

14063 10

**FİRİT ÜRETİMİNDE BORAKS ŞLAMININ
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Kaya GÜNEŞ
Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
HAZİRAN-1999

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

....Kaya.....Güneş.....'ın.....Firit.....Üretiminde.
....Boraks.....Şişmenin.....Kullanılabilirliğinin.....
....Araştırılması.....başlıklı .Seramik.....Mühendisliği

Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans / ~~Doktora Tezi~~ 28/6/1999 tarihinde,
aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim
ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul
edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç.Dr.Nuran Ay	
Üye :	Y.Doç.Dr. Bekir KARASU	
Üye :	Doç.Dr. Gürkan Yersel	
Üye :	
Üye :	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
30.06.1999 tarih ve ...16/5..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FİRİT ÜRETİMİNDE BORAKS ŞLAMININ KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI.

KAYA GÜNEŞ

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

**Danışman : Doç. Dr. Nuran AY
1999, 75**

Bu çalışmada, bor bileşiklerinin cevherden kazanılması sürecinde atık malzeme olarak ortaya çıkan boraks şlamından seramik sektöründe faydalanabilme olasılığı araştırılmıştır.

Belirli bir kimyasal bileşime sahip firit reçetesi içindeki bor bileşikleri uzaklaştırılmış, bunların yerine atık malzeme olan boraks şlamı kullanılarak aynı özellikler gösteren yeni bir firit reçetesi geliştirilmiştir.

Geliştirilen reçete ile hem ekonomik açıdan fayda sağlanmış, hem de atık malzemenin tekrar kullanımı ile doğaya verilen zarar en aza indirilmeye çalışılmıştır. Elde edilen verilere göre boraks şlamının, seramik sektörü için çok değerli bir hammadde olması beklenmektedir.

Anahtar kelimeler : Firit, Boraks Şlamı, Firitli Sırlar, Firit Fırınları

ABSTRACT

Master Of Science Thesis

INVESTIGATION OF THE USE OF BORAX SLIME FOR THE FRIT PRODUCTION

KAYA GÜNEŞ

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

**Supervisor : Doç. Dr. Nuran AY
1999, Page 75**

In this study, the usage possibility of the borax slime as a raw material in ceramic field was studied.

The boron compounds were subtracted from the frit receipts which had a certain chemical composition and the borax slime was used instead of them in these receipts and new frit receipts with the same properties were created.

With the new receipts as well as some level of economical benefit achievements the worst effect of wanted material, slime, to the nature is decreased. For the ceramic industry, the borax slime is expected to be one of the important and valuable raw materials.

Keywords: Frit, Borax Slime, Fritted Glaze, Frit Kilns.

TEŞEKKÜR

Başta, tez alıŐmam sÜresince hoŐgÖrü ve gÜvenlerini esirgemeyen hocam Sn. Doç.Dr. Nuran AY olmak üzere, ESAN A.Ő. İŐletmeler MÜdürÜ Sn. Dr. İhsan BOZDOĐAN'a, Bozüyük Bölge MÜdürÜ Sn. Hürkan ERİÇ'e, Kalite Kontrol Uzmanı Sn. Yusuf ÖZ'e, bu çalıŐmamda emeği geçen tüm ESAN A.Ő. ve Anadolu Üniversitesi çalıŐanlarına, bana daima destek olan eŐim Sn. Gülay GÜNEŞ'e içtenliğimle teşekkür ederim.

Kaya GÜNEŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLolar DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. FİRİT ÜRETİMİNDE KULLANILAN BİLEŞİKLER.....	3
2.1. Silika.....	3
2.2. Alümina.....	3
2.3. Alkali Metal Oksitler.....	4
2.3.1. Lityum Oksit.....	4
2.3.2. Potasyum Oksit.....	5
2.3.3. Sodyum Oksit.....	5
2.4. Toprak Alkali Metal Oksitler.....	5
2.4.1. Baryum Oksit.....	5
2.4.2. Kalsiyum Oksit.....	5
2.4.3. Stronsiyum Oksit.....	6
2.4.4. Magnezyum Oksit	6
2.5. Opaklaştırıcı Oksitler.....	7
2.5.1. Zirkonyum Dioksit.....	7
2.5.2. Kalay Oksit	8
2.5.3. Titanyum Dioksit	8
2.6. Kurşun Oksit	8
2.7. Bor Oksit	8
2.8. Çinko Oksit.....	9

İÇİNDEKİLER (devam)

3. FİRİT ÜRETİM FIRINLARI.....	13
3.1. Döner Fırın.....	13
3.2. Sürekli Fırın.....	14
3.3. Fırınlarda Kullanılan Yakıt Türleri.....	14
3.3.1. Doğal Gaz.....	18
3.3.2. Likit Petrol Gazı.....	18
3.3.3. Hava Gazı.....	19
3.4. Firit Fırınlarda Kullanılan Refrakter Tuğlalar.....	19
3.4.1. Silis-Alümina Refrakterler	19
3.4.2. Elektrofüz Tuğlalar ve Zirkonyum İçerikli Tuğlalar.....	19
3.4.3. Mullit Refrakterler.....	20
3.4.4. Orta Tabaka Tuğlaları.....	20
3.4.5. Hafif İzole Tuğlaları.....	20
3.5. Firit Fırınlarda Sıcaklık Ölçümü.....	20
3.5.1. Termo Elektrik Pirometre	25
3.5.2. Optik Pirometre	25
4. FİRİTLİ SIRLARIN RENKLENDİRİLMESİ.....	27
5. AMORF YAPININ OLUŞMASINDA YER ALAN BİLEŞİKLERİN	
 ETKİLERİ.....	29
5.1. Ergime Faktörü.....	29
5.2. Yüzey Gerilmesi.....	30
5.3. Genleşme Katsayısı.....	31
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	34
6.1. Kullanılan Hammaddeler.....	34
6.2. Kullanılan Cihazlar.....	38
6.3. Yapılan Deneyler.....	38

İÇİNDEKİLER (devam)

6.3.1. Firit Reçetelerinin Hazırlanması.....	38
6.3.2. Firitlerin Eritici Mikroskopta İncelenmesi.....	48
6.3.3. Düğme Testi.....	48
6.3.4. Pistole Testi.....	48
6.3.5. Genleşme Testi.....	48
6.4. Deney Sonuçları ve Tartışılması.....	49
6.4.1. Ergitici Mikroskop Sonuçları.....	49
6.4.2. Düğme Testi Sonuçları.....	59
6.4.3. Sır Uygulama Deneyi Sonuçları.....	59
6.4.4. Genleşme Deneyi Sonuçları.....	59
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	62
8. KAYNAKLAR.....	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Sürekli fırın, hammadde besleme ağzı, önden görünüş.....	15
Şekil 2. Sürekli fırın, hammadde besleme ağzı, yandan görünüş.....	16
Şekil 3. Sürekli fırın, firit akış ağzı.....	17
Şekil 4. Sürekli fırının üretim sonrası iç görünüşü.....	21
Şekil 5. Sürekli fırının üretim sonrası brülör yan tuğlasının görünüşü.....	22
Şekil 6. Sürekli fırının ısıtma eğrisi.....	23
Şekil 7. Sürekli fırının soğutma eğrisi.....	24
Şekil 8. Boraks şlamının XRD analizi.....	35
Şekil 9. Hammaddelerin tane boyut dağılımları.....	36
Şekil 10. Nüve 1400 fırını.....	40
Şekil 11. Ergitici mikroskop fırını.....	41
Şekil 12. Nüve 1200 fırını	42
Şekil 13. Labratuar rulo fırını	43
Şekil 14. Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 denge diyagramı.....	44
Şekil 15. Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 denge diyagramı.....	45
Şekil 16. K_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 denge diyagramı.....	46
Şekil 17. K_2O - Na_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 denge diyagramı.....	47
Şekil 18. Firitli sırlara uygulanan pişirim eğrisi.....	49
Şekil 19 . a) $50^\circ C$ 'de b) $200^\circ C$ 'de ısı mikroskobu görüntüsü (solda STD, sağda şlamlı numune).....	50
Şekil 20 . a) $300^\circ C$ 'de b) $400^\circ C$ 'de ısı mikroskobu görüntüsü (solda STD, sağda şlamlı numune).....	51
Şekil 21 . a) $500^\circ C$ 'de b) $600^\circ C$ 'de ısı mikroskobu görüntüsü (solda STD, sağda şlamlı numune).....	52
Şekil 22 . a) $715^\circ C$ 'de b) $850^\circ C$ 'de ısı mikroskobu görüntüsü (solda STD, sağda şlamlı numune).....	53

Şekil 23 . a) 900°C’de b) 910°C’de ısı mikroskobu görüntüsü (solda STD, sağda şlamlı numune).....	54
Şekil 24 . a) 960°C’de b) 1000°C’de ısı mikroskobu görüntüsü (solda STD, sağda şlamlı numune).....	55
Şekil 25 . a) 1030°C’de b) 1070°C’de ısı mikroskobu görüntüsü (solda STD, sağda şlamlı numune).....	56
Şekil 26 . a) 1090°C’de b) 1160°C’de ısı mikroskobu görüntüsü (solda STD, sağda şlamlı numune).....	57
Şekil 27 . 1120°C’de ısı mikroskobu görüntüsü (solda STD, sağda şlamlı numune).....	58
Şekil 28 . STD numunesinin ısı genleşme değişimi.....	60
Şekil 29 . Şlamlı numunenin ısı genleşme değişimi.....	61

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1 : Firit üretiminde kullanılan hammaddeler ve firit bileşimine giren bileşikler	11
Tablo 2 : L.P.G. gazının özellikleri.....	18
Tablo 3 : Çeşitli oksitler, kullanım yüzdeleri ve oluşan renkler	28
Tablo 4 : Oksitlerin ergitme katsayıları.....	29
Tablo 5 : Ergime faktörünün sıcaklıkla değişimi.....	30
Tablo 6 : Oksitler ve yüzey gerilme faktörleri.....	32
Tablo 7:Oksitler ve genişleme katsayıları	33
Tablo 8 : Hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları.....	34
Tablo 9 : Ocak-Nisan / 98'e ait ortalama kimyasal analiz değerleri.....	34
Tablo 10 : Eylül-Aralık / 98'e ait ortalama kimyasal analiz değerleri	34
Tablo 11 : Hazırlanan standart reçetenin kimyasal bileşimi.....	39

1. GİRİŞ

Seramik, anorganik bileşiklerin oluşturduğu karışımların, çeşitli yöntemler ile şekillendirildikten sonra, sırlanarak veya sırlanmayarak sertleşirilip dayanıklı hale getirilmek üzere pişirilmelerini kapsayan bilim ve teknoloji dalıdır. Yer ve duvar karosundan porselene; elektro porselenden, refrakter malzemeler ve hassas iletkenlere; ileri teknolojinin ihtiyacı olan çeşitli kesiciler ve koruyuculardan, dış porselenine ve bioseramiklere kadar uzanan çok geniş bir ürün yelpazesine sahiptir.

Seramikte kullanılan sır, seramik bünyeyi ince bir tabaka şeklinde kaplayan ve pişirildiğinde ergiyen ince, amorf, camsı bir tabakadır. Seramik sırası olarak adlandırdığımız bu camların ergime noktaları, üzerine uygulandığı şekillendirilmiş bünyeden daha düşüktür. Sırlanarak kullanılan seramik ürünlerde sırnın çeşitli işlevlerinden en önemlileri şunlardır;

- a) Gövdeyi aşındırıcı sıvı ve gazlardan koruyup, yalıtım,
- b) Gövdenin kendisine etki eden çeşitli mekanik güçlere karşı koyma direncini arttırmak,
- c) Gövde üzerinde parlak ve kaygan bir yüzey oluşturmak,
- d) Renkli pişme gösteren gövdelerin üzerinde örtücü bir tabaka oluşturmak,
- e) Seramik yüzeyine renk ve doku özellikleri kazandırarak, estetik değerini arttırmak,
- f) Sır altında uygulanan dekoru koruyup, dış etkilerden yalıtım.

Sırlar, kullanıldıkları seramiklerle beraber pişirildikleri sıcaklıklara göre **Yüksek Dereceli Sırlar** (yüksek sıcaklıkta pişirilen sırlar) ve **Düşük Dereceli Sırlar** (düşük sıcaklıkta pişirilen sırlar) olmak üzere ikiye ayrılırlar. Düşük sıcaklıklarda (900-1150° C) pişirilen ürünler için kolay ergiyen bor veya daha değişik hammadde içerikli sırların kullanılması gereklidir. Kullanılan bazı hammaddelerin zararlı olması, bazılarının suda çözünmesi bunların çözünmez hale

getirilmelerini yani firitleştirilmelerini gerektirmektedir. Yüksek sıcaklıklar (1220-1400° C) için, suda çözünmeyen malzemelerle ham sır hazırlanabilmektedir.

Seramik teknolojisinde önemli ve geleneksel bir tekniği simgeleyen firitleşme işlemi, bu işlemi zorunlu kılan nedenlerden dolayı sürekli geliştirilmiş, günümüzde yaygın kullanım alanına sahip bir teknolojiye ulaşmıştır. Ergiterek cama dönüştürme işlemi olarak da tanımlanabilen firitleşmenin amacı;

- a) Suda çözünen malzemeleri, suda çözünmez bileşiklere dönüştürmek,
- b) Zehirli bileşikleri, diğer bileşiklere bağlayarak zehirsiz hale getirmek,
- c) Sırlara daha düşük pişme sıcaklığı sağlamak,
- d) Renk veren oksitlerin sır içinde daha iyi dağılmasını sağlamak ve boyama gücünü arttırmaktır.

2. FİRİT ÜRETİMİNDE KULLANILAN BİLEŞİKLER

2.1. Silika (SiO_2)

Silika bütün sırlarda ve firitleerde kullanılan, cam kompozisyonunun temel hammaddesidir. Ergiticilerin etkisiyle, çok geniş bir sıcaklık aralığında camlaşabilme yeteneğine sahiptir. Saf kuvars, % 46,7 silisyum ve % 53 oksijenden oluşur. Kuvarsın kristal yüzeyleri cam parıltılı, kırılma yüzeyleri ise yağ parıltılıdır. Çeşitli renklerde olabilir. Sertliği 7, yoğunluğu $2,65 \text{ gr/cm}^3$ dür. Saydam olduğu gibi bulanık ve saydam olmayanları da vardır. Kolay bölünür; bölünme yüzeyleri midye kabuğu şeklindedir.

Silika, oksitlerle (özellikle bazik olanlarla) reaksiyona girerek karmaşık silikatları oluşturur. Bu silikatlar sırlarda istenen optik ve mekanik özellikleri sağlarlar. Ayrıca gazlar, su, pek çok asit ve alkali çözeltilerine karşı da yüksek dayanım gösterirler.

Sır ve firit içerisindeki silika miktarının artması ergime sıcaklığını yükseltir, akışkanlığı azaltır, ısıl genleşme katsayısını düşürür, sertliği ve dayanımı artırır. Bu etkilerin şiddeti, bileşimdeki diğer elemanların örneğin CaO , MgO , ZrO_2 gibi miktarına da bağlıdır.

Firit yapımında silika kaynağı olarak, başlıca, kuvars, kaolen, kil ve feldispat kullanılmaktadır. Ekonomik olması nedeniyle kullanılan kuvarsın, % 95'in üzerinde SiO_2 içermesi, tane boyutunun 100μ 'un altında olması istenir [1-4].

2.2. Alümina (Al_2O_3)

Alümina hem asidik, hemde bazik özelliği nedeniyle, silika veya bazik oksitlerle reaksiyona girebilir. Sır ve firit bileşimi içindeki alümina ve silika oranları

oldukça önemlidir. Tridimit oluşumunu engellemek için bileşim içindeki SiO_2 : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10:1$ dengesi korunmalıdır.

Alümina, reçeteye genellikle kil, kaolen ve feldispatlardan girer. Saf Alümina kullanıldığında, % 99,5 Al_2O_3 içermesi istenir. Tek başına ergime sıcaklığı 2050°C olduğu için, sır yapısının ergime sıcaklığını arttırma özelliği vardır. Ayrıca ısıl genişleme katsayısını düşürür. Sıcaklığa dayanım, mukavemet, sertlik, viskozite, opaklık, asit ve bazlara karşı dayanım artar. Alümina, belli miktara kadar kristalleşmeyi engeller. [1-5].

2.3. Alkali Metal Oksitler

Sır ve firit bileşimleri içinde ergitici olarak kullanılırlar. Atom bağlarını zayıflatarak, sırn ve firitin ergime sıcaklıklarını düşürürler. Bileşime nitratlar, klorürler, karbonatlar ve feldispatlar olarak katılırlar.

2.3.1. Lityum Oksit (Li_2O)

Atomik ağırlığı Na ve K'dan düşük olduğu için daha az miktarda alkali kullanımına olanak vererek sırn dayanımını arttırır.

Li_2O 'in tek başına ergime noktası 1700°C 'in üzerinde olmasına karşın, sırlarda ve firitlerde çok kuvvetli bir ergitici olarak etkisini gösterir.

Li_2O 'in mekanik dayanımı arttırdığı, lityum iyonlarının difüzyon katsayısının yüksek olmasıyla sırda homojenliğin sağlanmasına yardım ettiği, sır bünyesinde bulunan PbO , K_2O ve Na_2O yerine Li_2O kullanıldığında sırn yüzey sertliği % 20 oranda arttırdığı ve sırn yüzey gerilmesinin yükseldiği bilinmektedir.

Başlıca Li_2O kaynakları, Lepidolit, Petalit ve Spodümandır [2-5].

2.3.2. Potasyum Oksit (K_2O)

Başlıca potasyum oksit kaynağı feldispatlardır. Bunun yanında K_2CO_3 ve KNO_3 'tan da potasyum kazanılır. Potasyumun sıra ve firitte kazandırdığı başlıca özellikler, parlaklık , viskozite artışı, ergime noktasını düşürmesi, çizilmeye karşı dayanımın artması ve genleşme katsayısının düşmesidir [1-5].

2.3.3. Sodyum Oksit (Na_2O)

Ergitme gücü çok yüksek olan sodyum oksit, bütün bazlar içinde en fazla ısıl genleşme katsayısına sahip olan bir alkali metal oksittir. Başlıca kaynağı feldispatlar ve Na_2CO_3 'dır. Sırda ve firitte Na_2O içeriği arttıkça, çekme dayanımı ve elastiklik azalır, yumuşama noktası düşer [1-5].

2.4. Toprak Alkali Metal Oksitler

2.4.1. Baryum oksit (BaO)

Az oranlarda yapılan BaO katkısı sıra ve firitte parlaklık, oranın artması ise matlık verir. Uygun koşullar sağlandığında da kuvvetli bir ergiticidir. Beyazlığı iyileştiren BaO , sıranın ve firitin yoğunluğunu da artırır. Bir miktar toksik olan BaO , korozyon etkisi nedeniyle firit fırınlarının refrakter tuğlalarını aşındırabilir. Yüksek miktarda kullanıldığında firitin sertliğini artırır ve kristalleşmesini yol açar. Başlıca kaynakları $BaCO_3$, $BaSO_4$, $BaCl_2$ ve $Ba(NO_3)_2$ 'dir. Baryumlu firitler kalsiyumlu firitlere göre daha akıcıdır. Viskozitesi düşüktür.

2.4.2. Kalsiyum Oksit (CaO)

Kalsiyum oksit firit üretimi esnasında diğer oksitlerle birleşerek cam oluşumuna yardımcı olur. Özellikle B_2O_3 ile birleşmesi sonucu sert firitler meydana gelir. Bunun dışında B_2O_3 'in firitlerde oluşturduğu örtücülüğü de artırıcı rol oynar.

CaO'in firite kazandırdığı bazı özellikler şunlardır;

- Yüksek sıcaklıklarda ergiyen firite viskozite değerini düşürür.
- Mekanik sertliği artırır, aşınmaya karşı direnç sağlar.
- Asidik, zayıf asidik ve inorganik asitlere karşı direnci artırır.
- Alkalilere oranla çekme dayanımını artırırken, ısıl genleşme katsayısını daha çok düşürür.
- Diğer toprak alkalilere göre en önemli farkı, ışık kırınımını arttırmadığı için parlaklık üzerine fazla etkili olmamasıdır.

Başlıca CaO kaynakları kalsiyum karbonat, kalsine kireç, kalsiyum florür, kalsiyum fosfat, vollastonit ve kalsiyum sülfat'tır [1-4].

2.4.3. Stronsiyum Oksit (SrO)

Firite CaO yerine SrO kullanıldığında, firitin akışkanlığı artar ve yumuşama sıcaklığı düşer ancak ısıl genleşme yönünden herhangi bir değişim gözlenmez.

Kap, kacak ve sağlık gereçleri sırlarında kullanıldığında çizilmeye karşı dayanımından ve asitlere direnç göstermesinden yararlanır. Firitli sırlarda sık görülen iğne deliği hatalarını gidermek için 0,1 mol SrO katkısı bile yeterli olabilir. Bor tülünün giderilmesi istenirse % 5-20 arasında SrCO₃ katmakla sonuca ulaşılabilir ve saydam bir sır elde edilir.

Başlıca stronsiyum oksit kaynakları stronsiyum karbonat ve stronsiyum sülfattır [2-4].

2.4.4. Magnezyum Oksit (MgO)

Başlıca kaynağı magnezyum karbonattır. Ergimesinin zorluğu nedeniyle firit bileşiminde dolomit veya talk tercih edilmelidir.

Düşük sıcaklıklarda refrakter gibi davranan ancak yüksek sıcaklıklarda güçlü bir ergitici olan MgO, akışkanlığı büyük miktarda artırır. Diğer bazlara oranla genleşme katsayısını büyük ölçüde azaltır, ancak yüzey gerilmesini artırır. Belli koşullar altında firitli sır opaklık verir. Ayrıca büyük oranlarda kullanıldığında firitli sırn pişme sıcaklığını artırır [1-4].

2.5. Opaklaştırıcı Oksitler

Firitli sırların renklerinin beyazlatılması istendiğinde, ışık geçirgenliğinin giderilmesi gerekmektedir. Bu amaçla opaklaştırıcı oksitler kullanılır. Bunlar ZrO₂, SnO₂, TiO₂ 'dir. Opasite, opaklaştırıcı oksitlerin konsantrasyonuna, tane büyüklüğüne, ışık kırınımına, cam ve opak faz arasındaki kırınım indisi farkına ve firitli sırn kalınlığına göre değişmektedir.

Sırların ve firitlerin opaklaştırılması kristalizasyon yüzeyinin matlaşması, camsı faz içinde çözünmeyen elementin ilavesi, bu çözünmeyen katı fazın soğuma esnasında camsı fazdan ayrılması yöntemleriyle sağlanır.

2.5.1. Zirkonyum Dioksit (ZrO₂)

Zirkonyum bileşikleri firitli sırda temel opaklaştırıcı olarak kullanılır. Ayrıca modern seramik pigmentlerinin önemli bir hammaddesidir. Renkleri dengeleme kapasitesine sahiptir. Zirkonyum bileşiklerinin en önemlileri, zirkonyum oksit (ZrO₂), zirkonyum silikat (ZrO₂.SiO₂) ve bazı ikili zirkonyum tuzlarıdır. Zirkonyum silikatlar her tür sırda kullanılabilir.

Zirkonyum, kalay kadar olmasa da iyi bir opaklaştırıcıdır. Ancak ZrO₂ daha ucuzdur ve endüstride en fazla kullanılan opaklaştırıcıdır. Firitli sır içine katılan zirkonyumun bir kısmı ergirken, büyük bir kısmıda ilk halinde kalır. Eriyik içinde kalan kısmı sırn çatlamaya karşı direncini artırır. CaO, BaO, kurşun ve alümina, zirkonyumun opaklaştırıcı etkisini artırır. ZrO₂, firitli sırn ergime sıcaklığını yükseltir [2-4].

2.5.2. Kalay Oksit (SnO_2)

Az miktarda kullanılsa bile en iyi opaklaştırıcıdır. Kalay oksit, cam fazı içinde ince dağıtılmış parçacıklar olarak kalır. Böylece firitli sıra opaklık verir. Opaklaştırma kapasitesi, oksidin saflığına, tane boyutuna ve eklendiği cam fazın yapısına bağlıdır [2-4].

2.5.3. Titanyum Dioksit (TiO_2)

TiO_2 'in firitli sırnın rengi üzerinde etkisi vardır, opaklık verir. Firitli sırnın kimyasallara ve çatlamaya karşı direncini artırır [2-4].

2.6. Kurşun Oksit (PbO)

Firitli sırların hazırlanışında başta ucuzluk olmak üzere bir çok özelliği nedeniyle kullanılan en yaygın ergiticilerden biridir.

Çok güçlü bir ergitici olan kurşun oksit, kırınım indisinin yüksekliğinden dolayı firitli sıra iyi bir parlaklık verir. Sırnın yoğunluğunu artırır, viskozitesini düşürür ve alkalilerle karşılaştırıldığında sırnın genleşme katsayısını azaltır.

Sağlık açısından kurşun oksit içeren sırların, sıcak suda ve seyreltik asetik asitte çözünmeleri nedeniyle yiyecek taşıyan seramik ürünlerde kullanılmaları sakıncalıdır. Ayrıca toksiktir. Kurşun sıcaklık artışıyla buharlaşır ve solunum yoluyla insan vücuduna girebilir [2-4].

2.7. Bor Oksit (B_2O_3)

Sır bileşiminde kullanılan bütün hammaddeler için son derece kuvvetli bir ergitici. Sıra parlaklık verir. Firitli sırlarda viskoziteyi, genleşme katsayısını düşürür. 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 .

Cam yapıcı yeteneği açısından, silika yerine kullanılabilen tek oksittir. Suda çözünmeleri nedeniyle, bor oksit ve tuzları daima firtleştirilerek kullanılır.

Başlıca bor bileşikleri boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), borik asit (H_3BO_3), kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) dir [2-5].

2.8. Çinko Oksit (ZnO)

Dünyanın beş kıtasında bulunan çinkonun önem ve miktar sırasına göre doğada bulunuş şekilleri; çinkoblend (ZnS), zinkit (ZnO), simitsonit (ZnCO_3), villemmit (Zn_2SiO_4), kolamin ($\text{Zn}_2 \cdot \text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), franklinit [$(\text{Zn}, \text{Mn}) \text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$]’tir.

Çinko, tek başına seramik üretiminde kullanılamamaktadır. Bu sebeple, "Fransız Metodu" yada "Amerikan Metodu" diye adlandırdığımız işlemlerden geçirilip, oksidasyon işlemine tabii tutulması gerekmektedir. "Fransız Metodu" olarak adlandırılan sistem, metalin kaynatılması ile elde edilen çinko buharının oksidasyonudur. "Amerikan Metodu" ise çinkonun kömür ile indirgenmesinden dolayı çinko buharı oluşması ve bunun yoğunlaşmadan oksidasyona uğramasıdır.

Elde edilen çinko gaz halindedir. Buharlar hızlı soğutulursa, toz halinde çinko oluşur. Bu çinko içinde demir, kadmiyum, kurşun, arsenik gibi safsızlıklar vardır. Saf çinko elde etmek için ya ayrımsal damıtma ya da elektrolitik yöntem kullanılır. Ayrımsal damıtmada saf olmayan çinko, çinkonun kaynama noktası olan 906°C 'ye kadar ısıtılır . Bu derecedeki buharlar soğutulursa saf çinko elde edilir. Elektrolitik yöntemde ise anot olarak saf olmayan çinko, katot olarak alüminyum levha elektrolit olarak ise asitlendirilmiş çinko sülfat çözeltisi kullanılır. Saf çinko katotda toplanır.

Çinko oksit amfoteriktir, çevresine göre ya bazik olarak veya asidik olarak

davranır. Bu nedenle çinko oksit, bir sırda veya firitte iki ayrı işlev görür. Normal sırlarda % 16'dan fazla çinko oksit kullanılmamalıdır. Ortalaması % 10'dur.

Çinko oksit, orta ve yüksek sıcaklık bölgelerinde yoğun olarak kullanılan bir ergiticidir. Büyük oranlarda ortama katıldığında matlık oluşturur. Çinko oksit sırlarda az miktarda ve Seger konisi 01'in altında kullanılır. Çünkü düşük sıcaklıklarda çok fazla ve etkili bir ergitme özelliği yoktur.

Yüksek sıcaklıklarda viskoziteyi düşürmede çok etkilidir. Öte yandan sır ve firit bünyesine girme oranı iyi hesaplanmalıdır. Aksi takdirde beklenmeyen yönleri de ortaya çıkacaktır. Çinko oksitin kullanımıyla yüksek sıcaklık sırlarının pişirilme aralığı da uzayacaktır. Genleşme katsayısını düşürürken bazı bileşimler kimyasal kararlılığını da sağlamaktadır. Ayrıca çinko oksidin kullanılması daha az sır hatalarının ortaya çıkmasını, sertliğin artmasını ve aşınmaya karşı direnci beraberinde getirir.

Sır bileşiminde çok fazla miktarda çinko oksit bulunduğunda sırnın yavaş soğuma evresinde çinko silikat (Zn_2SiO_4) kristalleri oluşur. Çinko silikat kristalleri oluşurken sır bünyesinde bulunan pigment veya renk verici oksitleri bünyesinde toplayarak, yüzeye dekoratif özellik verir.

Çinko oksidin bir özelliği de sır yapısına elastiklik kazandırmasıdır.

Çinko oksidin neden camsı ve yarıcamsı sırlarda yer aldığı şöyle açıklanmaktadır. Çinko oksit renkleri daha iyi göstermekte, sıra parlaklık vermekte, yumurta kabuğu oluşumunu önlemekte, sırnın çatlamasını engellemekte, sırda uzun sıcaklık aralığı sağlamakta, ergiticilik bakımından mükemmel bir yardımcı olmakta, ayrıca sıraltı dekorasyonunda renk eldesi içinde kullanılmaktadır [2-4].

Firit bileşimine giren bu oksitlerin hammaddeleri ve o hammaddelerden elde edilen oksitler, formülleri, mol ağırlıkları Tablo 1' de görülmektedir.

Tablo 1 : Firit üretiminde kullanılan hammaddeler ve firit bileşimine giren bileşikler [1,6].

Hammadde Adı	Formül	Mol Ağırlığı (gr/mol)	Firit Bileşimine Giren Oksitler
Kaolen	$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$	258	$Al_2O_3, 2SiO_2$
Baryum Karbonat	$BaCO_3$	197	BaO
Baryum Silikat	$BaO.SiO_2$	213	BaO, SiO_2
Kalsiyum Borat	$CaO.B_2O_3.6H_2O$	234	CaO, B_2O_3
Kristal Boraks	$Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$	382	$Na_2O, 2B_2O_3$
Kalsine Boraks	$Na_2O.2B_2O_3$	202	$Na_2O, 2B_2O_3$
Borik Asit	$B_2O_3.3H_2O$	124	B_2O_3
Çinko Borat	$ZnO.2B_2O_3$	221	ZnO, $2B_2O_3$
Pandermit	$2CaO.3B_2O_3.3H_2O$	376	$2CaO, 3B_2O_3$
Kolemanit	$2CaO.3B_2O_3.5H_2O$	412	$2CaO, 3B_2O_3$
Üleksit	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.12H_2O$	739	$Na_2O, 2CaO, 5B_2O_3$
Mermer	$CaCO_3$	100	CaO
Tebeşir	$CaCO_3$	100	CaO
Dolomit	$CaCO_3.MgCO_3$	184	CaO, MgO
Vollastonit	$CaO.SiO_2$	116	CaO, SiO_2
Potas	K_2CO_3	138	K_2O
Potasyum Nitrat	KNO_3	101	K_2O
Potasyum Feldispat (Ortoklas)	$K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$	556	$K_2O, Al_2O_3, 6SiO_2$
Lityum Karbonat	Li_2CO_3	74	Li_2O

Tablo 1'in devamı :

Lityum Silikat	$\text{Li}_2\text{O}.\text{SiO}_2$	90	$\text{Li}_2\text{O}, \text{SiO}_2$
Lityum Alüminat	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3$	132	$\text{Li}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3$
Spodümen	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$	372	$\text{Li}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 4\text{SiO}_2$
Petalit	$\text{Li}_2\text{O}.\text{Na}_2\text{O}.2.\text{Al}_2\text{O}_3.16 \text{SiO}_2$	1256	$\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 16 \text{SiO}_2$
Magnezit	MgCO_3	84	MgO
Talk	$3\text{MgO}.4\text{SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$	378	$3\text{MgO}, 4\text{SiO}_2$
Kristal Soda	$\text{Na}_2\text{CO}_3.10\text{H}_2\text{O}$	286	Na_2O
Kalsine Soda	Na_2CO_3	106	Na_2O
Şili Güherçilesi	NaNO_3	85	Na_2O
Sodyum Feldispat (Albit)	$\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$	524	$\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2$
Üstübeç	PbO	223	PbO
Kurşun Karbonat	$2\text{PbCO}_3.\text{Pb}(\text{OH})_2$	775	PbO
Sülyen	Pb_3O_4	685	PbO
Kuvars	SiO_2	60	SiO_2
Kalay Oksit	SnO_2	151	SnO_2
Titan Oksit	TiO_2	80	TiO_2
Çinko Oksit	ZnO	81	ZnO
Çinko Karbonat	ZnCO_3	125	ZnO
Çinko Borat	$\text{ZnO}.2\text{B}_2\text{O}_3$	221	$\text{ZnO}, 2\text{B}_2\text{O}_3$
Zirkonyum Oksit	ZrO_2	123	ZrO_2
Zirkon	$\text{ZrO}_2.\text{SiO}_2$	183	$\text{ZrO}_2, \text{SiO}_2$
Stronsiyum Karbonat	SrCO_3	148	SrO

3. FİRİT ÜRETİM FIRINLARI

Firit üretim fırınları, sırcalaştırılması gereken sırların camsı elemanı olan firitin elde edildiği fırınlardır. Reçetelerdeki miktarlara göre hassas bir şekilde tartılan hammaddeler, iyi bir karışıma tabii tutulduktan sonra üretim yapılan fırınlara beslenirler. Belirli bir süre sonra cam fazına geçen firit reçetesi, tam ergimiş hale geçer geçmez, su dolu bir havuza akıtılır. Su ile karşılaşan, yüksek sıcaklığa sahip viskoz sıvı, şoka uğrayıp ufak sert cam parçaları haline dönüşür.

Firit üretimi döner fırın ve sürekli üretim yapan yatay alevli fırınlarda gerçekleştirilir.

3.1. Döner Fırın

Ergitilecek olan firit reçetesine ısının daha kolay ulaşması ve ergitmenin daha ekonomik olmasını sağlamak amacı ile ekseni etrafında döner hale getirilmiş silindirik fırın tipidir. Hazırlanmış karışım, fırına kapak kısmından doldurulur ve ergitme işlemi fırın dönerken yapılır. Ergime gerçekleşince viskoz haldeki ergiyik suya boşaltılarak parçalar halinde sertleştirilir.

Günlük kapasiteleri, silindirik fırının hacmine ve üretimi yapılacak firitin ergimesine bağlı olmak üzere 4-7 ton arasında değişmektedir. Fırına beslenecek reçetenin ergimesi için gerekli enerji, sıvı veya gaz yakıtlar yardımıyla elde edilmektedir. Fırının içinde mükemmel bir yanmanın gerçekleşmesi için fırın içine giren gaz / hava oranlarının çok iyi ayarlanması gerekir. Genelde 1:10 oranlarda olan değer, firit cinsine ve üretim şekline bağlı olarak değişikliğe uğrayabilir.

Fırın içi sıcaklık, üretimi yapılan firit reçetesinin ergime sıcaklığına göre ayarlanır. Genelde 1400-1450°C arasında üretim gerçekleştirilir. Mükemmel bir ergimenin elde edilmesi için yüksek sıcaklığın yanında tartılan malzemenin fırın

içinde kalma süresi de oldukça önemlidir. Firitin cinsine göre fırın içinde kalma süresi 2-3,5 saat arası değişmektedir. Ergimenin tamamlanmasından sonra devam eden ergitme işlemi aşındırma yoluyla fırın iç çeperine zarar verecektir. Aynı şekilde ergimenin tamamlanmaması yani fırın içinde kalma süresinin kısa tutulması, fırın içi sıcaklığın yeterli olmaması, firit içerisinde kalacak ergimemiş parçaların cam fazına geçmeyerek firitin kalitesini düşürmesi ve firitten istenen özelliklerin sağlanamaması gibi durumları ortaya çıkacaktır [7].

3.2. Sürekli Fırın

Firitleştirilecek sıvı hammaddeleri birbirine homojen olarak karıştırılmış şekilde fırın içine sürekli olarak beslenir. Bu tip fırınların, döner fırından farkı devamlı bir hammadde girişine ve ergimemiş sıvının çıkışına sahip olmalarıdır.

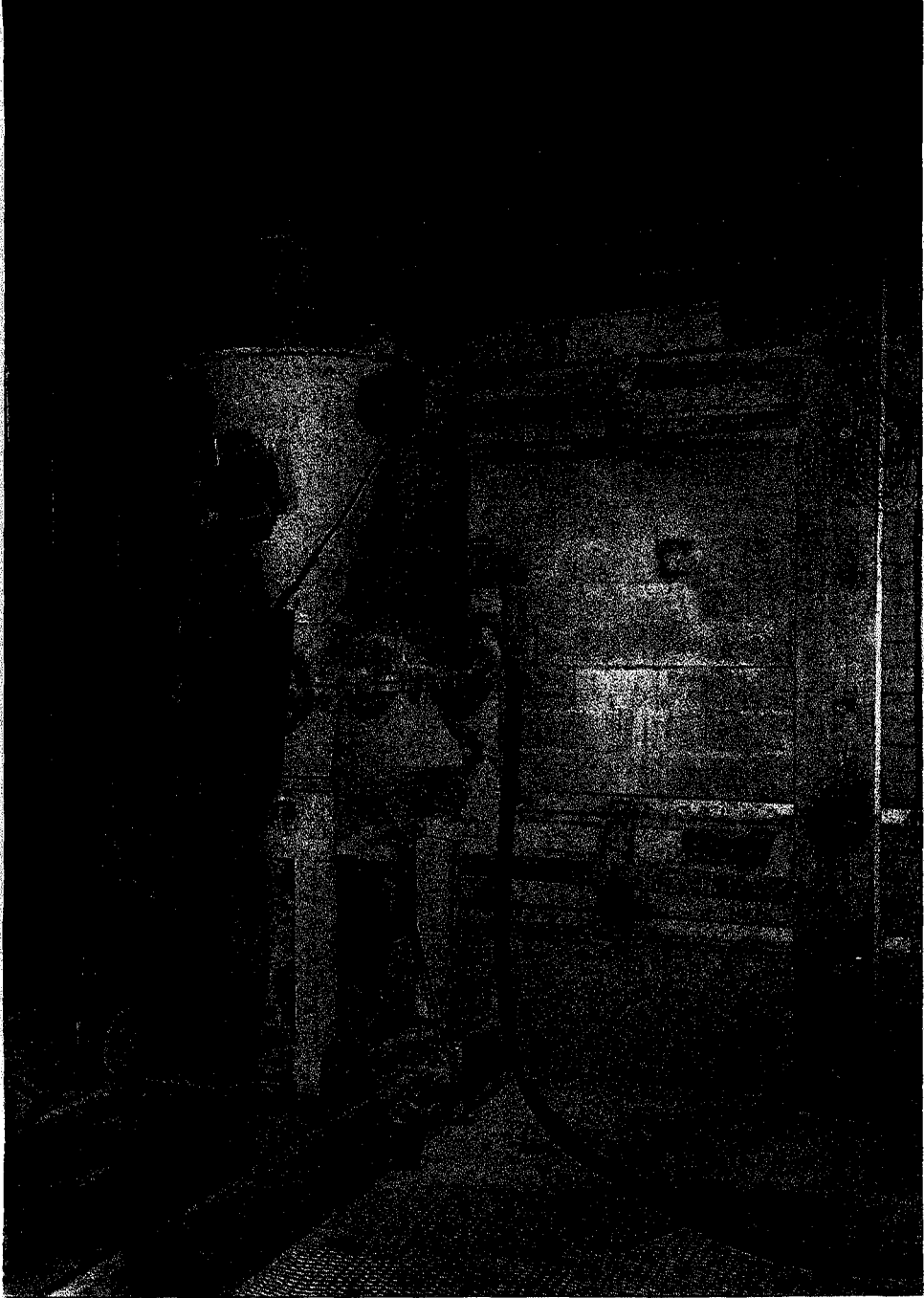
Doğal olarak üretim kapasiteleri, döner fırın kapasitesinin oldukça üzerindedir. Üretimi yapılan firit cinsine ve sahip olduğu boyutlarına göre günlük kapasiteleri 10-15 ton arasında değişen sürekli fırınlar 1450-1550°C arasında çalışmaktadırlar. Döner fırına göre daha fazla brülörü ve sıcaklık dağılımını daha iyi sağlamak, sıcaklık kontrollerini daha iyi yapabilmek için, ısı çiftleri vardır. Sürekli fırınlarda cam fazına geçiş çok daha iyi olmakta bu da firit kalitesini arttırmaktadır (Şekil 1, Şekil 2, Şekil 3) [7].

3. 3. Fırınlarda Kullanılan Yakıt Türleri

Seramik endüstrisinde fırınların ısıtılmasında kullanılan yakıtlar;

- a) Katı yakıtlar
- b) Sıvı yakıtlar
- c) Gaz yakıtlar
- d) Elektrik enerjisi olmak üzere dört kısımda incelenirler.

Firit fırınlarının ısıtılmasında kullanılan enerji kaynağı ise gaz yakıtlardır. En çok kullanılan gaz yakıtlar ise doğal gaz, likit petrol gazı (LPG) ve hava gazıdır.



Şekil 1 : Sürekli fırın, hammadde besleme ağızı, önden görünüş.



Şekil 2 : Sürekli fırın, hammadde besleme ağzı, yandan görünüş.



Şekil 3 : Sürekli fırın, firit akış ağızı.

3.3.1 Doğal Gaz

Gaz yakıtların tabiatta bulunan başlıca temsilcisi doğal gazdır. Genellikle petrol yataklarının üst tabakalarında bulunur. Petrol yataklarının üzerinde bulunan gaza “Yaş Yer Gazı” adı verilir ve içeriğini metan, etan ve homologları oluşturur. Buraların dışında da doğal gaza rastlamak mümkündür. Bu tür gazlara ise “Kuru Yer Gazı” adı verilir ve bileşiminde ağır hidrokarbonlara rastlanmaz.

Doğal gazın kimyasal bileşimi :

	<u>%</u>
CH ₄ (Metan)	90-96
C ₂ H ₆ (Etan)	1-4
C ₃ H ₈ (Propan)	2-4
O ₂ (Oksijen)	0-5
N ₂ (Azot)	4-8

Doğal gazın ısı değeri 8500 kcal / m³’ dür. Özgül ağırlığı 0,6-0,7 olup yavaş yanar. Brülör konstrüksiyonunun özel olması gerekir [4,7].

3.3.2. Likit Petrol Gazı

Likit petrol gazı (LPG) esasını propan ve bütan oluşturur. Bu maddeler normal sıcaklıkta gaz halindedirler. Isı değerinin yüksek oluşu ve saflıkları nedeni ile seramik üretiminde ideal bir yakıt olarak kullanırlar. LPG gazına ait özellikler Tablo 2’dedir. LPG kullanılacağı yerlere sıvı olarak nakledilir. Özel bir tertibatla gaz haline dönüştürülür [4,7].

Tablo 2 : LPG gazının özellikleri.

	Propan	Bütan
Isı değeri (k cal / m ³)	22270-24240	28100-30500
Doğal gazda bulunan miktarı (%)	25	6
Kükürt içeriği	eser	eser

3.3.3.Hava Gazı

Isı değeri yüksek olup, ortalama 3450 kcal/m³'dür. Katran, naftalin, amonyak, benzer kükürtlü hidrojen ve siyanür asidi gibi maddelerden arındırılmış yani tasfiye görmüş bir hava gazının ortalama bileşimi şöyledir [1,7]:

Madde	%
H ₂	50
CO	17
CH ₄	3
N ₂	8

3.4. Firit Fırınlarında Kullanılan Refrakter Tuğlalar

Firit üretiminde kullanılan fırınlar özel refrakter tuğlalar kullanılarak inşaa edilirler. Buldukları yere uygun özellikler taşıyan tuğlalar beş gruba ayrılırlar .

3.4.1. Silis-Alümina Refrakterler

Teknenin altında bulunan silis-alümina refrakterler, % 42-44 alümina ve mullit refrakterlerdir. Bu tür tuğlalara örnek % 71,8 Al₂O₃- % 28, 2 SiO₂ içerikli, tane boyutu 0,1-0,5 mm arası değişen özel tuğlalardır [8,9].

3.4.2. Elektrofüz Tuğlalar ve Zirkonyum İçerikli Tuğlalar

Ergiyecek malzeme ile temas halindeki tekne tuğlaları, elektrofüz ve zirkonyum içerikli tuğlalardır. %1 Na₂O, % 0,1 CaO, % 0,1 Fe₂O₃, % 45,5 Al₂O₃, % 12,2 SiO₂, % 0,1 TiO₂, % 41 ZrO₂ içeren tuğlalar örnek verilebilir. Bu tür tuğlaların laboratuvar çapında yapılan test sonuçları ise; hacimsel ağırlık = 4,09 kg/dm³, soğuk dayanım = 2000 kg/cm², 2 kg/cm² lik bir yük altında yumuşama

noktası 1700°C ' dir. Şekil 4'de kullanılmış tuğla görülmektedir [8,9].

3.4.3. Mullit Refrakterler

Besleme, akış ağızı ve brülör yanı tuğlalarıdır (Şekil 5). % 0,6 Fe_2O_3 , % 29 SiO_2 içeren mullit refrakter buna güzel bir örnek teşkil eder. Laboratuar test sonuçları ise; hacimsel ağırlık = $2,45 \text{ kg/dm}^3$, görünür gözenek = %18, soğuk dayanım = 650 kg/cm^2 , 2 kg/cm^2 lik bir yük altında yumuşama noktası 1620°C ' dir [8,9].

3.4.4. Orta Tabaka Tuğlaları

İç ve dış yüzeyler arasında yer alan orta tabaka tuğlaları, % 42-44 Al_2O_3 içerirler. Hacimsel ağırlık $2,2 \text{ kg/dm}^3$, Fe_2O_3 % 1-1,3'tür, görünür gözenek % 18-20, soğuk dayanım = 300 kg/cm^2 , 2 kg/cm^2 basınç altında yumuşama noktası 1450°C ' dir ([8,9].

3.4.5. Hafif İzole Tuğlaları

Dış koruma tuğlalarıdır. % 1,8 Na_2O , % 1,8 K_2O , % 0,1 CaO , % 0,2 MgO , % 0,7 Fe_2O_3 , % 58 Al_2O_3 , % 39,1 SiO_2 , % 0,1 TiO_2 içeren tuğlalardır. Hacimsel ağırlık $0,8 \text{ kg/dm}^3$, görünür gözenek % 70, soğuk dayanım $17-20 \text{ kg/cm}^2$, en yüksek çalışma sıcaklığı 1430°C dir.

Çeşitli özelliklere sahip tuğlalar ile inşası tamamlanan firit fırınlarının yüksek sıcaklıklardan tekrar düşük sıcaklıklara geçebilmesi özen gerektirmektedir. Bununla ilgili ısıtma ve soğutma eğrileri sırasıyla Şekil 6 ve Şekil 7'dedir.

3.5. Firit Fırınlarında Sıcaklık Ölçümü

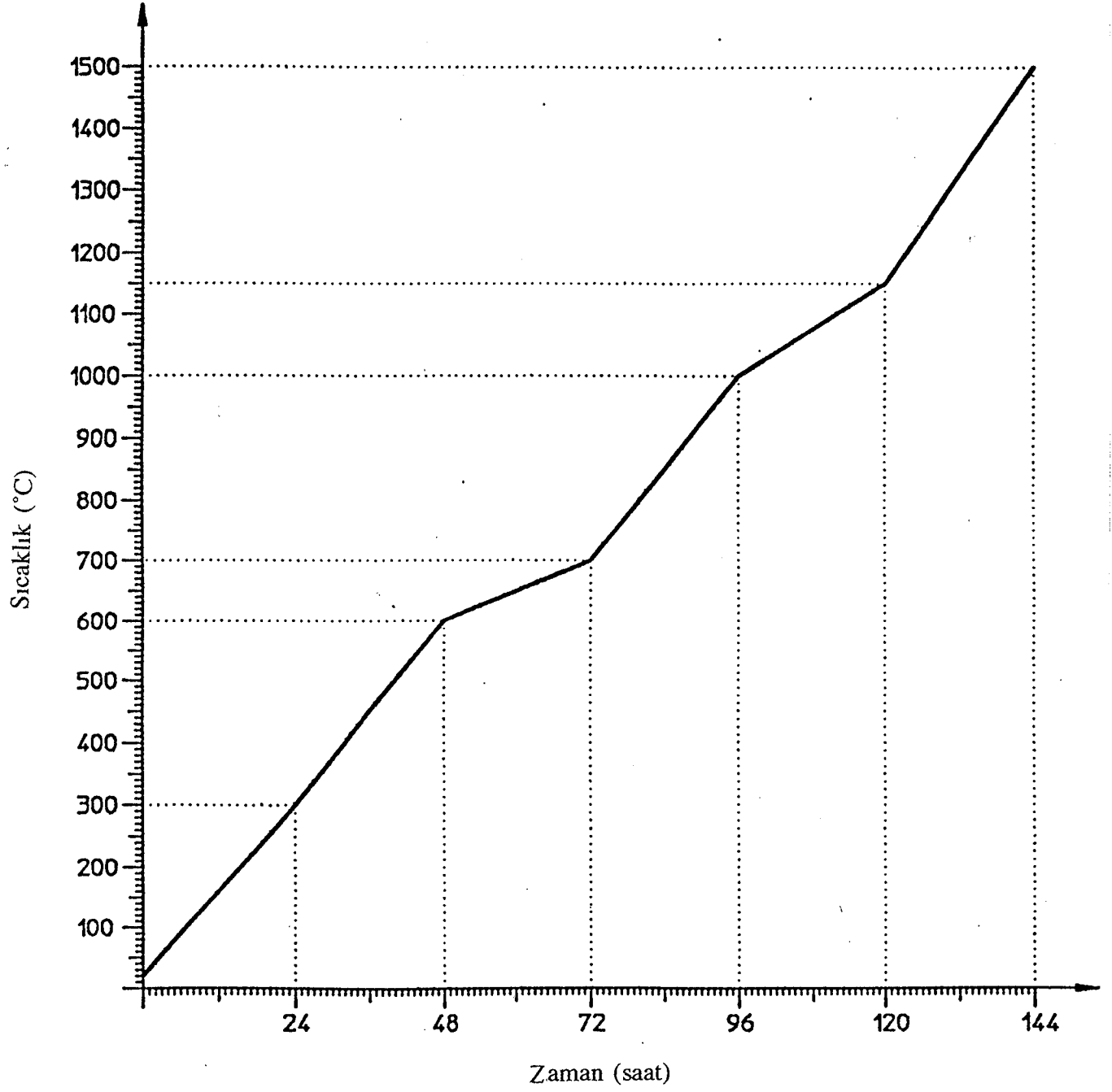
Günümüz modern firit fırınlarında sıcaklığın kontrolü, ölçülmesi ve kaydedilmesi, geliştirilmiş araçlarla yapılmaktadır. Bu araçlar fırınlarda tek tek



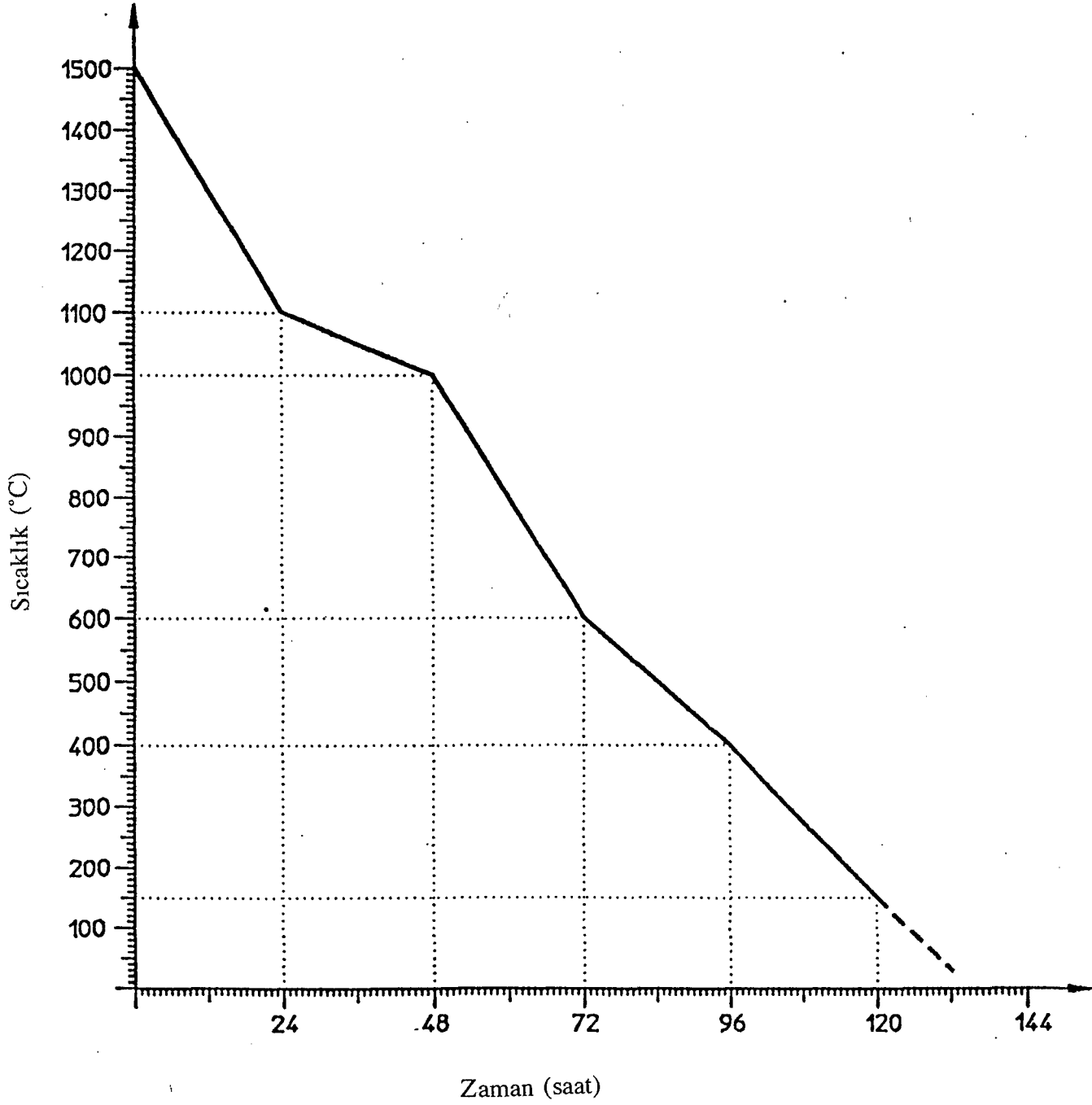
Şekil 4: Sürekli fırının: üretim sonrası iç görünüşü



Şekil 5 : Sürekli fırının üretim sonrası brülör yan tuğlasının görünüşü



Şekil 6 : Sürekli fırının ısıtma eğrisi.



Şekil 7 : Sürekli fırının soğutma eğrisi.

kullanılabildikleri gibi, aynı ölçme aracından bir kaç tane, aynı fırının çeşitli bölgelerine de yerleştirilebilir. Çoğu zaman, iyi bir sıcaklık kontrolü için, çeşitli türdeki araçlar aynı fırında bir arada kullanılır.

Firit fırınlarında sıcaklığı ölçen belli başlı iki sistem geliştirilmiştir. Bu sistemler termo elektrik pirometre ve optik pirometredir.

3.5.1. Termo Elektrik Pirometre

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

Sıcaklık ölçme yeteneklerine göre, kullanılan ısı çiftlerinde farklıdır. Örneğin;
 0-700°C için bakır/nikel-demir ısı çifti.
 0-1100°C için nikel/krom-nikel ısı çifti.
 200-1400°C için platin/radyum-platin ısı çifti.

3.5.2 Optik Pirometre

Optik pirometre, termo elektrik pirometre'den farklı olarak, fırın dışında ölçüm yapar. Çalışma prensibini fırın sıcaklığının artması ile ortaya çıkan, artan ışımanın saptanması olayı oluşturur. Bu nedenle optik pirometre radyasyon pirometresi adını da alır.

Sıcaklığı ölçülecek olan fırının gözetleme deliği önüne optik pirometrenin objektifi yerleştirilir. Fırından yayılan ışığa mercekten geçerek özel duyarlı

termoeleman önüne düşer. Buradan çok duyarlı bir galvonometreye aktarılan sapma, skala üzerinde göstergi aracılığı ile belirlenir. Optik pirometre ışıma esasına göre çalıştığı için, tam bir ışımanın başladığı sıcaklıklar olan 600-800°C'den itibaren kullanılır ve çok yüksek sıcaklıklarda bile ölçümler yapılabilir [7].

4. FİRİTLİ SIRLARIN RENKLENDİRİLMESİ

Firitli sırların renklendirilmesi genellikle sıra renk veren metal oksitin veya birkaç metal oksitin birleştirilmesi ile elde edilen seramik boyaların firit bileşimine yada firitli sıra ilave edilerek çözünmesi veya dağılması ile renk oluşur.

Renklendiricinin cinsi ve miktarı, sırnın bileşimi ve türü, sırnın uygulandığı bünye bileşimi, pişme sıcaklığı ve hızı, fırın atmosferi (oksidasyon, redüksiyon) renklendirme olayını ve sonuçlarını etkileyen faktörlerdir.

Firitli sırlara doğrudan ilave edilen renklendirici oksitler, sır içerisindeki Al_2O_3 ve SiO_2 ile reaksiyona girerek alüminat, silikat ve boratları oluşturur. Çeşitli renkler ve bu renkleri veren elemanlar :

Sarı ve tonları:

Pb-Sb-Al-Ti
Sb-Cr-Ti
Sb-Fe-Ti
Zr-Si-V-Pb

Mavi ve tonları:

Zr-Si-V
Al-Zn-Co
Zn-Si-Co

Yeşil ve tonları :

Ca-Cr-Si
Cr-Si-Al
Cr-Co
Sn-Zr-Si-V
Cr-Cu-Al-Zn
Zr-Si-V

Kahverengi ve tonları :

Fe-Cr-Sn-Si
Fe-Cr-Zr-Pb
Fe-Zn-Si
Fe-Zr-Si-Pb

olup, kullanılan yüzdeleri ve oluşan renkler Tablo 3' de görülmektedir.

Tablo 3 : Çeşitli oksitler, kullanım yüzdeleri ve oluşan renkler [2-4].

Oksitler ve Formüller	Kullanım Yüzdesi	Verdiği Renkler
Demir Oksit FeO Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄	0,2-5,0	Sarı, koyu bej, açık kahve, koyu kahve, kızıl kahve. Alkali sırlarda mor
Mangan Oksit MnO ₂	0,5-3,0	Kurşunlu sırlarda kahverengi
Bakır Oksit CuO	0,2-10,0	Alkali sırlarda turkuaz mavisi. Kurşunlu sırlarda yeşil, mat siyah. Redüksiyonlu atmosferde kırmızı
Kobalt Oksit CoO Co ₂ O ₃ Co ₃ O ₄	0,1+3,0	Mavi, lacivert
Krom Oksit Cr ₂ O ₃	1,0-5,0	Kurşunlu sırlarda 900°C da kırmızı, ZnO'siz sırlarda yeşil, ZnO'li sırlarda kahve, koyu yeşil
Titan Oksit TiO ₂	1,0-12,0	Sırları matlaştırır ve sarı renk verir.
Antimon Oksit Sb ₂ O ₃ Sb ₂ O ₅	1,0-6,0	Kurşunlu sırlarda sarı. Kurşunsuz sırlarda bej, fildişi
Nikel Oksit NiO Ni ₂ O ₃	1,0-5,0	Kurşunlu sırlarda yeşil, kahve. ZnO'li sırlarda mavi
Kadmiyum Selenür CdSe	5,0-10,0	1000°C civarında oksitleyici atmosferde kırmızı. Sıcaklık yükselirse renk kaybolur.
Uranyum Oksit UO ₃	3,0-15,0	Kurşunlu sırlarda kırmızı. Borlu sırlarda sarı. Yüksek sıcaklıklarda gri, siyah.

5. AMORF YAPININ OLUŞUMUNDA YER ALAN BİLEŞİKLERİN ETKİLERİ

5.1 Ergime Faktörü

Firitin eldesinde kullanılan bileşiklerin, biraraya geldiğinde nasıl bir ergime göstereceği, ergime katsayılarının yardımıyla hesaplanabilir.

Tablo 4: Oksitlerin ergitme katsayıları.

Oksit	Ergime katsayısı
ZrO ₂	0,38
Al ₂ O ₃	0,38
SiO ₂	0,38
TiO ₂	0,38
MgO	0,54
CaO	0,50
BaO	0,60
ZnO	0,60
SnO ₂	0,60
MnO	0,60
CoO	0,60
NiO	0,60
Fe ₂ O ₃	0,60
K ₂ O	0,88
Na ₂ O	0,88
PbO	2,00
Sb ₂ O ₃	1,00
B ₂ O ₃	1,00

$$\text{Ergime Faktörü} : F = \frac{100 Y}{X+Y} \quad (1)$$

$$X = 0,38 \left[\frac{20}{17} (Al_2O_3 + ZrO_2) SiO_2 \right] \quad (2)$$

$$Y = B_2O_3 + Sb_2O_3$$

Tablo 5' de görüldüğü gibi sıcaklık ile ergime faktörü değişmektedir [1,4].

Tablo 5 : Ergime faktörünün sıcaklıkla değişimi.

Sıcaklık, (°C)	Ergime Faktörü, F
1000	57,0
1040	55,0
1100	49,2
1160	46,1
1200	45,7
1280	36,2
1300	35,1
1350	31,8
1460	26,6

5.2. Yüzey Gerilmesi

Firitli sırlar, kapladıkları seramik yüzeylerde toplanma eğilimindedirler. Bazı hallerde bu durum isteyerek artırılır ve sırların toplanması sağlanarak artistik sırlar elde edilir. Sırların yüzey gerilmesi hesabı, oksitlerin yüzey gerilme faktörleriyle çarpılması ile yapılabilir (Tablo 6) [1-4].

Örnek :

<u>Firitte bulunan metal oksitler</u>	<u>%</u>
SiO ₂	70
CaO	8
Na ₂ O	10
K ₂ O	5
PbO	7

ise Tablo 6 kullanılarak.

$$70 \times 3,4 = 238,0$$

$$8 \times 4,8 = 38,4$$

$$10 \times 1,5 = 15,0$$

$$5 \times 0,1 = 0,5$$

$$7 \times 1,2 = \underline{8,4}$$

$$\text{Toplam} \quad 300,3$$

Sırın 900°C'deki yüzey gerilmesi 300,3 Dyn/cm'dir [6].

5.3. Genleşme Katsayısı

Firitli sırların genleşmelerinin saptanması amacıyla dilatometre aleti kullanılmaktadır. Dilatometre uygulaması için, test edilecek sırdan, belirli ölçüde örnekler hazırlanır ve dilatometrede, ısınma ve soğuma karşısındaki boyut değişimlerinin grafikleri çizdirilir.

Teorik hesaplamalar için Tablo 7' de görülen genleşme katsayıları kullanılarak gerçeğe yakın değerler elde edilir [1-4].

Örnek :

<u>Firitte bulunan metal oksitler</u>	<u>%</u>
SiO ₂	70
CaO	8
Na ₂ O	10
K ₂ O	5
PbO	7

ise Tablo 7 kullanılarak, Winkelmann ve Schoot'a göre

$$70,0 \times 0,8 \times 10^{-7} = 56,0 \times 10^{-7}$$

$$8,0 \times 5,0 \times 10^{-7} = 40,0 \times 10^{-7}$$

$$10,0 \times 10,0 \times 10^{-7} = 100,0 \times 10^{-7}$$

$$5,0 \times 8,5 \times 10^{-7} = 42,5 \times 10^{-7}$$

$$7,0 \times 3,0 \times 10^{-7} = \underline{21,0 \times 10^{-7}}$$

$$\text{Toplam} \quad 259,5 \times 10^{-7}$$

bulunur. Bu değer üçe bölünerek doğrusal genişleme katsayısı (α) $86,5 \times 10^{-7}$ değeri hesaplanır [6].

Tablo 6 : Oksitler ve yüzey gerilmefaktörleri*.

Metal Oksit	Yüzey - Gerilme Faktörü (dyn/cm)
MgO	6,6
Al ₂ O ₃	6,2
CaO	4,8
ZnO	4,7
Li ₂ O	4,6
Fe ₂ O ₃	4,5
MnO	4,5
NiO	4,5
CoO	4,5
ZrO ₂	4,1
CaF ₂	3,7
BaO	3,7
SiO ₂	3,4
TiO ₂	3,0
Na ₂ O	1,5
PbO	1,2
B ₂ O ₃	0,8
K ₂ O	0,1
V ₂ O ₅	6,1

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

Tablo 7 : Oksitler ve genleşme katsayıları .

Oksit	Winkelman ve Schoot x 10 ⁻⁷	English ve Turner x 10 ⁻⁷	Mayer ve Havaş x 10 ⁻⁷
Al ₂ O ₃	5,0	0,42	--
AlF ₃	--	--	4,4
As ₂ O ₅	2,0	--	--
B ₂ O ₃	0,1	1,98	--
BaO	3,0	4,2	--
BeO	--	--	4,7
CaF ₂	--	--	2,5
CaO	5,0	4,89	--
CeO	--	--	4,2
CoO	--	--	4,4
CuO	--	--	2,2
Cr ₂ O ₃	--	--	5,1
F ₂ O ₃	--	--	4,0
K ₂ O	8,5	11,7	--
Li ₂ O	2,0	--	--
MgO	0,1	1,35	--
MnO	--	--	2,2
Na ₂ O	10,0	12,96	--
Na ₃ Al ₆	--	--	7,4
NaF	--	--	7,4
NiO	--	--	4,0
Pb ₂ O ₅	2,0	--	--
PbO	3,0	3,2	4,2
Sb ₂ O ₅	--	--	3,6
SiO ₂	0,8	0,15	--
SnO ₂	--	--	2,0
ThO ₂	--	--	6,3
TiO ₂	--	--	4,1
ZnO	1,8	2,1	--
ZrO	--	0,69	2,1

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Kullanılan Hammaddeler

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan hammaddelerin üreticilerden temin edilen ve boraks eldesinde atık olarak gelen boraks şlamının fabrikadan alınan kimyasal analiz sonuçları Tablo 8'dedir. Kimyasal analizler ayrıca ESAN A.Ş. Laboratuvarlarında yapılarak kontrol edilmiştir.

Tablo 8 : Hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları.

Malzeme	%K ₂ O	%Na ₂ O	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%SiO ₂	%ZrO ₂	%CaO	%MgO	%B ₂ O ₃
K. Feldispat	9,76	2,37	16,74		69,77				
Na.Feldispat		10,68	19,68		67,27				
Kum					99,00				
Zirkon					33,00	67,00			
Üleksit		3,86					16,59	2,13	37,93
Boraks		21,30							47,80
Boraks şlamı		5,90	1,45	0,43	10,10		10,23	10,44	14,64

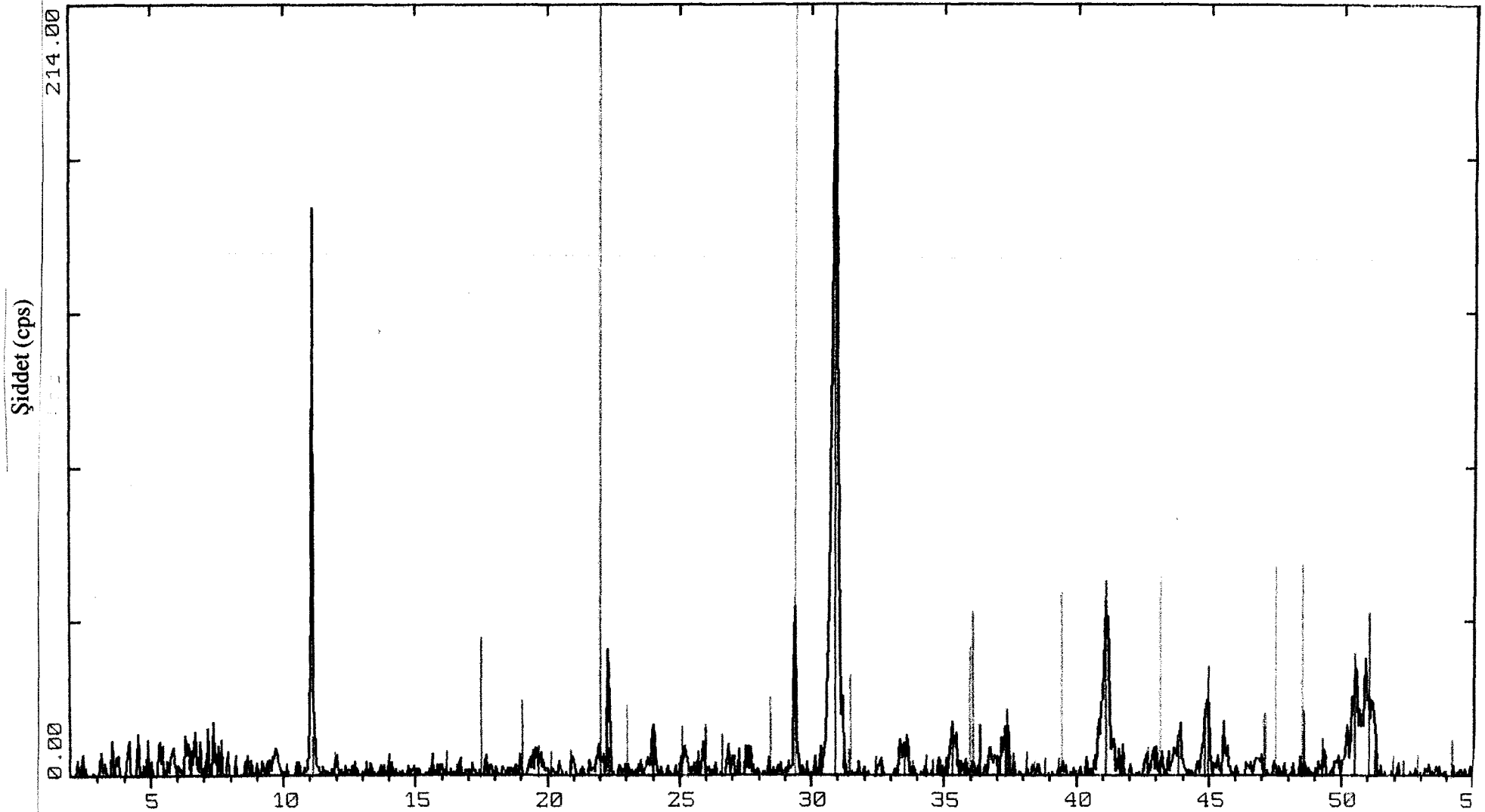
Hammadde olarak denemesi yapılan boraks şlamının atık bir malzeme olması nedeniyle, Etibank Bandırma Asit Borik fabrikasında farklı zamanlarda yapılan kimyasal analizlerinde değişimler gözlenmektedir. Tablo 9'da Ocak-Nisan / 98'e ait ortalama değerler, Tablo 10'da Eylül-Aralık/98'e ait ortalama değerler görülmektedir. Şekil 8'de Boraks şlamının XRD sonuçları, Şekil 9'da ise kullanılan hammaddelerin tane boyut dağılımları görülmektedir.

Tablo 9 : Ocak-Nisan / 98'e ait ortalama kimyasal analiz değerleri.

	%B ₂ O ₃	%SO ₄	%CaO	%Na ₂ O	%SiO ₂	%MgO	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃
Boraks Şlamı	16,05	0,67	12,01	7,43	13,47	12,60	1,02	0,25

Tablo 10 : Eylül-Aralık / 98'e ait ortalama kimyasal analiz değerleri.

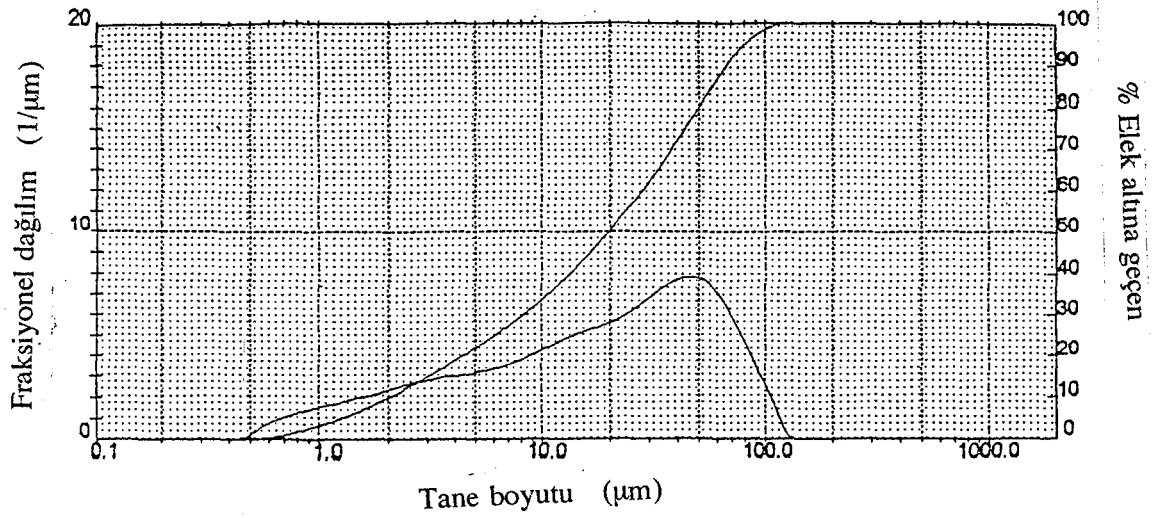
	%B ₂ O ₃	%SO ₄	%CaO	%Na ₂ O	%SiO ₂	%MgO	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃
Boraks Şlamı	17,37	0,49	11,36	6,63	14,14	10,92	1,13	0,31



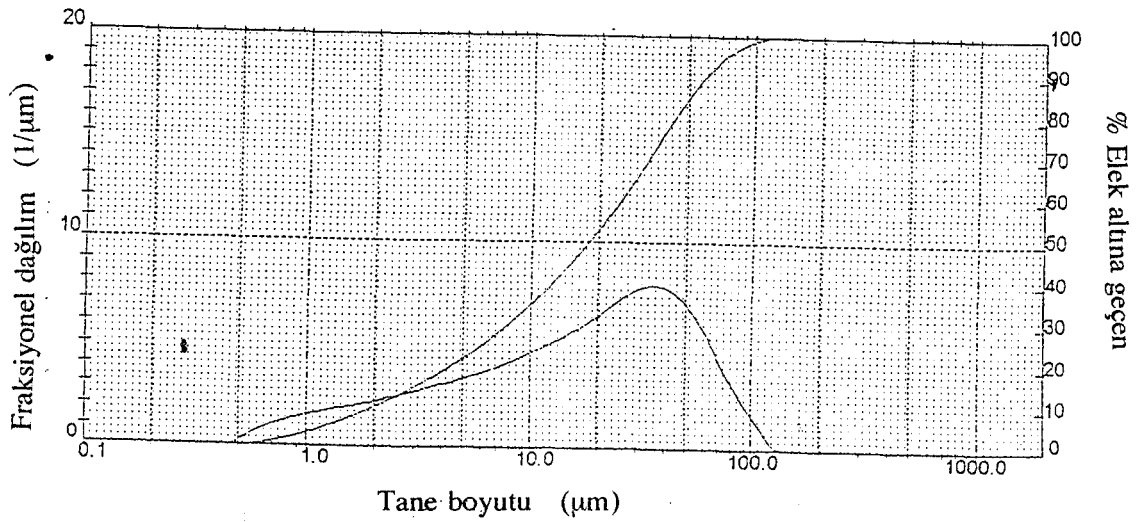
36-0426 * $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ Dolomit
 01-0708 * CaCO_3 kalsit (sentetik)
 11-0618 I B Bor
 39-1425 * SiO_2 Kristobalit (sentetik)

2θ

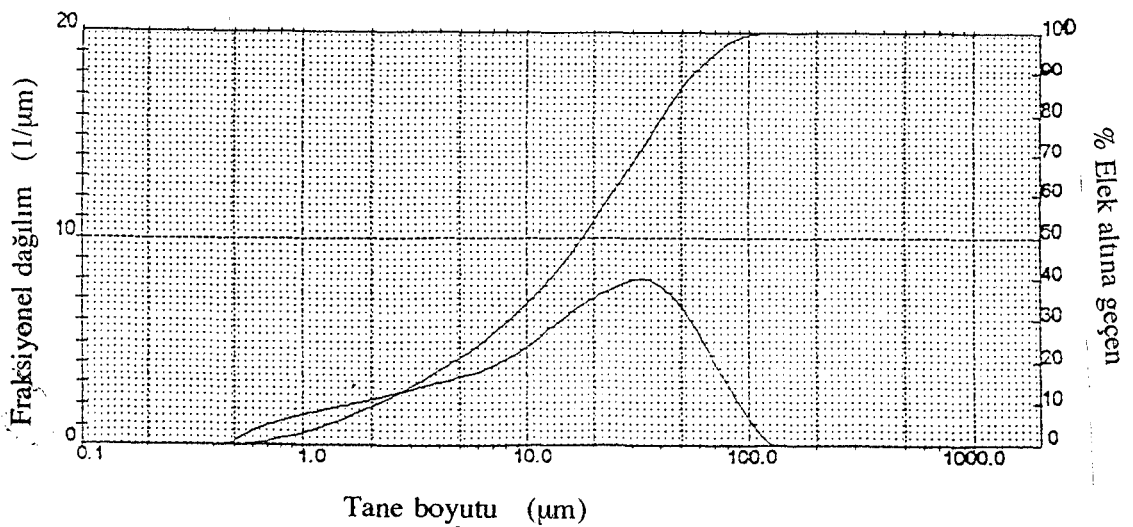
Şekil 8 : Boraks şlamının XRD analizi.



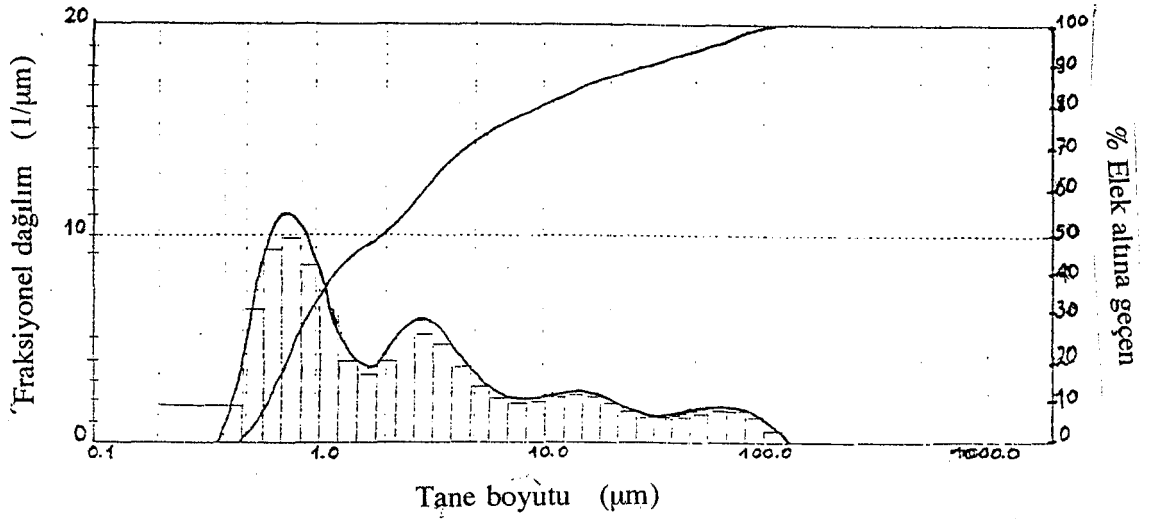
Şekil 9 : a) K-feldispatın tane boyut dağılımı.



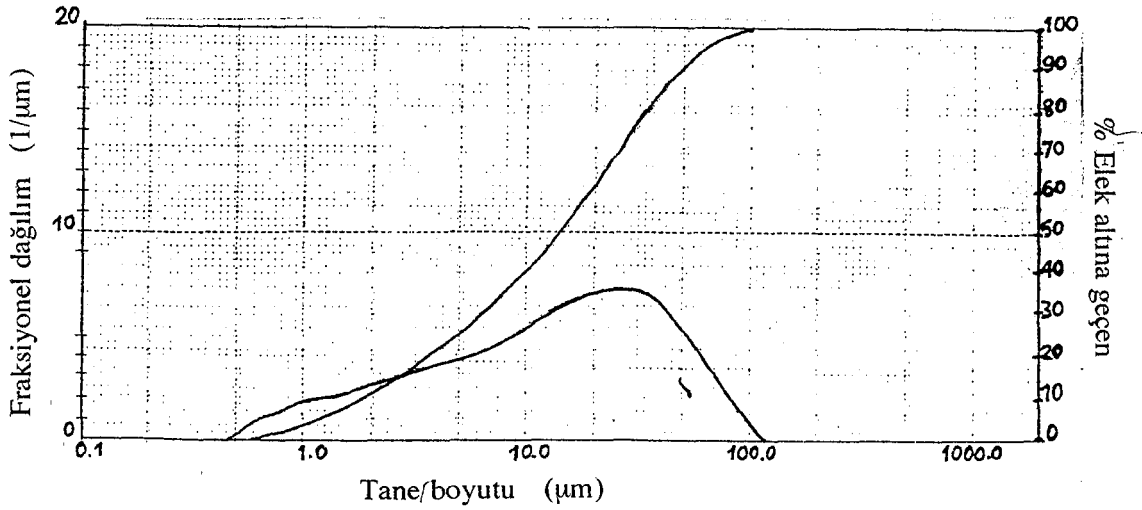
Şekil 9 : b) Na-feldispatın tane boyut dağılımı.



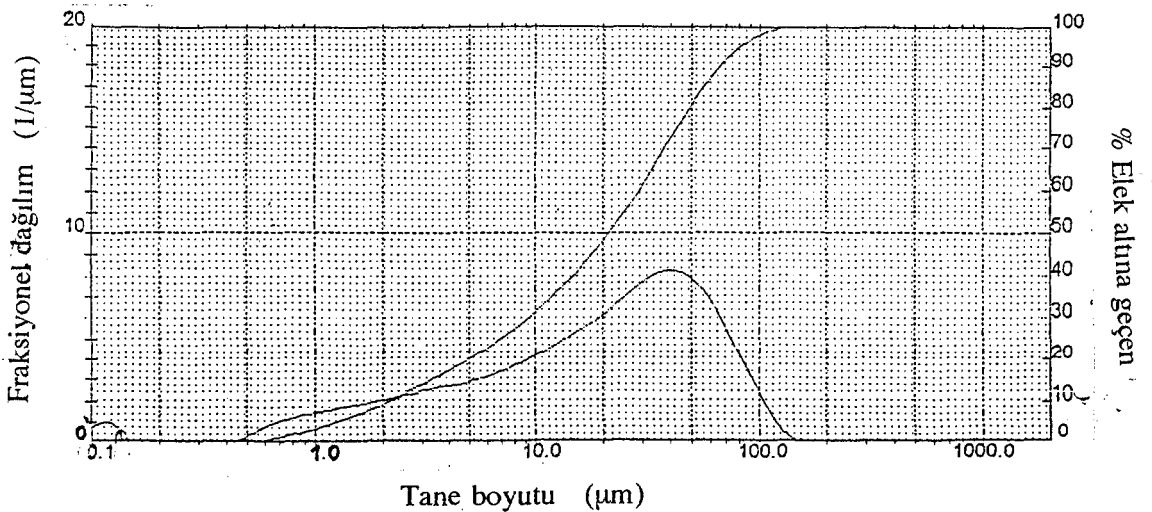
Şekil 9 : c) Kumun tane boyut dağılımı.



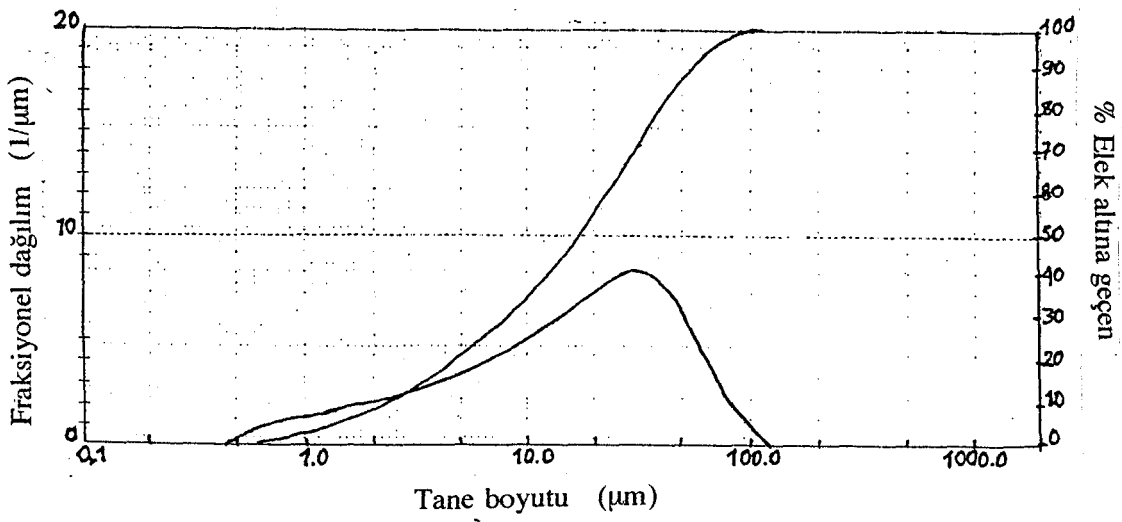
Şekil 9 : d) Zirkonun tane boyut dağılımı.



Şekil 9 : e) Üleksitin tane boyut dağılımı.



Şekil 9 : f) Boraksın tane boyut dağılımı.



Şekil 9 : g) Boraks şlamının tane boyut dağılımı.

6.2. Kullanılan Cihazlar

Hammaddelerin tane boyut dağılım analizleri Sedi Graph 5100 cihazında yapılmıştır. Malzemelerin kimyasal analizleri Siemens SRS 3000 marka X-Ray Floresan Spektrometre (XRF) ile belirlenmiştir [10]. Boraks şlamının mineralojik analizi Siemens D 5000 X-Ray Difraktometre ile tespit edilmiştir [5,2]. Ergitme işlemleri Nüve 1400 marka fırında yapılmıştır (Şekil 10). Firitlerin ergime davranışları Leitz-Wetzlar Type 301-200-501 cihazı ile izlenmiştir (Şekil 11). Düğme testi Nüve 1200 kül fırında gerçekleştirilmiştir (Şekil 12). Hazırlanan firitin sır haline getirilmesi için tartımlarda terazi, öğütmelerde jet değirmenler kullanılmıştır. Hazırlanan sırın, karo üzerine uygulanma sonrası pişirimi labratuvar rulo fırını Leitz-Wetzlar 1360 ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 13). Sırın genleşme değerleri ise Netzsch Dilatometer 40 ZEP dilatometre cihazı ile ölçülmüştür.

6.3. Yapılan Deneyler

6.3.1. Firit Reçetelerinin Hazırlanması

İki tip firit reçetesi hazırlanmıştır. Birincisi bor bileşikleri ile hazırlanan ve standart olarak STD ile kodlanan reçetedir. İkincisi bor bileşikleri yerine boraks

şlamı ile hazırlanan reçetedir ve bu şlamlı olarak kodlanmıştır. Reçete hazırlanırken $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$, $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$, $K_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ve $K_2O-Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ denge diyagramları gözönünde bulundurulmuştur ve çok sayıda reçete denemesi yapılmıştır [11, 12]. Bu diyagramlar sırasıyla Şekil 14, Şekil 15, Şekil 16 ve Şekil 17'de görülmektedir [11, 12]. $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ denge diyagramından en düşük ergime sıcaklığına sahip bölge belirlenir. Bu bölgede oksitlerin yaklaşık yüzdeleri tespit edilir. ZrO_2 sabit tutulur, Al_2O_3 ve SiO_2 miktarı $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ denge diyagramına aktararak B_2O_3 miktarı belirlenir. Benzer şekilde Al_2O_3 ve SiO_2 miktarı sabit tutularak diğer denge diyagramlarından Na_2O , K_2O , CaO , MgO miktarı da bulunur. Sonuçta firit bileşiminde bulunacak olan, Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 , ZrO_2 ve alkali oksitlerin miktarını belirlemiş olur. Bu şekilde hazırlanan standart reçetenin kimyasal bileşimi Tablo 11'de verilmektedir.

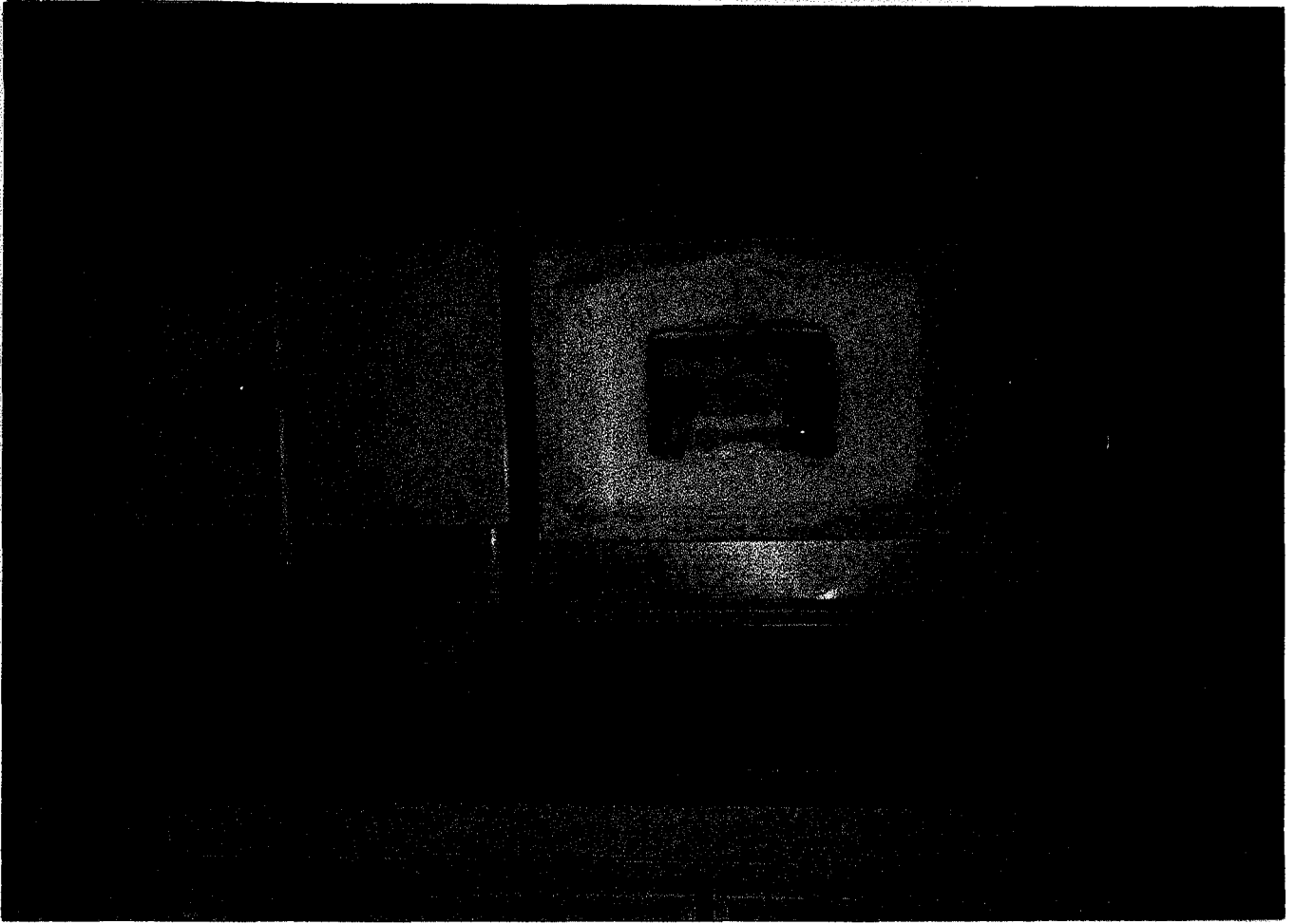
Tablo 11 : Hazırlanan standart reçetenin kimyasal bileşimi.

%Na ₂ O	%K ₂ O	%CaO	%MgO	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%ZrO ₂	%B ₂ O ₃
2,5-5,0	0,5-4,0	5,0-8,0	0,5-4,0	8,0-15,0	50,0-70,0	5,0-12,0	0,5-4,0

Özetle, reçeteler standart reçete (STD) ve şlamlı reçete olarak aşağıdaki hammaddelerden oluşturulmuştur.

STD reçete	Şlamlı reçete
Feldispat	Feldispat
Kuvars	Kuvars
Zirkon	Zirkon
Bor bileşikleri	Boraks şlamı

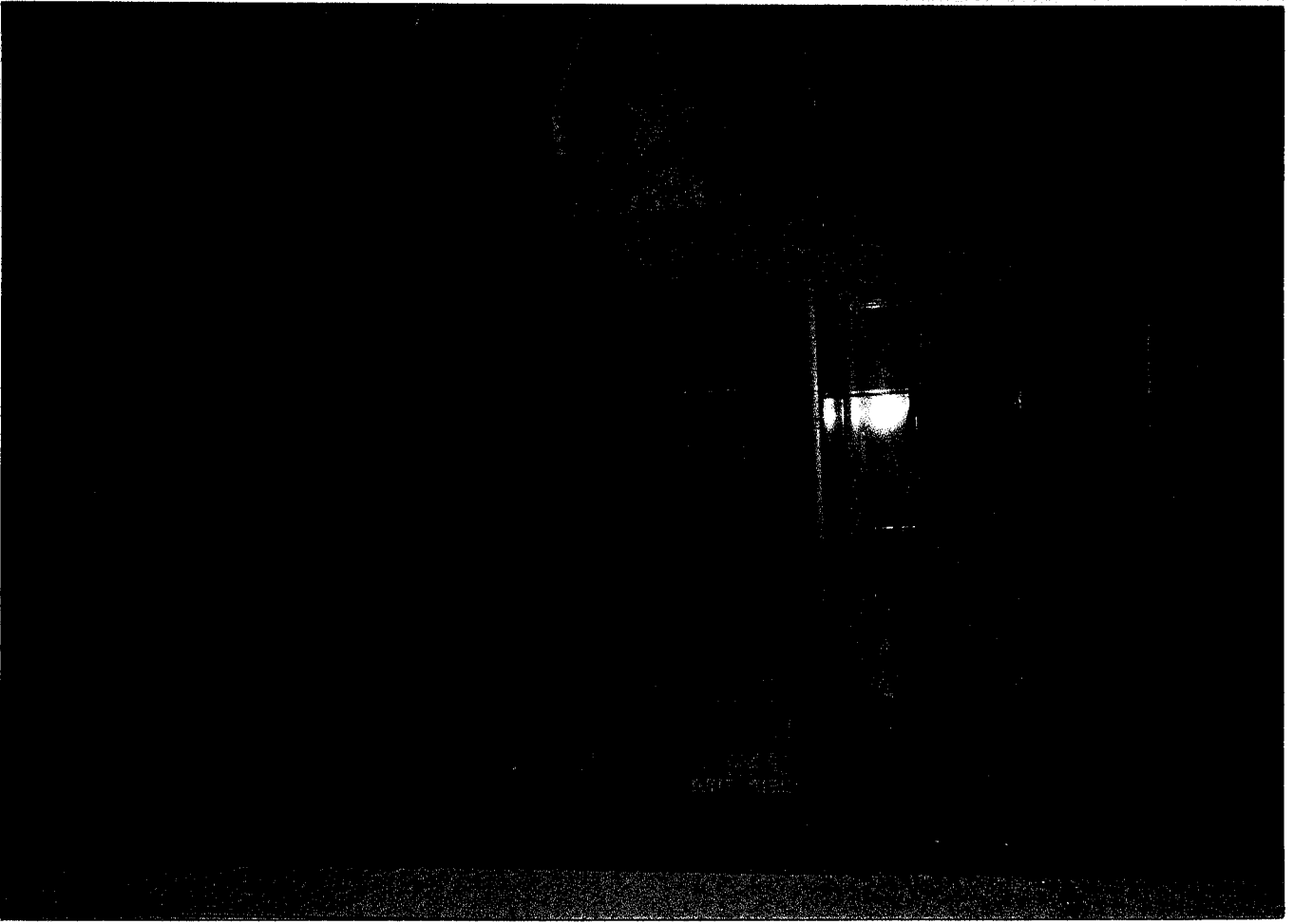
STD ve şlamlı reçetelerden 1kg'lık karışımlar hazırlanmış, laboratuvar şartlarında fırınlarda ergitilmiş ve kristal yapıların bozulup amorf faza geçmeleri sağlanmıştır. Ergimiş haldeki sıvılar, su dolu kovaya boşaltılmış ve ani soğumaları sağlanarak firitler elde edilmiştir.



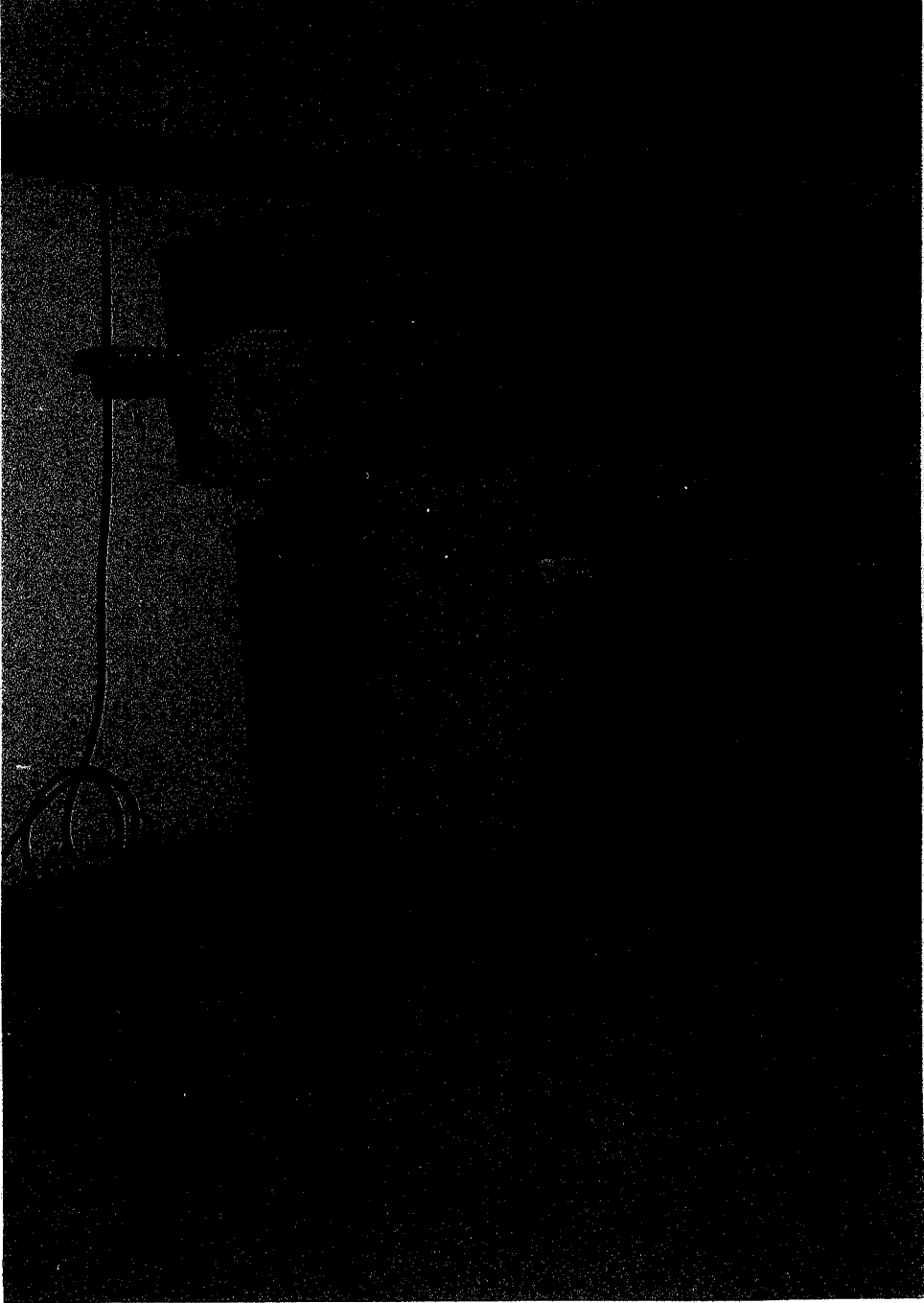
Şekil 10 : Nüve 1400 firmı.



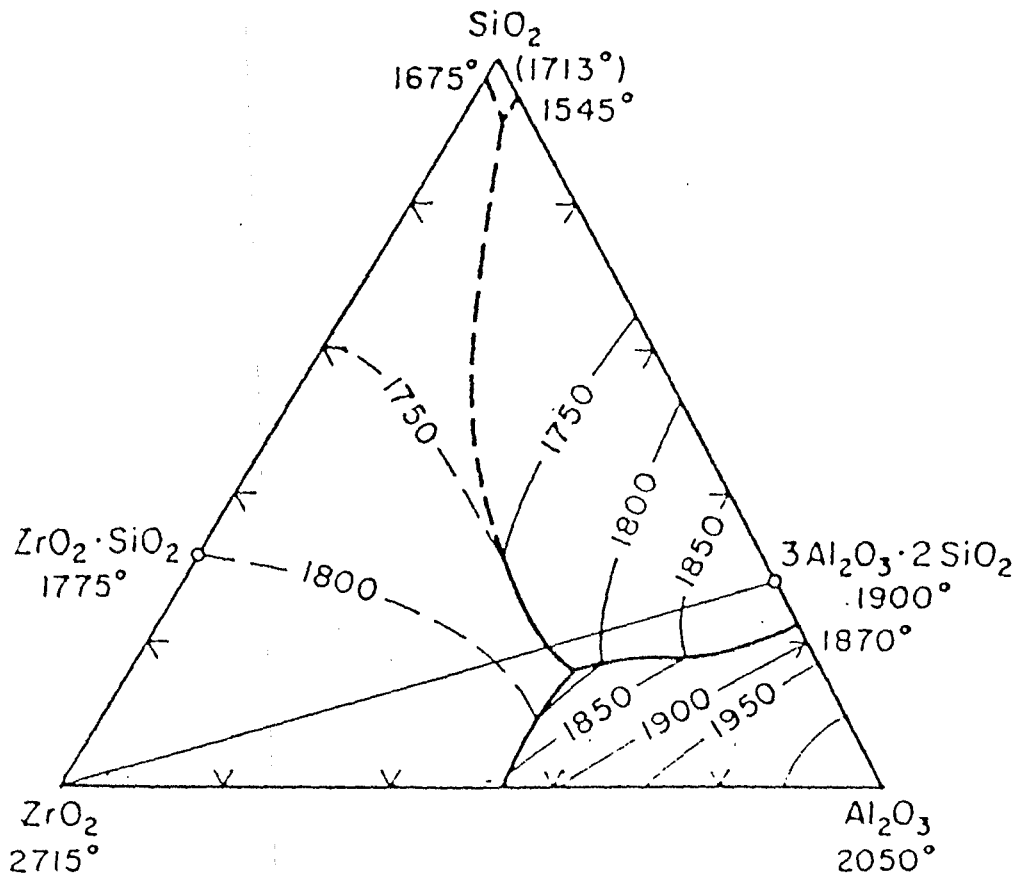
Şekil 11 : Ergitici mikroskop firmı.



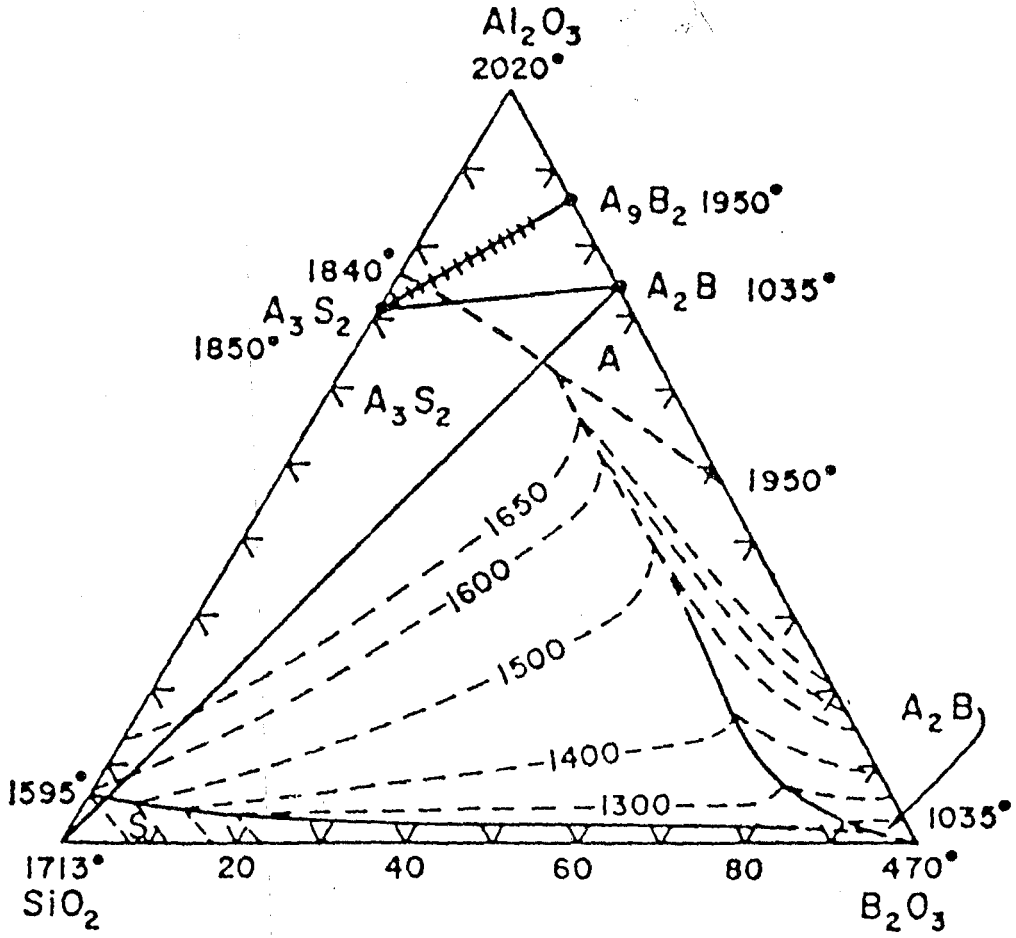
Şekil 12 : Nüve 1200 firmı.



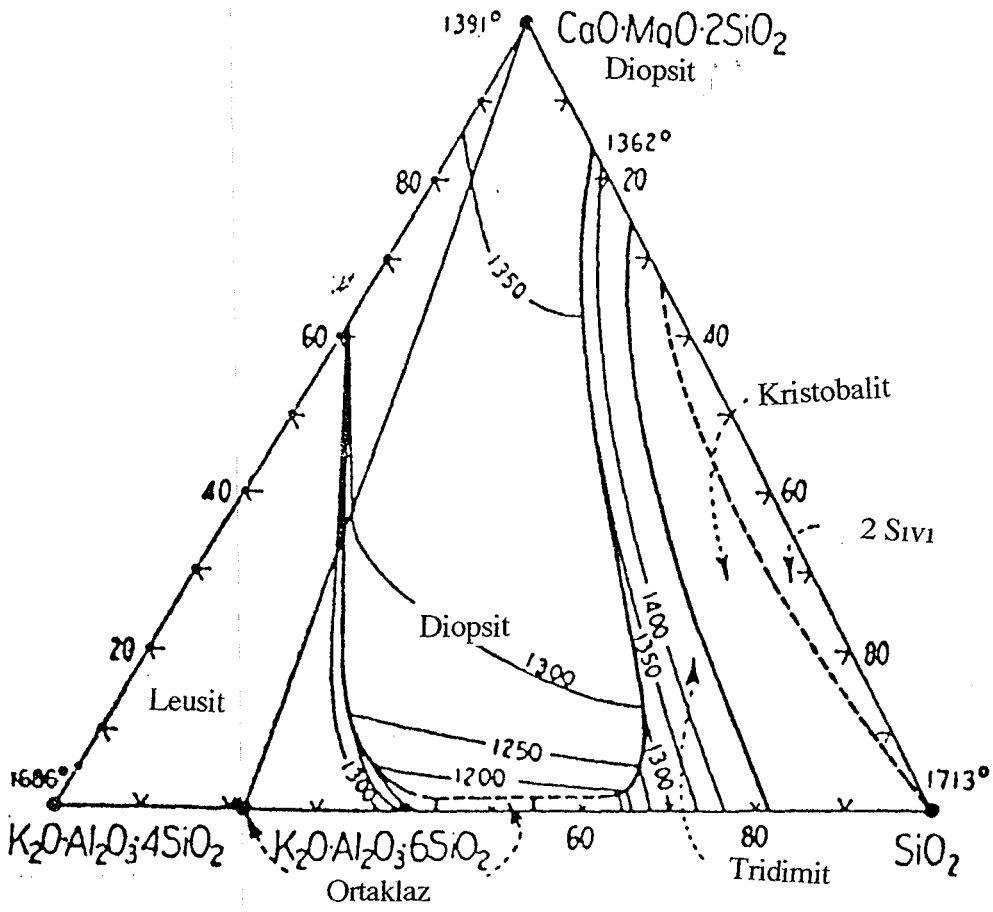
Şekil 13 : Laboratuar rulo firmı.



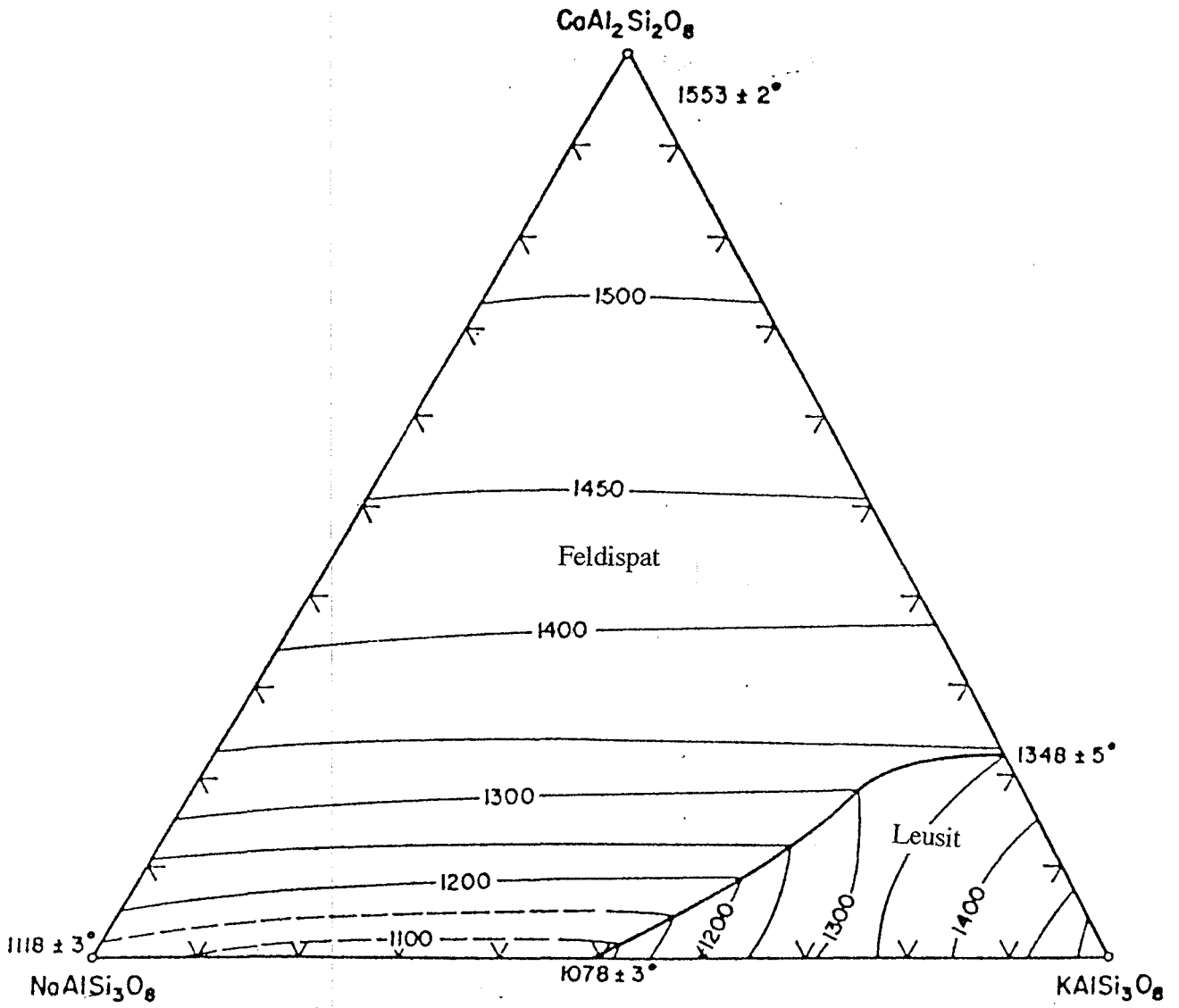
Şekil 14: Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 denge diyagramı.



Şekil 15 : Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 denge diyagramı



Şekil 16 : K_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 denge diyagramı.



Şekil 17 : $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ denge diyagramı.

6.3.2. Firitlerin Eritici Mikroskopta İncelenmesi

Hazırlanan firitlerden eritici mikroskop için numuneler oluşturulmuş ve bunların ergime davranışları belirlenmiştir (13). Firitler 10:1 oranında kaolen ile birleştirilip % 60 oranında su ilavesi ile jet değirmenlerde 45μ altı tane boyutuna indirilerek sır haline getirilmişlerdir. Hazırlanan sırlar, 120°C 'deki bir etüvde kurutulmuş, toz halindeki sırdan çapı 1 mm olan küçük düğmeler hazırlanmıştır. Düğmelerin yüksekliği 3 mm'dir. STD ve şamlı reçetelerin sırları yanyana mikroskop içine yerleştirilmiş ve sıcaklık ile değişimleri gözlenmiştir.

6.3.3. Düğme Testi

Firitlerden alınan numuneler 5'er gr tartılmış, 1 cm çapında düğmeler hazırlanmış ve kül fırınında 1020°C sıcaklığa kadar çıkılıp ergime oranları gözlenmiştir. Fırının sıcaklık kontrolü Seger konisi No : 05a-04a-03a üçlüsü ile gerçekleştirilmiştir.

6.3.4. Pistole Testi

STD ve şamlı firitler, 10:1 oranında kaolenle beraber % 60 su ilavesi edilerek jetdeğirmende 45μ altı boyuta indirilip, STPF (sodyum tripoli fosfat) ile ağırlığı 1790 gr/lt olacak şekilde hazırlanmıştır.

Hazırlanan sır, karo üzerine pistole ile uygulanıp, Şekil 18'de görülen fırın eğrisine sadık kalınarak pişirim yapılmıştır.

6.3.5. Genleşme Testi

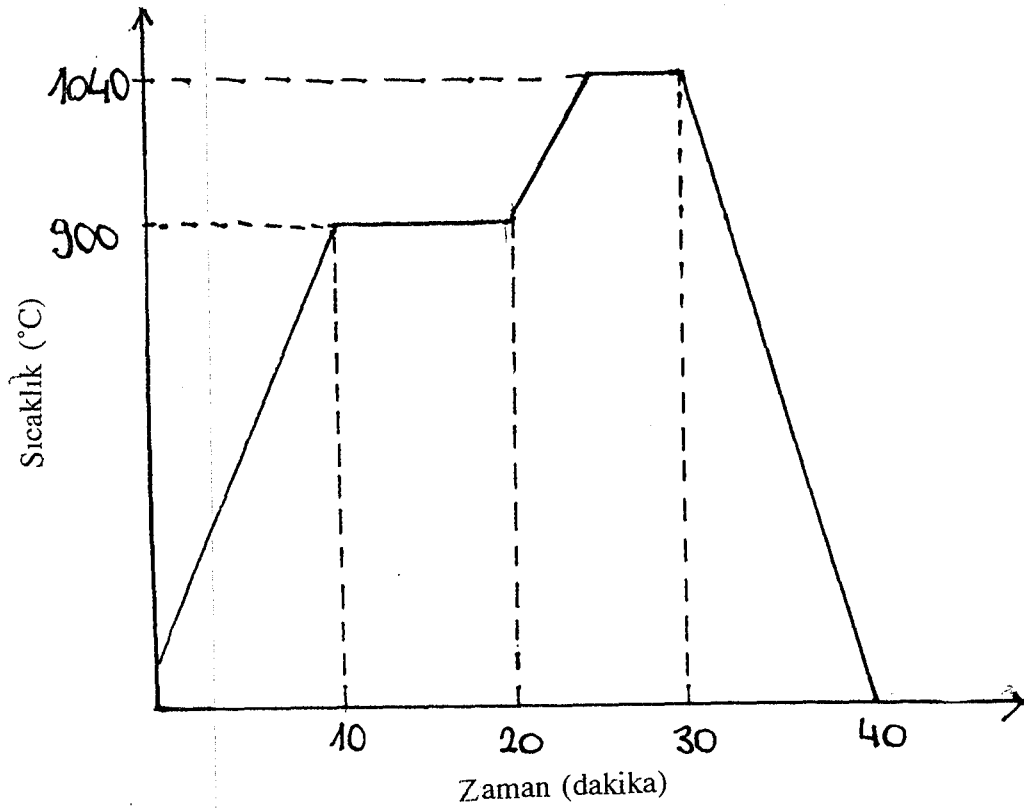
Pistole testi için hazırlanan numuneler alınmış, 1040°C 'de pişirilmiş ve 3 mm çapında, 5 cm boyunda çubuklar hazırlanmıştır. Bu çubuklar dilatometre cihazının içine yerleştirilmiş ve sıcaklık karşısındaki reaksiyonları gözlenmiştir.

6.4. Deney Sonuçları ve Tartışılması

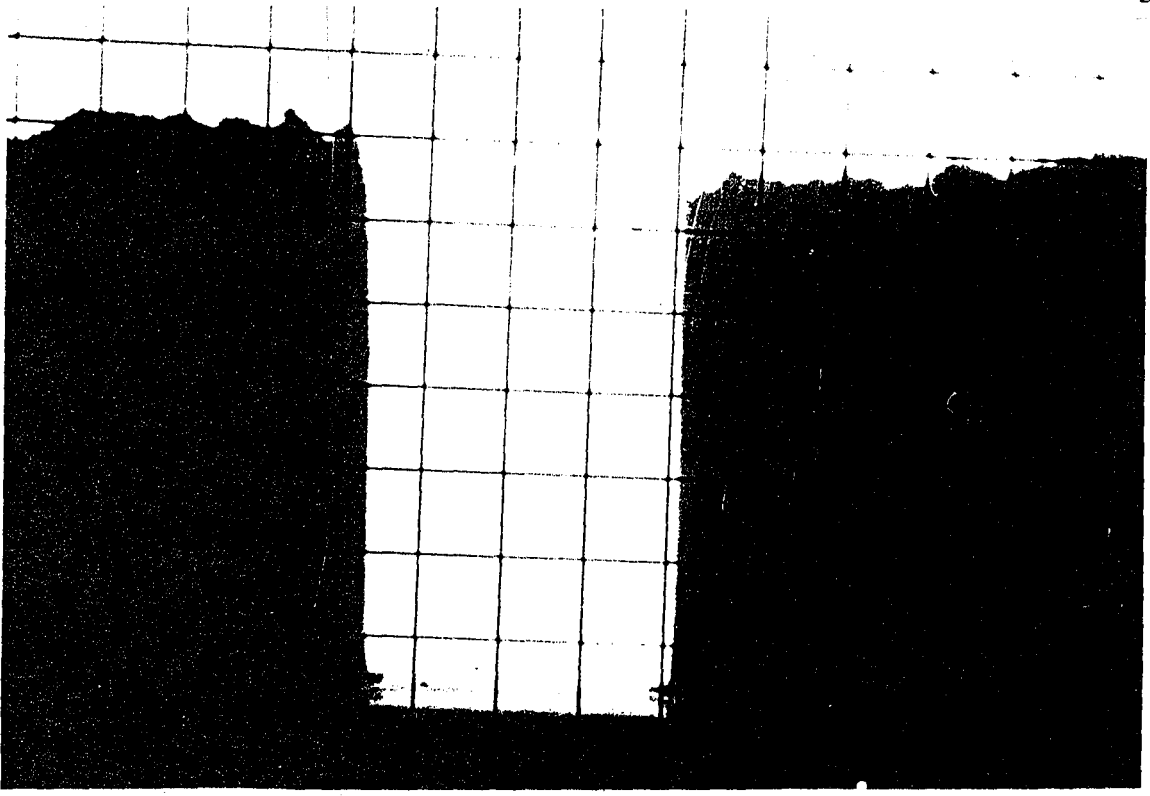
6.4.1. Ergitici Mikroskop Sonuçları

Elde edilen sonuçlar Şekil 19'dan Şekil 27'ye kadar olan şekil serisinde detaylı olarak sunulurken, alınan sonuçların özeti :

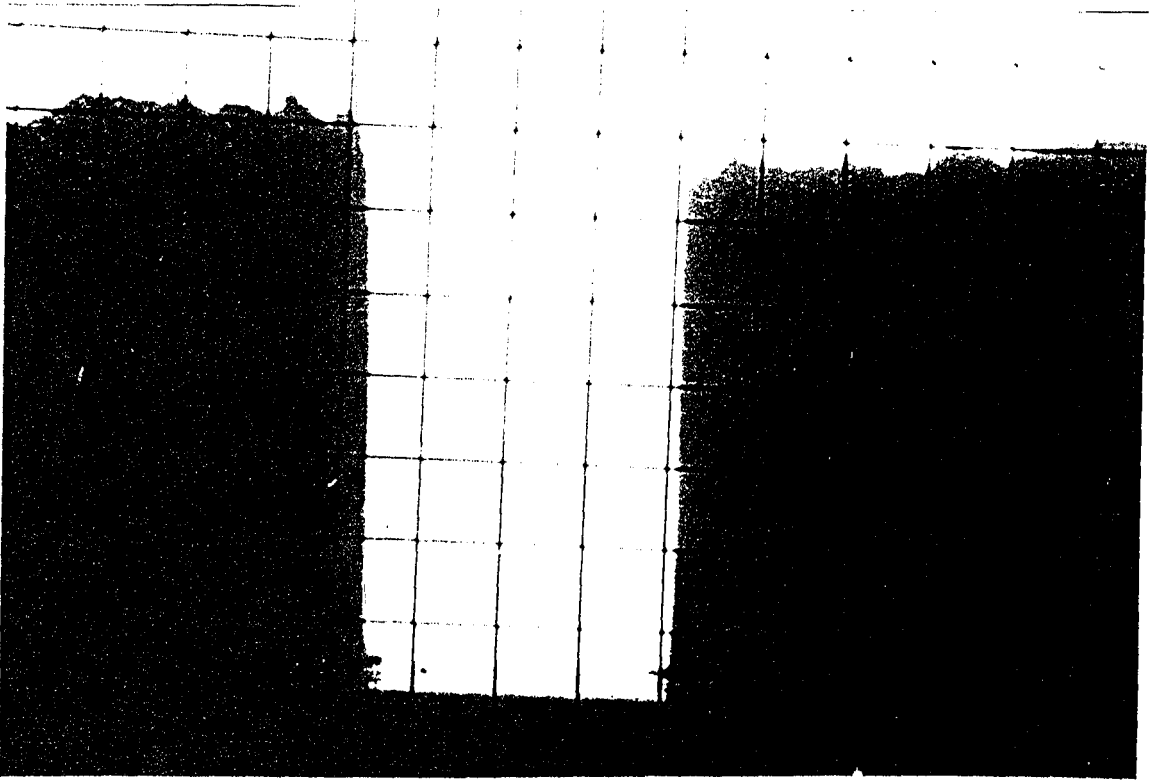
	Sinterleme Başlangıcı (°C)	Ergime Başlangıcı (°C)	Yarım Küre Sıcaklığı (°C)
STD reçete	715	910	1090
Şıamlı reçete	715	900	1110



Şekil 18 : Firitli sırlara uygulanan pişirim eğrisi.

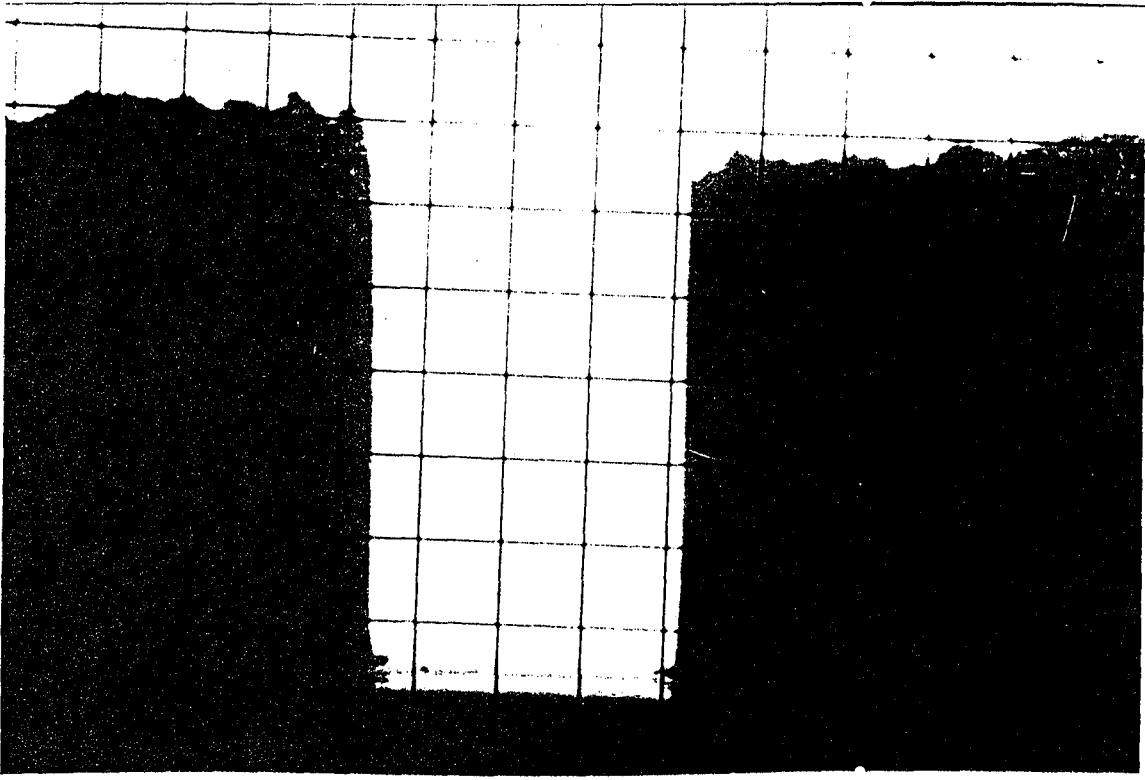


(a)

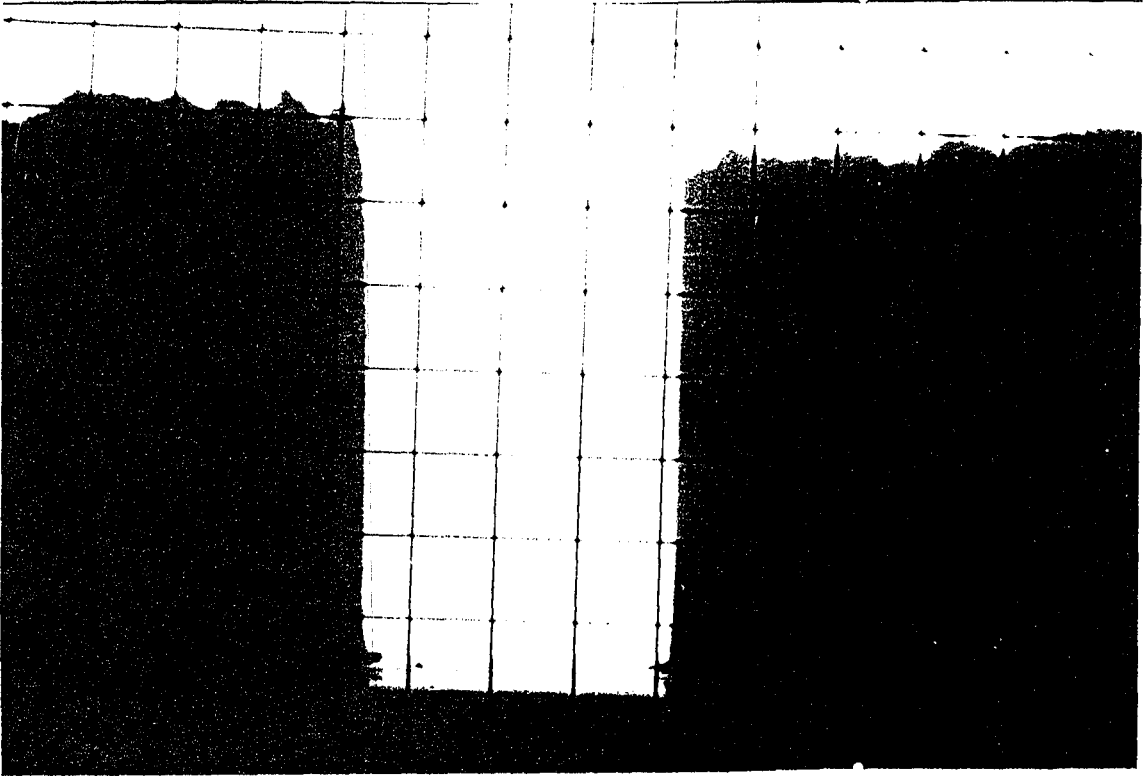


(b)

Şekil 19 : a) 50°C'de b) 200°C'de ısı mikroskobu görüntüsü (solda STD, sağda şlamlı numune)

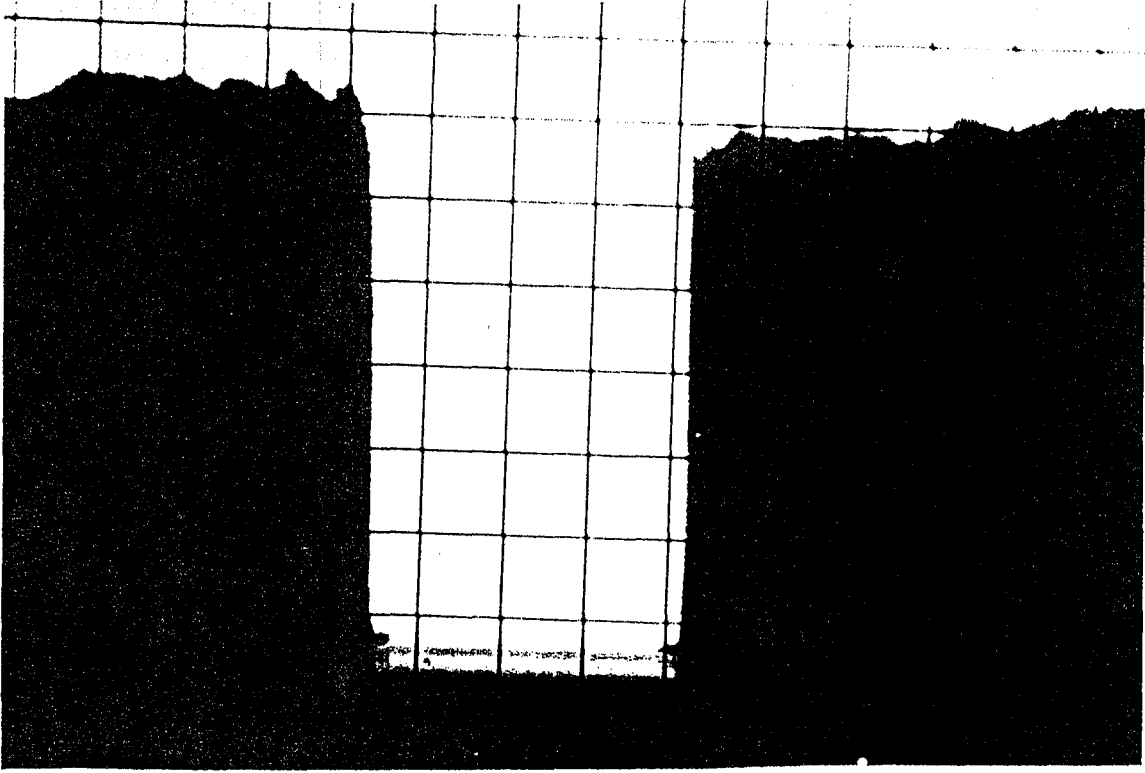


(a)

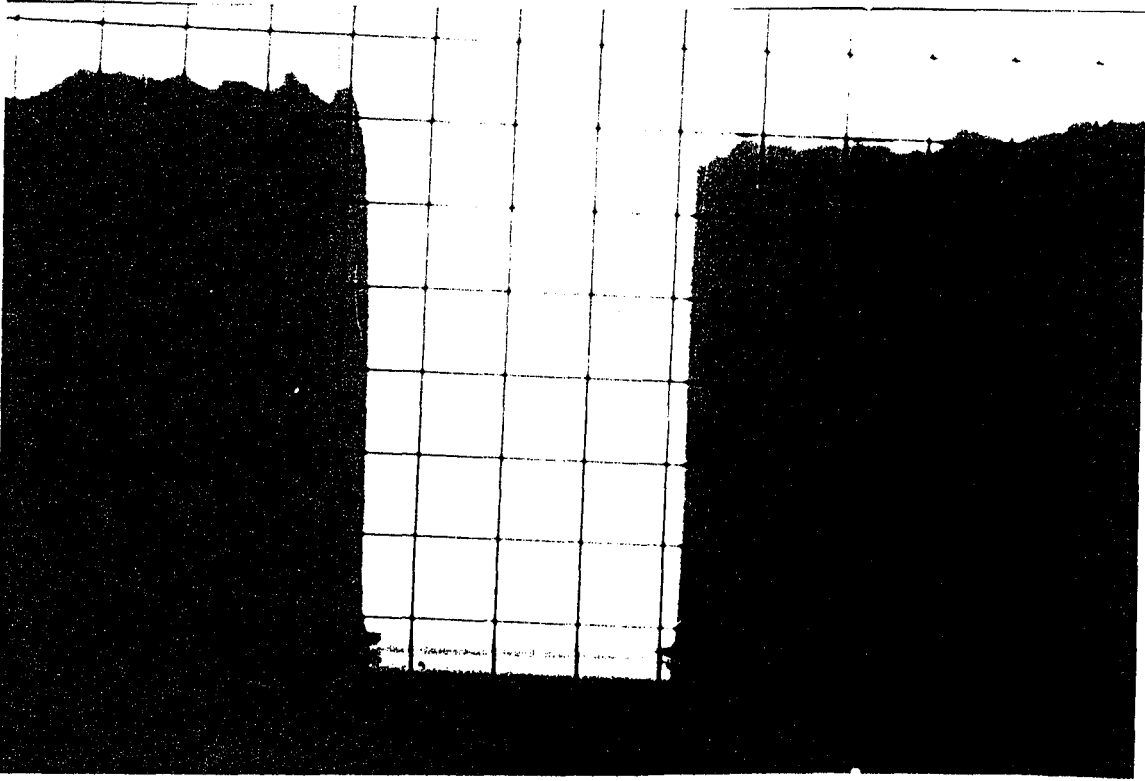


(b)

Şekil 20 : a) 300°C'de b) 400°C'de ısı mikroskobu görüntüsü (solda STD, sağda şlamli numune)

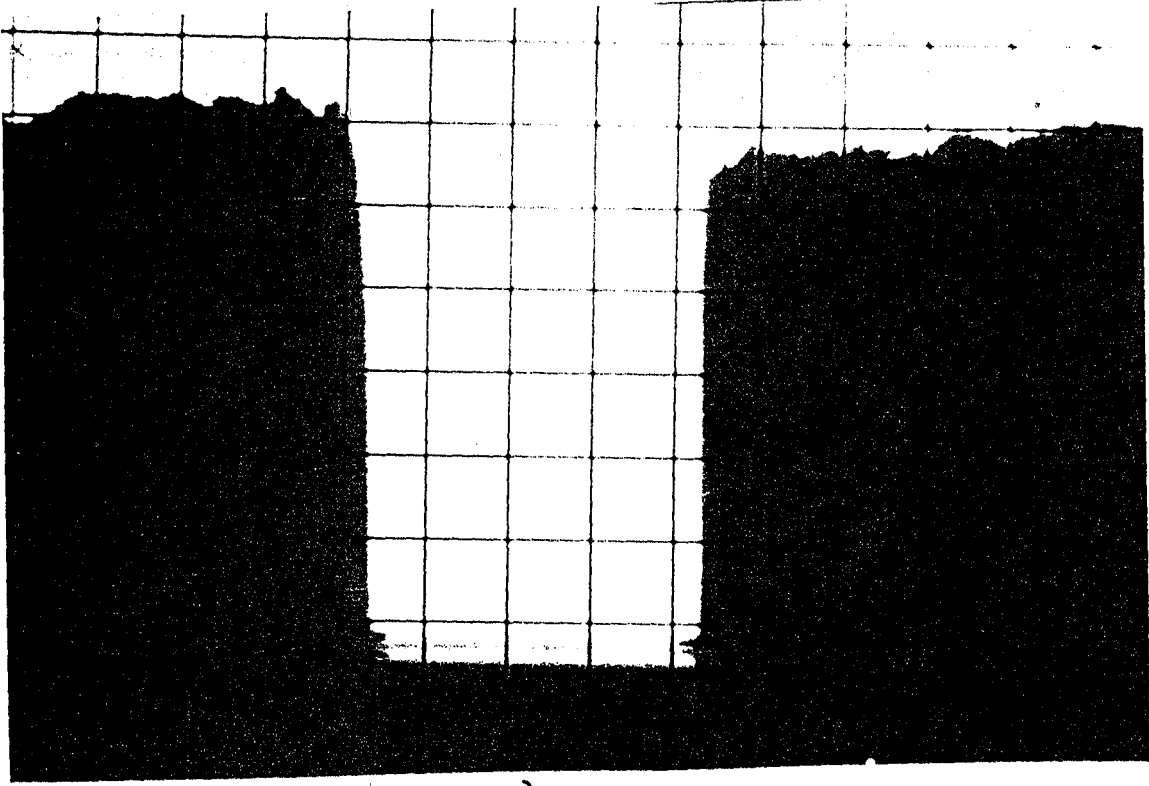


(a)

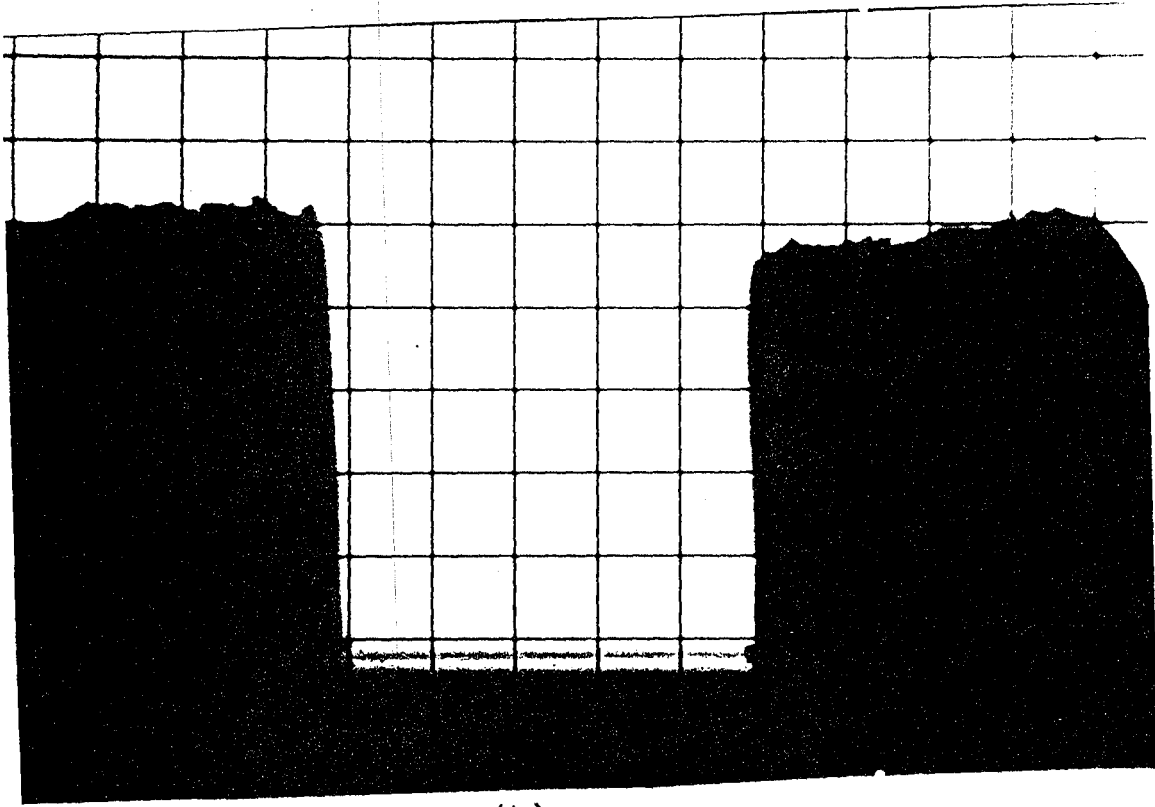


(b)

Şekil 21 : a) 500°C'de b) 600°C'de ısı mikroskobu görüntüsü (solda STD, sağda şıamlı numune).

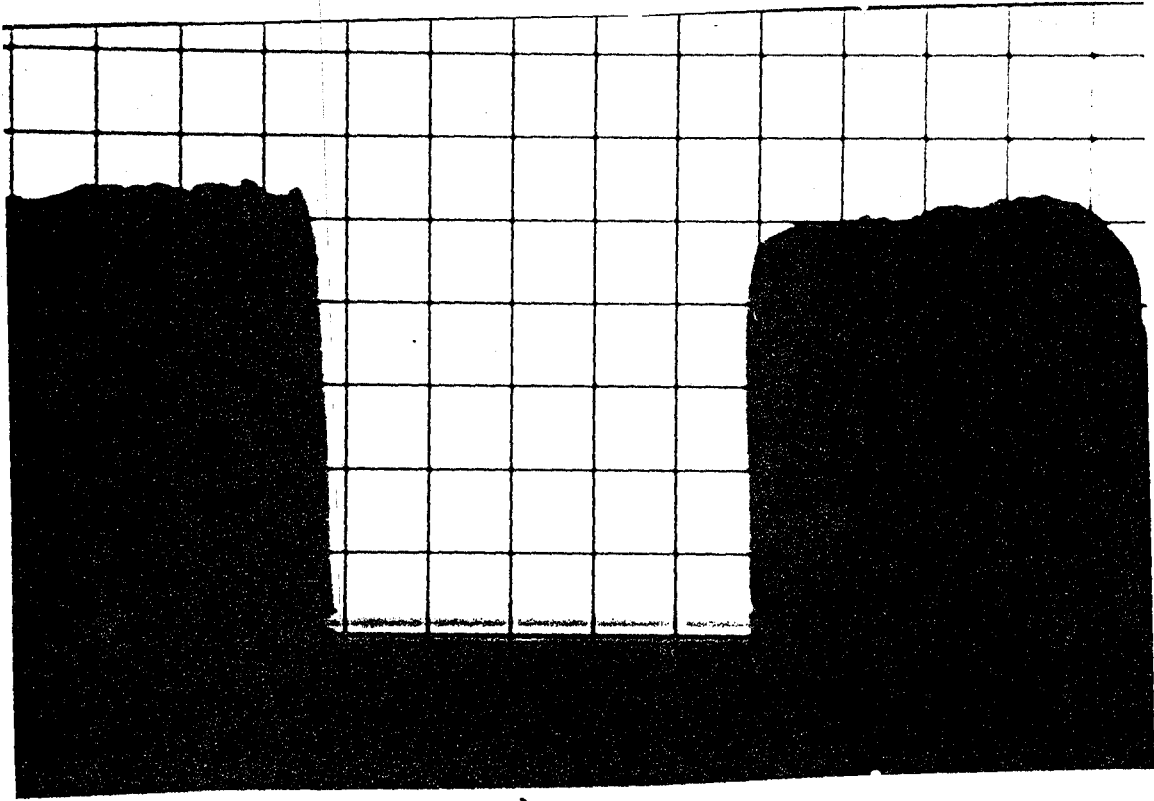


(a)

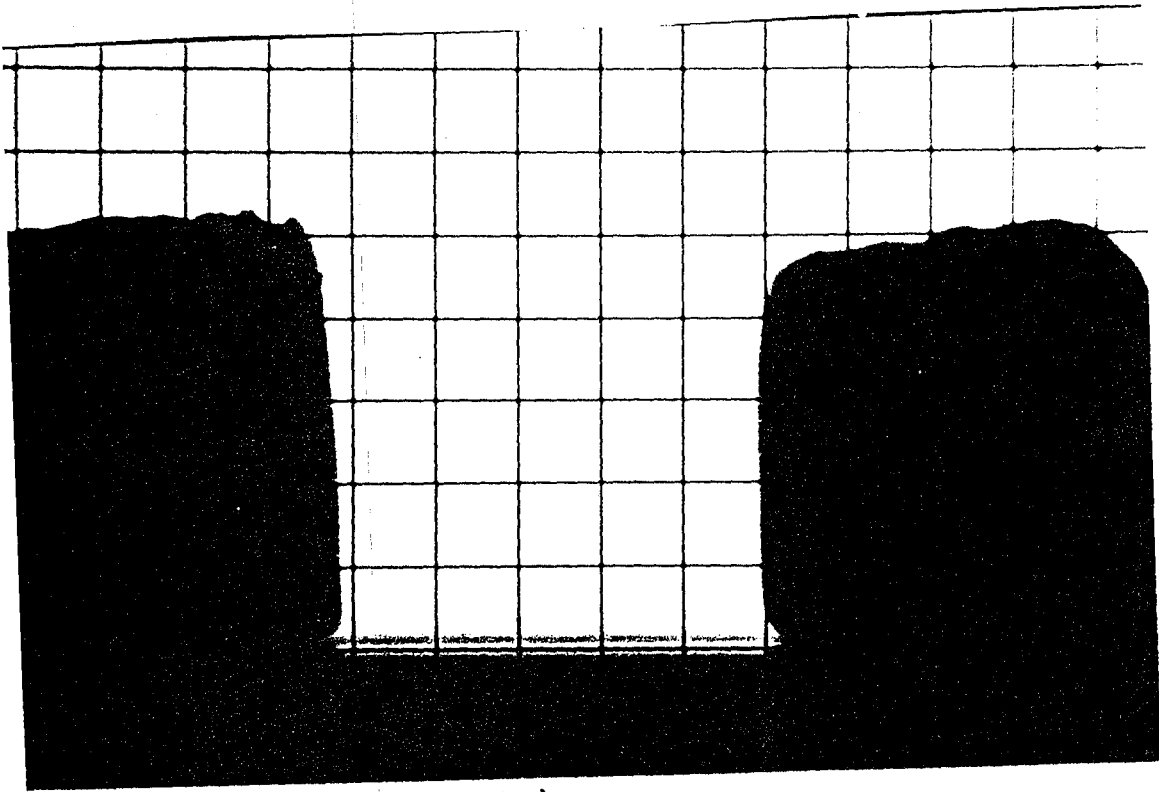


(b)

Şekil 22 : a) 715°C'de b) 850°C'de ısı mikroskobu görüntüsü (solda STD, sağda şlamlı numune)

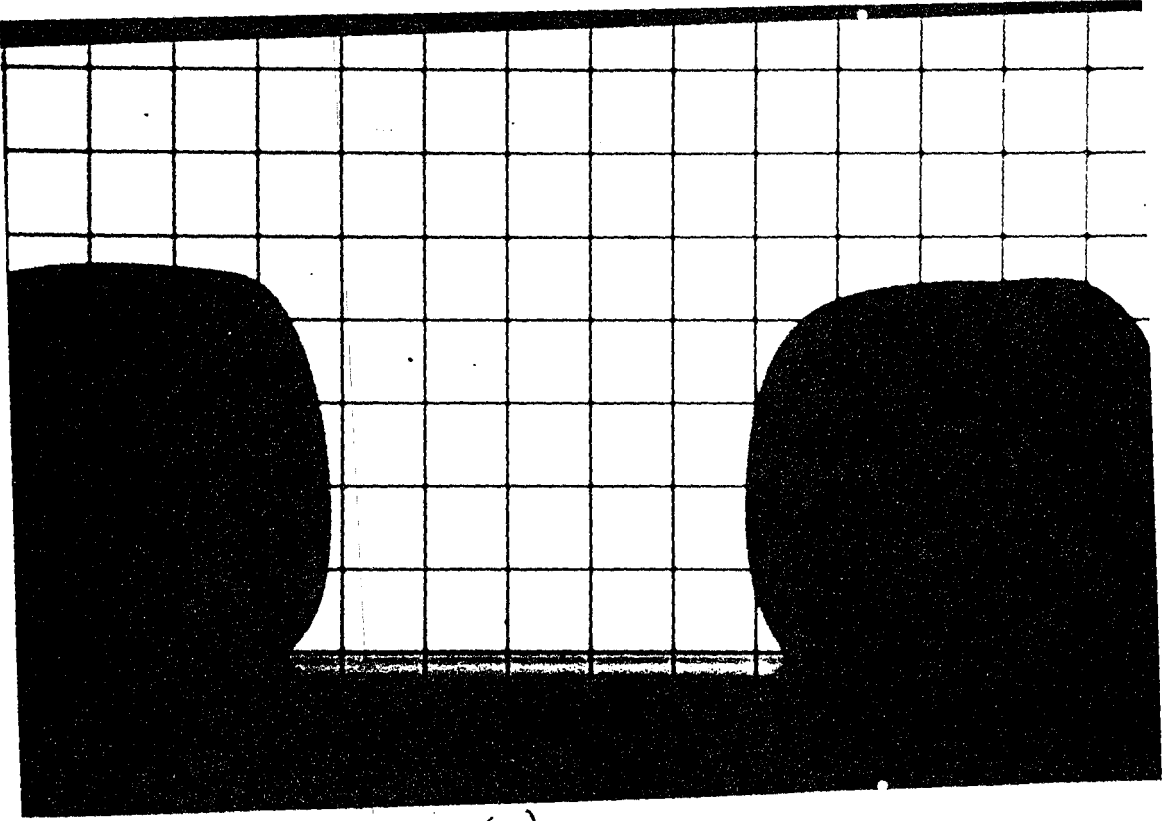


(a)

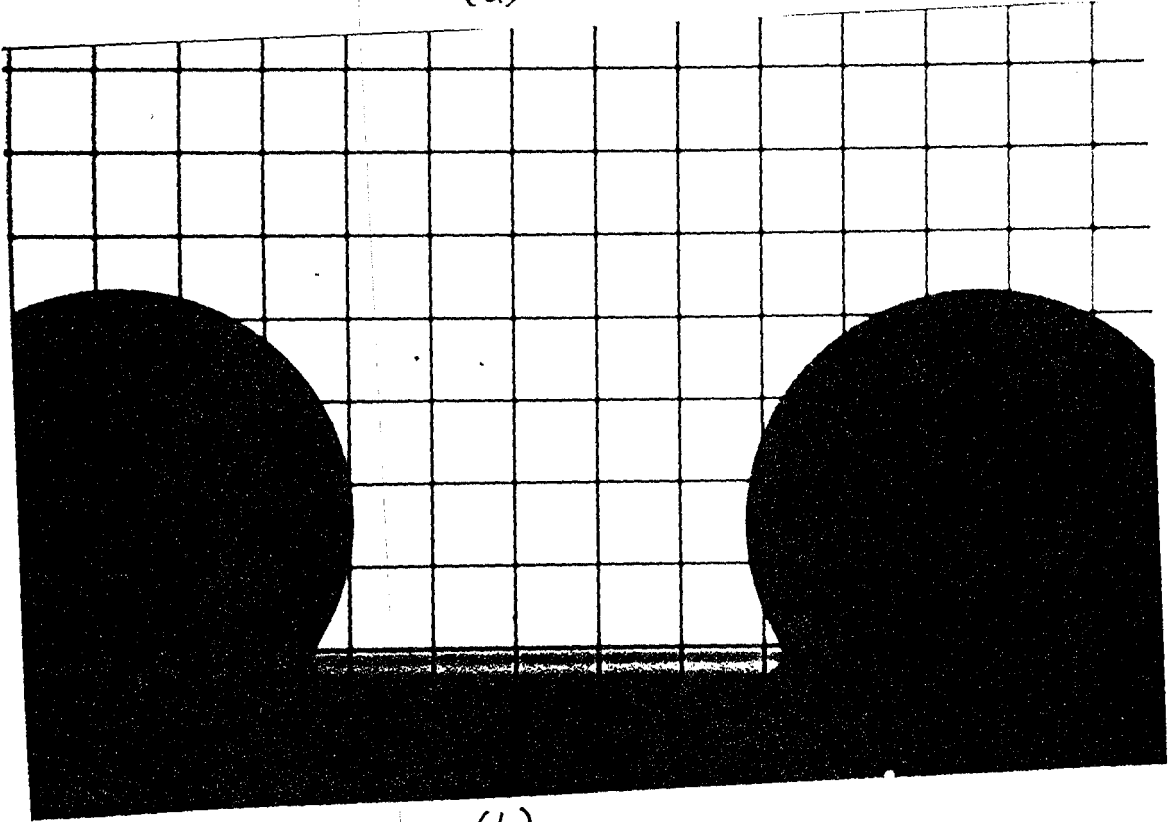


(b)

Şekil 23 : a) 900°C' de b) 910°C' de ısı mikroskobu görüntüsü (solda STD, sağda şlamlı numune)

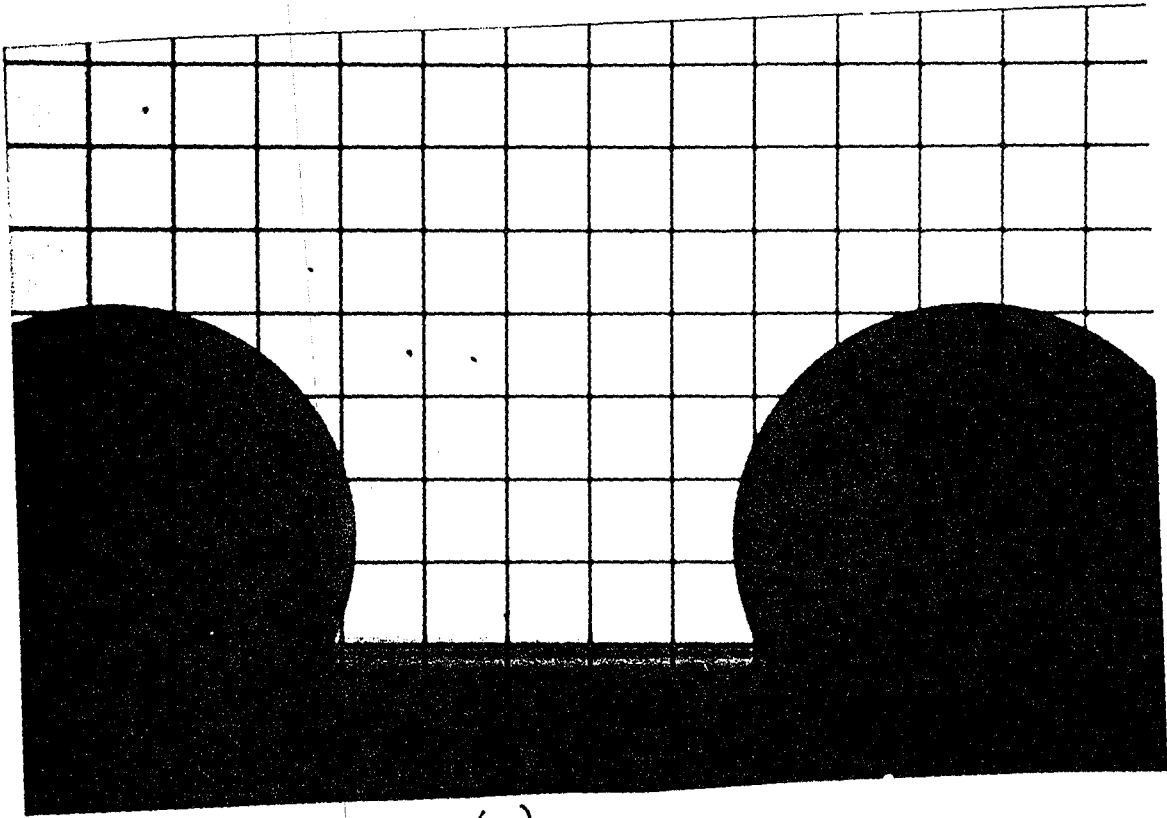


(a)

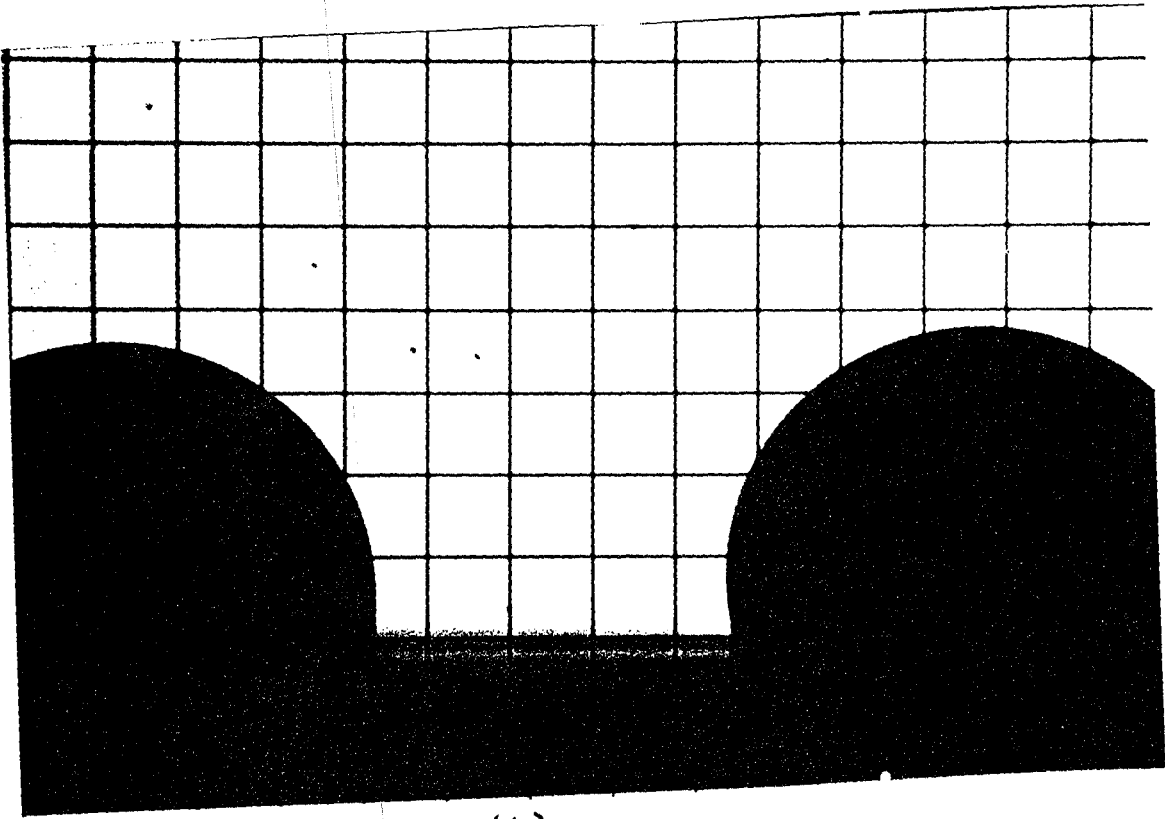


(b)

Şekil 24 : a) 960°C'de b) 1000°C'de ısı mikroskobu görüntüsü (solda STD, sağda şamlı numune)

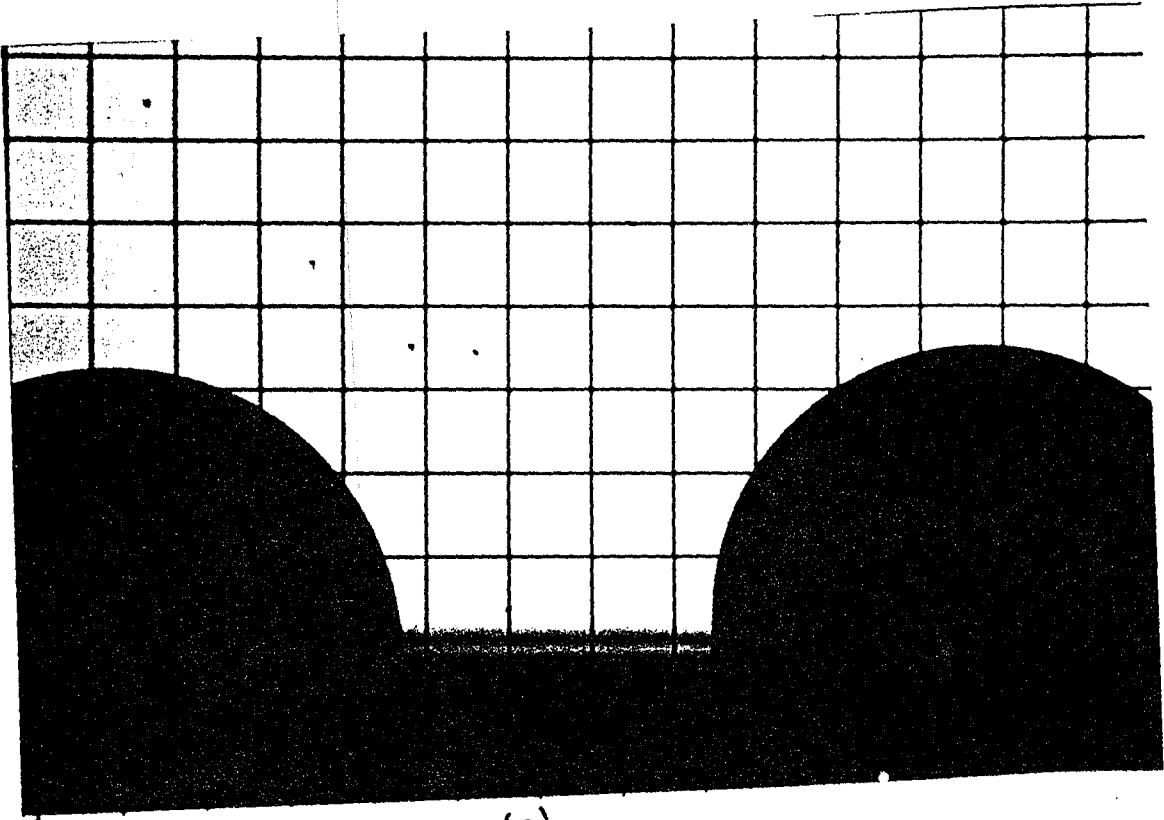


(a)

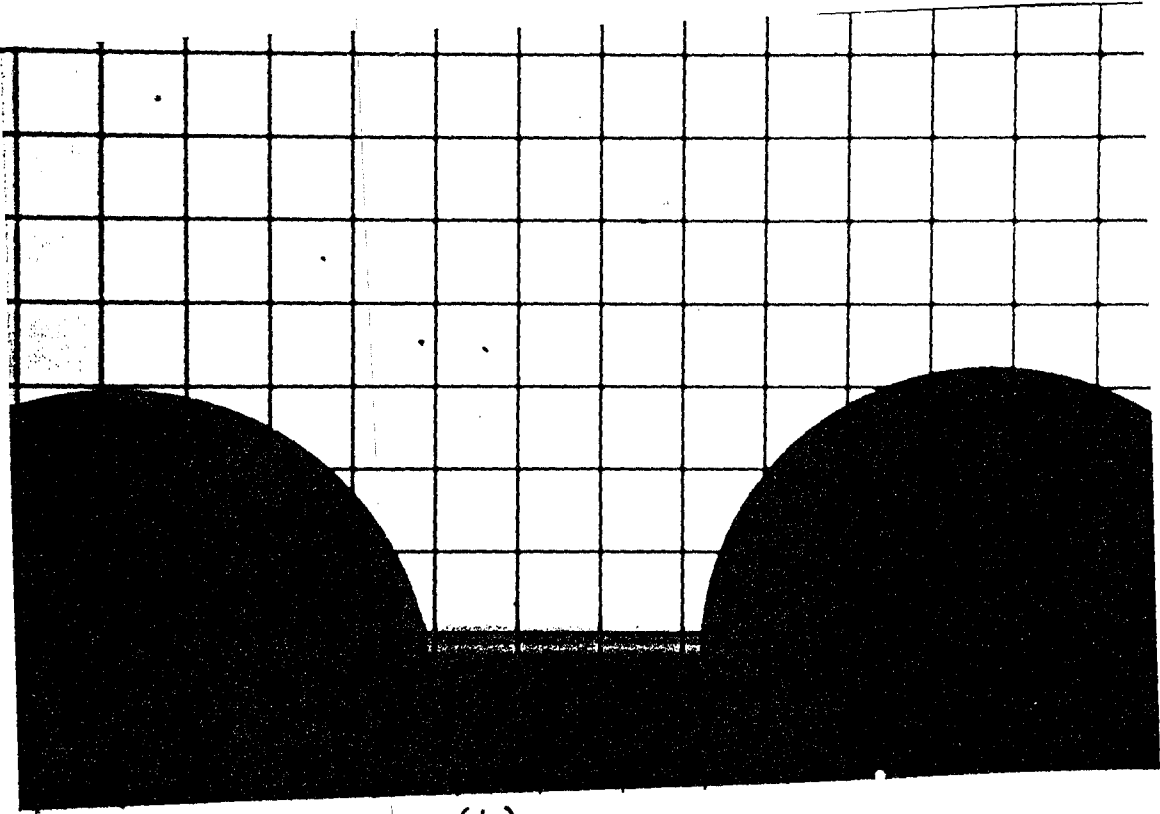


(b)

Şekil 25 : a) 1030°C'de b) 1070°C'de ısı mikroskobu görüntüsü (solda STD, sağda şlamli numune)

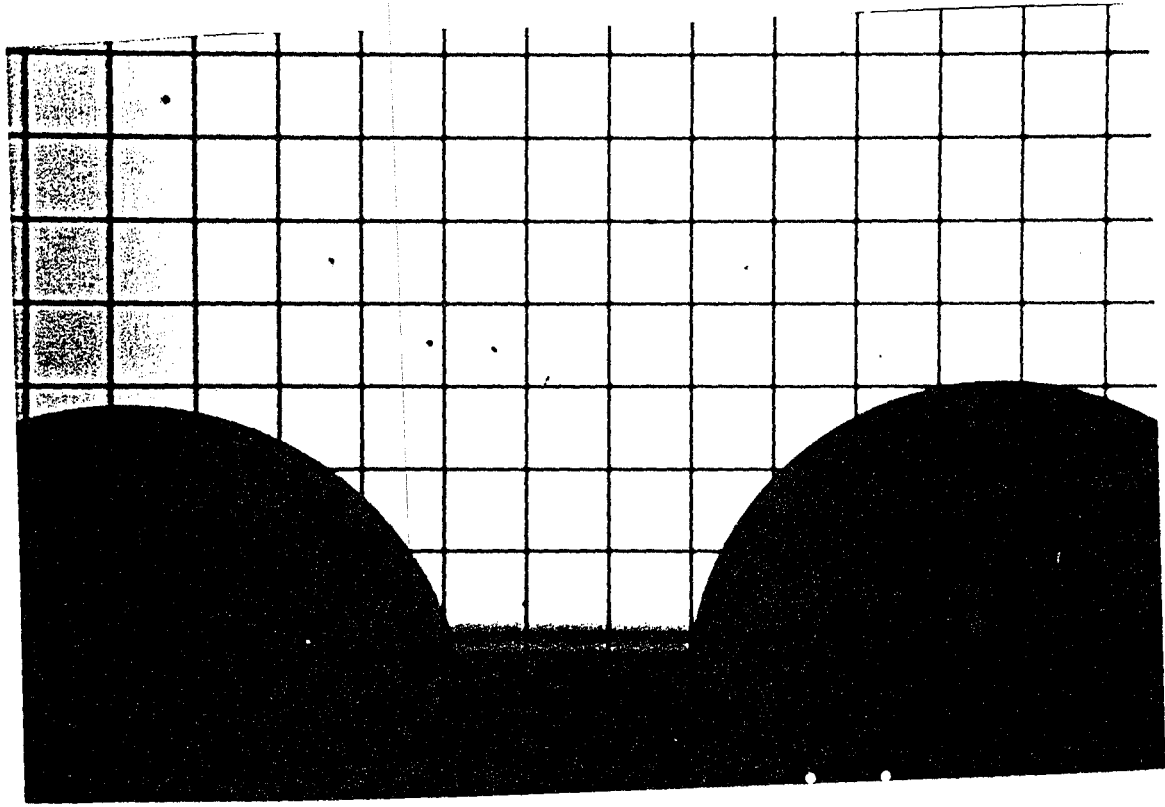


(a)



(b)

Şekil 26 : a) 1090°C'de b) 1160°C'de ısı mikroskobu görüntüsü (solda STD, sağda şıamlı numune)



Şekil 27 : 1120°C'de ısı mikroskobu görüntüsü (solda STD, sağda şamlı numune)

6.4.2. Dügme Testi Sonuçları

STD ve şlamlı reçetelerin düğmeleri karşılaştırılmış ve artan sıcaklık karşısında aynı reaksiyonları gösterdikleri gözlenmiştir.

6.4.3. Sır Uygulama Deneyi Sonuçları

Her iki reçetede benzer şekilde sır haline dönüştürülmüş, aynı özellikleri taşıyan karolar üzerine uygulanmış ve aynı şartlarda pişirime tabii tutulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre her ikisi arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir. Aynı parlaklık, yayılma, yüzey düzgünlüğü özelliklerine sahip oldukları tespit edilmiştir.

6.4.4. Genleşme Deneyi Sonuçları

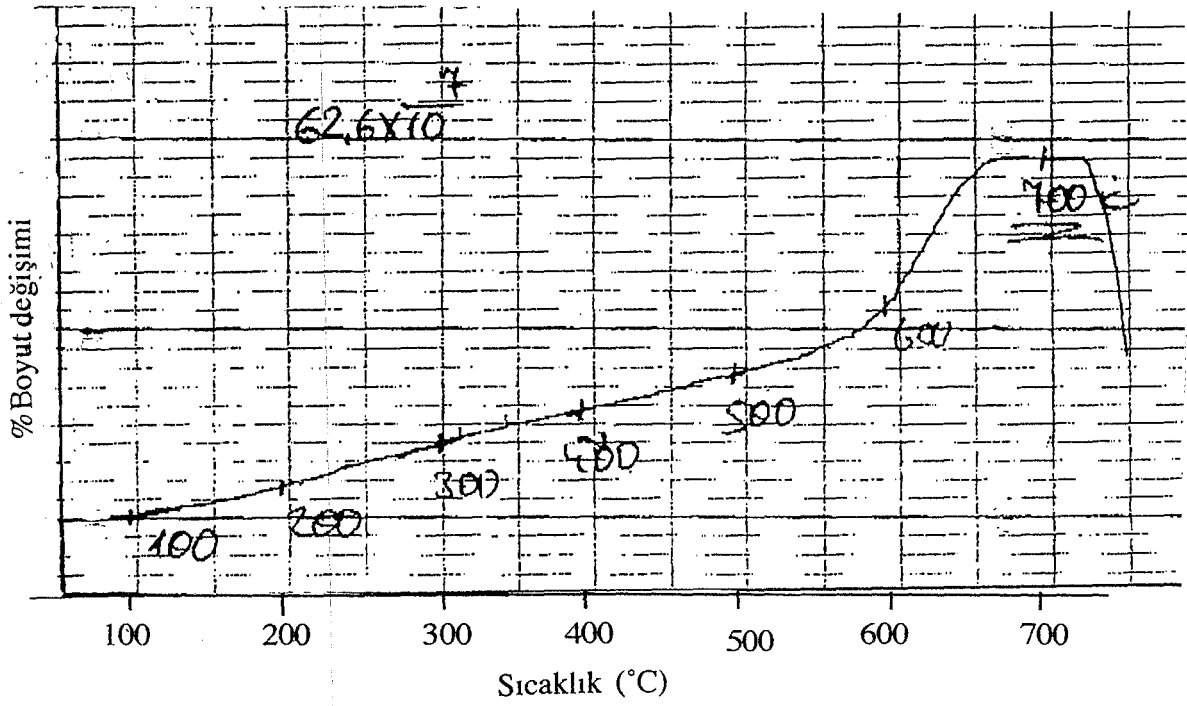
Hazırlanan çubuklar dilotemetre cihazının içine yerleştirilmiş ve sıcaklık karşısında ısıl genleşme katsayıları (α)

STD reçete : $62,6 \times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{K}$ (Şekil 28)

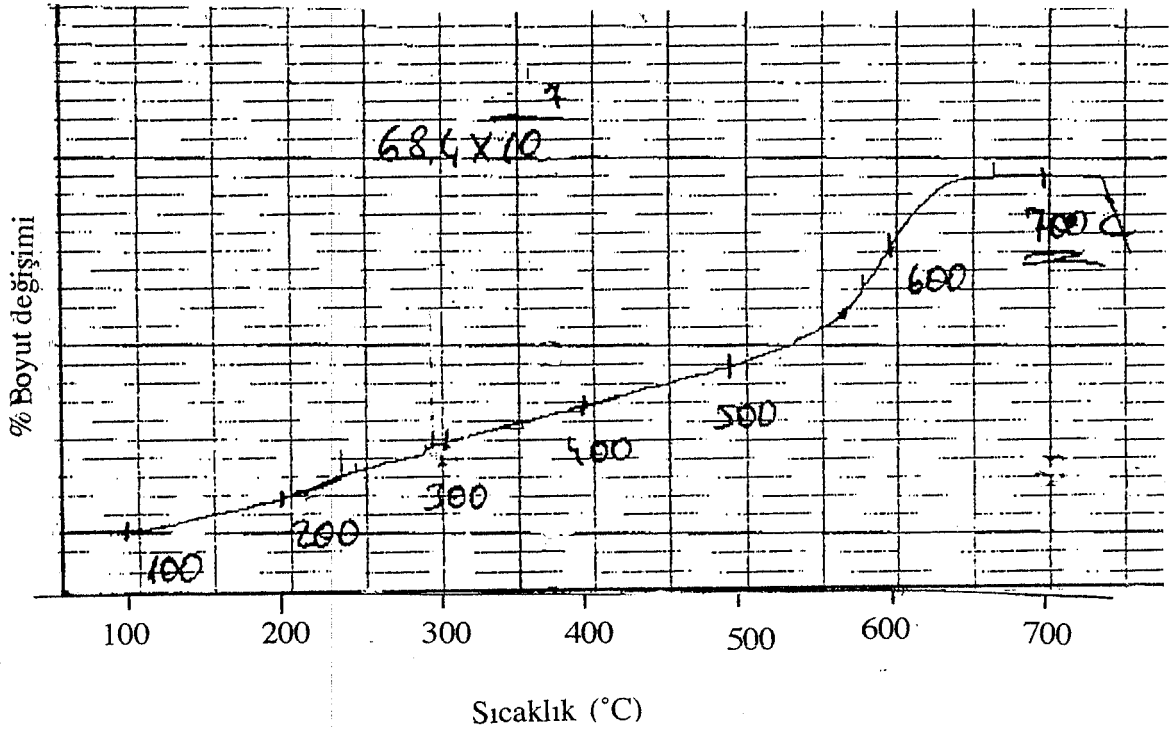
Şlamlı reçete : $68,4 \times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{K}$ (Şekil 29)

değerleri tespit edilmiştir.

STD reçete ve şlamlı reçete yaklaşık aynı kimyasal bileşime sahip olmasına rağmen ölçülen ısıl genleşme katsayılarındaki farklılık şlamla beraber gelen toprak alkali oksitlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şlamdaki CaO + MgO miktarı Tablo 8'den de görüleceği üzere üleksite göre farklıdır. Isıl genleşme katsayısındaki fark, diğer oksitler sabit olduğu için kontrol edilemeyen CaO+MgO'den kaynaklanmaktadır.



şekil 28 : STD numunesinin ısı genleşme değişimi.



řekil 29 : řlamlı numunenin ısıł genleřme deęiřimi.

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER :

Yapılan çalışmalar sonucunda firit üretiminde bor bileşikleri yerine boraks şlamı kullanılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Aynı kimyasal yapıya sahip firitler hem bor bileşikleri kullanılarak hemde atık bir malzeme olan boraks şlamı ile üretilmiş ve aralarında herhangi bir fark olmadığı gözlenmiştir.

Boraks şlamı kullanımı kazandıracığı ekonomik faydanın yanı sıra, çevreye de dost hale gelecektir. Sekiz aylık dilimde gözlenen, kimyasal analizdeki sabitlikle, şlam kullanımının işletme şartlarında herhangi bir problem yaratmayacağı söylenebilir. Boraks şlamının pilot ölçekte firit içinde kullanılarak sonuçların kontrol edilmesi önerilebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. SINGER.F., SINGER, S.S.,“ Industrielle Keramik,” Champman and Hall Ltd., London, 97-282, 1963.
2. PARMELEE, C.W.,“Ceramics Glazes,” The Maple Press Company, London, 28-361, 1973.
3. TAYLOR, J.R., BULL, A.C.,“Ceramics Glaze Techonology,” Pergamon Press, New York, 13-165, 1987.
4. STEFANOV, S., BATSCHWAROV, S.,“Ceramic Glazes,” Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin, 56-200, 1988.
5. PINCUS, A.G., DAVIES, D.H.,“Raw Materials in the Glass-Industry ” (Part 1) Ashhe Publishing Co. Inc., N.Y., 107-249, 1983.
6. TANIŞAN H. H., METE, Z., “Seramik Teknolojisi ve Uygulaması” Birlik Matbaası, Söğüt, 156-157, 1988.
7. MAZZACANI, P., BIFFI, G.,“ Handbook for the Technician of Ceramics Production,” Gruppo Editoriale, Sassulolo, 35-108,1997.
8. BUDNIKOV, P.P.,“The Technology of Ceramics and Refractories,” The Massachuselts Ins. of Technology, 109-364, 1964.
9. “Didier Refractory Techniques,”Didier-Werke AG, Weisboden, 18-94, 1971.
10. GOULD, R.W.,“Characterization of Ceramics,” Marcel Dekker Inc., N.Y., 39-175, 1971.

KAYNAKLAR (devam)

11. MOFFATT, W.G., PERSALL, G.W., WULFF, J., "The Structure and Properties of Materials", John Wiley and Sons Inc., 148-175, 1967.
12. LEVIN, E.M., ROBBINS, C.R., McMURDIE, H.T., "Phase Diagrams for Ceramists" The American Ceramic Society, 1964.
13. PAGANELLI, M., "Understanding the Behaviour of Glazes; New Test Possibilities Using The Automatic Hot Stage Microscope" Misura Industrial Ceramics, 417, 2, 1997.