

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GRANÜLE YÜKSEK FIRIN CURUFLARININ KARO
SEKTÖRÜNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Serdar BAYCIK**

Anabilim Dalı : METALURJİ MÜHENDİSLİĞİ

Programı : SERAMİK

OCAK 2003

**GRANÜLE YÜKSEK FIRIN CURUFLARININ KARO
SEKTÖRÜNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Serdar BAYCIK
(506971258)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Aralık 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 16 Ocak 2003**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Serdar ÖZGEN (İ.T.Ü.)
Yrd.Doç.Dr. Yılmaz KARAKAŞ (SA.Ü.)**

OCAK 2003

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. M. Lütfi ÖVEÇOĞLU' na sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca çalışmamın her aşamasında sahip olduğu tüm olanakları çalışma imkanı olarak sunan saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Yılmaz KARAKAŞ' a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarında Erdemir yüksek fırın curufu temin etmeme olanak sağlayan ve çalışmamı destekleyen ERVAKSAN Müdürü Sayın Avni BİÇER' e teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında olanaklarından yararlandığım Söğüt Seramik A.Ş. Genel Müdürü Sn. Harun YAPARLAR ve tüm laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim.

Elektron mikroskobu çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Erdemir AR-GE Baş mühendisi Sn. Oktay ELKOCA ve Erdemir CAL laboratuvarlarında görevli teknisyen Cengiz ÇEVİKEL' e teşekkür ederim.

Emekleri ile bu aşamaya gelmemi sağlayan, her türlü destek ve ilgilerini esirgemeyen ailemin tüm bireylerini şükran ve minnet duygularıyla anmayı bir borç bilir, eşim Pınar' a sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vii
TABLO LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
BÖLÜM 2. YÜKSEK FIRIN CURUFLARI	3
2.1. Metalurjide Uygulanan Temel Prosesler	3
2.2. Curuf	5
2.2.1. Curuf Esasları	5
2.2.2. Curuf Oluşumu	5
2.2.3. Haznede Curuf Akışı	8
2.3. Curuf Yapısı	9
2.3.1. Curufun Bazitesi	13
2.4. Sıcaklığın Etkileri-[Si], Bazite ve Curuf hacmi	14
2.5. Curuf Katılaşması	15
2.6. Curuf Özellikleri	16
2.6.1. Sıvılaşma Sıcaklığı	17
2.6.2. Viskozite	18
2.6.3. Kükürt Giderme Oranı	20
2.6.4. Alkali Kapasitesi	22
2.6.5. Silis Aktivitesi	24
2.7. Curuf Kompozisyonu	24
2.8. Yüksek Fırın Curufunun Değerlendirilme Alanları	27

BÖLÜM 3. SERAMİK MALZEMELER	29
3.1. Seramik Malzemelerde Kullanılan Hammaddeler	32
3.1.1. Kil ve kaolin grubu hammaddeleri	32
3.1.2. Kuvars grubu hammaddeler	33
3.1.3. Feldspat grubu hammaddeler	34
3.1.4. Diğer hammaddeler	34
3.2. Seramik Malzemelerin Çamurunun Hazırlanması	35
3.2.1. Seramik çamuru hammaddelerinin istenilen tane iriliği ölçülerine getirilmesi	36
3.2.1.1. Pervaneli açıcılar	36
3.2.1.2. Bilyalı değirmenler	36
3.2.2. Seramik çamuru hammaddelerinin homojen olarak karıştırılması	37
3.2.3. Seramik çamurunda istenmeyen kaba tanelerin uzaklaştırılması	37
3.2.4. Seramik çamurunun istenilen fiziksel özelliklere getirilmesi	38
3.2.4.1. Seramik çamurunun yarı yaş hale getirilmesi	38
3.2.4.2. Seramik çamurunun kuru hale getirilmesi	39
3.3. Seramik Çamurunun Şekillendirilmesi	39
3.3.1. Kuru şekillendirme yöntemi	40
3.3.2. Yaş şekillendirme yöntemi	41
3.4. Seramik Malzemelerin Kurutulması	44
3.5. Seramik Malzemelerin Sırlanması	46
3.6. Sır Seger Formülü	48
3.7. Seger Formülüne Giren Oksitlerin Özellikleri	49
3.7.1. Kurşun oksit (PbO)	49
3.7.2. Potasyum oksit ve Sodyum oksit (K_2O ve Na_2O)	49
3.7.3. Kalsiyum oksit (CaO)	50
3.7.4. Çinko oksit (ZnO)	50
3.7.5. Magnezyum oksit (MgO)	50
3.7.6. Baryum oksit (BaO)	51
3.7.7. Stronsiyum oksit (SrO)	51
3.7.8. Lityum oksit (Li_2O)	51
3.7.9. Alüminyum oksit (Al_2O_3)	52
3.7.10. Silisyum dioksit (SiO_2)	52
3.7.11. Bor oksit (B_2O_3)	53
3.8. Seramik Sırlarının Hazırlanmaları	53
3.9. Seramik Malzemelerin Sırlanmaları	54

3.9.1. Püskürtme yöntemi	56
3.9.2. Daldırma yöntemi	56
3.9.3. Akıtma yöntemi	56
3.9.4. Tozlama yöntemi	57
3.9.5. Tuzlama Yöntemi	58
3.9.6. Fırça ile sırlama yöntemi	59
3.9.7. Elektrostatik sırlama	59
3.9.8. Disk-santrifüj sırlama	60
3.10. Sırçalaştırma (Firtleştirme)	61
3.10.1. Mat Firit	62
3.10.2. Opak Firit	63
3.10.3. Transparan Firit	63
3.11. Seramik malzemelerin pişiriminde sırda meydana gelen değişimler	64
3.11.1. Bünyeden fiziksel suyun ve kristal suyun uçurulması	64
3.11.2. Bünyedeki gazların çıkartılması	64
3.11.3. Sırın yumuşaması ve gelişmesi	64
3.11.4. Soğutma ve sırın dondurulması	64
3.12. Sırların Renklendirilmesi	65
3.12.1. Sırların renklendirilmesinde kullanılan renk verici oksitler	65
3.12.2. Sır içerisine karışan boyalar	66
3.12.3. Sır altı dekor boyaları	66
3.12.4. Sır üstü dekor boyaları	67
3.13. Seramik Malzemelerin Pişirilmesi	67
3.13.1. Fırın atmosferine göre pişirme yöntemleri	69
3.13.1.1. Redüksiyonlu pişirme	69
3.13.1.2. Oksidasyonlu pişirme	71
3.13.2. Seramik malzemelerin pişirilmesinde kullanılan yakıtlar	71
3.13.3. Seramik fırınlarında kullanılan yardımcı malzemeler	72
3.14. Seramik Kaplama Malzemeleri ve Üretimi	74
3.15. Türk Seramik Kaplama Malzemeleri Sektörü	81

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **86**

4.1. Deneylerde Kullanılan Seramik Hammaddeleri	87
4.2. Deneylerde Kullanılan Masse ve Sır Kompozisyonları	87
4.3. Laboratuar Şartlarında Deneme Masselerinin Hazırlanması	87

4.4. Pilot Üretim İçin Deneme Kompozisyonunun Hazırlanması	89
4.5. Duvar Karosu Sır Kompozisyonlarında Kullanılması Amacıyla Demir Çelik Curufunun Fritleştirilmesi	91
4.6. Curuf-Frit ile Sır Kompozisyonlarının Hazırlanması	94
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI	96
5.1. Deneylerde Kullanılan Masseler	96
5.2. Mekanik Özellikler	99
5.3. Masse-Sır Uyumu	99
5.4. Termal Analiz Sonuçları	101
5.5. Sır Çalışmalarının Sonuçları	104
5.6. X-Işınları Sonuçları	111
5.7. Mikroyapı Sonuçları	114
5.8. Tartışma ve Öneriler	119
KAYNAKLAR	121
ÖZGEÇMİŞ	124

KISALTMALAR

THM	: Ton Ham Maden
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
ASTM	: American Society for Testing and Materials
TS	: Türk Standartları
B / A	: Bazik Oksit / Asidik Oksit
CM	: Curuf Masse
TF	: Transparan Firit
CF	: Curuf Firit
OF	: Opak Firit
CS	: Curuf Sır
KK	: Kızdırma Kaybı

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Tipik Yüksek Fırın Curufları Örnekleri	25
Tablo 2.2. Genel Uyuşmazlık Eğilimleri	26
Tablo 2.3. Alkali Kapasitesi ile ilgili örnekler	26
Tablo 2.4. Düşük [Si] ile ilgili örnekler	27
Tablo 3.1. Dünya Seramik Kaplama Malzemeleri Üretimi (Milyon m ²)	81
Tablo 3.2. Türk Seramik Kaplama Malzemeleri Sektör Profili	82
Tablo 3.3. Üretim Maliyetlerinin Karşılaştırılması (%)	82
Tablo 3.4. Frit Üreticileri Kapasiteleri.	84
Tablo 3.5 Türkiye'deki seramik kaplama sektöründeki kuruluşlar ve 1999 yılı itibarıyla kuruluş kapasiteleri.	85
Tablo 4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler ve Kimyasal Analizleri.	88
Tablo 4.2. Masse Denemelerinde Uygulanan Karışım Miktarları.	89
Tablo 4.3. Ereğli Demir-Çelik Curufunun Frit Olarak Ergitilmesi İçin Hazırlanan Kompozisyon.	93
Tablo 4.4 Hazırlanan Sırların Karışım Miktarları.	95
Tablo 5.1 SM-1, CM-1, CM-2, CM-3 Masselerinin Hammadde Yüzdelere Göre Stokiometrik Kimyasal Analizi	97
Tablo 5.2. SM-1 VE CM-1 masse kompozisyonlarının XRF kompozisyonları.	98
Tablo 5.3. 5,5 cm. X 11,5 cm. ebatlarında hazırlanmış olan plakalara yapılmış olan testlerin sonuçları.	99
Tablo 5.4. Yapılan deneme masse stokiometrik termal genleşme değerleri	100
Tablo 5.5. Yapılan sır kompozisyon stokiometrik termal genleşme değerleri	100
Tablo 5.6. SM-1 VE CM-2 dilatometre ile ölçülen termal genleşme değerleri.	101
Tablo 5.7. Sır Kompozisyonları	105
Tablo 5.8. Sır kompozisyonlarının Seger Formülasyonu.	107

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Yüksek Fırın Bölgeleri	6
Şekil 2.2. Yüksek Fırın Curufu Bölgeleri ve Reaksiyonları	7
Şekil 2.3. Haznede Curuf Akışı	9
Şekil 2.4. Silika Atomik Yapısı	10
Şekil 2.5. Silika Kristal Yapısı	10
Şekil 2.6. Eriyik Silika Yapısı	11
Şekil 2.7. Eriyik Silikaya Bazik Oksitlerin Eklenmesi	11
Şekil 2.8. Orthosilikat Yapı- $2\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$	12
Şekil 2.9 Curuf resimleri (a) havada soğutulmuş (b) hızlı soğutulmuş	12
Şekil 2.9. Sıcaklık ve Curuf Hacmi Etkileri	14
Şekil 2.10. Curuf Katılma Faz diyagramı	16
Şekil 2.11. Sıvılaşma Sıcaklığı B/A	17
Şekil 2.12. Sıvılaşma Sıcaklığı %10 Al_2O_3	18
Şekil 2.13- Viskozite - B/A İlişkisi	19
Şekil 2.14. Viskozite - Sıcaklık İlişkisi.	19
Şekil 2.15. Kükürt Bölünme Oranı.	21
Şekil 2.16. Sıcak Metalde Kükürt Tahmini	21
Şekil 2.17. Alkali Döngüsü	23
Şekil 2.18. Alkali Kapasitesi	23
Şekil 3.1. Sırın sıcaklığa bağlı olarak ergimesini gösteren Dilatometre Eğrisi.	47
Şekil 3.2. Söğüt Seramik A.Ş. Üretim Akış Diyagramı	76
Şekil 5.1. Normal masse DTA Grafiği.	102
Şekil 5.2. Curuf katkılı Masse DTA Grafiği.	102
Şekil 5.3. Curuf katkılı masse örneğinin elektron mikroskobu görüntüsü.	103
Şekil 5.4. Fırın çıkışı sır denemesi örneği	105
Şekil 5.5. Curuftan gelen empüritelerden dolayı sırda meydana gelen renk oluşumları	108
Şekil 5.6. Sır kompozisyonlarının fırın çıkış durumlarının gösteren resimler.	109
Şekil 5.7. Piramit masseler üzerinde sır deneme çalışmaları.	110
Şekil 5.8. Masse' den alınmış X-Işınları Analizi.	112
Şekil 5.9. Sır yüzeyinden alınmış X-Işınları Analizi.	113
Şekil 5.10. Duvar karosu katmanları.	114
Şekil 5.11. Yoğun gaz çıkışı görülen elektron mikroskobu görüntüsü.	115
Şekil 5.12. Bünyede görülen iri kuvars tanelerinin elektron mikroskobu görüntüsü	116
Şekil 5.13. Ca, Mg, Al ve Si' den oluşan reaksiyon yapısının elektron mikroskobu görüntüsü.	116
Şekil 5.14. Zr, Si, O' den oluşan reaksiyon yapısının elektron mikr.görüntüsü.	117
Şekil 5.15. 4 nolu masse yapısının atomsal dağılımı. X500	118
Şekil 5.16. 1 nolu masse yapısının atomsal dağılımı.X500	119
Şekil 5.17. Erdemir curuflarının Firit olarak değerlendirilmesine yönelik fırın şenası.	121

ÖZET

Bu çalışmada, Ereğli Demir ve Çelik Fabrikalarının (ERDEMİR) bir yan ürünü olan yüksek fırın curufunun karo sektöründe değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalarda; laboratuvar ve endüstriyel koşullarda “sır” ve “masse” çalışmaları yapılmıştır. Değişik oranlarda hazırlanan yüksek fırın curufu ile yapılan masse kompozisyonları, duvar karosu olarak tamamen endüstriyel şartlarda üretimleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu masse çalışmalarında X-ışınları analizleri yapılmış ve standart masseye uygunluğu görülmüştür. Ayrıca, mukavemetin % 20 oranlarında arttığı, pişme sıcaklığının düşürülebildiği de tespit edilmiştir. Sır çalışmalarında ise, yüksek fırın curufunun (YFC) Söğüt Seramik A.Ş. sır kompozisyonlarına uygun olarak fritleştirilmesi öngörülmüştür. Bunun için % 40 YFC, % 34 Kuvars, % 20 Boraks, % 3 Borik Asit, % 3 Soda olacak şekilde ve tamamen kuru olarak bir karışım hazırlanarak frit ergitmesi gerçekleştirilmiştir. Üretilen bu curuf-frit ve diğer sır hammaddeleri kullanılarak öngörülen sır kompozisyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozisyonlar Söğüt Seramik A.Ş.’ de üretilen duvar karoları üzerine denenmiştir. Denemeler neticesinde, bünyede curuf kaynaklı bir gaz çıkışı olduğu görülmüştür. Bu gaz çıkışı, üretilen malzemelerin yüzeylerinde istenmeyen bozulmalara sebep olmuştur. Bu da yüksek fırın curufunun duvar karosu üretiminde bir hammadde kaynağı olarak kullanılmasını güçleştirmektedir. Gelecek çalışmalarda, Yüksek Fırın curufunun fırın sıcaklığını henüz kaybetmeden kükürt giderme prosesi uygulanarak bu sektörde ekonomik olarak değerlendirilmesinin mümkün olacağı kanaatine varılmıştır.

SUMMARY

This study contains the results of various test which were carried out in order to use EREĞLİ BLAST FURNACE SLAG in wall-tile industry as a main raw material additive. This study could be divided into two parts,; the first part is laboratory scale study and the second is pilot plant production study. The blast furnace slag (BFS) was used as mainly CaO , Al_2O_3 , MgO and SiO_2 source up to 35% in main body (MASSE) and 40% in glaze composition. The BFS was nixed with the other raw materials to obtain 5,5 cm x 11,5 cm size wall-tile plates. Some of these plates were glazed and fired in a roller fast firing furnace in Söğüt A.Ş. company. From the BFS, a new type frit composition was designed with the composition of 40% BFS, 34% Quartz, 20% Borax, 3% Boric Acid and 3 % Soda Ash. The components were dry mixed and fused in a graphite pot at about 1250 °C in a fuel-oil fired batch furnace. This first is called as a SLAG-FRIT. The laboratory and chemically analysed using XRF system. About 20% strength improvement in the tiles was observed. While the wall-tiles were fired, extra gas formation eas seen. This affected the wall.tile surfaces as boiled like morphology. This type of morphology makes the BFS impossible to use in the tile industry. This is a main result of this study. Whit the positive results, if the BFS' s gas problem is solved, the BFS will be a useful raw material for the industry. The aim of the future study is to eliminate gas formation and its influence on the tiles.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

Çevre bilinci, gündemimizdeki en önemli olaylardan biridir. Dünyada nüfus artışının yanında azalan doğal kaynaklar ve atıkların oluşturduğu kirlilik geleceğimizi tehdit eder bir unsur halini almıştır. Bu nedenle, yaşantımıza kolaylıklar sunan endüstrilerin kaynakları iyi kullanarak ve çevre yatırımları ile bu bilinci sahiplenmeleri geleceğimize umutla bakmanın tek anahtarıdır.

Türkiye’ de üretim sonucu katı, sıvı ve gaz birçok atık malzeme yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Bu atıklar arasında kütleli üretimi ve tekrar kullanım olanağı açısından en üst sıralarda yüksek fırın curufları gelmektedir. Yüksek fırın curuflarının değerlendirilmesine yönelik çalışmalar gelişmiş ülkelerde uzun yıllardan beri süregelmesine rağmen ülkemizde bu konuda yapılan endüstriyel çalışmaların son yıllarda önem kazandığı görülmektedir.

Çevre korumada, atık malzemelerin geri kazanımı yanında sınırlı doğal kaynaklarımızda en verimli şekilde kullanılabilirliğini sağlamak önemlilik arz eder. Seramik sektörü, doğal kaynakların verimli kullanılması hususunda ayrı bir önem taşımaktadır.

Ülkemizde seramik sanayiinin endüstriyel boyutlarda hizmete geçme dönemi gerçek manada 1960’lı yıllara dayanmaktadır. Yani 1960’lı yıllara gelindiğinde endüstriye hizmet edebilecek boyutlarda bir teknik seramik eğitim düzeyine henüz erişilemediği gerçeği karşımıza çıkmaktadır. Oysa, seramik malzemelerin geçmişi ülkemiz için oldukça eski dönemlere kadar uzanmaktadır. Bu konuda, son yıllarda, olumlu bir gelişme sürecine girilmiş, gerek bilimsel çevrelerce ve gerekse özel sektör olarak yapılan yatırımlar ve Ar-Ge çalışmaları ile bir hayli mesafe kat edilmiştir. Bu gelişimin en güzel örneği, seramik kaplama malzemeleri endüstrisinde Türkiye 2001

yılı istatistikleri itibariyle üretim bakımından 150,5 milyon m²/yıl ile dünyada beşinci, karo ihracatı bakımından da 57 milyon m²/yıl ile dünyada üçüncü büyük ülke durumuna gelmiştir. Ancak yine de geleneksel seramik endüstrisi sahasında teknik olarak daha çok araştırma ve incelemenin yapılmasının son derece gerekli olduğu bir gerçektir.

Yapılan bu çalışma ile granüle yüksek fırın curufu gibi atık bir malzemenin karo sektöründe sınırlı doğal kaynaklarımızın yerine ilave malzeme olarak kullanılması ve yüksek miktarlarda çıkan yüksek fırın granüle curufunun katma değeri daha yüksek bir ürüne dönüştürülebilmesi amaçlanmıştır. Çalışma; yüksek fırın curufları, seramik kaplama malzemeler, deneysel çalışmalar, deneysel sonuçlar ve tartışma bölümleri başlıklar altında verilerek hazırlanmıştır.

BÖLÜM 2. YÜKSEK FIRIN CURUFLARI

2.1. Metalurjide Uygulanan Temel Prosesler

Metalürjik işlemlerde teşekkül reaksiyonları; cevher veya konsantrelerde mevcut olan kıymetli elemanlar ile mevcut gang bileşenlerinin uygun şekilde kimyasal dönüşümlerini sağlayarak, birbirinden ayrılması için kullanılan ana dönüşümleri kapsarlar. Genellikle, konsantrasyon çalışmalarını ve bununla birlikte gerçekleştirilen diğer üretim işlemlerini olduğu kadar aynı şekilde rafinasyon tipi çalışmaları da kapsar [10].

Teşekkül reaksiyonlarını katı madde reaksiyonları şeklinde uygulamak bir ön çalışma mahiyeti gösterirken ve çoğunlukla bunu çözümlendirme takip ederken, teşekkülün sıvı ürünler vermesi ile de fiziksel bir ayırma ulaşmak yoluyla bir ana Metalürjik işlem yapılabilir. İlk tip örnekler “kavurma (sinterleme)” ikinci tip örnekler de “ergitme” reaksiyonları şeklinde ifade edilebilir.

Cevher veya konsantrelerdeki ağır metallerin, atılması istenen gang bileşenlerinden ayrılması genellikle gang elemanlarının sıvı bir “curuf” içerisinde toplanması yoluyla gerçekleştirilir.

Curuf teşekkülü, çeşitli oksitlerin birbirleri ile hem kimyasal reaksiyona girmesi hem de teşekkül eden bu oksit karışımının homojen sıvı bir faz haline ergitilmesinden ibaret olan kimyasal ve fiziksel dönüşümleri kapsamaktadır. Kazanılması istenen kıymetli metaller bu arada kimyasal bileşikler halinde ergimiş sıvı metal halinde, “mat” adı verilen sülfürler veya “speise (spays)” adı verilen arsenikli bir fazda toplanırlar ve sıvılaştırılırlar. Ergitme reaksiyonlarında önemli olan husus; oluşan bu iki fazın birbiri içerisinde karışmaması ve özgül ağırlıkları arasındaki fark dolayısıyla

birbirinden kesin fiziksel bir sınırla ayrılabilmesi şartıdır. Bu şartlarda oluşan sıvı fazlar “curuf” ve “metal” fazlardır [10].

Curuflar geniş anlamı ile; birbiriyle kimyasal bileşikler, katı ve sıvı çözeltiler, ötektik karışımlar yapabilen çeşitli oksit alaşımları olarak ifade edilebilirler. Oksitlerin yanında curuflarda cevherdeki gangdan geçen veya sisteme dışarıdan bilinçli olarak katılan (CaO , SiO_2 vb. gibi) maddeler ve tuzlar da (CaF_2 , NaCl vb. gibi) bulunabilirler.

Metalurjik işlemlerde curuf oluşumu, cevherin veya konsantrenin ısıtılmasıyla başlar. Hammaddede mevcut karbonat, hidroksit ve sülfatların parçalanması ile bunların oksitleri oluşur.

Pirometalurjik işlemlerde özellikle redüksiyon safhasında curufsuz bir durumun oluşması çok nadirdir. Pirometalurjik reaksiyonlarda meydana gelen olayların ve fazlar arasındaki karşılıklı etkilerin bilinmesi, özellikle, curufların özellikleri, ergime esnasında ve ergimiş durumdaki davranışları, curufu meydana getiren bileşenlerin reaksiyon kabiliyetlerinin tanınması, başarılı bir çalışma için oldukça gereklidir.

Teknik curuflar genellikle çok sayıda bileşenden meydana gelirler. Böyle komplike sistemleri, bilinçli olarak gruplandırılmış olan benzer bileşenler vasıtasıyla ana bileşenlerine indirgeyerek, temel, ikili veya üçlü denge diyagramları şeklinde tarif etmek mümkündür. Bu şekilde, bu denge diyagramlarından curufların ergime özellikleri ve sıvı durumdaki davranışlarının tanınması, arzulanan metalurjik işlemler için uygunluk derecesinin tartışılması yapılabilir. Örneğin; demir yüksek fırınında üretilen curuflar yaklaşık %85 ile %95 arasında değişen oranlarda CaO , SiO_2 ve Al_2O_3 oksit karışımını içermektedir. %5 ile %15 arasında değişen oranlarda da diğer oksit karışımlarını içermektedir. Dolayısıyla $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ üçlü denge diyagramı aynı zamanda da demir yüksek fırınından elde edilen curufu da belirleyen temel sistem olmaktadır [10,11].

2.2 Curuf

Yüksek fırın curufu temelde kompleks bir yapıya sahiptir. Curuf içerisinde en geniş element %40 ağırlıklı olarak oksijendir. Bu nedenle curuf yapısı bir oksit ve iyonik sistemdir. Yüksek fırın prosesinin tabiatı gereği, curuf oluşumu sıcaklık ve kompozisyon içerisinde önemli değişiklikler içeren çok adımlı bir süreçtir. Curuf; fiziksel ve kimyasal özelliklerin geniş bir aralığı içerisinde meydana gelen bir çok etkileşimin sonucunda 4 temel bileşenden oluşmuştur. Curufun kendine özgü daha küçük bileşenleri, fırın kontrolü ve sıcak metal kimyası için önemlidirler ve curufun fizikokimyasal özelliklerine karmaşıklık katarlar.

2.2.1 Curuf Esasları

Aşağıda verilen konular; curufun oluşumu, hazneye akışı, moleküler yapısı ve bu yapının, bazite olarak bilinen kimyasal indeks ile nasıl bir ilişkisi olduğu, curufun katılaşması ve curuf kompozisyonu üzerine fırın termal durumundaki değişikliklerin etkilerini kapsar.

2.2.2 Curuf Oluşumu

Yüksek fırında demir; hava ile ters olarak havanın basıncını ayarlayan, ısı alış-verişini kontrol eden gaz- sıvı – katı halin üçündede bulunan bir yatak reaktördür. Demir üç öncelikli fonksiyona sahiptir.

Demir oksitleri metalik demire indirger.

Metalik demir ve oksitlerinin fizyonuna olanak verir.

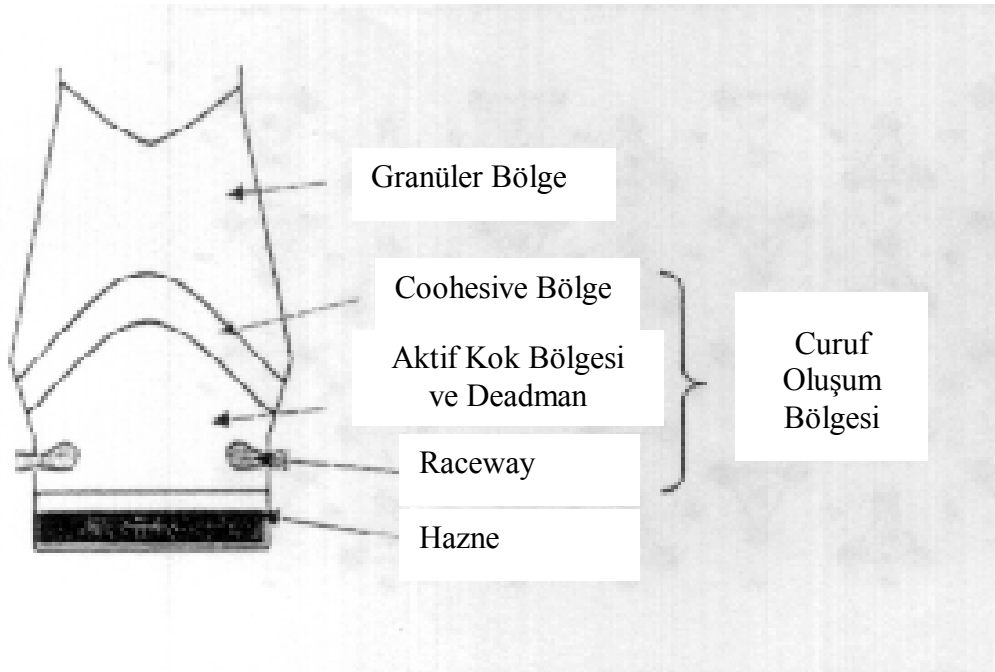
Erimiş demiri empüritelerden ayırır.

İşletmedeki bu karakteristik özellikler fırın içerisinde (curufa bağlı) üç dikey bölge meydana getirir. Granüler bölge, curuf oluşum bölgesi ve hazne bölgesidir. Bu bölgeler ve herbir bölgeye ait özel reaksiyonlar Şekil-2.1 ve Şekil-2.2 de verilmiştir.

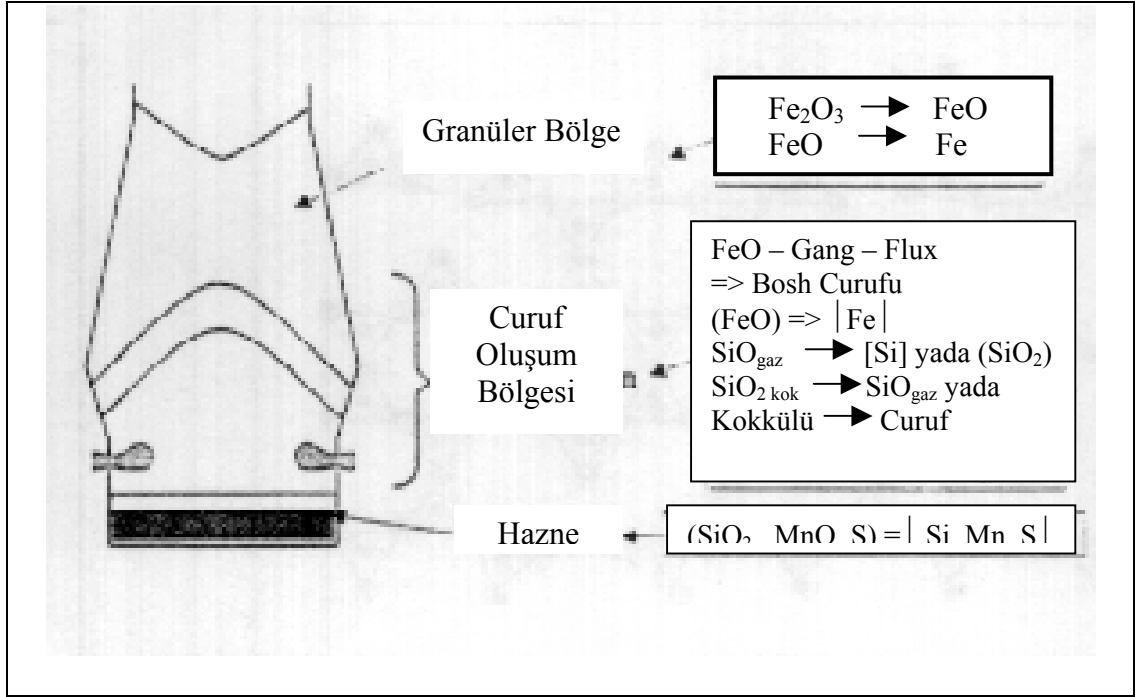
Granüler bölge; bütün bileşenleri katı halde olup fırının üst bölgesinde yer alır. Bu bölge üstten stockline, alttan sıvı faz oluşumunun başladığı choosive zone ile

sınırlıdır. Şarj malzemeleri granüler bölge içerisine girdiğinde demirin indirgenmesi neticesinde gerçekleşen ve daha alt seviyelerden gelen gazlar ile ısıtılır. Granüler bölge içerisinde meydana gelen indirgeme miktarı; demirin hammadde yapısının, malzeme dağılımının, gaz kompozisyonunun ve gaz akışının bir fonksiyonudur.

Curuf oluşum bölgesi; choosive zonda başlar. Burada şarj malzemeleri yumuşamaya başlar ve tüyer seviyesinin altına kadar devam eder. Böylece; curuf oluşum bölgesi, choosive bölgesi, aktif kok bölgesi, deadman ve raceway'ı içine alır.



Şekil 2.1. Yüksek Fırın Bölgeleri



Şekil 2.2. Yüksek Fırın Curufu Bölgeleri ve Reaksiyonları.

Curuf oluşum bölgesinin üst bölgelerinde oluşan curufa “Bosh” yada “Birincil” curuf, alt bölgelerinde oluşan curufa ise “Hazne” curufu adı verilir. Birincil curuf genellikle granüler bölgede redüklenmeyen demir oksitlerde dahil, bütün curuf yapıcı bileşenleri içerisine alır. Fakat enjeksiyon kömürü ve kokun küllerini kapsamaz. Curuf kompozisyonu; curufun aşağı doğru hareketi esnasında, demir oksitlerin indirgenmesine ilaveten kok ve kömür külleri ile gazdan gelen S-Si emilmesi yüzünden değişir. Tüyer seviyesine gelindiğinde curuf sıcaklığı 500 °C ‘nin üzerinde artar. Sıcaklık ve kompozisyondaki bu değişiklikler; curufun fiziksel özelliklerini, sıvılaşma sıcaklığını ve viskozitesini önemli derecede etkileyebilirler.

Üçüncü curuf bölgesi fırının hazne katındadır. Curuf oluşma bölgesinde oluşan curuf hazne kokundan ayrılır ve sıcak metalin üzerinde yüzerek bu bölgede toplanırlar. Sıcak metal ile curuf arasındaki geniş yüzey alanı gereği metal curuf içerisinden geçerken kimyasal reaksiyonların kinetiği artar. Bu reaksiyonlar sıcak metal kimyasında önemli değişiklikler meydana getirir. Özellikle bir önceki curuf seviyesine giren [Si] ve [S] partikülleri, sıcak metal seviyesindeki içeriklerinden daha fazladır.

İyi bir fırın çalışması için bu bölgede oluşan curuf, şarj malzemelerinin özelliklerine etkileri yüzünden oldukça önemlidir. Aşağıda belirtilecek olan kontrol yöntemleri hazne curufunun özellikleri üzerine yapılan kontrol yöntemleridir.

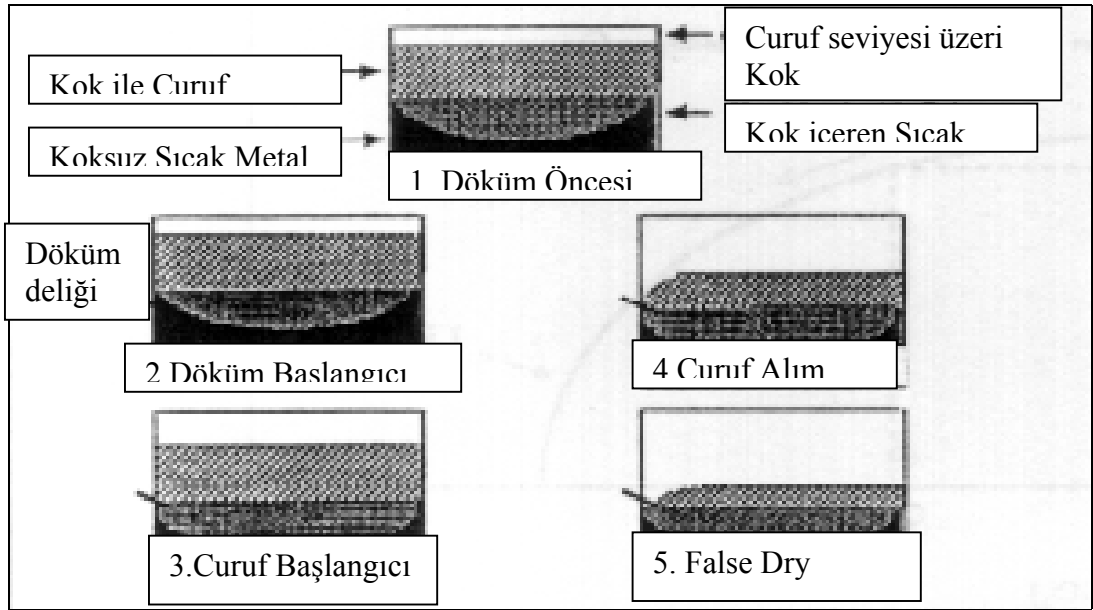
2.2.3 Haznede Curuf Akışı

Hazne içindeki curufun kontrolü; sıcak metal üretiminin artırılmasında etkili olan, stabil fırın işletmesini koruma açısından önemlidir. Yüksek curuf seviyesi sonucunda hava basıncı artar. Bosh bölgesi çalışma alanı ile şarj malzemelerinin düzenli akışı bozulur.

Curuf seviyesinin kontrol konularının birisi de, haznedeki curufun döküm sırasındaki hareketidir. Haznede döküm deliğine doğru hareketler karşılaştırıldığında curuf akışı metal akışına göre daha zordur. Çünkü; metal yoğunluğunun daha yüksek olması etkisiyle daha fazla itici güce sahiptir. Metal akış yolu, öncelikle serbest kok bölgesi içerisinden ve deadman kokunun altından yada etrafındadır. Curuf akış yolu ise deadman kokunun içerisindedir.

Bir hazne konfigürasyonu içerisinde, döküm sırasında ard arda gelmesi mümkün durumlar ve döküm sonundaki dry-hearth konumunun örnekleri Şekil-2.3' te gösterilmiştir. Sıcak metal yüzeyinin; yüksek yoğunluğu ve döküm deliğine serbest kok içerisinden ilerleyişi yüzünden, tüm döküm boyunca hazne alanına karşı oldukça düz kaldığı düşünülür. Curuf alanı (yüzeyi), haznenin diğer bölgelerine göre döküm deliğine yakın bölgelerde daha az önemlidir. Döküm deliğinden alınan curuf oranının hazneye olan curuf akışı oranından daha büyük olduğu durumda, curuf yüzeyi döküm deliğinin altına doğru eğilmeye başlar, Şekil 2.3 Adım 4. Curuf akışı döküm deliği üzerinde curuf kalmayınca kadar devam eder. Bu durumda hazne boş olarak gözüktür fakat hala haznede kalan curufun önemi vardır Şekil 2.3 Adım 5.

Curuf akışının azalan direnci döküm sonunda haznede kalan curufu en aza indirir. Curuf akış direnci, hazne kok yatağındaki porozitenin artması ve viskozitenin artması karşısında azalır.



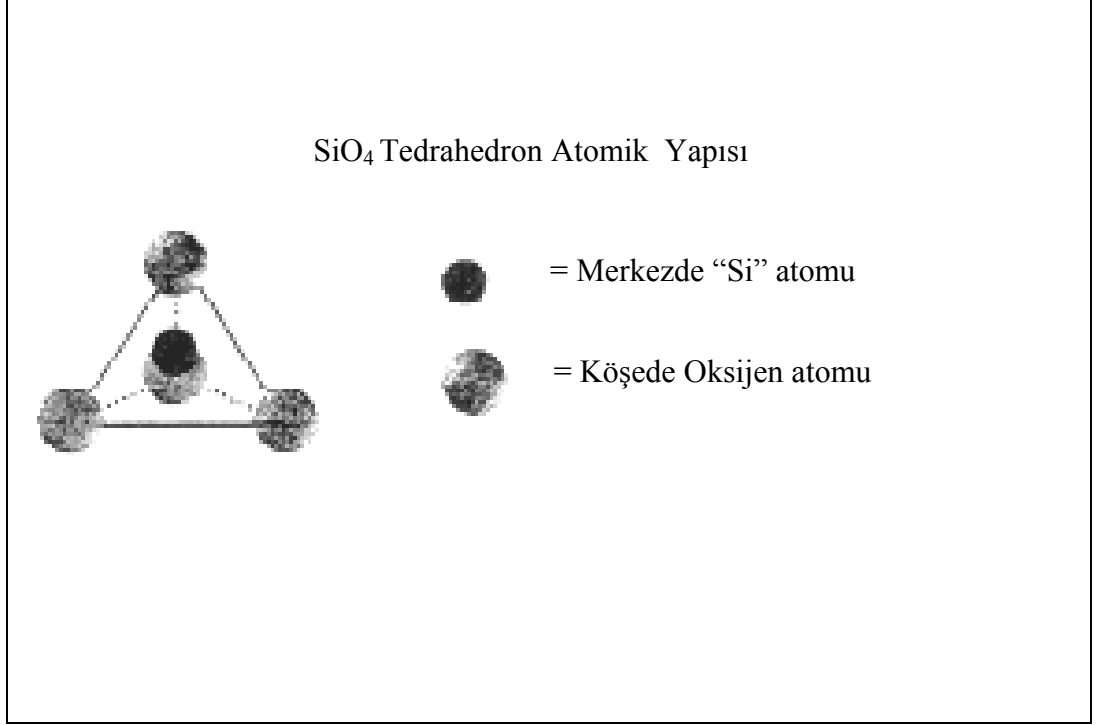
Şekil 2.3. Haznede Curuf Akışı

2.3 Curuf Yapısı

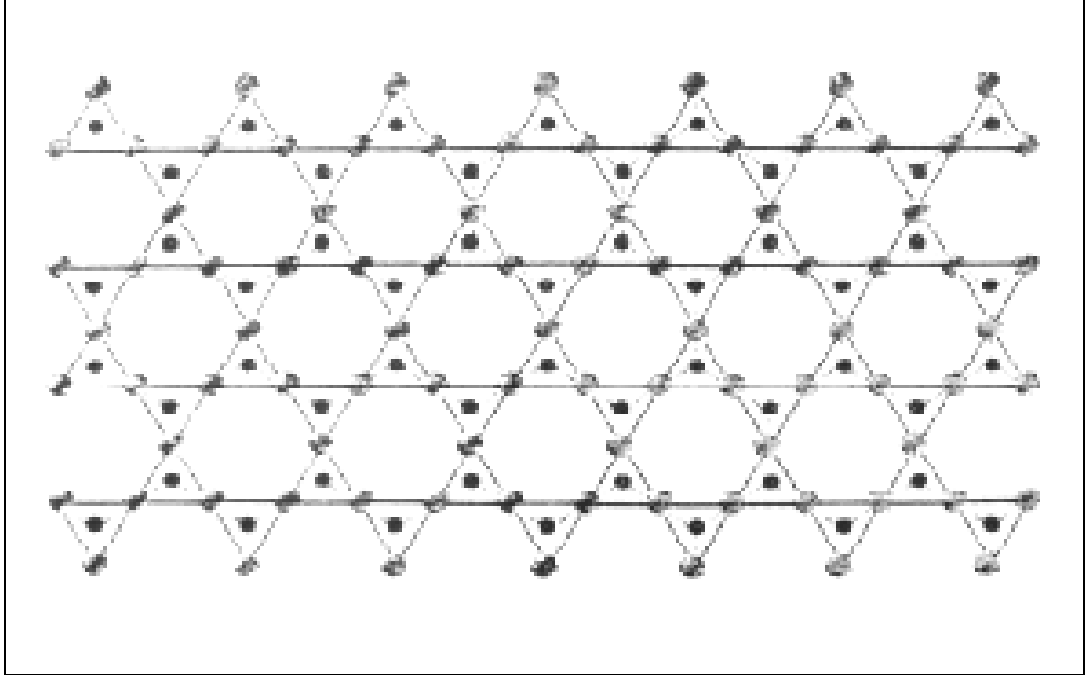
Curuf yapısı kavramsallaştığında silica yani SiO_2 yapısı üzerine kurulu olduğu görülmüştür. Molekül yapısına bakıldığında, silisyumun 4 oksijen atomu ile çevrelenmiş tetrahedron yapıda olduğu görülür. Şekil 2.4 de gösterildiği gibi oksijen atomları tetrahedron yapının her köşesindedir ve her bir oksijen atomu iki silis atomuna bağlıdır ve ağ yapısı üç boyutta sürekli. Her köşenin oksijen atomunu paylaştığında ortaya çıkan kristal yapı içerisinde tetrahedronlar sadece köşeleri paylaşırlar. Buradaki bütün köşeler Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Silis ısıtıldığında köşeler arası bağların bazıları kırılır fakat doğal polimer yapı eriyik halde iken bile bozulmaz. Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

CaO ve MgO ve diğer metal oksitlerin eklenmeleri polimer yapıyı kırar. Bu oksitler oksijen verici rolü oynayarak tetrahedron yapının bir köşesindeki bir oksijenin yerini alırlar ve kırılan tetrahedronların aralarını (köşelerini) tutarlar. Şekil 2.7. moleküler bazda metal oksit oranı iki silise denk oluncaya kadar daha fazla metaloksit eklenmesi ile polimer yapının kırılması devam eder. Bu noktada bütün tetrahedronlar arasındaki köşeler kırılır. Şekil 2.8.2'nin moleküler oranı orthosilicade $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$, $2\text{MgO}.\text{SiO}_2$ ve $\text{CaO}.\text{MgO}.\text{SiO}_2$ kompozisyonudur. Al_2O_3 bazik oksitten oksijen atomlarını kabul eder ve

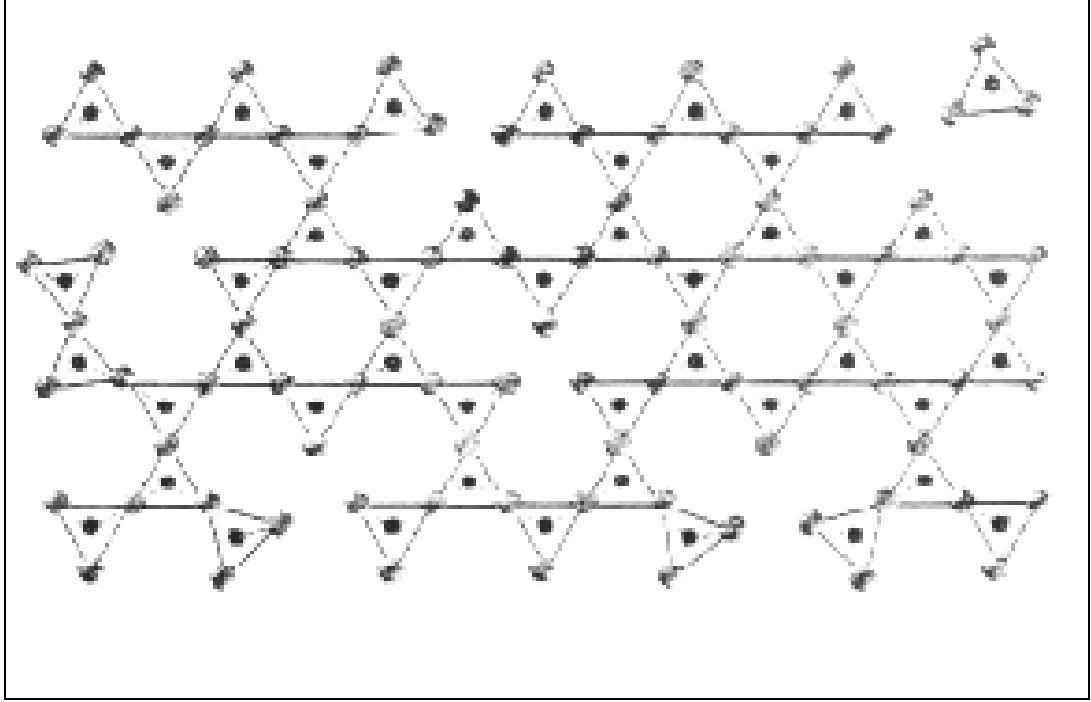
SiO₂ polimer yapısına benzer bir rol oynar. Oksijen alan oksitler SiO₂ ve Al₂O₃ asit oksitler, oksijen veren oksitler CaO ve MgO bazik oksitler olarak adlandırılırlar.



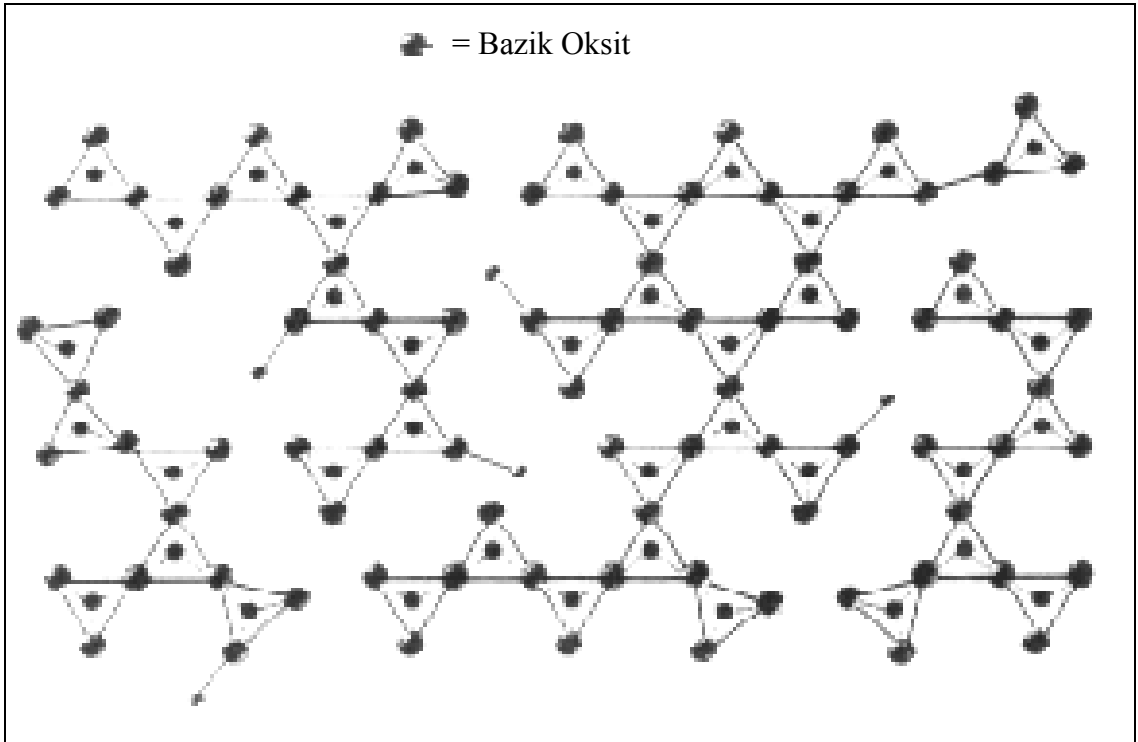
Şekil 2.4. Silika Atomik Yapısı [18]



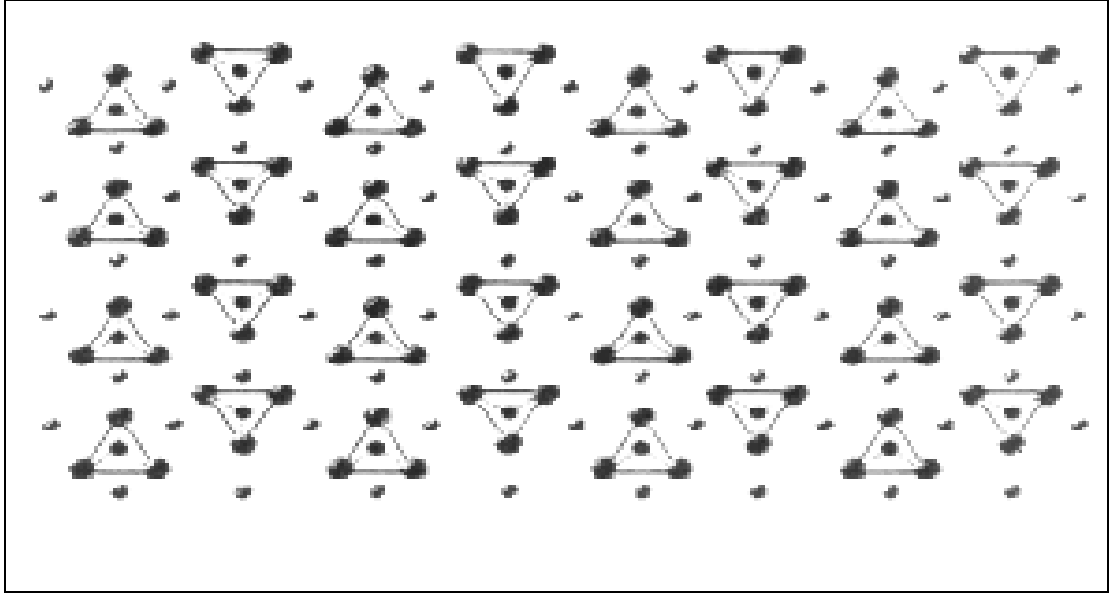
Şekil 2.5. Silika Kristal Yapısı [18]



Şekil 2.6. Eriyik Silika Yapısı [18]



Şekil 2.7. Eriyik Silikaya Bazık Oksitlerin Eklenmesi [18]



Şekil 2.8. Orthosilikat Yapı- $2\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$ [18]



Şekil 2.9 Curuf resimleri (a) havada soğutulmuş (b) hızlı soğutulmuş

Şekil 2.9' da Erdemir' de yan ürün olarak ortaya çıkan (a) havada soğutulmuş (b) su ile hızlı soğutulmuş granüle yüksek fırın curufu resimleri verilmiştir.

2.3.1 Curuf Bazitesi

Çok bileşenli sistemlerin özelliklerine ilişkin kompozisyonları hakkında temel bir indeks geliştirmek çok faydalı olmasına rağmen buradaki problem, indeks içerisindeki sistemin her bir bileşeninin öneminin nasıl yansıtılacağıdır. Asit ve bazik oksitlerin tabiatındaki farklılıklar genellikle bazite olarak adlandırılır ve curuf kompozisyonunun gelişiminde kullanılmıştır. Geliştirilmiş bazite hesap örnekleri Eşitlik 2.1'den 2.4'e kadar aşağıda verilmiştir.

$$\text{Fazla Bazlık} = \{ (\text{CaO}) + (\text{MgO}) \} - \{ (\text{SiO}_2) + (\text{Al}_2\text{O}_3) \} \quad (2.1)$$

$$\text{Bazite} = \{ (\text{CaO}) + (\text{MgO}) \} / \{ (\text{SiO}_2) + (\text{Al}_2\text{O}_3) \} \quad (2.2)$$

$$\text{Bell's oranı 2} = \{ (\text{CaO}) + 0,7 \times (\text{MgO}) \} / \{ 0,94 \times (\text{SiO}_2) + 0,18 \times (\text{Al}_2\text{O}_3) \} \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} & (\text{CaO} + 1,11 \times (\text{MgO}) + 0,915 \times (\text{SiO}_2) + 1,03 \times (\text{Al}_2\text{O}_3)) \\ \text{Optical Bazite3} = & \quad (2.4) \\ & (\text{CaO}) + 1,42 \times (\text{MgO}) + 1,95 \times (\text{SiO}_2) + 1,69 \times (\text{Al}_2\text{O}_3) \end{aligned}$$

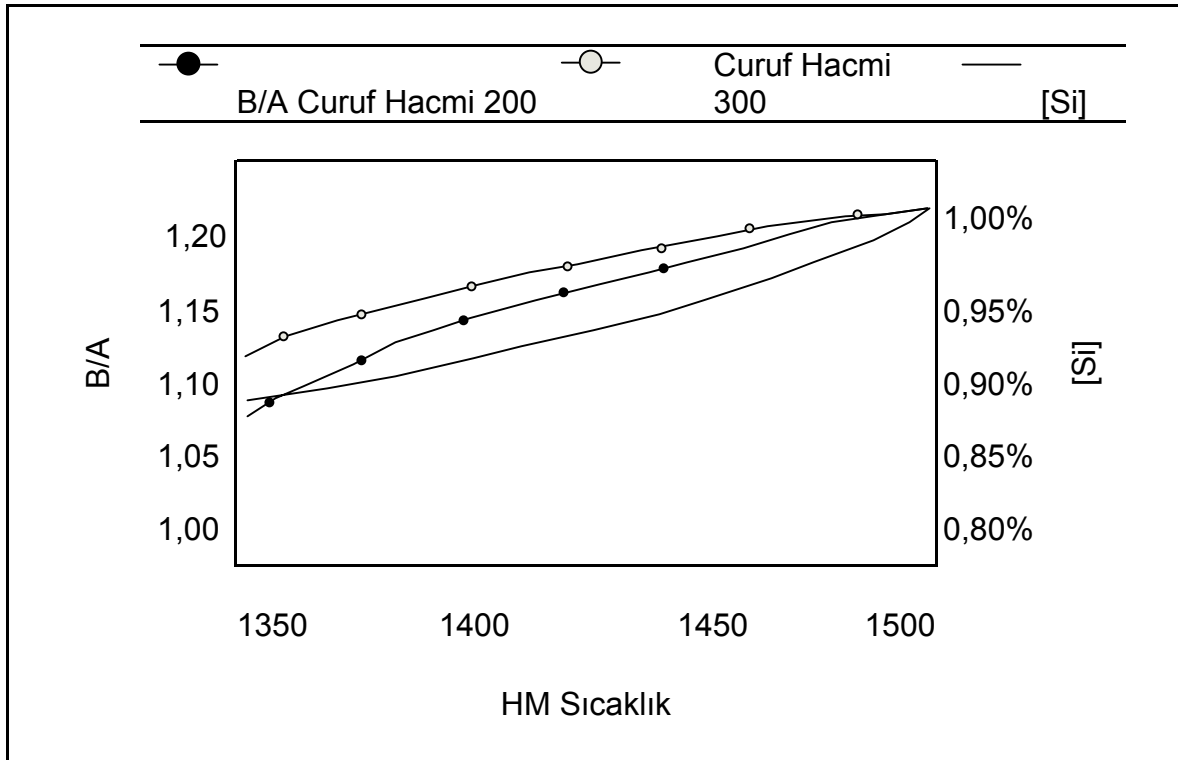
Genel kategoriler içerisinde bazite indeksleri gruplandırılabilir.

- Bazik ve asidik miktarlar arasındaki farklılıklar, Eşitlik-1
- Bazik ve asidik oranların % ağırlık üzerine yansıtılması, Eşitlik-2
- Bazik ve asidik oranların molar konsantrasyonlar üzerine yansıtılması, Eşitlik-3
- Herbir bileşen ve bileşenlere ait molar konsantrasyonların özeti, Eşitlik-4

Curuf kompozisyonunun moleküler yapısını yansıtan ve Eşitlik 2.3 ile 2.4'te belirtilen indekslerin; curuf yapısının önceki tanımlarının temeli üzerinde, curufun özelliklerine dair daha fazla eğilimlerinin olduğu beklenebilir. Bununla birlikte Eşitlik-2.2'de belirtilen indeks bazite olarak adlandırılır ve bu yazının tamamında (B/A) şeklinde tanımlanır.

2.4 Sıcaklığın Etkileri – [Si] , Bazite ve Curuf Hacmi

Şekil 2.9’ da gösterildiği gibi bütün yüksek fırınlarda sıcak metal sıcaklığının artmasıyla [Si] artar. Verilen sıcaklık değerine göre [Si] miktarındaki artış fırından fırına değişir fakat genel eğilim hep aynıdır. [Si] arttığında (SiO_2) düşer ve bunun neticesinde B /A artar ve curuf hacmi azalır. [Si] deki belirli bir artış için B /A’daki artış miktarı curuf hacminin bir fonksiyonudur. 200 kg/ THM ve 300 kg / THM curuf hacimleri için B/A’daki değişim ve [Si] ile sıcak metal sıcaklığı arasındaki ilişkiler Şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2.9. Sıcaklık ve Curuf Hacmi Etkileri [38]

Burada gösterilen genel eğilim, sıcak metal sıcaklığı yada [Si] deki benzer değişimler için, yüksek curuf hacminde çalışıldığında B/A’daki küçük değişikliklerdir.

2.5 Curuf Katılaşması

Erime sıcaklığının ortak tanımlaması, tek bileşenli sistemlerde suda olduğu gibi katı su erime sıcaklığının altında, sıvı suda erime sıcaklığının üstünde bulunur. Curufun çok bileşenli bir sistem olması neticesinde, belirli kompozisyonları hariç erime sıcaklığının belirli bir tanımı yoktur. Çoğu curuf kompozisyonları mevcut sıcaklık aralıklarının üzerinde hem sıvı hemde katı fazda bulunabilirler. Belirli kompozisyonlar için tek sıvı fazın bulunduğu en düşük sıcaklık “sıvılaşma sıcaklığı” olarak adlandırılır.

Curufun katılaşma yolunun basitleştirilmiş faz diyagramı Şekil 2.10’da gösterilmiştir. Curuf kompozisyonunun başladığı Cstart sıcaklığında sadece sıvı curuf bulunur. Curuf soğuduğunda diagram üzerinde dikey olarak düşme meydana gelir ve curuf kompozisyonu sıvılaşma çizgisi ile kesişinceye kadar değişmez. Sıvılaşma çizgisi ile kesişme Cstart kompozisyonundaki curuf için sıvılaşma sıcaklığıdır. Sıvılaşma sıcaklığının sol tarafındaki oluşumlarda çok az miktarlarda katı parçalar gözlenir. Sıvılaşma sıcaklığının altında ve daha fazla indirgenme esnasında sıcaklık ile ilişkili üç değişiklik devam eder.

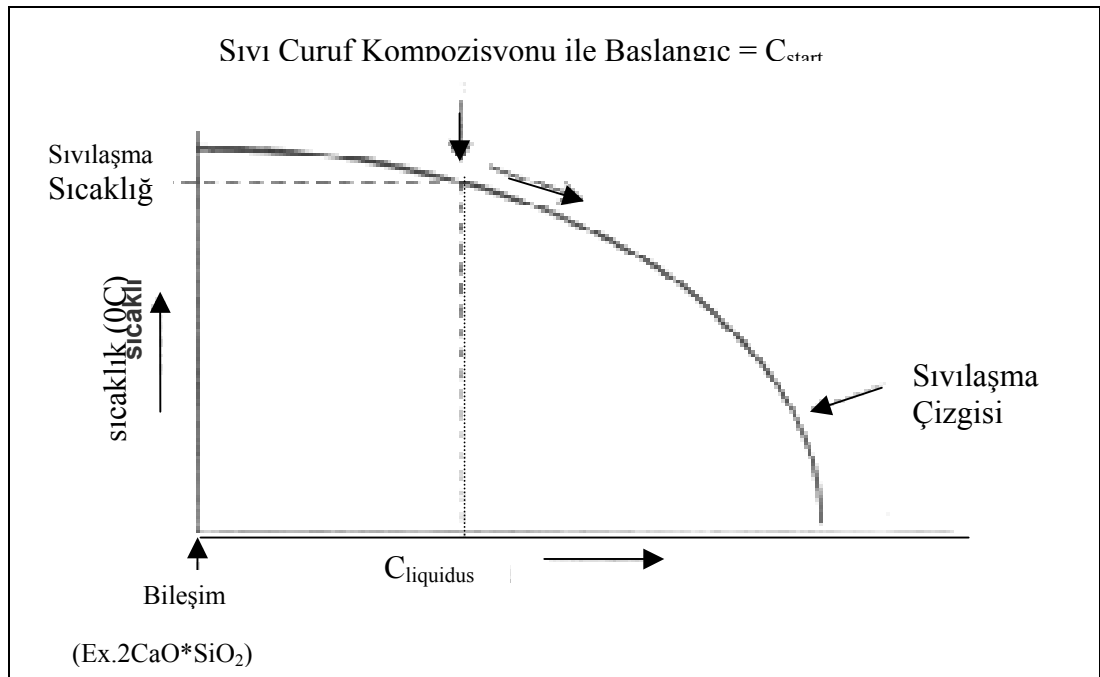
- a) Katı eklenmesi daha fazla olur.
- b) Sıvı curuf miktarı azalır.
- c) Sıvı curuf kompozisyonundaki değişimler sıvılaşma çizgisinin sağına doğru taşınır.

Örneğin bileşik hali $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ olan curuf soğutulduğunda sıvı curuf bazitesi azalır. Katılaşma yolu; sıvı curuf kompozisyonun bileşik kompozisyonundan önemli farklılıklar gösterdiği zamanda bile, nasıl bir bileşik oluşturabileceğini gösterir. Dikalsiyum silikat $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ bileşiği için CaO/SiO_2 oranı 1,86 dır. CaO/SiO_2 oranı bu rakama yaklaşan curuf ile başarılı biçimde çalışan yüksek fırın yok iken, işletme esnasında oluşan curuf içerisinde önemli miktarda dikalsiyum silikat oluşabilir. Bu oluşum, soğuma neticesinde kırılarak tozlaşan ve “Falling” ya da “Dusting” curuf olarak bilinen bir katı curufun sonucudur. Kırılmanın sebebi 675°C ’de değişen bir faz içerisinde geçerken dikalsiyum silikatın %10 ’nun hacim genişlemesine

uğramasıdır. Aşağıda Falling curuf oluşumunu engellemek için gerekli prensip verilmiştir.

$$(CaO) < 0.9 \times (SiO_2) + 0,6 \times (Al_2O_3) + 1.75 \times (S) \quad (2.5)$$

Denge durumları üzerine kurulan faz diagramları önemlidir. Soğuma oranındaki denge durumları, dikalsiyum silikat oluşumunda olduğu gibi reaksiyon oranına göre nispeten yavaştır. Düşük miktardaki curuf granülüzasyonu ve peletlenmede soğuma oranı oldukça yüksek olursa katılaşma yolu “by pass” üzerinde tarif edilir. Burada bileşikli yapıdaki reaksiyon kinetiği iyice azalır ve hızlı soğuma, kompozisyonu katı cam fazı içerisinde kilitler.



Şekil 2.10. Curuf Katılaşma Faz diyagramı [37]

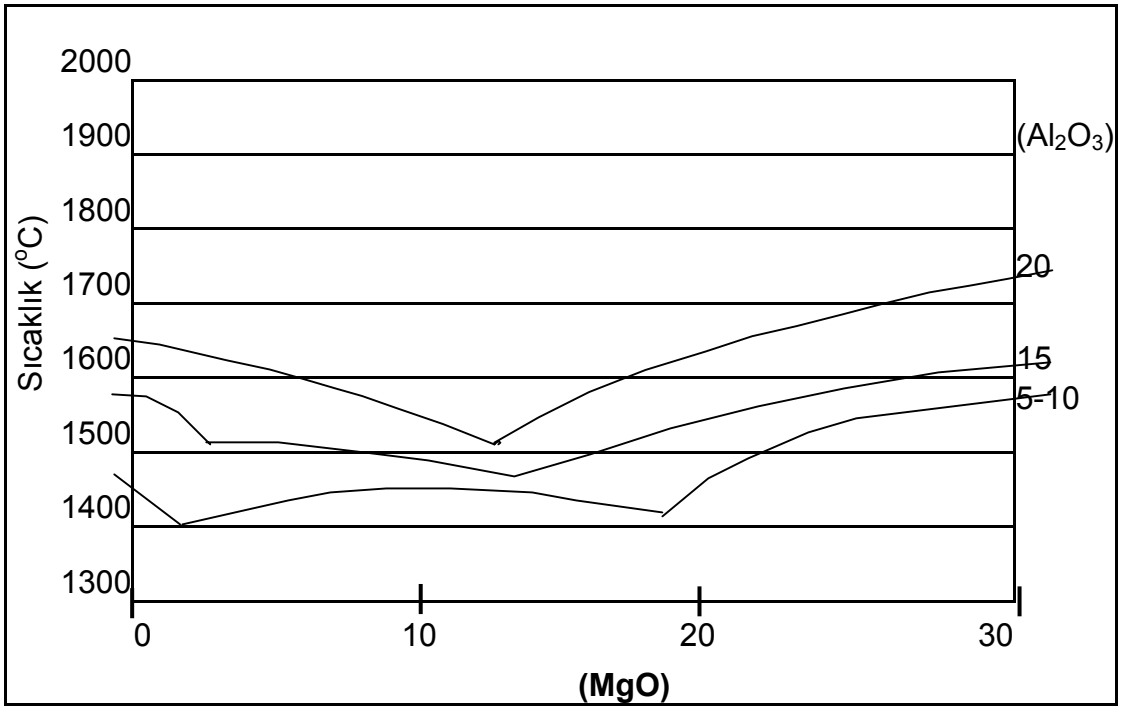
2.6 Curuf Özellikleri

Curufun fiziksel ve kimyasal özellikleri her şeyden önce curuf kompozisyonun ve sıcaklığın fonksiyonudur. Aşağıda açıklanan bazı tanımlar bu ilişkilerin genel gelişimini göstermektedir.

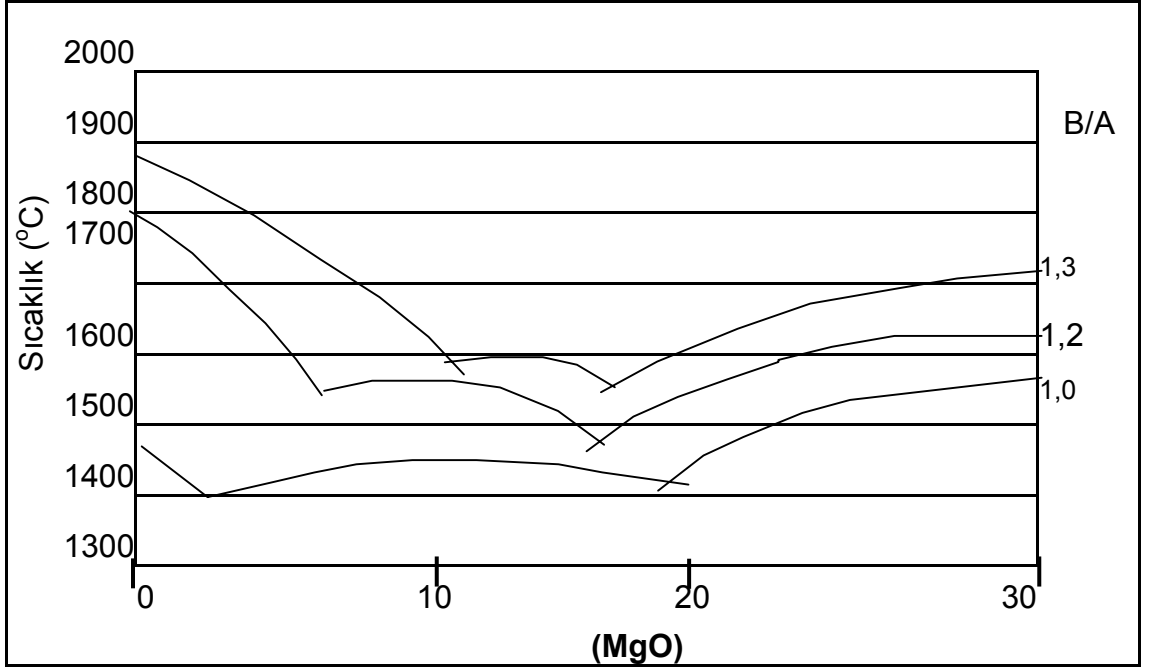
2.6.1 Sıvılaşma Sıcaklığı

Sıvılaşma sıcaklığı katılaşma öncesi durum olarak ifade edilir. Curufun dört temel bileşenleri için, sıvılaşma sıcaklığı kompozisyon ilişkileri dörtlü faz diagramı üzerinde belirtilmiştir. şekil 2.11 ve 2.12, dörtlü faz diyagramının üçlü bölgesinden oluşturulmuştur ancak faz diagramı değildir.

Bu şekillerde iki sonuç ortaya çıkar. Birincisi, sıvılaşma sıcaklığı B/A ve Al_2O_3 ün artması ile artar. İkincisi ise, MgO oranının %8-14 arasında olması halinde B/A ya da Al_2O_3 'ün herbirinin artması ile sıvılaşmada meydana gelecek artış en aza doğru yönelir.



şekil 2.11. Sıvılaşma Sıcaklığı B/A



Şekil 2.12. Sıvılaştırma Sıcaklığı %10 Al₂O₃

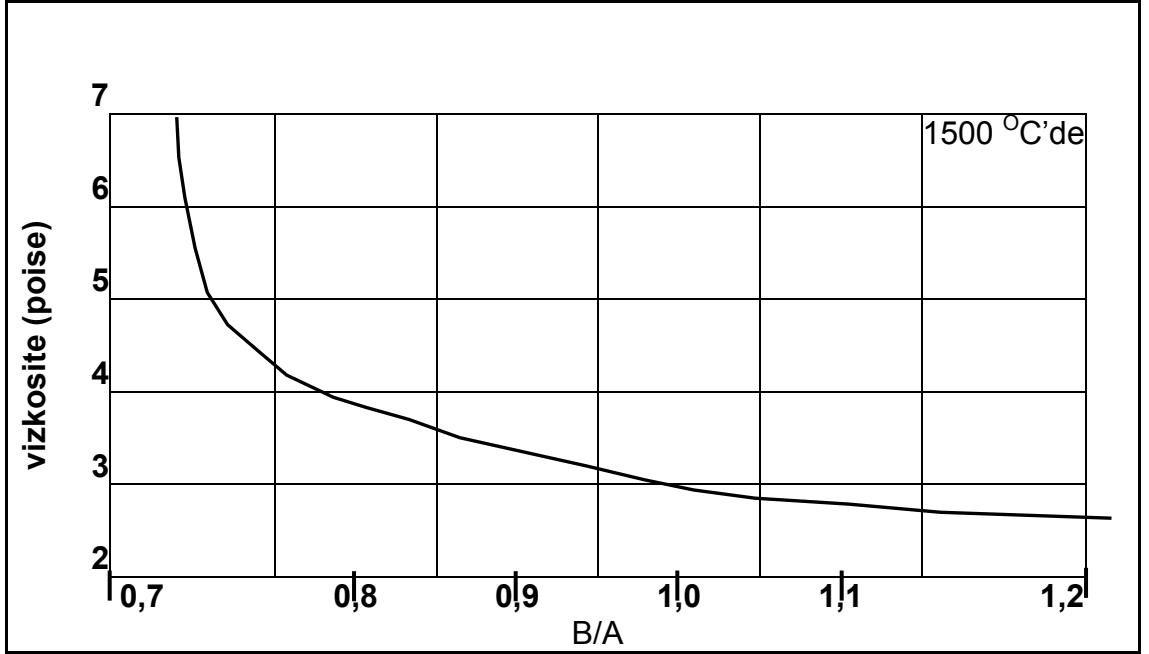
2.6.2 Viskozite

Viskozite, malzeme formundaki değişiklikler için gerekli güç miktarının ölçümüdür ve birim olarak poise şeklinde ifade edilir. Yüksek viskozite sıvı akışını sağlamak için daha fazla güç gerektirir. 20 °C’de bir karıştırma yapıldığında; kabul edilebilir tipik bir curuf vizkositesi 2 ila 5 poise iken suyun viskozitesi 0,01002 poise’dir. Aynı şartlarda sıvı SiO₂ vizkositesi ise 100000 poise’nin üzerindedir.

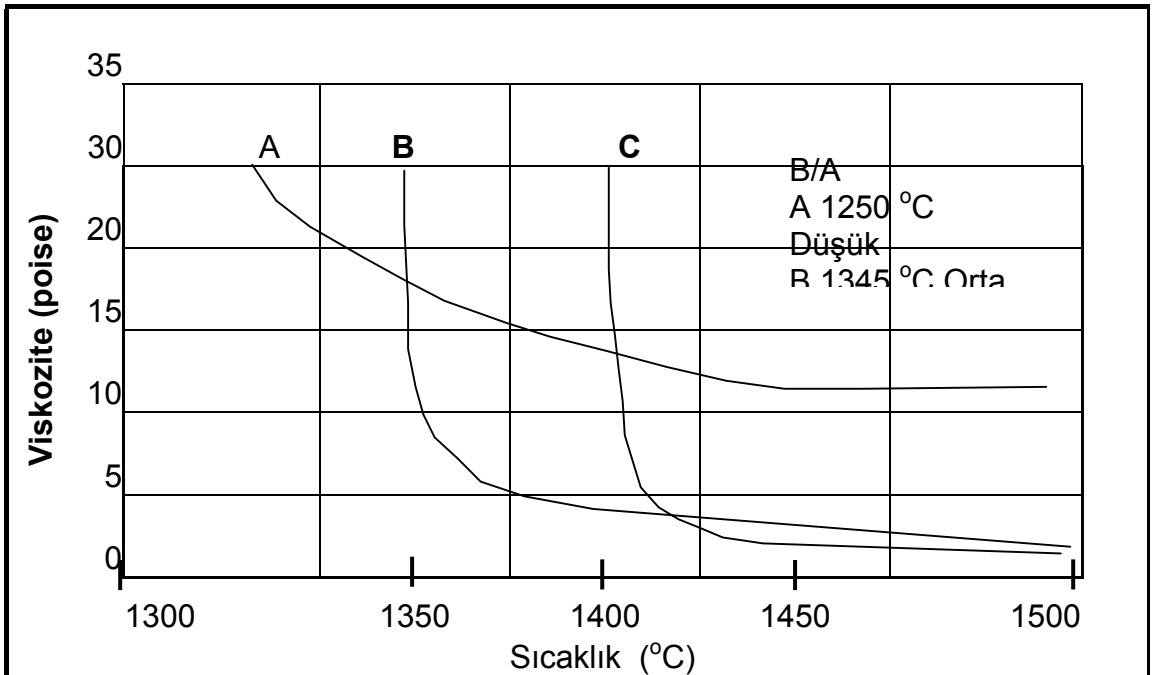
SiO₂ nin yüksek viskozitesi önceden de belirtilen polimer yapıdan kaynaklanır. Bazik oksitler polimer yapıyı kırarak vizkositeyi düşürürler. Şekil 2.13’ te gösterildiği gibi B/A nın artması ile bütün sıvı curufların vizkositesi azalır.

Genelde sıvı–katı karışımların viskozitesi, asılı katı miktarın artması ile artar. Sıvılaştırma sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda, curuf viskozitesi üzerine sıcaklığın etkisi sıvılaştırma sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklardan daha önemlidir Şekil 2.14

Viskozite için 2 genel eğilim vardır. Sıvı curufların vizkositesi, sıvılaşıma sıcaklığının üzerinde B/A ve sıcaklığın artması ile düşer. Sıvılaşıma sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda ise sıcaklığın artması veya B/A azalması ile düşer.



Şekil 2.13- Viskozite - B/A İlişkisi



Şekil 2.14. Viskozite - Sıcaklık İlişkisi.

2.6.3 Kükürt Giderme Oranı

Yüksek fırın demiri, işletme curuflarının oksijen potansiyellerindeki farklılıklarından dolayı çelik imalat prosesi ile karşılaştırıldığında çok iyi bir desülfürizasyon sağlamalıdır. Desülfürizasyon üzerine oksijen potansiyelinin etkileri eşitlik 6 kullanılarak önlenebilir. Burada oksijen potansiyeli FeO ile gösterilir. Yüksek FeO reaksiyonu sola doğru daha fazla yönlendirir ve yüksek [S] oluşumuna sebep olur.

%15 ila 25 FeO içeren çelikhane curufu %1 den daha düşük FeO içeren yüksek fırın hazne curufundan daha düşük desülfürizasyondur.

$$(CaO)+[S]= (CaO) + (FeO) \quad (2.6)$$

Gerçekte yüksek fırına giren bütün kükürt sıcak metal ve curuf ile fırından atılır.[S] önceden kestirebilmesinde, 1 ton sıcak metal için kükürt kütle balansı üzerine dayanan bir ilişki geliştirilebilir. Eşitlik 2.7 ve 2.8 'de açıklanan oran kükürt bölünme olarak adlandırılır. [S] önceden hesaplanması için eşitlik 9 kullanılır. Burada eşitlik 2.7'deki (S)'ün eşitlik 8 içerisindeki yerine konulması ile [S] çözümlenebilir.

$$St=[S] / 100 \times 1,010 +(S) / 100 \times S \text{ vol} \quad (2.7)$$

Burada 1,010 bir ton sıcak metal içerisinde %1'lik bir ürün kaybını kapsayan 1 kg'lık sıcak metaldir.

$$SP=(S) / [S] \quad (2.8)$$

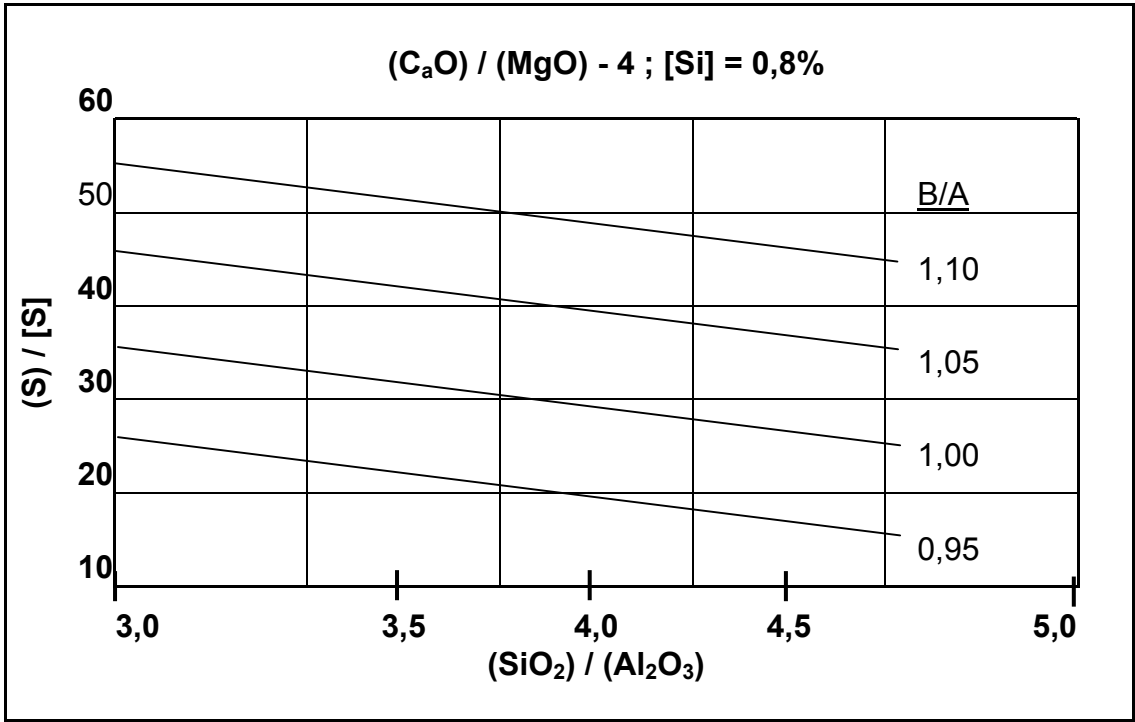
$$[S]=St \times 100 / (SP \times S \text{ vol} + 1,010) \quad (2.9)$$

Curuf SP'si eşitlik 2.10 ve 2.11 üzerinden önceden hesaplanabilir. Eşitlik 2.10'daki katsayılar spesifik fırınların regresyon analizlerinden geliştirilmiştir.

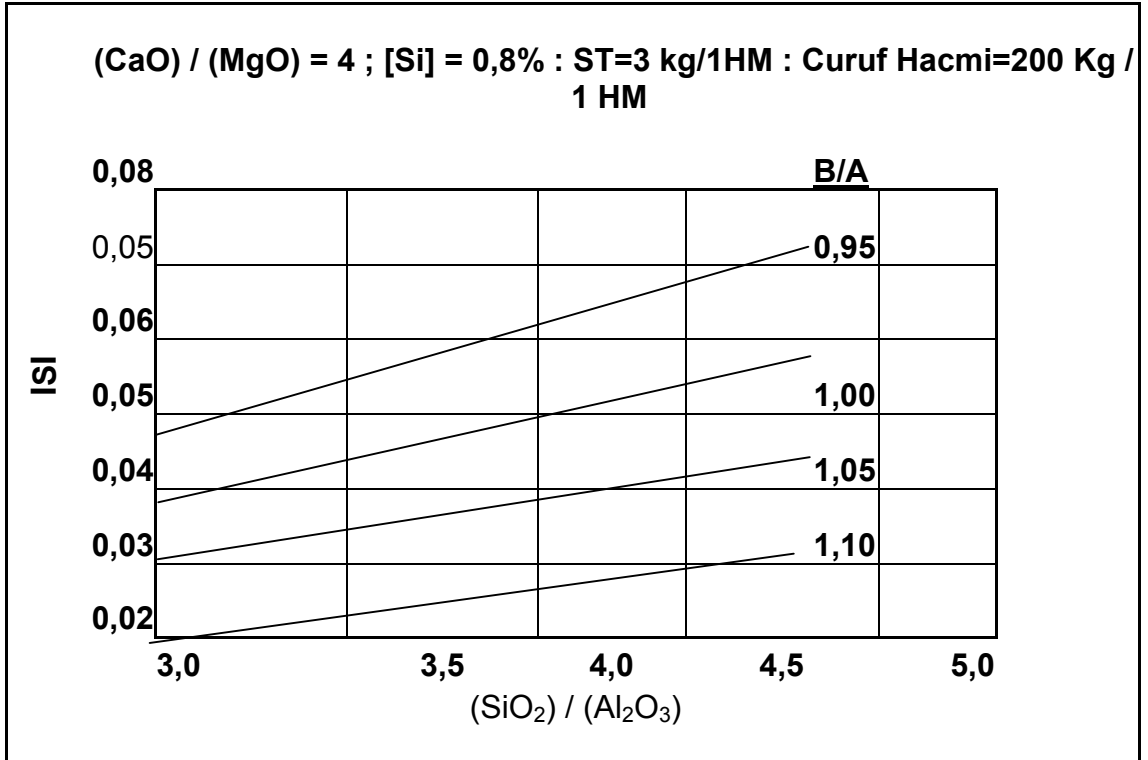
$$SP=147,7 \times BB +37,7 \times [Si] -190 \quad (2.10)$$

$$BB5=\{(CaO) + 0,7 \times (MgO) \} / \{0,94 \times (SiO_2) + 0,18 \times (Al_2O_3)\} \quad (2.11)$$

Eşitlik 2.10 ve 2.11 Şekil 2.15' in; eşitlik 2.9 ,2.10 ve 2.11'de Şekil 2.16'nın çizilmesinde kullanılmıştır.



Şekil 2.15. Kükürt Bölünme Oranı. [36]



Şekil 2.16. Sıcak Metalde Kükürt Tahmini [36]

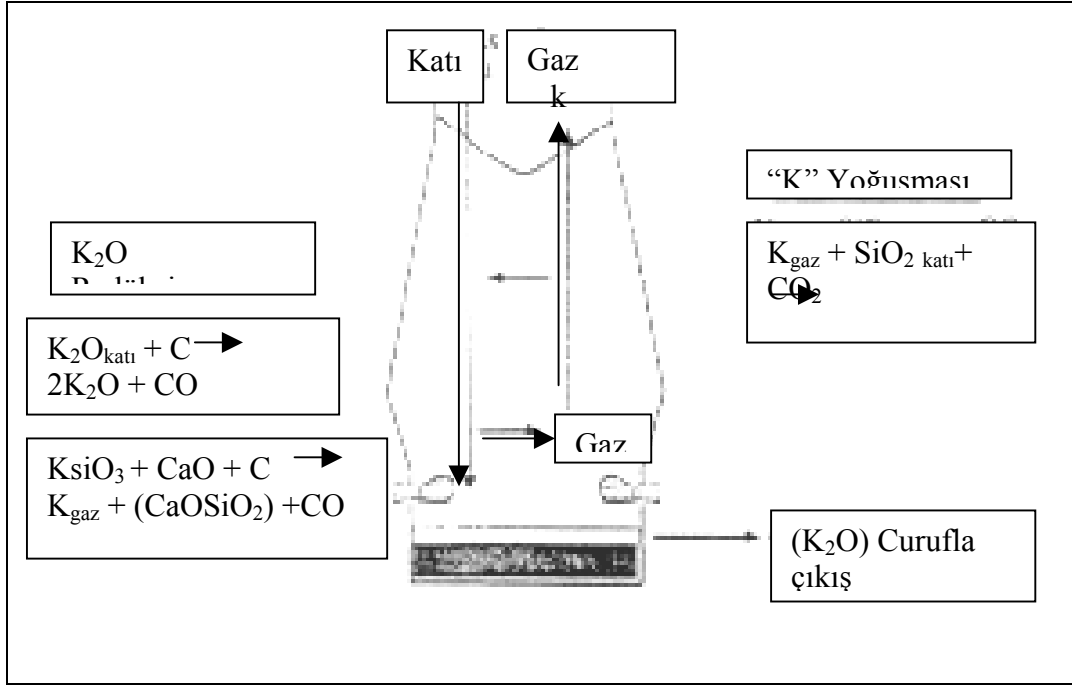
Eşitlikler ve şekillerin ışığında genel sonuçlar türetmek gerekirse;

- a) St'nin düşmesi ve Sp ve Svol'un artması ile [S] düşer
- b) B /A ile Sp artar
- c) CaO , MgO'dan daha iyi desülfürizasyondur
- d).Al₂O₃ ,Sp üzerinde SiO₂'den daha az etkileyicidir.

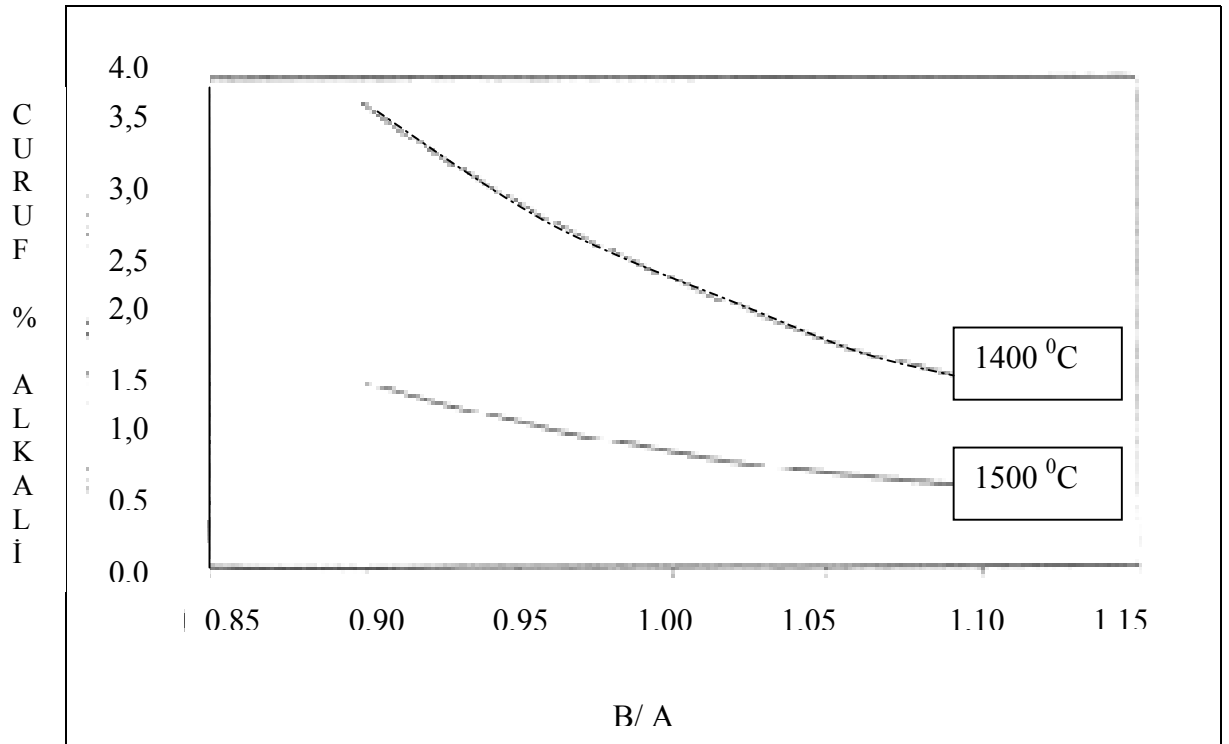
2.6.4 Alkali Kapasitesi

Fırın içerisinde gazların katılar ve sıvılara karşı counter – current akışı esnasında kükürt, çinko ve alkali partikülleri için bir “refluxing” yada “reycling” olaylar meydana gelir. Potasyum (K) dönüşümü şekil 2.17’de gösterilmiştir. Reycling bir elementin fırının alt bölgesinde katı yada sıvı faz içerisindeki hareketidir. Fırının yüksek sıcaklık bölgesinde reksiyona girerek bir tür gaz halini alır. Sonra gaz olarak fırının üst bölgesine geri döner. Buradada fırının düşük sıcaklığa sahip bölgelerinde element ya tepkimeye girer yada katı veya sıvı faz tarafından absorbe edilir. Dönüşüm sonucunda dönüşüm elementinin fırın içi konsantrasyonu, fırına giren yada çıkan konsantrasyondan daha yüksektir. Örneğin şarj malzemelerinden gelen potasyum (K) içeriği 2 kg/THM olduğunda, potasyumun fırın içi yüklenmesi 10 kg/THM’dir.

Alkaliler fırın üzerinde birçok zararlı etkiye sahiptirler. Kok , cevher ve refrakterler tarafından absorbe edilirler. Kok ve cevher şişme endekslerinin bozulmasına, refrakter yapısının yıkımlarına neden olurlar.Alkaliler refrakter ve şarj malzemeleri üzerinde kabuk oluşumu yapabilirler.Sonuç olarak fırının termal durumunun bozulmasına yada çoğalarak skafolt oluşumuna sebebiyet vererek yük ve gaz akışının daralmasına neden olurlar.Alkali cevherde az olmasına karşın kok ve kömür ile fırın içerisine girer.En etkili çözüm yolu alkali girdisinin her zaman mümkün olan en az seviyede tutulmasıdır.



Şekil 2.17. Alkali Döngüsü



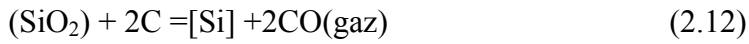
Şekil 2.18. Alkali Kapasitesi [38]

Alkalilerin bir bölümü tepe sıcaklık profiline bağlı olarak tepe gazı içerisinde fırından ayrılırlar. Kalan alkalilerin curuf ile birlikte atılması gereklidir. Fırın içerisinde curufun alkali çıkarma kabiliyeti curufun alkali kapasitesi ile ilgilidir.

Alkali kapasitesinin curuf kompozisyonu ve sıcaklık ile ilişkileri Şekil 2.18’de gösterilmiştir. Genelde alkali kapasitesi, düşük B/A ve sıcaklık ile artar.

2.6.5 Silis Aktivitesi

[Si] üretim içerisinde şarj malzemelerine, fırın operasyonuna ve curuf kimyasına bağlıdır. Curufun etkileri Eşitlik 2.16 da verilmiştir ve bu eşitlik, değişmez denge olan eşitlik 13’den türetilmiştir. Eşitlik 2.13 ise; Eşitlik 2.12’ye göre reaksiyon verir. Eşitlik 2.14 ve 2.15 (SiO_2) ve [Si] aktivitelerinin tanımlarıdır ve haznedeki C aktivitesinin birine eşit sayılır.



$$K_{eq} = \{A_{\text{Si}} \times P_{2\text{CO}}\} / \{A_{\text{SiO}_2} \times A_{\text{C}}\} \quad (2.13)$$

$$A_{\text{SiO}_2} = (\text{SiO}_2) \times \text{SiO}_2 \quad (2.14)$$

$$A_{\text{SiO}_2} = [\text{Si}] \times \text{Si} \quad (2.15)$$

$$[\text{Si}] = (\text{SiO}_2) \times \text{SiO}_2 / \text{Si} \times K_{eq} / P_{2\text{CO}} \quad (2.16)$$

Eşitlik 2.16 ile belirtilen formüle göre [Si] ile (SiO_2) aynı derecede azalır.

2.7 Curuf Kompozisyonu

Kuzey Amerikada kok külü , cevher ve gang’dan gelen tipik curuf kompozisyonu %9 CaO , %5MgO ,%75 SiO_2 ve %10 Al_2O_3 şeklinde bir yapıda bulunur. Bu şekildeki curufun sıvılaşma sıcaklığı 1600 C’nin üzerinde olur. Hatta sıvılaşma sıcaklığını üzerindeki sıcaklıklarda bile iyi akmaz. CaO ve MgO şarj malzemelerine sıvılaşma sıcaklığı ve akış karakteristiği kazandırabilme açısından flux olarak eklenir.

Kabul edilebilir özelliklere sahip curuf üretimi için; temel curuf kompozisyonu kok ve şarj malzemeleri ile birlikte seçili bir miktar flux kullanımı ile gerçekleşir. Şarj malzemeleri ve kok seçimleri, zenginleştirme derecelerine yada yerel veya yabancı

kaynaklarına göre değil, ekonomik şartlarına göre yapılır. Tüm dünyada bu ekonomik malzeme seçimleri çok geniş bir curuf kompozisyonlarının oluşumuna sebebiyet vermiştir. Bu aralık Tablo 2.1 'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Tipik Yüksek Fırın Curufları Örnekleri [39]

Kompozisyon	Kuzey Amerika	Japonya	Avrupa	Hindistan	Avustralya
%SiO ₂	37-41	34	36	33	35-38
%Al ₂ O ₃	7-10	13-15	11-13	21-25	15-17
%CaO	37-41	41	37-43	33	37-42
%MgO	10-12	7	6-11	7-10	3-7
Curuf Hacmi*	175-280 (350-560)	310-320 (620-640)	300-320 (600-640)	500-600 (1000-1200)	300-420 (600-840)
Alkali Girdisi*	2-4 (4-8)	2-3 (4-6)	2,5-5 (5-10)	7-10** (14-20)	2,5-3,5 (5-7)

Aşağıda normal işletme şartlarında, curuf kompozisyonunda göz önünde tutulması gerekli genel faktörler verilmiştir.

- Sıvılaşma sıcaklığı=Curuf, hazne ve döküm deliğinde tamamem sıvı olmalıdır.
- Viskosite=Curuf düşük viskoziteye ve yüksek akıcılığa sahip olmalı ve neticede hazneden ve döküm kanallarından çabuk akmalıdır
- Kükürt kapasitesi=SP şartnameler içerisindeki kükürt miktarına uygun sıcak metal üretimi için yeterli olmalıdır.
- Alkali kapasitesi=Curuf alkali kapasitesi fırın üst bölgesinde skafolt oluşumunu engelleyecek kadar yeterli olmalıdır.
- Sıcakmetal Si kontrolü=Curuf kompozisyonunun [Si] üzerine etkileri önceden düşünülmelidir.
- Curuf hacmi=Curuf hacminin , sıcak metal kalitesi ve curuf özelliklerinin stabilitesine katkıda bulunacak kadar yeterli olmalı fakat aşırı miktarda yakıt gerektirecek ve fırın kararsızlığına katkıda bulunacak kadarda geniş olmamasına dikkat edilmelidir.
- Güçlü özellikler=Curuf özelliklerinin fırın işletmesindeki ve sıcak metal sıcaklığındaki ani değişimlerden etkilenmeyecek kadar güçlü olmalıdır.
- Kullanım=Curufun son kullanım gereksinimleri önceden hesaba katılmalıdır.

Curuf kompozisyonu Tablo 2.2’de gösterdiği şekilde daima birbiri ile çelişen eğilimleri ortadan kaldırmak için bağımsız olmayan faktörler üzerinde onaylanmalı ve bir denge unsuru içermelidir. Curuf kompozisyonuna ait iki örnek aşağıda verilmiştir.

Tablo 2.2. Genel Uyuşmazlık Eğilimleri

	Bazite	(Al₂O₃)
Düşük Erime Sıcaklığı	Düşük	Düşük
Düşük Viskosite	Yüksek	
Yüksek K Kapasitesi	Düşük	Düşük
Düşük [S]	Yüksek	Yüksek
Düşük [Si]	Yüksek	Yüksek

Birinci örnekte [S] arttırımı olmaksızın alkali çıkarımının arttırılması problemi vardır.Sorunun çözümü curuf bazitesini düşürürken yük içerisinde ilave SiO₂ kullanımı yoluyla curuf hacminin arttırımı yoluydu.

İkinci örnekteki problem ise curuf ve fırın prosesini negatif yönde etkilemeyecek şekilde düşük [Si] elde etmektir.Bu sorunun çözümünde (CaO) ve (MgO) bileşenlerini sabit tutarken, yüksek Al₂O₃ ihtiva eden şarj malzemesi kullanımı ile (Al₂O₃) miktarının arttırım yoluyla (SiO₂) azaltılır. Curuf içerisindeki bu değişim [Si] ve [S] her ikisi içinde azalım şeklinde sonuçlanmalıdır.

Tablo 2.3. Alkali Kapasitesi ile ilgili örnekler [40]

Bazite	Curuf Hacmi (kg/THM)	(K₂O) (%)	Çıktı K₂O (kg/THM)	(S) (%)	Çıktı S (kg/THM)
1,10	225	0,47	1,30	1,82	5
1,05	282	0,55	1,55	1,77	5
1,00	290	0,63	1,85	1,72	5
0,95	298	0,71	2,10	1,68	5

Tablo 2.4. Düşük [Si] ile ilgili örnekler [41]

Periyot	Temel	No 1	No 2	No 3
Bazite	1,12	1,13	1,13	1,12
(MgO)	11,8	11,5	11,7	11,5
(Al ₂ O ₃)	7,8	10,2	10,3	11,7
[Si]	0,76	0,53	0,54	0,49
[S]	0,043	0,031	0,029	0,026

2.8 Yüksek Fırın Curufunun Değerlendirilme Alanları

Yüksek fırın curufunun kullanımı işlem ekonomikliğine ve piyasa talebine göre yönlendirilir. Geçmişte işlem ve pazarlama üretici firma ile gerçekleştirildiği zaman, piyasalar en az işlem ile doğala yönlendirilmiş olurdu. Bağımsız şirketlerdeki kullanım eğilimi, curuf kanallarının sonundaki sıvı curufa sahip olup daha kapsamlı bir işlem ile daha geniş piyasalara rehberlik ve öncülük etmelidir. Üretilen curuf soğutma oranı ile sınıflandırılmıştır.

Hava ile soğutulan curuflar, düşük soğuma oranı ile üretilen curuflardır. Bu curuflar bir çukur içerisinde katılaştırılır ve sık sık su spreyları ile soğutulur. Bu tür curufların en geniş kullanım alanları yol yapımları, demir yolu ballastlarıdır. Topaklama veya granüle curuflar, yüksek soğuma oranıyla üretilen curuflardır. Topaklama curuflar döner tambur üzerine sıvı curuf boşaltımı ile üretilirler (çoğu zaman su ile birlikte). Granüle curuf geniş su çukurunun içerisine direk sıvı curufun boşaltımı ile ya da curuf damlacıkları üzerine curufu kırarak şekilde basınçlı su spreyi yapılarak üretilirler. Hızlı soğuyan curuflar hava soğutmalı curufların kullanım alanlarına benzer alanlarda kullanılmasının yanısıra çimento ve cam hammadesi olarak kullanılmaktadır [26.27]. Yüksek fırın curufunun bağlayıcı malzeme olarak kullanımına ilişkin ilk bilgilerin 1774 yıllarına dayanmaktadır [31]. Curuf-kireç kullanılarak bağlayıcıların üretimi ticari olarak Almanya'da 1865 yılında başladığı ve benzer bağlayıcıların 1889 yılında Paris metrosu inşaatında da kullanıldığı bilinmektedir [32]. Öğütülmüş durumda yüksek fırın curuflarının bağlayıcılık özelliğinden yaygın olarak günümüzde iki şekilde yararlanılmaktadır. Birinci olarak, portland çimentosu üretiminde klinker miktarının azaltılarak yerine %20 ile %80 arasında (TS 20) yüksek fırın curufu konularak üretilmektedir. Diğer yararlanım şekli

ise beton içerisinde bağlayıcı madde olarak kullanılan portland çimentosunun bir miktar azaltılarak çimento yerine çok ince öğütölmüş granöle yüksek fırın curufu katılmakta ve curufllu katkılı beton elde edilebilmektedir. Yüksek fırın curufllu çimentoların üretimi Almanya'da 1892 ve ABD' de 1896 yılında başlamıştır [28-33]. Yüksek fırın curufllu cam harmanında ise alüminyum oksit kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda yapılan araştırmalarda curufun erimeyi hızlandırdığı ve afınasyona olumlu etkileri olduğı görölmüştür.

Ayrıca, curuf esaslı cam seramiklerin geliştirilmesinde de son yıllarda ölkemizde yapılan çalışmalar artmıştır. Curufun bileşim itibari ile büyük oranlarda cam yapıcı oksitlerden (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO gibi) oluşması bu çalışmalarda etkili olmuştur. Yüksek fırın curuflarında kristallenme katallisti olarak TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , P_2O_5 ve Co_2O_3 kullanılmaktadır. Yüksek sertlik, aşınma ve özellikle termal genleşme katsayıları düşük olan curuf esaslı cam seramik malzemelerden dekoratif amaçlı dış cephe kaplamaları, yer döşemelerinde kaplama malzemeleri geliştirilmektedir.

BÖLÜM 3. SERAMİK MALZEMELER

Literatürde, birçok tanımı olan seramik malzemeler için en genel ve en son olarak yapılmış tanımlama; organik ve metal olmayan, inorganik sınıfına giren tüm malzemelerin oluşturduğu bileşimlerin, çeşitli yöntemler ile şekil verildikten sonra, pişirilmesi bilimi ve teknolojisidir. Seramik bir bilim olmasının yanısıra aynı zamanda da bir sanat dalıdır [1].

Teknolojik açıdan seramik; anorganik maddelerin dikkatlice hazırlanarak karıştırılması, şekillendirilmesi ve kurutularak pişirilmesi yoluyla elde edilen ürünlerdir [2].

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 bölgelerindeki höyüklerde (örneğin; Hacılar, MÖ 6000) ve Mezopotamya olarak adlandırılan Dicle-Fırat nehirlerinin arasında kalan bölgede rastlanmıştır [2].

Seramiğin ilk hammaddesi, balçık adı ile tanınan çok ince taneli koyuca kıvamlı çamur birikintileridir. İlk seramik kaplar da, balçık ile sıvanmış sepetlerdi. Bu balçık ile sıvanmış 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 [1].

Seramik eşyaların sıra kavuşması, odun ve benzeri organik maddelerin küllerinin seramik çamurunun üzerindeki etkilerinin gözlemlenmesi sonucu keşfedildi. Bu devir MÖ 5-6. bin yıla rastlamaktadır.

Seramiğin tarihçesinde seramiğin dekorlanması, seramik sırnın 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 oldu [1].

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

İlk çamur şekillendirme yöntemi de el ile serbest 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 kaydedildi. İlk fırınlar odunla ısınmaktaydılar.

Seramik en eski sanat kollarından birisi olup, bilhassa sırlama tekniği tam anlamıyla geliştikten sonra çok çeşitli yerlerde kullanılmaya başlanmıştır. Sırlanmış seramik mamul yapan ilk insanlar Mısırlılardır. Mısır seramiklerinde sır büyük bir ihtimalle soda ile kum karışımıdır ve çölde bu iki maddenin fazlasıyla bulunmasından dolayı tesadüfen bulunmuştur. Alkali oranı çok yüksek olan bu sırların çatlama ve pıştikten sonra bünyeden ayrılma gibi mahzurları vardır. Bu mahzur, Asur ve Babilliler tarafından sırda kurşun oksit kullanımına kadar devam etmiştir. [1]

Ortadoğulular, böylece sırlama ve pişirme sanatını geliştirirken, M.Ö. 1000 yıllarında Yunanlılar özel olarak seçilmiş kil kullanarak en güzel eserleri olan boyalı vazoları meydana getirdiler.

M.Ö. 100 yıllarında Romalılar, seramik mamullerini "Manufaktura" adı verilen ilk seramik fabrikasında imal etmişlerdir. Mamullerine amblem de koyduklarından bunlar "Terra Sigilata" adıyla anılırlar.

Yunan ve Roma çömlekçiliğinde, seramik bünyenin üzeri sinterlenmiş bir tabaka ile örtülmüştür. Bu tabaka iyi seçilmiş ince taneli killerden meydana gelmiştir. Yunan ve Roma sırsı sinterlenmiş seramiktir. Tahminlere göre, seramik tekniği Ortadoğu'dan Çine M.Ö. 300-250 yılları arasında tanıtılmıştır. Çin de önce alkali, daha sonra da

kurşun eriticili sırlar kullanılmış. Renkli sırlar, demir ve bakır bileşikleri ilavesiyle yapılmıştır. Şüphesiz porselen ve yüksek ısıda pişen sırlar ilk defa Çin'de bulunmuştur. Avrupa da seramik tekniğinde, 15. Asra kadar pek ilerleme kaydedilememiştir. Parlak, düzgün ve sağlam sırla kaplı seramikler Marko Polo'nun Çine yaptığı seyahatten sonra Avrupa'ya gelmiştir. "Çini" ismi verilen beyaz seramik mamulleri ismini buradan almış ve 18. asırda Avrupa'da da imaline başlandığı halde uzun yıllar yüksek fiyatla antika olarak değer kazanmıştır. Pratikte ve endüstride kullanılışı, ancak seneler sonra çeşitli Avrupa ülkelerinde geniş çapta imalinden sonra mümkün olabilmıştır [1].

Genellikle seramik denilince tabak, çanak, çömlek, biblo gibi eşyalar akla gelir. Oysa; duvar ve yer karoları, yapı tuğlaları, yüksek gerilim izolatörleri, ve cam ürünleri de seramik sınıfına giren malzemelerdir. Bunun da ötesinde son yıllarda nükleer reaktörler, uzay araçları, elektronik malzemeler, pompalar, metal işleme fırınları, optik cihazlar, koruyucu kaplamalar, gibi özel bazı uygulama alanlarında da karşımıza seramik malzemeler çıkmaktadır. Haberleşme, inşaat, ulaştırma, enerji santralleri, sağlık teşkilatı, uzay araştırma ve tıp gibi önemli alanların teknolojilerinin gelişmeleri bir ölçüde de seramik teknolojisinin gelişmesine borçludur. Yani; günümüz yaşantısında seramik, malzeme olarak, her zaman ve her yerde karşılaştığımız, kullanma alanı giderek genişleyen bir malzeme durumundadır [1].

Seramik ürünlerin, hammaddelerin karıştırılarak pişirilmesi yoluyla üretilmesi seramik mühendisliğine; tuğla, çimento, aşındırıcılar, ısıya dayanıklı malzemeler, sofraya eşyası, cam ürünleri, elektronik endüstrisinde kullanılan çeşitli malzemelerin üretilmesi gibi geniş çaplı bir üretim imkanını sağlar [2].

Seramikten üretilen ürünlerin her birinin, kullanıldıkları alanlara göre, çeşitli özellikleri taşımaları gerekir. Seramik üreticisinin başlıca hedefi; bitmiş ürünün kullanım amacına göre spesifik bazı özelliklere sahip olmasını sağlamaktır. Endüstriyel açıdan kullanım alanlarına göre seramik malzeme türlerini şu şekilde sıralamak mümkündür:

- Vitrifiye seramik malzemeleri
- Porselen seramik malzemeler

- Elektroporselen seramik malzemeler
- İleri teknoloji seramik malzemeleri
- Seramik kaplama malzemeleri (yer ve duvar karoları)
- Akçini
- Pekişmiş çini ve türleri

Genel olarak "ince seramik malzemeler" olarak da adlandırılan bu seramik malzemeler, ("ileri teknoloji seramikler" dışında) içerdikleri mineraller açısından ortaklık gösterirler. Yani genellikle "ince seramik çamurları" çeşitli oranlarda; kil cevheri, kuvars ve feldspat gibi hammaddelerin değişen oranlarda karışımlarından oluşmaktadır.

3.1. Seramik Malzemelerde Kullanılan Hammaddeler

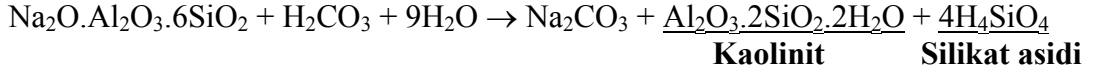
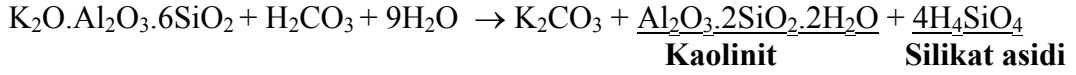
Seramik malzemelerin üretiminde birçok hammadde çeşidi bulunmaktadır. Genel olarak seramik hammaddelerini 4 ana gruba ayırmak mümkündür. Bu gruplar:

- Kil ve kaolin grubu hammaddeler (Kil cevheri)
- Kuvars grubu hammaddeler
- Feldspat grubu hammaddeler
- Diğer hammaddeler (dolomit, manyezit, talk, boksit, şamot, mermer vb...) [2]

3.1.1. Kil ve Kaolin Grubu Hammaddeleri

Kil ve kaolin, oluşum bakımından birbirlerine benzerler. Feldspatik kayaların tabiat şartlarında kimyasal ve fiziksel tesirlerin etkisi ile bozunmasından meydana gelmişlerdir. Ancak primer yataklar olarak kaolinler, sekonder yataklar olarak da killer teşkil ederler.

Granitlerin içersinde veya serbest halde bulunan feldspatlar, kimyasal etkenlerle (CO_2 , H_2CO_3 veya ağaç kökleri ve yapraklarının çürümesi sonucunda oluşan hümin asidi vb...) ayrışarak kaoliniti meydana getirirler.



Feldspat oluşumları bir ormanın altında bulunuyorsa, orman döküntüleri çürüme sonucu asitlere dönüşeceğinden ve yağmur suyununda da oluşan bu asitleri (karbonik asit ve hümin asidi gibi...) toprağın derinliklerine inerken beraberinde götürmesi sonucu feldspatlarda parçalanma meydana gelir. Meydana gelen bu parçalanmanın en önemli ürünlerinden biri de kaolinittir. Ormanlık bölgede yağışlar sel meydana getirmedikinden, oluşan kaolinit toprak altında kalacaktır. Bu tür yataklara primer yataklar denilmektedir. Kaolinler genellikle primer yarlarda bulunurlar ve kimyasal yönden saftırlar. Beyaz oldukları gibi pişirilince de beyaz pişerler.

Sel suları toprağı yıkayarak içersindeki kaoliniti derelere, oradan da nehirlerle, göllere ve denizlere sürüklerler. Bu taşıma sırasında çökelmeler oluşur. Çökelen bu kaolinitler kil yataklarını meydana getirirler. Bu tür yataklara sekonder yataklar adı verilir. Bu taşıma sırasında kristaller kısmen kırılırlar ve geçtiğı bölgelere göre yabancı maddelerle karışırlar. Bu yabancı maddelerin cinsine göre pişme renkleri griden esmere kadar değişir. Killer kaolinlerden daha ince taneli olduklarından (0,05-3 mikron) daha plastiktirler. Kaolinlerle killer arasındaki en büyük fark; killerin sekonder yataklarda oluşması ve daha plastik olmaları, kaolinlerin ise primer yataklarda oluşması ve daha az plastik olmalarıdır. [1-2]

3.1.2. Kuvars Grubu Hammaddeler

Bir seramik yapının kil gibi plastik ve dolgu özelliğı olan hammaddeler yanında kuvars gibi plastik olmayan ve yapıyı yüksek sıcaklıklarda ayakta tutacak bir hammaddeye de gereksinimi vardır. Kuvars, yapının kuruma küçülmesini azaltır, plastikliğı düzenlemeye yardımcı olur ve pişme sırasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin verir. Kuvarsın tabiatda çeşitli şekilleri vardır. Sadece seramikte kullanılan çeşitleri şunlardır:

- Kuvars kumu
- Kuvarsit
- Sileks
- Filint taşı
- Diyatomit veya kizelgur[2]

3.1.3. Feldspat Grubu Hammaddeler

Potasyum, sodyum, kalsiyum ve baryumla birlikte bulunuşuna göre ayrı ayrı adlandırılır. Potasyum feldspat (ortoklas), sodyum feldspat (albit), kalsiyum feldspat (anortit), baryum feldspat (celsian) başlıca feldspat çeşitleridir.

- Sodyum feldspat (albit) $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$
- Potasyum feldspat (ortoklas) $\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$
- Kalsiyum feldspat (anortit) $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$
- Baryum feldspat (celsian) $\text{BaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$

Feldspatların hiçbir çeşidi saf olarak bulunmazlar. Örneğin; potasyum feldspat, demir oksit ve kuvarsla birlikte sodyum feldspat da içerebilir.

Feldspat seramik bünyelerde eritici olarak kullanılır. Vitrifikasyon süresi içinde kuvarsla birlikte camı evre oluşturarak ürünün dayanımını artırır. Feldspat sadece seramik bünyede değil, sır ve cam gibi ürünlerde de büyük ölçüde kullanılır [2].

3.1.4. Diğer Hammaddeler

Mermer: Küçük kristalli ve basınç altında sağlamlaşmış kalsiyum karbonattır (CaCO_3). Seramik sektöründe kullanılacak mermerde demir ve renk veren yabancı maddeler bulunmamalıdır. Mermer 900°C de ısıtıldığında CaO ve CO_2 olarak ayrışır.

Manyezit: MgCO_3 bileşiminde olup, tabiatta bol miktarda bulunur. Tek başına ısıtıldığında refrakter özellik gösterir. Bu nedenle refrakter sanayiinde erime noktasının yüksekliği ve cürufa dayanıklılık yönünden çok önemli bir hammaddedir.

Diğer maddeler ile karıştırıldığında eritken vazifesi görür. Kuvars ile ısıtılırsa magnezyum silikat meydana getirir. Manyezit massenin pişme sırasında sinterleşmesini ve sağlamlaşmasını sağlar.

Dolomit: Bileşimi, kalsiyum magnezyum karbonat ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) olup, magnezyumlu kireçtaşı olarak da bilinir. Demir, silis gibi safsızlıklar içerebilir. Seramik yapıda kireç gibi davranır.

Wollastonit: Bileşimi kalsiyum silikattır ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). elyafı bir yapısı vardır. Fayans masselerinde ve seramik üretiminde çekmeyi azaltmak için mermer yerine kullanılır.

Talk: Magnezyum hidra silikat ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) olup, %31,8 MgO, %62,7 SiO_2 ve %4,7 H_2O içerir. Su miktarı kaolinden az olduğundan çekmesi de kaolinden azdır. Bu nedenle çekmesi az olan fayans massesi imalatında ve steatitlerin sentetik olarak yapımında kullanılır.

Steatit: $4\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formülünde olup, %33,5 MgO, %62,7 SiO_2 ve %3,8 H_2O içerir.

Kordierit: $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ formülünde olup, tabiatta ender bulunur [1,2]

3. 2. Seramik Malzeme Çamurunun Hazırlanması

Seramik bir malzeme üretme amacıyla seramik çamurunun hazırlanabilmesi için öncelikle hammaddelerin ocaklardan çıkarılmış olması ve gerekli ön hazırlık işlemlerinin bitirilmiş olması lazımdır. Çamur hazırlama yönteminin seçiminde çeşitli faktörler rol oynar. Bu faktörler kullanılan hammaddenin türü ve sayısı, üretilen seramik malzemenin türü ve sayısı, çalışılan işletmenin elverdiği koşullar gibi faktörlerdir. Çamur hazırlama, seramik üretiminin cinsine göre şekillendirme işleminden önce hammaddelerin son olarak göreceği işlemlerdir. Bu işlemleri şu şekilde sıralamak mümkündür:

- Seramik çamuru hammaddelerinin hammaddelerin gerekli olan tane iriliği ölçülerine getirilmesi
- Seramik çamuru hammaddelerinin üretilecek malzemenin reçetesine göre homojen bir şekilde karıştırılması
- Seramik çamurunda istenmeyen kaba tanelerin uzaklaştırılması
- Seramik çamurunun istenilen fiziki özelliğe getirilmesi [3]

3.2.1. Seramik Çamuru Hammaddelerinin İstenilen Tane İriliği Ölçülerine Getirilmesi

Seramik çamurunun tane boyutlarının istenilen seviyelere indirgenmesini sağlayan çok çeşitli makinalar vardır. Genel olarak seramik malzeme üretimi yapan işletmelerce en yaygın olarak kullanılan makinalar “pervaneli açıcılar” ve “bilyalı değirmenler” dir.

3.2.1.1. Pervaneli Açıcılar

Sulandırılmış özlü hammaddelerin süratli dönen pervaneli havuzlarda en ufak taneciklerine kadar ayrılmasını sağlayan aletlerdir. Bu işlem 4-8 saat kadar sürebilir. Özel alaşımlı bıçakları ile çok süratli dönen turbo-jet açıcılarda bu işlem yarım saate kadar indirilebilmektedir.

3.2.1.2. Bilyalı Değirmenler

Hazırlanması istenen seramik çamurunun reçetesine göre tartılan sert hammaddeler, bilyalı değirmenlere alınarak öğütme işlemine tabi tutulurlar. Bilyalı değirmenler, iç duvarları sileks, steatit, alümina veya özel lastikler ile kaplı, ekseni etrafında dönebilen silindir şeklindeki yapılardır.

Silindir değirmenin ekseni etrafında dönmeye başlaması ile serbest haldeki taşlar değirmenin hızına uyarak silindirin yarı çapını aşana kadar üste çıkar ve sonra ağırlığı ile geri kayarlar. Bu kayma sırasında bilyaların ve bilya ile değirmenin sert duvarları arasında kalan iri parça hammaddeler ezilmeye başlar. Bu işlemin sulu

olması daha verimli sonuç alınmasını sağlar. Ancak aynı işlem hammaddelerin kuru olması kaydı ile susuzda yapılabilir.

Dönme işlemi, değirmen içindeki hammaddelerin istenilen tane boyutuna gelmesine kadar devam ettirilir. Sulu sistemde her şarj için değirmenin doldurulup boşaltılması gerekmektedir. Doldurma işlemi, değirmenin kapağı yukarı getirilerek huni vasıtası ile bant veya kürekle yapılabilir. Boşaltma ise değirmene bağlanan 3-3,5 atmosfer hava basıncı ile sağlanır.

Bilyalı değirmen kuru olarak kullanılırsa, doldurma, boşaltma yapmaksızın devamlı çalıştırma imkanı doğabilir. Silindirin merkezinden beslenen değirmen öğütme işlemini aralıksız devam ettirir. Öğütme sırasında istenilen inceliğe gelen taneler hava siklonu ile değirmenden uzaklaştırılarak iriliğine göre silolara alınır. Eğer kaçan iri taneler varsa eleklerde tutularak tekrar öğütülmesi için değirmene iade edilir [3].

3.2.2. Seramik Çamuru Hammaddelerinin Homojen Olarak Karıştırılması

Seramik malzemelerin reçetesi, özlü ve özsüz (sert) hammaddelerin çeşitli ürün tiplerine göre farklı oranlarda birbirleriyle karışması sonucu oluşur. Sert olan özsüz hammaddeler, daha önce de belirtildiği gibi kuru veya sulu bilyalı değirmenlerde istenilen tane boyutuna getirilirler. Özlü hammadde olan killer ve kaolinler ise pervaneli açıcılarda su ile karıştırılarak gerekli tane boyutuna getirilirler. Özlü ve özsüz hammaddelerin tane boyutlarının istenilen seviyelere getirilmesi işlemi tamamlandıktan sonra bir bekletme havuzunda veya bekletme tankında birbirleriyle homojen bir şekilde karıştırılmaları sağlanır. Karıştırma işlemi, havuzlardaki karıştırıcı pervane veya turbo-jet karıştırıcılar ile gerçekleştirilirler [3].

3.2.3. Seramik Çamurunda İstenmeyen Kaba Tanelerin Uzaklaştırılması

Hammaddelerin açılması ve öğütülmesi sırasında yeterince küçük tane boyutuna gelemeyen ham maddeler, organik malzemeler veya çeşitli nedenler ile çamura karışmış metal ve diğer maddelerin ayıklanması gerekmektedir. Açma ve öğütme işleminden sonra sisteme yerleştirilmiş bulunan eleklerle sevk edilen hammadde veya

çamurun istenilen tane boyutuna gelmiş bulunan miktarı elek aralıklarından aşağı geçer. Diğerleri ise üstte kalır. Eleme sistemine paralel bulundurulan elektro veya tabii mıknatısların bulunduğu bölgede ise ufak manyetik demir parçaları tutulur. Böylece arzu edilmeyen boyuttaki taneler ile yabancı maddeler uzaklaştırılmış olur. Elek telleri sentetik iplikler, bronz tel veya çelik telden yapılabilir. Elek dokusu çeşitli kaba taneciklerin elenebileceği standart sıklıklara göre üretilmektedir.

Eleklere vibrasyon motoru ile devamlı hareketlilik sağlanmaktadır. İşletmelerde ayrıca üzerindeki elek üstü malzemeyi otomatik olarak dışarı atabilecek hareket sağlayan otomatik eleklerde kullanılmaktadır.[1-3]

3.2.4. Seramik Çamurunun İstenilen Fiziksel Özelliklere Getirilmesi

Üretimin ve şekillendirmenin gereğine göre aranan bazı özellikler şunlardır:

- Seramik çamurunun litre ağırlığı
- Seramik çamurunun akıcılığı
- Seramik çamurunun tiksotropisi
- Seramik çamurunun tane boyutu dağılımı
- Hazırlanan seramik çamurunun yarı yaş hale getirilmesi
- Hazırlanan seramik çamurunun kuru hale getirilmesi

3.2.4.1. Seramik Çamurunun Yarı Yaş Hale Getirilmesi

Kaba seramik şeklinde de adlandırılan tuğla, kiremit, su ve kanalizasyon boruları, çanak-çömlek gibi seramik ürünler yarı yaş metotla şekillendirilirler. Bu ürünler için gerekli olan plastik hammaddeler öğütülmeksizin su ile karıştırılarak kullanılırlar. Karıştırma için, vals, mikser, vakum pres gibi makinalar kullanılır [1].

3.2.4.2. Seramik Çamurunun Kuru Hale Getirilmesi

Genellikle sulu metot ile hazırlanan seramik çamurlarının kuru şekillendirmeye uygun hale getirilmeleri, filterpres+kurutma veya spray-dry metotları olmak üzere iki sistem kullanılarak gerçekleştirilir [1].

Filterpres+kurutma: Filterpres ile seramik çamurunun suyu %20-25 oranlarına kadar indirilebilmektedir. Geri kalan rutubet ise kurutma fırınlarında seramik çamurunun bünyesinden uzaklaştırılır. Kuru hale gelen çamur şekillendirme metodunun gereklerine göre kuru öğütme değirmenleri veya diğer makinalar yardımı ile istenilen tane boyutuna indirilerek toz haline getirilir.

Spray-dryer metodu ile kurutma: Filterpres, kurutma ve toz haline getirme gibi üç ayrı ana işlemi bir seferde sağlayan oldukça ekonomik ve pratik bir sistemdir. Spray-dryer sistemi; huni biçiminde, ısıtılan bir hacim içerisine sulu çamur püskürtülerek pulvarize edilmesi ve pulvarize olan sulu çamur zerreciklerinin sıcak hava ile karşılaşarak süratle suyunu kaybetmesi prensibi ile çalışmaktadır. Suyu buharlaşan tanecikler, ağırlıkları ve hacim içersindeki hava boşlukları sayesinde huninin alt tarafına düşerler ve buradan da bant vasıtasıyla silolara sevk edilirler. Buharlaşan su ise buhar halinde hacimden çekilerek dışarı atılır. Tane irilikleri ise püskürtme ağzı ve hızı ile ayarlanabilmektedir. Kuru toz seramik çamuru sistemi ile seramik kaplama malzemeleri (fayans ve yer karosu), elektroporselen, izolator, kaliteli ve hassas ölçülü tuğla ve refrakter malzemeler, tabak, kase gibi ürünler preslenerek üretilirler.

3.3. Seramik Çamurunun Şekillendirilmesi

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

Şekillendirme yöntemleri başlıca dört grup altında toplanır:

- Kuru şekillendirme
- Yarı yaş şekillendirme
- Deri sertliğinde şekillendirme
- Yaş şekillendirme yöntemleri

Ancak bu şekillendirme yöntemlerinden seramik endüstrisinde en çok kullanılanları kuru şekillendirme ve yaş şekillendirme yöntemleridir.

3.3.1. Kuru Şekillendirme Yöntemi

Adından da anlaşıldığı gibi, şekillendirilecek olan çamurun kuru şekilde olması gerekmektedir. Kuru çamur hazırlamada bugün seramik endüstrisinde belli başlı iki yöntem uygulanmaktadır.

- Sıvı çamurun püskürtmeli kurutucularda belirli bir rutubete kadar kurutulması
- Filterpresten çıkan plastik çamur keklerinin kurutma odalarında, belirli bir rutubete kadar kurutulduktan sonra birtakım kırıcı-öğütücü makinalarda istenilen tane büyüklüğüne kadar öğütülmesi

Çoğu zaman, presleme işleminde kullanılacak olan kuru granüle çamur, şekillendirilecek malzemenin türüne, şekline ve şekillendirilmede kullanılan presin türüne göre su ile az veya çok rutubetlendirilir, bazı özel yağlarla veya bağlayıcı unsuru olan bir takım maddelerle karıştırılırlar. [4]

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, değişik şekillerdeki tabaklar (düz, köşeli vb.), kase gibi sofraya eşyaları da kuru olarak preslenebilmektedir. [1]

Şekillendirme suyunun azlığı nedeni ile kuru olarak şekillendirilmiş parçaların kuru küçülmeleri de oldukça az olur. Bu da toplu küçülmeyi etkilediğinden, üretilen

parçaların mümkün olduğu kadar istenen boyutlarda fırından çıkmasını sağlar. Şekillendirme suyunun az olması, bazı kurutma avantajlarını da beraberinde getirir. Kurutma süresi ve kurutma hatalarının çok az olması gibi.

Kuru preslemede çok çeşitli preslerden yararlanılır. Her birinin çalışma prensibi ve basıncı ile kullanıldıkları yerler farklıdır. Seramik endüstrisinde en çok kullanılan pres türleri şunlardır:

- Hidrolik presler
- İzostatik presler
- Dirsekli presler
- Döner tablalı presler
- Vidalı presler
- Friksiyon presler
- Enjeksiyon sistemli presler

İster mekanik, ister hidrolik, hangi yöntemle kuvvet üretilirse üretilsin, izostatik presler hariç, preslerde genellikle şekillendirme iki tabla arasında yapılır. Bunlar st baskı ve alt doldurma tablalarıdır.

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 amurunun rutubetinin her tarafta aynı olmaması da şekillendirme hatalarına yol açar. [1]

% 4-8 oranında rutubetli çamurla presleme, kuru şekillendirmenin sınırlarına girer. Bazı preslerde bu az rutubeti, daha preslerken daha da azaltacak bir sistem vardır. Bu da alt ve st plakaların, aynı tlerde olduğu gibi rezistanslar yardımı ile ısıtılmasıdır.

Presleme sırasında basıncın malın her tarafına çok eşit dağıtılabildiği izostatik (hidrostatik) presler de 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.

İzostatik presleme soğuk ve sıcak olmak üzere iki şekilde de uygulanabilmektedir. En çok oksit seramik şekillendirmek için kullanılır. ABD’ de 2m uzunluğunda 1m çapında kanalizasyon boruları da bu yöntemle üretilmektedir. Kullanılan preslerin basınçları 200-4000 kg/cm²’ dir.

3.3.2. Yaş Şekillendirme Yöntemi

Bu yöntemde kullanılan çamur, “döküm çamuru” adı verilen akışkan bir çamurdur. Döküm yolu ile şekillendirme, en çok kullanılan bir şekillendirme yöntemlerinden birdir. Diğer şekillendirme yöntemleri ile üretilemeyen her türlü parça dökümle şekillendirilebilir. Örneğin karışık parça ve şekillerden oluşan sağlık gereçleri tornada şekillendirilemeyen yuvarlak olmayan parçalar, pres kalıplarının yapılması zor ve pahalı olan parçalar, alçı kalıp üzerine sıvamakla şekillendirilemeyen simetrik olmayan tabaklar, bazı özel ateş tuğlaları, çaydanlık, kase gibi sofrta takımı 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. 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.

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 terk edilmektedir. Batarya şeklinde dizilen 25-30 kalıptan oluşan bloklara, bir baştan basınçla döküm çamuru verilmekte ve belli bir süre sonra çamurun fazlası geri boşaltılmaktadır (dolu dökümlerde geri boşaltma işlemi yoktur). Böylece zaman, malzeme ve insan emeğinden kazanç sağlanmaktadır.

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:

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

Döküm çamuru hazırlamada uygulanan ve birbirine göre birtakım farkları ve avantajları olan değişik yöntemler vardır. Porselen döküm çamuru yapımında, oldukça sık uygulanan yöntem; sert maddeler (kuvars, feldspat, bazen de gerektiği takdirde kaolin) sıra ile bilyalı değirmenlerde, bol su ile öğütülürler. Havuzlara boşaltılan çamur buradan filterpreslere basılarak suyundan uzaklaştırılır. Bu arada uzaklaşan su ile birlikte, kaolinden gelmesi muhtemel olan ve dökümde kullanılan elektrolitle uyuşmayan suda çözünebilir tuzlar da atılmış olur. Filterpresten alınan çamur diskler (veya bir başka deyişle çamur kekler) pervaneli açma havuzlarında gerekli su ve elektrolit katkısıyla döküm çamuruna dönüştürülürler.

İnce sert çini yapımında ise; sert hammaddeler bilyalı değirmenlerde su ve gerekirse elektrolit ile birlikte öğütülür. Diğer taraftan suda dağılabilen killer (varsın suda dağılabilen kaolinler) pervaneli açma havuzlarında su ve elektrolitler ile açılırlar. Değirmenden gelen öğütülmüş sert hammaddeler de pervaneli açma havuzlarına alınarak çamur karışımı oluşturulmuş olur. Diğer şekillendirme yöntemlerinde

olduğu gibi, döküm çamuru ile şekillendirmede de bazı hatalar ortaya çıkabilmektedir. Bu hatalar, çamurun yapısından gelebildiği gibi çalışma koşullarından da gelebilir. Çamurdan gelen hataların en sık rastlananları; litre ağırlığının çok düşük yani döküm çamurunun çok sulu olmasıdır, istenen tiksotropide olmaması, çamurun çok fazla veya az öğütülmesi gibi hatalardır. [1-3]

3.4. Seramik Malzemelerin Kurutulması

Seramikte sırlama ve pişirme işleminden önce yapılacak olan en önemli işlem kurutma işlemidir. Büyük sorunlar çıkmasına olanak vermeyecek şekilde, suyun çabuk, ucuza mal edilerek, en iyi şekilde maldan uzaklaşması sağlanmalıdır. Şekillendirmenin yöntemine göre, bir parçada şekillendirme sonunda %5 ile %35 arasında değişen oranlarda su bulunabilmektedir.

Seramikte “kurutma” kavramını açıklamak için şu tanımlama yapılabilir: Kurutma fiziksel bir süreçtir ve rutubetli bir malzemedan 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 kuru olması, kurutma havasının hızı, kurutma süresi ve malın kuruma yüzeyinin büyüklüğüdür. [1]

Seramik çamuru içindeki porlar (gözenekler) aracılığı ile, su yüzeye ulaşır. Burada porlar kapiler (kılcal yol) görevi yaparlar. Bir seramik çamurunun içinde yoğrulma suyu üç durumda bulunur:

- Yüzey suyu: kil taneciklerinin yüzeylerinin film şeklinde saran sudur.
- Por suyu: bu tanımlamada, taneciklerin arasında bulunan su anlaşılmalıdır. Çamurdaki suyun büyük bir kısmını oluşturur.
- Emme suyu: kil taneciklerinin yüzeyinden içine emilme yolu ile giren sudur. Böylelikle bu su, seramik çamurunun plastikliğinde söz sahibi olur. Kurutma sırasında çamurdan en güç ayrılan sudur.

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 sakıncalı olabilir. Bunun nedeni, yüzeyin çok önce kuruyup, içeriden gelen suyun geçmesine engel olacak kadar küçülmesidir. Bu durumda oluşan gerilimler, kutuma çatlaklıklarına ve deformasyonlarına yol açabilir. [5]

Çamurdaki gözeneklerden su uzaklaştıkça küçülme sürer. Küçülmenin nedeni, kil taneciklerinin birbirine yakınlaşmalarıdır. Gözeneklerden suyun uzaklaşmasını, tanecik 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 belirtmiştir:

- Çamurdan buharlaşarak uzaklaşan su buharı ile birlikte hacimsel bir küçülme oluşur.
- Çamur küçülmesini sürdürür, bu arada porlar oluşmaya başlar.
- Hacmin küçülmesi artık sona erer. Ortaya çıkan gözenekler buharlaşan su miktarı ile orantılıdır.

Kurumaya etki eden faktörler şu şekilde özetlenebilir:

- Çamurun tane büyüklüğü ve bunun dağılımı
- Çamurun bünyesindeki hammaddelerin mineral türleri
- Bünyede eriyen tuzların olup olmadığı
- Moleküllerin yapısal düzeni
- Çevrenin rutubet koşulları
- Ortamdaki hava sıcaklığı
- Kurutmaya giren malların boyut, şekil, su oranlarında beraberlik [5]

3. 5. Seramik Malzemelerin Sırlanması

Seramikte “sır” olarak adlandırılan madde, seramik çamurunu ince tabaka şeklinde kaplayarak onun üzerinde eriyen cam veya camsı bir oluşumdur. Seramik sırı olarak nitelendirilen bu camların erime noktaları daima üzerine çekildiği seramik bünyeden (masse) daha düşüktür.

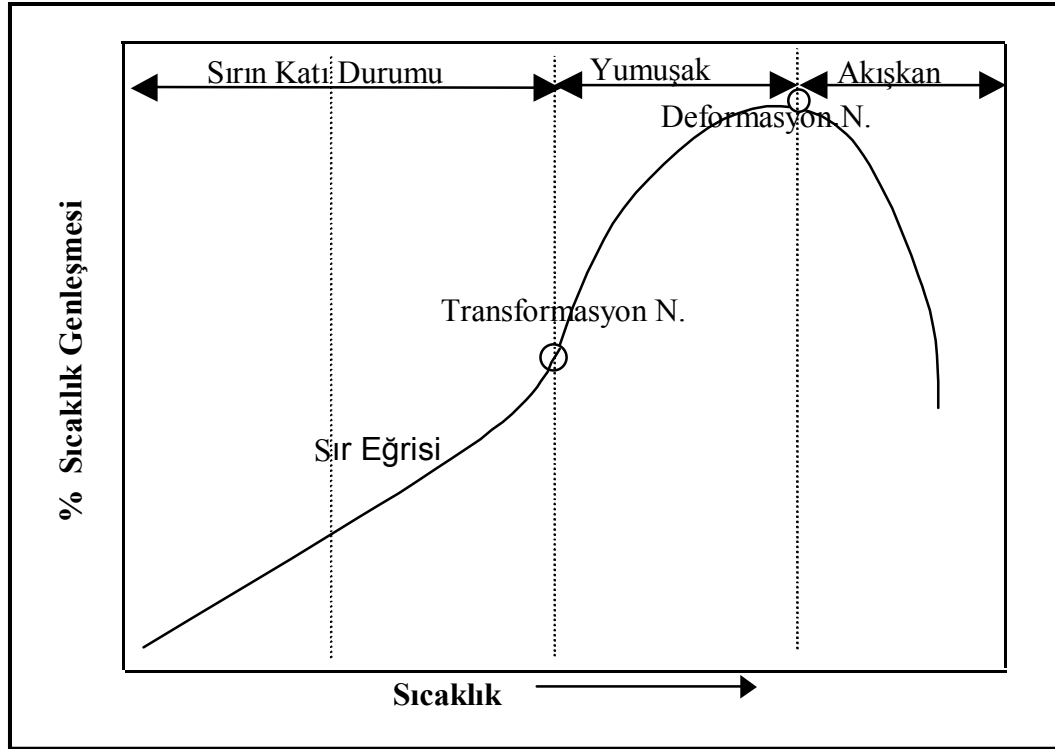
Seramik sırlarında aranan en büyük özellik, üzerine çekildiği çamur ile, normal koşullarda fiziksel ve kimyasal bağlar kurmasıdır. Bu bağların çeşitli nedenlerle iyi veya zayıf olmaları sonucu, sırnın başarısı da belirlenmiş olur. Hatasız bir sır tabakası seramik çamurunun üzerinde genelde çatlamadan ve kavlamadan kalmalıdır. Ancak artistik amaçlarla bu tür ve ya daha değişik sır hataları, istenerek oluşturulabilir.

Sırlanarak kullanılan seramik ürünlerde sırnın çeşitli görevleri vardır. Bunlardan en önemlileri;

- Üzerine çekildiği seramik çamurunun çeşitli sıvı ve gazlara karşı dayanıklı olmasını sağlamak
- Çamura etki eden, fiziksel ve kimyasal etkenlere karşı, çamurun karşı koyma gücünü arttırmak (Çizilme, kırılma, asit-baz etkileri gibi.)
- Çamur üzerinde parlak ve kaygan bir yüzey oluşturarak malzemenin çekici ve dekoratif bir görünümde olmasını sağlamak
- Renkli pişme gösteren çamurların üzerinde örtücü bir tabaka oluşturmak
- Seramik yüzeyine renk ve doku özellikleri getirerek estetik değerini arttırmak
- Sır altına uygulanan dekorasyonu koruyarak, dış etkenlerden yalıtım
- Malzemenin yüzeyinin kolay temizlenebilir olmasını sağlamak
- Malzemenin, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerini geliştirmek

Sır, belirli bir silikat karışımının, bu karışımın gerektiği sıcaklıkta eritilmesi sonucu elde edilir. Pişme sırasında sırnın erimesi tek bir noktada olmayıp, sırnı oluşturan silikat karışımının sinterleşmesine bağlı olarak, kimyasal bir reaksiyon boyunca yavaş yavaş olur. Artan sıcaklıkla birlikte karışım giderek cama dönüşür ve bunun

sonucunda sır artık akışkan olur [7]. Şekil 3.1’ de sırn sıcaklığa bağlı olarak ergimesini gösteren bir dilatometre eğrisi verilmiştir.



Şekil 3. 1. Sırın sıcaklığa bağlı olarak ergimesini gösteren bir dilatometre eğrisi.

Sırlar bileşimi itibariyle kolay eriyen camlar olup bu bileşim her sır için farklıdır. Sırların bileşimine girebilen oksitler, SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , Li_2O , CaO , MgO , SrO , BaO , ZnO , PbO , SnO_2 ve ZrO_2 ’ dir. Tüm sırlarda ortak olarak kullanılan tek oksit SiO_2 ’ dir. Bu adı geçen oksitlerin yanı sıra sırları renklendirmek için; Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Co_2O_3 , NiO , CuO , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 ve UO_3 gibi oksitler de renk verici oksitler olarak kullanılmaktadır.

Uygun silikat karışımının katı durumdan akışkan duruma gelmesi, pişme sıcaklığının artırılması ile elde edilebiliyorsa, bu oluşumun tersine olması, yani sırn akışkan durumdan donmuş ve katı duruma gelebilmesi içinde soğutma işlemi gereklidir.[8]

Bu reaksiyonlar sırasında, sırn artan sıcaklığın etkisiyle yumuşamaya başlaması, seramik dilinde “transformasyon sıcaklığı” olarak adlandırılır. Sıra etki eden sıcaklık

arttıkça, sonucu belirleyen bir nokta daha ortaya çıkar ki, bu nokta erimeyi belirleyen “deformasyon noktası” dır. Her sırda bu noktalar farklı sıcaklıklarda ortaya çıkmaktadırlar. Bu noktaların saptanmasında en büyük yardımcı araç “dilatometre” ayardır. [1]

Bir sırın, verilen bir sıcaklıkta erimesine çok sayıda faktör olumlu veya olumsuz etki eder. Bu faktörlerin başında, sırın belirlenen sıcaklığa erişmesi için geçen süre gelir. Normal koşullarda sekiz saatte gelişebilen bir sır, istenilen sıcaklığa dört saatte erişen bir fırın içinde aynı şekilde gelişmez. [1]

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 erime için etkin bir rol oynar. Bünyesinde alkaliler, lityum ve kurşun ile silikat oluşturan sırlar, alüminyumca 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. [1]

3.6. Sır Seger Formülü

Sırda kullanılan oksitlerin çokluğu dolayısıyla sırların bileşimlerini bir araya toplayarak bir tablo veya grafik olarak göstermek mümkün değildir.

Seger tarafından, en uygun görülen yol, bunları kimyasal formül altında toplamak olmuştur. Seger, sıra giren oksitleri öncelikle bazik oksit (RO veya R_2O), amfoter oksit (R_2O_3) ve asidik oksit (RO_2) olmak üzere üç kısma ayırmıştır. Sır formülünde tüm bazik oksitlerin mol sayılarının toplamı “1” olacak şekilde hesap ederek vermiştir. Bu sebeple sırın kimyasal bileşimini sadece oksitlerin birbirine oranı şeklinde gösteren her formül bir Seger formülü değildir. Ancak bazik oksitlerin mol sayıları toplamı “1” ise formül Seger formülüdür. [8]

3.7. Seger Formülüne Giren Oksitlerin Özellikleri

3.7.1. 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. PbO sıırı yumuşatarak sıra esneklik kazandırır. Sırın içinde PbO arttıkça sıranın erime noktası düşer.

Kurşun bileşiklerinin çoğu zehirlidir. Gıda maddeleri için üretilen seramik kapların sırlarının içinde PbO kullanılacaksa, gerekli olan PbO hiçbir zaman sülyen (Pb_3O_4), mürdesenk (PbO) ve ya kurşun karbonattan ($PbCO_3$) alınmamalıdır. Bunların yerine, kurşun oksidin genellikle silisyum di oksitle bağlı olarak sırcalaştırıldığı ve zehirsiz olan kurşunlu sırcalar kullanılmalıdır [1,8].

3.7.2. Potasyum Oksit ve Sodyum Oksit (K_2O ve Na_2O)

Alkaliler olarak adlandırılırlar. Sırlarda eritici olarak büyük rol oynarlar. Renksiz, zehirsiz ve ucuzdurlar. Ancak yüksek genleşme katsayısına sahip olduklarından sırlarda çatlamalara yol açabilirler. Sodyum oksidin genleşme katsayısı daha fazladır. 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 başladığı sıcaklık belirlenebilir.

Alkalilerin düşük olan viskozitelerini yükseltmek için alüminyum oksit, çinko oksit, baryum oksit gibi oksitler sıra katılabilir. Potasyum ve sodyumun tüm tuzları suda çözünür olduklarından soda, potas, potasyum nitrat gibi bileşikleri sırlarda ancak sırcalaştırılabildikleri zaman kullanılabilirler.

Doğada feldspat olarak adlandırılan hammaddeler alkalice zengin bileşiklerdir:

K_2O . Al_2O_3 . $6SiO_2$ - Potasyum feldspat (Ortoklas)

Na_2O . Al_2O_3 . $6SiO_2$ - Sodyum feldspat (Albit)[1,8]

3.7.3. Kalsiyum Oksit (CaO)

Sırlara CaO katmak için genellikle CaCO_3 yapısındaki mermer, tebeşir ve kalk taşından yararlanılır. CaO sır içerisinde diğer oksitlerle birleşerek cam oluşumuna yardımcı olur. Özellikle B_2O_3 ile birleşmesi sonucu sert sırlar ortaya çıkar. 1040°C 'de sırdaki CaO oranı 0,25 molün üzerine çıkarsa, sırdaki parlaklık yerini matlığa bırakır.

Genellikle mat sır yapımında sıra gerekli CaO dolomitten (CaCO_3 , $\text{MgCO}_3 = 184$) alınabilir. Bu durumda aynı mol oranında MgO da sıra girmiş olur. Diğer bir CaO içeren hammadde de wollastonittir. ($\text{CaO}.\text{SiO}_2=116$) doğal bir kalsiyum silikat olan bu hammadde ile sıra aynı mol oranında SiO_2 girer. Bu hammadde sentetik olarak da üretilir [1].

3.7.4. Çinko Oksit (ZnO)

ZnO 1100°C 'nin altında sırda, 0,05-0,20 mol arasında parlaklığı arttırıcı rol oynar. 0,30 molden başlayarak artan oranlardaki katkılarda ise matlaştırıcı ve erimeyi geciktirici etki yapar. Sırın esnekliğini de arttıran ZnO, sahip olduğu düşük genleşme katsayısı ile nedeni ile sırlarda çatlaklığı önleyici rol oynar. Çinkolu sırlar ile güzel kristal sırlar elde edilebilir [1].

3.7.5. Magnezyum Oksit (MgO)

Az katkılarda sırda parlaklık etkisi yapan MgO in bu katkısının 1100°C ' de 0,10 molü geçmemesi gerekir. Katkı oranı arttıkça sır giderek matlaşır. Düşük genleşme katsayısı nedeni ile sır çatlaklarını önlemede yardımcı olur.

MgO sırlarda genellikle manyezitten ($\text{MgCO}_3=84$) alınarak kullanılır. Dolomit ve talk da ($3\text{MgO}.4\text{SiO}_2.\text{H}_2\text{O}= 378$) MgO içerirler ve sıra direkt olarak %10-20 arasında katıldıklarında sırı matlaştırır.

MgO katkılı sırlarda büyük ölçüde sert yüzeyler elde edilebilir. Bu sırlar, başta hava koşulları olmak üzere, asit ve bazlara karşı dirençlidirler [1].

3.7.6. Baryum Oksit (BaO)

Az oranda sıra yapılan BaO katkısı sıra parlaklık, oranın artması ilse matlık verir. BaCO₃ tan alınan BaO zehirli olduğundan, açık yaralı uzuvlar için tehlikelidir.

BaO katkısı sırları sertleştirmesine karşın, kimyasal dayanıklılığını azaltır. Genel olarak BaO katkısının 1110 °C'nin altında 0,10 molü geçmemesi gerekir. Alkalice zengin sırlarda BaO ile yapılan matlaştırmalarda çoğunlukla sır yüzeyinde kabarcıklar ortaya çıkar [1].

3.7.7. Stronsiyum Oksit (SrO)

Sırlardan genellikle SrCO₃ tan alınarak kullanılır. Çok az katkı oranlarında bile sırda iyi bir erime sağlar. Sırlarda CaO' e benzer özellikler. Kap-kaçak ve sağlık gereçleri sırlarında kullanıldığında çizilmeye karşı dayanıklı olmasından ve asitlere dirençliliğinden yararlanır.

Sırlarda sık görülen iğne deliği hatalarını gidermek için 0,1 mol SrO katkısı bile yeterli olabilir.

3.7.8. Lityum Oksit (Li₂O)

Seramik ve emaye sırlarında yeni kullanılmaya başlanan lityum oksit sırlarda alkalilerin yaptıkları etkiyi gösterirler. Erime noktası 1700 °C olmasına karşın sırlarda çok iyi bir eritici olarak etkisini gösterir. Alkalili artistik sırlarda lityum oksit oranının çok yükselmesi sonucu büyük kristaller elde edilebilir. Lityum bileşiklerinin en büyük dezavantajı, fiyatlarının oldukça yüksek olmasıdır.

Sodyum oksit ve potasyum oksit içeren alkalili sırlara oranla lityum oksidin genleşme katsayısı daha düşüktür. Gene aynı alkalilere oranla lityumlu sırlarda, parlaklık, daha fazla olup, hava koşullarına ve asitlere direnç de daha yüksektir.

Doğada lityum çeşitli bileşiklerde bulunur: Lepitolit, petalit, spodumen. Seramik endüstrisinde kullanılan yapay lityum bileşikleri ise şunlardır: Lityum aluminat, lityum karbonat, lityum silikat, lityum titanat, lityum-zirkon silikat [1,8].

3.7.9. Alüminyum Oksit (Al_2O_3)

Sırlarda alüminyum oksit almak için genellikle kaolin, kil ve feldspatlardan yararlanılır. Tek başına erime noktası 2050 °C dolayında olup sırlarda erime noktasını da belirgin bir şekilde yükseltir. SiO_2 uygun ortamda birleştiği zaman, sırn matlaşmasını, bor tülünün oluşmasını ve kristal ayrışmalarını engeller. Sıra aynı zamanda geniş bir erime intervali kazandırır.

Alüminyum oksit sıra kaolin ve kilden sokulduğu zaman, sırn sırlanacak ham ve ya bisküvi pişirimi yapılmış çamur üzerinde çok iyi tutunması da sağlanır. Sırlarda kullanılan kil ve kaolinin bir diğer görevi de, sırn çökmesini önlemek böylece onu süspansiyonda tutmaktır.

Alüminyum oksit sırlarda viskoziteyi yükselttiği gibi, onların kimyasal direnç kazanmasını da sağlar [1,8].

3.7.10. Silisyum Dioksit (SiO_2)

Tüm sırlarda tek ortak oksit olan silis kaolin, kil, feldspat ve en çok da kuvarstan alınarak sırlara sokulabilir. Sırlarda cam oluşturuçu olarak tanımlanabilen silis, bu görevini ancak bazik oksitler ile uygun oranlarda birleştiği zaman yapar. Sırlarda silis oranının artması ile orantılı olarak, sırların erime sıcaklığı derecesi de yükselir. Sırn kimyasal maddelere karşı dirençli olması, silisin belirli bir orana yükselmesi ile sağlanır.

Kuvars, düşük olan genleşme katsayısından yararlanılarak, sırlarda ortaya çıkan sır çatlaklarının giderilmesinde de kullanılır. Bu önlem alınırken kuvarsın sır içine en ince şekli ile katılması gerektiği de göz önünde tutulmalıdır [1].

3.7.11. Bor Oksit (B₂O₃)

Bor oksit sırların erime sıcaklıklarını kolaylıkla düşüren en uygun oksitlerden biridir. Ancak sırlarda 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 sırn saydamlaşmasını sağlamak amacıyla sırdaki alüminyum oksit oranını arttırmak yeterlidir.

Sır çatlaklarının giderilmesi için, sırlara az miktarda bor oksit katkısı olumlu, %12’nin üzerindeki katkıları ise olumsuz etki yapar.

Yapılarında bor oksit ve kalsiyum oksidi birlikte bulunduran sırlar bir çok iyi özelliklere sahiptirler. Örneğin çizilmeye karşı dirençli, parlak yüzeyli ve geniş bir erime intervaline sahip olmaları gibi [1].

3.8. Seramik Sırlarının Hazırlanmaları

Sır hammaddeleri gerek tabii olarak gerekse sentetik olarak elde edilebilirler. Bu maddeler sırn kullanım amacına göre ham olarak ve ya fritleştirilmiş (sırçalaştırılmış) olarak tartılarak sır reçetesi hazırlanır. Tartımı yapılmış sır reçetesi, içi seramik kaplı silindirik, bilyalı değirmenlere konur ve kuru ve ya yaş halde öğütülür. Öğütülen sırn tane iriliği kullanım amacına göre ve sırn çeşidine göre çok önemlidir. Fakat hangi çeşit sır olursa olsun 100 µm. altına kadar öğütülmelidir. Ayrıca sırn 0,2 ve 63 µm. arasındaki tane iriliği dağılımı da oldukça önemlidir. Az öğütülmüş sırlar sıcaklığı yükseltir ve mat görünümündedirler. Fazla öğütülmüş sırlar ise sıcaklığı düşürürler, ancak yüzey alanı artacağından yüzey gerilimi artar ve sır toplanmalarına neden olabilir.

Sulu olarak hazırlanmış sırda elek bakiyesi, litre ağırlığı, viskozitesi, PH-değeri ve süspansiyon özellikleri çok önemlidir. Ayrıca ayarlanmış sır kullanım zamanına kadar belli bir harekette tutulmalıdır. Aksi halde sırn yapısındaki bileşikler ayrışabilir.

Ayarlanan sırlara, uygulanacak bünyenin yapısına göre ve adhezyon kuvvetini arttırabilmek için gerektiğinde organik yapıştırıcılar ilave edilebilir. Bunlar; CMC (karboksi metil selüloz), $MgCl_2$ (magnezyum klorür, Dekstrin) vb. gibi %0,8'in altında kullanılmalıdır. [1,8]

3.9. Seramik Malzemelerin Sırlanmaları

Sırları kullanılmadan önce, yani “sırlanma” olarak adlandırılan işleme başlamadan önce, bazı önlemlerin alınması gereklidir. Bu önlemlerin çoğu, sırların daha hazırlanma aşamasında iken kontrolü ile başlar. Başarılı bir sırlama işlemi sürdürebilmek için, sırlın su oranının çok iyi ayarlanması gereklidir. 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 bisküvi pişirimi yapılmadan sırlanabilir. Fakat ince parçalar sırlama öncesi direnç kazanmaları amacıyla, seramik teknolojisindeki türüne uygun sıcaklığa kadar bisküvi pişimi uygulanır. [4]

Bisküvi pişim sıcaklığının sık sık değişmesi sonucu az pişmiş parçalar, normal pişmiş parçalara oranla daha fazla sır emerler. Fazla pişmiş parçalarda görülen en büyük hata da sırlın emilmemesi sonucu ince sırlanması ve parçanın uzun süre ıslak kalması olayıdır.

Sırlanacak olan parçaların yüzeylerini tozsuz, yağsız ve kuru olmaları sağlanmazsa, toplanma, sır alamama gibi sırlanma hataları ortaya çıkar. [4]

Sırlanma sırasında ortaya çıkan bir diğer hata da çok ince et kalınlığına sahip olan parçaların, sırlanma sırasında çabucak ıslanarak suyu dışarı kummalarıdır. Çoğu zaman piştikten sonra fark edilebilen bu hatanın önüne geçebilmek için, ince parçaların önce bir yüzünün sırlanması, iyice kuruduktan sonra ikinci yüzeyinin

sırlanması yapılmalıdır. Diğer önlemler de sırn litre ağırlığını çok düşük tutmamak ve gerekiyorsa sırn ve ya parçayı hafif ısıtmak olabilir.

Daldırma yöntemiyle yapılan sırlamada, parçanın içinde ve ya formuna göre çukur yerlerinde birikecek olan fazla sırn, farklı kalınlıkta sırlanmaya neden olmaması için iyice süzdürülmesi gerekir.

Sırlama hatası olarak görülen fakat aslında parçanın formundan ileri gelen başka bir hata da, kesin ve sivri köşelerin yeterince sırn almamasıdır. Bu bölgelerde sırn ince olup, alttaki pişmiş çamurun rengi görülür.

Büyük ölçüde özsüz hammaddelerden oluşan seramik sırlarına, sırlamada kolay çalışmayı sağlamak amacıyla, yapay olarak özlülük ve rahat bir akıcılık kazandırılabilir. Sıra belli ölçülerde katılan sodyum silikat, dekstrin gibi maddeler, türlerine göre sıra akışkanlık kazandırdıkları gibi, aynı zamanda sırn parça üzerinde fırına girinceye dek direnç kazanmasını ve elle tutmalardan etkilenmemesini de sağlarlar.

Sırlama işlemi sürdürülürken, özellikle daldırma yönteminde kullanılan kapların içindeki sırn sürekli çöktüğü de unutulmamalıdır. Çökme sonucu sırn bileşimi de değişeceğinden, sırn hataları ancak sırn pişimi sonucu ortaya çıktığında fark edilebilir. Elle yapılan küçük çaplı sırlamalarda sık sık basit bir karıştırma sistemi uygulanabilir. Endüstride uygulanan sistemlerde sırlama kazanlarında hava kaynatmalı ve ya pervaneli karıştırıcılar kullanılarak, sırlama süresince sırn çökmesi önlenir.

Seramikte sırn parça üzerine uygulanması çeşitli yöntemlerle yapılır. Bu yöntemler, parçanın özelliğine göre bazen bir arada da kullanılabilir. Örneğin çaydanlık, vazo gibi parçaların içinin akıtılarak, dışının ise püskürtmeyle sırlanabilmeleri gibi. [1,2]

3.9.1. Püskürtme Yöntemi

Daldırma ile sırlamanın olanaksız olduğu durumlarda, örneğin çok büyük parçaların, et kalınlığı ince olan ve ye ilk pişirimi yapılmamış parçaların sırlanmasında, püskürtmeyle sırlama yöntemi uygulanır.

Sır, sırlanacak parça üzerine, pistole adı da verilebilen özel püskürtme tabancaları ile atılır. Sır tabancasının püskürtme ağız açıklığı, püskürtme basıncı, sırn kıvamı, püskürtme mesafesi, başarılı bir sırlamada rol oynayan önemli faktörlerdendir. [1,6]

3.9.2. Daldırma Yöntemi

Bisküvi pişimi yapılmış ince parçalar ile, kalın olması koşulu ile ham parçalar da daldırma yöntemi ile sırlanabilir.

Parçanın daldırıldığı sır içinde tutulma süresinin, parçanın ince ve ya kalın sırlanmasında büyük rolü vardır. Daldırma sırasında parçanın elle ve ya herhangi bir yardımcı malzeme ile tutulması sonucunda 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. [1,6]

3.9.3. Akıtma Yöntemi

Bu yöntemle, sırn 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 plakalarının sırlanmasında kullanılır. Yüksek verimli bir sırlama yöntemidir.

Başarılı bir akıtma sırlaması yapmak için her şeyden önce sır perdesinin kesitsiz, her tarafta aynı incelikte akması gerekir. Bu, sır haznesinin iyi beslenmesi, sırn iyi

süzülmesi, hazne perde aralığının iyi ayarlanması ve çapaksız olması gibi faktörlerin hepsini bir arada çok uyumlu olmaları sonucu sağlanabilir.

Su bandının hızının da çok iyi seçilmesi gerekir. Parça üzerindeki sırn kalınlığı, sırn yoğunluğu, sır perdesinin kalınlığı ve bandın hızı ile çok yakından ilgilidir.

Yine bu gruba ait olması uygun olan bir diğer akıtmalı sırlama sistemi ise merkezkaç kuvvet tekniğinden yararlanılarak yapılan sırlama yöntemidir. Kalın duvar ve yer kaplama plakalarının çoğu zaman ilk pişirimi yapılmaksızın dik olarak bir bantta yürümesi sırasında, sır dönen bir sistem ile plakaların yüzeylerini sırlayacak şekilde savrulur. Gene yürüyen bandı hızı ve dönen sır fişkirticisinin devir sayısı ayarlanarak, parçaların istenen kalınlıkta sırlanması sağlanır. [1,6]

3.9.4. Tozlama Yöntemi

Daha çok emaye endüstrisinde uygulanan bu yöntem, bazı zorunlu durumlarda seramik parçaların sırlanmasında da uygulanır.

Reçetesinde suda çözünen maddeler bulunan bir sır, sırcalaştırılma 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, sırn parçaların yüzeylerine iyi dağılmaması sonucunda ortaya çıkar. Parçaların taşınmaları ve fırına yerleştirilmeleri sırasında, eğer sırn parçaya yapıştırıcı bir madde kullanılmamışsa, dikkatli davranmak gerekir.

Bütün bu sırlama yöntemlerinin dışında, çoğunlukla artistik amaçlarla, büyük veya küçük, her türlü parça fırça ile sırlanabilir. [1,6]

3. 9. 5. Tuzlama Yöntemi

Ancak pekişmiş çini ürünlerine uygulanan bu tür sırlama, uygulamadaki özgünlüğü nedeni ile diğer sırlama yöntemlerinde her yönü ile ayrılır.

Sırlamanın esasını, fırın içinde oluşan tuz buharı oluşturur. Tuzlama yönteminin uygulanmasının yapıldığı durumların açık ateşli çalışan kamara türü fırınlar olması zorunludur. Fırınlarda kullanılan yakıtlar, açık ateşi sağlayabilecek odun, fuel-oil, mazot veya gaz gibi yakıtlardır. Günümüzde Amerika’da özel tünel fırınlarda tuz sıırı ile sırlaman yapılmaktadır.

NaCl özel adı ile bilinen tuz, fırın içine malların sinterleşme 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 olayını başarılı bir şekilde gelişmesi için bazı koşullar gereklidir.

Fırına atılan tuz, ilk fırın atmosferindeki su buharı ile birleşerek NaOH ve HCl e dönüşür. Bu oluşan NaOH de çamurda SiO₂ ve Al₂O₃ ile birleşerek, çok ince bir cam olan “tuz sıırı” nı oluşturur.

Tuz sıırının rengine 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 alüminyum içen killer ile karıştırılmış seramik boyaarı kullanılır. Bu da tuz sıırı dekorasyonunun en belirgin örneklerindendir. [6,7]

3. 9. 6. Fırça ile Sırlama Yöntemi

Artistik çalışmalarda büyük veya küçük her türlü parça, boya fırçası ile bir tuval üzerinde fırça ile resim boyar gibi sırlanabilmektedir.

3.9.7. Elektrostatik Sırlama

metal sanayiinde uygulanmakta olan bu sistem 1960'lı yıllarda bu yana seramik sanayiinde de kullanılmaktadır. Sistemin amacı daha iyi sır yüzeyi elde etmek ve iş gücünden tasarruf ederek verimi arttırmaktır.

Klasik püskürtme teknolojisinde, yüksek hava basınçlarına ihtiyaç duyulduğu için, ürünün her bölgesinde sır kalınlığını kontrol altında tutabilmek oldukça zor bir hal almaktadır.

Elektrostatik sırlama da ana düşünce daha düşük hava basıncını kullanarak (klasik püskürme işlemlerinde kullanılan basıncın yarısı gibi), elektrik yükü altında sır taneciklerinin ürüne yapışmasını sağlamaya çalışma prensibine dayanmaktadır. Bu nedenle tank içindeki sıra $\cong 100000$ volt statik elektrik yükü verilmektedir. Böylece zıt kutuplarda (+,-) bulunan sır molekülleri aynı kutuplara getirilmektedir. Bu elektrik yükünden dolayı gerekli olan hava basıncı a 2-3 atmosfere kadar indirilebilmektedir.

Kabin içine konveyör bant ile giren ürün ısıtılarak iletken hale gelmekte ve metal konveyör bant yardımı ile elektrik yüklü sır tanecikleri için çekim alanı oluşturulmaktadır. Ürünler temizlenip, tozlardan arındırıldıktan sonra ilk sırlama kabinine girerler. Bu kabinden aşağıdan yukarı doğru, hareketli ve değişik açılardan sır püskürten bir askı üzerine 10 adet pistole monte edilmiştir. Ürünün kendi eksenini etrafındaki hareketi ve pistolelerin aşağı-yukarı hareket etmeleri sonucu ortama püskürtülen sır ürünün yüzeyine yapışır. Ürün daha 3-4 m uzunluğunda bir tünel kurutucudan geçerek ikinci sırlama kabinine girer. Aynı metot ile ikinci kat sır atıldıktan sonra, ürünler alınarak fırına gönderilir. Bantlar yıkama kabininde yıkanarak ikinci ürünler için hazır hale getirilir. Ayrıca diğer sistemlere göre sır

zayıyatı daha az olmaktadır. Çok yüksek sırlama adetlerine ulaşmak bu sırlama yöntemi ile mümkün olabilmektedir.

Ancak sistemin en büyük dezavantajlarından biri de, kompleks ürünler için, kompleks ürünlerin bazı bölgelerinin el ile sırlanmasının kaçınılmaz olmasıdır. [6]

3.9.8. Disk-Santrifüj Sırlama

Seramik endüstrisinde yeni bir uygulama olan disk-santrifüj sırlama yöntemi, tabak vb. ürünlerin üretimindeki sırlama tekniklerini tamamen değişime uğratmaktadır. Geleneksel püskürtme sistemlerine göre oldukça fazla avantajlı yönleri vardır.

Disk-santrifüj sırlama yönteminde püskürtme tabancasıyla sır uygulaması için gerekli olan teçhizat bir çok durumda tamamen elimine edilebilir. Santrifüj kendisi, 15-25 cm çaptaki ve tipe göre 7,6-10 cm genişlikteki birkaç plastik yada pleksiglastan yapılmıştır. Disk, bir tekerlek göbeği yada monoblok olarak bilinen bir üniteye bağlanır. Monoblok bir eksen üzerinde bir sır uygulama ünitesidir. Bu göbek, değiştirilebilen hızdaki motor vasıtasıyla hareket ettirilir ve 500 rpm kadar disk hızındaki bu değişim, farklı sır etkilerini elde etmek için kullanılır.

Tek yada daha fazla disk, bir paslanmaz çelik veya fiberglas kabineye yerleştirilmiştir. Kabine önden bakıldığında, diskin bir kenarı veya üst görüntüsü başlı başına plastik dikey yüzeyler serisi olarak görünür. Dikey yüzeylerin sayısı ve buna bağlı olarak her bir yüzey arasındaki genişlik, bir disk stili ile diğeri arasında değişir ve böylece sırlama etkisini değiştirir.

Sır döner diske pompalanırken, ayrı disk yüzeyleri sırrı disk kenarından saçarak atomize eder. Bu dönme hareketi ile oluşan merkezkaç kuvvetine dayanır. Bu şekilde, küçük sır damlacıklarının sabit bir akımı, seramik kütle yüzeyine çöker.

Sırın özellikleri, disklerin hızı, disk stili ve sırlanacak parçanın disk altından geçme hızı gibi karakteristikler değiştirilerek pürüzsüz yüzey sonuçlarından, özel damlacık etkilerine kadar çeşitli değişken sonuçlar elde etmek mümkündür.

Ayrı disk yüzeyleri arasındaki boşluğu azalttıkça, daha ince sır damlacıklarının atomizasyonu gerçekleşir. Diskin hızının artması da daha ince atomizasyonun gerçekleşmesini sağlar. Diskler, sır etkilerini değiştirmek için kolaylıkla değiştirilebilir.

Disk-santrifüj sırlama tekniğinin geleneksel püskürtme tekniğine göre avantajlarını şöyle sıralayabiliriz;

- Yüksek yüzdede artık sır kazanımı
- Sıkıştırılmış hava teçhizatının eliminasyonu
- Bir geçişte daha kalın bir sır kaplamasının uygulanabilmesi
- Kolay sıralama imkanı ve düşük bir maliyet sağlaması [6]

3.10. Sırçalaştırma (Firtleştirme)

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:

- Suda çözünen maddeleri suda çözünmez silikatlara dönüştürmek.
- Zehirli maddeleri diğer maddeler ile bağlayarak zehirsiz hale getirmek
- Sırlara daha düşük pişme sıcaklığı sağlamak.
- Renk veren oksitlerin sır içinde daha iyi dağılmasını sağlamak ve boyama gücünü arttırmak.

Firtli bir sır hazırlanmak istenildiğinde sırçayı oluşturan hammaddelerin tamamı sırçalaştırılmaz. Başta kaolin olmak üzere, gerekiyor ise suda çözülmez olması

koşulu ile bazı diğer maddelerin bir kısmı da sırcalaştırılmadan ayrılır. Bu ayrılan maddeler sonradan sırça ile değirmene öğütölme aşamasında katıldıkları için “değirmen atkısı” adını alırlar.

Değirmen katkısının en önemli görevi, sırn değirmende ve stokta çökmesini önlemek, sırlama sırasında sırn malın üzerinde henüz ham iken daha iyi tutulmasını sağlamaktır.

Hesaplanan ve tartımı yapılan sırça reçetesindeki hammaddelerin tümünün daha önceden kurutulmuş, iyice ve kuru olarak öğütölmüş olması gerekir. Bu hammaddeler öğütölmeden önce birbirleri ile toz halinde iyice harmanlanırlar.

Firtin öğütöldüğü fırınlar özel sırça fırınları olup, periyodik çalışan potalı ve tekneli olanları ile, kontinü çalışan döner fırınlar en çok kullanılan tiplerdir. Bu fırınları içinde sırça malzemesi, akıcı bir cam oluncaya dek eritilir.

Eriyen kızgın cam fırından direkt olarak suya aktarılarak boşaltılır ve böylece su içinden aniden soğuyan boncuk görünümünde sırça elde edilir. Eriyen cam fırından alından sonra, su yerine özel valslerden geçirilirse, öğütölmesi daha kolay olan yaprakçık şeklinde sırça elde edilir. [6,8]

Kullanılan hammadde reçetelerine göre firitler opak,mat ve transparan olabilirler.

3.10.1. Mat Firit

Srda cam fazına gömölmüş halde kristallerin bulunmasından veya erimiş sırn soğurken sırn küçölmesiyle düzgün olmamasından sır yüzeyinden yansıyan ışınlar kırılırlar ve difüze olurlar. Böylece matlık meydana getirirler. Mat sırlar, pişme sıcaklıklarının üzerinde pişirilirse çoğunlukla parlaklık özelliği gösterirler. Hata olasılığı oldukça yüksektir. Yüzey gerilimi diğer fritlerden farklıdır. Bu yüzden fırın ısılarına karşı hassastır. Mat firit için kullanılan hammaddeler; kuvars , albit, borikasit, boraks, çinkooksit, kalsit, potasyumnitrat, zirkon, baryumkarbonat, alümina kullanılır. Matlaştırıcı olarak kalsiyum ve çinko kullanılır. Mat firit

üretiminin yanında birde yarım mat firit üretilir. Yarım mat firitte kullanılan hammaddeler, PbO, kuvars, kalsiyumoksit, borikasit, CaF_2 ’ dir.

3.10.2. Opak Firit

Sırda opaklık cam fazında erimeyen ve değişik kırılma indeksine sahip partiküller yada kabarcıklardan dolayı meydana gelen difüzyonla, yansıması ve kırılmasının bir sonucudur. Opak firitin yüzeyi parlak görünür. Opak firitle hazırlanmış sırlar, bünyenin istenmeyen renginin örtülmesini, estetik bir görünümü ve yapıya sağlamlık verilmesini sağlarlar. Bu nedenle opak firitler örtücülüğü nedeniyle diğer firitlerden ayrılırlar. Opak firitlerin renklerle uyumu oldukça iyidir. Opak firit bileşiminde %30-35 kuvars, %5-10 dolomit, %5-10 mermer, %4-8 potasyum feldspat, %3-6 borik asit, %2-5 KNO_3 ve firiti opaklaştırmak için %20-25 ZnO, zirkon silikat ve alümina kullanılır. Kullanılan beyaz parlak firit, doğal olarak yüksek ısıya dayanıklı sır bileşiminin erime sıcaklığını yardımcı materyallerle birlikte dikate değer bir şekilde düşürür. Bu yüzden beyaz sır çeşidi olarakta kullanılırlar.

3.10.3. Transparan Firit

Cam fazı meydana getiren, ergime derecesi düşük firit çeşitidir. Transparan sırlar yüzeye gelen ışığı hava-sır ara yüzeyinden geçirirler. Transparan firitler Çözünürlüğü önler ve yüksek sıcaklıktaki sır derecelerini düşürmekte oldukça etkindirler. Transparan firitlerde erimenin tam olabilmesi için seger formülündeki $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranının 1/10 olması gerekir. Firit bileşiminde %50-60 oranında kuvars, akıcılığı sağlamak için %20-25 oranında Na_2O , K_2O , PbO, B_2O_3 , %15-20 oranında Al_2O_3 , ZnO, KNO_3 , BaO, MgO, CaO kullanılır. Hazırlanan transparan firitlerin genelde en büyük kullanım amacı çözünürlüğü önlemek ve yüksek sıcaklıktaki sır ergime derecelerini düşürmektir.

3. 11. Seramik Malzemelerin Pişiriminde Sırda Meydana Gelen Değişimler

3.11.1. Bünyeden Fiziksel Suyun ve Kristal Suyun Uçurulması

Sırın bünyesinde bir miktar fiziksel su mevcuttur. Bu suyun kurutma yöntemi ile uçurulması gerekir ve ayrıca bünyede ham olarak bulunan kaolin ve diğer kil minerallerinin kristal suyunun teknolojiye uygun bir şekilde uçurulması gerekmektedir.[1]

3.11.2. Bünyedeki Gazların Çıkartılması

Gerek alt bünyede ve gerekse sırın içinde bulunan ve ya kalsine edilmiş maddeler gaz ihtiva etmektedirler. Bu gazların sırın sıvı hale dönüşmeden önce bünyeden uzaklaşması gerekmektedir. Örneğin kalsiyum karbonattan karbondioksitin uzaklaşması gibi. [1]

3.11.3. Sırın Yumuşaması ve Gelişmesi

Bu safhada önce sırın kristal yapısı bozulmaya başlar ve amorf yapıya dönüşür. Bu sırada gerek kendi içindeki gerek alt bünyedeki gaz çıkışları devam eder. Sırın hacmi ve yoğunluğu değişir. Bu aşamada sırın viskozitesi çok önemlidir. Önce sır kendini yüzeyde çeker, sonra yumuşar yayılmaya başlar ve gaz çıkışları da tamamlanmaya başlar. Sıcaklık yükselmeye başladıkça sır tamamen sıvılaşır ve iyice yayılır. Bu arada alt bünyenin gözeneklerinin içine girer ve orada çözebileceği bileşikleri çözerek ara tabaka oluşmasını sağlar. Bu tabakanın oluşması her iki bünyenin soğuma sırasında ve daha sonraları kompakt bir yapı halinde bulunması yönünden oldukça önemlidir. Bu ara tabakayı sağlayan elementler çoğunlukla kalsiyum silikat oluşumu reaksiyonunu gösterirler. Kalsiyum silikat bir camdır ve sırın kalınlığının $\frac{1}{4}$ ile $\frac{1}{20}$ arasındaki kalınlıkta teşekkül ederek sır ile alt bünyeyi birbirine kenetler. [1]

3.11.4. Soğutma ve Sırın Dondurulması

İstenen sıcaklıkta ve istenen özellikte gelişen sır soğutulmaya terk edilmelidir. Ancak bu safha silikat teknolojisinin en önemli ve dikkat edilmesi gereken safhasıdır. Gerek

üst bünye amorf bir silikatın ve gerekse alt bünye kristal bir silikatın donma sıcaklığında birbirleri ile çok iyi uyuşması gerekir. Hem sır formülize edilirken ve hem de alt bünye formülize edilirken bu uyum, genleşme ve küçülme yönünden muhakkak dikkate alınmalıdır. Burada soğutma prosesi de o derece önemlidir. Isıtma hızı ile soğutma hızı farklıdır. Özellikle 500-600°C arasında soğutma hızı mümkün olduğu kadar yavaş yapılmalıdır. Çünkü SiO₂ in 575 °C de reversibl genleşmesi vardır. Hacim değişmekte yoğunluk değişmekte ve bu değişim dar sıcaklık intervalinde gerçekleşmektedir. Bu sıcaklıklarda alt bünye ve üst sır bünyesinde gerilimler teşekkül etmektedir. Bunların artan farklılıkları “sır çatlamasına” veya “sır atmasına” neden olmaktadır.

Bu sebeple sırnın genleşme katsayısı alt bünyenin genleşme katsayısından biraz küçük olmalıdır. Dolayısıyla sır alt bünye tarafından biraz basınç altında tutulmalıdır. Eğer bir miktar fazla küçük olursa “sır atmasına” neden olur. Sırnın genleşme katsayısı bünyenin genleşme katsayısından büyük olursa, bu sırnın basınç altında bulunmaması demektir. Sır gerilimlidir ve çatlamaya meyillidir. [1]

3.12. Sırların Renklendirilmesi

3.12.1. Sırların Renklendirilmesinde Kullanılan Renk Verici Oksitler

Seramik sırlarının renklendirilmesinde pigmentler kullanılır. Pigmentler yüksek ısıda kalsine edilmiş metal oksitlerdir. Genellikle renk verici olarak vanadyum, krom, mangan, demir, kobalt vs. gibi metal oksitler kullanılır. Pigmentler pişme esnasında sır içerisinde çözünmezler. Bu nedenle pigmentlerde aşağıdaki üç özellik aranır.

- Sırla etkilenmemesi.
- Yüksek sıcaklıkta stabil olması.
- Fırın atmosferinden etkilenmemesi [8]

3.12.2. Sır İçerisine Karışan Boyalar

Pigmentler sır hazırlanması sırasında belli miktarda (%2-6) değirmene ilave edilerek renkli sır imal edilir. Bu sır ile sırlanan bisküvi glazür fırınında pişirilerek renkli ürün elde edilir. Pigmentlerin bir çok tipleri vardır. Bunlardan zirkon pigmentleri en önemli grubu oluştururlar. Bu pigmentler stabil oluşları nedeniyle ayrı bir önem taşırlar. Praseodyum sarısı, vanadin mavisi ve demir pembesi bu grup içinde diğer renklerin de türetilmesi için ana pigmentlerdir. Sarı, mavi ve pembe pigmentlerin belirli oranlarda karışımları neticesinde birçok renk tonları elde edilebilir.

Sır içerisine karışan boyalarla renkli sır hazırlanırken sır içerisinde bulunan Zr, B, Pb ve Zn gibi komponentlerin varlığı da göz önüne alınır. Bu komponentler pigmentlere tesir ederek istenilenin dışında bir renk oluşumuna neden olurlar. Mesela Zr ihtiva etmeyen bir sırda Co-Si çok iyi lacivert renk verdiği halde Zr ihtiva eden sırda renk dumanlı menekşe olur. Aynı şekilde Cr ihtiva eden pigmentler Zn ihtiva etmeyen sırlarda yeşil renk verdiği halde ortamda çinkonun mevcudiyeti halinde ise renk açık kremden koyu kahverengiye kadar değişen bir hal alır. Bu nedenle pigmentleri kullanırken sır kompozisyonunu da çok iyi bilmek gerekir. [8]

3.12.3. Sıraltı Dekor Boyaları

Dekor boyaları, eriticilerle pigmentlerin karışımından oluşmuşlardır. Sıraltı dekor boyalarının sıcaklık aralığı 900-1100 °C dir. Sıraltı boyaları sır ile bisküvi arasında kalır ve üzerleri daima transparan bir sır ile kaplanır. Kendi başlarına parlaklıkları olmayıp, üzerine gelen sır nedeniyle parlak bir görünüm kazanıyorlarsa da bu boyalar saf pigment olmayıp bazı katkı maddeleri içerirler. Pigmentlerin tek başına sıraltı boyası olarak kullanılmaları mümkün değildir. Çünkü sır ile bisküvi arasında erimeyen bir toz tabakası oluşturarak sır hatalarına sebep olurlar. Genellikle %10-20 arasında kurşunlu ve borlu sır ile karıştırılarak kullanılırlar. Bisküvi üzerine tatbiki ya fırça ile ya da elek baskı ile olur. Bunun için sıraltı dekor boyası artık bırakmadan yanan bir yağ ve ya gliserinle karıştırılarak tatbik edilir ve üzeri transparan sır ile sırlanıp glazür fırınında pişirilir.

3.12.4. Sır Üstü Dekor Boyaları

Sırüstü dekor boyaları isminden de anlaşıldığı gibi pişmiş sır üzerine uygulanır ki bu da üçüncü pişirimi gerektirir. Son zamanlarda sırlanıp pişmemiş bisküvi üzerine tatbik edilip sırla beraber 900-1000 °C arasında pişen reaktif ve ya reaktif olmayan Sırüstü boyaları geliştirilmiş olup sanayide tatbik edilmektedir.

Sırüstü boyalarını sıcaklık sırasına göre inceleyecek olursak; 500-600 °C arası; Bu boyalar için kullanılan eriticiler kolayca eriyebilen kurşun bor silikatlarıdır. Bu tür dekor boyaları ya direkt baskı ya da çıkartma kağıdı yöntemiyle cam ürün üzerine tatbik edilir.

800-850 °C sıcaklık aralığındaki dekor boyaları diğer bir grubu oluştururlar. Bu gruptaki sır üstü boyaları hem emaye hem de porselen eşya için kullanılabilirler. Burada kullanılan boyar deterjana ve asetik aside dayanıklı olmalıdırlar. Aynı zamanda zehirli olduğundan kurşun ihtiva etmemelidirler. Bu boyalar genellikle çıkartma kağıdı yöntemiyle tatbik edilirler. Ancak düzgün bir yüzeye sahip olan fayans ve yer karolarına elek baskı sistemiyle tatbik edilirler.

980-1100 °C aralığında reaktif olan sırüstü boyaları fayans ve yer karosuna direkt baskı yöntemiyle tatbik edilirler. İçersinde kolay eriyen eriticileri fazla miktarda ihtiva ettiklerinden bu eritici tesir ederek tatbik edildikleri kısımları eriterek çukurlar oluştururlar ve içindeki pigment de değişik renkler aldığından desen de güzel bir görünüm arz eder.[8]

3.13. Seramik Malzemelerin Pişirilmesi

Seramikte pişirme şöyle tanımlanır: Şekillendirilmiş ve kurutulmuş yarı mamulün, bir program içinde ısıtılması ve oluşan seramiğin yine 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 oluşturan evreler; fırının doldurulması, ön ısınma, sürekli ısınma, pişme ısınması, soğuma ve boşaltma olmak üzere altı tanedir.

Pişme sırasında seramik, bazı geçici ve kalıcı değişiklikler gösterir. Geçici değişikliklerin başında hacimsel büyüme gelir. Kalıcı değişiklikleri, dolayısıyla esas pişmiş seramik çamurunu oluşturan nedenler çoktur. Bunların en önemlileri; kristal değişikliği cam fazın oluşumu, yer değiştirme reaksiyonlarıdır. Bu olayların sonucunda seramik çamurunun pekişmesi gerçekleşir. [1]

Seramik çamurunu oluşturan çıkış mineralinin türüne, mineralin konsantrasyonuna ve bunlara etki eden sıcaklığa göre, farklı kristal değişimleri ortaya çıkar. Kaolinit denen kil cevheri 500-600 °C de metakaolinite dönüşür. Bu sırada kaolinitin 2 molden oluşan kristal suyu uçar ve % 13,95’lik bir kızdırma kaybı (ateş zayıyatı) ortaya çıkar.[1]



Plastikliğin kaybolması ile ilgili olarak, bu reaksiyon endotermik bir reaksiyondur.

Oluşan metakaolinit, reaksiyonlara karşı ilgili bir bileşik olduğundan, 830 °C’nin üzerinde kuvvetli bir ekzotermik reaksiyon sonucu mullit ve kristobalite dönüşür.



Meta kaolinit ile mullit arasında geçişi oluşturan bir reaksiyon daha vardır ve bu geçişte sillimanit oluşur.



Reaksiyonlar sonucu oluşan serbest SiO₂, 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 sırn arasındaki “ara tabaka”dır. Ara tabakada oluşan mullit nedeni ile, sırn çamur üzerine iyice tutunması sağlanmış olur. [1]

Silikattan oluşan erimelerin soğumaları arasında viskozite 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.

Seramik oluşumunda en önemli aşamalardan biri olan pişirme işlemi seramik fırınlarında gerçekleştirilmektedir. Seramik fırınları, fırının çalışma prensibi, fırının şekli, pişmeyi sağlayan ateşin durumu gibi özelliklerin göz önünde bulundurulması ile çeşitli sınıflara ayrılırlar. Ancak genel itibariyle en yaygın olarak yapılan sınıflandırma, seramik fırınlarının çalışma prensiplerinden yola çıkılarak yapılan sınıflandırmadır. Buna göre seramik fırınları iki ana grup altında toplanır; periyodik (aralıklı) çalışan seramik fırınlar ve sürekli (sürekli) çalışan seramik fırınlar.

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

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. [1]

3.13.1. Fırın Atmosferine Göre Pişirme Yöntemleri

3.13.1.1. Redüksiyonlu Pişirme

Seramikte çok kullanılan bir yöntem olup, sırda ve çamurda renk değişikliği ve alkalilerin çamur içindeki etkilerini oluşturur. Redüksiyonun temel 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, redüksiyon 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 değerlik basamaklarına sahip olan oksitlerin bulunması gereklidir. Bu oksitler Fe_2O_3 ve Mn_2O_3 tür. 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. [1,6]

Fe_2O_3 , özellikle kamara fırınlarda, yakıtın az hava ile yakılması sonucu, oluşan redüksiyon aracı CO ile indirgenir:



Fe_2O_3 ün kırmızı olmasına 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.

Redükleyici pişirimde, çamur içindeki eriticiler, daha etkili olduklarından, çamurun yumuşaması da artar. Bu nedenle sertçini ve klinker çamurlarının düşük sıcaklıkta redüksiyonlu pişirimlerinde sinterleme sağlanır. Bu mallarda çamur kalınlığı fazla olduğundan, redüksiyonun etki süresini iyi ayarlamak gerekir. Kısa sürdürülen reaksiyonda, redüksiyon çamurunun içine işlenemeyeceğinden, 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 sıırı ile sırlanmış mallarda bu değişikliğin olmaması için, fırın

redüksiyondan sonra sıkı sıkıya kapatılır ve oksijen girişı engellenerek reoksidasyon önlenir. [1]

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

3.13.1.2. Oksidasyonlu Pişirme

Pişirme tekniğinin redüksiyonu gerektirmediğı fırınlarda, pişirim oksitleyici bir atmosferde gerçekleşir. Yanma havası olarak çevreden emilen ve içinde oksijen bulunan hava, seramik çamuru ve ve sırn içindeki çeşitli renk veren oksitleri oksitleyerek, onların renk değişimlerine 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.

Günümüz modern fırınlarında, özellikle tünel fırınlarda her türlü pişirim teknikleri, tek başlarına yada birlikte uygulanabilmektedir.[1]

3.13.2. Seramik Malzemelerin Pişirilmesinde Kullanılan Yakıtlar

Durumlarına göre yakıtlar iç gruba ayrılırlar; katı, sıvı ve gaz yakıtlar. Doğal katı yakıtlar, odun, torf, linyit ve taş kömürü olarak artan karbon oranlarına 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. Örneğın küçük depolarda bile büyük miktarlarda depolanabilmesi, yanmanın daha iyi ayarlanabilmesi, yakıtın tamamının kül gibi artık maddeler bırakmadan yanması, pişen malın kalitesinin yüksek oluşu gibi. Fuel-oil, viskozitesine göre akma ve yanma özellikleri yönünden değişkenlik gösterir. Az akışkan fuel-oilin ön ısıtılmasının yapılarak belirli bir akıcılığa ve sıcaklığa getirilmesi gereklidir.

Seramikte kullanılan sıvı-gaz 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 kömürün 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.

Basit Cr-Ni alaşımlı rezistans telleri ile elektrikli fırınlarda 1000 °C sıcaklığa erişilebilir. Özel alaşımlı Kanthal (Kanthal: %67,5 Fe, %25 Cr, %5,5 Al, %2 Co) teller ile 1300 °C ye kadar çıkabilir. Silit (SiC) çubuklu elektrik fırınlarında 1400°C sıcaklık elde edilebilir. Seramik ısı iletkenlerinden olan molibden silizit (MoSi₂) ile elektrik fırınlarında 1700-1800 °C'ye kadar çıkılabilmektedir. Karbonun sıcaklık iletkeni olarak kullanıldığı fırınlarda (ark kömürlü fırınlar) 1800-2500 °C sıcaklığa erişilebilmektedir.

Sıvı ve gaz yakıtlar ile fırınlarda 1500-1600 °C kadar sıcaklığa kolaylıkla erişilebilir. Günümüzde güneş enerjisi ile ısıtılabilen küçük fırınlar da vardır [1,6].

3.13.3. Seramik Fırınlarında Kullanılan Yardımcı Malzemeler

Fırınlarda kullanılan en önemli yardımcı malzemeler fırın plakaları ve kasetlerdir. Sırlı malları fırına yerleştirmek ancak bu yardımcı fırın malzemeleri sayesinde olur.

Böylelikle fırın plakaları ve kasetleri, malların birbirlerine değmesini önlediği gibi, aynı zamanda onlara taşıyıcılık görevi de yaparlar.

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

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

Silisyum karbid plaka ve kasetlerin yapımında kullanılan SiC kristalleri, yapay olarak elde edilir ve bağlayıcı kille şekillendirilir. SiC kristalleri ark fırınlarında, 2000 °C’de SiO₂ ve kok kömürünün birlikte eritilmesi sonucu elde edilir.



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. Böylece üretilen plaka ve kasetler, yüksek sıcaklık ve ağırlıkta çalışan seramik fırınlarında taşıyıcı olarak kullanılırlar.

Fırın plaka ve kasetlerinin yapımında kullanılan diğer bir malzeme de kordierit çamurudur. Çamurun bileşimi talk, kil ve Al₂O₃’den oluşur. Yaş olarak bilyalı değirmenlerde öğütülen hammaddeler, filterpreslerde plastik kıvama getirilirler. Vakum preslerde havası alınan çamur ya plastik olarak ya da kuru olarak preslenirler. Pişirme 1250°C-1400°C arasında yapılır. Kordieritten yapılan malzemeler ani sıcaklık değişikliklerine karşı çok iyi direnç gösterirler.

Şamotlu çamurdan yapılan fırın malzemeleri, daha düşük sıcaklıklarda kullanılabilen malzemelerdir. Şamot yapımında yüksek alüminyumlu 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 sıcaklıklarda çalışan fırınlarda Cr-Ni-paslanmaz çelik alaşımlı delikli raflar veya bunun kalın telinden bükülmüş kasetler kullanılır. Özellikle dekor fırınlarında bu tür malzemeler güvenle kullanılır. [1,6]

3.14. Seramik Kaplama Malzemeleri ve Üretimi

Seramik kaplama malzemeleri, yer ve duvar kaplamasında kullanılan, seramikten yapılmış plakalardır. Türkiye’de çoğunlukla seramik yer karolarına “seramik karo” duvar karolarına da “fayans denmektedir.

Uluslar arası kalite ve standart belirleme kuruluşu olan ISO, ISO 12 006:1998 standardında seramik kaplama malzemelerini şu şekilde tanımlamaktadır; “Seramik karolar, çoğunlukla killer ve/veya diğer anorganik hammaddelerden üretilen, genellikle yer ve duvar kaplamalarında kullanılan, kalıptan çekme metoduyla veya oda sıcaklığında preslenerek şekillendirilen, fakat başka işlemlerle de şekil verilebilen, daha sonra kurutulup istenen özellikleri kazandırmaya yeterli olacak sıcaklıklarda pişirilen ince plakalardır. Karolar sırlı veya sırsız olabilir, yanmazlar ve ışıktan etkilenmezler.” ISO 13 006:1998 uluslar arası standardına ve TS EN 87:1995 Türk ve Avrupa Standartlarına göre seramik karolar şu şekilde sınıflandırılmışlardır;

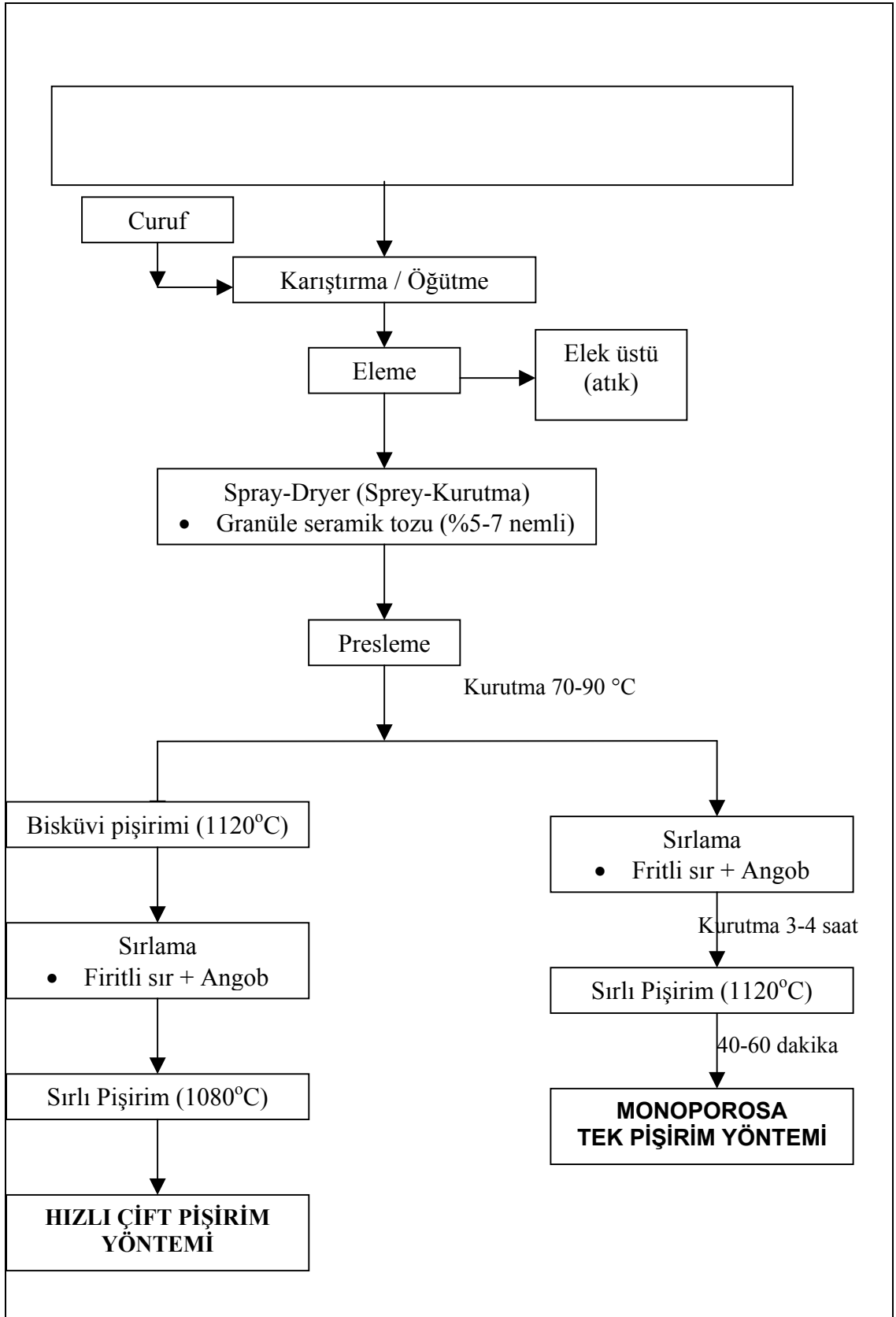
Şekillendirme metoduna göre:

- Kalıptan çekme (extruded)
- Kuru presleme
- Diğer işlemlerle şekillendirme

Su emme oranına göre

- $E \leq \%0,5$ (Grup 1a)
- $\%0,5 < E \leq \%3$ (Grup 1b)
- $\%3 < E \leq \%6$ (Grup 2a)
- $\%6 < E \leq \%10$ (Grup 2b)
- $E > \%10$ (Grup 3)

Türkiye’de üretilen seramik karolar şekillendirme yöntemine göre “kuru presleme” sınıfına girmektedir. Ayrıca sırlı yer karoları Türkiye’de çoğunlukla (1b) ve az miktarda da (2a) grubuna göre üretilmektedir. Üretilen bütün duvar karosu (fayans) ürünleri 3. Guruba girmektedir. Şekil 3.2’ de bir karo seramik üreticisi firmanın üretim akış şeması verilmiştir.



Şekil 3.2. Söğüt Seramik A.Ş. Üretim Akış Diyagramı

Seramik kaplama malzemeleri üretiminde (sır üretimi de dahil) kil, kaolin, feldspat, kuvars, gibi, ana hammaddeler ile firit, zirkon, korund, çinko oksit, boraks, borik asit, talk, wollastonit, renk verici metal oksitler ve seramik boyaları gibi hammaddeler kullanılır. Ana hammaddeler Türkiye’de bulunmaktadır, sadece Ukrayna’dan az miktarda plastik kil ile yardımcı hammaddelerden zirkon, korund, bazı seramik boyaları, oksitler ve kimyasal maddeler ithal edilmektedir.

Türkiye’de seramik üretici firmalar hammadde ihtiyaçlarını çoğunlukla kendi maden ocaklarından sağlamaktadırlar. Ocaktan çıkarılan hammaddeler uygun kullanım şartlarına sahip olmayabilir ve bazı safsızlıkları bünyelerinde bulundurabilirler. Bu nedenlerden dolayı stok sahasına getirilen her hammaddenin kimyasal ve fiziksel testleri yapılarak hammadde hazırlama tesislerine kabul edilir. Stoklama ve hammadde hazırlama tesislerinde hammaddeler; çeşitli kırıcılardan geçirilerek kırılıp ufalanır,elenir ve homojenleştirme ünitelerinde istenilen spesifikasyonların sağlanabilmesi için uygun oranlarda karıştırılarak, safsızlıklar minimize edilir ve tam bir homojenleştirme sağlanır. Günümüzde istenilen özelliklerdeki hammaddeleri bulmak zorlaşmıştır. Bu doğrultuda zenginleştirme ve homojenleştirme işlemleri kaçınılmaz olmaktadır.

Masse hazırlamada genel aşama olarak ayıklama, ufalama, tane büyüklüğüne göre ayırma, karıştırma sıralanabilir. Hamur reçetesi özlü ve özsüz hammaddelerin çeşitli ürün tiplerine göre farklı oranlarda birbirine karışımı ile oluşur. Sert olan özsüzler, kuru ve sulu çeşitli sistemler ile özlü olan kil ve kaolenlerde su ile karıştırılarak yeteri kadar tane iriliğine getirildikten sonra birbirlerine karıştırılarak reçetinin tüm hammaddelerin bir araya gelmesi sağlanır. Karıştırma işlemi havuzlardaki karıştırıcı pervane veya turbo jet karıştırıcılar ile sağlanır. Çamur hazırlama yönteminin seçiminde çeşitli faktörler rol oynar. Bunlar kullanılan hammaddenin türü, sayısı, üretilen malın türü ve oran derecesi gibi faktörlerdir. Reçetede maddelerin tümü birlikte bir değirmen içindede öğütülürler. İşletmelerin teknolojisine göre sistemde bazı işletmelerde yumuşak olan hammaddeler blugerlerde açılmakta, sert hammaddeler bilyalı değirmende öğütüldükten sonra her iki grup hammadde reçete miktarlarına göre birleştirilmektedir.

Seramik amurunun hazırlanmasında, bakslardan otomatik tartım ile reçeteye uygun olarak alınan hamaddeler, her basanmakta manyetik etki altında demirin uzaklaştırılması sağlanarak taşıyıcı bantlarla bilyalı değirmenlere doldurulurlar. Değirmenlere; hammadde gerekli miktarda su ve elektrolit denen ve çamura akıcılık veren maddeler (cam suyu, tripolifosfat vb. gibi) maddeler eklenir. Değirmen dnerken içerisindeki bilyeler hammaddeyi ezerek tr. Masse hazırlamada son yıllarda, yağ tmede kullanılan bilyalı periyodik değirmenler yerine, bilyalı sürekli (kontinu) değirmenlere doğru bir yönelim vardır. Bu değirmenlerin en büyük avantajı çok sayıda periyodik değirmenden gelecek farklı tane boyutu sorununu kaldırması, değirmen doldurma, boğaltma iğiliğinden tasarruf sağlamasıdır. tme iğlemi yaklaşık olarak 6-15 saat arası sürmektedir. tmenin tamamlanıp tamamlanmadığını kontrol etmek için değirmen durdurulur ve numune alınır. Masse çamurunda istenilen spesifik özellikler masse çamuru yoğunluğunun 1600-1700 gr/lit arası olması, 100 DIN elek bakiyesinin ise %5-6 arasında olması istenir. Eğer tme bu istenen özellikler gelmiğ ise tme iğlemi bitirilip değirmen boğaltılır ve eleklerden süzülür. Değirmen tmesi sonucu istenen elek aralığından geçirilerek dinlendirme havuzlarına alınır. Dinlendirme havuzlarından alınan çamur manyetik ayırıcılardan geçirilerek spray dryer havuzlarına pompalanarak homojenliği korunur. Püskürtmeli kurutuculara membranlı pompalarlabasın altında (25-35 bar) pompalanır. Yaklaşık % 36 su içeren masse çamuru spray dryer püskürtmeli kurutucularda yaklaşık %6 rutubetli granüller haline getirilir. Spray dryer sistemi, huni biçimde ısıtılan bir hacim içerisine sulu çamurun püskürtülerek pulverize edilmesi ve pulverize olan sulu hamur zerrelerinin sıcak hava (450-500  C) ile karėılaėarak süratle suyunu kaybetmesi ile alığmaktadır. Kuruyan taneler alt tarafa dğerler ve buradan da bantla silolara sevk edilirler. Silolarda rutubetin homojenleğmesi için 24 saat kadar bekletilen masse tekrar elenerek ėekillendirilmek üzere iğletmelere gönderilir.

Karo retiminde genelde kuru olarak ėekillendirme yapılmaktadır. Böylece ėekillenmiė parçaların kuru küçülmesi az olmaktadır. Hamur, kuru ėekillendirmede nemi %6-8 olarak hidrolik pres kalıplarda veya isostatik pres kalıplarında basılır. Kullanılan preslerin basınçları 200-400 kP/cm² dir.

Presten çıkan karolar dönen rulolu konveyörler üzerinde ilerler. Bu arada karoların kenar çapakları temizlenir, yüzeylerdeki toz fırçalanır ve karo preste ters olarak basıldığı için alt üst edilerek sırlanacak yüzey üst tarafa getirilir. Şekillendirilen seramik ürünün bünyesinde bulunan suyun bünyeden uzaklaştırılması gerekir.

Kurutulacak maddeler genellikle tabaka veya kütle halinde bulunur. İhtiva ettikleri suyun dışarıya atılması birbirini izleyen buharlaşma ve difüzyon olayına dayanır. Kurutmaya tabi tutulan malzeme nemini belirli bir noktaya gelinceye kadar, değişmeyen bir hızla bırakır. Bu olaydan sonra kuruma başlar, denge nemi değerine kadar gelişir. Yavaşlamanın başladığı nokta kritik miktarına karşılık gelir. Kuruma sırasında görülen yavaşlama safhası, kritik nem miktarına varıldığı zaman malzemenin yüzeyi yer yer kuru olmasına rağmen kuruma hızının hala yüzeysel buharlaşmaya tabi olduğu ve iç difüzyonun rol oynamadığı görülmüştür. Buna karşılık yavaşlamanın ikinci safhasında rolü buharlaşma değil nemin iç taraftan difüzyonu oynar. Bu safhada yüzeydeki nem, denge nemine çok yakın olduğundan kurutmanın yavaşlaması katı maddenin ortalama neminin azalmasından ileri gelir. Buna göre kurutmaya tesir eden başlıca faktörler; havanın nemi, havanın sıcaklığı, hava akımın yönü ve malzemenin sıcaklığıdır.

Karoların kurutucudan çıkış sıcaklığı 60-80 °C arasındadır. Kurutucuya giren karonun nemi %5-6 iken çıkış nemi %0,5-1 olarak çıkar. Kurutucuya girmeden önce karonu pres çıkış mukavemeti 6-9 kg/cm² iken kurutma sonrası kuru mukavemetleri 20-25 kg/cm² ye yükselir.

Temizlenen karolar engop kabinine girer ve ters yönlü çalışan disklerle karo yüzeyine püskürtme yoluyla homojen olarak engobun dağılmasını sağlar. Engop bileşiminde %20-30 kil grubu mineralleri, %35-45 firit, %15-20 kuvars, %10-20 zirkon kullanılır. Engobun kullanım amacı; karo üzerindeki boşlukları doldurmak, karonun pürüzsüz bir yüzeye sahip olmasını ve sır ile karo arasındaki uyumu sağlamak, bünye üzerine massedeki istenmeyen rengi kapamak ve karo üzerindeki uygulamaların iyi gözükmelerini sağlamaktır.

Granül masse silolarda bir süre bekletildikten sonra otomatik, hidrolik preslerde karo şeklinde kaplanır. Presten çıkan karolar tekrar kurutulur. Sırlama bantlarında karoların üzerine çeşitli metotlarla sır kaplanır, desen ve dekor yapılır.

Karolar tek veya çift katlı fırınlarda, dönen rulolar üzerinde ilerlerken pişirilir. Karolar önce ısınır, sonra pişer ve fırının son kısmında soğuyarak çıkarlar. Fırından çıkan karolar kalite ayırma bantlarında işçiler ve çeşitli cihazlarla incelenerek kalite sınıflarına, renk tonu ve boyut gruplarına göre ayrılırlar. Karton kutularda ambalajlanarak ahşap paletler üzerine istiflenip folye ile kaplanırlar.

Duvar karosu üretimlerinde önceleri çift pişirim metodu uygulanmaktaydı. Bu metotta preste şekillendirilip kurutulan karoların sırlanmadan önce bisküvi pişirimi yapılır ve sırlandıktan sonra tekrar pişirilir. Son dönemlerde hızlı tek pişirim metodu daha yaygınlaşmaya başlamıştır. Ancak hala bazı ürünler için hızlı çift pişirim metoduna devam edilmektedir. Yer karoları tek pişirim metodu ile üretilmektedir. Tek pişirim metodu ile pişirilen seramik malzemeler için yaygın olarak “monoprosa” seramik malzemeler adı verilmektedir.

Çift pişirim metodu ile üretilen duvar karolarında birinci pişim yada yaygın olan adıyla bisküvi pişirimi genellikle 1120 °C civarında 30-40 dakika olarak gerçekleştirilmektedir. Bisküvi pişirimi tamamlanan malzemeler sırlama ünitesine alınarak sırlama işlemine tabi tutulurlar. Çift pişirim duvar karolarında tamamen fritleştirilmiş sır kullanılmaktadır. Sırlama işleminin tamamlanmasının ardında tekrar ikinci bir pişirim için fırına alınan malzemeler bu kez yaklaşık olarak 1080°C’de 40 ile 50 dakika arasında değişen bir zaman dilimi içerisinde pişirilirlir.

Monoprosa diye de adlandırılan tek pişirim seramik malzemelerde ise %25’e varan fritleştirilmiş sır ilavesi ile ham sır kullanılabilir. Hatta hızlı pişirim söz konusu değil ise frit kullanılmayabilir. Monoprosa malzemelerde pişirme sıcaklığı genel olarak 1180 °C civarı ve pişme süresi de maksimum 1 saat olarak uygulanmaktadır [9].

3.15. Türk Seramik Kaplama Malzemeleri Sektörü

Seramik karo üretimi “çini” ismiyle Selçuklular tarafından Anadolu’ya Orta Asya’dan getirilmiştir. Osmanlılar döneminde çini karo üretimi ve sanatı İznik ve Kütahya’da gelişmiştir. Bugünkü anlamda seramik karo sanayii, 1956 yılında Çanakkale Seramik Fabrikaları’nın kurulmasıyla başlamıştır. Yaklaşık olarak yarım yüzyıla varan bu zaman dilimi içerisinde hızla büyüyen seramik kaplama malzemesi sektörü ile Türkiye, üretim bakımından 2001 yılı istatistiklerine göre 180 milyon m²/yıl ile dünyada 5. ve karo ihracatı bakımından da 60 milyon m²/yıl ile dünyada 3. büyük ülke durumundadır. [9][13]

Tablo 3.1. Dünya Seramik Kaplama Malzemeleri Üretimi (Milyon m²) [13]

Ülke	1996	1997	1998	Pay (%)
Çin	1.074	1.400	1.400	31,6
İtalya	555	572	589	13,3
İspanya	424	485	564	12,7
Brezilya	309	383	401	9,1
Türkiye	112	148	154	3,5
Meksika	51	100	123	2,7
Hindistan	60	62	70	1,6
Almanya	63	58	64	1,5
Fransa	47	51	64	1,5
Diğer	1.009	981	999	22,5
Toplam	3.704	4.240	4.428	100,0

Dünya Seramik Kaplama Malzemeleri tüketimi de üretime paralel olarak sürekli bir artış göstermektedir. 1996 yılında 3.584 milyon m² olarak gerçekleşen tüketim 1998 yılında % 16,3 oranında artış göstermiş ve 4.169 milyon m²’ye ulaşmıştır. Dünyanın en büyük seramik malzeme tüketici ülkesi, aynı zamanda en büyük üretici ülke konumunda olan Çin’dir. Bu ülkeyi sırasıyla Brezilya, İspanya, Almanya ve İtalya izlemektedir. Seramik üretiminde dünya sıralamasında 5. olan Türkiye’nin tüketim düzeyi açısından bulunduğu yer ise 8. sıradır. Kişi başına düşen seramik tüketimi

açısından olaya bakıldığında ise birinciliğin 6,4 m² ile İspanya’da olduğu, Türkiye’nin ise kişi başına seramik tüketiminde 1,6 m² ile yedinciliği aldığı görülmektedir. [24]

Tablo 3.2. Türk Seramik Kaplama Malzemeleri Sektör Profili [13]

	1999	2000	2001
Firma Sayısı	23	23	24
Çalışan Sayısı	10.000	10.500	
Kapasite (Milyon m²)	210	226	234
Üretim (Milyon m²)	150	175	150
Kapasite Kullanım (%)	71,4	77,4	64
Yurtiçi satış (Milyon m²)	100	112	93
İhracat (Milyon m²)	50,6	52,5	57,0
İhracat (Milyon USD)	200,3	194,7	196,7

Tablo 3.2.’den anlaşılabacağı üzere, son yıllarda kapasite artışına rağmen iç ve dış talepte istenilen yükselişin sağlanamaması, kapasite kullanım oranının düşmesine neden olmuştur.[13]

Tablo 3.3. Üretim Maliyetlerinin Karşılaştırılması (%) [25]

	İtalya	Türkiye
Hammadde Giderleri	19,6	18,2
İşçilik Maliyeti	19,4	16,2
Elektrik Enerjisi Maliyeti	3,2	6,5
Isı enerjisi Mal. (Doğalgaz)	5,0	6,7
Paketleme Maliyeti	2,7	6,2
Yönetim Giderleri	15,2	5,7
Diğer	34,9	40,5
Toplam	100,0	100,0

İtalya’ya göre Türkiye’de hammadde giderlerinin toplam maliyet içindeki payı daha düşüktür. Oran İtalya’da % 19,6 iken Türkiye’de % 18,2 seviyesindedir. Üretimde kullanılan enerji maliyetleri ile ısı maliyetleri ise İtalya’daki maliyetlerin üzerindedir.

İşçilik maliyetleri açısından bakıldığında İtalya rakamlarının Türkiye rakamlarından fazla olduğu görülmektedir. Son beş yıl içerisinde otomasyonun artması, pişirme sürelerinin kısılması ve enerji giderlerinin azalmasına paralel olarak maliyetlerin gerilemesi, seramik kaplama malzemeleri fiyatlarının da reel olarak % 25' e varan oranlarda gerilemesini sağlamıştır.[25]

Kaplamalı seramik sektörüne bağlı olarak Türkiye Frit üretimine bakacak olursak halen 14 firmanın toplam günlük kapasitelerinin 397 ton olduğu görülmektedir. Tablo 3.4' de firmaların frit üretim kapasiteleri Tablo 3.5' te ise Türkiye'deki seramik kaplama sektöründeki kuruluşlar ve 1999 yılı itibariyle kuruluş kapasiteleri verilmektedir.[13]

Tablo 3.4. Frit Üreticileri Kapasiteleri. [23]

Üretici Firma	Kuruluş Yılı	Fırın Sayısı		Üretim Kapasitesi	
		Continu	Rotary	Continu Kapasite (ton/gün)	Rotary Kapasite (ton/gün)
Altınçini	1983	-	3	-	24
Anatolia	1994	-	2	-	10
Bozöyük	1966		3	-	6
Ege	1972	4	3	56	12
Eks	1990	3	1	14	5
Ercan	1997		2		6
Hitit	1989	1	3	10	12
Kütahya	1988	4	3	37	11
Söğüt	1976	2	5	17	16
Tamsa	1993	2	4	14	14
Termal	1993	1	-	16	-
Toprak	1978	5	2	75	12
Uşak	1972	-	3		15
Yurtbay	1995	1	-	15	-
TOPLAM		23	34	254	143

Tablo 3.5 Türkiye’deki seramik kaplama sektöründeki kuruluşlar ve 1999 yılı itibariyle kuruluş kapasiteleri. [23]

Firma Adı	Yer Karosu	Duvar Karosu	Granit	Toplam Kapasite (milyon m²)
Kalebodur	31	---	4	35
Toprak Seramik	15	11	---	26
Çanakkale Seramik	---	22	---	22
Ege Seramik	11	9	2	22
Eczacıbaşı Karo Seramik.	6	4	1,7	11,7
Kütahya Seramik	6	5,6	---	11,6
Söğüt Seramik	5	4	---	9
Hitit Seramik	4,5	4,5	---	9
Tamsa Seramik	4	4,4	---	8,4
Yurtbay Seramik	3,8	3,5	---	7,3
Termal Seramik	3	3	---	6
Seramiksan	5,5	---	---	5,5
Ercan Seramik	2,5	2,5	---	5
Efes Seramik	2,2	1,8	---	4
Yüksel Seramik	1,5	2	---	3,5
Anatolia Seramik	2	1,3	---	3,3
Uşak Seramik	1,5	1,5	---	3
Seranit	---	---	1,6	1,6
Altın Çini	---	1,5	---	1,5
Pera	---	1,5	---	1,5
Granist	---	---	1,5	1,5
Bozüyük Seramik	1,2	---	---	1,2
TOPLAM	105,7	83,1	10,8	199,6

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Ereğli Demir ve Çelik Fabrikası (Erdemir) atığı olan demir çelik curufunun, seramik kaplama malzemesi olan duvar karosu endüstrisinde kullanılması amacı doğrultusunda, öngörülen deneysel çalışmaların büyük bir bölümü Bilecik ili sınırları içerisinde bulunan SÖĞÜT SERAMİK A.Ş.' de gerçekleştirilmiştir. Curufun firitleştirme çalışması ve ergitmesi, İstanbul'da özel bir maden ergitme ocağında yapılmıştır.

Söğüt Seramik A.Ş. 1973 yılında Bilecik ilinin, Söğüt ilçesinde kurulmuştur. Firma, seramik döküm çamuru üretimi, seramik malzemelerinin hammaddelerinin üretimi gibi seramik sektörü içerisinde çeşitli kategorilerde üretim yapmaktadır. Ancak üretimini yaptığı ana ürünler, yer ve duvar karolarıdır. 1996 yılında modernize edilen tesisin kapasitesi 1999 yılı itibariyle 9 milyon m²/yıl yer ve duvar karosudur.

Yapılan deneysel çalışmalar iki ayrı zeminde gerçekleştirilmiştir. Birincisi; curufun duvar karosu masse bünyesi içerisinde kullanılarak değerlendirilmesidir. İkincisi ise curufun duvar karosu üzerinde kullanılan sır bünyesi içerisinde kullanılarak değerlendirilmesidir. Bu doğrultuda, öncelikle duvar karosu sektöründe yaygın olarak kullanılan sır ve masse kompozisyonları Söğüt A.Ş. çalışma ve laboratuvar kompozisyonlarına uygun olarak belirlenmiş ve belirlenen bu kompozisyonlara göre, değişen oranlarda curuf kullanımı denenmiştir.

Deneysel çalışmalar, ilk olarak laboratuvar koşullarında yapılmış, en uygun sonuçların alındığı deneme kompozisyonu daha sonra Söğüt Seramik A.Ş. bünyesinde pilot üretim yapılarak Endüstriyel boyutlarda sonuçları incelenmiştir.

4. 1. Deneylerde kullanılan seramik hammaddeleri

Yapılan çalışmalarda kullanılan kil, kaolin, feldspatlar, mermer ve çeşitli fritlerin kimyasal analizleri Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

4. 2. Deneylerde Kullanılan Masse ve Sır Kompozisyonları

Yapılan deneysel çalışmalarda, duvar karosu masseleri için, endüstride oldukça yaygın bir şekilde tercih edilen, “monoprosa” olarak da adlandırılan, tek pişirim metodunun uygulandığı Tablo 4.2’de gösterilmiş olan masse kompozisyonları uygulanmıştır.

4. 3. Laboratuvar Şartlarında Deneme Masselerinin Hazırlanması

Deneysel çalışmalara ilk olarak laboratuvar ortamında başlanmıştır. Öncelikle Tablo 4.2’de gösterildiği gibi toplam kuru malzeme miktarı 10,00 kg olacak şekilde, tartımlar alınarak standart duvar karosu masesi SM-1, curuf katkılı CM-1 ve CM-2 adlı karışımlar hazırlanmıştır. Her karışıma ayrıca 110 gr. cam suyu, 4 gr soda, elektrolit olarak ilave edilmiştir. Hazırlanan bu kuru karışımlar alümina astar ve bilyalara sahip, maks.10 kg kuru malzeme öğütme kapasiteli değirmenlere alınarak 2 saat öğütme-karıştırma işlemine tabi tutulmuşlardır.

Öğütme-karıştırma işlemi sona erdikten sonra değirmenlerden alınan seramik çamurları geniş yayvan kaplara alınarak etüve konulmuşlardır. Burada 24 saat 150 °C’ de tamamen kuruyana kadar bekletilmişlerdir.

Kurutma işlemleri sona erdikten sonra ufalanarak ince toz haline getirilen seramik karışımı elekler vasıtasıyla elenmiştir. Daha sonra el spreyi ile %6-7 oranında nemlendirilerek torbalara konularak ve 24 saat dinlendirilmeye alınmışlardır.

Tablo 4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler ve Kimyasal Analizleri.

HAMMADDELER	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	B ₂ O ₃ (%)	ZnO (%)	ZrO ₂ (%)	K. K. (%)	Toplam (%)
İnhisar Gri Kili	68,17	19,09	1,11	1,17	0,34	0,48	0,23	2,07	0,00	0,00	0,00	7,59	100,25
Söğüt Kili	55,20	26,88	1,44	2,33	0,67	0,77	0,28	2,39	0,00	0,00	0,00	9,72	99,68
Şile Kili	62,22	21,58	1,14	2,69	1,12	0,58	0,16	2,27	0,00	0,00	0,00	8,05	99,81
Karışık Feldspat (K ₂ O+Na ₂ O)	71,91	15,21	0,09	1,56	1,12	0,27	3,92	3,69	0,00	0,00	0,00	2,08	99,85
Darvor Kaolini	47,65	37,77	0,15	0,80	0,05	0,15	0,02	1,09	0,00	0,00	0,00	12,61	100,29
Düvertepe Kaolini	74,46	15,87	0,41	0,52	0,80	0,05	0,26	0,1	0,00	0,00	0,00	7,01	99,48
Silis Kumu	94,30	2,74	0,05	0,35	0,23	0,1	0,18	0,95	0,00	0,00	0,00	1,10	100,00
Pazaryeri Mermeri	1,60	0,29	0,00	0,08	53,04	0,71	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	43,60	99,32
Pegmatit	73,09	14,93	0,66	1,69	1,15	0,33	1,42	2,14	0,00	0,00	0,00	4,55	99,96
Tüf	68,63	14,64	0,24	1,15	1,30	0,38	0,79	6,19	0,00	0,00	0,00	6,56	99,88
Ereğli Demir-Çelik Curufu	37,55	16,60	0,40	0,30	36,20	6,49	0,24	0,62	0,00	0,00	0,00	1,68	100,08
Transparan Frit (TF)	60,57	6,95	0,06	0,06	11,15	1,40	0,35	4,59	6,44	8,44	0,00	0,00	100,00
Curuf-Frit (CF)	56,23	7,57	0,18	0,16	16,61	2,98	5,85	0,28	10,14	0,00	0,00	0,00	100,00
Opak Frit (OP)	52,44	8,44	0,01	0,02	7,21	2,35	0,00	4,34	7,92	10,25	7,01	0,00	100,00
Kuvars	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
Boraks	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	16,26	0,00	36,20	0,00	0,00	47,54	100,00
Borik Asit	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	53,43	0,00	0,00	46,57	100,00
Soda	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	58,49	0,00	0,00	0,00	0,00	41,51	100,00
Cam Suyu	23,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,72	0,00	0,00	0,00	0,00	64,63	100,00

Tablo 4.2. Masse Denemelerinde Uygulanan Karışım Miktarları.

HAMMADDELER	SM-1 (%)	CM-1 (%)	CM-2 (%)	CM-3 (%)
İnhisar Gri Kili	15,60	17,00	16,70	0,00
Söğüt Kili	25,50	23,50	22,95	0,00
Şile Kili	5,00	5,40	5,20	35,00
Karışık Feldspat	16,70	17,60	17,20	0,00
Düvertepe Kaolini	13,70	14,40	14,00	0,00
Silis Kumu	3,50	3,70	3,65	30,00
Pazaryeri Mermeri	10,00	0,00	0,00	0,00
Pegmatit	5,00	5,00	5,00	0,00
Tüf	5,00	5,40	5,20	0,00
Erdemir Curufu	0,00	8,00	1,00	35,00
TOPLAM (%)	100,00	100,00	100,00	100,00

24 saat beklemede kalan seramik çamur tozları duvar karosu üretim presleri ile aynı prensiple çalışmakta olan özel kalıbı olan hidrolik laboratuvar presi ile 5,5 cm X 11,5cm. ebatlarında plakalar halinde basılmıştır. Üretilen bu seramik plakalar etüvde 150 °C’de 2 saat bekletilmek suretiyle kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Kurutmanın ardından sırlı ve sırsız olmak üzere 1120 °C’de laboratuvar ortamında elektrikle çalışan seramik pişirme fırınında pişirilmiştir.

Yapılan bu seramik plakaların, boyut değişimlerine, her durumdaki (ham, kuru, sırlı pişmiş, sırsız pişmiş gibi) mukavemetlerine, DTA’larına XRF ölçümleri ile kimyasal analizlerine ayrı ayrı bakılmıştır.

4.4. Endüstriyel Boyutta Pilot Üretim İçin Deneme Kompozisyonunun Hazırlanması

Duvar karosu masse bünyesinde yapılan laboratuvar çalışmalarındaki, plakalardan elde edilen sonuçlara göre, standart masseye en yakın sonuçların %10 curuf katkısının yapıldığı CM-2 kompozisyonunda olduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple

CM-2 kompozisyonundan Tablo 4.2’de verilen oranlarda tartımlar alınarak 10 tonluk bir karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışım, Şekil 3.2’de gösterilen Söğüt Seramik A.Ş. üretim akış şemasındaki basamakları içeren bir üretim sürecine alınmıştır.

Çeneli kırıcılarla ön öğütme işleminden geçirilmiş olan hammaddeler, Tablo 4.2’ de gösterilen miktarlarda tartılarak 10 tonluk öğütme kapasiteli, albit (yüksek alüminalı porselen) bilya ve iç çepere sahip, silindirik yapıda ve yatay eksen etrafında dönen seramik öğütme değirmenlerinde öğütülmüşlerdir. Değirmene yükleme işlemi taşıma bantları ile yapılmıştır. Öğütme işlemi albit bilyalar kullanıldığından 6 saatte tamamlanmıştır. Öğütmenin tamamlandığı alınan elek bakiyesi kontrollerinden tespit edilmektedir. Elek bakiyesi %5 seviyesinin altına inmediği sürece öğütme işlemine son verilmemektedir.

Bütün hammaddeler, özlü özsüz ayırımı yapılmaksızın değirmenlerde öğütme ile birlikte karıştırılmıştır. Karışma işlemi tamamlandıktan sonra , hazırlanmış olan seramik çamuru, membran pompalar vasıtasıyla sıvı çamur silosuna alınmıştır. Buradan dairesel titreşimli, manyetik tutucusu olan eleklerden geçirilerek eleme işlemi yapılmıştır. Elenen sıvı seramik çamuru spray-dryer kurutucular ile kurutulur granüle toz haline getirilmiş ve bu toz seramik çamuru bantlarla, kapalı granüle toz silosuna alınmıştır. Burada 24 saat kadar granüle seramik tozu dinlendirilmiştir.

Sıvı seramik çamurunun, granüle toz haline getirilerek kurutulduğu spray-dryer, saatte 10 ton çamur işleme kapasitesine sahiptir. Kurutma işleminin gerçekleştiği huni şeklindeki silo içerisinde bir anda yüksek sıcaklığın vuku bulduğu alevle karşılaşan sıvı seramik çamuru, çok hızlı bir şekilde suyunu kaybetmektedir. Bunun sonucu olarak da huni şeklindeki silonun alt tarafına toz olarak düşer ve bantlarla dinlendirme silolarına alınmıştır.

Kapalı siloda 24 saat bekleyen CM-2 seramik çamur tozu, bant sistemi ile presleme ünitesine alınmıştır. Preslemede, duvar karolarının üretiminin gerçekleştirildiği hidrolik preslerde preslenerek, plakalar halinde bantlarla kurutma ünitesine alınmıştır.

Kurutmanın sona ermesinden sonra, üretim akış şemasında olduğu gibi yine bantla vasıtasıyla sırlama ünitesine alınmışlardır. Önce otomatik pistole (tabanca) sistemiyle, yüzey angob (astar) ile kaplanmış daha sonra da akıtma yönteminin uygulandığı sırlama işlemi uygulanmıştır. Sıralamanın ardından karolar son işlem olan pişirme işlemi için bantlarla fırına taşınmıştır.

Pişirme işlemi 1120 °C’de yapılmıştır. Pişirme işleminin yapıldığı, işletme fırını yaklaşık 80 m. boyunda ve 2 m. genişliğinde 2 kat döner refrakter rulo sistemine sahip, seramik karo üretimi için dizayn edilmiş bir fırındır. Karolar sırlama ünitesinden, bantlarla fırın girişine kadar getirilirler. Bu noktadan sonra fırın içerisinde kendi eksenleri etrafında yatay olarak dönen, refrakter borular (rulolar) vasıtasıyla ilerler. Bu refrakter boruların, dönme hızları ayarlanarak, karoların fırın içerisinde kalma süreleri ve bununla birlikte de karoların pişme durumları kontrol altına alınmış olmaktadır.

Fırın çıkışında alınan CM-2 duvar karolarının da, 5,5 cm. X 11,5 cm ebatlarında laboratuarda yapılmış olan plakalarda olduğu gibi, boyut değişimlerine, mukavemet durumlarına, DTA’ sına bakılmış XRF ile kimyasal analizlerinede bakılmıştır. CM-2 kompozisyonun denemesinin ardından Tablo 4.2’de görülen %35 oranında curufun kullanıldığı CM-3 kompozisyon aynı akış diyagramı takip edilerek, 10 kg’lık bir çalışma olarak yapılmıştır. Bu kompozisyon, pişme sıcaklığının daha da aşağıya çekilip çekilemeyeceğini deneme amacı ile hazırlanmıştır.

4. 5 Duvar Karosu Sır Kompozisyonlarında Kullanılması Amacıyla Demir Çelik Curufunun Fritleştirilmesi

Kısaca ergiterek cama dönüştürme işlemi olarak da tanımlanabilen fritleştirme (sırçalaştırma), sıra, daha düşük sıcaklıklarda pişmenin sağlanması, sır gelişiminin daha rahat gerçekleşebilmesi, suda çözünen maddelerin suda çözünmeyen silikat bileşiklerine dönüşümünün sağlanması gibi sebeplerden dolayı, gereklilik duyulmaktadır.

Duvar karosu sektöründe de, hızlı pişirimin çok önemli bir etken olmasından dolayı, hazırlanan sır kompozisyonları genellikle firitli sır kompozisyonlarıdır.

Bu sebeple duvar karosu sektöründe değerlendirilmesi düşünülen Erdemir curufunun öncelikle ergitilerek, fritleştirilmesi öngörülmüştür. Duvar karosu sektöründe yaygın olarak kullanılan, frit kompozisyonları belirlenmiş ve belirlenen bu kompozisyona uygun olacak şekilde Erdemir curufu Tablo 4.3’ de gösterilen oran ve miktarlarda yine tabloda belirtilmiş olan maddelerle kuru olarak homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Oluşturulan bu karışım, İstanbul’da özel bir maden ergitme işletmesinde, ergitilmiştir.

Ergitme işlemi için, yaklaşık dış çapı 60 cm. ve iç çapı 40 cm. olan, 90 cm yüksekliğinde, iç çeperi refrakter kaplı silindir şeklinde olan bir maden ergitme ocağı kullanılmıştır. Bu ocağın iç karın kısmına, ayakta duracak şekilde konumlandırılan grafit pota yerleştirilmiştir. Hava üfleme fan sistemi ile sağlanmaktadır. Ocağa takviyeli fuel-oil yakıt sistemi kullanılarak ısı sağlanmaktadır.

Hazırlanan kuru curuf karışımı 1200 °C’de 3 saat kadar pişirilerek bu ocakta ergimesi sağlanmıştır.

Ergimiş curuf karışımı, yüzeyleri itibariyle grafit potayla, kısmen reaksiyona girmiş olduğundan, curuf-fritin pota içersinde potayla birlikte soğuması sağlanmış ve potanın kırılması ile curuf-frit ile potanın ayrışması sağlanmıştır.

Daha sonra komple katılaşmış olan curuf-frit, alümina astarlı ve alümina bilyalı değirmende sulu karışım yapılarak öğütülmüş ve ince toz haline getirilmiştir. Değirmenden alınan sıvı curuf-frit karışımı elenerek kurutulmuş ve ufalanarak torbalanmıştır.

Tablo 4.3. Ereğli Demir-Çelik Curufunun Frit Olarak Ergitilmesi İçin Hazırlanan Kompozisyon.

HAMMADDELER	YÜZDE ORANI (%)	KULLANIM MİKTARI (KG)
Erdemir Curufu	40,00	4,00
Kuvars	34,00	3,40
Boraks	20,00	2,00
Borik asit	3,00	0,30
Soda	3,00	0,30
TOPLAM	100,00	10,00

4. 6 Curuf-Frit ile Sır Kompozisyonlarının Hazırlanması

Sır çalışmalarında, sıranın masse ile etkileşiminin, gaz çıkışında meydana getirdiği değişimi incelemek amacıyla, seramik sektöründe kullanılan yer karosu kompozisyonuna göre 10 kg'lık bir karışım hazırlanmaktadır. Alçı kalıplarda, slip döküm yapılmak suretiyle, tabanı; 4 cm. eninde ve 4 cm. boyunda, yüksekliği ise 15 cm yüksekliğinde olan piramit şekilli deneme masseleri hazırlanmıştır. hazırlanan bu piramit şekilli masseler, daldırma yöntemi ile daha önceden hazırlanmış olan değişen oranlarda curuf katkısı ihtiva eden sır karışımları ile sırlanmışlardır. Laboratuarda 1180 °C'de 1saat kalacak şekilde pişirme işlemine tabi tutulmuşlardır. Yapılan pişirme işleminde, fırının sıcaklık artışı kontrollü ve yavaş olarak gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde fırının soğutulması da kontrollü ve yavaş olarak gerçekleştirilmiştir.

Sır kompozisyon karışımlarının verildiği Tablo 4.4'de, hammaddeler alümina astar ve alümina bilyalı küçük laboratuvar değirmenlerine alınarak her bir karışım için 2 gr CMC, 2 gr sodyum hegzametafosfat ilavesi yapılmış ve 500 gr su ile 30 dakika değirmende karıştırılmışlardır.

Değirmenden alınan her sır kompozisyonu elekten geçirilerek elendikten sonra pistole ile duvar karolarının üzerlerine sırlanmışlardır. Etüvde 30 dakika kadar kurutma işlemi gerçekleştirildikten sonra fırın içerisine bantlar üzerinde taşınmakta olan diğer üretim karolarının arasına ilave edilerek fırına verilmiştir. Yaklaşık 45 dakika fırında kalan numuneler, fırın çıkışında alınarak sır yüzeyleri üzerinde inceleme yapılmıştır.

Tablo 4.4 Hazırlanan Sırların Karışım Miktarları.

Hammaddeler	CS-1 (%)	CS-2 (%)	CS-3 (%)	CS-4 (%)	CS-5 (%)	CS-6 (%)
Opak Frit (OF)	0,00	0,00	0,00	0,00	44,84	42,35
Transparan Frit (TF)	0,00	0,00	45,00	42,50	0,00	0,00
Curuf Frit (CF)	93,00	85,00	45,00	42,50	45,00	42,50
Darvor Kaolini	7,00	15,00	10,00	15,00	10,00	15,00
Toplam (%)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI

5.1. Deneylerde Kullanılan Masseler

Deneyisel Çalışmalarda dört adet masse kompozisyonu kullanılmıştır. Bu kompozisyonların isimleri ve içerdikleri bileşikler Tablo 5.1’ de verilmiştir. Hazırlanan kompozisyonlarda SM-1 kompozisyonu genel olarak Söğüt Seramik A.Ş.’ nin kullandığı üretim kompozisyonuna yakın bir kompozisyonudur. CM-1, CM2 ve CM-3 kompozisyonları curuf takviyeli kompozisyonlardır. bu dört kompozisyonda genel olarak SiO_2 miktarı %60-%65 arasında değişmektedir. Bu SiO_2 seviyesi duvar karolarının genel kompozisyonda kullanılmaktadır. SM-1 ve curuf katkılı hazırlanan CM-1,2 kompozisyonları yaklaşık oranlarda Al_2O_3 içermektedirler. Bu bakımdan orijinal duvar karosu kompozisyon ile hazırlanan curuflu kompozisyonlar arasında Al_2O_3 / SiO_2 oranları çok yakın benzerlik göstermektedir. aynı şekilde TiO_2 ve FeO empürite miktarlarında tamamen aynıdırlar. ergitici ve sinterlemeye destek olarak kullanılan NaO ve K_2O miktarları neredeyse hemen hemen aynıdırlar. Duvar karolarında pişirmeye etki eden oksitlerin başında CaO ve MgO gelmektedir. Bilindiği üzere duvar karosunun temel hammaddelerinden biri “Kalsit” tir. Hazırlanan bu ilk üç kompozisyonun $\text{CaO}+\text{MgO}$ oranlarına bakıldığı zaman % 4,5 ile 7 arasında değiştiği görülmektedir. İlk üç kompozisyonda bu oran korunmuştur. Sadece bu oran CM-3 kompozisyonunda % 16 civarındadır.

Hazırlanan kompozisyonların yüzde kızdırma kayıplarına (% K.K.) bakıldığında çok farklı bir sonuç ortaya çıkmaktadır. Daha önce bahsedildiği gibi CaO kaynağı olarak duvar karolarında Kalsit kullanılmaktadır. Kalsit içerisinde %42-45 arası CO_2 içermektedir. Bu CO_2 800-900 °C’ leri arasında Kalsit’ ten parçalanarak açığa çıkmaktadır. Buda toplam kompozisyonda % K.K.’ nı artırıcı rol oynamaktadır. SM-1 kompozisyonu Kalsitli hazırlandığı için % K.K. çok yüksektir (%10,37).

Tablo 5.1 SM-1, CM-1, CM-2, CM-3 Masselerinin Hammadde Yüzdelerine Göre Stokiyometrik Kimyasal Analizi.

MASSE	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	TiO₂ (%)	Fe₂O₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na₂O (%)	K₂O (%)	K. K. (%)	Toplam (%)
SM-1 (Curuf Katkısız)	60,58	17,26	0,72	1,41	6,05	0,46	0,92	2,13	10,37	100
CM-1 (%8 Curuf katkılı)	63,56	18,43	0,75	1,43	3,72	0,93	0,98	2,23	5,36	100
CM-2 (%10 Curuf katkılı)	64,81	18,31	0,75	1,41	4,45	1,05	0,97	2,19	6,06	100
CM-3 (%35 Curuf katkılı)	63,74	13,07	0,59	1,19	13,57	2,58	0,20	1,30	3,76	100

Bunun aksine diğer CM-1,2,3 curuf katkılı kompozisyonlar CaO ve MgO' i curuftan almaktadırlar. Curuf içerisinde bulunan bu oksitler camsı yapıda oldukları için hiçbir uçucu bileşik içermemektedirler. Bu nedenle curuf katkısından hiç % K.K. gelmemektedir. Zaten duvar karosunda curuf kullanımının amaçlarından biride yüksek sıcaklıkta açığa çıkan gaz oluşumunu engellemektir.

Curuf katkılı kompozisyonlardaki % K.K. standart kompozisyonun yarısı kadardır. Buda 800-900 °C arasında oluşan gaz miktarının daha düşük olduğunun ispatıdır. Bu sıcaklık aralığında oluşan gaz çok yüksek basınçla seramiğin bünyesinden dışarıya çıkacağı bilinen bir gerçektir. Curufllu kompozisyonlarda bu problem ortadan kalkmıştır. Neticede pişirme fırınının atmosferinde de CO₂ miktarı azalacaktır.

Önceden hazırlanan masse kompozisyonları için Tablo 4.2' de gösterildiği gibi stokiometrik kimyasal analizleri hesaplanarak belirlenmiştir. Yapılan deney çalışmalarının XRF ölçümlerinden elde edilen kimyasal sonuçlarından da görüleceği gibi çok küçük sapmalar dışında büyük oranda yakın sonuçlar bulunmuştur. Tablo 5.2' de bu durum standart masse ve CM-1 masse kompozisyonları için gösterilmektedir.

Tablo 5.2. SM-1 VE CM-1 masse kompozisyonlarının XRF kompozisyonları.

	SM-1 KOMPOZİSYONUNUN XRF SONUÇLARI	CM-1 KOMPOZİSYONUNUN XRF SONUÇLARI
SiO₂	61,96	64,32
Al₂O₃	17,16	18,49
TiO₂	0,66	0,72
Fe₂O₃	1,24	1,24
CaO	5,83	3,33
MgO	0,45	0,93
K₂O	1,98	2,03
Na₂O	0,99	0,89
KK	9,56	6,18
TOPLAM	99,84	98,22

5.2. Mekanik Özellikler

Laboratuarda yapılmış olan SM-1, CM-1 ve CM-2 plakalarının, Tablo 5.1’de gösterildiği gibi, yaklaşık olarak üç kompozisyonunda çekilme oranları birbirine yakındır. Ancak standart masse kompozisyonuna en yakın çekilme oranını veren curuf katkılı masse kompozisyonunun CM-2 olduğu görülmüştür.

Mukavemet testleri açısından da sonuçlar paralellik arz etmektedir. CM-2 kompozisyonunun gerek sırsız pişirim, gerekse sırlı pişirim sunucunda vermiş olduğu mukavemet değerleri, standart masseye oranla dahi daha iyi bir sonuç ortaya koymaktadır. Sırlı pişirim sonucunda CM-2 kompozisyonunun standart masseye göre yaklaşık %20 oranında daha mukavemetli olduğu görülmüştür.

Tablo 5.3. 5,5 cm. X 11,5 cm. ebatlarında hazırlanmış olan plakalara yapılmış olan testlerin sonuçları.

YAPILAN TEST	SM-1	CM-1	CM-2
Ham Ebat (mm)	110,5	110,5	110,5
Pişmiş Ebat (mm)	110,0	108,3	109,4
Çekme oranı (%)	0,45	1,99	0,99
Ham Mukavemet (kg/cm ²)	7,31	12,68	8,45
Kuru Mukavemet (kg/cm ²)	33,25	55,74	25,78
Sırsız Pişmiş Mukavemet (kg/cm ²)	107,00	127,00	131,00
Sırlı Pişmiş Mukavemet (kg/cm ²)	180,00	181,00	215,00
Sırsız Porozite (%)	16,10	20,99	15,57
Sırlı Porozite (%)	14,22	16,74	13,23

5.3. Masse- Sır Uyumu

Tablo 5.4, Tablo 5.5, Tablo 5.6’ da gösterildiği gibi deneylerde kullanılan masseler için hesaplanan stokiometrik termal genleşme değerleri ile yapılan dilatometre

testinden elde edilen termal genleşme değerleri oldukça yakın değerlerdir. Bununla birlikte elde edilen bu değerler ile genel olarak duvar karosu sektöründe kullanılan standart opak ve standart transparan sır kompozisyonlarının stokiometrik genleşme değerleri mukayese edildiğinde masse ve sırların termal genleşme açısından uyumlu oldukları görülmektedir. Ancak sır kompozisyonlarında, curuf katkısının artması ile elde edilen sırnın termal genleşme değerlerinin de arttığı gözlenmiştir. Bu da sır kompozisyonlarında curuf kullanım açısından olumsuz bir gelişme niteliği taşımaktadır.

Tablo 5.4. Yapılan deneme masselerinin stokiometrik termal genleşme değerleri

MASSE KOMPOZİSYONLARI	TERMAL GENLEŞME DEĞERLERİ (cm /cm x °C)
SM-1	$7,49. 10^{-6}$
CM-1	$7,16. 10^{-6}$
CM-2	$7,23. 10^{-6}$
CM-3	$7,17. 10^{-6}$

Tablo 5.5. Yapılan sır kompozisyonlarının stokiometrik termal genleşme değerleri

SIR KOMPOZİSYONLARI	TERMAL GENLEŞME DEĞERLERİ (cm / cm x °C)
Standart opak sır	$6,32. 10^{-6}$
Standart transparan sır	$6,78. 10^{-6}$
CS-1	$7,83. 10^{-6}$
CS-2	$7,93. 10^{-6}$
CS-3	$7,36. 10^{-6}$
CS-4	$7,45. 10^{-6}$
CS-5	$7,13. 10^{-6}$
CS-6	$7,23. 10^{-6}$

Tablo 5.6. SM-1 VE CM-2 dilatometre ile ölçülen termal genleşme değerleri.

DİLATOMETRE TESTİ YAPILAN MASSE KOMPOZİSYONLARI	TEST SONUCU ELDE EDİLEN TERMAL GENLEŞME DEĞERLERİ (cm / cm x °C)
SM-1	7,23.10 ⁻⁶
CM2	6,91. 10 ⁻⁶

5.4. Termal Analiz Sonuçları

Termal davranışları inceleme amacıyla standart masse (SM-1) ve curufllu masse (CM-1) den DTA analizleri yapılmıştır. Standart masse SM-1’ in DTA’sından görüleceği gibi temel olarak 2 adet endotermik bölge görülmektedir. Bu bölgeler %K.K.’ nın büyük bir kısmını oluşturan H₂O ve CO₂ çıkışından kaynaklanmaktadır. 520 °C ve 640 °C arasında gerçekleşen endotermik reaksiyon massede bulunan kaolinitik yapının parçalanıp yani kristal suyun uçmasından açığa çıkan H₂O çıkışından meydana gelmekte ve aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmektedir.

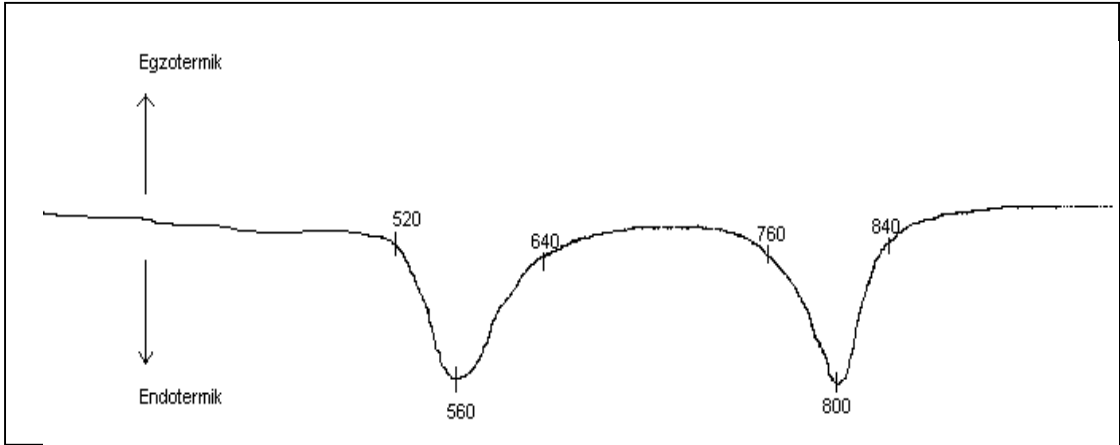


Yapılan hesaplarda masselerde yaklaşık %40 civarında kaolinit minerali olduğu görülmüştür. % 40 kaolinit toplam olarak % 4,4 civarında %K.K. olarak ortaya çıkmaktadır. Yani SM-1 deki %K.K.’ nın %4,4’ ü tamamen kaolinitin parçalanmasında oluşmaktadır. Şekil 5.1’ deki tam olarak 760 °C ile 840 °C arasında gerçekleşen ikinci endotermik bölge ise önceden de belirtildiği gibi kalsitin yani CaCO₃’ ın parçalanmasından oluşan CO₂ çıkışından meydana gelmektedir. Standart masselerde SM-1’ deki gibi hammadde hazırlamada yaklaşık % 8-14 arası kalsit hammaddesi kullanıldığı bilinmektedir. Kalsitin %45’ e yakını CO₂ içerdiği rahatlıkla hesaplanabilir. %8-14’ lük bir kalsit toplamda % 3,6-6,3 arasında % K.K. sebep olmaktadır.

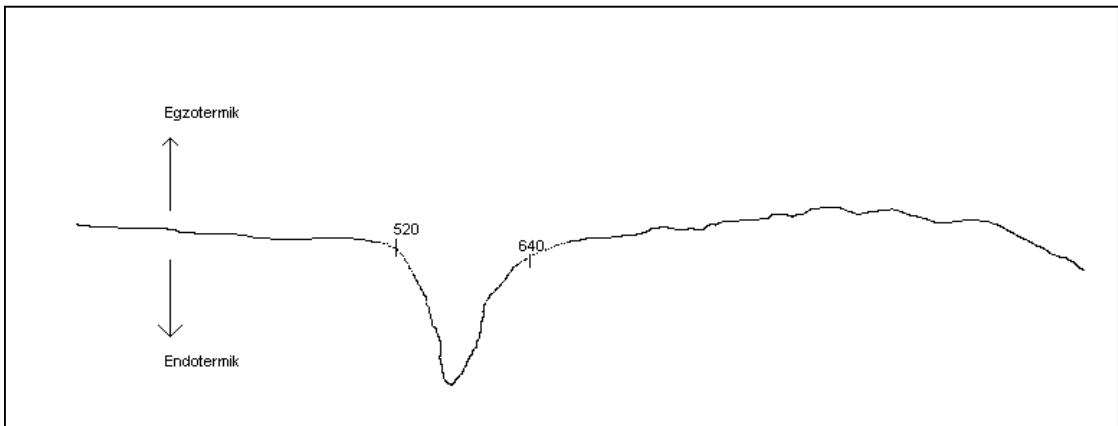
CM-1,3 karışımlarında kalsit kullanılmamıştır. CaO ve MgO miktarları tamamen curuftan temin edilmiştir. Bu nedenle yüksek sıcaklıkta CO₂ çıkışı bu kompozisyonlarda görülmemektedir. Şekil 5.2’ de görüldüğü gibi 760 °C ile 840 °C arasında bir gaz çıkışı gözlenmemektedir. Buda üretim açısından önemli bir

sonuçtur. Bütün bu olumlu sonuçların yanısıra, istenmeyen fakat oldukça önem arz eden bir başka sonuç; Curuf katkılı kompozisyonlarda, özellikle pilot denemelerde daha belirgin olarak görülen durum, masseden yüksek sıcaklıklara (1000 °C ve üzeri) çıkıldığında meydana gelen gaz çıkışıdır. Bu gaz çıkışı, curuftan gelen maksimum %1 oranındaki kükürt bileşiklerinden kaynaklanmaktadır.

Gaz çıkışının ortadan kaldırılması amacıyla, pişme sıcaklığının düşürülmesi öngörülmüş ve bunun için %35 curuf katkılı CM-3 kompozisyonu denenmiştir. Hazırlanan CM-3 masse kompozisyonunun pişme sıcaklığı 950 °C' ye kadar indirilmiştir. Pişmenin 950 °C' de düzgün bir biçimde sağlandığı ancak gaz çıkışı probleminin yinede meydana geldiği görülmüştür.



Şekil 5.1. Normal masse DTA Grafiği.



Şekil 5.2. Curuf katkılı Masse DTA Grafiği.

Şekil 5.1 ve Şekil 5.2’de görüldüğü üzere, curuf katkılı masse bünyesinde amorf yapılı curufun bulunmasından dolayı, standart massede 800 °C civarında gerçekleşen CO₂ gaz çıkışına görülmemiştir. Bu sonucun ortaya çıkması, bu tez çalışması içerisinde, duvar karosu masse pişiriminin daha aşağı sıcaklıklara indirilebileceği düşünülmüştür. Çünkü elde edilen DTA grafiklerinin sonuçlarına göre; çok daha yüksek sıcaklıklara kadar bu gaz çıkışının gerçekleşmediği kanaatine varılmıştır.

Curuf içerisinde bulunan kükürtlü bileşikler SO_x gazları oluşturarak olumsuz bir etki yapmıştır. Pilot çaptaki üretimlerde SO_x gazının ortaya çıkarttığı koku deneme üretimlerinde bariz bir şekilde gözlenmiştir. Bu gaz çıkışının sırda oluşturduğu iğne başı problemi Şekil 5.3’ te görülmektedir.

MASSE

ANGOP

SIR

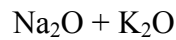
Şekil 5.3. Curuf katkılı masse örneğinin elektron mikroskobu görüntüsü.

Şekil 5.3’ te; sırlanmış curuf katkılı masseden alınan elektron mikroskobu görüntüsünde, angop (astar veya ara yüzey) ile sır arasında hiçbir çatlak olmadığı, ara geçişin oldukça uygun bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Şekilde, gaz çıkışının sırda gaz kabarcıkları olarak ortaya çıkmış olduğu içerisinde bir takım porozitelerin varlığından anlaşılmaktadır. Şekildeki açık renkte görülen tabaka standart işletme sırası, gri renkte görülen orta kısım angop, daha koyu renkte görülen kısım ise curuflu masse bünyesidir.

5.5. Sır Çalışmalarının Sonuçları

Hazırlanan 8 adet sır kompozisyonu oksit yüzdeleriyle beraber Tablo 5.7’ de verilmiştir. Tablo 5.7’ de sır kompozisyonlarının karışımından ve piştikten sonraki oksit değişimleri “ham” ve “pişmiş” olarak ayrı ayrı verilmiştir. Ham kompozisyonda belirli bir miktarda % K.K. mevcuttur. Buda kullanılan Kaolenden meydana gelmektedir. Sır karışımlarında kullanılan Darvor Kaoleni, camsı firit yapısının öğütüldükten sonra süspansiyonda kalması amacıyla kullanılmıştır. Hazırlanan sırlarda hiçbir sır çökmesi gözlenmemiştir. Buda ilave edilen Kaolenin başarılı bir şekilde çalıştığını göstermektedir.

Hazırlanan tüm sır kompozisyonlarda seçilen oksit miktarları duvar karosunun pişme sıcaklığına göre ayarlanmıştır. Sırlarda pişmeye ve sır gelişimine etki eden oksit grupları aşağıdaki gibidir.



Tablo 5.7. Sır Kompozisyonları

SIR		SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	B ₂ O ₃ (%)	ZnO (%)	ZrO ₂ (%)	K. K. (%)	Toplam (%)
Standart Transparan	Ham	59,70	9,11	0,01	0,06	10,38	1,31	0,33	4,35	5,96	7,85	0,00	0,88	99,94
	Pişmiş	60,23	9,19	0,01	0,06	10,47	1,32	0,33	4,38	6,01	7,92	0,00	0,00	99,92
Standart Opak	Ham	51,94	10,47	0,01	0,06	6,68	1,90	0,00	4,10	7,34	9,50	6,50	0,88	99,33
	Pişmiş	52,75	10,63	0,01	0,06	6,79	1,92	0,00	4,16	7,45	9,65	6,60	0,00	100,03
CS-1 Transparan	Ham	56,81	8,22	0,01	0,06	15,50	2,79	5,43	0,34	9,96	0,00	0,00	0,88	99,97
	Pişmiş	57,34	8,29	0,01	0,06	15,64	2,82	5,48	0,34	10,05	0,00	0,00	0,00	100,03
CS-2 Transparan	Ham	56,03	10,77	0,02	0,12	14,17	2,57	4,96	0,41	0,00	0,00	0,00	1,89	99,97
	Pişmiş	57,13	10,98	0,02	0,12	14,45	2,62	5,06	0,41	9,28	0,00	0,00	0,00	100,07
CS-3 Transparan	Ham	57,92	9,61	0,02	0,08	12,52	1,99	2,78	2,30	7,80	3,80	0,00	1,26	100,00
	Pişmiş	58,67	9,73	0,02	0,08	12,69	2,02	2,82	2,33	7,80	3,85	0,00	0,00	100,00
CS-4 Transparan	Ham	57,35	11,17	0,02	0,12	11,33	1,89	2,63	2,24	7,28	3,59	0,00	1,89	100,00
	Pişmiş	58,47	11,39	0,02	0,12	12,06	1,93	2,68	2,28	7,42	3,66	0,00	0,00	100,00
CS-5 Opak	Ham	54,16	10,26	0,02	0,08	10,73	2,27	2,63	2,18	8,37	4,60	3,14	1,26	99,66
	Pişmiş	55,04	10,43	0,02	0,08	10,91	2,31	2,67	2,22	8,51	4,67	3,19	0,00	100,05
CS-6 Opak	Ham	53,80	11,79	0,02	0,12	10,14	2,15	2,48	2,12	7,91	4,34	2,97	1,89	99,68
	Pişmiş	55,02	12,06	0,02	0,12	10,37	2,20	2,54	2,17	8,09	4,44	3,04	0,00	100,07

Burada görüleceği gibi $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ bir grup ve $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{ZnO}$ diğer bir gruptur. Hazırlanan kompozisyonlarda bu grupların birbirine yakın olduğu görülmektedir. Örneğin standart transparan kompozisyonunda $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{ZnO}$ toplamı (pişmiş olarak) %19,76' dır. Buna uydurulan CS-1 kompozisyonunda bu toplam % 18.46' dır. CS-1 kompozisyonunda ve diğer curuf kullanılan kompozisyonların çoğunda ZnO yerine CaO ve MgO kullanılmıştır. Bilindiği üzere ZnO çok pahalı bir katkı malzemesidir. Bu kompozisyonlarda ZnO! İn yerini CaO almıştır. Sırlarda CaO, ZnO' e göre daha fazla ergitici olduğundan CS-1 kompozisyonunda daha az toplam $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{ZnO}$ kullanılmıştır.

Tablo 5.7' de görüldüğü gibi seçilen tüm sırlarda $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ toplam grubu %4-6 civarındadır. Bu aralıkta olmasının sebebi Na_2O ve K_2O çok önemli ergitici oksitlerdir. Bunların miktarları her sır kompozisyonunda sır gelişimine etki eden en önemli bileşiklerdir. Bu nedenle miktar kontrolleride o kadar önemlidir. Örneğin standart transparan kompozisyonunda $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ toplamı % 4,71' dir. Aynı şekilde CS-1' de % 5,82' dir. Sır gelişimine etki eden en önemli oksitlerden biride B_2O_3 ' tür. Tablo 5.7' de görüldüğü gibi bu oksit tüm karışımlarda bulunmaktadır.

Tablo 5.8' de hazırlanan tüm sır kompozisyonlarının seger sonuçları verilmiştir. Hazırlanan tüm sır kompozisyonlarında bazik, amfoter ve asidik oksitlerin miktarları özenle seçilmiştir. Duvar karosunda pişme sıcaklıkları 1080-1130 °C arasında bulunmaktadır. Tüm seçilen sır kompozisyonları bu sıcaklık aralığında ergiyip gelişmesi gerekmektedir. Buna etki eden oksitler seger formulasyonunda moller olarak verilmiştir. Tablo 5.8' e bakıldığında Al_2O_3 ' ün segerdeki seviyesi 0,20-0,30 arasında değişmektedir. Bu 1100 °C civarında gelişen sırlar için gerekli bir koşuldur.

Bu çalışmada kullanılan ve hazırlanan sırlarda sır teknolojisinin gerektirdiği tüm oranlara dikkat edilmiştir. Örneğin, $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı her zaman 8 ile 12 arasında tutulmuştur. Bu sonuç tüm kompozisyonlarda görülmektedir. Bunun neticesinde hazırlanan sırların hiçbirinde ergime yada gelişme problemi yaşanmamıştır.

Tablo 5.8. Sır kompozisyonlarının Seger Formülasyonu.

		STD. ŞEFFAF	STD. OPAK	CS-1	CS-2	CS-3	CS4	CS-5	CS-6
BAZİK OKSİT	<i>CaO</i>	0,506	0,365	0,633	0,631	0,575	0,573	0,518	0,517
	<i>MgO</i>	0,088	0,144	0,159	0,159	0,127	0,127	0,152	0,153
	<i>Na₂O</i>	0,014	0,00	0,200	0,199	0,115	0,115	0,114	0,114
	<i>K₂O</i>	0,128	0,134	0,008	0,011	0,063	0,065	0,063	0,064
	<i>ZnO</i>	0,263	0,357	0,000	0,000	0,120	0,120	0,153	0,152
AMFOTER OKSİT	<i>Al₂O₃</i>	0,244	0,314	0,184	0,263	0,242	0,237	0,272	0,330
	<i>Fe₂O₃</i>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ASİDİK OKSİT	<i>SiO₂</i>	2,719	2,65	2,166	2,329	2,481	2,590	2,439	2,559
	<i>TiO₂</i>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	<i>B₂O₃</i>	0,234	0,323	0,327	0,326	0,284	0,284	0,325	0,324
	<i>ZrO₂</i>	0,000	0,161	0,000	0,000	0,000	0,000	0,069	0,069



Şekil 5.4. Fırın çıkışı sır denemesi örneği

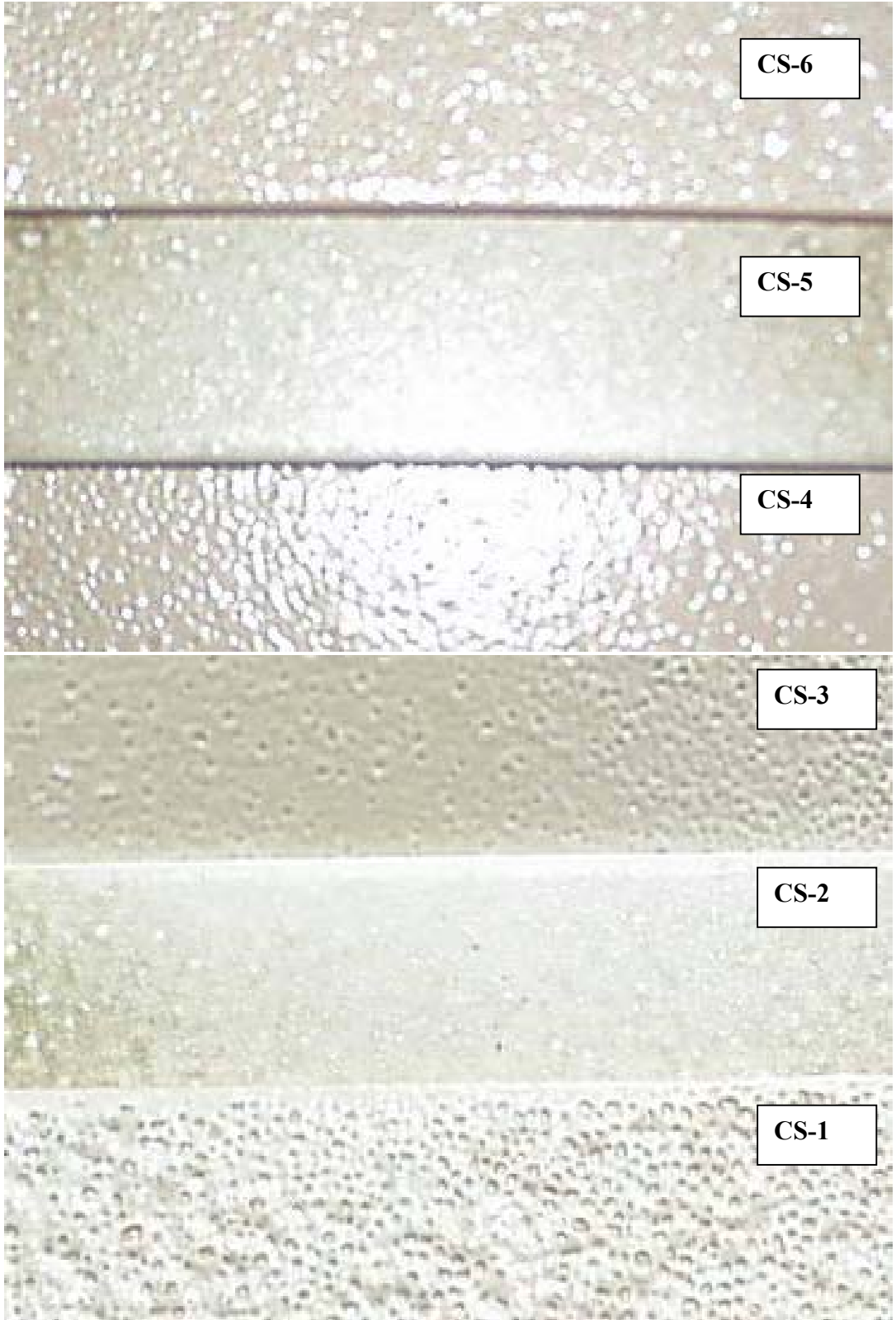
Masse kompozisyonlarında yaşanan iğne başı (gazların oluşturduğu kabarcık) problemi sır kompozisyonu denemelerinde de meydana geldiği görülmüştür. Özellikle sırn yapısında tamamen ergime gerçekleştiğinden dolayı, kükürt, çok daha rahat bir şekilde gaz olarak çıkışını gerçekleştirmiştir. Buda sırn oldukça bozuk bir yüzey görüntüsü almasına sebep olmuştur. (Şekil 5.4).

Bunun yanı sıra curuftan gelen Mn' dan dolayı sırda yeşil-kahverengi bir renk oluşumu Şekil 5.5' de görülmektedir.



Şekil 5.5. Curuftan gelen emprütelerden dolayı sırda meydana gelen renk oluşumları

Şekil 5.6.' da değişen curuf katkı oranlarına göre hazırlanmış sır kompozisyonlarının, işletme şartlarında üretimi gerçekleştirilmiş pişmiş ürün görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.6. Sır kompozisyonlarının fırın çıkış durumlarının gösteren resimler.

Sır çalışmalarında; sırnın masse ile etkileşiminin gaz çıkışında meydana getirdiği değişimi incelemek amacıyla genel olarak seramik sektöründe kullanılan yer karosu kompozisyonuna göre alçı kalıplarda slip döküm yapılmak suretiyle, piramit şekilli deneme masseleri hazırlanmıştır. Hazırlanan piramit şekilli masseler daldırma yöntemi ile daha önce hazırlanmış olan, değişen oranlarda curuf katkısı ihtiva eden sır karışımları ile sırlanmışlardır. Laboratuarda 1180⁰C’ de 1 saat kalacak şekilde pişirme işlemine tabi tutulmuşlardır. Yapılan pişirme işlemi sonrasında fırının sıcaklık artışının kontrollü ve yavaş olarak gerçekleşmesi sağlanmıştır. Aynı şekilde fırının soğutulması da kontrollü ve yavaş olarak gerçekleşmiştir. Ancak, fırın çıkışı sonucunda piramit şekilli masse sır yüzeylerinde de yine gaz çıkışının meydana geldiği görülmüştür. (şekil 5.7)



Şekil 5.7. Piramit masseler üzerinde sır deneme çalışmaları.

5.6. X Işınları Sonuçları

Hazırlanan masselerin ve pişmiş duvar karosunun yüzeyinde bulunan sırdan oluşan fazları görmek amacıyla x-ışınları çalışması yapılmıştır. Şekil 5.8 Masse CM-1' in X-ışınlarını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi yaklaşık şiddet değeri 1400 sayım almıştır. Bu sağlıklı bir ölçümdür. Ana pik olarak SiO_2 (kuvars) gözükmektedir. 1100 °C' de pişen bir malzemede kuvars bulunması farklı bir sonuç gibi gözükse de oldukça beklenen bir sonuç olmalıdır. Çünkü kuvars 600 °C' nin üzerinde dönüşüme uğraması beklenmektedir. Alınan bu X ışını sonucunda kuvarsın büyük bir kısmının orijinal yapıda kaldığı gözlenmiştir. Bunun sebebi rulo fırınlardaki pişirme rejimiyle açıklanabilir. Bir duvar karosunun pişmesi maksimum 45 dakika sürmektedir. Bu pişme zamanının ancak 7-10 dakikası 1100 °C' de kalmaktadır. Buda tüm kuvarsın diğer fazlara dönüşümü için yeterli bir zaman olmadığı sonucuna varılmaktadır.

Yapılan mikro yapı çalışmalarından görüleceği gibi kuvars partikülleri oldukça kaba (yaklaşık 50-100 μm arası) olduğu gözlemlenmiştir. Buda bizi mineralojik yapıdaki serbest kuvarsın genelde kaba olduğu kanaatini uyandırmaktadır. Şekil 5.8' de görüldüğü gibi en dominant faz kuvars yapısıdır. Numune hazırlamada bilindiği üzere sert ve yumuşak fazların metalografik hazırlanmasında her zaman problem olmaktadır. Yapılan mikro yapı çalışmalarında kuvars partiküllerin yerinde kaldıklarının fakat CaO esalı yumuşak fazların parlatma esnasında kalkmış olduğunu ve aşındığı gözlemlenmiştir. Buda X-ışınlarında CaO esaslı fazların daha az ama kuvarsın fazla ve dominant bir faz olarak ortaya çıktığının bir neticesidir.

Curufllu ve standart masselerden alınan X-ışınları genel olarak aynı şekilde fazlar vermişlerdir.

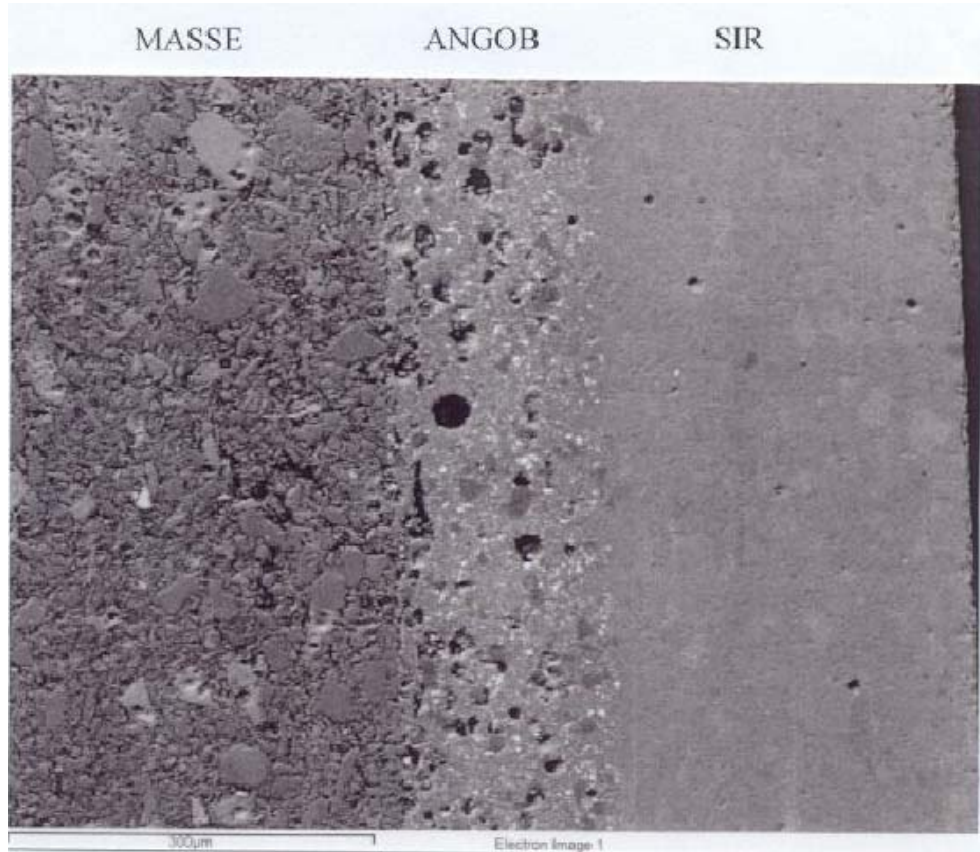
Şekil 5.8. Masse' den alınmış X-Işınları Analizi.

Şekil 5.9. Sır yüzeyinden alınmış X-Işınları Analizi.

Şekil 5.9’ da sır yüzeyinden alınan X-ışınları gözükmektedir. Sırlı Yapılar bilindiği üzere amorf yapılardır. Bu yapılar X- ışınlarında hiçbir zaman net bir şekilde pik vermezler. Şekil 5.9’ da görüldüğü gibi maksimum şiddet 200 cps olarak ortaya çıkmıştır. Buda yapının genelde amorf olduğunu göstermektedir. Sadece az şiddette olan pikler yüzeyde bulunan empürileri ve bazı kalıntı kristalin yapıları göstermektedir. En şiddetli pik olarak $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ fazı gözükmektedir. Buda zaten sır kompozisyonunun temel karışımlarından biridir.

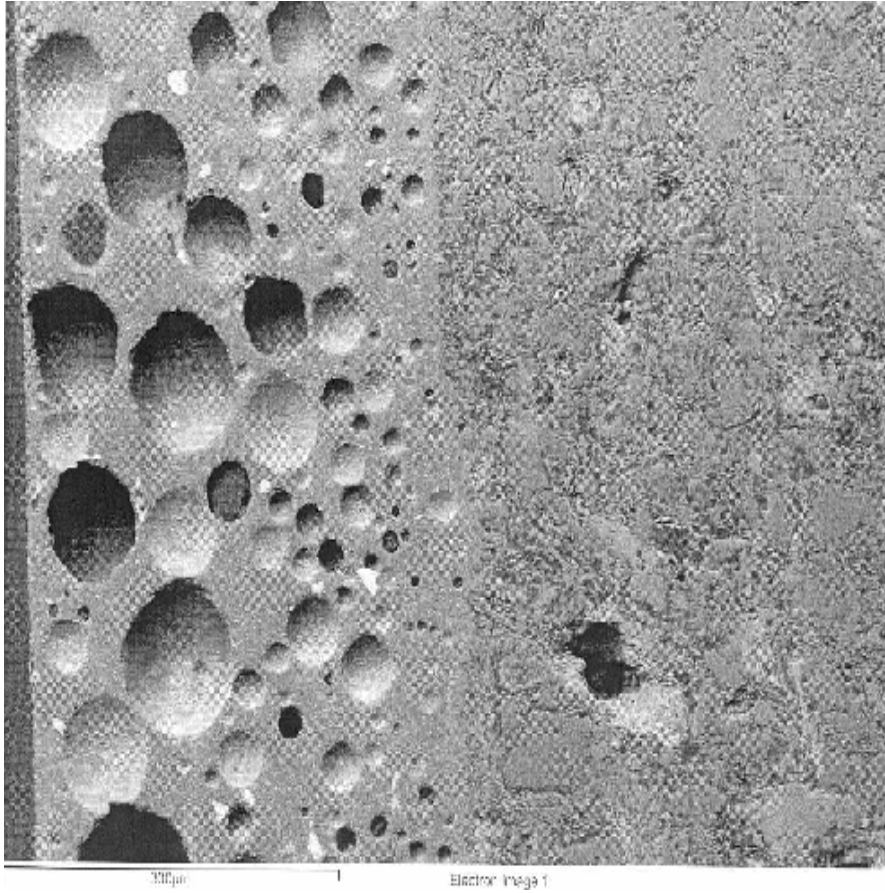
5.7. Mikroyapı Sonuçları

Bilindiği üzere duvar karosu üç katmandan oluşmaktadır. Birinci katman “Masse”, ikinci katman “Angob”, üçüncü katman “Sır” dır. Bu katmanların tümü sırasıyla Şekil 5.10’ da gösterilmektedir.



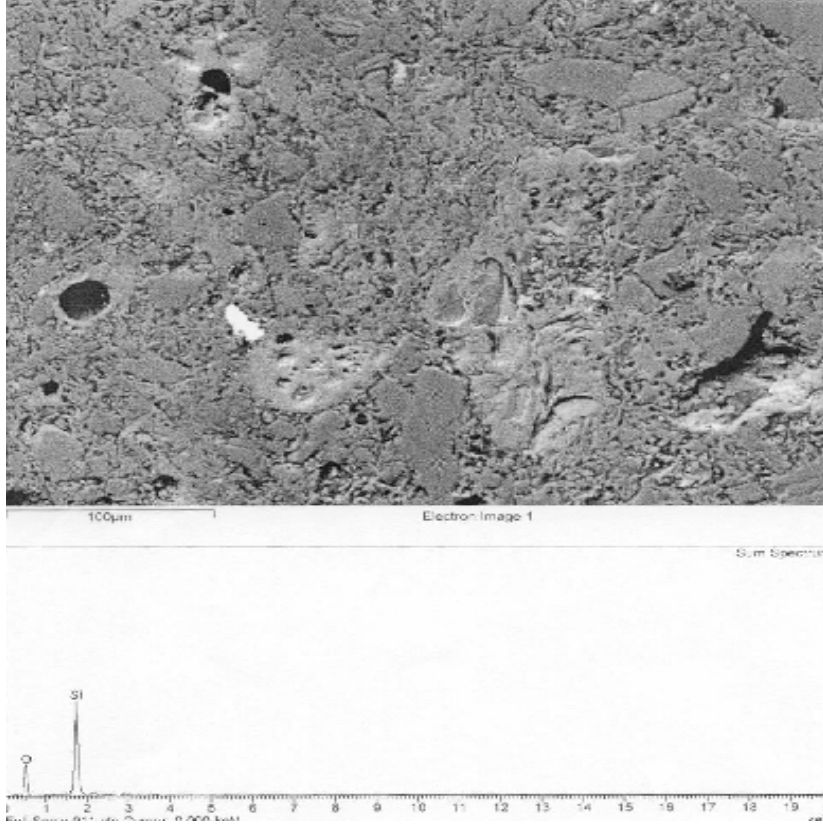
Şekil 5.10. Duvar karosu katmanları.

Masse kalınlığı yaklaşık 6-9 mm. Arasında değişmektedir. Angob kalınlığı ise yaklaşık 200 µm. civarındadır. Sır tabakası angob' tan daha kalındır. Yaklaşık iki katı kadardır. Buda 400 µm. civarında olduğunu göstermektedir. Gaz problemi olmayan sır yapısında porozite / kabarcık çok az gözlemlenmektedir. Fakat SO_x gazlarının mevcut olduğu durumlarda sırda bulunan kabarcıklar artmaktadır. Bu açık bir şekilde Şekil 5.11' de görölmektedir.

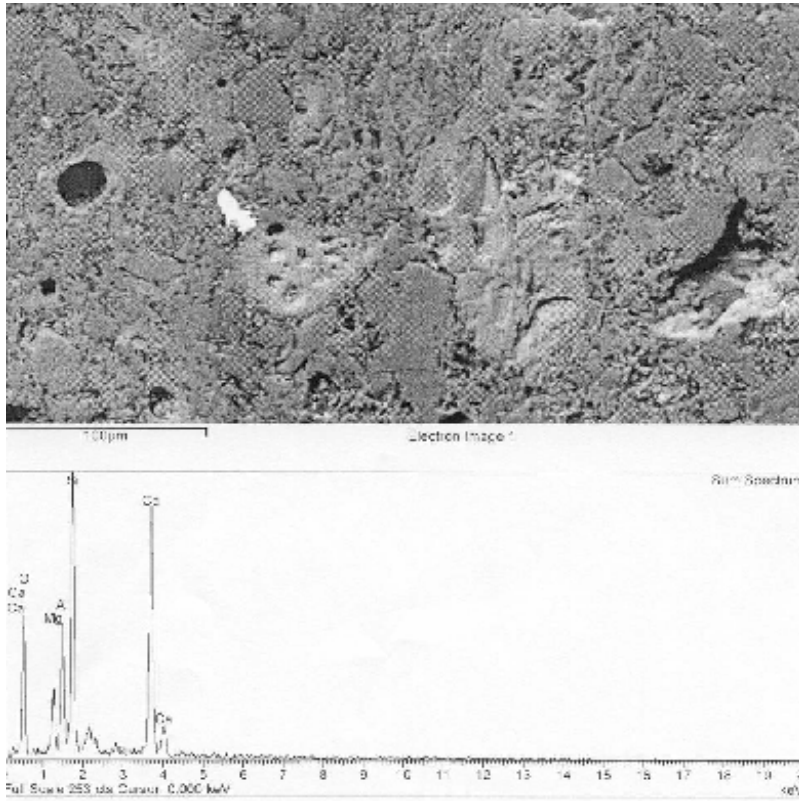


Şekil 5.11. Yoğun gaz çıkışı görölen elektron mikroskobu görüntüsü.

Şekil 5.12' de kaba kuvars olarak tespit edilen tanelerden yapılan EDS analizinden net olarak görölmektedir ki bu taneler saf SiO₂' den oluşmaktadır. EDS sadece “Silisyum” ve “Oksijen” atomlarını algılama yapmıştır.



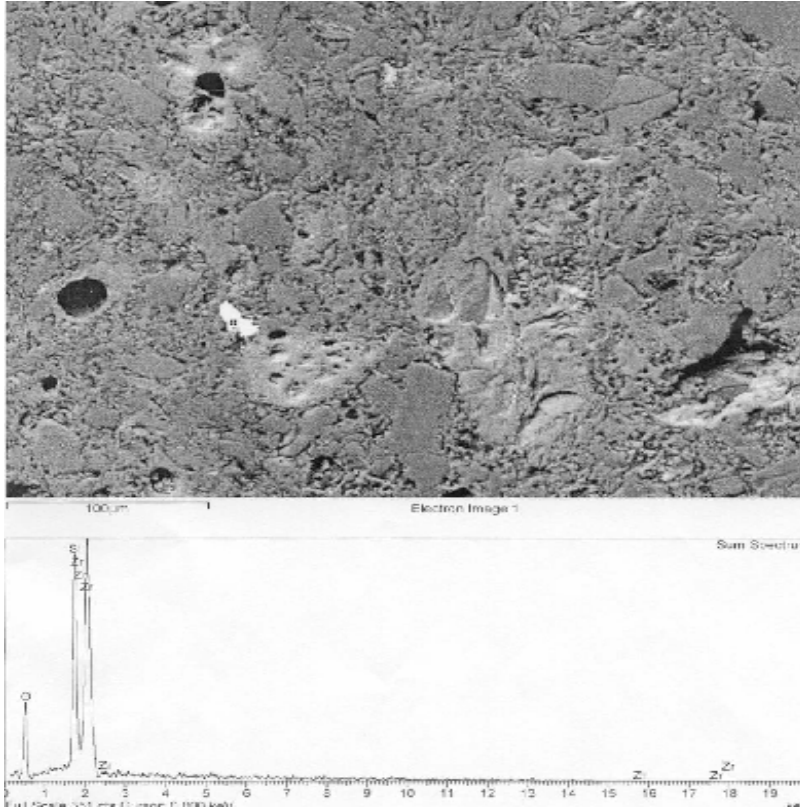
Şekil 5.12. Bünyede görülen iri kuvars tanelerinin elektron mikroskobu görüntüsü.



Şekil 5.13. Ca, Mg, Al ve Si' den oluşan reaksiyon yapısının elektron mikroskobu görüntüsü.

Şekil 5.13’ te daha yumuşak ve delikli yapı olarak gözlemlenen Ca, Mg, Al ve Si’ den oluşan reaksiyon yapısı gözükmemektedir. Bu yapıların oluşturduğu kısıkların genelde parlatmada aşındığı gözlemlenmektedir.

Şekil 5.14’ de üretim esnasında bir empürite olarak yapıya giren beyaz bir faz gözükmemektedir. EDS analizinde bu fazın Zr, Si, O’ den oluştuğu anlaşılmıştır. Buda Zirkon yapısı olarak bilinmektedir.



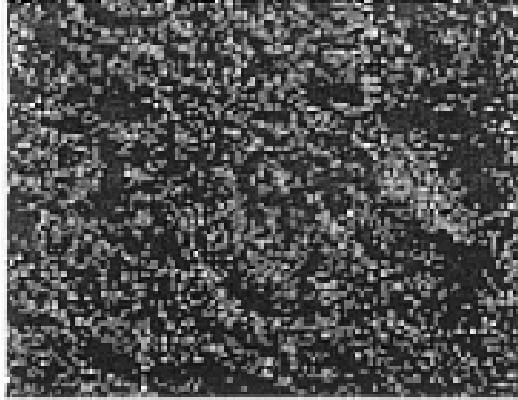
Şekil 5.14. Zr, Si, O’ den oluşan reaksiyon yapısının elektron mikroskobu görüntüsü.

Şekil 5.15 ve 5.16 masse yapısının atomsal dağılımını göstermektedir. Bu şekilde yapıda bulunan O, Si, Al, K ve Ca atomları taranmıştır. Tüm yapıda oksijen homojen bir şekilde gözükmemektedir. Saf SiO₂ (kuvars) yapıların haricinde tüm yapıda “Al” atomları bulunmaktadır. Genel tüm kompozisyonlarda K₂O %3’ ü geçmediğinden “K” “atomlarının konsantrisi oldukça az gözükmemektedir.

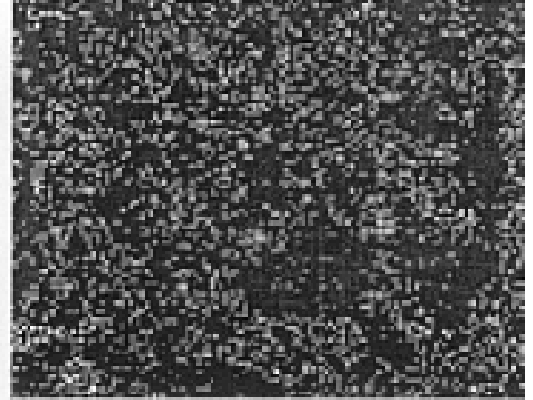
Kuvarsın olduğu Saf yapılarda (A noktası gibi) Silisyum taramasında “Si” daha parlak çıkmaktadır Bu bölgelerde Al, Ca, ve K gözükmemektedir.

Yumuşak CaO esaslı yapılar “Ca” taramasında net bir şekilde (B ve C) ortaya çıkmıştır.

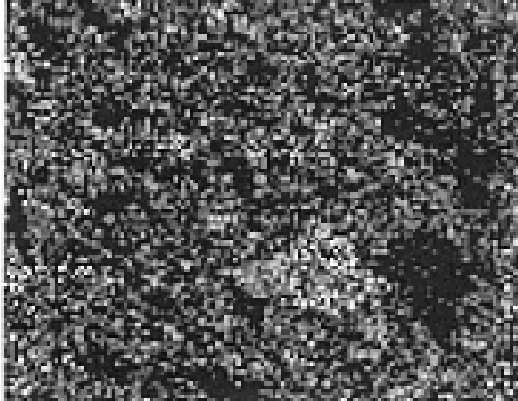
X-ışınlarında neden kuvars yapının dominant gözüktüğü mikro yapılardan daha iyi anlaşılmaktadır.



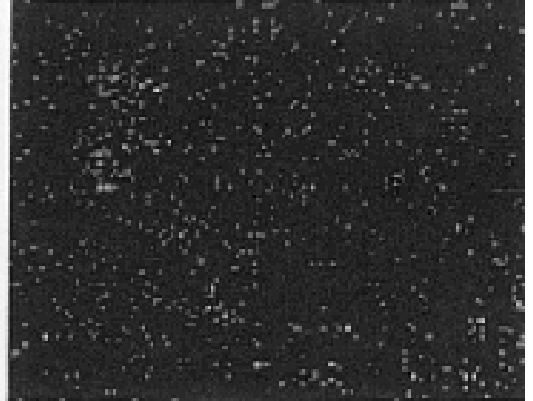
Oxygen Ka1_2



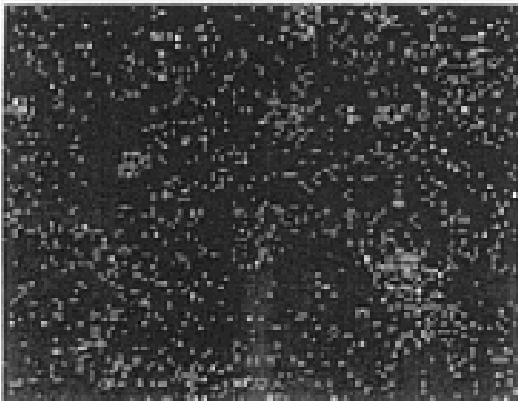
Aluminum Ka1



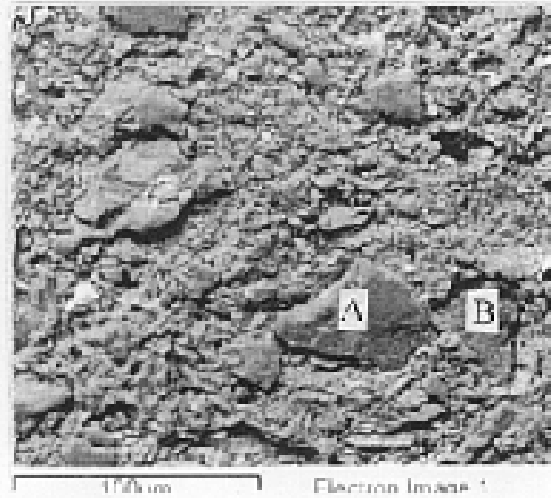
Silicon Ka1



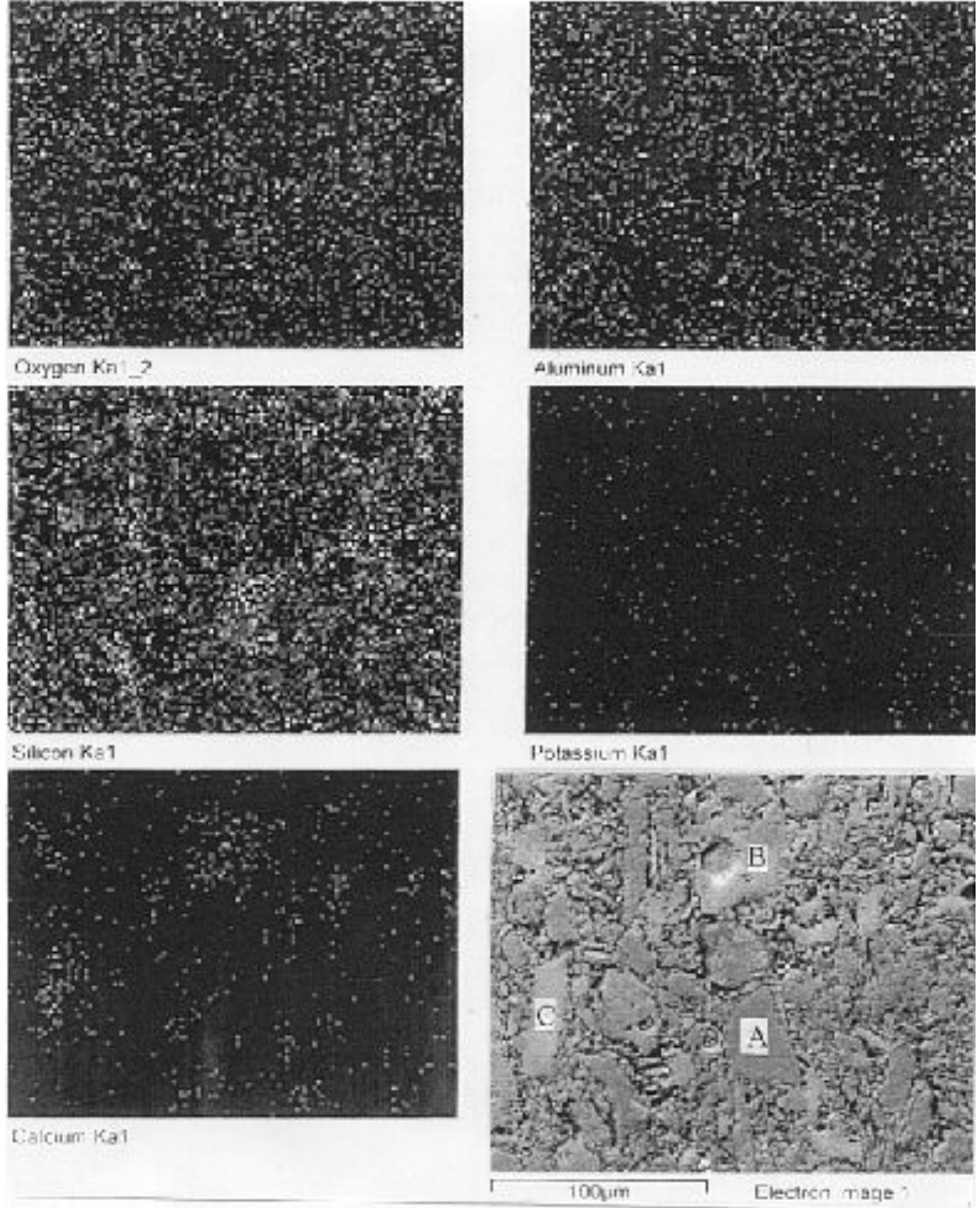
Potassium Ka1



Calcium Ka1



Şekil 5.15. 4 nolu masse yapısının atomsal dağılımı. X500



Şekil 5.16. 1 nolu masse yapısının atomsal dağılımı. X500

5.8. Tartışma ve Öneriler

Bu tez çalışmasında; masse ve sır için yapılmış olan deneysel çalışmalar sonrasında görülmüştür ki, genel olarak seramik karo imalinde curuf kullanımı standart ürünlerle karşılaştırıldığında hemen hemen aynı sonuçları verdiği hatta mukavemet ve pışme bakımından çok daha olumlu sonuçların çıktığı tespit edilmiştir. Ancak, nihai noktada, yoğun gaz çıkışı nedeni ile üretilen karo malzemelerin yüzeyinde ortaya çıkan hatalar, seramik sektöründe beklenen kalite düzeyinden uzak olduğunu göstermiştir. Seramik endüstrisinde malzemede gerçekleşen gaz çıkışı, üretilmesi amaçlanan üründe ve üretim akışında birçok hataların meydana gelmesine sebebiyet vermektedir. Bu nedenle, seramik malzeme üretiminde böyle bir problem kesinlikle istenmemektedir.

Yapılan ilk denemeler, özellikle masse çalışmalarının curuf katkılı masse kompozisyonlarında, yüksek sıcaklığa erişildiğinde yoğun gaz çıkışının meydana geldiği görülmüştür. Malzemeye hammadde olarak katılmış olan curuf, içermiş olduğu kükürt bileşiklerinden dolayı 1000 °C üzerine çıkıldığında, bu bileşiklerin ortamdaki hava ile reaksiyona girerek, SO₂ ve/veya SO₃ gazlarının meydana getirdiği görülmüştür.

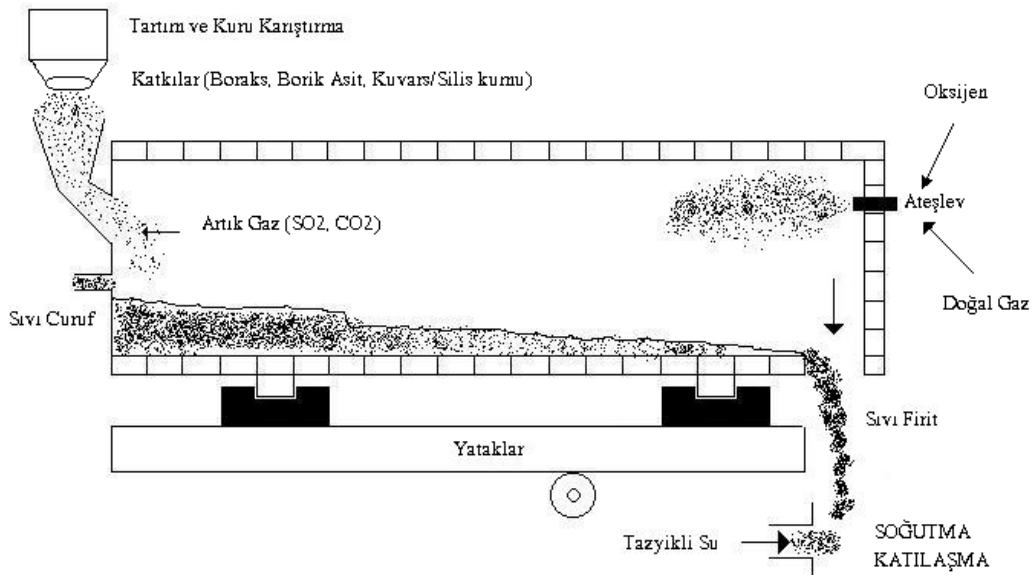
Curuf katkılı masse örneklerinin, standart masse örneklerine göre, yaklaşık olarak % 20 oranında daha mukavemetli olduğu görülmüştür. Boyut değişimi açısından da özellikle CM-2 kompozisyonunun yaklaşık olarak standart massenin boyut değişim oranları ile aynı olduğu görülmüştür. XRF kimyasal analiz sonuçlarının da birbirleriyle yüksek oranlarda aynı sonuçları verdikleri görülmüştür.

Alınan DTA örneklerinde, curuf katkılı massede standart masse kompozisyonlarında görülen, 800 °C civarında gerçekleşen CO₂ gaz çıkışının oluşmadığı belirlenmiştir. Bu sonucun elde edilmesi üzerine, 1000 °C' nin üzerine çıkıldığında ortaya çıkan kükürt gazı probleminin oluşmaması için, seramik karo malzemesinin pışme sıcaklığının düşürülebileceği kanaatine varılmış ve CM-3 kompozisyonu

hazırlanarak daha düşük sıcaklıkta pişirilmek suretiyle denenmiştir. Hazırlanan bu kompozisyon ile üretilen karo plakalarının 950 °C’ de oldukça düzgün bir pişme gerçekleştirdiği görülmüştür. Ancak kükürt bileşikleri aynı şekilde gaz problemi meydana getirmiştir.

Tez Çalışması neticesinde, Seramik karo sektöründe Ereğli Demir ve Çelik Fabrikalarının (Erdemir) yüksek fırın curufunun bu haliyle kullanılabilmesinin uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Ancak, sonraki çalışmalarda curufun yüksek fırın çıkışındaki sıcaklığının henüz kaybetmeden oksijen üflenerek içerisindeki kükürdün giderilmesi ve böylelikle frit ve duvar karosu masse kompozisyonlarında değerlendirilmesinin mümkün olabileceği kanaatine varılmıştır.

Yukarıda, curuf içerisindeki kükürdün giderilmesi için önerilen proses Şekil 5.17’ de çizilmiş bir döner sistemli fırında yapılabileceği düşünülmektedir. Bu sistemde yakıt olarak kullanılan doğal gazın özellikle Erdemir’ de üretilen saf ve fazla miktarda oksijen ile yakılarak sisteme verilmesi uygun olacaktır. Yüksek fırından sıvı curuf yaklaşık 1400 °C’ de direkt olarak bu fırına verilecektir. Bu da frit üretiminde önemli bir ısı tasarrufu sağlayacaktır. Fırının merkezinden diğer eksik katkıları ilave edilecektir. Döner sistemde çözünmüş “S” O₂ ile yakılarak curuf içerisinde temizlemek böylelikle mümkün olacaktır.



Şekil 5.17. Erdemir Curuflarının Firit Olarak Değerlendirilmesine Yönelik Fırın Şeması.

KAYNAKLAR

- [1] ARCASOY, A. , “Seramik Teknolojisi Ders Kitabı” Marmara Üniversitesi Güzel sanatlar Fakültesi, Yayın no: 457/2 İstanbul, 1983
- [2] TANIŞAN, H. , METE, Z. , “Seramik Teknolojisi ve Uygulaması Cilt-1” Şubat, 1986
- [3] ÖZGEN, S. , “Seramik Malzemelerin Üretimi-1” İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji Mühendisliği Bölümü Ders Notları, İstanbul, 1986
- [4] KARAKAŞ, Y.; “Teknik Görüşmeler” Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2002
- [5] TOYDEMİR, N. , “Seramik Yapı Malzemeleri” İstanbul Teknik Üniversitesi Kütüphanesi, sayı: 1447, İstanbul, 1991
- [6] KARAKAS, S. , “Vitrifiye Sırlarında B_2O_3 ’in Sıra Olan Etkilerinin araştırılması” Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2001
- [7] YALÇIN, N. , “Kırmızı Çamurun Seramik Endüstrisinde Değerlendirilmesi” Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 1996
- [8] İŞMAN, F. , “Seramik Teknolojisi, Sır Seramik Boyaları ve Seramik Dekorasyon Teknikleri” İstanbul Devlet Tatbiki Güzel Sanatlar Yüksekokulu İstanbul, 1972
- [9] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Taş ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayii Raporu, Seramik Kaplama Malzemeleri Sanayii, 2000
- [10] BOR, F. , Y. , “Ekstraktif Metalurji Prensipler Kısım-2” İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü Ders Kitabı, İstanbul Teknik Üniversite Matbaası, Gümüşsuyu, 1989
- [11] ANIL, K., BISWAS, “Principles of Blast Furnace Iron Making” “The Ory And Practice” Cootha Publishing House, Brisbane, Australia, 1981
- [12] TOPLAN, N. , “Plazma Püskürtme Kaplama Tekniği İle Seramik Esaslı Şekilli Parça Üretimi” Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2001
- [13] Seramik Kaplama Üreticileri Derneği (SERKAP).
- [14] NKK, Treatment of Industrial wastes at Keihin Works, 1995

- [15] GELSELER J., “Use of Slags from Iron and Steelmaking” vortrag in Antwerpen vom 11. bis 13. Mal 1998.
- [16] LEA. F.M. The Chemistry of Cement and Concrete EdwardArnold Ltd., 1970.
- [17] NEVILLE A.M. Properties of Concrete Longman Scientific&Thecnical, 1981.
- [18] RICHARDSON, F.D.; phys. Chemistry of Steelmaking, J.F. ELLIOTTİ MIT, MASS., 1958, p.55-62
- [19] MASSON, C.R.; Iron Steel Inst., Feb. 1972, p.89-96.
- [20] RICHARDSON, F.D., Physical chemistry of melts in metalurgy, vol.1&2, 1974.
- [21] LEE, A. R., Blast Furnace and Steel Slag, Arnold, 1974.
- [22] KEIL, F., Blast Furnace Slags, Stahleisen, Dusseldorf, 2nd ed. 1963.
- [23] Seramik Üreticileri Birliği, Teknik Görüşmeler, 2002
- [24] Ceramic World Review, no:24/97 ve 32/99
- [25] Orta Anadolu İhracatçı Birlikleri.
- [26] ERDOĞAN, T.Y., Endüstriyel Atıkların İnşaat Sektöründe Kullanılması Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Ankara 1993
- [27] WILK, C., Environmental Solutions, May 1995
- [28] GÜNER, A., Günümüzde Yüksek Fırın Curufunun İnşaat Sektöründe Kullanımı, İstanbul, s.217-219
- [29] TUĞRUL A., Haziran 1997, “Yüksek Kalitede YolYapım Malzemesi Olarak Çelik Curufu” Metalurji Mühendisleri Odası. Dergisi.
- [30] WONG M.C., LIAW J.H., February 1989, “Blast Furnace Slag as a Raw Material for Glass Melting” Glass Tecnology, Vol.30 No.1.
- [31] HIGGINS,D.D., 1995. Ground granulated blastfurnace slag. World Cement, 6,51-52.
- [32] NKİNAMBUBANZİ, P.C., and BAALBAKİ, M., 1999. Slag’s increasing role in cement and concrete. International Cement Review, 61-66.
- [33] YOUSSEF,N.F., ABADIR M.F.,Utilization of Blast Furnace Slag in the Manufacture of Wall and Floor Tiles, ceramic transactions,2001,p.101-112.

- [34] TAŞPINAR,B., Duvar Karosu Üretiminde Perlit Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 1997.
- [35] Söğüt Seramik A.Ş. Laboratuar Dataları.
- [36] BisWas, A.K. Principles of Blast furnace Ironmaking, cootha Publishing House, Australia, 1981, pp.347.
- [37] Kalyanram, M.R., Macfarlane, T.G. and Bell, H.B., “The Activity of Calcium Oxide in Slags in the Systems CaO-MgO-SiO₂, CaO-Al₂O₃-SiO₂ and CaO-MgO-Al₂O₃- SiO₂ at 1500 °C ”, Journal of the Iron and Steel Institute, pp 58-64.
- [38] Poos, a., and Vidal, R., “Slag Volume and Composition for Optimal Blast Furnace Operation,” 12th Mc Master Symposium on Burden Design for the Blast Furnace, Ed. W-K Lu, May 1984, pp 67-89.
- [39] Shultz, R.L., “Blast Furnace Slag”, Blast furnace Ironmaking, published by McMaster University, 1990.
- [40] Blast Furnace, “51 st Annual Meeting, Minnesota SectionAIME, and 39th Annual Mining Symposium, Duluth, Minnesota, January 1978.
- [41] Chaubal, P.C. and Ricketts, J.A., “Slag Properties Optimization program at Inland’s Eight Meter Blast Furnaces”, Ironmaking Conference Proceedings, 1991, pp 445-455.

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Kdz. Ereğli' de doğdu. İlk ve orta öğrenimi Kdz. Ereğli' de tamamladı. 1992 yılında İstanbul Anadolu Denizcilik Lisesinden mezun oldu. 1993 yılında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 1997 yaz yarıyılında mezun olarak Metalurji Mühendisi ünvanını aldı. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji A.B.D. Seramik Programında lisans üstü eğitimine başladı. 1999 yılından beri Erdemir Satış Planlama ve Pazarlama Müdürlüğüne bağlı olarak Pazarlama ve Müşteri Hizmetleri Mühendisi olarak görevini sürdürmektedir.