	—	—	—	—
Sülyen	: 0,185 x 229 = 42,37	—	—	—	—	—	0,185	—	—	—
Kaolin	: 0,090 x 258 = 23,22	—	—	—	—	—	—	0,090	0,180	—
Kvartz	: 1,625 x 60 = 97,50	—	—	—	—	—	—	—	1,625	—
	316,47	0,050	0,125	0,245	0,145	0,250	0,185	0,215	2.555	0,250

REÇETE:

Üleksit	: %	11,68
Potasyum Feldspat	: %	21,96
Dolomit	: %	8,43
Çinko Oksit	: %	6,40
Sülyen	: %	13,39
Kaolin	: %	7,34
Kvartz	: %	30,80
	%	**100,00**

18.4. Reçetesi Bilinen Bir Sırın Seger Formülünün Hesaplanması

Seramik sırlarının Seger formülleri her zaman bilinmeyebilir. Deneyimler sonucu, hiç bir hesap yapmadan, doğrudan hammaddeleri belirli oranlarda karıştırarak yapılan sırların Seger formülleri, elde bulunan reçeteden yararlanılarak hesaplanabilir.

Örnek: Reçetesi,

%	71,5	Na Feldspat
%	10,5	Dolomit
%	6,0	Çinko oksit
%	5,0	Kaolin
%	7,0	Kvartz
%	**100,0**	

olan sırın Seger formülünün hesaplanması için, reçetede yer alan tüm maddelerin herbirini kendi mol ağırlığına bölmek gerekir.

		Na_2O	CaO	MgO	ZnO	Al_2O_3	SiO_2
Na-Feldspat	: 71,5:524 = 0,136	0,136	—	—	—	0,136	0,816
Dolomit	: 10,5:184 = 0,057	—	0,057	0,057	—	—	—
Çinko Oksit	: 6,0: 81 = 0,074	—	—	—	0,074	—	—
Kaolin	: 5,0:258 = 0,019	—	—	—	—	0,019	0,038
Kvartz	: 7,0:60 = 0,116	—	—	—	—	—	0,116
		0,136	**0,057**	**0,057**	**0,074**	**0,155**	**0,970**
			0,324				

Çizelgede belirtildiği gibi, bu bölme sonucu elde edilen değerler, hammaddelerin içindeki oksitlerin birbirlerine olan oranlarına göre çizelgede yer alırlar. Örneğin formülü $Na_2O.Al_2O_3.6.SiO_2$ olan sodyum feldspatın içinde 1 mol Na_2O in yanısıra, kendisi ile aynı oranda Al_2O_3 ve kendisinin altı katı oranında SiO_2 vardır. Buna göre Na-Feldspat için bulunan 0,136 değeri çizelgede Na_2O için 1x0,136 = 0,136, Al_2O_3 için 1x0,136 = 0,136 ve SiO_2 için 6x0,136 = 0,816 olarak yer almaktadır.

Tüm işlemler yapıldıktan sonra, çizelgedeki her sütun ayrı ayrı toplanır ve şu değerler elde edilir.

0,136 Na_2O . 0,057 CaO.0,057 MgO . 0,074 ZnO . 0,155 Al_2O_3 . 0,970 SiO_2

Bu ortaya çıkan formülü Seger formülüne dönüştürmek için, bazik oksitlerin mol oranlarının toplamının 1,0 olması gerekir. Bunun için yukardaki formülde bulunan bazik oksitlerin mol oranları toplanır:

0,136 + 0,057 + 0,057 + 0,074 = 0,324

Formülde yer alan tüm oksitlerin mol oranlarını bazik oksitlerin bu toplam değerine bölersek, Seger formülü ortaya çıkar:

0,136 :	0,324 =	0,420	Na_2O
0,057 :	0,324 =	0,176	CaO
0,057 :	0,324 =	0,176	MgO
0,074 :	0,324 =	0,228	ZnO
0,155 :	0,324 =	0,478	Al_2O_3
0,970 :	0,324 =	2,993	SiO_2

Bu değerler düzenlendiğinde, reçetelerden hesaplanan Seger formülü şu son şeklini alır.

0,420 Na_2O
0,176 CaO 0,478 Al_2O_3 2,993 SiO_2
0,176 MgO
0,228 ZnO

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

18.5. Kimyasal Analizi Bilinen Bir Sırın Seger Formülünün Hesaplanması

Elde bulunan ve içeriği bilinmeyen sırların kimyasal analizi biliniyorsa, Seger formülleri de kolaylıkla hesaplanabilir. İşletme ve laboratuar araştırmalarında, bu hesaplama işleminden yararlanılarak, bilinen bir Seger formülü ile üretilen sırın, tüm üretim aşamalarından geçtikten sonra yapılan kimyasal analizden elde edilen değerler, yeniden Seger formülüne dönüştürülür. Böylelikle bu formülün ilk çıkış formülünden yapmış olabileceği sapmalar saptanabilir.

Kimyasal analizden Seger formülünün hesaplanması için birinci aşamada şu yöntem uygulanır:

Kimyasal analizde yer alan herbir oksidin % olarak verilen değerleri, bu oksitlerin kendi mol ağırlıklarına bölünür. (Bk. Tablo: 4)

KİMYASAL ANALİZ				MOL AĞIRLIKLARI
PbO	% 8,84	:		223 = 0,039
ZnO	% 8,00	:		81 = 0,098
BaO	% 8,55	:		153 = 0,055
CaO	% 6,27	:		56 = 0,112
Na_2O	% 9,68	:		62 = 0,156
MgO	% 7,67	:		40 = 0,191
Al_2O_3	% 6,91	:		102 = 0,067
SiO_2	% 44,11	:		60 = 0,735

Bu elde edilen değerlerden, yalnızca bazik oksitlere ait olan değerler toplanır.

PbO	0,039
ZnO	0,098
BaO	0,055
CaO	0,112
Na_2O	0,156
MgO	0,191
	0,651

Birinci aşamada elde edilen değerler teker teker, bazik oksitlerin toplam mol değerlerine bölünür. Bu işlem bazik oksitlerin mol oranlarının toplamının 1,0 olmasını sağlar.

0,039 : 0,651 = 0,060 PbO
0,098 : 0,651 = 0,151 ZnO
0,055 : 0,651 = 0,084 BaO
0,112 : 0,651 = 0,172 CaO
0,156 : 0,651 = 0,239 Na_2O
0,191 : 0,651 = 0,294 MgO
0,067 : 0,651 = 0,103 Al_2O_3
0,735 : 0,651 = 1,129 SiO_2

Bu değerlerin düzenlenmesi sonucu Seger formülü oluşur:

0,060 PbO
0,151 ZnO
0,084 BaO 0,103 Al_2O 1,129 SiO_2
0,172 CaO
0,239 Na_2O
0,294 MgO

18.6. Seramik Sırlarının Sınıflandırılması

Seramik teknolojisinde önceleri sırların, üzerine sürüldüğü ürünün adı ile anılması geleneği (örneğin porselen sır, akçini sır... gibi) günümüzde yerini sırın bileşimine veya üretim türüne göre adlandırılmasına bırakmıştır.

Bileşimlerine göre sırların sınıflandırılması:

A- Kurşunlu sırlar:

1. Borsuz sırlar
2. Basit kurşunlu sırlar
3. Karışık kurşunlu sırlar
4. Borlu sırlar

B- Kurşunsuz sırlar:

1. Borlu sırlar
2. Borsuz sırlar
3. Bol alkalili sırlar
4. Düşük alkalili sırlar

Üretim türüne göre sırların sınıflandırılması:

1. Ham sırlar
2. Sırçalı sırlar
3. Tuz sırları

Tüm bu grupların hepsini kapsayabilen genel ayırıma göre sırlar, çok veya az akışkan oluşlarına göre iki büyük grup altında toplanabilirler.

18.6.1. Çok Akışkan Sırlar

Viskozitesi az olan ve düşük erime noktasına sahip olan sırlardır. Bileşimlerinde SiO_2 oranı düşük, buna karşın alkali ve diğer metal oksitlerin oranı yüksektir. Kullanma alanları akçini ve çömlekçi ürünleridir. Çok akışkan sırlar kurşunlu ve kurşunsuz olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Bir sırın sırçalaştırılması sonucu, onun daha düşük bir sıcaklıkta erimesi sağlanabilir. Aynı bileşimde iki sırdan, sırçalaştırılmış olanı ham sıra oranla 3-4 Seger piramidi daha erken erir.

Akçini sırları genellikle sırçalı sırlar olup, yaklaşık formül yapıları şöyledir:

$$\begin{matrix} & & 1{,}5\text{-}4{,}0\ SiO_2 \\ 1{,}0\ RO & 0{,}1\text{-}0{,}4\ Al_2O_3 & \\ & & 0{,}0\text{-}0{,}5\ B_2O_3 \end{matrix}$$

RO oksitleri ya tamamen PbO ten oluşur veya PbO in yanısıra diğer bazik oksitlerden de oluşur. Bu sırların pişme sıcaklıkları SP 010a - SP 1a (900-1100°C) aralığında bulunur.

Akışkan olup da kurşun içermeyen ham sırların yaklaşık formül yapısı ise şöyledir:

$$\begin{matrix} 0{,}1\text{-}0{,}25\ K_2O,\ Na_2O & & 0{,}6\text{-}3{,}0\ SiO_2 \\ & 0{,}1\text{-}0{,}35\ Al_2O_3 & \\ 0{,}9\text{-}0{,}75\ CaO & & 0{,}9\text{-}0{,}75\ B_2O_3 \end{matrix}$$

Akışkan sırlar, pişme sırasında buharlaşma yolu ile bazı maddelerini kaybetmeye daha yatkın sırlardır. Sırda SiO_2 oranı yükseldikçe, sırdaki eriticilerin buharlaşması tehlikesi de azalır. B_2O_3 ancak CaO in bir bileşiği olarak sırda bulunursa, buharlaşması önlenebilir. Alkaliler, CaO in daha aktif davranarak SiO_2 ile birleşmesi sonucu, SiO_2 ile bağlanamazsa buharlaşmalarını arttırırlar.

18.6.2. Az Akışkan Sırlar

Viskozitesi ve erime noktası yüksek olan sırlardır. Genellikle feldspatlı veya kalklı sırlar olarak da adlandırılırlar. Yüksek oranda SiO_2 ve düşük denecek kadar oranda alkali içerirler.

Bu grupta incelenen sırların üretiminde, suda çözünmeyen kvartz, feldspat, mermer, kaolin... gibi hammaddeler kullanılır. Bu nedenle bu sırlar "ham sır" olarak üretilirler. Kullanılma alanları ise porselen, pekişmiş çini, sertakçini ürünleridir.

Yaklaşık formül yapıları şöyledir:

SP 7-12 (1230-1350°C) için: 1,0 RO 0,35-0,50 Al_2O_3 3,5-4,5 SiO_2
SP 12-15 (1350-1435°C) için: 1,0 RO 0,50-1,2 Al_2O_3 5-12 SiO_2

18.7. Seramik Sırlarının Hazırlanmaları

Hazırlanması istenen sır, reçetedeki hammadde oranlarına göre tartılır. Bu tartımın öğütüleceği değirmen, hammaddeleri, suyu ve değirmen bilyalarını alabilecek büyüklükte seçilmelidir.

Bundan da anlaşılacağı gibi, sır öğütmede genellikle bilyalı değirmenler kullanılır ve öğütme sulu olarak yapılır. Bilyalı değirmenlerin tüm özellikleri seramik makinaları bölümünde anlatılmıştır.

Değirmenlerde öğütme, sırın belli bir inceliğe gelmesine dek sürer. Sırın istenen incelikte öğütüldüğü, elekler ile kontrol edilir. Normal koşullarda, sır cm^2 sinde 9000-10000 delik bulunan elek üzerinde hiç kalıntı bırakmamalıdır veya bu kalıntının oranı en çok % 0,1 olmalıdır.

Sırın gerektiğinden fazla öğütülmesi, başka bir anlatım ile, sırın çok ince öğütülmesi, bazı önemli sır ve sırlama hatalarına yol açar. Bu hatalar şunlardır: Sırın parça üzerinde toplanması, sırın parça üzerinden yaprakçıklar şeklinde kalkması, sıra öğütme süresinin uzunluğu ile oranılı olarak değirmenin aşınan malzemelerinden (değirmen örgü taşları ve bilyalarından) diğer maddelerin karışması.

Sır değirmenlerinde öğütme sırasında ortaya çıkabilecek en önemli hatalardan biri de, sırın çökmesi olayıdır. En çok sırçalı sırlarda rastlanan bu olayın nedeni kısaca alkalilerin "hidrolize" olması ile açıklanabilir. Sırın bu hidroliz sonucu, alkali reaksiyon gösteren bir sıvıya dönüşmesi ile birlikte, taşlaşarak çökmesi kaçınılmaz olur. Önlem olarak ilk aşamada sırın daha az su ile, daha kısa sürede öğütülmesi denenmelidir. Ayrıca sıra çok özlü kaolin ve kil katkısı da zorunludur. Ancak bu katkı oranlarının Seger formülündeki sınırları aşmaması da doğaldır.

Bazı organik yüzdürücüler, örneğin dekstrin, sellüloz veya başka organik yapıştırıcıları da en çok % 2-3 oranında kullanmak da hatayı önlemede yardımcı olur.

Sirke gibi zayıf asitler veya amonyum klorid ve amonyum oksalat gibi maddeler, sırı sulandırmakla birlikte, daha iyi süspansiyonda kalmasını da sağlarlar.

Sırın çökmesi olayına çoğu zaman daha pratik bir çözüm getirilir ve çok az bir bentonit katkısı ile, sırın hem değirmen içinde, hem de kullanmadan önce depolanması sırasında çökmesi önlenebilir.

Hazırlanan sırların sürekli olarak aynı özellikleri taşımasını sağlamak için, hazırlamanın her aşamasında uyulması gereken kurallar vardır. Bu kuralların başında, doğal olarak, sır reçetesinin eksiksiz ve doğru tartılması gerekir. Ancak tartılan bu sır hammaddelerinin özelliklerinin sürekli kontrol altında tutulması, değişmeyen hammadde türlerine, kalitelerine ve aynı tane büyüklüğüne sahip olmaları sağlanmalıdır.

Sırın öğütüldüğü değirmenin seçimi ve özellikleri de sır hazırlamadaki başarıyı etkiler. Sırın öğütülmesinde kullanılan değirmenin, zorunlu olmadıkça değiştirilmemesi, değirmen dolgusu olarak tanımlanan hammadde, su ve değirmen bilyalarının ağırlıklarının hep aynı tutulması gerekir.

Su ve öğütülen hammadde ilişkisinin önemi gözönünde tutularak, hazırlanan sırın yoğunluğunun sıkı bir denetim altında tutulması gerekir. Yoğunluk ölçümünde kullanılan bir aygıt olan areometre, sırların ölçümünde de kullanılır ve sır yoğunluğunun baumé derecesi türünden saptanmasını sağlar.

Sırın litre ağırlığının kontrolu da, sırın yoğunluğunun kontrol ve saptanmasında en çok kullanılan bir yöntemdir.

Değirmen bilyalarının büyük: orta: küçük oranını kontrol etmeli ve aşınma ile eksilen bilya ağırlığını bilerek, bunun tamamlanmasını sağlamalıdır. Belirli aralıkla değirmen bilyaları indirilerek görev yapamıyacak şekilde küçülmüş, yassılaşmış taşlar da ayıklanmalıdır.

Başarılı bir öğütmede, öğütme süresinin hep aynı tutulmasının yanısıra, değirmenin devir sayısının doğru seçilmiş olması da gerekir. Genellikle yaş öğütmede, değirmenin dakikada yapması gereken devir sayısı, $n = \frac{280}{\sqrt{D}}$ olarak hesaplanır. D değirmenin cm cinsinden iç çapı, 280 ise sabit değerdir.

Çapı 1,8 metrenin üzerinde olan değirmenlerin devir sayılarının saptanmasında ise, 1,6 ile 2,4 m/saniye arasında değişen dönme hızları ile hesap yapılmalıdır. (Kay:A5)

Hazırlanan sırların kullanılmadan önce manyetik tutuculardan geçirilmesi gerekebilir. Bu önlem, en çok beyaz, saydam veya açık renkli pişen sırlarda alınan bir önlemdir. Tüm hazırlama aşamalarında sırın içine karışan serbest demir tanecikleri, sırın akışkanlığının elverişli olmasının da yardımı ile, manyetik tutucu adı verilen özel elektromıknatıslarda sırdan ayrılarak tutulur.

18.7.1. Hazırlanan Sırların Kullanılmaları

Sırları kullanmadan önce, yani "sırlama" olarak adlandırılan işleme başlamadan önce, bazı önlemlerin alınması gereklidir. Bu önlemlerin çoğu, sırın daha hazırlama aşamasında iken kontrolu ile başlar. Başarılı bir sırlama işlemi sürdürebilmek için, sırın su oranının çok iyi ayarlanması gerekir. Fazla sulu bir sır ile sırlanan parçalar ince, az sulu yani koyu bir sır ile sırlanan parçalar ise kalın sırlanırlar ve bu nedenlerle ortaya çıkan hataların belirtilerini gösterirler.

Sırlanacak olan parçaların da sırlama işlemine hazırlıklı ve hatasız gelmesi sağlanmalıdır. Genel olarak kalın et kalınlığına sahip olan parçalar biskü pişirimi yapılmadan sırlanabilir. Fakat ince parçalara sırlama öncesi direnç kazanmaları amacı ile, seramik teknolojisindeki türüne uygun sıcaklığa kadar biskü pişirimi uygulanır.

Biskü pişirim sıcaklığının sık sık değişmesi sonucu az pişmiş parçalar, normal pişmiş parçalara oranla daha fazla sır emerler. Fazla pişmiş parçalarda görülen en büyük hata da sırın emilmemesi sonucu ince sırlanması ve parçanın uzun süre ıslak kalması olayıdır.

Sırlanacak olan parçaların yüzeylerinin tozsuz yağsız ve kuru olmaları sağlanmazsa, toplanma, sır almama gibi sırlama hataları ortaya çıkar.

Sırlama sırasında ortaya çıkan bir diğer hata da çok ince et kalınlığına sahip olan parçaların, sırlama sırasında çabucak ıslanarak suyu dışarı kusmalarıdır. Çoğu zaman pişikten sonra farkedilebilen bu hatanın önüne geçebilmek için, ince parçaların önce bir yüzünün sırlanması, iyice kuruduktan sonra ikinci yüzeyinin sırlanması yapılmalıdır. Diğer önlemler de sırın litre ağırlığını çok düşük tutmamak ve gerekiyorsa sırı veya parçayı hafif ısıtmak olabilir.

Daldırma yöntemi ile yapılan sırlamada, parçanın içinde veya formuna göre çukur yerlerinde birikebilecek olan fazla sırın, farklı kalınlıkta sırlamaya neden olmaması için iyice süzdürülmesi gerekir.

Sırlama hatası olarak görünen, fakat aslında parçanın formundan ileri gelen bir başka hata da, keskin ve sivri köşelerin yeterince sır alamamasıdır. Bu bölgelerde sır ince olup, alttaki pişmiş çamurun rengi görünür.

Büyük ölçüde özsüz hammaddelerden oluşan seramik sırlarına, sırlamada kolay çalışmayı sağlamak amacı ile, yapay olarak özlülük ve rahat bir akıcılık kazandırılabilir. Sıra belli ölçülerde katılan sodyum silikat, tiloz, dekstrin gibi maddeler, türlerine göre sıra akışkanlık kazandırdıkları gibi, aynı zamanda sırın parça üzerinde fırına girinceye dek direnç kazanmasını ve elle tutmalardan etkilenmemesini de sağlarlar.

Sırlama işlemi sürdürülürken, özellikle daldırma yönteminde kullanılan kapların içindeki sırın sürekli çöktüğü de unutulmamalıdır. Çökme sonucu sırın bileşimi de değişeceğinden, sır hataları ancak sır pişirimi sonucu ortaya çıktığı zaman farkedilebilir. Elle yapılan küçük çaplı sırlamalarda sık sık basit bir karıştırma sistemi uygulanabilir. Endüstride uygulanan sistemlerde sırlama kazanlarında hava kaynatmalı veya pervaneli karıştırıcılar kullanılarak, sırlama süresince sırın çökmesi önlenebilir.

Seramikte sırın parça üzerine uygulanması çeşitli yöntemler ile yapılır. Bu yöntemler, parçanın özelliğine göre bazen birarada da kullanılabilir. Örneğin çaydanlık, vazo gibi parçaların içinin akıtarak, dışının ise püskürtme ile sırlanabilmeleri gibi.

18.7.2. Sırlama Yöntemleri

18.7.2.1. Püskürtme Yöntemi

Daldırma ile sırlamanın olanaksız olduğu durumlarda, örneğin çok büyük parçaların, et kalınlığı ince olan veya ilk pişirimi yapılmamış parçaların sırlanmasında, püskürtme ile sırlama yöntemi uygulanır.

Sır, sırlanacak parça üzerine, pistole adı da verilebilen özel püskürtme tabancaları ile atılır. Sır tabancasının püskürtme ağız açıklığı, püskürtme basıncı, sırın kıvamı, püskürtme mesafesi, başarılı bir sırlamada rol oynayan önemli faktörlerdendir.

18.7.2.2. Daldırma Yöntemi

Biskü pişirimi yapılmış ince parçalar ile, kalın olması koşulu ile ham parçalar da daldırma yöntemi ile sırlanabilir.

Parçanın daldırıldığı sır içinde tutulma süresinin, parçanın ince veya kalın sırlanmasında büyük rolü vardır. Daldırma sırasında parçanın elle veya herhangi bir yardımcı malzeme ile tutulması sonucu, sır almayan yerlerin, bir rötuş fırçası yardımı ile sırlarının tamamlanması gerekir.

Ülkemizde üretilmeyen büyük kesit ve boyutlarda olan pekişmiş çiniden yapılan kanalizasyon boruları ve buna benzeyen ürünler büyük sır havuzlarında, özel sistemler ile ham olarak daldırma yöntemi ile sırlanırlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

18.7.2.3. Akıtma Yöntemi

Bu yöntemde, sırın sürekli olarak beslenen bir haznenin alt kesit açıklığından, sürekli bir film oluşturacak şekilde akması sağlanır. Yürüyen bir bant üzerine yerleştirilmiş olan ve bu sır perdesinin altından geçen parçaların sürekli olarak sırlanması sağlanır.

Bu yöntem seramik endüstrisinde en çok yer ve duvar kaplama plâkalarının sırlanmasında kullanılır. Yüksek verimli bir sırlama yöntemidir.

Başarılı bir akıtma sırlaması yapmak için, herşeyden önce sır perdesinin kesiksiz, her tarafta aynı incelikte akması gerekir. Bu, sır haznesinin iyi beslenmesi, sırın iyi süzülmesi, hazne perde aralığının iyi ayarlanması ve çapaksız olması gibi faktörlerin hepsinin bir arada çok uyumlu olmaları sonucu sağlanabilir.

Sır bandının hazının da çok iyi seçilmesi gerekir. Parça üzerindeki sırın kalınlığı, sırın yoğunluğu, sır perdesinin kalınlığı ve bandın hızı ile çok yakından ilgilidir.

Gene bu gruba sokulması uygun olan bir diğer akıtmalı sırlama sistemi de, merkezkaç kuvvet tekniğinden yararlanarak yapılan sırlama yöntemidir. Kalın duvar ve yer kaplama plâkalarının çoğu zaman ilk pişirimi yapılmaksızın dik olarak bir bantta yürümesi sırasında, sır dönen bir sistem ile plakaların yüzeylerini sırlayacak şekilde savrulur. Gene yürüyen bandın hızı ve dönen sır fışkırtıcısının devir sayısı ayarlanarak, parçaların istenen kalınlıkta sırlanması sağlanabilir.

18.7.2.4. Tozlama Yöntemi

Daha çok emaye endüstrisinde uygulanan bu yöntem, bazı zorunlu durumlarda seramik parçaların sırlanmasında da uygulanır.

Reçetesinde suda çözünen maddeler bulunan bir sır, sırçalaştırma işlemine başvurulmaksızın, kuru olarak hazırlanır ve sırlanacak olan parçanın üzerine, her tarafta eşit bir kalınlık oluşturacak şekilde serpilir. Sırlanacak parçaların eğimli yüzeylerinde de başarılı bir sonuç almak için, parçanın üzeri ince bir tabaka şeklinde organik bir yapıştırıcı ile kaplanır ve tozlanarak sırlama ondan sonra yapılır.

Bu yöntem ile yapılan sırlamada en çok rastlanan hata, sırın parçanın yüzeyine iyi dağılmaması sonucu ortaya çıkar. Parçaların taşınmaları ve fırına yerleştirilmeleri sırasında, eğer sırı parçaya yapıştırıcı bir madde kullanılmamışsa, dikkatli davranmak gerekir.

Tüm bu sırlama yöntemlerinin dışında, çoğunlukla artistik amaçlarla, büyük veya küçük, her türlü parça fırça ile sırlanabilir.

18.7.2.5. Tuzlama Yöntemi

Ancak pekişmiş çini ürünlerine uygulanan bu tür sırlama, uygulamadaki özgünlüğü nedeni ile, diğer sırlama yöntemlerinden her yönü ile ayrıdır.

Sırlamanın esasını, fırın içinde oluşan tuz buharı oluşturur. Tuzlama yönteminin uygulanmasının yapıldığı fırınların açık ateşli çalışan kamara türü fırınlar olması zorunludur. Fırınlarda kullanılan yakıtlar, açık ateşi sağlayabilecek odun, fuel oil,

mazot veya gaz gibi yakıtlardır. (Kay: S4) Günümüzde Amerika'da özel tünel fırınlarda tuz sırı ile sırlama yapılmaktadır. (Kay: F1,S2)

NaCl kimyasal adı ile bilinen tuz, fırın içine malların zinterleşme sıcaklığına ulaşmaya başlaması sırasında atılır. Fırın sıcaklığı ile buharlaşan tuz, fırının baca sürgüsünün kapatılması sonucu, fırın atmosferinde bulunan yanma gazları ile birleşir ve ince bir tabaka şeklinde fırındaki tüm malların yüzeyini kaplar.

Basit olarak görülen bu sırlama olayının başarılı bir şekilde gelişmesi için bazı koşullar gereklidir.

Fırına atılan tuz, ilk önce fırın atmosferindeki su buharı ile birleşerek NaOH ve HCl e dönüşür. Bu oluşan NaOH de çamurda SiO_2 ve Al_2O_3 ile birleşerek, çok ince bir cam olan "tuz sırı" nı oluşturur. Bu reaksiyonun şu şekilde geliştiği varsayılabilir:

$$2\ NaCl + SiO_2 + H_2O \longrightarrow Na_2O.SiO_2 + 2HCl$$

Bazı araştırmacılara göre, tuz sırının başarısına en büyük etken, alttaki çamur tabakasının SiO_2 bakımından çok zengin olması gösterilmektedir. Çamurdaki Al_2O_3:SiO_2 oranının da 1:3,5 ile 1: 5,5 sınırları arasında olması gerektiği de saptanmıştır. Bunlara göre, tuz sırı tabakasının bir "sodyum alumina silikat" olduğu ortaya çıkar. (Kay: V1)

Tuz sırının renginde rol oynayan demir oksit, pişirimin oksidasyonla tamamlanması sonucu kahverengi, daha uzun sürdürülen redüksiyonla tamamlanması sonucu ise gri renk verir.

Ham parçalar üzerine fırça ile sürülerek yapılan dekorasyonda, "smalt" adı verilen yüksek aluminyum içeren killer ile karıştırılmış seramik boyaları kullanılır. Bu da tuz sırı dekorasyonunun en belirgin örneklerindendir.

18.8. Sırçalaştırma

Seramik teknolojisinde önemli ve geleneksel bir tekniği belirleyen sırçalaştırma işlemi, bu işlemi zorunlu kılan nedenlerden yürüyerek sürekli geliştirilmiş, günümüzde yaygın kullanma alanına sahip bir teknolojiye ulaşmıştır.

Kısaca eriterek cama dönüştürme işlemi olarak da tanımlanabilen sırçalaştırmanın, hangi nedenler ile yapıldığı sırçalaştırmayı daha iyi tanımlayabilir.

Sırçalaştırmanın nedenleri:

1. Suda çözünen maddeleri suda çözünmez silikatlara dönüştürmek.
2. Zehirli maddeleri diğer maddelere bağlayarak zehirsiz hale getirmek.
3. Sıralara daha düşük pişme sıcaklığı sağlamak.
4. Renk veren oksitlerin sır içinde daha iyi dağılmasını sağlamak ve boyama gücünü artırmak.

Bu nedenlerin yalnızca birinin, birkaçının veya tümünün varolduğu durumlarda sırçalaştırma işlemi uygulanabilir. Bu sırçalaştırma işleminde uyulması gereken şu kurallar çok önemlidir:

1. Her sırçaya kesinlikle giren SiO_2 in mol oranı, bazik oksitlere göre belirli sınırlar içinde kalmalıdır. Bu sınır ise, SiO_2: Bazik oksitler = 1:1 ile 3:1 arasındadır.

2. Saf kurşun silikatlı sırçalarda buharlaşmanın önüne geçmek için, az bir Al_2O_3 veya SiO_2 in bir kısmı yerine Al_2O_3 katkısı yararlıdır.

3. Alkalili sırçalarda 1 mol alkaliyi karşılamak için en az 2,5 mol SiO_2 bulunmalıdır. Bu orantının sağlanamadığı durumlarda, alkalilerin bir kısmı suda çözünürlük gösterir. Suda tam bir çözünmezlik sağlamak için, bazik oksitler tarafındaki alkalilerin oranının 0,5 molün üzerine çıkmaması gerekir.

Örneğin,

0,5 PbO
0,5 K_2O, Na_2O 1,5 SiO_2 gibi

4. Sırçanın suda çözünmezlik yeteneğini arttırmak amacı ile, bazik oksitler tarafında eğer alkaliler yer alıyorsa, bunların yanısıra daima CaO, PbO ve ZnO gibi, suda çözünmez silikatları oluşturabilen oksitleri de katmak gerekir.

5. Eğer sırçada B_2O_3 yer alıyorsa, B_2O_3 : SiO_2 oranı 2,5 : 1 oranının altına düşmemelidir. Borlu sırçada, PbO ve SiO_2 in yanı sıra alkaliler de yer alıyorsa, o zaman SiO_2: B_2O_3 oranı 1:1 ile 1,5 : 1,0 sınırları arasında yer alabilir.

6. Sırçanın erime noktasını fazla yüksek tutmamak için Al_2O_3 0,22, SiO_2 de 2,5 molün altında kullanılmalıdır.

7. Saf alkalili sırçalar eğer özel amaç için üretilmek istenirse, (örneğin, Mısır mavisi veya türkuaz sırlar için) bazik oksitler tarafına alkalilerin yanısıra bir miktar da CaO alınmalıdır. Örnekte adı geçen renklerin bozulmaması için, bu amaç için kullanılacak sırçalarda Al_2O_3 miktarını düşük tutmak yararlıdır.

Alkalili sırça örneği:

0,6 K_2O, Na_2O
0,1 Li_2O 0,03 Al_2O_3 2,25 SiO_2
0,3 CaO

Günümüzde en çok kullanılan sırça türlerinden biri de örtücü sırçalardır. Bu sırçalarda örtücülük katkı maddesi olarak ZrO_2 veya $ZrSiO_4$ kullanılır. Kurşuna yer verilmeyen bu sırçaların yapısını bol alkali, ZnO, B_2O_3, Al_2O_3 ve SiO_2 oluşturur.

Örtücü sırça örneği:

0,30 K_2O
0,25 Na_2O 0,25 Al_2O_3 2,0-3,0 SiO_2
0,25 ZnO 0,5-0,8 B_2O_3
0,20 CaO

+ % 6-16 $ZrSiO_4$

Sırçalı bir sır hazırlamak istendiğinde, sırçayı oluşturan hammaddelerin tamamı sırçalaştırılmaz. Başta kaolin olmak üzere, gerekiyorsa suda çözünmez olması koşulu ile, bazı diğer maddelerin bir kısmı da sırçalaştırılmadan ayrılır. Bu ayrılan maddeler sonradan sırça ile birlikte değirmene öğütülme aşamasında katıldıkları için "değirmen katkısı" adını alırlar

Değirmen katkısının en önemli görevi, sırın değirmende ve stokta çökmesini önlemek, sırlama sırasında, sırın malın üzerinde henüz hamken daha iyi tutunmasını sağlamaktır.

Hesaplanan ve tartımı yapılan sırça reçetesindeki hammaddelerin tümünün daha önceden çok ince öğütülmüş ve kurutulmuş olması gerekir. Bu hammaddeler eritilmeden önce birbirleri ile toz halinde iyice harmanlanırlar.

Sırçanın eritildiği fırınlar özel sırça fırınları olup, periyodik çalışan potalı ve tekneli olanları ile, kontinü çalışan döner fırınlar en çok kullanılan tiplerdir. Bu fırınların içinde sırça malzemesi, akıcı bir cam oluncaya dek eritilir.

Eriyen kızgın cam fırından direkt olarak suya aktarılarak boşaltılır ve böylece su içinde aniden soğuyan boncuk görünümünde sırça elde edilir.

Eriyen cam fırından alındıktan sonra, su yerine özel valslerden geçirilirse, öğütülmesi daha kolay olan yaprakçık şeklinde sırça elde edilir.

18.8.1. Seger Formülü Bilinen Bir Sırın Sırçalaştırılması

Seger formülü aşağıda verilmiş bir akçini sırının sırçalaşturılması:

0,05 Na_2O
0,25 K_2O
0,25 PbO 0,19 Al_2O_3 2,5 SiO_2
0,20 CaO
0,15 MgO
0,10 ZnO

Başlangıçta değirmen katkısını oluşturacak maddeleri ayıralım:

0,19 Al_2O_3 in 0,10 molü
0,25 PbO in 0,05 molü
0,10 ZnO in 0,05 molü

değirmen katkısı olarak ayrıldığı zaman, sırçalaştırılacak olan Seger formülü şu son şeklini alır:

0,05 Na_2O
0,25 K_2O
0,20 PbO
0,20 CaO 0,09 Al_2O_3 2,3 SiO_2
0,15 MgO
0,05 ZnO

İçinde kurşun bulunan sırçalar, oksitleyici bir atmosferde eritilmedikleri zaman, sırçada kullanılan sülyenin metalik kurşun şeklinde indirgendiği görülmüştür. Bu sakıncayı önlemek amacı ile, kurşunlu sırçaların hazırlanmasında, diğer maddelerin bol oksijenli bileşiklerden alınmasında yarar vardır. Bir alkali olan K_2O, bu nedenle tamamen feldspattan alınmayıp, kısmen de potasyum nitrattan (KNO_3) alınabilir.

Aşağıdaki çizelge yardımı ile, sırçanın son Seger formülünün reçetesi hesaplanabilir:

				Na_2O	K_2O	PbO	CaO	MgO	ZnO	Al_2O_3	SiO_2
Kalsine soda	0,05x106	=	5,30	0,05	—	—	—	—	—	—	—
Potasyum nitrat	0,20x202	=	40,40	—	0,20	—	—	—	—	—	—
Potasyum feldspat	0,05x556	=	27,80	—	0,05	—	—	—	—	0,05	0,30
Sülyen	0,20x228,3	=	45,66	—	—	0,20	—	—	—	—	—
Mermer	0,20x100	=	20,00	—	—	—	0,20	—	—	—	—
Magnezit	0,15x 84	=	12,60	—	—	—	—	0,15	—	—	—
Çinko oksit	0,05x 81	=	4,05	—	—	—	—	—	0,05	—	—
Kaolin	0,01x258	=	10,32	—	—	—	—	—	—	0,01	0,02
Kvarz	1,82x 60	=	115,20	—	—	—	—	—	—	—	1,92
			281,33	0,05	0,25	0,20	0,20	0,15	0,05	0,06	2,24

Toplam 281,33 ağırlık oranında bulunan bu reçetede sırçalaştırma sırasında bazı kayıplar olacaktır. Örneğin kalsine soda, mermer ve magnezitten karbon dioksit, potasyum nitrattan azot oksitleri, sülyenden oksijen, kaolinden kimyasal su ayrılacaktır.

O halde geriye kalan sırçanın ağırlığı, reçetede hesaplanan ağırlıktan daha az olacaktır. Sırçadan sıcaklık reaksiyonu sonucu uçarak uzaklaşan tüm maddelerin toplamı "sırça kaybı" olarak tanımlanır. Sırça kaybının hesaplanması şu şekilde yapılır:

Kalsine Soda:

$Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2O + CO_2$

1,0 mol Na_2O için 44 gr CO_2 uçar

0,05 mol Na_2O için 0,05x44 = 2,20 gr CO_2 uçar.

Potasyum nitrat:

$2\ KNO_3 \longrightarrow K_2O + N_2O_5$

1,0 mol K_2O için 108 gr N_2O_5 uçar

0,20 mol K_2O için 0,20x108 = 21,60 gr N_2O_5 uçar.

Sülyen:

$Pb_3O_4 \longrightarrow 3PbO + O$

3,0 mol PbO için 16 gr O uçar

1,0 mol PbO için 16/3 gr O uçar

0,20 mol PbO için 0,20x16/3 = 1,06 gr O uçar

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Mermer:

$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$

1,0 mol CaO için 44 gr CO_2 uçar

0,20 mol CaO için 0,20x44 = 8,80 gr CO_2 uçar.

Magnezit:

$MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2$

1,0 mol MgO için 44 gr CO_2 uçar

0,15 mol MgO için 0,15x44 = 6,60 gr CO_2 uçar

Kaolin:

$Al_2O_3.\ 2SiO_2.2H_2O \longrightarrow Al_2O_3.2\ SiO_2 + 2H_2O$

1,0 mol Al_2O_3 için 36 gr H_2O uçar.

0,04 mol Al_2O_3 için 0,04 x 36 = 1,44 gr H_2O uçar

Herbir maddeden uçarak ayrılan maddeleri toplam "sırça kaybı" olarak hesaplayalım:

Kalsine sodada	:	2,20	gr kayıp
Potasyum nitratta	:	21,60	gr kayıp
Sülyende	:	1,06	gr kayıp
Mermerde	:	8,80	gr kayıp
Magnezitte	:	6,60	gr kayıp
Kaolinde	:	1,44	gr kayıp
Toplam sırça kaybı	:	41,70	gr veya ağırlık oranındadır.
Kalan sırça	:	281,33 - 41,70 = 239,63 gr veya ağırlık oranı	

Değirmene girecek olan sırça reçetesinin ağırlığı 239,63 gr veya ağırlık oranı olarak bulunur. Bu sırça reçetesi ile birlikte, değirmene girmesi için ayrılan değirmen katkısı da hesap edilmelidir:

0,10x258 = 25,80 Kaolin
0,05x228,3 = 11,41 Sülyen
0,05x 81 = 4,05 Çinko oksit

T. d. k. = 41,26 gr veya ağ. oranı

Bu hesaplamalar sonucunda, sırça ve değirmen katkısından oluşan sır reçetesi, değirmene girmeden önce şu son şeklini alır:

Sırça	:	239,63	gr veya ağ. oranında
Kaolin	:	25,80	gr veya ağ.oranında
Sülyen	:	11,41	gr veya ağ.oranında
Çinko Oksit	:	4,05	gr veya ağ. oranında
Toplam reçete	:	280,89	gr veya ağ. oranında

Hazırlanan bu sır reçetesi % olarak da hesaplanabilir:

Sırça	: %	85,31
Kaolin	: %	9,19
Sülyen	: %	4,06
Çinko oksit	: %	1,44
	%	100,00

Sırçalı bir sırın hazırlanmasında, hesaplamaları çok basite indirgeyen ikinci bir yöntem daha vardır: Değirmen katkısı ayrıldıktan sonra, sırçalaştırmaya alınan Seger formülündeki oksitlerin mol oranları, kendi mol ağırlıkları ile çarpılır. Sonuçta elde edilen değer, doğrudan değirmene girecek olan sırça reçetesinin ağırlığını verir. Burada sırça kaybı hesaplarının yapılmasına gerek yoktur.

Na_2O	0,05x 62 =	3,10	gr veya ağ. oranı
K_2O	0,25x 94 =	23,50	gr veya ağ. oranı
PbO	0,20x223 =	44,60	gr veya ağ. oranı
CaO	0,20x 56 =	11,20	gr veya ağ. oranı
MgO	0,15x 40 =	6,00	gr veya ağ. oranı
ZnO	0,05x 81 =	4,05	gr veya ağ. oranı
Al_2O_3	0,09x102 =	9,18	gr veya ağ. oranı
SiO_2	2,30x 60 =	138,00	gr veya ağ. oranı
Değirmene girecek sırça =		239,63	

Bulunan bu değer, değirmen katkısı ile birlikte sır reçetesi olarak tamamlanır:

		Değirmene girecek olan sırça :	239,63 gr veya ağ. or.
Kaolin	25,80		
Sülyen	11,41	Toplama değirmen katkısı :	41,26 gr veya ağ. or.
Çinko ok.	4,05		
		Toplam reçete :	280,89 gr veya ağ. or.

18.8.2. Bileşimleri Bilinen Sırçalardan Sır Reçetelerinin Hesaplanması

Üretici firmalar tarafından piyasaya verilen sırçaların tüm özelliklerinin bilinmesi, bu sırçalar ile çalışan işletmeler açısından gereklidir. Sırçaların kullanma alanları bileşimleri, erime sıcaklıkları ve tüm diğer fiziksel özellikleri kataloglarında yer almaktadır.

Sırçalar üretildikleri firmaların özel kod işaretlerini taşımakla birlikte, bileşimlerine göre adlandırılırlar. Hesaplama kolaylıkları getiren formülleri de Seger formülü şeklinde düzenlenmiştir. (Bk. Ekteki sır ve boyaların üretimlerinde kullanılan sırçalar tablosu) (Kay: D3)

Örnek: 1. Kurşun-alkali-bor-silikat sırça:

0,5 PbO 1,5 SiO_2 Mol ağırlığı: 303
0,5 Na_2O 1,0 B_2O_3

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

2. Alkali-kalsiyum-alümina-silikat sırça:

0,4 Na_2O
0,3 K_2O 0,03 Al_2O_3, 2,40 SiO_2 Mol ağırlığı: 217
0,3 CaO

3. Kurşun - silikat sırça:

1,0 PbO. 1,0 SiO_2 Mol ağırlığı: 283

Bu sırçadan yararlanarak Seger formülü verilen bir akçini sırının reçetesini hesaplayalım:

0,15 K_2O
0,20 Na_2O 1,85 SiO_2
0,20 CaO 0,18 Al_2O_3
0,10 ZnO 0,10 B_2O_3
0,35 PbO

PbO in 0,05 molünü 1. numaralı, 0,30 molünü de 3. numaralı sırıçadan, Na_2O in 0,15 molünü 2. numaralı sırçadan alalım ve bu orantıları bu şekilde diğer oksitler ve sırçalar için de sürdürelim:

0,5 PbO 303 Mol. ağırlığındaki 1 numaralı sırçada bulunursa
0,05 " x

$$x : \frac{0,05 \cdot 303}{0,5} : 30,3$$ 1. numaralı sırça

30,3 birim alınan 1. numaralı sırçadan 0,05 mol PbO in yanı sıra şu oksitler de sıra girer:

$$Na_2O : \frac{0,05.0,5}{0,5} : 0,05$$

$$SiO_2 : \frac{0,05 \cdot 1,5}{0,5} : 0,15$$

$$B_2O_3 : \frac{0,05 \cdot 1,0}{0,5} : 0,1$$

2. numaralı sırçadan sıra girecilecek tüm oksitleri de hesaplayalım. Bunun için gene ilk önce bu sırçadan kaç birim alınması gerektiğini hesaplayalım:

0,4 Na_2O 217 Mol. ağırlığındaki 2 numaralı sırçada bulunursa
0,15 x

$$x : \frac{0,15 \cdot 217}{0,4} : 81,37$$ 2. numaralı sırça

$$K_2O : \frac{0,15 \cdot 0,3}{0,4} : 0,11$$

$$CaO: \frac{0,15 \cdot 0,3}{0,4} : 0,11$$

$$Al_2O_3: \frac{0,15 \cdot 0,03}{0,4} : 0,01$$

$$SiO_2: \frac{0,15 \cdot 2,40}{0,4} : 0,90$$

Bulunan bu değerleri biraraya getirmek ve varsa diğer hammaddelerden eksikleri-ni tamamlamak için çizelgeye geçirelim:

			K_2O	Na_2O	CaO	ZnO	PbO	Al_2O_3	SiO_2	B_2O_3
1. Numaralı sırça		= 30,30	—	0,06	—	—	0,05	—	0,15	0,09
2. Numaralı sırça		= 81,37	0,11	0,15	0,11	—	—	0,01	0,90	—
3. Numaralı sırça	0,30x283	= 84,90	—	—	—	—	0,30	—	0,30	—
K- Feldspat	0,04x356	= 22,24	0,01	—	—	—	—	0,01	0,24	—
Mermer	0,09x100	= 9,00	—	—	0,09	—	—	—	—	—
Çinko oksit	0,10x 81	= 8,10	—	—	—	0,10	—	—	—	—
Kaolin	0,13x258	= 33,54	—	—	—	—	—	0,13	0,26	—
		268,15	0,15	0,29	0,20	0,10	0,35	0,15	1,85	0,10

Bu şekilde, Seger formülüne göre istenen sırın reçetesi, sırçalardan yararlanılarak hesaplanmış olur.

18.9. Sırların Renklendirilmeleri

Sırların renklendirilmelerinde genellikle renk veren oksitler veya onların özel şekilde hazırlanmış boyalarından yararlanılır. Bir sırın renklendirilmesinde etkili olan çeşitli faktörler vardır, bunların en önemlileri şunlardır:

1. Renklendirici maddenin türü ve kullanma oranı
2. Renklendirilecek olan sırın bileşimi
3. Renklendirilmiş olan sırın piştiği fırının atmosferi
4. Renklendirilmiş olan sırın pişme sıcaklığı

Bu faktörlerin biri bile değişmezliğini yitirirse sırın renklendirilmesinde öngörülen renk etkisi elde edilemez.

Örtücülük veren oksitler de dahil olmak üzere, tüm renk veren oksit ve boyaların katkı oranlarına göre sırların bazı özelliklerini değiştirdiklerini de bilmek gerekir. Örneğin, sırın erime sıcaklığının düşmesi veya sırın genleşme katsayısının büyüyerek sır çatlaklığının ortaya çıkması gibi.

Renklendirilecek normal saydam bir sırın yumuşak bir sır olması, renklendirmede büyük avantaj sağlar. Bunun nedeni, renk veren oksitlerin yumuşak sır ortamlarında daha iyi çözünüp dağılmalarıdır.

Daha az akışkan sırlar, renk veren oksitler için iyi bir çözücü ortama sahip değildirler. Bu tür sırlarda iyi bir renklendirmeyi sağlamak amacı ile, renk veren maddelerin oksitleri yerine diğer bazı bileşiklerinin kullanılması yararlıdır. Örneğin, MnO_2 yerine, mangan karbonat veya manganlı bir sırçanın kullanılması gibi.

Renk verici maddenin sır içinde iyi bir dağılım göstermesi gerekir. Bunu sağlamak amacı ile, sır ile renk veren maddelerin iyi bir şekilde öğütülmesi sağlanmalıdır. Bazı seramik boyaları, çok uzun süren öğütme ile boyama güçlerini yitirirler. Bu nedenle, bu boyalar sır değirmenine, sır belli bir süre öğütüldükten sonra ilave edilirler.

Sırların boyanmasında kullanılan boyalar, çok ince taneli olduklarından, sır içinde daha iyi dağılırlar. Genelde seramik boyaları sırları dağılarak, renk veren oksitler ise çözünerek renklendirirler. (Krom oksit ve kalay oksit sırda dağılarak renk verirler)

18.9.1. Sırların Renklendirilmesinde Kullanılan Oksitler

18.9.1.1. Bakır Oksit (CuO, Cu_2O)

Sırın yapısına da bağlı olarak, kurşunlu sırlarda bakır oksit ile yeşilin tüm tonları elde edilebilir. Salt alkalili kurşunsuz sırlarda, Mısır mavisi adı ile anılan mavi tonları elde edilebilir. Alkalili sırlarla, bileşimlerinde az da kurşun bulunursa türkuaz elde edilir.

Borlu sırlarda, özellikle borlu-kalaylı sırlarda da türkuaz elde edilebilir.

Çin kırmızısı adı verilen renk de, bakır oksit ile elde edilir. Kurşunlu bir sıra çok az oranda, yaklaşık % 0,3-0,5 oranında CuO katılarak normal atmosferli bir fırında pişirilir. Çin kırmızısının ortaya çıkması için bu sır, 600-800°C de, bu kez indirgen bir atmosferde ikinci kez pişirilir. Bu yöntem, bakırla Çin kırmızısı renkler elde etmek için kullanılan yöntemlerden yalnızca biridir. (Bk. ARTİSTİK SIRLAR - Çin Kırmızısı)

Bakırlı sırlarda, titan ile mavi ve mavi-yeşil renkler ortaya çıkar. Örneğin SP 03a da, titan ve bakır katkılı bir sır:

0,1 Na_2O		
0,3 CaO	0,18 Al_2O_3	1,85 SiO_2
0,6 PbO		+ % 1,5 CuO
		+ % 5,0 TiO_2

Bol lityumlu sırlarda da, bakır bileşikleri ile mavi renkler elde edilebilir. Böyle bir sıra çok az SnO_2 katkısı yapıldığı zaman, indirgeyici atmosferde bakır kırmızısı elde edilebilir.

Alkalili bakırlı sırlarda, artan mol oranlarında kullanılan CaO, MgO ve BaO ile yeşile dönen renkler elde edilebilir. Aynı görevi kaolin katkısı da yapar.

Normal parlak bir sırın, bakır bileşikleri ile doyurulması sonucu, % 8 ile % 25 katkı sınırları içinde siyah mat metalik sırlar elde edilir. Bu türdeki metalik sırların yüzeyleri, lekelere karşı çok hassas olup, el ile tutulduğunda üzerinde iz kalır.

Büyük oranda bakır içeren sırlı parçalar üzerine altın yaldız ile dekor yapılması bazı güçlükleri ortaya çıkarır. Örneğin, dekor pişiriminde altın yaldızın sırın içine kayması ve görünmemesi gibi.

18.9.1.2. Demir Oksit (FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4)

Genel olarak sırlarda oksitleyici pişirimlerde, demir oksit ile, katkı oranlarına göre, sarı, kahverengi, kızıl kahverengi, şarap kırmızısı renkler elde edilir. İndirgeyici atmosferde ise, gri-mavi ve koyu gri renk tonları elde edilir.

Demir oksit ile doyurulan bir sırda, bakır ve mangan oksitler ile doyurulan sırlarda ortaya çıkan metalik görünümün yerini, pürüzlü mat bir yüzey görünümü alır.

Şarap kırmızısı rengin elde edilmesinde, alkalili - borlu seramik sırlarında ve emaye sırlarında demir oksidin verdiği renkten yararlanılır.

Sırdaki Al_2O_3 in artması ile orantılı olarak, demirin verdiği sarı tonlar kahverengiye, SrO, CaO ve BaO katkıları ile de sarımtrak kahverengiye dönüşür.

Demir bileşikleri ile renklendirilmiş sırlarda TiO_2 katkısı ile koyu kahverengi, SnO_2 katkısı ile de kızıl kahverengi tonlar elde edilir.

Bol kurşunlu sırlarda antimon oksit ile elde edilen sarı renk, Fe_2O_3 katkısı ile turuncu-kırmızıya dönüşür.

Çinko-baryum matı sırlarda, özellikle redüksiyonlu pişirimlerde, yaklaşık % 0,5-1,0 Fe_2O_3 katkısı ve sırda eser denecek kadar az NiO bulunması ile, seladon yeşili adı ile tanınan renk elde edilir.

Aventurin türü kristal sırlar, demir ile elde edilebilen ve en çok tanınan bir artistik sır türüdür. Aventurin sırlar elde edebilmek için, bol alkalili ve kvartzlı sırların demir oksit ile doyurulması ve bu arada sırdan Al_2O_3 in büyük ölçüde uzaklaştırılması gerekir. Aventurin sırlarda oluşan kırmızı - bakır rengi kristaller, diğer artistik sırlarda oluşan kristallerin aksine, sır yüzeyinde değil, sırın içine gömülmüş bir görünümdedirler. (Bk. ARTİSTİK SIRLAR - Aventurin Sırlar)

18.9.1.3. Kobalt Oksit (CoO, Co_2O_3, Co_3O_4)

Kobaltın mavi boyama etkisi, bir rastlantı sonucu 1540 yıllarında, ilk kez bir cam atelyesinde ortaya çıkmıştır. (Kay: L3)

Seramik sırlarında normal koşullarda açık maviden laciverte kadar tüm renk tonlarını oluşturur. Ancak CoO diğer renk veren oksitlerin hepsinden daha sert olduğundan, çok iyi öğütülmezse sırda çözünmesi güçleşir. CoO yerine $CoCO_3$ kullanılması ile sırda çözünme daha kolay olur.

Kobaltın arsenat ve fosfat bileşikleri ile sırlarda MgO in de varlığı ile, mavi-mordan koyu mora dek değişebilen renk tonları elde edilir.

Titan ile belli ölçülerde matlaştırılmış sırlar, kobalt ile renklendirildiklerinde, gri-maviden yeşile kadar değişik renkler ortaya çıkar.

Kadmiyum sarısı sırlara % 0,5 kadar CoO katkısı, rengin sarıdan parlak yeşile dönüşmesini sağlar.

Normal saydam bir sırın siyaha boyanmasında, başta kobalt oksit olmak üzere demir, krom ve mangan oksitlerin belirli oranlarda birlikte kullanılmalarından yararlanılır.

CoO kristal sırlarda iyi bir kristal oluşturucu olarak da kullanılır.

Kobaltın oksitlerinin çeşitli değerliliklerinin sır içinde uğradığı değer değişikliklerinin neden olduğu oksijen çıkışı, sır yüzeyinde iğne deliklerine yol açar.

18.9.1.4. Krom Oksit (Cr_2O_3)

Normal koşullarda, sırları yüksek sıcaklıklarda bile yeşile boyar. Çinko bileşiklerinin kromlu sırlarda artan oranlarda yer almaları ile birlikte, yeşil renk giderek bozulur ve kirli gri - kahverengiye dönüşür.

Alkalili sırlarda da krom ile yeşil renk elde edilir. Borlu-alkalili sırlarda ise, krom oksit ile benekli yeşil renkler oluşturulabilir.

% 1 Cr_2O_3 ile, düşük sıcaklıkta olmak koşulu ile, bol kurşunlu asidik sırlarda sarı rengin tonları elde edilir.

Gene düşük sıcaklıklarda, Cr_2O_3 ile bol kurşunlu bazik sırlarda nötr ve oksitleyici fırın atmosferlerinde çok bilinen "krom kırmızısı" elde edilir.

Örneğin, düşük SiO_2 li, bazik oksitler tarafında yalnızca PbO bulunan şu sır ile, oksitleyici atmosferde yaklaşık 850-900°C arasında kırmızı sır elde edilebilir:

$$PbO \;.\; 0{,}05\ Al_2O_3 \;.\; 1{,}0\ SiO_2 + \%\ 4\ Cr_2O_3$$

Bu elde edilen krom kırmızısı sırlar kristal oluşumuna çok elverişli sırlardandır. Kristalleşmelerin nüvelerini bazik kurşun kromat bileşimi oluşturur.

Krom ile elde edilen kırmızı sırlar, bünyelerinde çeşitli diğer oksitlerin yer almaları ile, bazı değişikliklere uğrarlar.

Krom kırmızısı sırlara yapılan B_2O_3 katkıları, sırın erimesine olumlu etki yaparken, rengin siyah benekli bir görünüm almasına neden olur.

ZnO in artan katkıları, rengi kızıl kahverengiden koyu kahverengiye kadar dönüştürür.

Li_2O in krom kırmızısı sırlarda etkisi farklı olup, sırda 0,2 mole kadar yer alması erimeyi ve rengi olumlu bir şekilde etkilerken, daha fazla katkıları rengin kırmızıdan kahverengi ve siyaha dönüşmesine neden olur. SP 010a da (900°C) gelişen lityumlu parlak kırmızı sır:

$$\begin{matrix} 0{,}2\ Li_2O \\ 0{,}8\ PbO \end{matrix} \qquad 0{,}04\ Al_2O_3 \qquad 0{,}6\ SiO_2 \qquad + \%\ 3\ Cr_2O_3$$

TiO_2 katkısı sırdaki kırmızı rengin yeşil - siyah tonlarına dönüşmesinde rol oynar. Kırmızı rengin kaybolmasında rol oynayan diğer bir oksit de baryum oksittir. Seger

formülünde yaklaşık 0,1 mol oranında yer alması aynı zamanda hafif matlık da oluşturur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Krom kırmızısı bir sırda, SiO_2 in artan oranları rengin kahverengiden yeşile kadar değişmesine neden olur. SiO_2 oranı azaldıkça, kırmızı rengin oluşum sıcaklığı da giderek yükselir.

Lehnhäuser'e göre, bir çizelgede toplanan, kırmızı renk -SiO_2- sıcaklık ilişkileri şu şekilde sıralanabilir: (Kay: L3)

		900°C	950°C	1000°C	1050°C
PbO. 0,05 Al_2O_3. 1,5 SiO_2		Koyu Kırmızı	Kırmızı Yeşil	Koyu Yeşil	Koyu Yeşil
" "	1,0 "	Koyu Kırmızı	Kahverengi Kırmızı	Koyu Kahverengi	Yeşil Kahverengi
" "	0,8 "	Parlak Kırmızı	Kırmızı Siyah	Kahverengi Kırmızı	Yeşil Kahverengi
" "	0,6 "	Açık Kırmızı	Kırmızı Kahverengi	Kırmızı Kahverengi	Koyu Yeşil
" "	0,4 "	Açık Kırmızı	Koyu Kırmızı	Parlak Kırmızı	Kahverengi
" "	0,2 "	Açık Kırmızı	Parlak Kırmızı	Parlak Kırmızı	Kırmızı Kahverengi
" "	0,1 "	Açık Kırmızı	Açık Kırmızı	Parlak Kırmızı	Koyu Kırmızı

Viyana Uygulamalı Güzel Sanatlar Okulu'ndan H. Balduin 1976 yılında açıkladığı bir çalışmasında, 1060-1100°C arasındaki sıcaklıklara dayanıklı krom kırmızısı sırların sınır formülünü şöyle belirtmiştir: (Kay: B5)

0,05 - 0,100 Na_2O
0,05 - 0,185 CaO
0,80 - 0,900 PbO

0,015 - 0,45 Al_2O_3

0,6-0,75 SiO_2
0,6-0,75 ZrO_2

+ % 2 Cr_2O_3 ve % 0,7-5 MoO_3

Al_2O_3 in sırda giderek eksiltilmesi ile de, kırmızı rengin artması sağlanabilir.

Kırmızı rengi düzelten bir diğer oksit de SnO_2 tir. Krom kırmızısı sırlarda ortaya çıkan kristaller, çok az (% 1-1,5) SnO_2 katkısı ile yerlerini parlak ve yumuşak görünümlü yüzeylere bırakırlar. Artan SnO_2 oranları ile krom kırmızısı sırlarda matlık sağlanabilir. Bu matlık aynı zamanda sırın kırmızı renginin daha yüksek sıcaklıklarda da oluşmasına olanak sağlar.

Krom bileşikleri ile sarı renk elde etmek olanağı da vardır. Sarı kurşun kromat ($PbCrO_4$) katkısı ile, SP 03a (1040°C) sıcaklığının altında sarı renk elde edilebilir. Ancak sırdaki PbO oranının biraz düşürülmesi gerekir. Bu önlem alınmazsa, oluşan kırmızı kurşun kromat nedeni ile sarı renk elde edilemez.

Krom bileşikleri ile renklendirilmiş sırların fırın içinde buharlaşması sonucu, diğer sırlar bundan etkilenirler. Kirli yeşil lekeler sık sık görülmekle birlikte, bu buharlaşmadan en belirgin şekilde etkilenen, kalay ve titan içeren sırlar olurlar ve bu sırlar yer yer pembe lekeler gösterirler. Bu olay çok bilinen adı ile "pink oluşumu" dur.

Cr_2O_3 diğer amfoter oksitlerden olan Al_2O_3 gibi, sırların erime sıcaklıklarını yükseltir. Bu nedenle sırlarda Cr_2O_3 ile renklendirilme yapıldığında, Al_2O_3 oranını da düşürmek yararlıdır.

Doğal bir bileşik olan kromit (Cr_2O_3.FeO) seramik endüstrisinde en çok astar ve çamurların boyanmasında kullanılır. Gri-siyah renk tonlarının elde edildiği kromit ile sırların boyanması sonucu kirli gri-yeşil renkler elde edilir.

18.9.1.5. Mangan Dioksit (MnO_2)

Seramik sırlarında ve boyalarının yapımında, kahverengi, mor ve siyah renklerin elde edilmesinde en çok mangan bileşikleri kullanılır.

Sırın bileşimine göre, mangan bileşikleri ile şu renkler elde edilebilir:

Bol kurşunlu sırlarda yaklaşık % 2-5 katkı ile kahverengi, borlu sırlarda aynı oranlarda kahverengi-mor, alkali sırlarda ise saf mor renklerinin tonları elde edilir. Sırda alkali oranının artması ile elde edilen mor renk, giderek daha kuvvetli ve belirgin bir görünüm alır.

Kalaylı örtücü sırlarda çok az Mn bileşikleri katkısı ile, mora dönüşen renkler elde edilir.

Rieke'nin renk veren oksitlerin sırda çözünürlüğü üzerine yaptığı açıklamaya göre, MnO_2 in sırda basit oksit şeklinde bulunması kahverengi tonları oluşturur. Alkalili sırlarda ise, manganın üç değerli silikatlarının oluşması sonucu mor tonları oluşur. (Kay: RI)

Tüm örtücü ve mat sırlarda, katkı oranlarına göre mangan ile açık bejden kahverengiye kadar renkler oluşur. Sırların mangan ile doyurulması sonucunda ise, metalik parlak yüzey oluşur.

Mangan bileşikleri ile renklendirilmiş sırlara yapılan TiO_2 katkısı ile renk griye, BPO_4 katkısı ile de renk mora dönüşür. Sırda Al_2O_3 arttıkça, renk giderek kahverenginin tonlarını gösterir.

Baryum matı kurşunlu sırlarda, mangan bileşikleri ile, katkı oranına göre açıktan koyuya kadar değişen mor tonları oluşur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

18.9.1.6. Nikel Oksit (NiO, Ni_2O_3)

Sırlara nikel oksit veya nikel karbonat şekillerinde katılır. Mat sırlara $NiCO_3$ katkısı, kolay çözünebilirliği açısından daha avantajlıdır.

Bol çinkolu, düşük kurşunlu sırlarda, alkalilerin de varlığı ile, SP 02a (1060°C) sıcaklığının üzerinde nikel bileşikleri katkısı ile pembeden yosun yeşili ve maviye kadar değişen renkler elde edilir.

Örnek:

0,15 K_2O, Na_2O
0,70 ZnO 0,17 Al_2O_3 1,7 SiO_2
0,15 PbO + % 0,5-2 NiO (veya % 1-3 $NiCO_3$

Yukarıdaki formülde çinko oksidin yarısı BaO ile yer değiştirirse pembeden mora kadar değişen renkler ortaya çıkar.

Nikel bileşikleri ile renklendirilmiş olan sırlarda, diğer renk veren oksitlerin katkısı ile değişik renk paletlerine erişilir: Örneğin,

0,15 K_2O, Na_2O
0,50 ZnO
0,20 BaO 0,17 Al_2O_3 1,7 SiO_2
0,15 PbO

formülünde Ni bileşikleri ile renklendirilmiş bir sırda,

Bakır bileşikleri katkısı ile alacalı mavi-yeşil
Krom bileşikleri katkısı ile sarı-yeşil, sarı
Mangan bileşikleri katkısı ile kahverengi-mor
SnO_2 ve bakır bileşikleri katkısı ile türkuaz

renkleri elde edilir.

İkinci örnekteki sırda BaO yerini SrO ile değiştirirse, renk maviden kahverengi-mora kadar gider ve kristal görünümler ortaya çıkar.

Tüm bu renk tonlarına SP 03a nın (1040°C) altında erişmek için, güç eriyen bu sırlara artan oranlarda sırçalı eriticilerin katkıları yapılır. Örneğin, % 10-15-20 kurşun-alkali-bor, alkali-bor... sırçalar katılabilir.

Nikel bileşikleri ile renklendirilmiş sırlarda, renk üzerinde etkili olan önemli bir nokta, Al_2O_3: SiO_2 oranları ve bunların mol sayılarıdır. Örneğin SP 2a nın (1120°C) üzerindeki sıcaklıklarda % 2,5-5 $NiCO_3$ katkısı ile ve şu formül ile mat nikel kırmızısı sır elde edilebilir:

0,10 K_2O
0,40 ZnO
0,40 BaO 0,12 Al_2O_3 1,2 SiO_2
0,10 PbO

Büyük bir yüzey gerilimine sahip olan nikel, fazla katkılarında sırda da aynı olaya neden olur ve sır toplanma gösterir. Özellikle sırda bulunan ZnO in varlığı da bu olayı hızlandırır.

Bünyesinde kurşun bulunduran sırlar, nikel ile renklendirildiklerinde, pişirmenin hızlı yapılması sonucu, sırda kaynama ortaya çıkar. Önlem olarak, sır pişirme süresini uzatarak, pişirim hızını azaltmak ve kurşun yerine kısmen alkali almak yararlıdır.

Çinkoca zengin nikelli sırlar çok düşük genleşme katsayıları nedeni ile alttaki çamur ile bağdaşmayabilir. (Kavlama olayı) Bu durumda da alınacak önlemlerin başında, sıra belli oranlarda (% 10-20) feldspat katkısı gelebilir. PbO in bir kısmının Li_2O ile yer değiştirmesi de yararlı bir önlemdir.

18.9.1.7. Kalay Dioksit (SnO_2)

Seramik teknolojisinde "örtücülük" alanında en tanınmış madde olan SnO_2, aynı zamanda bir çok seramik boyasının temelini de oluşturur.

Beyaz örtücü emaye ve seramik sırlarının yapımında büyük ölçüde kalay oksitten yararlanma pahalılığı nedeni ile hemen hemen terkedilmiş olup, bu örtücülük maddesi yerini sırlarda artık zirkona bırakmıştır.

Krom oksidin renk verici olarak kullanıldığı "pink" boyaların esas yapısı SnO_2 oluşturur. Aynı şekilde gök mavisi boyalarda da kalay oksidin yanı sıra kobalt kullanılır.

Saydam bir sırı tamamen beyaz örtücü yapmak için, sırın türüne göre % 5-10 SnO_2 katkısı kullanılır. Renkli örtücü sırlar elde etmek için de, bu beyaz örtücü sır, renk veren oksitler ile gereken renge boyanabilir.

Bakır ile yeşile boyanmış kurşunlu saydam bir sır, SnO_2 katkısı ile maviye dönüşür. Tam bir mavi renge ulaşmak için bakırlı sırın kurşun oranının çok azaltılması, buna karşın alkali oranının arttırılması gerekir.

Bu tür sırlarda kobalt kullanılmaksızın gök mavisi tonları da elde etmek olanağı vardır. Bu durumda bakır ile renklendirilmiş ve yaklaşık % 5 SnO_2 katkılı sırda, bor okside de yer verilmelidir.

SnO_2 katkısı ile, krom kırmızısı sırlarda oluşan ve bazen istenmeyen kristal yapıya engel olunur ve sırın yüzeyinin daha düzgün ve parlak olması sağlanır.

18.9.1.8. Zirkon Dioksit (ZrO_2)

Kalay oksit gibi örtücülük yapmada kullanılan zirkon oksidin endüstride en çok kullanılan şekli zirkon silikattır. ($ZrSiO_4$) Örtücülük, zirkon silikatın ince öğütülmesi ile oranlı olarak artış gösterir.

Sırların örtücü yapılmasında kullanılan $ZrSiO_4$ in tane inceliğinin 5 mikronun altında olması gerekir.

Zirkonlu sırçalar endüstride en çok kullanılan sırçalardandır. Bu sırçalar gerekli kaolin (% 5-10) katkısı ile öğütüldüklerinde, günümüzde en çok kullanılan beyaz örtücü akçini sırları elde edilir.

Zirkon, oksit olarak ham Vitrous China sırlarında da yer alır. Çoğu endüstri kuruluşları ürettikleri sağlık gereçlerinin sırlanmasında ham ve zirkon örtücülü sırlar kullanırlar. Örneğin, SP 7-8 de (1230-1250°C) gelişen örtücü ham sır: (Kay: A6)

0,20 K_2O,Na_2O
0,50 CaO
0,30 ZnO
0,28 Al_2O_3
2,9 SiO_2
0,2 ZrO_2

Kalaylı sırlarda olduğu gibi, zirkonlu örtücülü sırlar da CuO katkısı ile mavi renk verirler.

Sert ve mekanik dirence sahip mat beyaz sırların elde edilmesinde, zirkonlu sırlara % 20 nin üzerinde talk (3 $MgO.4SiO_2.H_2O$) katkısından yararlanılır.

18.9.1.9. Antimon Oksit (Sb_2O_3, Sb_2O_5)

Kurşunsuz sırlarda beyaz örtücülük yapan antimon oksit, bol kurşunlu sırlarda "Napoli sarısı" olarak tanınan parlak sarı rengi oluşturur.

Berdel, 1930 yıllarında antimon ile mavi renk elde edildiğini ve bununla ilgili deneylerini açıkladı. (Kay: B4) Bunun için antimonun yanısıra ikinci bir oksit olarak kalay oksidulden (SnO) yararlandı ve şu oranlarda parlak mavi renk elde etti:

10 kısım Sb_2O_3 (Antimon tri oksit)
90 kısım SnO (Kalay oksidul)

Bol kurşunlu sırlarda antimonun sarı renk vermesinin esası, sırda oluşan kurşun proantimuanat ($2PbO.Sb_2O_5$) oluşumu ile açıklanmaktadır.

SP 010a-08a (900-940°C) sıcaklıkları arasında gelişen ve Napoli sarısı rengi veren kurşunlu sır:

PbO . 0,1 Al_2O_3 . 2,45 SiO_2
+ % 4,5 Sb_2O_3

Bu yapıdaki bir sırda, kurşunun kısmen çok az alkali ile yer değiştirmesi sonucu sarı renk giderek koyulaşır. Aynı şekilde yaklaşık % 5 SnO_2 katkısı da sarı renk üzerinde olumlu etki yapar. Kalay katkısı, sarı rengin yüksek sıcaklıkta dayanıklılığını da arttırır.

Kalayın yanısıra TiO_2 katkısı da antimonlu sırlarda sarı rengi kuvvetlendirir, kalaysız ortamda ise kristalleşmeyi sağlar.

Bol kurşunlu antimon sarısı sırlar ile turuncu ile kızıl-kahverengi tonunda renkler elde etme olanağı vardır. Bunun için sıra % 0,1 ile % 0,5 arasında değişen oranlarda sentetik kırmızı demir oksit katkısı ile olumlu sonuçlar alınır.

Antimonlu sırlar Li_2O ile limon sarısı, CaO ile kahverengi, SrO in % 5-10 katkıları ile de yeşil benekli renklere dönüşürler.

SiO_2 ve Al_2O_3 oranlarının artması, sarı rengin sıcaklık karşısındaki dayanıklılığını arturır.

Beş değerli antimon oksit zehirli olup, buna karşın üç değerli olanı tamamen zehirsizdir.

Bol alkalili ve bünyesinde hiç kurşun bulunmayan sırlarda Sb_2O_3 ile beyaz örtücülük sağlanabilir.

18.9.1.10. Titan Dioksit (TiO_2)

Demir içermeyen saf titan oksit ile kurşunsuz sırlarda beyaz, kurşunlu sırlarda ise açık sarı renkler elde edilir.

Seramik sırlarında, titanın en belirgin özelliği olan matlaştırıcı ve kristal oluşturucu özelliklerinden yararlanılarak artistik sırlar elde edilir.

Çeşitli oksitler ile renklendirilmiş sırlara TiO_2 katkısı ile farklı renk değişiklikleri ortaya çıkar.

Kobaltlı sırlarda, gri-maviden yeşile kadar değişen renkler, bakırlı sırlarda sarıdan maviye kadar değişen renkler, kromlu sırlarda kirli gri renkler oluşur.

Titan katkısı ile matlaşturılmış sırlar, demir içeren kırmızı renkli çamur üzerine sürüldüklerinde, sır daha çok kenarlarda ve ince bölgelerde olmak üzere, kahverengi tonlarına dönüşür.

Manganlı sırlarda titan rengin griye dönüşmesine neden olur.

Nikel kırmızısı sırlara yapılan % 3-5 titan katkısı ile, kırmızı renk yerini giderek yeşile bırakır.

Artistik sırların yapımında titan yerine, titanın daha az saf şekli olan rutil kullanılabilir. Rutil yaklaşık % 85-95 TiO_2 içerir. Görünüş olarak esmer rengi ile beyaz olan titandan ayrılır. Rutil belirli bir oranda demir içerir ve bu nedenle sırları daha koyu renklendirir.

Saydam bir sırın titan ile matlaşturılması istenirse TiO_2 katkısının % 6-15 arasında bulunması gerekir.

SP 04a-03a (1020-1040°C) sıcaklıklarında gelişen şu basit sır, TiO_2 katkısı ile ipek matı olarak tanımlanabilecek fildişi rengindeki sırı oluşturur: (Kay:A6)

0,30 ZnO
0,70 PbO 0,17 Al_2O_3 1,7 SiO_2
+ % 10 TiO_2

Titan matı sırlar, redüksiyonlu pişirimlerde homojen dağılmayan koyu mavi renkler oluştururlar.

18.9.1.11. Molibden Oksit (MoO_2, MoO_3)

Çok az katkıları ile sırda erime noktasını düşürücü özellik gösteren molibden bileşikleri, tek başlarına oksitleyici pişirimlerde sırlara renk vermezler.

Kurşunsuz sırlarda molibden ile çok az örtücülük ve kristal oluşumu sağlanır.

Kurşunlu-borlu sırlarda ise amon molibdat şeklinde, yaklaşık % 3-5 oranında kullanıldığında sarı renkli kristaller elde edilebilir.

Molibden bileşikleri bakır yeşilini ve kobalt mavisini açık tonlara dönüştürür, buna karşın demirin sırda verdiği rengi daha da koyulaştırır.

Mangan ve kromun verdiği renkler de molibden tarafından açılır.

Molibden ile yıldız şeklinde ve renk veren oksidin rengini alan kristallere sahip artistik sırlar elde edilebilir. Kristal oluşumunun hızlanması için, bol çinkolu ve SiO_2 li, düşük Al_2O_3 li sırlar kullanılmalıdır.

18.9.1.12. Uran Oksit (UO_2,UO_3)

Son derece pahalı olmasına karşın, verdiği renk özellikleri nedeni ile sık kullanılan bir oksittir.

Bol kurşunlu sırlarda uran bileşikleri ile 950-1000°C sıcaklıkları arasında kırmızı renk elde edilir:

0,1 ZnO
0,9 PbO 0,15 Al_2O_3 0,8 SiO_2
+ % 10-20 Uranat ($Na_2U_2O_7$)

Kurşunlu sırlarda uran kırmızısının ortaya çıkması, uranın pişme reaksiyonu sonucu, kurşun ile kurşun uranat şeklinde birleşmesi ile gerçekleşir. Garanti kırmızı renk elde etmede, SiO_2 oranı 1,3 molün, Al_2O_3 oranı da 0,2 molün üzerine çıkmamalıdır.

Uran kırmızısı sırlarda, kurşunun kısmen ZnO ve K_2O ile yer değiştirmesi sonucu, daha parlak renklere ulaşılabilir. BaO ve MgO in sırda yer alması ile kırmızı renk giderek sarı tonlara ve sır da matlığa dönüşür. Bor katkısı da kırmızı sırların açık sarı renk almalarına neden olabilir.

Domates kırmızısı tonunda bir renk elde etmek için, en çok % 5 oranına kadar MgO katkısı yararlıdır.

Borlu sırlara yapılan uran bileşikleri katkıları ile sarı renk elde edilebilir. Sırdaki bor oranı sarı rengin tonlarını etkiler. Oluşan sarı rengin zeytin yeşili renge dönüşmesini sağlamak için, sıra ZnO katkısı gerekir.

Tüm bu renkler oksitleyici ve nötr atmosferlerde başarılı sonuçlar verir. Redükleyici pişirimlerde, uran bileşikleri ile genellikle siyah renk elde edilir.

Uran bileşiklerinin tümü zehirlidir, kullanmada bu özellik göz önüne alınmalıdır. Aynı zamanda uranın yaydığı radrasyon da belli ölçülerin üzerine çıktığı zaman, sağlığa zararlı duruma gelir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

18.9.1.13. Arsenik Oksit (As_2O_3,As_2O_5)

Seramik ve emaye sırlarında, örtücülük özelliği nedeni ile az da olsa kullanma alanı bulur. Normal bir örtücülük sağlamak için yaklaşık % 10-12 arsenik oksit katkısına gerek vardır.

Kobalt ile oluşturulan silikatlarda arsenatların katkısı ile mor renk elde edilir.

Kvartzca zengin, alkalili ve borlu sırlarda, arsenik ile ipek matı görünümünde beyaz sırlar elde etmek olanağı vardır. Kalın sırlanmasına karşın, akma ve sır çatlaklığı göstermeyen arsenikli sırlar, özellikle İtalya'da duvar plakalarının üretiminde kullanılır.

Zehirli oluşu nedeni ile, çoğu ülkede arsenik bileşikli sırlar ile çalışmak yasaktır.

18.9.1.14. Berilyum Oksit (BeO)

Genel olarak matlaştırıcı etkiye sahip olan berilyum, sırlarda normal koşullarda renk verici özelliğe sahip değildir. Ancak berilyum katkılı sırlar redüksiyonlu pişirimlerde koyu maviden açık mora kadar değişen renkler verirler.

Berilyum çoğu renk veren oksitleri de etkiler. Örneğin, çok az berilyum katkılı uran kırmızısı sırlarda renk daha koyu ve iyi dağılmış bir şekilde oluşur.

Kırmızı dekor boyalarının çoğunun bileşiminde bulunur ve renk üzerinde olumlu etki yapar.

Berilyumun kristal sırlara katkısından, kristal oluşumunu hızlandırması açısından yararlı sonuçlar alınır.

18.9.1.15. Vanadin Oksit (V_2O_3, V_2O_5)

Kurşunsuz sırlara az oranlarda (yaklaşık % 5) yapılan V_2O_5 katkısı, sırda yeşil-beyaz örtücülük yapar. Katkı oranı arttıkça renk gri-yeşilden kahverengiye kadar değişen tonlar gösterir ve sır yüzeyinde kristaller oluşur.

Vanadin çoğu zaman sırda, aynı borda olduğu gibi bir tül oluşturur. Katkı oranı çok arttığı zamanlar, sır toplanmaları ortaya çıkar.

Vanadin katkılı kurşunlu sırlarda, aynı zamanda borun da bulunması ile, örtücülük ve sarı-yeşil renkler daha belirginleşir. Böyle bir sırın TiO_2 veya MgO ile matlaştırılmasından sonra, mangan bileşikleri ile kahverengi-mor renkli sırlar elde edilebilir.

Kobaltın verdiği mavi renk vanadin ile yeşile, demir kahverengisi ve nikel yeşili de kızıl kahverengiye dönüştürülebilir.

Yüksek sıcaklığa dayanıklı ve her tür sır bileşimine uygun seramik boyaların yapımında (örneğin sarı,pembe, mavi...) vanadinin, çinko ve zirkon ile yaptığı bileşiklerden yararlanılır.

18.9.1.16. Ser Dioksit (CeO_2)

Döküm demirine uygulanan emaye sırlarının örtücü yapılmasında kullanılan ser oksit, seramikte yaygın bir kullanma alanına sahip değildir.

1936 yılında Kohl'un yayınladığı bir bildiriden anlaşıldığına göre, ser oksit ile % 1,5 gibi çok az bir katkı ile beyaz örtücü, yüksek sıcaklığa dayanıklı sırlar üretilmiştir. (Kay: K1)

En çok 1000°C ye kadar CeO_2 ile seramik sırlarında örtücülük sağlanabilir. Örtücülüğün artmasında, sırda yüksek oranda bulunması gereken ZnO ve CaO ile SiO_2 ve Al_2O_3 in de rolü büyüktür.

Diğer bir örtücü oksit olan ZrO_2 ile CeO_2 in birlikte kllanılması, örtücülük oranını arttırdığı gibi, aynı zamanda sır çatlaklığını da giderici etki yapar.

Ser bileşikleri 1300°C nin üzerindeki sıcaklıklarda wolfram ile mavi-yeşil renk verirler.

Ser ve titan pigmentleri ile, sarı renkli sıraltı boyaları üretilir. Ancak bu boyalar, üzerlerindeki saydam sırın bileşiminden etkilenirler.

CeO_2 aynı zamanda "opalin" adı altında da tanınır.

18.9.1.17. Wolfram Trioksit (WO_3)

Saf kurşunlu sırlarda düşük oranlarda (% 2-3) katkısı ile çiçek şeklinde kristaller oluşur. Bol çinkolu sırlarda, titan ve molibdenin de varlığı ile kristallerin şekilleri değişir, büyüklükleri artar. (Bk. ARTİSTİK SIRLAR - Kristal Sırlar)

Alkalice zengin borlu sırlarda yüksek oranda (% 15-20) WO_3 katkısı ile beyaz örtücülük elde edilir, ancak sır giderek parlaklığını da kaybeder.

Kurşunlu-borlu sırlarda örtücülüğe kolay erişilemez. % 15 ile başlayan WO_3 katkılarında ise sırda toplanma belirtileri başlar.

Bakır yeşili sırlar WO_3 katkısı ile gri-yeşile, kobalt mavisi mora, mangan kahverengisi daha koyuya, krom yeşili ise pastel yeşile dönüşür.

18.9.1.18. Bizmut Oksit (Bi_2O_3)

Kurşun gibi, sırda eritici özelliğe sahip olan bizmut oksit, sırları oksitleyici atmosferde altın sarısı, redükleyici atmosferde ise koyu kahverengi ve mavi-siyah renklere boyar. Kalay ile örtücü yapılan sırlara, bizmut oksidin de katkısı ile fildişi tonunda renkler oluşur.

Genellikle tüm tanınan renk veren oksitlerin renkleri, bizmut katkısı ile pek değişikliğe uğramazlar.

Bizmut, bizmut nitrat formu ile çoğu lüster sırının ana yapısını oluşturur. Diğer bir çok dekor boyası ve altın yaldız bileşiklerinde de eritici olarak yer alır.

18.9.1.19. Fosfatlar

Seramik sırları alanında yalnızca iki fosfat bileşiği kullanılır. Bunlar kalsiyum fosfat [$CaO_3(PO_4)_2$] ve bor fosfattır (BPO_4)

Düşük oranlarda sırlara katılan fosfat bileşiklerinin eritici özellik göstermelerine karşın, katkı oranı % 5 i aştıktan sonra giderek sırda matlık oluştururlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE

Bakır yeşili sırlar, özellikle BPO_4 katkısı ile renklerini maviye dönüştürürler. Kurşunsuz bir sırda artan BPO_4 oranları ile nikel oksidin gri-yeşil, sarı-kahverengi ve açık sarı tonları elde edilir. Bu sırda borun da yer alması ile birlikte, oldukça büyük oranlarda BPO_4 (% 10-20) ile genç kahverengi ve kahverengi-sarı tonları elde edilir.

Manganlı sırlarda BPO_4 katkısı arttıkça mor rengin de arttığı görülür. Kromlu sırlarda ise büyük renk değişikliklerine rastlanmaz, ancak renk daha parlak olur.

Vollmann ve Wagner bir öğrenci araştırması olarak yaptıkları çalışmalarda, kurşunlu saydam bir sıra büyük ölçüde BPO_4 katarak "boncuk sır" olarak tanımlanabilen bir tür artistik sır olan ve SP 03a da (1040°C) gelişen şu sırı oluşturdular: (Kay: L3)

0,1 CaO
0,1 ZnO 0,17 Al_2O_3 1,7 SiO_2
0,8 PbO + % 40 BPO_4

Parça üzerinde boncuk şeklinde toplanan bu sırlar çeşitli renk veren oksitler ile boyandıklarında doku değişiklikleri daha da belirgin olur.

18.9.1.20. Selen Bileşikleri (Se-)

Bazı diğer renk veren bileşikler gibi, selen de ilk önce cam endüstrisinde yüz yıla yakın bir süreden beri kullanılmaktadır. Seramik sırlarında kullanılması, selen kırmızısı sırların bulunması ile başlamıştır.

Element şeklindeki selenden başka, selenin şu bileşikleri sırlarda kullanılır: Sodyum selenit (Na_2SeO_3), baryum selenit ($BaSeO_3$), çinko selenit ($ZnSeO_3$), kadmiyum selenit ve selen sülfit.

Normal saydam bir sıra selen bileşikleri katıldığı zaman, sırın ve selen bileşiğinin türüne göre, örtücü gri beyaz renk oluşur. Aynı zamanda, diğer renk verici oksitler ile renklendirilmiş olan sırlar da renklerini değiştirirler. Örneğin, bakır yeşili ve mavisi ile demir kahverengisi siyaha dönüşür. Aynı şekilde kobalt ve kromun verdiği renkler de siyaha dönüşürler.

Selen kırmızısı sırların elde edilmesinde sırçalaştırma ile başarılı sonuçlar alınabilmektedir. Sırçalaştırmada kullanılan en uygun ve en önemli selen bileşiği, baryum selenittir. Bu bileşik, kurşunsuz bir sır ile birlikte sırçalaştırılır. Sırçalaştırma atmosferinin oksitleyici olması, selen kırmızısı sırların oluşmasında önemli bir etkendir.

Selen kırmızısı sırlara yapılan çeşitli oksit katkılarının çoğu, rengin değişmesine neden olur. Örneğin çinko, titan, kurşun bileşikleri kırmızı rengi bozar. Ancak kaolin katkısı, yalnızca sır yüzeyini matlaştırır, Kırmızı rengi bozmaz. Feldspat katkıları da, özellikle ortoklas katkısı da rengi bozmaz, fakat matlık oluşturur.

Selen kırmızısı mat sırların en kullanılabilir olanları, baryum, silikat katkıları ile elde edilenleridir.

18.9.1.21. Neodyum ve Praseodyum Oksit (Nd_2O_3 ve Pr_2O_3)

Bu iki oksit de direkt olarak seramik sırlarının renklendirilmesinde hemen hemen hiç kullanılamazlar. Ancak yüksek sıcaklığa dayanıklı, özellikle sarı seramik boyalarının yapımında çokca kullanılırlar.

Neodyum sırlarda tek başına mor-gri renkleri oluşturur. Özellikle neodyum fosfat katkısı ile, sırlarda sıcaklık koşullarına dayanıklı, açık mor renkler elde edilebilir.

Praseodyum, özellikle zirkonlu sırlarda yumuşak yeşil tonları oluşturur. Selen kırmızısı sırlara yapılan praseodyum oksit katkıları ile, pembeden şarap kırmızısına kadar değişen renkler elde edilir.

18.9.1.22. Erbiyum Oksit (Er_2O_3)

Seramik sırlarının renklendirilmesinde çok kullanılmayan bir oksittir.

Saydam sırlara erbiyum katkısı ile pembenin çeşitli tonları elde edilebilir.

Mat ve örtücü sırlarda bu renk daha da koyulaşır.

18.10. Seramik Sırlarının Çeşitli Özellikleri

Sırlı seramik ürünlerin oluşum aşamasındaki son sözü söyleyen sır, çeşitli yetenekleri ile ürünün başarısını ve çeşitli özelliklerini etkiler. Bu özellikler başlangıçta genel olarak üç grup altında toplanırlar:

a) Sırın ham özellikleri: Bu özelliklerden daha çok, sırın kullanılmaya hazır sıvı durumda iken gösterebileceği özellikler anlaşılır. Örneğin, sırın ince veya kalın atılması, sırlama yöntemi, sırın çökmesi özgül ağırlığı, tane iriliği gibi.

b) Erime özellikleri: Sırın pişme sırasında termokimyasal reaksiyonlar ile ortaya çıkan özellikleridir. Örneğin, kabarcık oluşumu, toplanma, gaz çıkışı, akma vb gibi.

c) Pişmiş sır özellikleri: Sırın uygulama alanına uygunluğu için gerekli özellikler. Örneğin sertlik, kimyasal etkilere direnç, yoğunluk gibi.

Sırların bu genel özelliklerinin birinin, birkaçının veya tamamen başka etkenlerin etkisi ile gösterdiği önemli çeşitli özellikleri vardır. Bunların başında sırın viskozitesi gelir. Sonra sırası ile yüzey gerilim, genleşme, sertlik, elektriki özellikler, kimyasal direnç ve sırın renk özellikleri aranabilir.

18.10.1. Viskozite

Seramik sırlarında kesin bir erime noktası tanımlamak ve saptamak güçtür. Bunun nedeni sırın eriyip tam akışkan duruma gelinceye dek uzun süren bir "az akışkan" veya "katı akışkan" aşaması içinde uzun süre oyalanmasıdır. Bu katı akışkanlık, sırı oluşturan maddelerin iç sürtünme güçleri ile açıklanmakta olup, sırın eriyebilirliğini direkt olarak etkiler.

Bir seramik parça kalın olarak sırlanır ve dik olarak pişirilirse, sırın katı akışkanlık aşamasını etkileyen güçlerin büyüklüğü ve küçüklüğü ile orantılı olarak sır az veya çok akar.

İç sürtünme güçlerinin büyük olması, iç hareketliliği etkiler ve onun azalmasına neden olur. Bu durum sırın akışkanlığının az, viskozitesinin yüksek oluşu ile tanımlanır.

Sırın kimyasal yapısı hiç değiştirilmeksizin pişme sıcaklığı arttırılırsa, iç sürtünme güçleri küçülür. Bu da iç hareketliliğin artması demektir. Bu durum da sırın akışkanlığının çok, viskozitesinin düşük oluşu ile tanımlanır.

Sırın pişme sıcaklığının yüksekliğinin ve bu sıcaklık ile etkileşme süresinin uzunluğunun sırın viskozitesi üzerindeki etkisini kanıtlamak amacı ile Keppeler bir deney yaptı ve bunu 1927 yılında açıkladı. Bu deneyde Keppeler'in kullandığı belli ağırlıktaki bir platin küre, farklı sıcaklıklarda eritilen, kimyasal ve fiziksel özellikleri aynı olan sırların içinde, değişik düşme süresi değerleri gösterdi:

Sırın eritildiği sıcaklığı 900°C: Platin kürenin 10 cm düşme süresi: 1000 sn

Sırın eritildiği sıcaklık 1000°C: Platin kürenin 10 cm düşme süresi: 10 sn

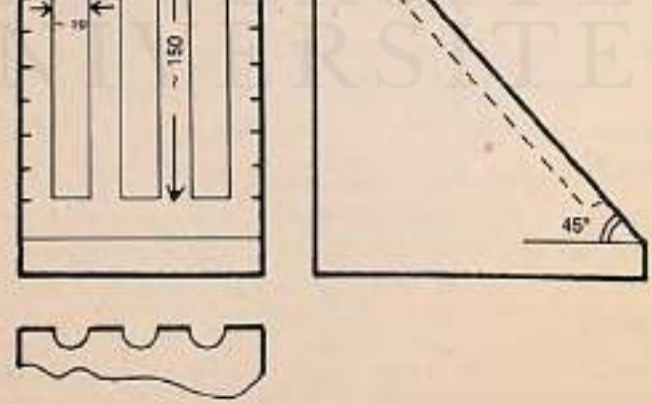
Sırın eritildiği sıcaklık 1200°C: Platin kürenin 10 cm düşme süresi 1 sn

Bu deneyden elde edilen bilgilerin ışığında, henüz transformasyon bölgesinde bulunan bir sıra bu deney uygulanırsa, platin bilyanın 10 cm düşmesi için gerekli olan zamanın 300 yıl olduğu hesaplanabilir. (Kay: L3)

Sırların viskozitelerini etkileyen diğer önemli bir etken de sırın kimyasal bileşimi ve bu bileşimde yer alan bazı oksitlerdir. (Bk. Seger formülüne giren oksitlerin özellikleri)

Sırlarda uygulanan ilk viskozite ölçümleri görsel ölçüm yöntemleri olup, bugün de bu yöntemler geçerliliklerini korumaktadırlar.

Oluklu viskozimetre: Genellikle gözeneksiz bir çamurdan yapılan bu viskozimetrenin 45° lik eğilimli yüzeyinde oluklar bulunur. (Resim 85)



Resim 85

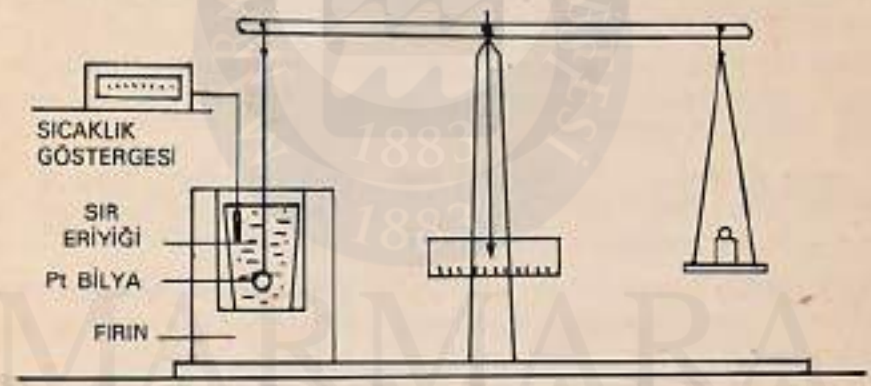
Oluklu viskozimetre.

Viskozitelerinin karşılaştırılması istenen sırlar aynı oranlarda, olukların tepe noktalarındaki girintilere doldurulur. Gereken sıcaklıkta pişirilen sırlar, viskoziteleri ne göre oluklarda belli uzunlukta akmalar gösterirler.

Bu yöntemde yalnızca sırların viskozitelerinin birbiri ile karşılaştırması yapılır ve standart bir sıra göre karşılaştırılan diğer sırların viskozitelerinin az veya çok oluşları saptanabilir.

Bir diğer viskozite saptama aracı, bilyalı viskozimetre adı ile tanımlanan ve ilk kez Haenlein tarafından 1932 yılında uygulaması yapılan viskozite aracıdır. Bu viskozimetreyi Keppeler'in viskozimetresinden ayıran yön, platin bilyanın, bir platin tel aracılığı ile terazi sisteminden yararlanılarak sır eriyiğinin içinden yukarı doğru çekilmesidir. (Resim 86)

Bu sistemde, ya bilyanın erimiş sır içinde belirli bir yol alarak yükselmesi için gereken ağırlık, ya da uygulanan birim ağırlıkla platin bilyanın belirli bir yolu alması için gerekli olan süre saptanır. Bu saptanan ağırlık veya süre birimleri de, sırın viskozitesinin karşılaştırılmasında birim olarak kullanılabilir. (Kay:L3a)



Resim 86

Keppeler'in deney sistemine uygun Haenlein bilyalı viskozimetresi.

Bu basit yöntemlerin dışında, çok yönlü amaçlar için kullanılan ısıtmalı mikroskop ile de sırların viskziteleri gözlem ile saptanabilir.

Sırların viskozitelerinin oksit bileşimlerini esas olarak teoritik olarak hesaplanmaları olanaksızdır.

Genelde sıvıların viskozitelerinin hesaplanmaları değil, ölçümleri yapılır. Bu ölçümde birim olarak Poise kullanılır ve şöyle tanımlanır: 1 Poise, herbiri 1 cm^2 olan iki yüzeyi 1 cm/sn hızla birbirlerinden 1 cm uzağa çekmek için sarfedilen 1 dyn lik bir kuvvettir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Buna göre bazı viskozite örnekleri:

Su 0°C de	: 0,018	Poise
Su 20°C de	: 0,01	Poise
Gliserin 20°C de	: 200	Poise
Erimiş cam	: 1000-1500	Poise
Akma noktasındaki sır	: 500-5000	Poise
Transformasyon noktasındaki sır:	$:10^{13}$	Poise

(Kay: L3)

18.10.2. Yüzey Gerilimi

Tanım Gauss'a göre şöyledir: Bir sıvının yüzeyini 1 cm^2 büyültmek için gerekli olan iştir ve dyn/cm olarak ölçülür.

Sırların pişme sırasında akışkanlığa ulaşmasında viskozitelerinin yanısıra yüzey gerilimlerinin de büyük rolü vardır. Bir sıvı veya eriyik ne kadar büyük bir yüzey gerilimine sahip ise, o kadar çok da kendisini toplamaya, diğer bir anlatım ile, küre şekline getirmeye gayret gösterir.

Seramik sırlarında yüzey geriliminin çok yönlü bir önemi vardır. Özellikle iki sırın yanyana veya üstüste kullanılmalarında farklı veya eşit yüzey gerilimi özelliklerinden artistik amaçlar ile yararlanılır.

Yanyana sürülmüş iki sır eridikleri zaman, aralarında oluşan kesin bir çizgi şeklindeki bir sınır ile birbirlerinden ayrılırlarsa, bu iki sırın eşit yüzey gerilimine sahip olduklarını gösterir.

Yüzey gerilimi büyük bir sır, daha küçük yüzey gerilimli bir sırın üzerine çekildiğinde, artistik bir görünümde toplanma sır elde edilir. Bu sırların farklı olarak renklendirilmeleriyle daha belirgin ve güzel görünümler ortaya çıkar.

320-380 dyn/cm lik bir yüzey gerilimine sahip bir sır ile, çamur üzerinde adacıklar şeklinde toplanan bir toplanma sır elde edilebilir. (Kay: L3)

Büyük yüzey gerilimli sırlar olumlu artistik amaçlarının dışında, çoğu sır hatalarının da kaynağını oluşturur. Örneğin iğne deliği, krater, toplanma gibi.

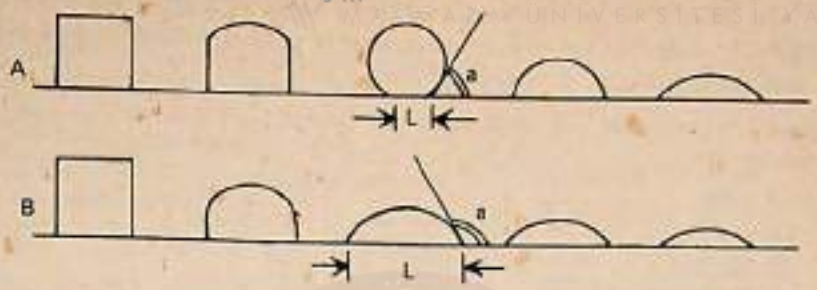
Redüksiyonlu pişirimler sırların yüzey gerilimlerini arttırıcı rol oynarlar.

Sırların yüzey gerilimlerini hem gözlem ile saptamak, hem de hesaplamak olanakları vardır.

Appen 1953 yılında Silikat Tekniği adındaki dergide, bir sıvının veya sır eriyiğinin içinden alınan standard bir damlanın ağırlığını ölçerek, yüzey gerilimi için değerler bulunabildiğini açıkladı. (Kay: A7)

Ham sırdan belirli boyutlarda preslenen tabletçikler bir seramik yüzey üzerinde pişirilerek de yüzey gerilimi ölçülebilir. Burada ölçülen, eriyen sırların yüzeydeki yayılma alanıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Resim 87

Isıtmalı mikroskop aygıtı ile sırların yüzey gerilimlerinin değerlendirilmesi

Isıtmalı mikroskop aygıtı ile de, yüzey geriliminin değerlendirilmesine yardımcı bir ölçüm yapılabilir. Özel olarak ham sırdan şekillendirilmiş çok küçük sır kübcüğü, ısıtmalı mikroskobun düzenli ısıtılan fırınında pişirilir. Sıra ile zinterleşme, erime başlangıcı, en küçük yüzeyli küre şekline gelme aşamalarından geçen sır, büyük bir yüzey gerilimine sahip ise çok küçük bir sınır açısı gösterir. Aynı zamanda yüzey ile yaptığı ağ da çok küçük olur. (Resim 87 A)

Yüzey gerilimi küçük olan sırlarda ise, aynı koşullarda bu değerler daha büyük olur.

Yüzey gerilimini arttıran oksitler, artan etkilerine göre şöyle sıralanabilirler:

B_2O_3, ZnO, NiO, V_2O_5, Al_2O_3, MgO, SnO_2, Cr_2O_3

Yüzey gerilimini azaltan oksitler:

CaO, SrO, BaO, SiO_2, TiO_2, Na_2O, PbO, K_2O, Li_2O.

Dietzel tarafından hazırlanan ve oksitlerin 900°C deki dyn/cm olarak yüzey gerilim faktörlerini gösteren şu değerlerden yararlanılarak, sırların yüzey gerilimleri hesaplama yolu ile bulunabilir.

Yüzey gerilim faktörleri (Dyn/cm): (Kay: L2)

Al_2O_3	: 6,2	MgO	: 6,6
B_2O_3	: 0,8	Na_2O	: 1,5
BaO	: 3,7	NiO	: 4,5
CaF_2	: 3,7	PbO	: 1,2
CoO	: 4,5	SiO_2	: 3,4
CaO	: 4,8	TiO_2	: 3,0
Fe_2O_3	: 4,5	V_2O_5	:- 6,1
K_2O	: 0,1	ZnO	: 4,7
Li_2O	: 4,6	ZrO_2	: 4,1
MnO	: 4,5		

Yüzey geriliminin artan sıcaklık ile azaldığı kabul edildiğine göre, 900°C için geçerli olan bu değerler ile yapılan hesaplamalarda elde edilen değerlerden, her 100°C sıcaklık artışı için, 4 birim çıkarılır.

Aşağıda kimyasal bileşimi verilen sertçini sırının 1100°C deki yüzey gerilimini hesaplayalım:

%	63,6	SiO_2
%	6,0	CaO
%	15,2	Na_2O
%	8,2	Al_2O_3
%	7,0	PbO
%	100,0	

SiO_2	— 63,6 . 3,4	= 216,24		dyn/cm
CaO	— 6,0 . 4,8	= 28,80		dyn/cm
Na_2O	— 15,2 . 1,5	= 22,80		dyn/cm
Al_2O_3	— 8,2 . 6,2	= 50,84		dyn/cm
PbO	— 7,0 . 1,2	= 8,40		dyn/cm
		327,08		dyn/cm

1100°C için 327,08 - 8 = 319,08 dyn/cm

Yüzey gerilimi hesaplanacak olan sırların kimyasal analizlerinden başka Seger formülleri ile de hesaplama yapılabilir. Bunun için formülde yer alan herbir oksidin mol oranları, mol ağırlıkları ile çarpılır. Buradan çıkan sonucun yüzdesinin hesaplanmasından sonra, yüzey gerilim faktörleri ile çarpma işlemi yapılır.

Aşağıda Seger formülü verilen akçini sırının 1000°C deki yüzey gerilimini hesaplayalım:

0,20 K_2O			3,10 SiO_2
0,40 Na_2O	0,30 Al_2O_3		
0,20 CaO			0,70 B_2O_3
0,20 PbO			

K_2O	— 0,20 . 94	= 18,8	: 3,65	= % 5,15 . 0,1 =	0,51	dyn/cm
Na_2O	— 0,40 . 62	= 24,8	: 3,65	= % 6,79 . 1,5 =	10,18	"
CaO	— 0,20 . 56	= 11,2	: 3,65	= % 3,07 . 4,8 =	14,73	"
PbO	— 0,20 . 223	= 44,6	: 3,65	= % 12,22 . 1,2 =	14,66	"
Al_2O_3	— 0,30 . 102	= 30,6	: 3,65	= % 8,38 . 6,2 =	51,95	"
SiO_2	— 3,10 . 60	= 186,0	: 3,65	= % 50,96 . 3,4 =	173,26	"
B_2O_3	— 0,70 . 70	= 49,0	: 3,65	= % 13,43 . 0,8 =	10,74	"
		365,0		% 100,00	276,03	"

1000°C için: 276,03 - 4 = 272,03 dyn/cm

18.10.3. Genleşme

Bir sırın (veya çamurun) 1°C sıcaklık artırımı ile gösterdiği genleşme veya küçülme ölçüsü, genleşme katsayısı olarak belirlenir. Bu değer o kadar küçüktür ki, sırlarda sayılar x 10^{-7} (faktörlerde x 10^{-5}) olarak verilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Genel olarak sırlarda ortalama çizgisel sıcaklık genleşme katsayısı hesaplanır ve

$$GK = \frac{\Delta L}{L.t} \left(\frac{mm}{mm\ ^{\circ}C}\right)$$ olarak tanımlanır.

L = Başlangıç uzunluğu (mm)
ΔL = Başlangıç ve son uzunluk arasındaki fark (mm)
t = Son sıcaklık (°C)·

Bir sırın çatlamaya veya kavlamaya neden olmayacak bir gerilim ile üzerine sürüldüğü çamurda durması, çamur ile sırın genleşme katsayılarının birbirleri ile uyuşması sonucu mümkündür.

Çamur ve sırın genleşme katsayılarının az olmak koşulu ile birbirleriyle uyuşmamaları sonucu, her zaman sır hatası ortaya çıkmaz. Bunun nedeni, sırın belli bir esneklikte olmasıdır ve az da olsa belli bir gergi kuvvetine karşı koyabilme gücüdür.

Fırında pişmekte olan bir sır, az veya çok akışkan durumlarında, üzerinde pişmekte olduğu çamurdan gelebilecek her türlü genleşme ve küçülme gerilimlerini karşılayacak durumdadır.

Sır soğumaya başlayıp, transformasyon noktasının altına geldiğinde, en son noktaya kadar soğuyan çamurun genleşme katsayısına da uyum göstermesi gerekir.

Sır soğuma sırasında alttaki çamurdan daha fazla küçülürse, sır çekme gerilimi altında demektir. Sırın genleşme katsayısının çok büyük olduğu bu durumda sırda sır çatlağı hatası ortaya çıkar.

Sır çekme veya basınç gerilimi altında iken şu hatalar ortaya çıkabilir:

I. Çekme gerilimi

a) Sır çatlaklığı



b) Çamurun dışbükey dönmesi



Burada sır büyük GK'na sahiptir. Bu da, sırın ısınma sırasında büyük bir genleşmeye, soğuma sırasında da büyük bir küçülmeye sahip olduğunu gösterir.

II. Basınç gerilimi

a) Sır kavlaması



b) Çamurun içbükey dönmesi



Burada sır küçük GK'na sahiptir. Bu da, sırın ısınma sırasında küçük bir genleşmeye, soğuma sırasında da gene küçük bir küçülmeye sahip olduğunu gösterir. (Kay: L 3)

Seramik sırlarında kullanılan oksitlerin sırın genleşme katsayısını etkileyici özellikleri vardır.

GK nı arttıran (sır çatlaklığını arttıran - kavlamayı azaltan) oksitler:

$$— \rightarrow Al_2O_3,\ K_2O,\ Na_2O,\ Li_2O \rightarrow +$$

GK nı düşüren (sır kavlamasını arttıran - çatlaklığı önleyen) oksitler:

$$— \rightarrow CaO,\ ZnO,\ MgO,\ SnO_2,\ B_2O_3,\ SiO_2 \rightarrow +$$

Bir sırın genleşme katsayısının saptanması için iki yoldan yararlanılır:

a) GK nın dilatometre ile ölçülmesi

b) GK nın sırın bileşiminden hesaplanması

Seramik çamurlarında GK ölçümü yalnızca dilatometre aracılığı ile yapılabilir. Çamura sır kadar çok homojen bir bileşim olarak bakamayacağımızdan, çamurun GK nın bileşiminden hesaplanması olanaksızdır.

Bununla birlikte, sırların GK larının hesaplama yolu ile saptanması için, sırın saydam bir sır olması gerekir. Sırın içinde erimeyen veya kristalleşen oksitlerin bulunması ile, her bir oksit için bulunmuş olan GK faktörleri de geçerliliklerini yitirirler. Örneğin kristal, örtücü, mat sırların GK ları hesaplama yolu ile değil, yalnızca dilatometre ölçümleri yolu ile saptanabilir.

Bir sırın genleşme eğrisinden yalnızca 20°C ile transformasyon noktaları arasında kalan bölgesinde ölçüm yapılabilir. (Bk. Resim 84)

Bir çamurun veya sırın çizgisel GK nın dilatometre ölçümünde şu bağıntıdan yararlanılır:

$$GK = \frac{Y}{L.\Delta t}$$

Y = Gerçek genleşme -mm- (Kağıt üzerine çizilen genleşme: dilatometrenin büyütmesi)

L = Başlangıç sıcaklığındaki çubuğun boyu

Δt = Başlangıç ve son sıcaklık arasındaki fark

Deney çubuğunun ölçümünü kvartz camı arasında yapan dilatometrelerde bağıntı şu şekilde olur:

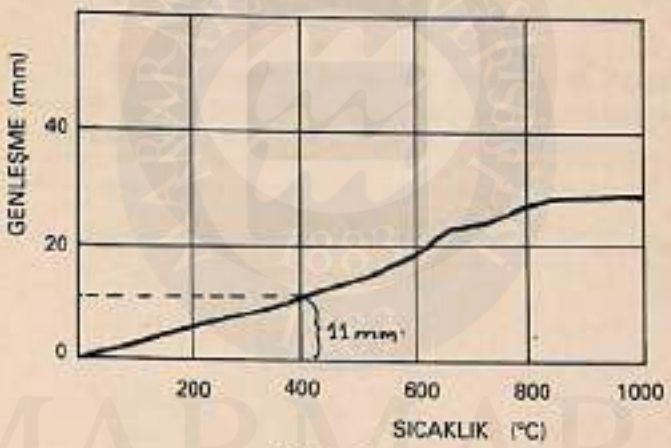
$$GK = \frac{Y}{L.\Delta t} + \text{(kvartz camının GK sı)}$$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sıcaklığa bağlı olarak kvartz camının GK değerleri aşağıdaki çizelgede gösterilmiştir: ($x10^{-7}$) (Kay: L4)

20° — 100°C = 5,1		20° — 600°C = 6,0	
" — 200°C = 5,8		" — 700°C = 5,7	
" — 300°C = 6,3		" — 800°C = 5,6	
" — 400°C = 6,3		" — 900°C = 5,5	
" — 500°C = 6,1		" — 1000°C = 5,6	

Örnek: 50 mm lik bir Vitreous China çamuru çubuğunun GK nın dilatometre ile ölçümü yapılmak isteniyor. Dilatometrenin büyütmesi 1: 100 dür. Dilatometre eğrisinde, 400°C de ölcülen uzunluk 11 mm dir. Çamurun 400° deki kübik genleşme katsayısı kaçtır? (Resim 88)



Resim 88

Deney çubuğunun dilatometre genleşme eğrisi.

Önce dilatometrenin büyütmesinden, çamur çubuğunun gerçek genleşmesini hesaplayalım:

$$11 \cdot \frac{1}{100} = 0{,}11 \text{ mm gerçek genleşme}$$

Kvartz camının 400°C deki genleşme katsayısı $6{,}3.10^{-7}$ dir. Bu değerler ve diğer değerler GK formülüne yerleştirilirse,

$$GK = \frac{0{,}11}{50\ (400-20)} + (6{,}3.10^{-7}) = 0{,}0000057 + 6{,}3.10^{-7}$$
$$= 57.10^{-7} + 6{,}3 \cdot 10^{-7}$$
$$= 63{,}3 \cdot 10^{-7}$$

Çizgisel GK + $63{,}6 \cdot 10^{-7}$

Kübik GK = $63{,}3 \cdot 10^{-7} \cdot 3 = 189{,}9 \cdot 10^{-7}$

Genleşme katsayısının hesaplama yolu ile saptanmasında, her bir oksit için ayrı ayrı bulunmuş olan GK değerlerinden yararlanılır. (Kay: L2)

Oksitlerin genleşme katsayıları: (x 10^{-5})

Al_2O_3	5,0	CuO	2,2	NiO	4,0
Al_2F_3	4,4	Fe_2O_3	4,0	PbO	3,0
B_2O_3	0,1	K_2O	8,5	SiO_2	0,8
BaO	3,0	Li_2O	16,5	Sb_2O_3	3,6
CaO	5,0	MgO	1,0	SnO_2	2,0
CaF_2	2,5	MnO	2,2	SrO	6,2
CoO	4,4	Na_2O	10,0	TiO_2	4,1
Cr_2O_3	5,1	NaF	7,4	ZnO	1,8
				ZrO_2	2,1

Bir sırın Seger formülünden GK nın hesaplanması için, formülde yer alan oksitlerin mol oranları kendi mol ağırlıkları ile çarpılırlar. Çıkan sonucun % 100 olarak hesaplanmasından sonra, oksitler kendilerine ait GK değerleri ile teker teker çarpılırlar.

Aşağıda Seger formülü verilmiş olan bir yumuşak porselen sırının GK nın hesaplanması:

0,25 K_2O
0,50 CaO 0,30 Al_2O_3 2,80 SiO_2
0,15 ZnO
0,10 MgO

K_2O	0,25 .	94	= 23,5	: 2,662	= 8,83 .	8,5	=	75,05
CaO	0,50 .	56	= 28,0	: 2,662	= 10,52 .	5,0	=	52,60
ZnO	0,15 .	81	= 12,1	: 2,662	= 4,54 .	1,8	=	8,17
MgO	0,10 .	40	= 4,0	: 2,662	= 1,50 .	1,0	=	1,50
Al_2O_3	0,30 .	102	= 30,6	: 2,662	= 11,50 .	5,0	=	57,50
SiO_2	2,80 .	60	= 168,0	: 2,662	= 63,11 .	0,8	=	50,48
			266,2		100,00			245,30

245,30 : 100 = $2,45.10^{-5}$

Sırın kübik GK: $2,45.10^{-5}$ veya 245.10^{-7}

Bu hesaplama yönteminden daha kısa olan diğer bir yöntem ile de sırın GK hesaplanır. Kendi mol ağırlıkları ile çarpılan oksitler, yüzde hesabı yapılmaksızın, doğrudan GK değerleri ile çarpılır. Toplam oksit ağırlığı da, toplam çarpım değerine bölünür:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

K_2O	0,25	.	94	=	23,5	. 8,5	= 199,75
CaO	0,50	.	56	=	28,0	. 5,0	= 140,00
ZnO	0,15	.	81	=	12,1	. 1,8	= 21,78
MgO	0,10	.	40	=	4,0	. 1,0	= 4,00
Al_2O_3	0,30	.	102	=	30,6	. 5,0	= 153,00
SiO_2	2,80	.	60	=	168,0	. 0,8	= 134,40
					266,2		652,93

GK = 652,93 : 266,2 = 2,453 . 10^{-5} veya 245.10^{-7}

18.10.4. Sırın Sertliği

Sırlarda tek bir sertlik kavramından söz etmek güçtür. Sırların çok çeşitli olan sertlikleri, gene çeşitli yöntemler ile kontrol edilebilir.

a) Çizilmeye karşı sertlik: Mohs'un sertlik sınıflamasında yer alan maddeler veya elmas ile araştırılır. Belli bir ağırlık ile çizilen sırlı yüzeyde elmas ucun oluşturduğu izin genişliği ve derinliği, sırın çizilmeye karşı direnci hakkında bilgi verir.

b) Aşınmaya karşı sertlik: Çeşitli yöntemlerde yer alan maddeler ile, örneğin kum, SiC, korund gibi maddeler ile yapılan aşındırmada, sır yüzeyinde ortaya çıkan madde eksilmesi (ağırlık kaybı) ile araştırılabilen sertliktir.



Resim 89
Scott'un deney aygıtı.

Resim 89 da Scott tarafından geliştirilen, sırın aşınmaya karşı sertliğini ölçen aygıt görülmektedir. Aşındırıcı olarak seçilen standard kum (30 kg), uzunluğu 47 mm olan bir aralıktan 185 cm yukarıdan, 22,5° eğim ile yerleştirilen sırlı deney parçası üzerine akıtılır. Kumun aktığı aralık, kumun tamamının 15 dakikada akmasına göre ayarlanır. Sırlı deney parçasının deneyden önce ve sonra yapılan hassas tartımları ile sırın aşınmaya karşı sertliği ölçülmüş olur. (Kay: L1)

Sırın aşınmasında sırın esnekliğinin büyük rolü vardır.

c) Darbeye karşı sertlik: Sırın darbe etkisi ile zedelenmesi veya atması için gerekli olan darbe kuvvetinin kp cinsinden ölçülmesi ile bulunur.

Çizilmeye karşı sertliğin en çok gerektiği seramik ürünler şunlar olabilir: Kap-kaçak seramiği, duvar karoları, teknik seramik vb.

Aşınmaya karşı sertliğin gerektiği ürünlerin arasında ise şunlar yer alabilir: Yer karoları, drenaj boruları, mekanik temizleme maddeleri ile temizlenen gereçler (örneğin sağlık gereçleri) vb.

Sırın çizilmeye karşı gösterdiği direnç, şu oksitler ile sıralarına göre, giderek arttırılabilir:

MgO, CaO, SnO_2, ZnO, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, B_2O_3.

% 12 ye varan B_2O_3 oranına kadar sırın çizilme sertliği arttırılır. Ancak bu oranın aşılması ile sırın çizilmeye karşı gösterdiği sertlik yeniden azalır.

Sırların aşınmaya karşı dirençlerinin saptanması çeşitli yöntemler ile yapılır. Bu yöntemlerin hepsinin amacı sırın yüzeyinin uğradığı kayıbın ağırlık olarak saptanmasıdır.

Aşınmaya karşı direncin arttırılmasında rol oynayan oksitler, artan etkilerine göre şöyle sıralanabilirler:

PbO, Al_2O_3, SnO_2, SrO, MgO, CaO, B_2O_3, SiO_2.

Sırlarda aranan sertliklerden darbe sertliği, yalnızca sırın türü, inceliği ve kalınlığı ile bağıntılı olmayıp, alttaki çamurdan da etkilenir. Bu sertliğin gelişmesinde pişme koşulları da büyük rol oynar. Bu özellikler toplu olarak incelendiğinde, sırın darbelere karşı gösterdiği sertliği etkileyen faktörler şöyle sıralanabilirler:

a) Sırın sertliği
b) Çamur ile sır arasındaki gerilim
c) Çamur ile sır arasındaki ara tabaka
d) Çamurun pekişmişliği ve yoğunluğu
e) Sırın esnekliği
f) Sırın kalınlığı
g) Sırlamanın yöntemi (daldırma, püskürtme...)

Darbe sertliğini arttırıcı oksitlerin tamamı henüz bilinmemekte ise de, ZrO_2, SnO_2, PbO, ZnO, B_2O_3, MnO sıralarına göre sertliği arttırıcı rol oynarlar.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

18.10.5. Sırın Elektrik Özellikleri

Sırlar elektrik akımı ile sık sık bir araya gelirler. Örneğin izolatörler, şalter parçaları, elektrik dirençleri gibi.

Elektrik dirençlerinde uygulanan yöntemde, elektrik akımını geçiren direnç teli ile sır arasında yakın ilişki vardır. Metal direnç, porselen, steatit vb. gibi seramik bir malzeme üzerine sarılır. Bunların üzerine de sır çekilerek, düşük sıcaklıkta (yaklaşık 800°C dc) pişirilir. Sırın görevi, elektrik direnci olarak kullanılan metali yalıtmak ve onu dış etkilerden korumaktır.

Bu malzemelerin sırlanmasında genellikle püskürtme yöntemi kullanılır ve dirençler dik olarak pişirilirler. Direncin üzerine çekilen sırın pişerken belli bir viskoziteye sahip olması ve akmaması gerekir. Sırın aynı zamanda dirençe de, onun elektriki değerlerini değiştirecek şekilde etki yapmaması da istenir.

Sırlarda izolasyon özelliklerini arttırıcı rol oynayan oksitler şu sıraya göre dizilebilirler:

CaO, BaO, B_2O_3, PbO, Fe_2O_3, MgO, ZnO, SiO_2

Bu özelliği azaltıcı etkide bulunan oksitler:

Al_2O_3, K_2O, Na_2O

Sırların iletkenliği alkalilerin varlığından büyük ölçüde etkilenir. Alkaliler arttıkça sırın da iletkenliği artar. Kurşun oksiden varlığı alkalilerin olumsuz etkisini belirgin olarak azaltır.

Elektrik dirençlerinde kullanılan sırların bileşimlerinde alkalilerin ya hiç yer almamaları, ya da çok az bulunmaları istenir.

Örnek: (800°C)

0,20 ZnO		1,70 SiO_2
	0,20 Al_2O_3	0,20 ZrO_2
0,80 PbO		0,75 B_2O_3

Yarı iletken sırlar: Elektrik iletkenlik yetenekleri, izolatör ile metal arasında yer alır. Örneğin bir yüksek gerilim izolatörünün sırının yarı iletken olması istenir. Böylelikle izolatör üzerinde gerilimin eşit şekilde dağılması ve atmosfer kirliliğinin de yol açtığı tehlikeli atlamaların önlenmesi sağlanır.

Günümüzde yarı iletken sırlar ile sırlanmış yer karolarının da büyük bir kullanma alanı vardır. Örneğin kimyevi madde üreten fabrikalar, benzin istasyonları, tekstil fabrikaları gibi, elektrostatik yüklerin kaçınılmaz olduğu yerlerde elektriklenmeleri, hatta bazı durumlarda patlamaları önlemek amacı ile, yarı iletken duvar ve yer karoları güvenli bir şekilde kullanılır.

Yarı iletken sırlarda elektrik direnci değeri geniş bir sınır içinde, 0,2 ile 50 Mega-Ohm arasında bulunabilir.

Yarı iletken bir sırın elde edilmesinde uygulanabilecek en belirgin yöntem, saydam bir sıra % 20-40 oranlarında yarı iletken bir oksidin katılması olabilir. Bu oksit sır içinde çözünmeyip, yarı iletkenlik yeteneğinde kristal bir ağ oluşturur.

Sırın içinde farklı değerli iyonların varlığı ile (örneğin Fe^{3+} ve Fe^{2+}, Ni^{3+} ve Li^{+}) veya sırda sağlanan $BaTiO_3$ kristallerinin demir ile birleşmesi ile yarı iletken özellikler artırılabilir.

F. Pauly, 1970 yılında Höhr-Grenzhausen'de yaptığı diploma tezinde, yarı iletken sırların elde edilmesinde en uygun katkıları şu şekilde sıralamıştır: (Kay: P2)

a) En çok % 50 demir katkısı ile

b) En çok % 10 a kadar titan ve 5-20 arasında demir katkısı ile

c) V_2O_5 ve TiO_2 birlikte kullanılması ve zayıf indirgeyici atmosferde pişirimi ile.

18.10.6. Kimyasal Direnç

Sırlar için geniş kapsamlı bir direnç özelliği olan kimyasal direnç, sırların atmosfer etkilerine (rutubet + CO_2) zayıf asit ve bazlara karşı direncini belirler.

Belirli bir bileşimdeki sır, çeşitli etkenlere karşı farklı sonuçlarla karşı koyar, örneğin suyun, gazların, asitlerin ve bazların sır üzerindeki etkileri farklıdır. Sırın yapısının kurşunlu, borlu veya alkalili oluşu her seferinde değişen kimyasal direnç özellikleri gösterir.

Saf alkalili sırların az da olsa bazı kimyasal dirençlerinden söz edilebilir. Fakat rutubete ve hava koşullarına dirençleri azdır.

Genelde Na_2O kimyasal direnci zayıflatıcı rol oynar, bu nedenle Na_2O sırda K_2O ve Li_2O ile yer değiştirebilir. Alkalilerin tümünün sırdan uzaklaştırılması istenirse, ya sırdaki B_2O_3 oranı yükseltilir veya sıra baştan B_2O_3 katkısı yapılır. Bundan amaç, sırın erime noktasının değiştirilmeksizin kimyasal direncinin arttırılmasıdır.

Kurşunlu ve baryumlu sırlardan da büyük bir kimyasal direnç beklenemez. Kimyasal direncin çok önemli olduğu sırlarda bu oksitlerin oranlarını düşük tutmak yararlıdır. Kurşun oksidin SrO ile yer değiştirmesi sonucu, sırın asitlere karşı direnci az da olsa yükseltilebilir.

Sırın içinde SiO_2 oranının artması ile doğru orantılı olarak, kimyasal direncin de arttığı söylenebilir.

Al_2O_3 in sırın içinde belirli bir oranda arttırılması ile de kimyasal direnç artar. Al_2O_3 oranı % 18 i aştığı zaman kimyasal dirençte geriye gidiş başlar.

Titan, ser, kalay ve zirkon oksitler sıralarına göre, sırlarda kimyasal direnci arttırıcı rol oynarlar.

Az oranlarda olmak koşulu ile, CaO ve MgO katkıları sırda asit direncini arttırabilir. Bu oksitler az da olsa sır içinde kristalize olurlarsa, bu kez de sırın asit direnci geriye gider.

Genel olarak da, bir değerli oksitlerin, iki, üç veya dört değerli oksitlerin yerini almaları ile, kimyasal direncin arttığı söylenebilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

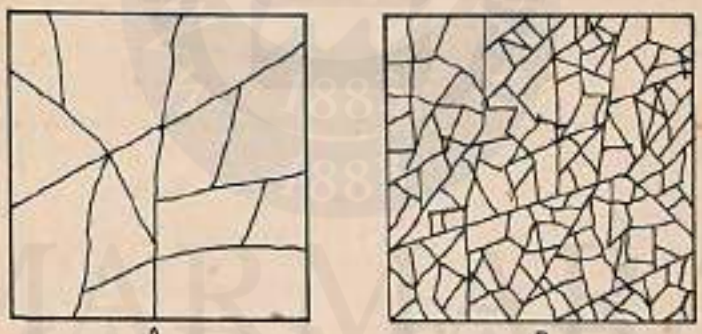
18.11. Seramik Ürünlerde Sır ile Çamur Arasındaki İlişkiler ve Kontrol Yöntemleri

Pişirilme yolu ile son şeklini almış sırlı bir seramik üründe, tipik sır hatalarının baş nedeni, sır ile çamur arasındaki farklı gerilimlerdir. Bu gerilimler iki türlü sır hatasına yol açar: Sır çatlağı ve sır kavlaması. Bu hatalar, sır daha fırında iken (özellikle soğuma sırasında) ortaya çıkabildiği gibi, kullanma sırasında veya uzun süre bekletildikten sonra da ortaya çıkabilir.

Bir sırın alttaki çamur tabakası ile, hata oluşturmayacak şekilde uyuşup uyuşmadığı farklı yöntemler ile kontrol edilir. Kontrollerden elde edilen bilgiler yorumlanıp, değerlendirilerek, sır hatası tanımlanmış olur. Ancak bu tanımlamalardan sonra hatalara önlemler getirilebilir.

18.11.1. Sır Çatlağının Yorumlanması

En eski bir yöntem olan bu yöntem ile sır ile çamur arasındaki gerilim, sırda oluşan çatlakların türüne, sayısına ve büyüklüğüne göre yorumlanabilir.



Resim 90

Sır çatlağı ağı.

Çok ince bir sır çatlağı ağı (Resim 90,B) sır ile çamur arasındaki önemli olabilecek büyüklükte bir gerilimin olduğunu belirler. Gerilimin oluşmasının nedeni olarak sırın fazlaca büzüşmesi gösterilebilir. Bu durumda sırın GK sı çamurdan daha büyüktür.

Sırın GK nın küçük olduğu durumda gözlenen çatlaklar ise daha geniş ve uzun bir görünümdedir (Resim 90,A) Bu çatlakların giderilmesinde, sır bileşimine % 5-12 oranında kvartz katkısından yararlanılabilir.

Çok ince ve sık sır çatlağı ağı olarak ortaya çıkan hatanın giderilmesinde, yalnızca kvartz katkısından yararlanarak sırın genleşme katsayısı düşürülemez. Çok küçük GK na sahip bir sır elde etmek için, sır bileşiminin büyük ölçüde değiştirilmesi gerekir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

18.11.2. Ürkütme Deneyi

İlk kez Harkort tarafından uygulanan bu deney basit olarak, sıcak bir seramik ürünün suya batırılarak ürkütülmesi şeklinde tanımlanır.

Seramik parça, 100°C den başlayarak ısıtılır ve her 20° veya 10°C sıcaklık arttırımında, 20°C sıcaklıktaki suya batırılarak ürkütülür.

120°C de ısıtıldıktan sonra suya batırılan parça sır çatlağı göstermezse, bu durumda parçanın ilk sekiz gün içinde çatlaksız kalacağı varsayılabilir.

150°C deki deneyden çatlaksız çıkan parçaların ise 3-4 ay çatlaksız kalacağı varsayılabilir.

Deney sürdürülüp parçanın çatlamadığı gözlenirse, şu sonuçlar ortaya çıkabilir.

160°C ye dayanabilen parçalar 15 ay, 180°C ye dayanan parçalar 2-3 yıl çatlaksız kalabilirler, 200°C de çatlamayan parçalar ise, süresiz olarak çatlaksız kalabilirler.

Deneyde kullanılan parçalar suya daldırılacak kadar küçük değillerse, büyük parçalardan kırılarak alınabilirler. (Örneğin sağlık gereçleri)

Ürkütme deneyimde parçalar genellikle, sıcaklığı ayarlanabilir bir kurutma dolabında ısıtılırlar. Isıtılan parçaların içine batırıldığı suyun sürekli ısınacağı göz önüne alınarak, su sıcaklığının 20°C de tutulması gerekir.

Parçaların üzerinde oluşabilecek çatlakların kolay görülebilmelerini sağlamak amacı ile, parçanın sırlı yüzeyine renkli sıvılar (örneğin, fuksin çözeltisi veya malahit yeşili) sürülebilir

18.11.3. Singer Deneyi

İlk uygulayıcısı olan Felix Singer'in adı ile anılan bu deneyde, üretimde kullanılan çamurdan küçük bardak veya çanaklar içine, gene üretimde kullanılan sır doldurularak işletmede kullanılan fırında eritilir.

Fırından çıkarılan bardağın içindeki sır çatlama gösterirse sırın üretimde de çatlayacağı, bardak çatlarsa sırın kavlayacağı varsayılabilir.

Sırın ve bardağın herhangi bir çatlaklık göstermemesi durumunda ise, sır ve çamur gerilimlerinin dengeli olduğu anlaşılır.

18.11.4. Halka Gerilim Deneyi

Schurecht'in kendi adı ile de anılan bu deney, Singer deneyinde olduğu gibi işletme koşullarında yürütülür.

Üretimde kullanılan çamurda 5 cm çapında bir halka yapılır. Bu halkanın bir tarafından özenle 0,5-1 cm kalınlığında bir parça kesilerek çıkartılır ve açık bir halka elde edilir. Halka bu şekilde iken dış yüzeyinden sırlanır ve pişirilir.

Halkanın kesilen açıklığının pişme sonucu genişlemiş oluşu (Resim 91,A) sırın çatlayacağını, açıklığın daralmış oluşu da (Resim 91,C) sırın kavlayacağını gösterir.

Halkanın kesilip çıkarılan kısmının pişmeden önce ve sonra ölçülmesinde duyarlı bir ölçme gerekir ve bu işlem için okular mikrometre kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



Resim 91

Schurecht'in deney halkaları.

Miollany 1952 yılında Fransa'da yayınladığı bir yazı ile Schurecht halkalarından çok yönlü yararlanılabileceğini bildirdi. Buna göre, halkanın içine astar, dışına da sır sürülerek aynı anda hem astar hem de sır kontrolü yapılabilmekteydi. Saptanan sonuçlara göre bu yöntemin uygulamadaki sonuçlar ile büyük bir uyum içinde olduğu belirlendi. (Kay: M2)

18.11.5. Optik Deney

Sır yüzeyindeki hatalar çoğu zaman gözle görülemiyebilir. Bu nedenle kullanılan bir büyüteç bile, gözle seçilemeyen sır hatalarının görülmesine yardımcı olabilir.

Sır hatasının optik araçlar ile gözlenmesinde en çok kullanılan gereç mikroskoptur. Mikroskop aracılığı ile hatalar daha ayrıntılı olarak saptanabilir. Örneğin, yüzeyi parlak ve iyi erimiş bir görünümde olan, sırın içindeki erimemiş parçalar veya gaz kabarcıkları görülebilir. Sırdan özel yöntemler ile alınan dikey ve yatay kesitler, gene özel mikroskoplarda incelendiğinde, sırdaki ara tabaka oluşumu, madde dönüşümleri, camlaşmamış oluşumlar kolaylıkla izlenebilir.

Normal işletme kontrollarında kuvvetli bir mikroskop veya 30 kez büyütmeli bir biokular aracılığı ile sırdaki iğne delikleri, çatlaklıklar, renklendirici madde dağılımları izlenebilir. (Resim 92)



Resim 92

50 X büyütmeli ayarlanabilir mikroskop. (Leitz-Wetzlar)

18.11.6. Dilatometre Deneyi

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Dilatometre aygıtı ile, sır olsun, çamur olsun, bir maddenin sıcaklık genleşmesi ve küçülmesi ölçülür. (Bk. Resim 15)

Termik genleşmenin ölçümü yeni bir buluş olmayıp, 1925 yılında Steger ve 1931 yılında da Salmang tarafından ilk uygulamaları yapıldı. (Kay: L4)

Son yirmi yılda yapılan büyük aşamalar ile, termik genleşme-küçülme ölçümlerinde, uygulanan modern yöntemler sayesinde çok doğru ve kesin sonuçlar elde edildi.

Termik genleşme-küçülme ölçümlerinin yapıldığı dilatometre aygıtının günümüze dek çeşitli yapıda olanları kullanılmıştır:

a) Mekanik dilatometre

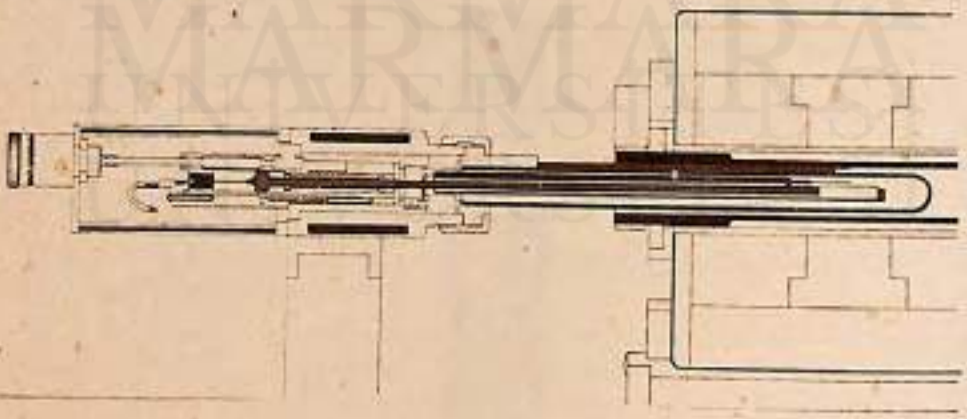
b) Mekanik-optik dilatometre

c) Optik dilatometre

d) Elektroteknik dilatometre (Resim 93)

Günümüzde c ve d olarak tanımlanan dilatometreler kullanılmaktadır.

Optik bir dilatometrenin çalışma prensibi şöyledir: Yanyana duran ve bir taraflarından kapalı olan kvartz boruların içine, genleşmesi belli bir ayar çubuğu ile deney çubuğu yerleştirilir. Bu sistem, düzgün ısıtmalı silindirik formdaki elektrik fırınının içine sokulur. Her iki çubuk da bir prizmaya değer ve bu prizma ayar çubuğunun artan sıcaklık ile oluşturduğu hareketi, ışık noktası şeklinde yatay doğrultuda gösterir. Deney çubuğunun hareketi ise düşey doğrultudaki ışık noktası ile gösterilir. Böylece ortaya çıkan bileşik eğri hareketi, bir ekran üzerinde izlenebilir ve fotoğraf kâğıdına kaydedilebilir.



Resim 93

Elektronik dilatometre kesiti. (Netzsch-Selb)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Genleşme-küçülme eğrileri elektronik dilatometrelerde, bir yazıcı aracılığı ile, aynı anda bir kağıt üzerine de çizilebilir. Bu kağıtta genleşme eğrisinden başka, sıcaklık eğrisi de görülebilir.

Elde edilen genleşme-küçülme eğrilerinden kontrolü yapılan sır, çamur veya tek bir maddenin genleşme katsayısı hesaplanır. Aynı zamanda sır ve çamurdan ayrı ayrı çekilen dilatometre eğrileri birbirleri ile çakıştırılarak kontrol edilirlerse, çamur ve sırın genleşmelerinin uygun olup olmadıkları gözlenebilir.

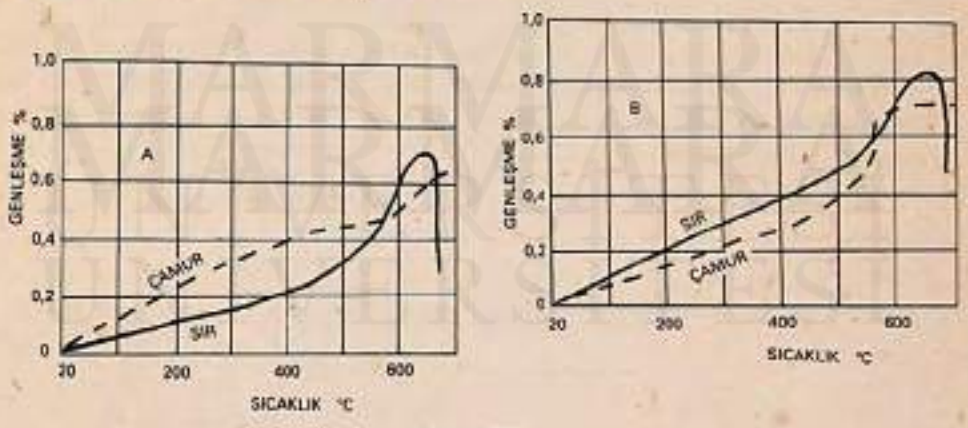
Genleşmesi ölçülecek olan sırdan deney çubuğu yapmak için çeşitli yöntemler uygulanabilir:

İçinde kabarcık kalmayıncaya dek bir pota içinde eritilen sır, bir seramik plakanın üzerine ince bir şekilde akıtılır.

Erimiş sırdan bir metal çubuk aracılığı ile sır çekilerek de deney çubuğu hazırlanabilir.

En çok uygulanan bir diğer yöntemde ise, hafif bir tuğla yaklaşık deney çubuğu boyutlarında oyulur. Bu oyuğun içi kaolin bulamacı ile sıvanarak eriyen sırın tuğlanın derinliğine kayması ve büyük ölçüde de çepere yapışması önlenir. Bu oyuğun içi kontrolü yapılacak sır ile doldurulur. İşletme fırınında yapılan pişirmeden sonra sır kütlesi (diğer yöntemlere de uygulandığı gibi) elmas testere aracılığı ile istenen boyutlara getirilir.

Sırdan dökülerek, çekilerek veya kesilerek elde edilen sır çubuğu, dilatometre aygıtına bağlanmadan önce, içindeki gerilimlerinin kaldırılması amacı ile 600-700°C ye kadar yeniden ısıtılarak soğutulur.



Resim 94

Çamur ve sırın dilatometre genleşme eğrileri.

Sırın çamur üzerinde çatlaksız kalabilmesi için sırın GK nın çamurunkinden küçük olması gerekir. (Resim 94,A) Bu durumda sır çamur tarafından basınç altında tutulmaktadır.

Bu durumun tersinin olması halinde ise, yani sırın GK nın çamurunkinden büyük olması durumunda, (Resim 94,B) sır gerilimi altında demektir. Bu da sırın çamur üzerinde çatlayabileceğini gösterir.

Dilatometre aygıtı ile yapılan GK ölçümlerinde, deneyin geçerliliği yalnızca sırın transformasyon noktasının altındadır. Çünkü, transformasyon noktasının üzerinde sır yumuşamaya başlamış olmaktadır. Yumuşak durumdaki sır, çamurun her türlü genleşme ve küçülmesine karşı koyabileceğinden, bu noktalardaki ölçümlerden sırın çatlayıp, çatlamayacağına karar verilemez.

Sır ile çamurun gerçek uyuşması, soğuma sırasında, sırın transformasyon noktasının altından ortam sıcaklığına kadar olan bölgede ortaya çıkar.

Eğer bu bölgede çamur daha fazla küçülerek (daha büyük bir GK demektir) sır basınç altında tutabiliyorsa, sır çamur üzerinde çatlamadan kalabilir.

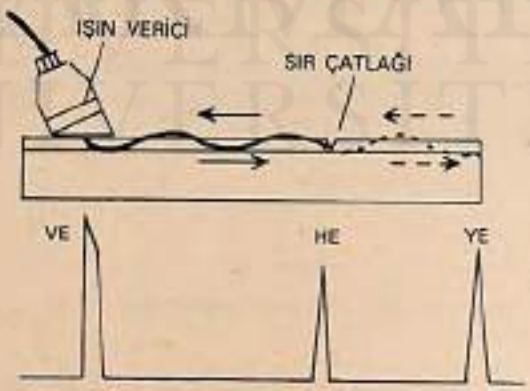
Normal bir akçini çamurunun dilatometre ölçümünde 400°C de çizgisel GK $65.10^{-7}/°C$ de bulunduğu zaman, bu çamur üzerinde çatlaksız olarak kalması gereken sırın çizgisel GK değerinin de, yaklaşık $50\text{-}55.10^{-7}/°C$ değerleri arasında olması istenir. (Kay: A1)

18.11.7. Ultrasın Deneyi

Son yirmi yılda büyük ölçüde kullanma alanı bulan bu deney ile, özellikle izolatör türündeki seramik ürünlerin, yüzeylerinde olduğu kadar içlerindeki hatalar da ortaya çıkarılabilmektedir.

Sırlı yüzeylerin ultrasın yöntemi ile kontrolunda uygulanan dalgaların kullanılmaları, kısa denecek bir zamandan beri değerlendirilmektedir.

Sırlı yüzey üzerine belli bir açı ile yerleştirilen ışın verici başlıktan çıkan dalgalar, sır yüzeyinde bir hataya rastlamadığı sürece eko vermeden, keskin köşeli yüzünden yansıma ekosu yaparak geri döner. Dalgalar sır yüzeyinde sır çatlağı, krater, yabancı parça, sır almayan bölge gibi hatalara rastlarsa, hata ekosu verir. (Resim 95)



Resim 95

Ultra ışın deneyi şeması
(VE: Verici eko, HE: Hata ekosu,
YE: Yansıma ekosu)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

18.11.8. Çubuk Gerilim Deneyi

İlk kez Steger tarafından uygulanan ve 1937 yılında yayınlanan bu deney, çamur ile sırın uyuşmasını kontrol eden yöntemlerden biridir. Bu deneyde yatay bir fırın içinde, bir tarafından tutturulan bir çubuk ile çalışılır. (Resim 96) Bu çubuğun bir yüzü, belirli bir boyutta sırlıdır.

Çubuk fırın içinde iken fırın düzenli bir sıcaklık arttırımı ile ısıtılır ve sonra da soğutulursa, çubuğa bağlı gösterge sır ve çamur arasındaki gerilimleri gösterir.



Resim 96

Çubuk gerilim deneyi aygıtı ve yazıcısı. (Netzsch-Selb)

Deneyin en önemli ve kaydedilmesi gereken bölümü, sırın transformasyon noktasına kadar ısıtılmasından sonra, çok düzenli bir şekilde soğutulması ile başlar.

Bu soğuma sırasında sır alttaki çamurdan daha çok küçülürse, sırın GK nın çamurunkinden daha büyük olduğu ortaya çıkar. Göstergenin resimdeki konuma göre aşağıya sapması, sırın çatlamaya yatkın olduğunu gösterir.

Bunun tersi olupta, gösterge gene resimdeki konuma göre yukarı doğru saparsa sırın basınç altında olduğu ve çatlaksız kalacağı sonucuna varılır. Bu durumda sırın GK çamurun GK ndan daha küçüktür.

Bu yöntem ile yapılan ölçümlerde, bir ucundan tutturulan deney çubuğu, pişme sırasında kendi ağırlığı ile az da olsa aşağıya doğru sarkarak eğilebilir. Bu sakıncayı gidermek için, deney çubuğu 90° çevrilip daha dirençli olabilecek bir şekilde tutturulur.

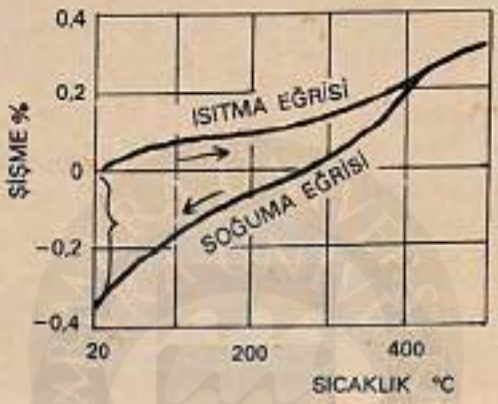
18.11.9. Otoklav Deneyi

Ortam nemliliği ile gözenekli çamurların şişebileceği ve bu çamur şişmesinin de sır çatlaklığına neden olabileceği gerçeği, seramik dünyasında 1928 den beri bilinmektedir. Bu bilince göre geliştirilen bir kontrol yöntemi de otoklav deneyidir.

Otoklav basınca dayanıklı bir kazan olup, içindeki buhar basıncı, ya dışarıdan kazana belirli basınçlarda basılan buhar ile, ya da kazanın içindeki suyun dışardan ısıtılması ile elde edilebilir.

Otoklav ile, normal koşullarda ancak belirli bir sürede oluşacak ve çamuru şişirecek dış etken, yapay olarak basınçlı buhar ile kısa sürede elde edilir.

Otoklav içinde belirli bir sürede deneyi yapılan çamurun ne kadar bir şişme gösterdiği, dilatometre aygıtında ölçülebilir. (Resim 97)



Resim 97

Dilatometrede çekilmiş şişme eğrisi.

Otoklav'ın içinde oluşturulan buhar basıncının değeri ile basıncın etki süresi çarpılarak, seramik ürünün çatlamadan kalabileceği yıl sayısı hesaplanabilir.

Aşağıdaki tabloda, süs eşyası, mutfak eşyası ve duvar karosu gibi ürünlerin otoklav deneyi sonuçlarına göre, rutubetli bir ortamdaki dayanma süreleri belirlenmiştir. (Kay: L3a)

Otoklav basıncı (atü)	Deney süresi (saat)	Deney sonucu	Çatlamaksızın yaklaşık dayanma süresi (yıl)
6	1/2	Çatlaksız	1-2
6	1	"	2-3
6	1,5	"	4-6
6	2	"	9-10
6	2,5	"	13-15
6	3	"	16-18
6	3,5	"	20
6	4	"	30
6	5	"	> 30

18.12. Seramik Sırlarında Ortaya Çıkan Çeşitli Hatalar ve Giderilmeleri

Sırlı ürünlerde ortaya çıkabilecek sır hatalarını araştırmak ve gereken önlemleri almak için, başlangıçta hata kaynaklarının araştırılması gerekir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sır hatalarının ortaya çıkmaması için veya hata ortaya çıkmışsa nedenini bulmak için, öncelikle hammadde kontrolüne önem vermek gerekir. Özellikle yeni gelen hammaddelerin, eski hammadde ile olan farklılıkları bilinmelidir. Sır hatalarında büyük söz sahibi olan çinko oksit, kvartz, feldspat, kaolin vb. gibi hammaddeler, kaynakları değişsin veya değişmesin sık sık kontrol edilmelidir.

Reçetenin her zaman aynı koşullarda, eksiksiz ve doğru tartılmasına özen gösterilmelidir.

Sırın öğütülme koşulları da önemlidir. Sırın inceliğini öğütme süresi ile değil, elek kalıntısı ile kontrol altında tutmalıdır.

Sırın işletmede kullanılmadan önce, bir önceki sır ile aynı koşullarda pişirilmesi ve sonucun gözlenmesi ile sonradan ortaya çıkması olası hatalar önceden görülebilir.

Bu önlemlere karşın sırlarda hatalar ortaya çıktığında, hatanın türüne göre, belli bir yöntem ile geliştirilen sistemlere bağlı kalmak koşulu ile çeşitli önlemler alınabilir.

Çok sık ortaya çıkabilen sır hatalarını ve bunların giderilmesinde uygulanabilecek yöntemleri Hermann Seger toplu bir şekilde belirlemiştir. Uygulamada iyi sonuçlar verdiği deneyimler ile saptanan Seger kuralları şunlardır: (Kay: L3a)

I. Çamurun bileşimini değiştirmeksizin sırda alınacak önlemler:

a) Sır çatlaklığı durumunda:

1. SiO_2 oranı yükseltilip, alkali oranı düşürülür. SiO_2 in yükseltilmesi sonucu sır camlaşma yeteneğini yitirirse, SiO_2 in arttırılması Al_2O_3 ile birlikte düşünülmelidir. Bu durumda ise, sırın erime noktasının da yükseleceği bilinmelidir.

2. Bor oksit arttırılıp, aynı oranda, SiO_2 azaltılmalıdır. Bu da sırın erime noktasının düşmesine yol açar.

b) Sır kavlaması durumunda:

1. SiO_2 oranı düşürülüp, alkali oranı yükseltilir. Böylece sırın erime noktası da düşer.

2. B_2O_3 azaltılıp, aynı oranda SiO_2 arttırılır. Bu da sırın erime noktasının yükselmesi demektir.

II. Sır bileşimini değiştirmeksizin çamurda alınacak önlemler:

a) Sır çatlaklığı durumunda:

1. Çamurdaki çok özlü kil veya kaolinleri azaltmak ve aynı zamanda kvartz oranını arttırmak.

2. Çamurun bünyesine kilcevherini kaolinin bir kısmı yerine plastik bir kilden almak.

3. Kvartzı daha ince öğütülüp, çamur içinde daha iyi ve ince dağılmasını sağlamak.

4. Feldspat oranını düşürmek.

5. Çamurda kalk kullanmak veya oranını arttırmak.

b) Sır kavlaması durumunda:

1. Çamurdaki özlü maddeleri arturmak ve aynı zamanda da çamurdaki kvartz oranını azaltmak

2. Çamur bünyesindeki kilcevherini plastik bir kil yerine, büyük ölçüde kaolinden almak.

3. Çamur bünyesinde yer alacak olan kvartzı çok ince öğütmemek.

4. Çamurdaki feldspat oranını arturmak.

III. Çamur ve sır bileşimini değiştirmeksizin alınacak önlemler:

a) Sır çatlaklığı durumunda:

1. Bisküi pişirimini daha yüksek tutmak.

2. Sır pişirim sıcaklığını bir miktar yükseltmek,

3. Ürünü daha ince sırlamak.

4. Pişmiş ürünü daha yavaş soğutmak.

b) Sır kavlaması durumunda:

1) Büsküi pişirim sıcaklığını bir miktar düşürmek.

2. Sırı çok ince öğütmemek.

18.13. Artistik Sırlar

Artistik sır adı altında toplanan sırlar, endüstriyel üretimde az kullanılan veya hiç kullanılmayan, buna karşın, endüstriyel yöntemler ile üretilen parçaları da kapsamak üzere, kullanıldığı her ürüne sanatsal değer katan sırlardır.

Artistik sırların tanımlanmasında ön planda gelen iki belirgin özellik, artistik sırların doku ve renk özellikleridir.

Örneğin bir saydam porselen sırında veya örtücü bir akçini sırında ilk aranan özellik, hatasızlık ve standartlık, aynı renk, doku ve görüntü özellikleridir.

Artistik sırlarda ise renk ve özellikle doku elde etmede, rastlantılardan sırın bir özelliği gibi yararlanılır.

Artistik sırlar, doku ve elde ediliş özelliklerine göre gruplara ayrılabilirler. Bu gruplar altında toplanabilecek artistik sırlar şunlardır:

18.13.1. Mat Sırlar

Adından da anlaşıldığı gibi, mat sır olarak, seramik ürününün yüzeyini mat bir sır tabakası ile kaplayan genellikle örtücü özellik gösteren ve parçanın kalitesini arttırıcı özellikteki sırlar tanımlanabilir.

Mat sırların kullanılmaları ile, üretimdeki çamurun bünyesinde ucuz ve kirli renkte pişen hammaddelerin kullanma olanağı artar. Alttaki çamur hangi renkte pişerse pişsin, ürünün kalitesini, bu çamur rengini gizleyebilen üstteki mat sır belirler.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Mat sırlar ile seramik parçaların çeşitli dekor olanakları vardır. Mat sır bileşimine göre çeşitli renk ve oksitler ile renklendirilebileceği gibi, üzerine parlak ve akıcı sırlar sürülerek, ortaya çıkabilecek dekor olanaklarından da yararlanılır.

Mat sırlar olumlu bir özelliğe daha sahiptirler, bu da mat sırların hemen hiç akıcı olmamalarıdır. Mat sırların üzerine sürülen akıcı sırların akıcılığı bu sır tarafından yavaşlatılır, kalınlık ve sıcaklığa göre akma şekli ayarlanabilir.

Mat sırlar pişme sıcaklıklarının üzerinde pişirilirse, çoğunlukla parlaklık özelliği gösterirler.

Mat sır üretiminde en çok kullanılan yöntem, renksiz saydam bir sırın çeşitli katkılar ile matlaştırılmasıdır. Her katkı maddesi de sıra farklı bir yüzey dokusu ve renklendirmede de farklı renk özellikleri kazandırır. Matlaştırmadaki fark, sırın türüne de büyük ölçüde bağlıdır. Örneğin matlaştırılacak olan sırın kurşunlu, alkalili, borlu oluşu gibi.

Genel olarak en basit yöntem ile mat sır elde etmek için, Seger formülünde bir bazik silikat oluşacak şekilde Al_2O_3 azaltılıp SiO_2 yükseltilir.

$Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 2$ olduğu zaman matlık ortaya çıkar:

$$PbO \cdot 0{,}35\ Al_2O_3 \cdot 0{,}70\ SiO_2$$

ZnO, mat sırların elde edilmesinde en çok kullanılan katkı maddelerinden biridir. Sırın türüne ve akıcılığına göre % 5-25 ZnO katkısı ile mat, camsı ve çok az ışık geçirgenliği olan sır elde edilebilir. "İpek matı" olarak tanımlanan düzgün yüzeyli, çinko katkılı bir mat sır SP 03a sıcaklığında şu bileşim ile elde edilebilir. (Kay: A6)

$$\begin{matrix} 0{,}040\ K_2O \\ 0{,}020\ Na_2O \\ 0{,}240\ CaO \\ 0{,}700\ PbO \end{matrix} \qquad 0{,}175 \qquad Al_2O_3 \cdot 1{,}75\ SiO_2$$

$$+\ \%\ 20\ ZnO$$

Hemen hemen her Seger formülünde, ZnO in 0,55 molün üzerinde olması veya aynı oranda CaO in bulunması veya her ikisinin de toplamının 0,55 molün üzerinde olması ile mat sırlar elde edilebilir.

Borlu sırların artan oranlarda ZnO ve CaO ile matlaşırılmasında, her seferinde yüzeyde giderek artan, pullu görünümde dokular oluşur. Bu sırların renklendirilmelerinden ilginç sonuçlar elde edilir.

Matlaşırıcı olarak kullanılan çinko oksidin, renk veren oksitler üzerindeki etkisini bilmelidir. Örneğin krom yeşili sırlar kirli gri-yeşil renk alırlar. Kobalt önemli bir renk değişikliğine uğramaz. Bakır ve mangan, sırın bileşimine de bağlı olarak farklı renklere yönelirler. Demir ile koyu kızıl-kahverengi renk elde edilir. Nikel ile ise de buz mavisinden yaprak yeşiline kadar renkler elde edilebilir.

Matlaşırıcı olarak kullanılan $CaCO_3$ (mermer, kalktaşı, tebeşir) ile yarı saydam görünümlü matlıkta sırlar elde edilebilir. Katkı oranı % 40'a kadar çıkabilir.

Yukarda adı geçen $CaCO_3$ bileşimli hammaddeler ucuz ve bol bulunabilir olduklarından, mat artistik sırların yapımında kendilerinden büyük ölçüde yararlanılır.

Kurşunlu bir sırın CaO ile matlaştırılması sonucu düzgün bir sır yüzeyi elde edilir ve fildişi bir renk oluşur.

Alkalili sırlar kalsiyum bileşikleri ile matlaştırıldıklarında daha beyaz görünümlü mat sırlar elde edilebilir. Normal koşullarda matlığın türü yarı geçirgen olup, parça üzerinde sıraltı dekoru varsa, renkler yüzeye ilginç bir şekilde yansırlar.

Kalsiyum bileşikli mat sırlarla renkler tonlarını korurlar: Türkuaz, mor ve mavi-lâcivert değişikliğe uğramaz.

$CaCO_3$ ile matlaştırılmış sırların renklendirilmelerinde kullanılan oksitlerden hemen yalnızca krom ile iyi sonuç alınamaz. Bu sırlardan kromun, verdiği yeşil renk yerini sarıya bırakır.

Normal katkı oranlarının giderek aşılması ile $CaCO_3$ ile sır yüzeyinde oluşturulan mat doku, sert ve üzerine çizildiği zaman iz kalabilen anlamında olarak, "taş matı" olarak tanımlanır.

Basit kurşunlu bir sıra % 5-12 TiO_2 katkısı ile de mat sır elde edilebilir. Titan ile doyurulmuş bir sırın yüzeyinde soğurken çok küçük ve sayısız kristaller oluşur. Titan katkısının artması ile orantılı olarak sırın matlığı da artar ve sonuçta sır yüzeyinde çok sert ve aşındırıcı görünümde bir sır kabuğu tabakası oluşur.

Çok yüksek oranlarda sıra yapılan TiO_2 katkısının sırı yeniden yumuşattığı saptanmıştır. Titanın sır içinde eritici özelliğini gösterdiği bu katkı oranı, yaklaşık % 25-28 dolayındadır.

Kurşunlu ve alkalili sırlar titan ile matlaştırıldıklarında krem renginden açık sarıya kadar değişen renkler ortaya çıkar.

Titanın sırlara rutil şeklinde katkısında dikkat edilecek nokta, rutilin titan oksit içeriğinin % 85 ile % 98 arasında oynayabileceğidir. Rutilin demir içeriğine de bağlı olarak, sırlarda rutil ile, her seferinde değişen renk, doku ve matlıkta sırlar elde edilebilir.

Yüzeyi mumlu görünüşte, mat sırların yapımında da titandan yararlanılabilir. Normal bir saydam sıra yaklaşık % 5 TiO_2 ve % 5 SnO_2 birlikte katıldıklarında yüzeyi donuk mum görünümünde mat artistik sırlar elde edilebilir. Aşağıdaki sır reçetesi, SP 03a sıcaklığında pişen kırmızı-kahverengi renkli mumlu görünümde bir artistik sır oluşturur: (Kay: A6)

25 Kısım Kırmızı çömlekçi kili
10 Kısım Kaolin
65 Kısım Sülyen
6 Kısım Kalay oksit
5 Kısım Titan oksit

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Titan matı sırlarda hemen bütün renk veren oksitler ile değişik renkler elde edilir. Örneğin, kobalt ile mavi yerine gri-yeşil, bakır ile de saf yeşil yerine mavi-yeşil renk elde edilir. Krom ile de gri ve kahverengi-yeşil tonları ortaya çıkar. Kırmızı pişen killerdeki demir ile çok iyi birleşebilen TiO_2, kilin üzerinde kahverengi dalgalar gösterir.

Talk ($3MgO \cdot 4 SiO_2 \cdot H_2O$) ile matlaştırılan kurşunlu sırlardan olumlu sonuçlar alınabilir. Ancak talk matı sırlar erime noktalarının üzerinde pişirildiklerinde, yüzeyde kabarcıklar oluşur.

Genel olarak renkli pişen çamurlar üzerinde talk matı sırlar, alttaki çamurdan etkilenmeyerek renklerini korurlar.

Talk matı sırlarda da kalay, mermer ve titanın aynı anda kullanılmaları ile de, değişik mat yüzeyler elde edilebilir.

Kobalt ile renklendirilmiş sırların talk ile matlaştırılması ile kobalttan mor renkler elde edilebilir.

BaO in boryum karbonattan alınması ile, sırlarda BaO ile de, sırın akışkanlığına göre % 15-30 katkılar ile matlık elde edilebilir. Bu sırlar örtücü mat sırlardır. Düşük SiO_2 içeren sırlarda $BaCO_3$ ile iyi sonuçlar elde edilebilir. Aşağıda reçetesi verilen sır, SP la ile 6a gibi geniş bir aralıkta yumuşak mat bir yüzey oluşturarak erir.

% 8,5 Albit
% 11,2 Sülyen
% 10,1 Kaolin
% 18,8 Kvartz
% 51,4 Baryum karbonat

Bu sır % 2-4 oranında Mn bileşikleri ile renklendirildiğinde koyu kızıl kahverengi bir mat sır elde edilebilir.

SrO ile de ($SrCO_3$ olarak) hemen her tür sırda, % 20-30 katkılar ile mat sırlar elde edilebilir. Başarılı mat sırların yapımında, alkilili sırlarda, SrO katkısının % 50 dolayında tutulması gerekir.

Sırlarda matlığın elde edilmesinde, ucuz maddelerden de yararlanılabilinir. Bunların başında kaolin gelir. Temiz, beyaz pişen ve kilcevheri oranı yüksek kaolinler, basit parlak sırlara % 25 den başlayan oranlarda katılarak mat sırlar elde edilir.

Pişmiş parlak bir sır, dekor amacı ile sonradan da matlaştırılabilir: 4 kısım HF, 5 kısım HCl ve 35 kısım sudan oluşan karışım banyosu içine, yalnızca matlaştırılacak bölgeleri mum ile kaplanmamış parça batırılır. İki - beş dakika süre ile bu asit banyosu içinde tutulan parça bol su ile çalkalanır. Mum ile kaplanmış bölgeler asitten etkilenmeyeceklerinden bu bölgeler parlak kalırlar, diğer yerler ise matlaşırlar,

Bu yöntem genellikle cam ve yüksek değerli porselen eşyanın dekorlanmasında kullanılır.

ÇEŞİTLİ RENKLENDİRİCİLERİN MAT SIRLARDA VERDİKLERİ RENKLER (Kay: L3)

A = Alkali sır, K = Kurşunlu sır, B = Kurşun - borlu sır

		ÇİNKO MATI	TİTAN MATI	MERMER MATI	TALK MATI	BARYUM MATI	KAOLİN MATI
$CuCO_3$ % 4	A	Mavi-Yeşil	Lekeli Yeşil	Türkuaz	Türkuaz	Mavi-Yeşil	Cam Yeşili
	K	Yosun Yeşili	Lekeli Yeşil	Koyu Yeşil	Açık Yeşil	Acı Yeşil	Yosun Yeşili
	B	Parlak Yeşil	Normal Yeşil	Mavi-Yeşil	Yosun Yeşili	Mavi-Yeşil	Açık Yeşil
$CoCO_3$ % 2	A	Parlak Mavi	Benekli K.Mavi	Koyu Mavi	Açık Mavi	—	Parlak Mavi
	K	Mavi	Benekli Gri	Mürekkep Mavisi	Mor-Mavi	Koyu Mavi	Mavi Siyah
	B	Koyu Mavi	Mavi-Gri	Mavi	Mor-Mavi	Koyu Mavi	Kurşuni Mavi
Fe_2O_3 % 4	A	Turuncu-Kahve	Sarı, Sarı Lekeli	Açık Sarı	Açık Sarı	—	Kızıl-Kahve
	K	Sarı-Turuncu	Kahverengi	Kahverengi	Lekeli Kahve	Koyu Sarı	Gri-Kahve.
	B	Sarı-Kahve	Açık kahve	Sarı-Kahve.	Koyu Kahve	Sarı-Kahve.	Krem
$MnCO_3$ % 4	A	Mor-Kahve.	Mor-Kahve.	Mor-Kahve.	Sütlü Kahve.	—	Pas Rengi
	K	Koyu Kahve	Çikolata-Kahve.	Koyu Kahve.	Mor-Kahve.	Koyu Kahve.	Bej
	B	Koyu Kahve.	Çikolata-Kahve.	Koyu Kahve.	Mor-Kahve.	Koyu-Kahve.	Koyu Kahve.
Cr_2O_3 % 2	A	Gri	Yeşil-Kahve	Açık Yeşil	Açık Yeşil	—	Yosun Yeşili
	K	Kahverengi	Kahverengi	Sarı-Kahve.	Kahverengi	Sarı-Yeşil	Gri-Yeşil
	B	Gri-Kahve.	Gri-Yeşil	Gri-Yeşil	Yeşil-Kahve.	Sarı	Yeşil
$NiCO_3$ % 4	A	Mavi	Kahverengi	Koyu Kahve.	Seladon Yeş.	—	Kahve-Yeşil
	K	Koyu Mavi	Yeşil	Gri-Yeşil	Sarı	Açık Kahve.	Kahve.-Yeşil
	B	Gri-Yeşil	Yeşil	Koyu Kahve.-Yeşil	Açık Sarı	Kahverengi	Açık Gri

18.13.2. Krakle Sırlar.

Krakle sır sözcüğü ile, yüzeyi belirgin bir çatlak ağı ile kaplı sırlar tanımlanır. Artistik amaçlar ile sırlarda krakle (= çatlaklı) yüzeyler oluşturmak için sırın altındaki çamurdan kvartz ve kalk uzaklaştırılır. Bu sonuncusunun çamurdan uzaklaşması ile çamur ile sır arasındaki ara tabaka ilişkileri de zayıflayacağından sır çatlaklığa yapay olarak itilmiş olur.

Sırda krakleyi arttırmak için, çamurdan başka sırda da bazı değişiklikler yapılabilir. Bunun için ilk aşamada sırın genleşme katsayısını olabildiğince yükseltmek gerekir. Bu da sırda basit olarak alkalilerin yükseltilmesi ve SiO_2 in azaltılması ile yapılabilir.

Bol alkalili sırlarda, K_2O ve Na_2O in yanısıra Li_2O in kullanılması ile de başarılı krakle sırlar üretilebilir. Bu yöntem ile üretilen krakle sırların bir avantajı da, kalın sürülseler bile iğne deliği hatası göstermemeleridir.

Kural olarak sırın çatlaklığa yatkınlığı, sırın kalın sürülmesi ile doğru orantılıdır.

Fırından çatlaksız çıkan bir parçanın istenirse tümünde veya belirli yerlerinde çatlaklar oluşturulabilir. Bunun için parça sıcak iken suya sokulabilir veya süngerle belirli bölgeleri ıslatılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sır çatlaklarını süsleme özelliği açısından belirginleştirmek için, çatlakların araları renklendirilir. Bu işlem, örtücü krakle sırlarda daha iyi sonuçlar verir.

En basit şekli ile çatlaklar pas, çini mürekkebi veya is ile ovularak görünür şekle getirilebilirler.

Daha kalıcı dokular elde etmek için, sır çatlaklarının şeker çözeltisi ile ovulup, düşük sıcaklıkta pişirilmesi veya parçanın ovma işleminden sonra pişirilmeksizin seyreltik H_2SO_4 ile yıkanması da denenebilir.

Renk paleti geniş çatlaklar elde etmek için de renk veren maddelerin çeşitli bileşikleri, hatta tuzları kullanılabilir. Bu bileşiklerin sudaki çözeltilerine daldırılan parça, çatlaklarından bu renkleri çeker. Parçanın bir kez daha dişirilmesi ile, çatlaklar renklendirilmiş olur.

Örtücü ve yarı mat yüzeyli çatlaklı sırlar, mat krakle sınıfına girerler. Bu sırların elde edilmesinde, GK yüksek olan ve aynı zamanda sırda matlık yapabilecek maddelerden yararlanılır. Bu sınıfa giren matlık maddeleri şunlardır: Kaolin, Li_2CO_3, $SrCO_3$, wollastonit ($CaO \cdot SiO_2$). Bu maddeler yüksek alkalili sırlara, aranan matlık elde edilinceye dek artan oranlarda katılırlar.

Parlak ve mat görünümlü krakle sırlardan başka, deri kraklesi olarak tanımlanan sırlar da vardır.

Bu sırlarda çatlaklar birbirlerinden uzakta dururlar ve çatlakların arası ve derinliği göz ile görülebilir.

Deri kraklesi sırlar pratikte iki sırdan oluşur. Üstte, pişmeden önce veya pişme sırasında çatlayan bir sır, altta da normal bir sır vardır. Sırlardan biri veya her ikisi de renklendirildiklerinde, üstteki deri kraklesi sır daha belirginleşir.

Üstteki sırın pişme sırasında deri dokusu oluşturacak şekilde çatlamasını sağlayan bazı oksitler vardır. Bunlar içinde en belirgin olanları, MgO, ZnO gibi oksitlerdir.

$$\begin{matrix} 0{,}25\ CaO \\ 0{,}75\ PbO \end{matrix} \quad 0{,}10\ Al_2O_3 \quad 1{,}0\ SiO_2$$

bileşimde bir sır % 70 ZnO katkısı ile öğütülüp,

$$\begin{matrix} 0{,}20\ CaO \\ 0{,}80\ PbO \end{matrix} \quad 0{,}17\ Al_2O_3 \quad 1{,}7\ SiO_2$$

bileşimdeki, herhangi bir oksit ile de renklendirilmiş olan sırın üzerine kalın olarak sürülürse, SP 03a sıcaklığında deri kraklesi bir sır elde edilebilir. (Kay: A6)

Yatay yüzlerde kullanılacak olan sırların, daha fırına girmeden hamken çatlaması istenirse sıra özlü kil, kaolin, dekstrin, jelâtin gibi maddeler katılabilir. Bu sırlar daha kururken iri parçalar şeklinde çatlayacaklarından, fırından çıktıktan sonra da deri kraklesi görünümünü sağlarlar.

18.13.3. Toplanmalı Sırlar

Pişme sırasında damarlar ve adacıklar şeklinde çekilerek, yüzeyde alttaki sır veya çamur görülecek şekilde toplanan sırlardır.

Bu oluşumun sırın yüzey gerilimi ile büyük ilgisi vardır. Toplanmalı artistik sırlar elde etmek için, sırın yapısında büyük yüzey gerilimine sahip olan oksitlerin yer alması gerekir. Büyük yüzey gerilimi gösteren oksitler şunlardır: CaO, Al_2O_3, MgO, ZnO, NiO, SnO_2, Cr_2O_3, V_2O_5.

Yüzey gerilimi 300 dyn/cm olan sırlarda genellikle SP 04a - 02a sıcaklıkları arasında toplanmalı sırlar elde edilebilir. Daha yüksek sıcaklıklarda aynı dokuyu elde etmek için 300 dyn/cm nin üzerinde bir yüzey geriliminin olması gerekir.

Artistik amaçlı toplanmalı sırların oluşmasında tek koşul, sırın yüksek yüzey gerilim özelliği değildir. Diğer koşullar şöyle sıralanabilirler: Alttaki çamurun gözenekliliği, ara tabaka oluşum yeteneği, fırın atmosferi, sırlama yöntemi, sır pişirimi fırınında uygulanan sıcaklık artış hızı.

Deri kraklesi sırlarda olduğu gibi, toplanmalı sırlarda da iki sır ile çalışılmasında yarar vardır.

Alttaki sır renkli, parlak veya en azından örtücü olup, üzerine çekilen esas toplanmalı sıra, erimeye başlaması ile birlikte, kaygan bir zemin oluşturur.

Tüm şimdiye dek adı geçen artistik sırlarda, sırın başarısına ve istenen doku özelliklerine, sırların kalın sürülmeleri ile ulaşılabilir.

SP 02a sıcaklığında adacıklar şeklinde toplanma gösteren artistik sır:

$$0{,}15\,CaO \quad 0{,}10\,Al_2O_3 \quad 1{,}1\,SiO_2$$
$$0{,}85\,PbO \qquad\qquad + \%\ 30\ MgCO_3$$
$$+ \%\ 10\ TiO_2$$

Toplanmalı sırlarda daha iyi bir sonuca ulaşabilmek için sıra gerekli olan Al_2O_3, kuru küçülmesi çok fazla olan özlü bir kilden sağlanabilir. Bu kilin pişme renginin sırın rengini de etkileyeceği bilinmelidir.

18.13.4. Akıcı Sırlar

Adından da anlaşıldığı gibi akıcı sırlar, yapıları gereği pişme sırasında normalden fazla akan artistik sırlardır. Genellikle mat veya az akışkan parlak sırların üzerine sürülerek kullanılan akıcı sırlar, pişme sırasında diğer sır ile karışarak, parça üzerinde ilginç artistik dokular oluştururlar.

Sırların renklendiriciler ile farklı renklerde boyanmaları sonucu, sırın artistik değeri daha da arttırılabilinir.

Akıcı sırların kullanılmadan önce akıcılıklarının çeşitli yöntemler ile kontrol edilmeleri yararlıdır. (Bk. SERAMİK SIRLARININ ÇEŞİTLİ ÖZELLİKLERİ - Viskozite)

Akıcı sırlar ile dekorlanan parçalarda akıcı sır, hiçbir zaman parçanın tamamına sürülmez. Akma nedeni ile ortaya çıkabilecek yapışma sakıncasını ortadan kaldırmak amacı ile, akıcı sır parçanın üst kısmına belirli kalınlıkta sürülür.

Basit olarak akıcı bir sır yapmak için, akışkan bir sırça alınır ve bu sırçaya belirli oranda kaolin ve renklendirici katılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Akıcı sır belirli bir ana sırın üzerinde kullanılacaksa, bu kez akıcı sırın yapımında, birlikte kullanıldığı ana sırdan yararlanılır. Ana sır alınır ve içine belirli oranda (% 20-30) akışkan bir sırça ve renklendirici katılır. Oluşan bu akıcı sır birlikte kullanıldığı ana sır ile iyi bir uyum sağlar.

Akıcı sırların artistik değerini daha da arttırmak için, bu sırların matlaştırılması yoluna da gidilebilir. Mat akıcı sırların yapımında dikkat edilmesi gereken önemli nokta, matlık sağlayacak olan maddelerin viskozitelerinin çok düşük olmasıdır. Matlık veren katkıların akıcı sır üzerindeki etkileri oluklu viskozimetrelerde önceden kontrol edilmelidir. Akıcı sırların akıcılıklarını engellemeden matlaştıran oksitler içinde en iyi sonuçlar şu oksitler ile elde edilebilir: TiO_2, ZnO, SrO. Kalay ve titan oksit karışımı katkıları ile de iyi sonuçlar alınabilir.

Kalınca bir akma gösteren mat akıcı sırların yapımında viskozite değeri yüksekçe olan maddelerden yararlanılabilir. Örneğin, talk ve wollastonit bu maddeler arasında yer alır.

18.13.5. Kristal Sırlar

Bir sırda kristalleşmenin ortaya çıkmasında, çeşitli faktörler rol oynar. Bu faktörlerin başında sırın akışkanlığının olduğunca fazla olması, yani viskozitesinin düşük olması gelir. Kristalleşme hızı, başka bir anlatım ile, kristallerin birim süre içinde büyüme hızı, kristal sırların oluşmasında diğer bir önemli faktördür. Her maddenin kristalleri farklı oluşum ve büyüme eğilimleri gösterir.

Kristal sırları oluştururken araştırılması gereken nokta, kristal nüvelerinin (en küçük oluşum birimlerinin) oluştuğu ve kristalizasyon hızının en fazla olduğu sıcaklığın saptanmasıdır.

Büyük bir kristalleşme yeteneğine sahip olan bir sır, düşük bir kristalleşme hızına sahipse, sonsuz sayıda küçük kristallerden oluşan mat sır ortaya çıkar.

Bir sırın kristallerinin oluşması ve büyüklüğü, sırın soğuma hızı ile de yakından ilgilidir. Oluşmakta olan kristal nüveleri, sırın belirli bir akışkanlıkta belirli bir süre oyalanmasını ister, ancak bu ortamı ve gerekli süreyi bulduklarında, kristallerini iki boyutta büyütebilirler. Kristal nüvelerinin kristal yapmaya itilmeleri için pratikte şu yöntem uygulanabilir: Soğumakta olan fırının sıcaklığı, sırın erime noktasının biraz altına kadar yeniden yükseltilir.

Soğuma hızının kristalleşmede büyük rol oynadığı bir örnek ile vurgulanabilir: Basit bir çömlekçi sırı, titan ile doyurularak (katkı oranı % 10-15 arasında değişeblir) matlaştırılır. Normal bir soğutma ile fırından çıkan sır mattır. Matlığın nedeni titanın oluşturduğu, ancak büyüteçle görülebilen, sonsuz sayıdaki küçük kristallerdir. Aynı sır bu kez erime noktasında iken fırından dışarı çıkarılırsa ve bu neden ile ani soğuması sağlanırsa, saydam parlak bir sır ortaya çıkar. (Kay: L3a)

Bir sırın viskozitesinin düşürülmesi ile, o sırın içindeki kristal yapıcı oksit veya bileşiklerin kristal yapma yeteneği ve kristal oluşturma hızı arttırılabilir. Sırın viskozitesinin düşürülmesinde bilinen yollar denenebilir. Örneğin, sırdaki alkali veya

kurşun gibi critici oranları artırılır veya Al_2O_3 oranı düşürülür. Yaklaşık 1150°C de gelişen ve yavaş soğutma ile ilginç çinko kristalleri oluşturabilen sır:

0,08 Li_2O		
0,10 PbO		
0,36 BaO	0,10 Al_2O_3	1,2 SiO_2
0,46 ZnO		+ % 2-4 CoO

Kristal oluşturmaya yatkın çeşitli oksit ve bileşikler vardır: TiO_2 (Rutil), ZnO, Cr_2O_3, Fe_2O_3, UO_3, BeO, wolfram, molibden, lityum vb. bileşikler.

Sırların viskozitelerini yükselterek onların kristal olşturmalarını engelleyen oksitler de vardır. Örneğin CaO, Al_2O_3, MgO, ZrO_2 ve SnO_2. Kristal sırlarda bu oksitlerin kullanılmamaları veya minumum değerlerde kullanılmaları gerekir.

Her maddenin oluşturduğu kristal, renk ve şekil bakımından farklıdır. Çinko ile çubuk şeklinde, bazan çapraz ve birbiri üzerinde, rutil ile çubuklardan oluşan demetler şeklinde, molibden ile çiçek görünümünde, çoğunlukla camda oluşan buz kristalleri gibi, bazen de yıldız formunda, wolfram ve vanadyum bileşikleri ile gökkuşağı renginde, krom oksit ile kırmızı ve buz kristalleri şeklinde, 960°C ye kadar dayanıklı, demir oksit ile aventurin türünde, kırmızı - altın renginde, özellikle güneş ışığında parıldayan kristaller elde edilir.

Sır içinde oluşan kristaller, sır iç gerilimini arttırıcı rol oynarlar. Kristallerin özgül ağırlıkları, esas sırın özgül ağırlığından farklı olup, genelde kristaller saydam bir sıra oranla daha yoğun bir yapıya sahiptirler. Bu neden ile çoğunlukla kristaller çevrelerindeki sıra oranla daha başka renk nüansları gösterirler.

Kristal sırlar taşıdıkları gerilimler nedeni ile, soğumanın yavaş yapılmadığı durumlarda, soğuma çatlağı hatasını oluşturabilirler.

Kristal sırların üzerlerine, kristalleşmeyi arttırıcı özellik taşıyan ve "koperta" adını da alan saydam bir sır çekilir. Kopertalar genelde bol kurşunlu ve borlu çinkolu sırlardır:

0,40 PbO		1,50 SiO_2
0,30 CaO	0,15 Al_2O_3	
0,30 ZnO		0,50 B_2O_3

Çok akışkan sırları çabuk kristalleşebilen kristal nüveleri ile aşılama yönterni ile, her zaman kristal elde etme olanağı vardır. Aşı olarak kullanılan madde, çinko filizinin ($ZnO.0,5\ SiO_2$) yapay olarak üretilmesi ile elde edilebilir. Bu filizin yapısına yakın bir bileşik oluşturulup, buna bazı eriticiler (alkali sırça veya boraks gibi) katılıp sırçalaştırılırsa, bir kristal aşı sırçası elde edilir. Öğütülen bu sırça, yeni sırlanmış parça üzerine, bir fırça aracılığı ile aşılanır. Parça pişirildikten sonra, aşının büyüklüğüne göre, istenen bölgelerde büyük veya küçük kristaller oluşur.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Aşağıda bileşimi verilen kristal aşısı sırçalaştırılır ve buna rutil ve renk verici oksitler katılırsa (katkı oranı % 3-5) bir kristal aşı sırçası elde edilebilir. (Kay: A6)

% 28,5 Kvartz
% 35,7 Çinko oksit
% 35,7 Kalsine boraks

18.13.6. Aventurin Sırlar

Adını aventurin minarelinden almıştır. Aventurin mineralinin esas yapısını kvartz oluşturup, içinde sayısız parlak glimmer veya demir tanecikleri barınır. (Kay: M1)

Alkalice zengin, borçlu, aluminyum ve kurşunca fakir sırların demir oksit ile doyurulmaları ile elde edilirler. Sır içinde çözünen Fe_2O_3, sır soğurken kristaller şeklinde ayrışır. Aventurin sırlarda kristaller, kristal sırlardan farklı olarak yüzeyde değil, sırın içine gömülmüş olarak oluşur.

Aventurin sırlarda demir ile elde edilen kristaller kırmızı-altın renginde olup, oluşumlarına etki eden oksitler şunlardır:

B_2O_3 : Kristal oluşumunu arttırır, kırmızı renk tonunu sağlar
Al_2O_3 : Kristal oluşumunu bozar.
CaO : Kristal oluşumunu büyük ölçüde engeller, rengi siyaha dönüştürür.
Na_2O : Kristal oluşumunu arttırır. Bazik tarafta 1,0 Na_2O bulunduğu zaman en iyi sonuç alınır.
PbO : Artan oranlarına göre kristalleşme azalır.
Fe_2O_3 : Katkı oranı % 15 ile 25 arasında yer aldığı zaman en iyi sonuç alınır.

Çok basit şekilde bir aventurin sır elde etmek için, kalsine boraks ve kvartzdan oluşan bir ana sır hazırlanır ve bu sır Fe_2O_3 katkısı ile doyurulur. Sırın çökmesini ve sırlanan parça üzerinden kalkmasını önlemek amacı ile, çok az plastik kil veya bentonit katkısı yapılmalıdır.

SP 04a - 03a (1020-1040°C) arasında gelişebilen böyle bir aventurin sırın reçetesi:

% 53,0 Kalsine boraks
% 45,5 Kvartz
% 1,5 Bentonit + % 15-18 Fe_2O_3

SP 04a-02a (1020-1060°C) sıcaklıkları arasında aşağıdaki sırlar ile özgün dokulu aventurin yüzeyler elde edilebilir. (Kay: A6)

$$\begin{matrix} 0{,}8\ Na_2O \\ 0{,}2\ Li_2O \end{matrix} \quad 0{,}01\ Al_2O_3 \quad \begin{matrix} 2{,}8\ SiO_2 \\ 1{,}6\ B_2O_3 \end{matrix} + \%\ 20\ Fe_2O_3$$

veya

$$Na_2O \quad \begin{matrix} 0{,}03\ Al_2O_3 \\ 0{,}42\ Fe_2O_3 \end{matrix} \quad \begin{matrix} 2{,}5\ SiO_2 \\ 2{,}0\ B_2O_3 \end{matrix}$$

Bu sırın reçetesinin hazırlanmasında kullanılan hammaddeler ve oranları şöyledir:

% 47,5 Kalsine boraks
% 2,0 Kaolin (saf)
% 16,0 Demir oksit
% 34,5 Kvartz

Aventurin sırlarda demir oksit oranı çok yüksek olursa, sır yüzeyi kuru ve sert bir grünüm alır. Fe_2O_3 oranının az olması sonucunda ise sır parlak, buna karşın kristalsiz olur. Bol kvartzlı çamurlar üzerinde aventurin sırlar daha iyi oluşurlar. Demir içeren, kırmızı pişen çamurlar üzerine sürülen % 15 demir oksitli bir aventurin sır, pişme sırasında Fe_2O_3 alıp demire doyabilir. Kalklı bir çamur üzerine sürülen aventurin sır, çamurdan alacağı CaO oranına göre, rengini değiştirebilir.

Aventurin sırların reçetesini oluşturan boraks, kalsine de olsa (kalsine boraks: $Na_2O.2B_2O_3 = 202$) suda çözünme gösterir. Bu neden ile sır öğütülürken su yerine alkol veya ispirto kullanılması yararlı olabilir. Eğer sır toplanma yapıyor veya kuruma sırasında çatlıyorsa, sıra bir miktar dekstrin veya % 1 dolayında bentonit katılır.

Aventurin sırlar, diğer kristal sırlar gibi çok akıcı olduklarından, yatay yüzeylerde kullanılmayacaklarsa, pişme sırasında alttaki fırın malzemesine yapışmamaları için önlem alınmalıdır.

18.13.7. Redüksiyon Sırları

Bu artistik sır grubuna giren sırlar çoğunlukla renkli sırlar olup, indirgen pişirim sırasında sırdaki renk veren oksitlerin değer değiştirmesi ve bu neden ile de renk tonları oluşturması esasına dayanırlar.

Redüksiyon ile elde edilebilen sırlar renk, görünüm ve elde ediliş yöntemlerine göre, kendi aralarında da gruplara ayrılabilirler.

18.13.7.1. Lüsterli Sırlar

Yüzeylerinde indirgeme ile elde edilen sedefli, metalik ve dalgalı renkli görünümler oluşan sırlardır. Elde edilmelerinde çeşitli madde ve yöntemlerden yararlanılır.

Saydam veya renkli bir sır alınarak bu sıra %0 10-20 oranında gümüş klorid veya gümüş nitrat katılarak çok iyi karıştırılır. Bu karışım ile sırlanan parça normal olarak pişirilir ve soğuma sırasında, yaklaşık 900-600°C sıcaklıklar arasında, çok fazla duman çıkarabilen maddeler ile, örneğin katran, yağ, naftalin ile gümüşün indirgemesi yapılır.

Bileşimlerinde gümüşü tek başına içeren sırlardan daha iyi lüsterler elde etmek için, bizmut katkısından yararlanılır. Bizmutlu lüsterler aynı zamanda yüksek ateşe dayanıklılık da gösterirler.

Bileşimlerinde şu maddelerin tuzları bulunan sırlar ile de lüster elde etmek olanağı vardır: Kobalt, mangan, bakır, demir, vanadin ve volfram. Başarılı lüsterlerin elde

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

edilmesinde ZnO in varlığı her zaman için yararlıdır. Aynı şekilde titan matı sırlardan da olumlu lüster sonuçları alınabilir.

SP 06a sıcaklığında pişirilen aşağıdaki sır, soğuma sırasında indirgenirse lüsterli sır elde edilir:

0,40 PbO
0,15 CaO
0,20 K_2O 0,10 Al_2O_3 2,10 SiO
0,25 Na_2O 0,75 B_2O_3

% 1 AgCl
% 1 $Bi(NO_3)_3.5H_2O$
% 2 Rutil
% 1 SnO_2

Lüster dokusu, esas sırdan doğrudan indirgen pişirim ile elde edilebildiği gibi, hazır pişmiş bir sırın üzerine boya gibi sürülerek veya püskürtülerek uygulanan lüsterler ile de elde edilebilir. Bu sırüstü lüster boyalar düşük sıcaklıkta (650-750°C) oksitleyici atmosferde pişirilirler.

En basit şekli ile, hazır pişmiş bir sır üzerine uygulanabilen, düşük sıcaklıkta oluşan lüster şu şekilde elde edilebilir: 10 kısım kolofan ve 30 kısım bizmut nitrat alınır. Bu karışıma istenen bir metal tuzu çözeltisi de (örneğin Fe_2Cl_6, Cu $SO_4.5$ H_2O, Co $SO_4.7$ H_2O ...vb. gibi) katılarak tüm karışım su banyosunda, su tamamen buharlaşıncaya dek ısıtılır, soğutulur ve yıkanır. Elde edilen bu bileşim de rosmari yağında ısıtılarak inceltilir ve çözülür.

Bu şekilde elde edlen lüster fırça veya pistole ile pişmiş parçaların üzerine aktarılır. Lüsterlenecek parçaların yüzeyleri kuru ve temiz olmazsa, toplanma ve çekme gibi bazı lüster hataları ortaya çıkar. Lüsterlerin gerekenden daha yüksek sıcaklıkta pişirilmeleri ile de lüsterde kabarma, kabuk şeklinde kalkma ve renk değişikliği hataları ortaya çıkar.

İndirgeme yolu ile elde edilen lüsterli sırlarda gerektiğinden daha düşük sıcaklıkta yapılan indirgemede, fırın içinde indirgemeyi sağlayan duman sıra gerektiği gibi etki edemeyeceğinden, gene başarısız lüsterler oluşur.

18.13.7.2. Çin Kırmızısı

İlk kez Çin'liler tarafından porselene uygulanan bu sırın ilginç yönü, indirgen atmosferde bakır oksit ile kırmızı rengin elde edilmesidir. Kırmızı rengin oluşmasında, normal koşullarda sırı yeşile bile boyayamayacak kadar az bakır oksit kullanılır. Kullanılan CuO oranı genel olarak % 0,3-1,0 arasındadır. Ortaya çıkan kırmızı rengin esasını, redüksiyon sırasında bakır oksidin (CuO) bakır oksidul (Cu_2O) şekline dönüşmesi ve bir kısım bakırın da kolloidal şekilde dağılması oluşturur.

Çin kırmızısı sırlarda kullanılan bakır oksidin katkı oranı arttıkça kırmızı renk açılır ve giderek yeşile dönüşür. Kullanılan sırın akıcı bir sır olmasının da kırmızı

renk üzerinde olumlu etkisi vardır. Kırmızı rengin oluşmasında bir başka olumlu etkiyi de, sıra katılan % 1-2 oranındaki SnO_2 yapar. Çok az olmak koşulu ile Li_2O katkısının da parlak kırmızı renk oluşumunda etkisi vardır.

Bakır oksit ile kırmızı rengin elde edilmesinde uygulanacak pişirme tekniğinin seçimi önemlidir. En çok uygulanan pişirme tekniği şudur: Sır nötr veya oksitleyici atmosferde normal pişme sıcaklığında pişirilir. Soğuma sırasında yaklaşık 850°C sıcaklığında redüksiyona başlanır. Redüksiyonun etkili olabilmesi için, fırın bu sıcaklıkta en az 30 dakika bekletilir. Fırında redüksiyonu sağlamak amacı ile katran, naftalin, ağır yağ, odun gibi maddeler kullanılabilir.

Çin kırmızısı sırlar çok geniş bir sıcaklık aralığında (SP 0la-10) gelişebilen sırlardır. Ancak kırmızı renk 800-1250°C arasında oluşur. Bu sıcaklıkta küçük bakır kristalleri kolloidal büyüklüğe kadar ulaşırlar. Bu büyüme 800°C nin altında da sürebildiğinden, sırın 300°C ye kadar yavaş soğutulması yararlıdır.

Aşağıda Seger formülü verilmiş olan sır, CuO ve SnO_2 katkıları ile güzel kırmızı renk verir. Sır yaklaşık 02a (1060°C) sıcaklığında pişirilir. Soğuma sırasında 800-700°C ler arasında da redüksiyon uygulanır (Kay: L3a)

0,20 K_2O		
0,25 Na_2O		3,2 SiO_2
0,20 ZnO	0,30 Al_2O_3	
0,20 BaO		0,5 B_2O_3
0,05 CaO		
0,10 PbO		+ % 0,3-1 CuO
		% 1 SnO_2

18.13.7.3. Seladon Sırları

10. ve 14. yüzyıllar arasında Uzakdoğu'da çok uygulanan bu sır adını, 18. yüzyılda Céladon adlı bir çobanın yeşil renkli giysilerinden almıştır. (Kay: L3a)

Gerçekte seladon sırlarının renkleri gri-yeşilden sarı-yeşile kadar değişir. Renk üzerinde rol oynayan etkenler, başta redüksiyon olmak üzere, sırın bileşiminde yer alan demir, krom, kalay, titan ve nikel bileşikleridir.

Eski Çin'de sırın içine sedir ağacı, kiraz ağacı, eğrelti otu gibi bitkilerin külleri de katılmaktaydı.

Aşağıdaki SP 7-8 (1230-1250°C) sıcaklığında gelişen yumuşak porselen sırı baz alınarak seladon yeşili elde edilebilir.

0,25 K_2O			
0,15 ZnO			
0,10 MgO	0,30 Al_2O_3	2,8	SiO_2
0,50 CaO			

Bu sıra % 0,3-1 Cr_2O_3 ve % 0,1-0,4 Fe_2O_3 birlikte katılır. Cr_2O_3:Fe_2O_3 oranı bu sırda yaklaşık 2:1 olarak uygulanmalıdır. Rengin daha açılması istenirse, Cr_2O_3

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

oranı kadar SnO_2 katılır. Çok az TiO_2 ve NiO ile hem renkte bir düzelme hem de sır yüzeyinde bir yumuşaklık elde edilir.

SP 7-8 sıcaklığında pişirilen bu sıra, ısınma sırasında 900°C den başlayarak ve soğuma sırasında da gene 900°C den başlayarak, bu kez geriye doğru redüksiyon uygulanır. En uygun redüksiyon aracı olarak da odun seçilebilir.

Düşük sıcaklıklarda seladon yeşili elde etmek için, aynı renkteki bir astarın üzerine saydam veya yarı örtücü bir sır da çekilebilir.

19. SERAMİK BOYALARI, ÜRETİLMELERİ VE TÜRLERİ

Seramik boyaları, sır altında, sır üzerinde ve sırın içinde boyama görevi yapan, çeşitli metal oksitlerden elde edilen, özel renklendiriciler olarak tanımlanabilirler. Al_2O_3 hemen hemen tüm boyaların en önemli bileşiğidir.

Seramik boyaları, sır içinde çok ince dağılarak renk vermeleri ile, renk veren oksitlerden ayrılırlar. Seramik boyalarının bileşimlerinde renk veren oksitler tek başlarına kullanılabildikleri gibi, birkaçı birarada da kullanılarak, çok geniş renk paletlerinin ve çeşitli koşullara dayanıklı seramik boyalarının elde edilmeleri sağlanabilir.

Seramik boyalarının dayanıklılığını ve boyama gücünü etkileyen en önemli faktörler, boyanın kendi bileşimi, kullanıldığı sırın bileşimi ile pişme sıcaklığı ve fırın atmosferidir.

Seramik boyalarının üretiminde, elde edilmek istenen renklerin çeşitlerinin çokluğu nedeni ile çok sayıda metal oksit ve bileşiklerden yararlanılır. Bunların içinde en çok kullanılanları ve boyaların oluşumunda ağırlık taşıyan ana bileşikler ve verdikleri renkler şunlardır:

Kahve, Kızıl-kahve, Kırmızı, Sarı	: Demir oksit
Mavi-yeşil, Yeşil	: Bakır oksit
Mor, Kahverengi	: Mangan oksit
Mavi, Türkuaz, Siyah	: Kobalt oksit
Sarı, Mavi-gri	: Antimon oksit
Gri, Kahve, Mavi, Pembe	: Nikel oksit
Sarı, Yeşil, Pink	: Krom oksit
Sarı, Turuncu, Kırmızı	: Uran oksit
Kırmızı, Pembe	: Altın bileşikleri
Siyah, Gri	: İridyum bileşikleri
Gri	: Platin bileşikleri

Bu bileşiklerin yanısıra, boyaların yapımında kullanılan çok sayıda diğer bileşikler de olup, bunların görevleri renkleri açmak, koyultmak, onlara bazı özellikler kazandırmaktır. Bu oksitler SnO_2, CaO, B_2O_3, ZnO, K_2O, Na_2O... gibi oksitlerdir.

Seramik boyaları teknolojisinde önemli bir çıkış kaynağını oluşturan ve çok dayanıklı boyalara verilen bir ad vardır: "Spinel" olarak adlandırılan bu boyalar, iki ve üç değerli birer metal oksidin ($MgO.Al_2O_3$) kendi aralarında yaptıkları bileşiklerdir. Bu bileşikler üç değerli metalin adını kullanarak adlandırılırlar.

Verdikleri renkler ve bazı grup spineller şunlardır:

Aluminatlar	: Sarı	: $FeO.Al_2O_3$
	Koyu mavi, lacivert	: $CoO.Al_2O_3$
	Kahverengi	: $MnO.Al_2O_3$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Ferritler	: Gri-mavi	: $CuO.Fe_2O_3$
	Mavi-siyah	: $CoO.Fe_2O_3$
	Kahve-siyah	: $MnO.Fe_2O_3$
Kromitler	: Siyah	: $FeO.Cr_2O_3$
	Yeşil-mavi	: $CoO.Cr_2O_3$
	Yeşil-gri	: $MnO.Cr_2O_3$

19.1. Seramik Boyalarının Üretilmeleri

Seramik boyalarının üretilmeleri dört önemli aşamada gerçekleşir.

19.1.1. Hazırlama

Hazırlanan boyada elde edilmek istenen özellik, yalnızca, boyaya rengini veren okside bağlı olmayıp, büyük ölçüde boyada yeralan diğer maddelere de bağlıdır. Bu nedenle kullanılan hammaddeler, bileşimleri kesinlikle bilinen ve değişmezliği garanti olanlardan seçilmelidir. İstenen rengin elde edilmesinde seçilecek en uygun yöntem, boya bileşiminde çok az mineralojik bileşimlere yer vermek ve mümkün olduğu kadar sentetik bileşikler kullanmaktadır.

Tartımın hiç değişmeyen özelliklerini korumasına özen göstermek gerekir.

Öğütme işlemi, genellikle bilyalı değirmenlerde sulu olarak yapılır. Bileşiminde suda çözünen maddelerin bulunduğu boyalar kuru olarak öğütülürler. Başarılı sonuçlar almak için öğütmenin de sıkı bir denetim altında tutulması gerekir. Boya hazırlamasının bu aşamasındaki öğütme, çok homojen bir karışım elde edilmesi açısından da önemlidir.

Öğütmeyi, kurutma ve toz haline getirme işlemi izler. Bu amaçla püskürtmeli kurutucuların değişik ve küçük modelleri kullanılabilir.

Boya reçetesini oluşturan tüm maddeler, öğütülmeye gerek göstermeyecek kadar ince iseler, bu maddeler oranlarına göre, çeşitli karıştırıcılarda yalnızca karıştırılırlar.

19.1.2. Kızdırma

Kızdırma reaksiyonu ile seramik boyasına kalıcı özellikler kazandırılması sağlanır. Boyanın bileşimine bağlı olarak, kızdırma sırasında birçok farklı kimyasal reaksiyonlar oluşur. Bu oluşumlarda hammadde bileşimleri sıcaklığın artma hızı ve limiti ile fırının atmosferi rol oynar.

Boyanın fırındaki kızdırma sıcaklığı, en az boyanın ilerdeki kullanma sıcaklığı kadar olmalıdır. Daha uygun olanı, bu kızdırma sıcaklığının, kullanma sıcaklığından daha yüksek tutulmasıdır.

Kızdırma sırasında oluşan reaksiyonlar farklı olup, bazı maddeler bu sırada kristal sularını verirler. Bazı maddeler ise karbonat, sülfat, nitrat gibi gazlar verirler. Bu aşama boya üretiminin önemli bir bölümünü oluşturur ve reaksiyonların tam olmasına özen gösterilir. Çünkü seramik boyasının sır içinde kullanılması sırasında çıkması olası olan gaz kabarcıkları sır hatalarına yolaçar.

Başarılı bir kızdırma reaksiyonu sonucunda oluşan silikat bileşikleri ile spineller, boyanın kalıcı rengini belirlerler.

Seramik boyalarının kızdırma işlemi, çok sayıdaki potalar içinde, elektrikli veya gazlı mufl fırınlarda yapılabilir. Bu amaç ile çok küçük kesitli tünel fırınlar da kullanılabilmektedir.

19.1.3. Yıkama

Kızdırılan boyaya iyi bir yıkama işlemi sağlamak amacı ile, belirli bir inceliğe kadar ön öğütme yapılmalıdır. Yıkmanın amacı, boyanın bünyesinden henüz uzaklaşmamış olan çözünür maddelerin uzaklaştırılmasıdır. Yıkama, yıkama suyunun saydam olarak akmasına ve gerekli ph-değerine ulaşıncaya dek sürer. (ph: Bir eriyik içindeki H miktarı.)

Yıkamada çeşitli teknikler kullanılabilir. Örneğin merkezkaç sistem ile suyun uzaklaştırılması, sıcak su ile yıkama yöntemleri gibi.

19.1.4. Öğütme

Seramik boyalarının üretilmesinde son aşamayı öğütme işlemi oluşturur. Bu işlem için kullanılan değirmenler bilyalı değirmenler olup, öğütme yaş olarak yapılır.

Öğütme sırasında, değirmenin dönme hızından su: reçete oranına varıncaya dek, her şey kontrol edilmelidir. Öğütme süresi çoğu zaman 72 saatin üzerinde olup, boyanın yaklaşık 50 mikron ve daha altında bir incelikte tanecik büyüklüğüne sahip olması istenir. Boyanın yeteri kadar incelikte öğütülmemesi, kullanma sırasında noktacık ve iyi dağılmama gibi sakıncalar ortaya çıkarır. Boyanın gereğinden daha fazla öğütülmesi de, bu boyadan yapılan boya bileşiklerinin sır üzerinde toplanması ve atması sakıncalarını oluşturur.

Değirmenden alınan öğütülmüş boya bulamacı, paslanmaz metal kaplar içinde kurutma odalarında kurutulabilirler. Özel kurutma bandları ve püskürtmeli kurutucular da bu amaç için giderek daha fazla kullanılmaktadır.

Seramik boyalarının, bu dört aşamadan oluşan süreçte elde edilme yönteminden başka, ikinci bir yöntem de, boya karışımlarının toplu olarak çöktürülmesi yöntemidir.

Metal tuzları, 10 ile 20 katı ağırlıklarındaki sıcak su içinde çözülür. Su daha önce HCl ile asitlenir.

Metal tuzlarının çözüldüğü suya bu kez de, alkali reaksiyon elde edilinceye dek, % 10 luk soda çözeltisi katılır. Çökelti şeklinde dipte biriken boya filtre edildikten sonra iyice yıkanıp kurutulur.

Bundan sonraki işlemler, ilk yöntemde olduğu gibi, kızdırma ile sürer. Bu yöntemle ilgili bir örnek, siyah boyaların anlatıldığı bölümde verilmiştir.

(Çeşitli değerliklere sahip olan tzların, örneğin demir tuzlarının, çökmeden önce nitrik asit ile oksitlenmesi gerekir.)

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

19.2. Seramik Boyalarının Türleri

Kullanma amaçları ve yerlerine göre, seramik boyaları dört ana grup altında toplanırlar.

1. Sıraltı boyaları
2. Ham sır sırüstü boyaları
3. Pişmiş sır sırüstü boyaları
4. Çözelti boyaları

19.2.1. Sıraltı Boyaları

Tüm sıraltı boyalarına katkı olarak % 5-10 oranında plastik ve beyaz pişen kil veya kaolinler katılır. Amaç, boyanın bisküi üzerinde daha iyi tunmasını sağlamaktır.

Sıraltı boyası amacı ile üretilen seramik boyaların kızdırma sıcaklıkları, bileşiklerine göre farklılıklar gösterirler. Örneğin,

Demir içeren boyalar: Ençok 1200°C de,
Bakır oksit içeren boyalar: Ençok 1050°C de,

Spinel boyalar: 1400°C de kızdırılabilirler. Karışımın kızdırma sıcaklığını yaklaşık 1300° ye indirmek amacı ile, bor oksit katkısından yararlanılır.

Pink boyalar: 1200 - 1300° sıcaklıklar arasında, çok iyi oksitleyici atmosferde kızdırılırlar.

Sıraltı boyası amacı ile kullanılacak tüm diğer seramik boyaları, 1100°C ile 1200°C arasında değişen sıcaklıklarda kızdırılırlar.

Çeşitli sıraltı boyaları şu bileşimlerden elde edilebilirler.

Mavi: Kobaltın oksidi, fosfatı veya arsenatının Al_2O_3, CaO, MgO veya SiO_2 ile karıştırılması sonucu elde edilir. Örneğin, Al_2O_3.CoO- ressam mavisi. Boyada kobaltın fosfat veya arsenatının kullanılması ile koyu maviden mor laciverte kadar değişen renkler elde edilir. Örneğin, Al_2O_3.1,5 CO_3 $(PO_4)_2$ veya Al_2O_3.1,5 CO_3 $(AsO_4)_2$

Koyu mavi renk SnO_2.2,5 CoO bileşimi ile de elde edilebilir.

ZnO katkısı ile gökmavisi renk oluşturulabilir: Al_2O_3 . 0,5 CoO . 0,5 ZnO. Bu rengin gri-mavi tonları NiO in kullanılması ile elde edilebilir: Al_2O_3 . 0,7 CoO . 0,3 NiO. Nikel yerine yaklaşık aynı oranda Cr_2O_3 kullanılması ile mavi - yeşil renk oluşturulur: Al_2O_3 . 0,8 CoO . 0,2 Cr_2O_3

Yeşil: Bu rengin oluşmasında esas rolü Cr_2O_3 oynar. Yüksek sıcaklığa dayanıklılığı, boyama gücü, çözünmezliği ile tercih edilir. Yeşil rengin oluşması için Al_2O_3 ile birleşmesi koşulu yoktur. Al_2O_3 yeşil rengi açıcı olarak kullanılır.

Krom yeşili adı ile anılan boyalarda salt Cr_2O_3 kullanılır. Koyu ve açık tonları için çeşitli katkılardan yararlanılır. Örneğin,

Koyu yeşil: Cr_2O_3.0,7 NiO

Açık yeşil: Kalk veya kalsiyum floridin (CaF_2) Cr_2O_3 ile kızdırılması ile elde edilir.

Viktorya yeşili: Zirkon-kalay vanadat bileşiminin Cr_2O_3 ile kızdırılması ile elde edilir.

Yeşil: 15 kısım Potasyum nitrat
15 kısım Kvartz
38 kısım Kristal boraks
6 kısım Kobalt oksit
34 kısım Krom oksit

bileşiminin 1250°C de kızdırılması ile elde edilir.

Gri-yeşil: Cr_2O_3.0,3 ZnO

Avokado veya yosun yeşili: Cr_2O_3.0,8 CoO

Kırmızı sıraltı seramik boyalarının yapımında Cr_2O_3 den büyük ölçüde yararlanılır. Bu nedenle pink oluşumlu bileşikler ile çalışılır. Örneğin çok az Cr_2O_3 katkısı ile, SnO_2, SiO_2, CaO ve B_2O_3 karışımı ile pink boya elde edilir. Bu boyanın bileşimi şu sınırlar içinde yeralır:

	0,0 - 2,0 SiO_2
0,0 - 1,0 CaO.	1,0 - 6,0 SnO_2
0,0 - 1,0 Na_2O.	0,0 - 2,0 B_2O_3

Bu formülde yer alan oksitlerden CaO in oranının arttırılması ile kırmızı tonlarına, SiO_2 in arttırılması ile mavi-kırmızı tonlarına, B_2O_3 in arttırılması ile de daha çok eflatun tonlarına yaklaşılır.

Pink boyalarının kullanımları sırasında bazı aksaklıklar çıkabilir. Örneğin, bazik oksitleri yalnızca PbO ve CaO ten oluşmayan sırlar pink boyalar ile renklendirilemez ve boyalar bu sırların altında da kullanılamazlar. Sırda K_2O ve Na_2O bulunması durumunda, pink boyalar renklerini mor-eflatuna çevirirler.

Alkali içermeyen bir pink boyası formülü:

0,5 SiO_2
CaO. 3,0 SnO_2 + % 2 Potasyum bi kromat ($K_2Cr_2O_7$)

Bu formül çözüldüğünde şu reçete elde edilir.

1,0 x 100	= 100	kısım Mermer
0,5 x 60	= 30	kısım Kvartz
3,0 x 151	= 453	kısım Kalay oksit
	583	kısım Toplam reçete
	11,7	kısım Potasyum bi kromat

Reçeteyi oluşturan bu maddeler yaş olarak öğütülürler. Suda çözülen $K_2Cr_2O_7$ öğürütülen bu karışıma katılır. Karışım kurutulduktan sonra 1200°C de kızdırılır, yıkanır ve inceltilir.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

SrO in gerek sırda, gerekse boyanın bileşiminde bulunması, pink rengin oluşmasına olumlu etki yapar. Örneğin, 1150°C de kızdırılan aşağıdaki reçetede $SrCO_3$ yer almaktadır:

% 8 Stronsyum karbonat
% 20 Kvartz
% 40 Kalay oksit
% 30 Tebeşir
% 1 Mangan karbonat
% 1 Krom oksit

Demir kırmızı boyalar: Ençok 1000°C sıcaklığa kadar dayanıklı boyalar olup, kiremit kırmızısı bir renk elde etmek için, demirin üç değerliliğe okside edilmiş olması gerekir. $2Fe_2O_3$. 0,06 Al_2O_3. 0,1 ZnO. 1,5 SiO_2

Kızıl-Kahverengi: 1200°C de kızdırılan aşağıdaki reçeteden elde edilebilir:

% 35 Fe_2O_3
% 35 ZnO
% 30 Cr_2O_3

Mangan pembesi: Kendine özgü bir pembe tonu gösteren bu boyalar dayanıklılıkları nedeni ile yüksek sıcaklıklarda çalışma olanağı sağlarlar. Kuru olarak öğütülen ve 1300-1350°C de kızdırılan, $MnCO_3$ ve $Mn_3(PO_4)_2$ içeren reçete:

6,55 kısım Mangan fosfat
1,75 kısım Mangan karbonat
36,00 kısım Aluminyum oksit hidrat
5,70 kısım Aluminym fosfat

Aluminyum pembesi: 36 ksım Aluminyum oksit hidrat
36 kısım Çinko oksit

kuru olarak karıştırılır. Bu karışıma 9 kısım sıcak suda çözülmüş potasyum bikromat katılarak bir bulamaç oluştrulur. Bu karışım yoğrulduktan sonra kurutulur ve 1300°C nin üzerinde kızdırılır.

Aluminyum pembesi boyalar ile, çinko içeren sırların boyanmasında ve bu sırların altında iyi sonuçlar alınır.

Purpur kırmızısı: Kendine özgü bir kırmızı tonu olan purpur renginin en iyi örneği altın purpurudur. Kolloidal dağılmış altın ile elde edilir.

10 kısım Altın klorid
90 kısım Beyaz pişen kaolin ile birlikte karıştırıldaktan sonra, çok iyi öğütülür. 900°C de kızdırıldıktan sonra yeniden öğütülür ve yıkanıp kurtlur.

Selen kırmızısı: Tek başına elementar selen ile kırmızı renk elde edilebilirse de, bu renk kırmızıdan çok koyu şarap rengini andırır. Çeşitli oranlarda kadmiyum sülfid (CdS) ile karıştırılan selenin kadmiyum bileşiği (CdSe) ile, sarıdan koyu kırmızıya kadar değişen renkler elde edilebilir.

Salmang bu renkleri ve katkı oranlarını aşağıdaki çizelgede olduğu gibi bulmuştur: (Kay: L3)

	Koyu Kırmızı	Kırmızı	Turuncu	Sarı
% CdSe :	90	60	25	0
% CdS :	10	40	75	100

Yine Salmang'a göre kadmiyum selenitin, toz aluminyum ve silisle, birlikte eritilmesi sonucu, rubi tonunda kırmızı renk elde edilebilmektedir. Bu karışımda toz aluminyum ve silisin görevi, erime sırasında kadmiyum seleniti indirgemektir.

Selen kırmızısı renklerde, artan çinko oksit oranları ile, giderek turuncudan kırmızıya kadar değişen tonlarda renkler oluşturulabilir.

Kurşun katkısı, selen kırmızısı bileşiklerinde olumsuz etki yapar. Bunun nedeni oluşan kurşun sülfittir. Buna karşın, baryum selenit ile çalışıldığında kırmızı renk 1100°C sıcaklığa kadar dayanıklılık kazanır. Li_2O katkısı da kırmızı üzerinde olumlu rol oynar.

Sarı: En çok tanınan sarı, Napoli sarısı olarak bilinen kurşun antimonattır. Tipik bir Napoli sarısı boyanın bileşimi şu şekilde tanımlanabilir:

0,75 PbO
0,25 CaO
0,15 Al_2O_3
0,30 Sb_2O_5
0,25 SnO_2

Kurşun antimonat bileşiminde olan bu boya, en çok 1050°C sıcaklığa kadar dayanıklıdır. Daha yüksek sıcaklığa dayanıklılık, bu boyaya yaklaşık % 10 Ser oksit katkısı ile sağlanabilir.

Daha da yüksek sıcaklıklara dayanıklı sarı boyaların yapımında Vanadin - Zirkon ve Vanadin - Kalay bileşimleri kullanılmaktadır. Vanadyumlu sarı boyalar yaklaşık 1400°C sıcaklığa kadar kullanılabilmekte olup, hem sır boyamada hem de sıraltı tekniklerinde çok iyi sonuçlar alınmaktadır. Ancak bu sırların bileşiminde az CaO bulunması gerekmektedir.

Vanadinli sarı boyaların bileşimlerinde zirkon veya kalay bulunduğundan saydam sırların renklendirilmelerinde boyanın örtücülük etkisi de ortaya çıkar.

Kurşunlu ve zirkonlu bir vanadyum sarısı boya reçetesi:

% 22 Pb_3O_4
% 68 ZrO_2
% 10 V_2O_5

Karışım yaş öğütüldükten sonra, 1200°C de kızdırılarak öğütülür.

Yüksek sıcaklığa dayanıklı diğer grup sarı boyalar ise praseodyum oksit (Pr_2O_3) ile zirkon - silisyum bileşimlerinden elde edilir. Yaklaşık 1100°C de kızdırılan aşağıdaki reçete praseodyum sarısı boya yapımında kullanılır:

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

% 57 Zirkon dioksit
% 37 Kvarız
% 3 Sodyum molibdat
% 3 Praseodyum oksit

Titan ile sarı renkli boyaların yapımında, aynı ölçülerde rutil ve çinko oksit kullanılır. Karışım yüksek sıcaklıkta bol havalı olarak oksitleyici fırın atmosferinde kızdırılır. Öğütülerek yıkanır. Rengin sarıdan turuncuya dönmesi için, çok az demir katkısından yararlanılır:

1,0 ZnO.1,0 TiO_2 ve 0,8 ZnO.1,0 TiO_2
0,2 FeO

Kahverengi: Krom, demir, aluminyum ve çinkonun birbirleri ile yaptıkları karışımlardan elde edilir. Bileşimdeki Cr_2O_3 oranı arttıkça, boyanın sırın eritici etkisine karşı direnci de artar.

Yaklaşık 1200°C de kızdırılan açık kahverengi boya bileşimi:

1,0 ZnO — 0,15 Al_2O_3, 0,40 Cr_2O_3, 0,60 Fe_2O_3

Aynı formülden aluminyumun çekilmesi ile daha koyu kızıl-kahverengi tonlarına ulaşılabilir.

Krom veya demir bileşimli boyalar ile koyu kahverengi tonlarının elde edilmesinde mangan bileşikleri kullanılır. Örneğin,

0,5 Cr_2O_3.0,5 Mn_2O_3 bileşiminden elde edilen aşağıdaki karışım, yaş öğütüldükten sonra 1200°C de kızdırılırsa koyu kahverengi boya ede edilir:

% 51 Mn_2O_3
% 49 Cr_2O_3

Kuru öğütüldükten sonra 1200°C de kızdırılan kızıl - kahverengi boya reçetesi:

% 14,6 Cr_2O_3
% 15,4 Fe_2O_3
% 46,8 ZnO
% 23,0 $Al_2(OH)_6$

Siyah: Demir-krom-kobalt bileşiminin çeşitli oranları denenerek, yeşil-siyahtan kahverengi-siyah ve koyu siyaha kadar giden renkler elde edilebilir. Bileşime giren oksitler yaş olarak öğütülüp kurutulurlar. 1300°C sıcaklıkta indirgen atmosferde kızdırılıp, öğütülürler.

Tam bir siyah renk elde etmek için demir-krom-kobalt üçlüsüne mangan ve nikel oksit de katılır. Örneğin,

0,287 NiO 0,587 Fe_2O_3 0,614 MnO_2
0,713 CoO 0,297 Cr_2O_3

bileşiminden elde edilen aşağıdaki reçeteden, yaş olarak öğütülüp 1250°C de kızdırılarak siyah boya elde edilir.

21,35 kısım NiO
53,45 kısım CoO
93,75 kısım Fe_2O_3
45,20 kısım Cr_2O_3
53,40 kısım MnO_2

Siyah boyalar, bileşimlerinde kobalt kullanmaksızın da elde edilebilirler. Özellikle çinkoca fakir sırlarda iyi sonuçlar alınabilen bu tür siyah boyaların bileşimleri krom-demir-mangan ve bakırdan oluşur.

Bileşimlerinde bakır bulunan boyalar, bol kurşunlu sırların boyanmasında ve sır altında bazı sorunlar çıkarırlar. Bu da, boya ile sır arasındaki metalik görünümlü ayrışımdır.

Kobalt-demir ve kromun suda çözünen tuzlarından, çöktürülme yöntemi ile de siyah boya elde edilebilir. Bunun için,

140,5 gram Kobalt sülfat
55,6 gram Demir vitriyol
71,7 gram Krom sülfat tan

oluşan tuz karışımı, yaklaşık 3 litre su içinde çözülür. Bu çözeltiye karıştırarak derişik soda çözeltisi katılır. İyi bir çökelti elde etmek için karışım hafifçe ısıtılır. Çökelti filtre edilmeden önce, içinde H_2SO_4 belirtisi kalmayıncaya dek iyice yıkanır, kurutulur ve 1160°C sıcaklıkta kızdırılıp öğütülür.

Seramik boyalarını sır altında daha başarı ile kullanılabilir şekle dönüştürmek için, boyanın içine kaolin-feldspat karışımının katılmasında yarar vardır. Bu önlem ile sıralı boyası biskü üzerine iyi bir yapışma sağlar. Aynı zamanda üzerine çekilen sır da parlaklığını yitirmez. (Kay: B6)

Seramik boyalarına sır altında kullanmadan önce yapılabilecek bir diğer katkı da sır katkısıdır. Boya : Sır oranı, 4 : 1 ile 4 : 4 oranları arasında uygulanabilir.

Porselende kullanılan sıraltı boyaları sınırlıdır. Bunun nedeni, porselen sırının pişme sıcaklığının yüksek olması ve bazı boyaların bu sıcaklıkta bozunmasıdır.

Porselende kullanılabilen sıraltı boyaları şunlardır: Yeşil, mavi, kahverengi, siyah, pink ve sarı. Bu boyaların kızdırma sıcaklıkları, porselenin sır pişirimi kadar yüksek tutulur.

Genel olarak sıraltı boyası amacı ile kullanılan seramik boyalarında iki belirgin hata ortaya çıkar. Bunlar, üste çekilen sırın boya üzerine gelen kısımlarda toplanması ve matlaşması olarak görülür.

Bu hataların önüne geçmek için, sıraltı boyası olarak kullanılacak boyanın içine, ¼ oranında üzerine dekor yapılan çamurdan ve ¼ oranında da boyanın üzerine çekilen sırdan birlikte katılmalıdır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

19.2.2. Ham Sır Sırüstü boyaları

Adından da anlaşıldığı gibi, bu sınıfa giren seramik boyaları, bisküi üzerinde bulunan örtücü ve henüz pişmemiş ham sırın üzerine dekor yapmak amacı ile kullanılırlar. Yaygın bir şekilde "mayolika" olarakda adlandırılan bu boyaların esaslarını yoğun renklendirilmiş alkalice zengin sırlar oluşturur.

Boyalar sır pişirim sıcaklığında sır ile birlikte erirler ve önemli bir miktarda da sırın içine gömülürler.

Ham sır sırüstü boyalar ile dekor yapılan bir parçanın üzerine ayrıca ince bir saydam sır tabakası (koperta) çekilebilir. Böyle iki sır tabakası arasında kullanılan boyalar, sert boyalardan seçilebilir.

Genel olarak ham sır sırüstü boyaların bileşimlerinde, bazik oksitler tarafından 0,5 mol alkali ve 0,5 mol de renk veren oksitler vardır. Al_2O_3 hiç bulunmaz ve buna karşın SiO_2 1-1,5 mol arasında yeralır.

Ham sır sırüstü boyaların hazırlanmasında kullanılan en yaygın yöntem, bir sırça ile, aynı oranda boyanın karıştırılıp yeniden sırçalaştırılmasıdır. Kullanılan sırça bir alkali-kurşun-bor sırçası, boya da, sıralu boyalarında adları geçen boyaların birçoğu olabilir.

Mavi: Sıraltında kullanılan boyalar burada da kullanılabilir. Ancak Al_2O_3 in mümkün olduğu kadar uzaklaştırılması gerekir. Mavi renk çinko, kalsiyum, baryum ve magnezyum oksitler ile çeşitli tonlarına dönüştürülebilir. Boyalara katılacak olan sırçanın alkalice zengin olması istenir.

Yeşil: Belli başlı iki oksitten yararlanılır, bunlar bakır ve krom oksitlerdir. Bakır ile elde edilen yeşil sırüstü boyası, eski Mısır'dan beri kullanılmaktadır. Özellikle alkalice zengin sırların üzerine bakır oksitli boyalar ile yapılan dekorlardan, krom ile yapılanlara oranla daha güzel sonuçlar alınır.

Bir kısım bakır oksit, ½ kısım sırça ile karıştırılarak sırüstü boyası hazırlanır. Kullanılan sırçanın alkali-kurşun dengesi, yeşil ve tonları üzerinde büyük rol oynar.

Mor: Yeşil boyalarda olduğu gibi, aynı ölçüde sırça ve mangan bileşikleri ile hazırlanır. Sırçanın alkalice zengin seçilmesi mor rengin başarısı için gereklidir.

Sarı: Titan ve Napoli sarısı boyalar, ham sırüstü boyaları şeklinde de hazırlanırlar. Özellikle Napoli sarısı türünde üretilen boyaların, kurşunca zengin sırçalar ile karıştırılmasından iyi sonuçlar alınabilir.

Elde bol kurşunlu bir sırça bulunmadığı zaman, Napoli sarısı boyalar, bol kurşunlu saydam bir sır ile karıştırılarak, oldukça başarılı ham sır sırüstü boyalar elde edilebilir.

Kahverengi: Daha önce, sözü edilen tüm kahverengi boyalar, uygun sırçalar ile karışturıldıklarında sırüstü boyalar yapılabilir.

Kırmızı: Yaklaşık 10 kısım kadmiyum sülfit 1-2 kısım selen sülfit ile karıştırılıp öğütülür ve en çok 900°C de kızdırılır. Bu sırüstü boyasının kullanım sıcaklığının da 900°C nin üzerine çıkmaması gerekir.

Kırmızı kurşun kromat kullanarak da kırmızı sırüstü boyaları elde edilebilir. Ancak bu boyaların kullanma sıcaklıkları oldukça düşüktür. Aynı şekilde demir oksit ile de, düşük sıcaklıkta sonuç alınabilen boyalar yapılabilir.

Purpur sırüstü boyalarının yapımında kalay iki kloridden yararlanılır. $SnCl_2$, altın ile yüklü çok ince bir çökelti olan kalay asidinin (H_2SnO_3) oluşmasını sağlar. Bu çökeltinin asit reaksiyonu vermeyinceye dek yıkanması, kurutulması ve kızdırılması ile sırüstü purpur boya elde edilir. Purpurun tonu, gümüş klorid katkısı ile çeşitli tonlarda ayarlanabilir.

Kullanılan sırçanın da purpur üzerine etkisi vardır. Örneğin kurşunlu sırça ile purpurun rengi mavi-mora dönüşür.

Siyah: Siyah boyaların uygun sırçalar ile karıştırılması ile ham sır sırüstü boyalar elde edilir. Krom ve bakır oksit ile kahverengi ve mavi boyaların karıştırılmalarıyla da siyah sırüstü boyalar yapılabilir.

Beyaz: Kalay oksit ve antimon üç oksit uygun sırçalar ile karıştırılarak beyaz elde edilebilir. Özellikle antimon oksit ile kullanılacak sırçanın kurşunsuz seçilmesi gerekir. Bu yapılmazsa antimon kurşunlu ortamda kolayca sarı oluşturur.

19.2.3. Pişmiş Sır Sırüstü Boyaları

Daha önce sır pişirimi yapılmış parçalar üzerine dekor yapmak için, pişmiş sır sırüstü boyalar olarak tanımlanan, kolay eriyici boyalar kullanılır. Kullanma sıcaklıkları 600-800°C arasında sınırlı olan bu boyalar da, ham sır üstü boyalarda olduğu gibi, boya ve düşük sıcaklıkta eriyebilen sırçadan (= eritici) oluşur.

Eritici olarak kullanılan sırçalar düşük sıcaklıkta (SP 022-014a) eriyebilen camlar olup, görevleri boyayı alttaki daha sert sır üzerinde parlak bir şekilde eritmektir.

Eriticilerin bileşimleri, tipik bir sır bileşiminden farklıdır. Düşük oranlarda SiO_2 ve yüksek oranlarda PbO, B_2O_3 ve alkaliler gibi eriticiler içerirler.

Başlıca iki grup altında toplanabilen eriticiler vardır: a) Borsuz eriticiler, b) Borlu eriticiler.

Borsuz eriticiler grubunda kurşunlu eriticiler yer alır:

1) Kurşunlu eritici I: $PbO \cdot SiO_2$
2) Kurşunlu eritici II: $PbO \cdot 0{,}5\ SiO_2$

Borlu Eriticiler:

1) Kurşunlu - bor eritici I: $PbO \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2$

2) Kurşun - bor eritici II: PbO $\begin{matrix} 0{,}78\ SiO_2 \\ 0{,}24\ B_2O_3 \end{matrix}$

3) Alkali - bor eritici $\begin{matrix} 0{,}6\ PbO \\ : 0{,}2\ Na_2O \\ 0{,}2\ K_2O \end{matrix}$ $0{,}2\ Al_2O_3$ $\begin{matrix} 2{,}0\ SiO_2 \\ 2{,}0\ B_2O_3 \end{matrix}$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

4) Kurşunsuz sodyum - bor eritici: Na_2O 1,7 SiO_2 1,3 B_2O_3

Sırüstü boyaların hazırlanmaları çeşitlidir: Boya ve eritici birlikte eritildikten sonra öğütülebildikleri gibi, çeşitli oranlarda karıştırılan eritici ve boya birlikte kuru olarak da öğütülebilirler.

Boyanın parça üzerine sürülmesinde kolaylık sağlamak amacı ile, boyaya terebantin yağı gibi maddeler karıştırılır. Bu yağ karışımı ya üretimde katılır veya kullanılırken cam üzerinde boyayı inceltecek şekilde sonradan katılabilir.

Eritücilerin yapıları farklı olduğundan, her renk grubu için, boyanın bileşimine giren eritici de farklı seçilir. Örneğin, sarı ve gri boyalar için kurşun bor, demir kırmızısı için PbO ve SiO_2, purpur için yüksek bor içeren eriticiler kullanılır.

Boyaların düşük sıcaklıkta pişmelerinin getirdiği avantaj nedeni ile, pişmiş sır sırüstü boyalarının renk paleti çok geniştir.

Kırmızı: 1 kısım metalik selen ve 4 kısım kadmiyum sülfit kuru olarak öğütülüp, hafifçe kızdırılır yıkanır ve öğütülür.

Kırmızının diğer tonları (sarı - kırmızıdan koyu kırmızıya kadar) şu bileşikler ile elde edilebilir:

$Fe_2O_3.BaO/Fe_2O_3.CaO/Fe_2O_3.MgO/Fe_2O_3.ZnO$

Bu bileşikler ile elde edilen boyalar da kendi aralarında birbirleri ile çeşitli oranlarda karıştırılabilirler.

Karmen kırmızısı bir renk elde etmek için 1200°C de kızdırılarak öğütülen şu reçeteden yararlanılır:

% 48 Kalay oksit
% 17 Kvartz
% 24 Tebeşir
% 3 Potasyum bikromat
% 4 Boraks
% 4 Sülyen

Purpur kırmızısı: Kalay asidi ile çok ince çökeltilmiş altın, çeşitli oranlarda karıştırılarak farklı nüanslar elde edilebilir.

Berdel tarafından önerilen bir altın purpur boyası şu şekilde hazırlanmaktadır: 68 kısım altın klorid suda çözülerek bol su içinde çalkalanır. Ayrıca 110 kısım kalay klor amonyum ($SnCl_2.2\ NH_4Cl.\ 2\ H_2O$) ve aynı oranda kalay klorid-klor amonyum ($SnCl_4.Cl$) yaklaşık 200 cm^3 sıcak seyreltik hidroklorik asit içinde çözülür.

Soğutulan bu çözelti, damla damla ve karıştırarak altın çözeltisine katılır. Çöken purpur, asit reaksiyonu vermeyinceye dek yıkanır. Çökeltinin daha kurutulmadan eritici ile karıştırılması gerekir.

Sarı: Kızdırma sıcaklığı 1200°C olan sarı boya reçetesi:

% 12 Demir oksit
% 12 Kalay oksit
% 17 Potasyum nitrat
% 34 Sülyen
% 25 Antimon oksit (Sb_2O_5)

Antimon - kurşun bileşimli boyalar en çok tanınan sarı boyalardır. Bundan başka gümüş, uran veya titan bileşimli sarı boyalardan da yararlanılır.

Mavi: Kobalt oksidin çeşitli kompozisyonları kullanılabilir. Örneğin,

CoO.MgO/CoO.BaO/CoO.CaO/CoO.ZnO

Yeşil: Koyu tonlar için krom oksit nikel oksit ile birlikte kızdırılarak yıkanır. Aynı işlem yeşilin çeşitli tonları için şu bileşikler ile de yapılabilir:

Cr_2O_3.ZnO/Cr_2O_3.CaO/Cr_2O_3.BaO/Cr_2O_3.MgO/Cr_2O_3.Al_2O_3

Krom-çinko bileşimindeki bir boyaya kobalt bileşiklerinin katılması ile mavi-yeşil renkler elde edilebilir.

Kahverengi: Sıraltı boyalarında kullanılan kahverengi boyaların tümü, uygun eriticiler ile karıştırıldıklarında pişmiş sır sırüstü boyaları olarak kullanılabilirler. Ancak boyanın erime sıcaklığını gereksiz olarak yükseltmemek için, Cr_2O_3 in boya bileşiminde daha az yer alması yararlıdır. Örneğin, 1200°C de kızdırılan açık kahverengi boyada krom oranı azdır:

1,0 ZnO — 0,15 Al_2O_3, 0,20 Cr_2O_3, 0,60 Fe_2O_3

Mangan demir-çinko bileşimleri ile de çeşitli tonlarda kahverengi sırüstü boyalar elde edilebilir.

Koyu kahverengi:

% 13,0 Mangan oksit
% 46,5 Demir oksit
% 40,5 Çinko oksit

Siyah: Tek bir, hatta iki oksidin birlikte tam bir siyah renk vermesinin güç olduğu düşünülürse, tam bir ışık absorbsiyonu sağlayacak siyah rengin elde edilmesinde, kobalt-demir-krom bileşimlerinden yararlanılır:

% 10,0 Kobalt oksit
% 46,5 Demir oksit
% 43,5 Krom oksit

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Yaklaşık 1300°C de kızdırılan bu boya, siyaha çok yakın lacivert renk verir. Tam bir siyah elde etmek için mangan oksit katkısından da yararlanılır:

% 10 Mangan oksit
% 10 Kobalt oksit
% 40 Demir oksit
% 40 Krom oksit

Beyaz: En başarılı beyaz boya, kalay ve zirkon oksidin, eritici ile karıştırıldıktan sonra kızdırılıp öğütülmesi ile elde edilebilir.

Ayrıca eriticisinde kurşun olmaması koşulu ile, antimon-kalay-çinko-aluminyum ve kalsiyum bileşimindeki boyalar ile de beyaz elde edilebilir.

Gri: En basit şekli ile, beyaz boyaya çok az siyah katılması ile elde edilebilir. Siyaha yakın değişik tonda gri için siyah ve gri-yeşil boyaların karışımlarından yararlanılır.

Eğer sırüstü dekorasyonunda, burada adı geçen belli başlı renkler ile çalışılırsa, zengin ve başarılı bir dekor elde etmek olanağı olamaz. Bu nedenle üretici firmalar, boya kataloglarında çoğunlukla hangi renklerin birbirleri ile karıştırılabileceklerini, hatta karışım oranlarına göre elde edilebilecek renk örneklerini de belirtirler. Boyalar ile çalışmalarda elde edilen deneyimlerin titizlikle uygulanması sonucu, sayısız ara renkler dekorlamada kullanılır.

Pişmiş sır üstüne boyalar ile yapılan dekorda fırından çıkıktan sonra bazı hatalar görülebilir.

Eğer renk bulanık ve donuk ise, ya boyanın eriticisi arttırılmalı, ya da dekor pişirim sıcaklığı yükseltilmelidir.

Boya sırın üzerinde, özellikle ince sürülen yerlerde ve konturlarında çözülmüş bir görünüm veriyorsa, bu kez de eritici oranı azaltılmalı veya eritici değiştirilmelidir. Özellikle alkalili ve borlu eriticiler, diğer eriticilere oranla daha aktiftirler.

Siyah ve kahverengi boyalarda kurşunlu eriticilerin kullanılması, renklerin daha parlak olmasını sağlar.

Sırüstü dekor boyalarının çatlaması hatasında alınacak önlemlerden biri, eriticiyi değiştirmek veya eriticiye % 10-30 boraks ve çinko oksit katmak, diğeri de dekor pişirim sıcaklığını arttırmaktır.

Boyalar üzerinde görülen bulanık matlığın nedeni, fırın atmosferinde duman veya su buharının bulunuşudur. Bu nedenle dekor pişirimi sırasında aynı fırında bisküi pişiriminin de yapılması sakıncalıdır.

Gıda maddelerinin içinde bulundurulduğu kaplara dekor yapmada gözönünde tutulması gereken en önemli nokta, boya bileşiminde (özellikle boyanın eriticisinde) zehirli maddelerin olmaması gerektiğidir. Aynı zamanda dekorlu parçaların, deterjan türünden bulaşık yıkama maddelerine dayanıklı olması da gerekir.

Sırüstü boyasının bulaşık yıkama maddelerine dayanıklılığı şöyle kontrol edilir: Dekorlu parça % 3-5 lik soda çözeltisinde yarım saat kaynatılır. Bu kaynatma sonucu boyanın bozulmaması ve hiç bir zararlı maddenin açığa çıkmaması gerekir.

Budnikow "Seramik Teknolojisi" kitabında bazı sırüstü boyalarının bileşimlerini, verdikleri renkleri, kullanılan eriticilerin bileşimlerini ve oranlarını iki çizelge şeklinde vermektedir: (Kay: B7)

Sırüstü boyaları eritici bileşimleri:

Eritici No.	Na_2O	PbO	B_2O_3	SiO_2
1	—	1,0	0,5	0,5
2	—	1,0	—	1,5
3	—	1,0	0,75	0,75
4	—	1,0	1,0	0,5
5	—	1,0	—	1,0
6	0,1	0,9	0,2	1,0
7	—	1,0	1,0	1,0

Sırüstü boyaların bileşimleri

Boya Bileşimi	%	Eritici No	%	Piştikten sonraki renk
0,25 CoO. 0,35ZnO 0,1 B_2O_3 0,40PbO 0,5SiO_2	100	—	—	Mavi
$CoO . Al_2O_3$	15-30	1	85-70	Gök mavisi
$0,5CoO . 0,5ZnO . Al_2O_3$	15-30	2	85-70	Türkuaz
Cr_2O_3	20	3	80	Yeşil
$0,5CoO . 0,5ZnO . Cr_2O_3$	20	4	80	Mavi-yeşil
$ZnO . 0,25Fe_2O_3$	15-20	1	85-80	Avık mavi
$Fe_2O_3 . Cr_2O_3$	20	1	80	Kahverengi
$Co_2O_3 . Mn_2O_3 . Cr_2O_3$	22	6	33,5	Siyah
		5	43,5	
Fe_2O_3	17-20	1	83-80	Kırmızı
$Pb_2Cr_2O_5$	22	5	78	Koral kırmızı
$Fe_2O_3.Al_2O_3$	18	7	82	Sarı-kırmızı

19.2.4. Çözelti Boyalar

Çözelti boyaların endüstriyel alanda kullanımı çok sınırlıdır. Ancak bu boyaların parça üzerinde oluşturdukları boyama ve doku özellikleri, artistik amaçlar için sık sık kullanılır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Çözelti boyaların temelini, renk veren metallerin tuzları oluşturur. En çok kullanılan metal tuzları şunlardır: Kobalt nitrat [$Co(NO_3)_2 + 6H_2O$)], Mangan nitrat, Demir nitrat, Krom nitrat, Bakır nitrat, Nikel nitrat, Uran nitrat, Altın klorid ve Platin klorid.

Bu metal tuzlarının suda çözülmesi ile elde edilen boyalar, ham veya bisküi pişirimi yapılmış parçalar üzerine fırça ile sürülebilir veya püskürtülebilir. Bu boya çözeltilerinin içine, bisküi pişirimi yapılmış parçalar daldırılarak da renklendirilebilirler. Bu yöntemle parça üzerinde son derece iyi bir renk dağılımı elde etmek olanağı vardır.

Çözelti boyalar ile dekorlanmış veya renklendirilmiş olan parçalar, ya direkt olarak saydam bir sırla sırlanıp pişirilir veya 750-850°C de kızdırıldıktan sonra sırlanırlar.

Ham veya bisküi pişirimi yapılmış parçalar üzerine çözelti boyalar ile daha kolay bir çalışma sağlamak amacı ile, boyaya gliserin, şurup, tylos, alkol gibi kayganlık verici ve sürülmeyi kolaylaştırıcı maddeler katılır.

Sıraltı boyası olarak kullanılan yeşil bir çözelti boyası reçetesi:

% 52 Bakır nitrat
% 26 Su
% 14 Şurup
% 8 Alkol

Aynı reçeteyi uygulayarak, her defasında başka bir metal tuzun kullanılması ile de, saydam bir sır altında şu renkler elde edilebilir:

Gri, mavi-gri	: Mangan nitrat
Açık kahve, kızılkahverengi	: Demir nitrat
Sarı-turuncu	: Uran nitrat
Pembe	: Altın klorid

Çeşitli çözeltilerin kendi aralarında karıştırılması ile de farklı renkler elde edilebilir:

Mor, kırmızı-mor	: Kobalt nitrat + altın klorid
Açık kahverengi	: Krom nitrat + nikel nitrat
Mavi - gri	: Mangan nitrat + kobalt nitrat
Gri-yeşil, mavi-yeşil	: Kobalt nitrat + nikel nitrat

Çözelti boyalar, sırüstü dekorasyon amaçları için de kullanılabilirler. Burada üzerine dekor yapılan sırın pişmemiş olması gerekir. En başarılı dekorlar mat ve örtücü sırlar üzerine yapılanlardır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

K A Y N A K L A R

A1 ARCASOY Ateş : Akçini çamuru, hammaddeleri ve hammaddelerin kontrol yöntemleri. Asistanlık Tezi Böl. II, Sh.2 DTGSYO İstanbul, 1977

A2 ARCASOY Ateş : Hydrozykloneinsatz bei verunreinigten keramischen Tonen. Diploma Tezi Sh. 4, Res. 15, 16 Seramik Mühendisliği Okulu Höhr-Grenzhausen, 1970

A3 ARCASOY Ateş : Seramik Sanayiinin önemi giderek artacaktır. Dünya Gazetesi, İst. Sayı 35, 31.5.1982

A4 AUTORENKOLLEKTİV : Technologie der Feinkeramik, Sh. 106-Sh. 155, VEB Leipzig 1968

A5 ARCASOY Ateş : Üretim ve İşletme Hesapları. Basılmamış ders notları. DTGSYO İstanbul 1982

A6 ARCASOY Ateş : Seramik deneme ve araştırmaları. Basılmamış ders notları. DTGSYO İstanbul, 1980

A7 APPEN A.A. : Silikattechnik 4 1953,5 1954

A8 A.I.Ceramic Products Limited : Ein Bullers Ring ist ja nicht neues. Keramische Zeitschrift 33.y.Nr.11, Sh. 713 Schmid GmbH Freiburg, 1981

B1 BLOOR E.C. : The composition and properties of electrical ceramics, 1953

B2 BROWN B.W. : Preliminary investigation of Wyoming cordierite. Bull.A. Ceramic Society 27.y.Nr.11, Sh.443, 1948

B3 BRANISKI A.I. : Refractarité du system serpentine- dolomie. L'Ind. Céramique 491, Sh.319, 1957

B4 BERDEL E. : Veröffentlichungen über Glasuren. Keramische Rundschau 40,Sh. 465, 1932

B5 BALDUIN H. : Rote Chrom-Glasuren für erhöhte Temperaturen.Keramische Zeitschrift 28.y.Nr.6, Sh.295, 1974

B6 BEYERSDORFER K. : Dekorieren mit keramischen Farben. Handbuch der Keramik, Gruppe IG 2. Keramische Zeitschrift. 33.y. Nr.8, 1981

B7 BUDNIKOW P.P. : Technologie der Keramik. VEB. Berlin

C1 CONRADTY C. : Beschichtete Grafitelektroden für den Lichtbogenofen. Sprechsaal 109.y. Nr.8, Sh.683, Sprechsaal Coburg, 1976

D1 DETTMER Friedrich : Die Herstellung des Porzellans Chem. Labor. für Tonindustrie. Berlin, 1938

D2 DITTERICH K. : Thermoelemente und Widerstandsthermometer. Verhalten im Dauerbetrieb. Feinwerktechnik 56,y. Nr.5, Sh.2-7, 1962

D3 DEGUSSA : Glasurfritten, Frankfurt, 1975

E1 ELLMER R./WEIL H. : Anleitung zur Qualitativen Analyse. Bd.3, 1. Kısım, Sh.9, Umschau Frankfurt, 1959

F1 FOERST Wilhelm : Ullmans Encyklopaedie der technischen Chemie 3. Baskı, Bd.17, Sh.504-534-540-567-572 Urban, Münih, Berlin, Viyana, 1966

F2 FISHER E./TEWELS R. : High temperature glazing of alumina bodies. J.A.Ceramic 5,40.y.Nr.11, Sh.385,1957

H1 HAASE Theodor : Keramik. Sh. 105-152-220. Veb. Leipzig, 1968

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

H2	HAEFFNER/ PAWLETTA	: Bleilaessigkeit von Aufglasurdekoren. Berichte der DKG, Bd.30, Nr.8, 1953
K1	KOHL	: Ceritweisse Glasuren. Berichte der DKG, Bd. 17, Nr. 12, Sh. 617, 1936
L1	LIPINSKI Friedrich	: Das keramische Laboratorium. Bd.I, Sh. 28-102. W.Knapp Düsseldorf, 1955
L2	LEHNHÄUSER Werner	: Das keramische Rechnen. W. Knapp. Düsseldorf, 1964
L3	LEHNHÄUSER Werner	: Glasuren und ihre Farben. W.Knapp. Düsseldorf, 1973
L3a	LEHNHÄUSER Werner	: Glasuren und ihre Farben, W.Knapp, Düsseldorf, 1966
L4	LEHNHÄUSER Werner	: Dilatometer - Prüfungen im keramischen Bereich. Sprechsaal Coburg, 1966
L5	LAEIS Werke AG	: Trockenpressung von Geschirr. Keramische Zeitschrift 33.y. Nr.7, Sh.413, Schmid GmbH Freiburg, 1981
M1	MICHEL / SCHERING	: Fachkunde für Keramiker. Sh.2, VEB Berlin 1956
M2	MIOLLANY	: Studie über Spannungen zwischen Scherben und Glasur mittels Ringtest. Bullettin de la Francaise de Céramique, Nr.17, 1952
P1	PALATZKY A.	: Technische Keramik VEB. Berlin, 1954
P2	PAULY Friederike	: Halbleitende Glasuren. Diploma tezi, Seramik Mühendisliği Okulu,Höhr-Grenzhausen 1970
P3	PLAUL Theo	: Tehnolgie der Grobkeramik. Bd.I, Sh.31-146,VEB Berlin, 1966
R1	RIEKE / PAETSCH	: Über die Löslichkeit färbenden Metalloxide in Steingutglasuren. Berichte der DKG Nr.2, Sh. 77, 1921
S1	SALMANG / SCHOLZE	: Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik. Sh. 364, Springer Berlin, Heidelberg, New York, 1968
S2	SINGER F. / SINGER S.	: Industrielle Keramik. Bd.II. Sh.324-670-696. Springer Berlin, Heidelberg, New York, 1969
S2a	SINGER F. / SINGER S.	: Industrielle Keramik Bd.I, Sh.93-98-116, Springer Berlin, Heidelberg, NewYork, 1969
S3	SCHÜLLER A.	: 1300 oder 2600 Jahre altes chinesisches Porzellan. Forschung und Fortschrift Nr. 33, Sh. 323
S4	STARKEY Peter	: Saltglaze. Sh.16, Pitman Publishing Londra, 1977
T1	TREUFELS von H. / KEMPCKE E.	: Sprechsaal Nr. 83, Sh. 233, Sprechsaal Coburg, 1950
V1	VOGEL H.	: Euro - Ceramic Nr.4, Sh. 102, 1954
W1	WEYL D.	: Über den Einfluss innerer Spannung auf das Gefüge und die mechanische Festigkeit des Porzellans. Berichte der DKG Nr. 36, Sh. 319, 1959.

TABLO 1

SIRLARIN HESAPLANMALARINDA KULLANILAN HAMMADDELER

1	2	3	4	5	6
SEGER FORMÜLÜNDEKİ OKSİT	HESAPLAMADA KULLANILAN AĞIRLIK	HAMMADDENİN ADI	HESAPLAMAYA UYGULANAN FORMÜL	FORMÜLÜN MOL AĞIRLIĞI	1. SÜTUNDAKİ OKSİTTEN BAŞKA SIRA GİREN OKSİT
Al_2O_3	102	Aluminyum oksit	Al_2O_3	102	—,—
"	156	Aluminyum oksit hidrat	$Al_2O_3.3H_2O$	156	—,—
"	258	Kaolin (saf)	$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$	258	2 SiO_2
BaO	197	Baryum karbonat (Viterit)	$BaCO_3$	197	—,—
"	213	Baryum silikat	$BaO.SiO_2$	213	1 SiO_2
B_2O_3	243	Kalsiyum borat	$CaO.B_2O_3.6H_2O$	234	1 CaO
"	191	Kristal boraks	$Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$	382	0,5 Na_2O
"	101	Kalsine boraks	$Na_2O.2B_2O_3$	202	0,5 Na_2O
"	124	Borik asit	$B_2O_3.3H_2O$	124	—,—
"	110,5	Çinko borat	$ZnO.2B_2O_3$	221	0,5 ZnO
"	125	Pandermit	$2CaO.3B_2O_3.3H_2O$	376	0,66 CaO
"	137	Kolemanit	$2CaO.3B_2O_3.5H_2O$	412	0,66 CaO
"	148	Üleksit	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.12H_2O$	739	0,2 Na_2O.0,4 CaO
CaO	100	Mermer, tebeşir	$CaCO_3$	100	—,—
"	184	Dolomit	$CaCO_3.MgCO_3$	184	1 MgO
"	116	Volastonit	$CaO.SiO_2$	116	1 SiO_2
K_2O	138	Potas	K_2CO_3	138	—,—
"	202	Potasyum nitrat	KNO_3	101	—,—
K_2O	556	Feldspat (Ortoklas)	$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$	556	$Al_2O_3.6SiO_2$
Li_2O	74	Lityum karbonat	Li_2CO_3	74	—,—
"	90	Lityum silikat	$Li_2O.SiO_2$	90	1 SiO_2
"	132	Lityum aluminat	$Li_2O.Al_2O_3$	132	1 Al_2O_3
"	372	Spodumen	$Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$	372	$Al_2O_3.4SiO_2$
"	1256	Petalit	$Li_2O.Na_2O.2Al_2O_3.16SiO_2$	1256	$Na_2O.2Al_2O_3.16SiO_2$

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

1	2	3	4	5	6
SEGER FORMÜLÜNDEKİ OKSİT	HESAPLAMADA KULLANILAN AĞIRLIK	HAMMADDENİN ADI	HESAPLAMAYA UYGULANAN FORMÜL	FORMÜLÜN MOL AĞIRLIĞI	1. SÜTUNDAKİ OKSİTTEN BAŞKA SIRA GİREN OKSİT
MgO	40	Magnezyum oksit	MgO	40	—,—
"	84	Magnezit	$MgCO_3$	84	—,—
"	184	Dolomit	$MgCO_3.CaCO_3$	184	1 CaO
"	126	Talk	$3\ MgO.4SiO_2.H_2O$	378	1,33 SiO_2
Na_2O	286	Kristal soda	$Na_2CO_3.10H_2O$	286	—,—
"	106	Kalsine soda	Na_2CO_3	106	—,—
"	382	Kristal boraks	$Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$	382	2 B_2O_3
"	202	Kalsine boraks	$Na_2O.2B_2O_3$	202	2 B_2O_3
"	170	Şili kübercilesi	$NaNO_3$	85	—,—
"	524	Feldspat (Albit)	$Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$	524	$Al_2O_3.6SiO_2$
PbO	223	Mürdesenk	PbO	223	—,—
"	267	Kurşun karbonat	$PbCO_3$	267	—,—
"	258,3	Üstübeç	$2PbCO_3.Pb(OH)_2$	775	—,—
"	228,5	Sülyen	Pb_3O_4	685,5	—,—
SiO_2	60	Kvartz	SiO_2	60	—,—
SnO_2	151	Kalay oksit	SnO_2	151	—,—
SrO	148	Stronsyum karbonat	$SrCO_3$	148	—,—
TiO_2	80	Titan oksit	TiO_2	80	—,—
ZnO	81	Çinko oksit	ZnO	81	—,—
"	125	Çinko karbonat	$ZnCO_3$	125	—,—
"	221	Çinko borat	$ZnO.2B_2O_3$	221	2 B_2O_3
ZrO_2	123	Zirkon oksit	ZrO_2	123	—,—
"	183	Zirkonsilikat	$ZrO_2.SiO_2$	183	1 SiO_2

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

YÖRESEL HAMMADDELER

1	2	3	4	5	6
SEGER FORMÜLÜNDEKİ OKSİT	HESAPLAMADA KULLANILAN AĞIRLIK	HAMMADDENİN ADI	HESAPLAMAYA UYGULANAN FORMÜL	FORMÜLÜN MOL AĞIRLIĞI	1. SÜTUNDAKİ OKSİTTEN BAŞKA SIRA GİREN OKSİT
Al_2O_3	378	Karakiraz kili	$Al_2O_3.4SiO_2.2H_2O$	378	$4\ SiO_2$
"	300	Söğüt kili	$Al_2O_3.2,7\ SiO_2.2H_2O$	300	$2,7\ SiO_2$
"	366	Boykoz kili	$Al_2O_3.3,8SiO_2.2H_2O$	366	$3,8\ SiO_2$
"	306	Çamcağız kaolini	$Al_2O_3.2,8SiO_2.2H_2O$	306	$2.8\ SiO_2$
"	348	İvrindi kaolini	$Al_2O_3.3,5SiO_2.2H_2O$	348	$3,5\ SiO_2$
"	618	Dövertepe-kaolini	$Al_2O_3.8SiO_2.2H_2O$	618	$8\ SiO_2$
K_2O	998	Simav feldspatı	$K_2O.0,5\ Na_2O.1,5Al_2O_3.12SiO_2$	998	$0,5Na_2O.1,5Al_2O_3.12SiO_2$
"	1680	Bilecik pegmatiti	$K_2O.Na_2O.2Al_2O_3.22SiO_2$	1680	$Na_2O.2Al_2O_3.22SiO_2$
Na_2O	524	Çine feldspatı (Albit)	$Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$	524	$Al_2O_3.6SiO_2$
"	739	Üleksit (Bandırma)	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.12H_2O$	739	$2CaO.5B_2O_3$
SiO_2	60	Sarmaşık silisi	SiO_2	60	—.—

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

TABLO 2

SEGER PİRAMİTLERİ TABLOSU

PİRAMİT NO.	EĞİLME SICAKLIĞI °C	SEGER FORMÜLÜ					
022	600	0,5	Na_2O			2,0	SiO_2
		0,5	PbO			1,0	B_2O_3
021	650	0,50	Na_2O			1,04	SiO_2
		0,25	CaO	0,02	Al_2O_3		
		0,25	MgO			1,00	B_2O_3
020	670	0,50	Na_2O			1,08	SiO_2
		0,25	CaO	0,04	Al_2O_3		
		0,25	MgO			1,00	B_2O_3
019	690	0,50	Na_2O			1,16	SiO_2
		0,25	CaO	0,08	Al_2O_3		
		0,25	MgO			1,00	B_2O_3
018	710	0,50	Na_2O			1,26	SiO_2
		0,25	CaO	0,13	Al_2O_3		
		0,25	MgO			1,00	B_2O_3
017	730	0,50	Na_2O			1,40	SiO_2
		0,25	CaO	0,20	Al_2O_3		
		0,25	MgO			1,00	B_2O_3
016	750	0,50	Na_2O			1,61	SiO_2
		0,25	CaO	0,31	Al_2O_3		
		0,25	MgO			1,00	B_2O_3
015 a	790	0,432	Na_2O			2,06	SiO_2
		0,432	CaO	0,34	Al_2O_3		
		0,136	MgO			0,86	B_2O_3
014 a	815	0,385	Na_2O			1,92	SiO_2
		0,385	CaO	0,34	Al_2O_3		
		0,230	MgO			0,77	B_2O_3

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PİRAMİT NO.	EĞİLME SICAKLIĞI °C	SEGER FORMÜLÜ					
013 a	835	0,343 0,343 0,314	Na_2O CaO MgO	0,34	Al_2O_3	1,78 0,69	SiO_2 B_2O_3
012 a	855	0,345 0,341 0,314	Na_2O CaO MgO	0,365	Al_2O_3	2,04 0,68	SiO_2 B_2O_3
011 a	880	0,349 0,340 0,311	Na_2O CaO MgO	0,400	Al_2O_3	2,380 0,680	SiO_2 B_2O_3
010 a	900	0,338 0,011 0,338 0,313	Na_2O K_2O CaO MgO	0,423	Al_2O_3	2,626 0,675	SiO_2 B_2O_3
09 a	920	0,336 0,018 0,335 0,311	Na_2O K_2O CaO MgO	0,468	Al_2O_3	3,087 0,671	SiO_2 B_2O_3
08 a	940	0,279 0,038 0,369 0,314	Na_2O K_2O CaO MgO	0,543	Al_2O_3	2,691 0,559	SiO_2 B_2O_3
07 a	960	0,261 0,055 0,391 0,293	Na_2O K_2O CaO MgO	0,554	Al_2O_3	2,984 0,521	SiO_2 B_2O_3
06 a	980	0,247 0,069 0,407 0,277	Na_2O K_2O CaO MgO	0,561	Al_2O_3	3,197 0,493	SiO_2 B_2O_3
05 a	1000	0,229 0,086 0,428 0,257	Na_2O K_2O CaO MgO	0,571	Al_2O_3	3,467 0,457	SiO_2 B_2O_3

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PİRAMİT NO.	EĞİLME SICAKLIĞI °C	SEGER FORMÜLÜ					
04 a	1020	0,204 0,109 0,458 0,229	Na_2O K_2O CaO MgO	0,586	Al_2O_3	3,860 0,407	SiO_2 B_2O_3
03 a	1040	0,182 0,130 0,484 0,204	Na_2O K_2O CaO MgO	0,598	Al_2O_3	4,199 0,363	SiO_2 B_2O_3
02 a	1060	0,157 0,153 0,513 0,177	Na_2O K_2O CaO MgO	0,611	Al_2O	4,572 0,314	SiO_2 B_2O_3
01 a	1080	0,134 0,174 0,541 0,151	Na_2O K_2O CaO MgO	0,625	Al_2O	4,931 0,268	SiO_2 B_2O_3
1 a	1100	0,109 0,198 0,571 0,122	Na_2O K_2O CaO MgO	0,690	Al_2O	5,320 0,217	SiO_2 B_2O_3
2 a	1120	0,085 0,220 0,599 0,096	Na_2O K_2O CaO MgO	0,625	Al_2O_3	5,687 0,170	SiO_2 B_2O_3
3 a	1140	0,059 0,244 0,630 0,067	Na_2O K_2O CaO MgO	0,667	Al_2O_3	6,083 0,170	SiO_2 B_2O_3
4 a	1160	0,043 0,260 0,649 0,048	Na_2O K_2O CaO MgO	0,676	Al_2O_3	6,399 0,119	SiO_2 B_2O_3

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PİRAMİT NO.	EĞİLME SICAKLIĞI °C	SEGER FORMÜLÜ					
5 a	1180	0,028 0,274 0,666 0,032	Na_2O K_2O CaO MgO	0,684	Al_2O	6,565 0,056	SiO_2 B_2O_3
6 a	1200	0,013 0,288 0,685 0,014	Na_2O K_2O CaO MgO	0,693	Al_2O_3	6,801 0,020	SiO_2 B_2O_3
7	1230	0,3 0,7	K_2O CaO	0,7	Al_2O_3	7	SiO_2
8	1250	0,03 0,7	K_2O CaO	0,8	Al_2O_3	8	SiO_2
9	1280	0;3 0,7	K_2O CaO	0,9	Al_2O_3	9	SiO_2
10	1300	0,3 0,7	K_2O CaO	1,0	Al_2O_3	10	SiO_2
11	1320	0,3 0,7	K_2O CaO	1,2	Al_2O_3	12	SiO_2
12	1350	0,3 0,7	K_2O CaO	1,4	Al_2O_3	14	SiO_2
13	1380	0,3 0,7	K_2O CaO	1,6	Al_2O_3	16	SiO_2
14	1410	0,3 0,7	K_2O CaO	1,8	Al_2O_3	18	SiO_2
15	1435	0,3 0,7	K_2O CaO	2,1	Al_2O_3	21	SiO_2
16	1460	0,3 0,7	K_2O CaO	2,4	Al_2O_3	24	SiO_2

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PİRAMİT NO.	EĞİLME SICAKLIĞI °C	SEGER FORMÜLÜ					
17	1480	0,3 0,7	K_2O CaO	2,7	Al_2O_3	27	SiO_2
18	1500	0,3 0,7	K_2O CaO	3,1	Al_2O_3	31	SiO_2
19	1520	0,3 0,7	K_2O CaO	3,5	Al_2O_3	35	SiO_2
20	1530	0,3 0,7	K_2O CaO	3,9	Al_2O_3	39	SiO_2
26	1580	0,3 0,7	K_2O CaO	7,2	Al_2O_3	72	SiO_2
27	1610	0,3 0,7	K_2O CaO	20	Al_2O_3	200	SiO_2
28	1630			1	Al_2O_3	10,00	SiO_2
29	1650			1	Al_2O_3	8,00	SiO_2
30	1670			1	Al_2O_3	6,00	SiO_2
31	1690			1	Al_2O_3	5,00	SiO_2
32	1710			1	Al_2O_3	4,00	SiO_2
33	1730			1	Al_2O_3	3,00	SiO_2
34	1750			1	Al_2O_3	2,50	SiO_2
35	1770			1	Al_2O_3	2,00	SiO_2
36	1790			1	Al_2O_3	1,66	SiO_2
37	1825			1	Al_2O_3	1,33	SiO_2
38	1850			1	Al_2O_3	1,00	SiO_2

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

PİRAMİT NO.	EĞİLME SICAKLIĞI °C	SEGER FORMÜLÜ			
39	1880	1	Al_2O_3	0,66	SiO_2
40	1920	1	Al_2O_3	0,33	SiO_2
41	1960	1	Al_2O_3	0,13	SiO_2
42	2000	1	Al_2O_3		

Tüm piramitlerdeki eğilme sıcaklıkları 20°C/saat ısıtma hızına göre hesaplanmıştır.

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

TABLO 3

SIR VE BOYALARIN ÜRETİMLERİNDE KULLANILAN SIRÇALAR-SAYDAM SIRÇALAR

No	Mol %	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	ZnO	PbO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Mol ağırlığı	Ortalama çizgisel GK x 10^{-7} (20-400°C)	Yumuşama sıcaklığı °C	Özgül ağırlık g/cm³
1		1,0				1,0					283	96	410	5,9
		21				79								
2		2,0	1,0			1,0					413	56	434	3,6
		29	17			54								
3		0,5	1,5			1,0					358	79	440	4,4
		8,2	29			63								
4		1,5	0,5			1,0					348	73	438	4,6
		26	10			64								
5		1,8		0,25		1,0					356,5	62	540	4,2
		30		7,1		63								
6		1,8	0,4	0,1		0,7		0,3			302	71	512	3,6
		34	8,7	3,2		49		5,3						
7		2,4	0,4	0,1		0,3		0,4	0,2	0,1	293,5	73	540	2,9
		49	9,5	3,2		23		7,6	4,2	3,2				
8		3,2	0,8	0,3		0,75	0,1	0,15			530	51	520	3,1
		42	12	6,7		36	0,9	1,8						

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

No	Mol % SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	ZnO	PbO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Mol ağırlığı	Ortalama çizgisel GK x 10^{-7} (20-400°C)	Yumuşama sıcaklığı °C	Özgül ağırlık g/cm³
9	1,2 33	1,0 32	1,2 9,4				1,0 26			218,5	66	632	2,6
10	3,0 47	2,0 37						1,0 16		382	85	514	2,4
11	1,8 41	1,0 26	0,1 3,8					0,5 12	0,5 18	266	117	486	2,4
12	2,9 58	0,5 12	0,25 8,5				0,5 9,3	0,25 5,1	0,25 7,8	301,5	76	564	2,4
13	1,7 49	0,35 12	0,15 7,3	0,4 16			0,4 11	0,2 5,9		209	69	548	2,7
14	2,3 46	1,0 23	0,4 13	0,04 1,1		0,3 4	0,35 6,5	0,31 6,3		303	61	546	2,4

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

TABLO 3.a
RENKLİ SIRÇALAR

Renk	Mol %	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	PbO	CaO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	MnO	CoO	CuO	Mol ağırlığı	Ortalama çizgisel GK x 10^{-7} (20-400°C)	Yumuşama sıcaklığı °C	Özgül ağırlık g/cm³
Yeşil		0,70 20	0,15 5,8		0,35 43		0,15 5,2					0,50 22	140	91	386	4,4
Mavi		1,3 33	0,3 8,8	0,2 8,6	0,3 28	0,2 4,7		0,1 4			0,4 13		237	80	512	3,3
Sarı		2,1 32	0,45 8,1	0,2 5,2	0,5 29	0,3 4,3		0,2 4,8	0,4 16				389	76	512	3,3
Siyah		1,25 30	0,35 9,8	0,05 2,1	0,45 40	0,1 2,2	0,2 5		0,05 3,2	0,15 4,2	0,1 5		216,5	91	455	3,6
Kahve		1,4 36	0,3 8,9	0,15 6,5	0,3 28	0,25 6		0,1 4		0,35 11			230,5	72	527	3,7

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

TABLO 4

BAZI ÖNEMLİ OKSİTLERİN MOL AĞIRLIKLARI

Aluminyum oksit	Al_2O_3	102,2
Antimon tri oksit	Sb_2O_3	291,6
Antimon penta oksit	Sb_2O_5	323,6
Antimon tetra oksit	Sb_2O_4	307,6
Arsen tri oksit	As_2O_3	197,9
Arsen penta oksit	As_2O_5	230,0
Baryum oksit	BaO	153,4
Bor oksit	B_2O_3	69,6
Bizmut oksit	Bi_2O_3	466,4
Bakır oksit	CuO	79,6
Bakır oksidul	Cu_2O	143,1
Demir oksidul	FeO	71,8
Demir oksit	Fe_2O_3	159,7
Demir ferri oksit	Fe_3O_4	231,5
Fosforik asit (anhidrit)	P_2O_3	110,1
Fosfor asit (anhidrit)	P_2O_5	142,1
Kobalt oksidul	CoO	75,0
Kobalt oksit	Co_2O_3	165,9
Kobalt oksidul oksit	Co_3O_4	240,9
Kalsiyum oksit	CaO	56,1
Krom oksit	Cr_2O_3	152,2
Kurşun oksit	PbO	223,2
Kurşun dioksit	PbO_2	239,2
Kükürt dioksit	SO_2	64,1
Kükürt asit (anhidrit)	SO_2	80,1
Kalay oksidul	SnO	134,7
Kalay oksit	SnO_2	150,7
Magnezyum oksit	MgO	40,3
Mangan oksidul	MnO	70,9
Mangan oksit	Mn_2O_3	157,9
Mangan oksidul oksit	Mn_3O_4	228,9
Mangan dioksit	MnO_2	86,9
Nikel oksit	Ni_2O_3	165,4
Sodyum oksit	Na_2O	62,0
Sülyen	Pb_3O_4	685,6
Selen dioksit	SeO_2	111,2
Stronsyum oksit	SrO	103,6
Silisyum dioksit	SiO_2	60,3
Uran dioksit	UO_2	270,2
Uran oksit	UO_3	286,2
Zirkon oksit	ZrO_2	123,2
Gümüş oksit	Ag_2O	231,8
Çinko oksit	ZnO	81,4
Potasyum oksit	K_2O	94,18

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

TABLO 5
ATOM AĞIRLIKLARI CETVELİ

Sembol	Element	Sıra Sayısı	Atom Ağırlığı	Değerlilik
Ag	Gümüş	47	107,88	1,2
Al	Aluminyum	13	26,97	3
Ar	Argon	18	39,94	0
As	Arsen	33	74,91	3,5
Au	Altın	79	197,20	1,3
B	Bor	5	10,82	3,5
Ba	Baryum	56	137,36	2
Be	Berilyum	4	9,02	2
Bi	Bizmut	83	209,00	2,3,5
Br	Brom	35	79,91	1,3,5
C	Karbon	6	12,0	2,3,4
Ca	Kalsiyum	20	40,08	2
Cd	Kadmiyum	48	112,41	1,2
Ce	Ser	58	140,13	3,4
Cl	Klor	17	35,45	1,3,4,5,7
Co	Kobalt	27	58,94	2,3,4
Cr	Krom	24	52,01	2,3,5,6
Cu	Bakır	29	63,57	1,2,3
Er	Erbiyum	68	167,20	3
F	Flor	9	19,00	1
Fe	Demir	26	55,85	2,3
H	Hidrojen	1	1,00	1
He	Helyum	2	4,00	0
Hf	Hafniyum	72	178,60	4
Hg	Civa	80	200,61	1,2
In	İndiyum	49	114,76	1,2,3
Ir	İridyum	77	193,10	1,2,3,4,6
İ	İyot	53	126,92	1,3,5,7
K	Potasyum	19	39,09	1
Kr	Kripton	36	83,70	0
La	Lanton	57	138,92	3
Li	Lityum	3	6,94	1
Mg	Magnezyum	12	24,32	2
Mn	Mangan	25	54,93	1,2,3,4,6,7
Mo	Molibden	42	95,95	2,3,4,5,6
N	Azot	7	14,00	1,2,3,4,5
Na	Sodyum	11	22,99	1
Nd	Neodyum	60	144,27	3

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Sembol	Element	Sıra Sayısı	Atom Ağırlığı	Değerlik
Ne	Neon	10	20,18	0
Ni	Nikel	28	58,69	1,2,3,4
O	Oksijen	8	16,00	2
Os	Osmiyum	76	190,20	2,3,4,6,8
Pb	Kurşun	82	207,21	2,4
P	Fosfor	15	30,98	1,3,4,5
Pr	Prasedyum	59	140,92	3,4
Pt	Plâtin	78	195,23	1,2,3,4,6
Ra	Radyum	88	226,05	2
Rh	Rodyum	45	102,91	3,4
Rn	Radon	86	222	0
S	Kükürt	16	32,06	2,4,6
Sb	Antimon	51	121,76	3,4,5
Se	Selen	34	78,96	2,4,6
Si	Silisyum	14	28,06	2,4
Sn	Kalay	50	118,70	2,4
Sr	Stronsyum	38	87,63	2
Ta	Tantal	73	180,88	2,3,4,5
Te	Tellür	52	127,61	2,4,6
Th	Toryum	90	232,12	4
Ti	Titan	22	47,90	2,3,4
U	Uran	92	238,07	3,4,5,6
V	Vanadin	23	50,95	2,3,4,5
W	Volfram	74	183,92	2,3,4,6
X	Ksenon	54	131,30	0
Zn	Çinko	30	65,38	2
Zr	Zirkon	40	91,22	2,3,4

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

TABLO 6

SIVI SERAMİK ÇAMURLARI VE HAM PORSELEN SIRLARININ ÖZGÜL AĞIRLIK, BOME, KURU MADDE VE SU DEĞERLERİNİN KARŞILAŞTIRILMALARI

SIVI ÇAMUR		KURU MADDE		SU	
°Bé	Özgül ağırlık gr/cm³	gr/litre	%	cm³/litre	%
1	1,006	9,715	0,97	996,285	99,03
5	1,035	56,672	5,48	978,328	94,52
10	1,074	119,821	11,16	954,179	88,84
15	1,115	186,208	16,70	928,792	83,30
20	1,160	259,072	22,33	900,928	77,67
25	1,209	338,413	27,99	870,587	72,01
30	1,261	422,611	33,51	838,389	66,49
35	1,319	516,525	39,16	802,475	60,84
36	1,331	535,955	40,27	795,045	59,73
37	1,344	557,005	41,44	786,995	58,56
38	1,356	576,435	42,51	779,565	57,49
39	1,369	597,485	43,64	771,515	56,36
40	1,382	615,534	44,76	763,466	55,24
41	1,396	641,203	46,71	754,797	54,07
42	1,409	662,253	47,00	746,747	53,00
43	1,423	684,922	48,13	738,078	51,87
44	1,437	707,590	49,24	729,410	50,76
45	1,452	731,878	50,40	720,122	49,60
46	1,467	756,166	51,55	710,834	48,45
47	1,482	780,454	52,66	701,546	47,34
48	1,497	804,742	53,76	692,258	46,24
49	1,513	830,650	54,90	682,350	45,10
50	1,529	856,557	56,02	672,443	43,98
51	1,545	882,464	57,12	662,536	42,88
52	1,562	909,990	58,26	652,010	41,74
53	1,579	937,517	59,37	641,483	40,63
54	1,597	966,662	60,53	630,338	39,47
55	1,615	995,808	61,66	619,192	38,34
56	1,633	1024,954	62,77	608,046	37,23
57	1,652	1055,718	63,91	596,282	36,09
58	1,671	1086,483	65,02	584,517	34,98
59	1,690	1117,248	66,11	572,752	33,89
60	1,710	1149,632	67,23	560,368	32,77

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

TABLO 7
CELSİUS - FAHRENHEİT - RÉAUMUR DERECELERİNİN BİRBİRLERİNE DENKLİKLERİ

°F	°C	°R
32	0	0
752	400	320
788	420	336
824	440	352
860	460	368
896	480	384
932	500	400
968	520	416
1004	540	432
1040	560	448
1076	580	464
1112	600	480
1148	620	496
1184	640	512
1220	660	528
1256	680	544
1292	700	560
1328	720	576
1364	740	592
1400	760	608
1436	780	624
1472	800	640
1508	820	656
1544	840	672
1580	860	688
1616	880	704
1652	900	720
1688	920	736
1724	940	752
1760	960	768
1796	980	784
1832	1000	800
1868	1020	816
1904	1040	832
1940	1060	848
1976	1080	864
2012	1100	880
2048	1120	896

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

°F	°C	°R
2084	1140	912
2120	1160	928
2156	1180	944
2192	1200	960
2228	1220	976
2264	1240	992
2300	1260	1008
2336	1280	1024
2372	1300	1040
2408	1320	1056
2444	1340	1072
2480	1360	1088
2516	1380	1104
2552	1400	1120
2588	1420	1136
2624	1440	1152
2660	1460	1168
2696	1480	1184
2732	1500	1200

Çevirme Formülleri :

°Cx1,8+32 = °F
°Cx0,8 = °R
(°F-32)x 0,555 = °C
°Rx1,25 = °C

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

TABLO 8

MOHS SERTLİK DERECELERİ SERTLİK DERECELERİNE GÖRE 1 İLE 10 ARASINDA SIRALANAN MİNERALLER

SERTLİK DERECESİ	MİNERAL
1	Talk
2	Gips, kaya tuzu
3	Kalsit
4	Flusspat
5	Apatit
6	Feldspat
7	Kvartz
8	Topaz
9	Korund
10	Elmas

SERAMİK HAMMADDELERİN MOHS SERTLİK DERECELERİ

Boksit	1-3	Kaolinit	1-2,5	Spinel	7-8,5
Bor karbür	9-10	Siyenit	7	Tantalit	6
Kromit	5,5	Magnezit	3-5	Titanit	5-5,5
Kil	0,4	Mika	3	Baddeleyit	6,5
Dolomit	3,5-4	Rutil	6-6,5	K.Feldspat	6
Grafit	1,2	SiC	9-9,5	Zirkon	7,5
İlmenit	5-6	Sillimanit	6-7		

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

TABLO 9
ELEK DOKU NORMLARI

İlmek aralığı (mikron)	cm²deki ilmek sayısı	Almanya DIN 4188 (1969)	DIN 1171	Fransa Afnor X 11-501 (1968) Mikron	No	İngiltere B.S. 410-1969 Mikron	Mesh No	Amerika Astme 11-1969 Mikron	No
2000		2000		2000	34	2000	8	2000	10
1680						1700	10	1680	12
1600		1600		1600	33				
1400						1400	12	1410	14
1200	25		5			1180	14	1190	16
1000	36	1000	6	1000	31	1000	16	1000	18
800		800		800	30	850	18	840	20
700						710	22	710	25
630		630		630	29				
590						600	25	590	30
500	144	500	12	500	28	500	30	500	35
420						425	36	420	40
400	256	400	16	400	27				
350						355	44	350	45
315		315		315	26				
300	400		20			300	52	297	50
250	576	250	24	250	25	250	60	250	60
210						212	72	210	70
200	900	200	30	200	24				
180						180	85	177	80
160		160		160	23				
150	1600		40			150	100	149	100
125		125		125	22	125	120		
100	3600	100	60	100	21				
80		80		80	20				
63		63		63	19	63	240	62	230
53	12100	53	110E	53	18	53	300		
44		44				45	350	44	325
40	16900	40	130E	40	17				

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ



MARMARA ÜNİVERSİTESİ YAYINEVİ

Marmara Üniversitesi Kütüphane ve
Dokümantasyon Daire Başkanlığı
0021497

Baskı: METEKSAN Limited Şirketi - Ankara