

Çeşitli bor hammaddelerinin sırm erime davranışlarına etkileri

Effects of various boron raw materials on melting of glazes

A. Kartal & H. Gürtekin

Afyon Kocatepe Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü, Afyon

ÖZET: Bu çalışma kapsamında değişik bor hammaddelerinin sırm erime davranışları üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla tespit edilen bir Seger formülü baz alınarak B_2O_3 in ayrı ayrı kolemanit, boraks ve borik asitle sır bileşimine girmesini sağlayacak şekilde üç ayrı reçete hazırlanmıştır. Kolemanit ve boraksın bor oksitini yanı sıra başka bazı oksitleri de beraberlerinde getirmeleri reçetelerin diğer elemanlarının oranlarında da önemli farklılıklara neden olmuştur. Elde edilen karışımlar $900\text{ }^\circ\text{C}$ de kalsine edildikten sonra 1000 , 1100 , 1125 , 1150 ve $1200\text{ }^\circ\text{C}$ de pişirilerek erime davranışları incelenmiştir. Sonuç olarak borakslı numunenin $1000\text{ }^\circ\text{C}$ de erimeye başladığı ve beyaz opak parlak bir görüntüye sahip olduğu, $1150\text{ }^\circ\text{C}$ den itibaren ise deliklerime gösterdiği, buna karşılık borik asitli numunenin $1125\text{ }^\circ\text{C}$ de erimeye başladığı, mat yüzeyle ve toplanma eğiliminde olduğu, $1150\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta bünye ile reaksiyona girerek korozyona uğrattığı, kolemanitli numunelerin del $100\text{ }^\circ\text{C}$ den itibaren eriyerek mat-bej bir yüzey oluşturdukları ve borik asitli numunelere benzer şekilde önce toplanma eğiliminde oldukları, $1150\text{ }^\circ\text{C}$ den itibaren köpürme şeklinde yüzeyin bozulduğu ve özellikle $1200\text{ }^\circ\text{C}$ de bünye ile aşırı bir reaksiyon (kimyasal korozyon) gerçekleştiği tespit edilmiştir.

ABSTRACT: Within the scope of this study the effects of boron supplying raw materials on the melting behaviour of glazes were investigated. After determining a suitable Seger formula, colemanite, borax and boric acid were added separately into the glaze recipes and three different compositions were prepared. Since those raw materials also bring other oxides beside B_2O_3 , naturally other constituents of glaze batches differ. Produced mixtures were firstly calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$ followed by being fired at 1000 , 1100 , 1125 , 1150 and $1200\text{ }^\circ\text{C}$ respectively. As a result, borax containing batch started to melt at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ having white shiny opaque appearance and at $1150\text{ }^\circ\text{C}$ bubbling problem occurred. In the case of acid boric usage, the relevant mixture melted at $1125\text{ }^\circ\text{C}$ with the matt surface tending to shrink. At $1150\text{ }^\circ\text{C}$ the glaze interacted with the substrate causing corrosion. Colemanite containing mixture started to melt at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ with matt and creamy surface. Like boric acid consisting one, it also tended to shrink. Bubbling occurred at $1150\text{ }^\circ\text{C}$ and especially at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ glaze and body reacted vigorously.

1. GİRİŞ

Yer ve duvar seramikleri gibi $1200\text{ }^\circ\text{C}$ nin altında pişirilen ürünlerin sırlarının yapımında genelde, pişirim sıcaklığındaki düşüşe paralel olarak artan oranlarda frit kullanılmaktadır. Frit, uygun seramik hammaddeleri ile oluşturulan karışımların eritildikten sonra eriyiğin hızlı bir şekilde soğutulması (şoklama) ile elde edilen partiküle cam ürünüdür. Karışımın erimesini ve eridikten sonra

rahat akabilmesini sağlayabilmek için başta bor ve kurşun bileşikleri olmak üzere akışkanlaştırıcı karakter taşıyan çeşitli hammaddeler kullanılmaktadır. Bor bileşikleri hemen hemen her fritin vazgeçilmez elemanıdır. Değişik bor bileşenleri çoğu kez aynı anda frit bileşiminde yer almaktadır. Gerek erime davranışları gerekse sır tabakasının teknik özellikleri üzerindeki etkilerinin farklı olması böylesi bir uygulamaya yol açmaktadır. Bu çerçevede bir sır bileşimine aynı oranda B_2O_3 ,

girişi sağlayacak şekilde farklı bor bileşiklerinin sırım erimesine etkilerinin karşılaştırılarak değerlendirilmesi önem arz etmektedir.

2. BOR BİLEŞİKLERİ VE SIR YAPIMINDA KULLANIMLARI

Doğada çok çeşitli bor minerali bulunmakla birlikte bunların sadece bir kısmı endüstriyel çapta önem arz etmektedir:

Tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)
Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
Üleksit ($\text{NaCaB}_3\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)
Probertit ($\text{NaCaB}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_4\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
Pandermit ($\text{Ca}^{10}\text{B}_2\text{O}_{11}$)
Szybelit $\text{Mg}(\text{B}_2\text{O}_3)(\text{OH})$
Datolit ($\text{Ca}_2\text{B}_4\text{Si}_2\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
Sasolit (doğal borik asit H_3BO_3)

Türkiye, ABD, Arjantin, Meksika, Şili, Bolivya, Çin, Rusya ve Kazakistan bor cevheri yataklarına sahip başlıca ülkelerdir. Yurdumuzda Eskişehir - Kütahya - Balıkesir ve Bursa illeri arasında kalan geniş bir alanda Dünya'nın en büyük rezervleri bulunmaktadır. Yerli, cevher bileşimindeki en önemli bor mineralleri kolemanit, boraks ve üleksittir. Meyerhoffent, probertit, tünelit, hidroborasit ve kemit yan ürün olarak elde edilmektedir *121*.

Bu doğal hammaddeler genelde özellikle pişirme rengini olumsuz etkileyen safsızlıklar içerdikleri için sır yapımında ya kullanılmamakta yada örneğin kolemanitte olduğu gibi sınırlı oranlarda değerlendirilmektedirler. Borik asit ve boraks doğal hammaddelerin zenginleştirilmesi veya sentezlenmesi ile elde edildikleri, dolayısıyla sabit bir bileşime sahip olup safsızlık içermediklerinden birinci derecede tercih edilmektedirler. Ancak suda çözüldükleri unutulmamalıdır. Kolemanit ve üleksit gibi doğal bileşiklerin sır yapımında kullanılmaları durumunda süspansiyonun akma davranışları ve düzgün bir sır tabakası elde edilememesi olumsuz etkilenmektedir. Kristal yapılarındaki yüksek su oranı pişirim esnasında sistemden uzaklaşırken sır tabakasının bozulmasına neden olmaktadır. Bahsedilen bu nedenlerden ötürü sır yapımında kullanılan tüm bor bileşikleri diğer sır hammaddeleri ile birlikte ancak fritleştirildikten sonra kullanılabilirler.

B_2O_3 tek başına eritildiğinde cam oluşturma özelliğine sahip oksitlerden bir tanesidir. Düşük sıcaklıklarda eriyebilmekte, diğer bileşenleri de

etkili bir şekilde eritebilmekte, sırım viskozitesini düşürerek iyi bir şekilde yayılmasını sağlamaktadır. Sır yüzeyine parlak bir görüntü kazandırmakta, ısıl genişleme katsayısını düşürmekte ve bilhassa asidik karekterdeki kimyasallara karşı dayanımı arttırmaktadır. Yüksek oranlarda (kimyasal bileşimde % 12) kullanılması durumunda "bor tülü" olarak bilinen ve opak bir görünümü olan ayrışmalara neden olmaktadır *IV*.

Borik asit 300 °C civarında eriyip soğutma neticesinde cam oluşturarak katılaşmaktadır. Boraks 400 °C de kristal suyunu atmakta ve 740 °C civarında erimekte, soğutma sonucunda cam halinde katılaşmaktadır. Kolemanit 500 °C ye kadar kristal suyunu atmakta, 670 °C ye kadar toz formunu korumakta bu sıcaklıktan sonra tanelerin birbiri ile reaksiyona girmesi ile sinterleşip 1000 °C civarında tamamen erimektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Sır reçetelerinin oluşturulması

Sır bileşimlerine temel teşkil eden Seger formülü yaklaşık olarak 1100 C de erimeye müsait olacak şekilde kaynaklarda *4*, *II* fıkır edinilerek belirlenmiş olup aşağıda ifade edilmiştir.

0,25 Na_2O (+K₂O) 3,30 SiO_2 ,
0,75 CaO (+MgO) 0,33 Al_2O_3 , 0,37 B_2O_3

Bu Seger formülü baz almıp boraks (Bx), borik asit (Ba) ve kolemanit (Ko) kullanılarak hazırlanan Uç değişik reçetenin hammadde oranları Çizelge 1' de verilmiştir.

Çizelge 1 Hazırlanan sır reçeteleri

Hammadde	Bx	Ba	Ko
Borax dekah	19	-	-
Borik asit	-	13	-
Kolemanit	-	-	23
Kaolen	23	7	7
Kuvars	30	20	20
Kalsit	20	20	10
Na-Feldspat	8	40	40

Boraks (dekahidrat $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve borik asit (H_3BO_3) sentetik olarak elde edilmelerinden, kalsit ve kuvarsta sınırlı hammadde olmalarından dolayı safıdır. Kaolen (% 80 kil minerali, % 20 kuvars) ve

Na- feldspat (% 85 albit, % 15 kuvars) aynı şekilde sırlık hammaddeler olup kuvars yan bileşeni dışında en azından erime davranışlarını eticileyebilecek bir safsızlık içermemektedirler. Kullanılan kolemanit cevherinin kimyasal bileşimi şu şekildedir:

B ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	AK
35.0	25.4	15	0.3	0.8	18	9.8	14	24

3.2. Sır harmanlarının kalsine edilmesi

Borik asit ve boraksın suda çözünmesi, kolemanitin su süspansiyonunun reolojik özelliklerini olumsuz etkilemesi ve pişirim esnasında «sır tabakasının bozulmasına neden olması göz önünde tutularak karışımlar önce 900 °C de 25 dakika kalsine edilmiştir. Bunun için elektrikle ısıtılan laboratuvar finni kullanılmıştır. Dozajlama ve homojenleştirme işlemleri tamamlanan karışımlar sırsız karolar üzerine konarak kalsimasyon işlemine tabi tutulmuştur. Toz halindeki kütlenin düşük bir ısı iletkenliğine sahip olması kalsinasyonun bilhassa iç kısımlarda yeteri derecede gerçekleşmemesine neden olmaktadır. Dolayısıyla, numunenin ince bir tabaka şeklinde dağıtılması önem arz etmektedir. Dikkat edilmemesi durumunda sadece yüzeydeki ince bir tabaka kalsine olmakta ve içe doğru inildikçe kalsinasyon etkisi oldukça azalmaktadır. Öyleki, denemeler esnasında yüzeyleri erimiş fakat iç kısımları halen toz halinde olan numuneler gizlenmiştir. Sağlıklı bir kalsinasyon için numunenin süreç esnasında hareket ettirilerek her tarafının ısıyı görmesi sağlanmalıdır. Yeteri derecede gerçekleştirilemeyen kalsinasyon hem sır süspansiyonunun akma özelliklerini hem de pişirim esnasında sır tabakası oluşumunu olumsuz etkilemektedir.

3.3 Kalsine edilmiş sır harmanlarının erime davranışları

Kalsine edilmiş sır karışımları laboratuvar tipi bilyeli jet öğütücüde 30 dakika öğütüldükten sonra alçı plakalar üzerinde suyu düşürülerek plastik bir kıvamda yine alçı kalıp içerisinde piramit şeklinde şekillendirilmiştir. Bu numuneler kurutulduktan sonra 1000, 1100, 1125, 1150 ve 1200 °C de karo altlıklar üzerinde pişirilmiştir. Numunelerin pişme sonrası görüntüleri şekil 1 - 5 de verilmiştir.

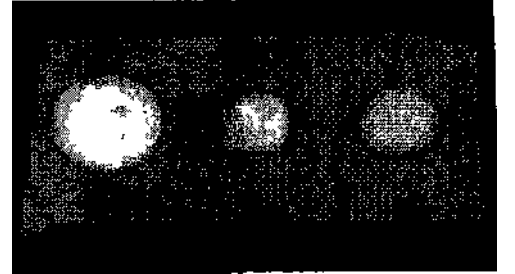
1000 °C : Bu sıcaklıkta boraks katkılı numune çok düşük, kolemanitli numune biraz daha iyi bir sinterlenme ve borik asitli numune hafif bir erime

göstermektedir. Her üç numune piramit formunu korumaktadır (Şekil 1).



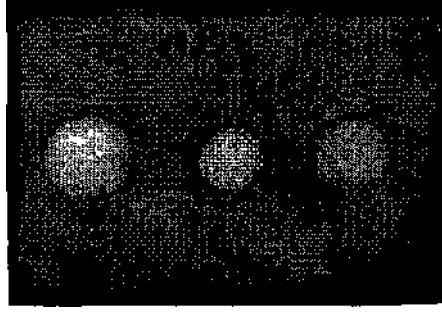
Şekil 1 Numunelerin 1000 °C'de pişim sonrası görüntüleri (sırası ile Bx borakslı, Ba borik asitli ve Ko kolemanitli)

1100 °C : Borik asitli numune yüzeyi tamamen yuvarlak bir hal alarak belli bir sinterlenme göstermekle birlikte piramit formunu korumaktadır. Borakslı ve kolemanitli numunelerde piramit formu tamamen kaybolmuş, kolemanitli numunede toplanma neticesinde küre, borakslı numunede toplanma olmaksızın yarı küre şekli oluşmuştur. Kolemanitli numune mat borakslı numune opak parlak bir görüntü sergilemektedir (Şekil 2).



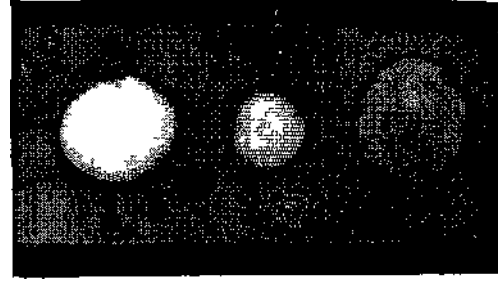
Şekil 2 Numunelerin 1100 °C'de pişim sonrası görüntüleri (sırası ile Bx borakslı, Ba borik asitli ve Ko kolemanitli)

1125 °C : Bu sıcaklıkta borikasitli numune toplanarak küre şeklini almış ve kolemanitli numuneye benzer mat bir görüntü sergilemiştir. Borakslı ve kolemanitli numunelerin artan sıcaklıkla biraz daha erimeleri neticesinde 1100 C deki pişirime göre daha fazla yayıldıkları görülmektedir. Kolemanitli numune ile borik asitli numunelerin bünye üe reaksiyona girerek onu tahrir etmeleri kenarlarda belirgin bir şekilde kendini göstermektedir (Şekil 3).



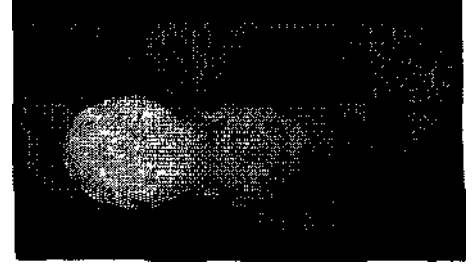
Şekil 3 Numunelerin 1125 °C de pişirm sonrası görüntülen (sırası ile Bx borakslı, Ba bönle asitli ve Ko kolemanitli)

1150 °C • Borakslı numunede yüksek sıcaklıktan kaynaklanan bir köpürme ve deliklenmenin, kolemanitli numunede ise daha fazla kabarcıklarına geniş bir yayılım ve şeffaf bir camlaşma ile bej rengi oluştuğu görülmektedir. Kolemanitli numunenin hafif, borik asitli numunenin belirgin bir şekilde bulunduğu yerde bünyeyi korozyona uğratarak içine gömüldükleri Şekil 4' ten islenebilir.



Şekil 4 Numunelerin 1150 °C de pişirm sonrası görüntülen (sırası ile Bx borakslı, Ba bonk asitli ve Ko kolemanitli)

1200 °C : Bu sıcaklıkta her üç numunenin geniş bir yüzeye yayıldıkları ve sıcaklığın oldukça fazla geldiği bozulan yüzeylerde görülmektedir. Borakslı numunede köpürme artmış opak görüntü devam etmektedir. Borikasitli numune geniş şekilde şişme ve kenarlarda bünyenin içine infiltre davranışı göstermektedir. Kolemanitli numune tamamen köpürmüş ve bünyeyi aşın derecede korozyona uğratarak içine gömülmüştür (Şekil 5).



Şekil 5 Numunelenn 1200 °C de pişirm sonrası görüntülen (sırası ile Bx borakslı, Ba bonk asitli ve Ko kolemanitli)

4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Aynı Seger formülü baz alınarak değişik hammaddelerden oluşturulan ve buna bağlı olarak kimyasal bileşimleri belirli hata payları dahilinde aynı olan bu sır bileşimlerinin oldukça farklı erime davranışları gösterdikleri ortaya çıkmaktadır. Buda kullanılan hammaddelerin mineralojik bileşimlerinin sını erime davranışlarını birinci derecede belirlediğini ortaya koymaktadır. Farklılık sadece erime davranışlarında değil aynı zamanda yüzey görüntüsünde (mat-parlak) de kendisini göstermektedir.

1000-1200 °C arasında yapılan pişirimler borik asitli numunenin borakslı ve kolemanitli numunelere göre daha geç eridiğini göstermektedir. Borik asitli numune 1100 °C de sinterlenerek kenar ve köşeleri düz bir hal almakla birlikte piramit formunu korumaktadır. Buna karşın kolemanitli ve borakslı numuneler eriyerek damla formunu almıştır. Artan sıcaklığa bağlı olarak borik asitli ve kolemanitli numuneler benzer form ve mat görüntüler oluşturmaktadır. Kolemanitli numune 1150 C de aşın köpürme gösterirken borik asitli numune 1200 °C de benzer davranışı sergilemektedir. Her iki numune sıcaklık artışı ile birlikte artan oranlarda kolemanit daha aşın olmak üzere bünyeyi korozyona uğratmaktadır. Kolemanitli numune başta demir oksit olmak üzere İçerdiği safetzlıklardan kaynaklanan bej bir renge, borik asitli numune ise kreme yakın bir beyaz renge sahiptir. Buna karşın borakslı numune beyaz opak parlak bir görüntü sergilemekte ve bütün sıcaklıklarda bu görüntüyü korumaktadır. Artan sıcaklığa bağlı olarak borakslı numunedeki köpürme sonrası deliklenme diğer iki

numuneye nazaran az olmakla birlikte artmaktadır. Buna rağmen borakslı numune sıcaklığa karşı daha kararlı görünmekte ve bünyeyi korozyona uğratmamaktadır

Sr* üretiminde değişik bor bileşiklerinin kullanılmasının yanı sıra karışımlardaki kaolen, kuvars ve kalsit oranlarının da önemli derecede farklılık göstermesi erime davranışları üzerinde etkili olmaktadır. BoraksU sınıfı diğer iki numuneye göre sıcaklık karşısında daha kararlı olmasında bu numunedeki yüksek kuvars (% 30) ve kaolen (% 23) miktarlarının da önemli bir rol oynadığı tahmin edilmektedir. Boni. asitli ve kolemanitli numunelerdeki kuvars (% 20), kaolen (% 7) ve Na-feldspat (% 40) oranları aynı, sadece kalsit oranları farklıdır. Bu iki sınıf davranıştan önemli oranda benzerlik göstermektedir. En belirgin farklılık kolemanitin daha etkin bir erime sağlaması ve bilhassa yüksek sıcaklıkta bünyeyi aşın bir şekilde korozyona uğratmasıdır.

KAYNAKLAR

- Etibank Bor Grubu, Ln Bor A.Ş. ve Eti Holding A.Ş. değişik yıllara ait faaliyet raporları ve yayınları
Güyağlar.T. "Türkiye Bor Potansiyeli \ 4 Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 18-19 Eylül 2001, İzmir
Kartal, A., "Su* ve Sırlama Tekniği", Çizgi Matbaacılık Ltd Şu 1998
Matthes, W. E., "Keramische Glasuren", Verlagsgesellschaft Rudolf Müller GmbH Köln 1985
Roskiü, "The Economics of Boron", RoskoU Information Services Ltd, 2 Clapham Road, 1999 London, England
"Seramik Sırlan Semineri Bildiriler Kitabı", Türk Seramik Demegi Yayınları No 7
Stefanov, S., * Batschwarow, S., "Keramik-Glasuren", Bauverlag GmbH Wiesbaden und Berlin 1988