

Atık camlar ile artistik seramik sırlarının üretilmesi

Producing artistic glazes from cullet

Prof.Dr. Ateş Arcasoy
Selen Atak Dilaver

Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi,
Seramik - Cam Bölümü, İstanbul

Marmara University Faculty of Fine Arts,
Ceramics - Glass Department, İstanbul

ÖZET

Camın kalitesi düşmeden çok defa geri dönüştürülebilmesine rağmen geri kazanıma uygun olmayan bazı cam türleri vardır. Hammaddelerin, enerjinin ve doğal kaynakların korunması ve çevre kirliliğindeki azalma ilişkisi açısından, camın geri kazandırılması yönünde kuvvetli bir destek vardır.

Seramik ise camdan daha önce keşfedilmiştir. Seramik sırtı teknik olarak camdan başka bir şey değildir. Bu nedenle, atık camlardan artistik seramik sırları oluşturulması mümkündür.

Cam tozlarına çeşitli eriticilerin ve renklendiricilerin eklenmesi ile uygun kompozisyonlar yaratılmış; krakle, mat, akıcı, toplanmalı ve kristal sırlar oluşturulmuştur. Ortaya çıkan artistik sırlar uygulama olarak çeşitli seramik objelere aktarılmıştır. Böylece atık camlar artistik sır olarak dekoratif amaçlarla günlük yaşantımıza taşınmıştır.

1. GİRİŞ

Seramik ve cam bir bütünün parçaları gibidir, birbirlerini tamamlarlar. Kimyasal olarak ise cam bir tür seramiktir. Temel olarak aynı hammaddelerden oluşurlar. Teknolojik gelişmeler de bu nedenden dolayı birbirine paralel olarak ilerlemiştir.

Tarihte insanlar tarafından camın ilk kez eritilmesi, seramiğin kullanımından çok sonradır. Çömlekçiliğin tarihçesi yaklaşık M.Ö. 8. binyıl ile 6. binyıllara rastlamakta olup, dünyanın değişik bölgelerinde birbirlerinden kopuk olarak ayrı ayrı gelişmiştir. Cam ise yaklaşık M.Ö. 3. binyılda Mezopotamya'da keşfedilmiştir. Daha sonra Mısır'daki zanaatkarların yaptıkları keşiflerde; çömlek çamuruna camın ana maddelerinden biri olan "soda"nın eklenmesi ile sır yapımının temelleri atılmıştır. Yüzyıllar süren aşamalar sonucu zanaatkarlar; camın ve seramiğin kimyasını birleştirerek "Seramik Sırtı Konseptini" ni oluşturmuşlardır. Günümüzde ise seramik ve cam teknolojileri geçmişe oranla çok fazla gelişmiştir. Değişmeyen tek şey ise camın ve seramiğin hammaddeleridir. Seramik sırlarında ise pek çok aşamalar kaydedilmiş, birçok yeni tür yaratılmıştır.

Camın artistik seramik sırtı olarak kullanılabilmesinin nedeni ise, camın seramiğin temelini oluşturmasıdır. "Cam, doğası gereği seramik sırtıdır." Buradan çıkarak artistik sırlara ulaşmak amaç edinilmiştir. Bu sayede çok farklı artistik sırların oluşturulması mümkün olabilmektedir.

ABSTRACT

Although glass can be recycled infinitely without loss of quality, there are some glass products that are not suitable for recycling, mainly based on the conservation of raw materials and energy, and the associated reduction in pollution.

Ceramic has been found before the discovery of glass. Glaze is technically nothing but glass. For this reason it is possible to form glaze from crushed glass, called "Cullet".

Corresponding compositions are created by adding stiffeners (such as clay and fluxes), melting agents (such as lead or soda) and coloring oxides to cullet; crackle, matte, crawling and cristaline glazes are made. Artistic glazes which show up are carried to various ceramic objects. Thus these cullets have come into our daily life as artistic glazes which are used for decorative purposes.

1. INTRODUCTION

Ceramic and glass are like pieces of a whole, they complete each other. In terms of chemistry, glass is a kind of ceramic. Basically, they are made of the same raw material. For this reason technological development has been paralel in both areas.

Historically, melting of the glass by mankind, for the first time, has been far later than the use of ceramics. Pottery which has a history that meets years BC 8000-6000, has developed separately in the different parts of the world apart from each other. Glass, on the other hand has been discovered in Mezopotamia approximately in year 3000 BC. Later, through the discoveries made by the craftsman in Egypt, the foundations of glaze-making have been laid by adding soda to clay, which is one of the basic materials of glass. After going through many phases through years, craftsman have set the "Concept of ceramic glaze" by combining the glass chemistry and ceramics.

Today, ceramic and glass technologies have improved a lot when compared with the past. The only thing that remains unchanged is the raw material of glass and ceramic. Ceramic glazes have gone through many phases and many types have been created.

The reason why glass can be used as artistic ceramic glaze is that glass is the basis of ceramic. "Glass, by nature is glaze". Taking this into consideration, it was aimed to acquire artistic glazes; and due to that, forming different artistic glazes may be possible. Using glass is considered as an advantage in making artistic glaze. Glass

Artistik seramik sırası yapımında camın kullanımı avantaj olarak kabul edilmelidir. Bunun nedenleri; cam kullanımının ekonomik olması, hammaddeye kolay ulaşılabilişmesi, pratik olması, özgün sırların ortaya çıkabilmesidir.

Ancak artistik seramik sırlarının oluşturulmasında bazı sınırlar vardır. Cam tozu kullanarak seramik sırası oluşturulması, normal sır oluşumundan teknik olarak farklıdır. Normal sırlar "Seeger" yöntemi kullanılarak hazırlanırken, cam tozu kullanılarak elde edilen sırlarda bu yöntemle ihtiyaç duyulmaz. Cam tozlarına belirli eriticilerin, hammaddelerin ve renklendiricilerin eklenmesi yeterli olabilmektedir. Bunun yanında cam tozu kullanarak tüm artistik sırlar da elde edilemez. Yine de bu yöntemler ile elde edilen sırlar, günlük yaşamda dekoratif amaçlar için kullanılmaya müsaittirler.

Gelişen teknoloji içinde atık camların kullanımı gerek sanatsal gerekse endüstriyel olarak gün geçtikçe artmaktadır. Bu çalışmada atık camlardan sadece artistik seramik sırası oluşturulması amaçlanmıştır.

2. ATIK CAMLAR / GERİ DÖNÜŞÜM

2.1. Camın Kullanımı

Camın birçok kullanım yeri vardır ve bunlardan en popüler, orijinal olanı ise ambalajdır. Camın temel özellikleri onu son derece istek uyandıran bir madde kılar. Hijyeniktir, nötrdür ve içinde saklanabilen içeriğin karakteristiklerini değiştirmez. Saydam cam içindekileri görünür kılarak tüketicilerde daha çok alım isteği uyandırır. İçeriğin korunması için renklendirilebilir ve içeriğin gözle görülebilmesi ürünün satışı için önemli bir etkidir.

Camlar genellikle renklerine göre sınıflandırılırlar: Saydam camlar (kavanozların çoğu), yeşil camlar (şarap şişeleri) ve kahverengi camlar (bira şişeleri).

Kirlenme camın geri kazandırılmasını engeller. Geri dönüşüm yapılacak cama yanlış türde bir maddenin karışması sonuçta çıkacak bütün geri dönüşümlü camların atılmasına neden olur. Örneğin sadece 25 gr.lık seramik parçası bütün bir tonluk camın kirlenmesine neden olur. Geri dönüşümü yapılacak camların sadece bu amaçla toplanması gerekir. Geri dönüşüm yapılacak camlarla ilgili önemli bir kural; içinden bakıldığında dışarı görülemeyen (saydam olmayan) cam geri dönüşüm için uygun değildir. Eğer cam şüpheli ise diğer camları riske sokmamak için bunun geri dönüşüm dışında tutulması gerekir. Ayrıca bütün kapakların, ağızların ve tıpların çıkarılması gerekir. Bu maddeler genellikle çelik veya plastikten oluşur, bunlar da aralarında geri dönüştürülerek kullanıma kazandırılabilirler.

2.2. Hangi Camlar Geri Kazandırılabilir?

Camın kalitesi düşmeden çok defa geri dönüştürülebilmesine rağmen geri kazanıma uygun olmayan bazı cam türleri de vardır. Bunlar geri kazandırılacak camda kirlenmeye neden olacak ağır metal oksitler içeren ürünlerdir ve bunlar sonunda üründe kusurlar oluşturarak kalitenin düşmesine neden olurlar.

Geri kazandırılabilen camlar

- Bütün saydam, yeşil, kahverengi şişeler
- Alkolsüz içecek, maden suyu, şarap ve bira şişeleri
- Bütün cam kavanozlar

using is economical, practical, that it is easy to reach the material and so that original glazes may be formed.

Nevertheless, there are some boundaries of forming glazes. Technically, forming glazes by using cullet differs from ordinary glaze forming. The "Seeger" technique is used to prepare ordinary glaze, while this technique is not needed to prepare glaze obtained from cullet. Adding specific fluxes, raw materials and coloring oxides to cullet, may be sufficient. Besides, all artistic glazes can not be obtained by using cullet. Still, glazes that are prepared by this procedure are available for daily decorative purposes.

The use of glass both artistically and industrially is improving day by day through technical development. Within this work, forming artistic glaze from waste glass is aimed.

2. RECYCLING

2.1. The Use of Glass

Glass has many uses, and one of the most popular and original is packaging. The unique properties of glass make it a highly desirable material. It is hygienic, neutral and does not change the characteristics of the content stored in it. Clear glass makes the contents visible and attractive to consumers. It can also be tinted to protect the contents and supply eye-catching ability as well, which is an important factor in marketing the product.

Glass is generally classified according to its colour; clear (most glass jars), green (wine bottles) and brown/amber (beer bottles)

Contamination prevents glass from being recycled. Putting in the wrong type of material together with recyclable glass will cause the whole lot to be rejected. For example, just 25 g of ceramic can contaminate a whole tonne of glass. This then has to go to landfill, as the contaminants cannot be efficiently separated out. Be sure that only recyclable glass is collected for recycling. A simple rule of thumb is that any thing that you cannot see through, when held against the light is not suitable for recycling. If doubtful, it's better to leave them out of recycling bin than risk contaminating the whole lot. Also remember to remove all caps and lids. These are generally steel or plastic and be recycled separately.

2.2. What Types of Glass Can and Cannot be Recycled?

Although glass can be recycled infinitely without loss of quality, there are some glass products that are not suitable for recycling. They contain heavy metal oxides that can contaminate recycled glass and result in imperfection and poor quality of the product.

Glass suitable for recycling

All clear, green and amber glass bottles.
Soft drink, mineral water, wine, beer.
All glass jars.

Glass not suitable for recycling

Broken window glass.
Broken window screens.
Heat treated glass e.g. Corning Ware.
Pyrex, vision ware, ceramics, vases, china.
TV tubes.
White opaque bottles.
Laboratory bulbs & fluorescent tubes.
Mirrors.

Geri kazandırılmayan camlar

- Kırık pencere camları
- Otomotivde kullanılan ön cam kırıkları
- Pyrex, gözlük camları, seramikler, vazolar, porselen ürünler
- Isı uygulanmış camlar; arkorok kaplar
- TV tüpleri
- Beyaz opak şişeler
- Tıbbi ve laboratuvar camları
- Ampuller ve floresan tüpleri
- Cam elyaflar (fiber cam)
- Aynalar

2.3. Camın Geri Dönüşümünün Yararları

- Öğütülmüş cam kullanımı doğal kaynakları kurtarır.
- Geri kazandırılan camlar, harmanlanmış hammaddelerden yapılan camlardan daha düşük sıcaklıklarda işlemden geçirilir.
- Geri dönüştürülen cam hava kirliliğini % 20 ve su kirliliğini %50 oranında azaltır.
- Katı atığın miktarı azalır.

Türkiye’de, geri dönüşümde ilk adım 1970’lerin başında Şişecam tarafından atılmıştır. Şişecam, 2000 yılı sonuna kadar 1 milyon ton cam ambalaj atığını üretime katarak yeniden şişe/kavanoz haline getirmiştir. Adet olarak 2 milyarın üzerinde cam ambalaj ile ifade edilebilen bu değer doğal kaynaklardan 45 trilyon TL değerinde 25 bin ton fosil yakıt ve 1,2 milyon ton hammadde tasarrufu sağlamıştır. Her yıl ortalama 65-70 bin ton atık cam işlenerek, %36 lık cam kazanım oranına ulaşmıştır.

3. UYGULAMALAR

3.1 Cam Tozlarının Elde Edilmesi

Uygulamalarda kullanılacak en önemli hammadde olan cam tozunu, günlük kullandığımız birçok cam objenin ezilerek öğütülmesi ile elde edebiliriz. Bu hammaddenin sağlanmasında yaşam ortamlarımız biriktirilen şişeler ve kavanozlar bile yeterli olabilmektedir.

Şişeler ve kavanozlar renklerine göre ayrılıp, sınıflandırılırlar. Üzerlerindeki yabancı maddeler; kâğıtlar, kapaklar... vs. titiz bir şekilde çıkartılır. Daha sonra camlar kendi grupları içinde kırılıp, ince bir toz haline gelene kadar ezilirler. Bu tozlar bir elekten geçirilerek aralarındaki iri cam parçalarından arındırılırlar (Resim1).

Renksiz saydam camdan elde edilen cam tozunun, sadece ezilmek yerine, sırt yapımında kolaylık sağlanması ve sırtın gelişmesinde tane büyüklüğünün sağlayacağı dezavantajlar yüzünden, öğütülmesinde yarar vardır. Ancak renkli camlardan elde edilecek cam tozları için aynı yöntem geçerli olmamaktadır. Renkli camlar öğütülerek cam tozu haline getirildiklerinde; fırınlama işleminden sonra camların kendi renginden elde edilmek istenen renk kaybolmaktadır. Bunun için renkli camlar öğütülmeden ezilmelidir.

3.2. Cam Tozları Kullanılarak Artistik Seramik Sırlarının Elde Edilmesi

Artistik sır adı altında toplanan sırlar, endüstriyel üretimde az kullanılan veya hiç kullanılmayan, buna karşın, endüstriyel yöntemler ile üretilen parçaları da kapsamak üzere, kullanıldığı her ürüne sanatsal değer katan sırlardır.

Artistik sırların tanımlanmasında ön planda gelen iki belirgin özellik, artistik sırların doku ve renk özellikleridir.

2.3. Views on the Benefits of Glass Recycling

- Using cullet saves the natural resources.
- Recycled glass can be processed at a lower temperature than blending glass from raw materials.
- Recycling glass reduces related air pollution by 20 % and the water pollution 50 %.
- The quantity of solid waste is reduced.

In Turkey, recycling started in early 70’s, by Şişecam. Şişecam has used 1 million tons of waste glass and recycled into bottles and jars, up till the end of year 2000. By this way, we can say that; the value over 2 billion pieces of waste glass which 45 trillion TL. of natural resources; 25 thousand of fossil fuels and 1,2 million ton raw material was saved. Every year, approximately 65-70 thousand tons of waste glass has been processed and reached 36 % gained glass.

3. APPLICATION

3.1. Obtaining Cullet

Cullet which is a primary raw material that will be used in the applications can be obtained by grinding glass that are used daily. In providing this raw material even bottles and jars collected in our environment can be sufficient.

Bottles and jars are classified according to their colour. Foreign materials on them like caps and lids are removed carefully. Afterwards, glass are broken into pieces in their own groups till they turn into dust. Then the dust is sifted and the remaining big glasses are removed.

The ground cullet obtained from transparent glass is more advantageous than crushed one, only in order to have support in glaze making and to avoid the disadvantages, that the big pieces will cause. However, the same method won’t be valid for cullet that will be obtained from coloured glass. When coloured glass are ground into cullet, the colour which is aimed to obtain from the own colour of the glass disappears after the firing process. For this reason coloured glass should be crushed without grinding.

3.2. Obtaining Artistic Glaze by Using Cullet

Glazes that is titled under “artistic glaze” whether used minorly in industrial production or not used at all, comprising all pieces produced by industrial techniques adds an artistic value to all products they are used in.



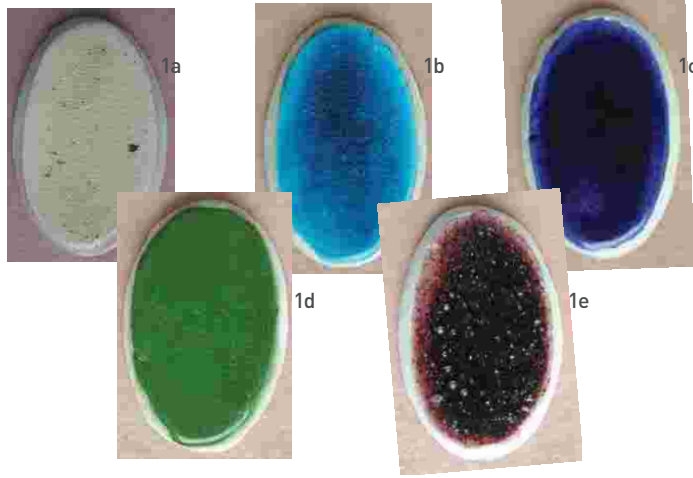
Resim 1 / Picture 1

Örneğin bir saydam porselen sırında veya örtücü bir akçini sırında ilk aranan özellik; hatasızlık ve standartlık, aynı renk, doku ve görüntü özelliğidir.

Artistik sirlarda ise renk ve özellikle doku elde etmede, rastlantılardan sırım bir özelliği gibi yararlanılır.

3.2.1. Doğal Krakle Sırlar

Krakle sır sözcüğü ile seramik sirlarında; yüzeyi belirgin bir çatlak ağı ile kaplanmış sirlar tanımlanır.



The two major features that are outstanding in defining artistic glaze are the tissue and colour features of the artistic glaze. For example, in a transparent china glaze or opaque stoneware glaze, the first major feature is perfection and standartization; even colour, tissue and apperance.

However, in obtaining colour and especially tissue in artistic glaze, coincidences are taken advantage of just like a characteristic of the glaze.



Resim 2 / Picture 2

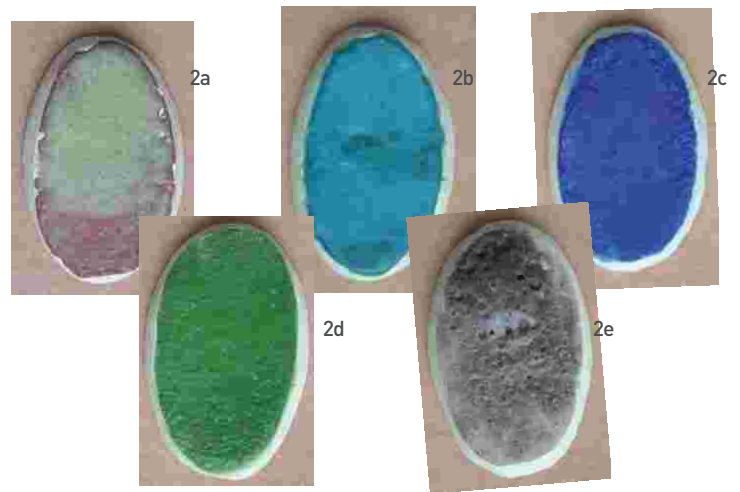
1 a	10 kısım/part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	5 kısım/part kalsine/calc. soda	3 kısım/part ZnO	0,57 kısım/part FeO
1 b	10 kısım/part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	5 kısım/part kalsine/calc. soda	3 kısım/part ZnO	0,57 kısım/part CuO
1 c	10 kısım/part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	5 kısım/part kalsine/calc. soda	3 kısım/part ZnO	0,57 kısım/part CoO
1 d	10 kısım/part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	5 kısım/part kalsine/calc. soda	3 kısım/part ZnO	0,57 kısım/part Cr ₂ O ₃
1 e	10 kısım/part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	5 kısım/part kalsine/calc. soda	3 kısım/part ZnO	0,57 kısım/part MnO ₂

1a 'da FeO oranı az olduğu için sır açık sarı renktedir. 1b 'de ise CuO oranı sır için yeterlidir. 1c ve 1d'de CoO ve Cr₂O₃'ün boyayıcı özelliklerinin yüksek olması nedeni ile sirlar saydamlıklarını kaybetmeden, maksimum oranda renklenmiştir. Ancak 1e'de MnO₂'in hacimsel genişleme etkisinden dolayı sır köpürmüştür (Resim 2).

3.2.2. Mat Sırlar

Seramik ürünün yüzeyi gelen ışığı yansıtmayacak şekilde mat bir tabaka ile kaplı olan sirlar, mat sirlar olarak tanımlanır. Bu deney grubunda ise temel artistik mat sır, çizelgede görülen miktarlarda metal oksitler kullanılarak renklendirilmiştir.

Mat sırım renklendirilmesinde, oksit oranının azlığı veya çokluğu sırım kalitesini etkilemez. 2a'da sırım kalın sürüldüğü yerler sarı, ince sürüldüğü yerler ise kahverengidir. 2e'de ise MnO₂'in hacimsel genişleme etkisi nedeni ile sır köpürmüştür (Resim 4), (Resim 6).



3.2.1. Natural Crackle Glaze

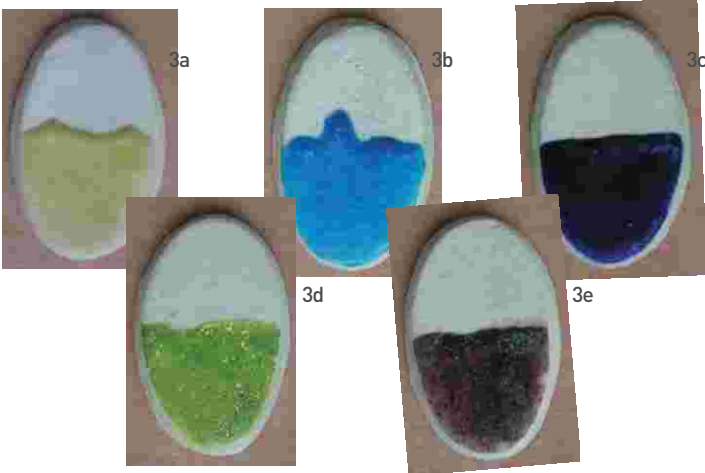
In glazes, the word "crackle glaze" defines glaze that has a surface plainly covered by a net of cracks.

2 a	10 kısım/part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	1.25 kısım/part K feldspat/felspar	1.25 kısım/part Na feldspat/felspar	0.4 kısım/part FeO
2 b	10 kısım/part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	1.25 kısım/part K feldspat/felspar	1.25 kısım/part Na feldspat/felspar	0.4 kısım/part CuO
2c	10 kısım/part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	1.25 kısım/part K feldspat/felspar	1.25 kısım/part Na feldspat/felspar	0.4 kısım/part CoO
2d	10 kısım/part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	1.25 kısım/part K feldspat/felspar	1.25 kısım/part Na feldspat/felspar	0.4 kısım/part Cr ₂ O ₃
2e	10 kısım/part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	1.25 kısım/part K feldspat/felspar	1.25 kısım/part Na feldspat/felspar	0.4 kısım/part MnO ₂

3.2.3. Akıcı Sırlar

Yapıları gereği, pişme sırasında normalden fazla akan, artistik sırlardır. Genellikle mat veya az akışkan parlak sırların üzerine sürülerek kullanılan akıcı sırlar, pişme sırasında alttaki sır ile birlikte artistik dokular oluştururlar. Bu deney grubunda (sıran akışkanlık etkisini daha iyi gözlemleyebilmek için;) bisküvi plakasının üzerine, renksiz mat sır uygulanmıştır. Akışkan sır ise 2.kat olarak sadece plakanın üst yarısına sürülmüştür. Deneme plakaları fırında, yüzey ile 60° lik açı yapacak şekilde yerleştirilip, fırınlanmışlardır.

In 1a, the glaze is in light yellow caused by small proportion of FeO. However in 1b, the proportion of CuO is sufficient for the glaze. In 1c and 1d, the glazes are coloured maximum without losing transparency due to their high dyeing quality. Whereas in 1e, the glaze is risen because of the volume expansion effect of MnO₂ (Picture 2).



Resim 3 / Picture 3

Mat sır/ Matte Glaze Mat sır/ Matte Glaze	10 kısım/part cam tozu/cullet 10 kısım/part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay 1 kısım/part kaolin/clay	1.25 kısım/part K feldspat/felspar 1.25 kısım/part K feldspat/felspar	1.25 kısım/part Na feldspat/felspar 1.25 kısım/part Na feldspat/felspar
--	--	--	--	--

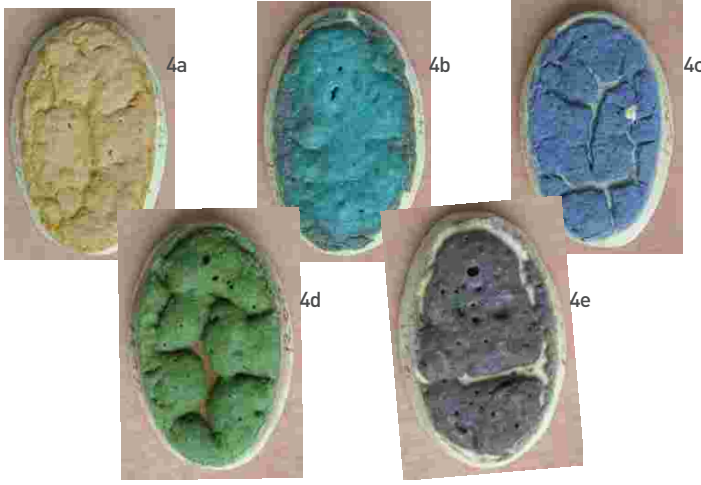
3 a	10 kısım/part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	7 kısım/part kalsine/calc. soda	0.54 kısım/part FeO
3 b	10 kısım/part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	7 kısım/part kalsine/calc. soda	0.54 kısım/part CuO
3c	10 kısım/part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	7 kısım/part kalsine/calc. soda	0.54 kısım/part CoO
3d	10 kısım/part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	7 kısım/part kalsine/calc. soda	0.54 kısım/part Cr ₂ O ₃
3e	10 kısım/part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	7 kısım/part kalsine/calc. soda	0.54 kısım/part MnO ₂

3a'da FeO oranının az olması nedeni ile sır; açık sarı renktedir. 3b'deki sıranın transparantlığı yeterlidir. 3c'de CoO sıranın koyu bir renge boyamıştır. 3d'de ise Cr₂O₃'ün bir özelliği olarak, oksit soda ile kullanıldığında sırda ayrışmalar oluşabilmektedir. 3e'de MnO₂'in hacimsel genişleme etkileri sırda gözlenmektedir. Sırlar, mat sır üzerine uygulandıkları için akıcılık etkileri dengelenmiştir (Resim5).



3.2.4. Toplanmalı Sırlar

Pişme sırasında damarlar ve adacıklar şeklinde toplanarak yüzeyde artistik dokular oluşturan sırlardır. Bu gruptaki sırlar ilgili çizelgede görülen miktarlarda metal oksit katkıları ile renklendirilmişlerdir. Sırlar plakalara aşırı kalın miktarlarda sürülmüşlerdir.



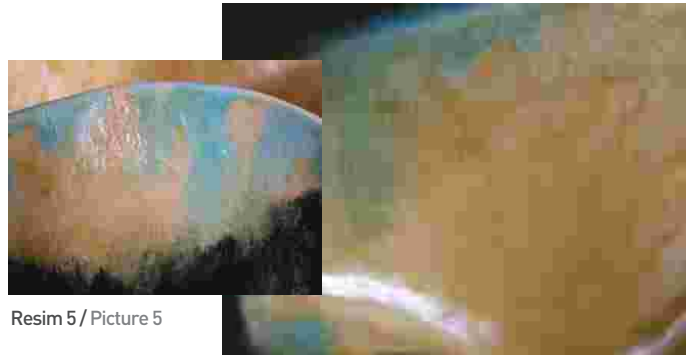
Resim 4 / Picture 4

3.2.2. Matte Glaze

Glaze that are covered with a matte layer for the ceramic not to reflect the light, is defined as "Matte Glaze". In this experiment group, the essential artistic matte glaze is coloured by using the amounts of metal oxide shown on the relevant table.

In colouring matte glaze, the quality of the glaze is not affected by the proportion of the oxide. In 2a the parts that the glaze is applied in thick layers are yellow, whereas the parts that is applied in thin layers are in Brown. In 2e glaze is risen because of the volume expansion of MnO_2 (Picture 4), (Picture 6).

4 a	10 kısım/part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	2.5 kısım/part PbO_4	5 kısım/part MgO	0.55 kısım/part FeO
4 b	10 kısım/part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	2.5 kısım/part PbO_4	5 kısım/part MgO	0.55 kısım/part CuO
4 c	10 kısım/part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	2.5 kısım/part PbO_4	5 kısım/part MgO	0.55 kısım/part CoO
4 d	10 kısım /part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	2.5 kısım/part PbO_4	5 kısım/part MgO	0.55 kısım/part Cr_2O_3
4 e	10 kısım /part cam tozu/cullet	1 kısım/part kaolin/clay	2.5 kısım/part PbO_4	5 kısım/part MgO	0.55 kısım/part MnO_2



Resim 5 / Picture 5

3.2.3. Flowing Glazes

These are the artistic glazes that are more flowing during firing due to their structures. Flowing glazes which are usually used by applying less flowing bright glazes form artistic tissues together with the glaze underneath during the firing process. In this experiment group (in order to observe the flowing effect of the glaze) transparent matte glaze is applied over the biscuit plaque. Flowing glaze on the other hand is applied as a second layer on the top of the plaque. The experimental plaques are placed to make an angle of 60° in the kiln and fired.

In 3a the glaze is light yellow because of the small proportion of FeO. The transparency of the glaze in 3b is sufficient. In 3c CoO has dyed the glaze into a darker colour. In 3d, when Cr_2O_3 is together with a soda, there may be decomposition in the glaze caused by the characteristic of Cr_2O_3 . In 3e the volume expansion effect of MnO_2 is observed in the glaze. the flowing effect balanced, as the glazes are applied over the matte glaze (Picture 5).

3.2.4. Crawling Glaze

These are glazes that form artistic tissues over the surface gathering like veins and insulas during firing. Glazes in this group are dyed with metal oxide additions in amounts shown on the table. The glaze is applied in excessive amounts over the plaques.



Resim 6 / Picture 6

4b'de CuO'in sülyen ile beraber kullanımı nedeni ile sır turkuvaz yerine yeşile kayan bir renk alır. 4c'de CoO ile oldukça düzgün kabarıklıklar elde edilirken, 4d'de ise Cr₂O₃ in verdiği bir özellik olarak bunlar yuvarlak hatlıdır. 4e'de ise MnO₂'in verdiği hacimsel genişleme etkisi ile sırda köpürmeler oluşmuştur (Resim 3).

4. SONUÇ

21. yüzyıla girildiğinde, cam üretiminde kullanılan enerji miktarı % 25 oranında azalmıştır. Bu düşüşte rol oynayan önemli etkenler; güncel yakıtların kullanılması, geliştirilmiş fırın tasarımları, eritme teknikleri ve geri dönüştürülen cam kullanımının artması ile ilgilidir. Çünkü camın en önemli özelliği % 100 oranında, yıpranmadan ve kalitesinde bir düşüş olmadan, defalarca geri dönüştürülebilmesidir.

Geri dönüştürülerek elde edilen atık camlardan artık yeni projeler gerçekleştirmek gerekmektedir. Bu bağlamda artistik seramik sırlarının yapımında atık camların kullanımı avantaj olarak kabul edilmelidir. Bunun nedenleri; ekonomik ve pratik olması, atölye ortamlarında kolay elde edilebilmesi, enerjinin ve doğal kaynakların korunması ve çevre kirliliğindeki azalma ilişkileridir.

Seramik sırlarında kullanılan eriticilerin yerlerinin atık camlar ile yer değiştirmesi sonucu, seramik sırlarının birim maliyetleri de giderek düşmektedir. Atık camlar ile düşük sıcaklıklarda rahatlıkla geliştirilebilecek artistik sırlardan başka, raku sırları da araştırılabilir. İndirgen fırın ortamlarında sır araştırmaları yapılabilir, lüsterli sır kompozisyonları oluşturulabilir.

In 4b, due to the use of CuO with PbO₄ the the glaze is closer to green than turquoise. In 4c regular blisters are obtained whereas smooth, in 4d these are round shaped caused by the characteristics of Cr₂O₃. In 4e the glaze is risen again due to the volume expansion effect of MnO₂ (Picture 3).

4. CONCLUSION

Over the years the amount of energy used to manufacture glass, has reduced by more than 25%. The significant reduction in energy use is due to the use of natural gas as the dominant energy, improved furnace design and melting techniques, and the increased use of cullet. The amazing thing about glass is that it is 100 % recyclable. It does not wear out and can be recycled over and over again without any reduction in quality.

New projects should be raised upon waste glass that is acquired through recycling. In that aspect, using waste glass in making artistic glaze should be considered as an advantage. The reasons for that are that they are economical, practical, are easily acquired in workshops and that the energy and natural sources are protected and the correlations in decreasing pollution.

The removal of melters used in ceramic glazes with cullets, has brought about a gradual decrease in unit costs of ceramic glaze. apart from artistic glaze that can easily be developed in low temperature, raku glazes can also be researched. In reduced kiln environment glaze research may be, and lusterware glaze compositions can be formed.

Resimler / Pictures

- 01 Ögütülmüş renksiz cam
- 02 Krakle sır uygulaması. 1000°C
- 03 Krakle ve toplanmalı sır uygulaması Krakle sır: 1000°C
Toplanmalı sır: 1200 °C
- 04 Mat ve akıcı sır uygulaması. 1000°C
- 05 Akıcı sır uygulaması. 1000°C
- 06 Mat sır uygulaması. 1200°C

Kaynakça / References

- 1- ARCASOY, Ateş, "Seramik Teknolojisi", İstanbul, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi- Seramik Anasanat Dalı Yayınları No:1, 1983
- 2- ATAK, Selen, "Atık Camlar ile Artistik Seramik Sırlarının Üretilmesi", Yüksek Lisans Tezi, M.Ü.Güzel Sanatlar Enstitüsü, 2004, İstanbul
- 3- Geri Kazanımlar ve Cam Kumbaralar", Çevre, Erişim: 20.03.2004, [www document], URL, www.anadolucam.com.tr/cevre/cevre.html
- 4- "Glass", Erişim:11.11.2002, [www document], URL, www.wastecom.sa.gov.au/wmc/FactSheets/glass.html

Stronsiyum hekzaferrit seramik mıknatıs üretimi

Production of strontium hexaferrite ceramic magnet

Prof.Dr. Nuran Ay
Araş. Gör. H. Boğaç Poyraz

Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü,
İki Eylül Kampüsü, Eskişehir

Prof.Dr. Nuran Ay
Research Assist.H. Boğaç Poyraz

Anadolu University, Department of Materials Science and Engineering,
İki Eylül Campus, Eskişehir

ÖZET

Ferrit olarak adlandırılan manyetik seramik malzemeler ilave bir metalik iyon içeren demir oksitli bileşiklerdir. Genellikle ferritler, yumuşak ve sert ferritler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Bu çalışmayla, iyi demanyetizasyon dirençlerinin yanı sıra, maliyetleri de düşük olan stronsiyum ferrit kalıcı seramik mıknatısların üretimi incelenmiştir. Demir oksit (Fe_2O_3) kaynağı olarak hematit (~% 99,97 Fe_2O_3), stronsiyum oksit (SrO) için stronsiyum karbonat ($SrCO_3$) ve tane büyümesi kontrolü için silika (~% 99 SiO_2) kullanılmıştır. Stokiyometrik olmayan $SrO.4Fe_2O_3$, $SrO.5Fe_2O_3$, $SrO.5,5Fe_2O_3$ ve stokiyometrik $SrO.6Fe_2O_3$ bileşiklerinin karışımları hazırlanmış ve karıştırma, öğütme, kalsinasyon, şekillendirme, bağlayıcı uzaklaştırma, sinterleme ve manyetizasyon işlemleri uygulanmıştır. Kalsinasyon 1000, 1100 ve 1200 °C'de 4 saat olarak yapılmıştır. Kalsine edilen tozlarda oluşan fazlar X-ışınları kırınım cihazı (XRD) ile belirlenmiştir. Bütün numuneler aynı sıcaklıkta ve rejimde sinterlenmişlerdir. Daha sonra yüzey düzgünlükleri sağlanıp, manyetizör yardımı ile manyetik hale getirilmişlerdir. Elde edilen son ürün olan stronsiyum hekzaferrit seramik mıknatısların yoğunlukları ve manyetik özellikleri tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Manyetik seramikler, ferrit, stronsiyum hekzaferrit üretimi, manyetik özellikler.

1. GİRİŞ

Ferritlerin yapısında demir oksit (Fe_2O_3) ve çeşitli ilave metal iyonları bulunur. Fe_2O_3 ile birleşen iyonlar kristal yapıyı ve ferritin tipini belirler. Yumuşak ferritler manyetik alandan çıkarıldıktan sonra manyetik özelliklerini yavaş yavaş kaybetmeye başlarlar yani geçici manyetiklik sergilerler. Yumuşak ferritlerin çoğu ters spinel yapısında olup, $MO.Fe_2O_3$ veya MFe_2O_4 genel bileşimine sahiptirler. M iki değerlikli metal iyonunu, (Fe^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} veya Zn^{+2}) göstermektedir. Yumuşak ferritler dakikada bir çok kez manyetizasyon ve demanyetizasyon edilebildikleri için, alternatif akım güç ve yüksek frekans işlemleri gerektiren uygulamalar için tercih edilirler. En önemli kullanım alanlarından bazıları düşük sinyalli hafıza çekirdeği, ses ve görüntü cihazları ve kayıt kafalarıdır. Sert ferritler sürekli manyetik özellik gösterirler ve bunu yitirmezler. Kalıcı mıknatıs olarak kullanılan sert ferritlerin çoğu hekzagonal kristal yapısında olup $MFe_{12}O_{19}$ veya $MO.6Fe_2O_3$ kimyasal bileşimine sahiptirler. Bileşimdeki M yerine Ba, Sr veya Pb gelebilir. Bu gruptaki en önemli ferrit, 1952'de Ferroxdure ticari adıyla "Philips Company" tarafından piyasaya sürülen baryum hekzaferrit ($BaO.6Fe_2O_3$). Yakın zamanda baryum hekzaferritlerin yerine daha iyi manyetik özelliklere sahip stronsiyum hekzaferrit ($SrO.6Fe_2O_3$)

ABSTRACT

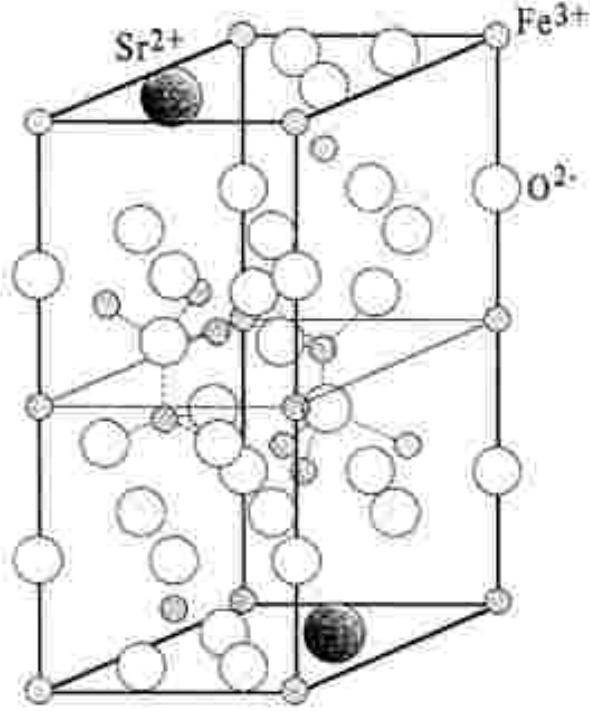
Magnetic ceramics classified, as ferrites are iron oxide compounds that contain an additional metallic ion. Ferrites are commonly divided into two groups such as soft and hard ferrites. In this study, the production of strontium hexaferrite ceramic permanent magnets was investigated because of their low cost besides good resistance to demagnetisation. Hematite (Fe_2O_3 with ~% 99,97 purity), strontium carbonate ($SrCO_3$) as SrO source and silica (SiO_2 ~% 99 purity) as a grain growth-controlling agent were used for the experimental work. Stoichiometric compound of $SrO.6Fe_2O_3$ and a series of non-stoichiometric compounds $SrO.4Fe_2O_3$, $SrO.5Fe_2O_3$, $SrO.5,5Fe_2O_3$ were prepared by using classical ceramic processing route. Calcination was done at 1000, 1100 and 1200 °C for 4 hours. Phases in the calcined powders were determined by X-ray diffractometer (XRD). All samples were sintered obeying the same thermal regimes. After surface preparation for smoothness, the samples were magnetized by using magnetizer. The densities and magnetic properties of the final products were investigated by using the relevant techniques.

Key Words: Magnetic ceramics, Ferrite, Production of strontium hexaferrite, Magnetic properties.

1. INTRODUCTION

Iron oxide (Fe_2O_3) and various additional metallic ions are present in the structure of ferrites. Ions combining with Fe_2O_3 determine the crystal structure and ferrite type. Soft ferrites are going to loose their magnetic properties slowly after removing them from magnetic field. In other words, they exhibit temporary magnetization. Most soft ferrites have inverse spinel structure and have the general composition $MO.Fe_2O_3$ or MFe_2O_4 , where M is a divalent metal ion such as Fe^{+2} , Mn^{+2} , Ni^{+2} veya Zn^{+2} . Soft ferrites are the obvious choice for applications requiring ac power and high frequency operation since they must be magnetized and demagnetized many times per second. Some of the most important uses for soft ferrites are low-signal levels, memory-core, audiovisual, and recording-head applications. Hard ferrites show permanent magnetic behaviour. Most of the hard ferrites, which are used for permanent magnets, have the general chemical formula of $MFe_{12}O_{19}$ or $MO.6Fe_2O_3$ and these are hexagonal in crystal structure. The most important ferrite of this group is barium hexaferrite ($BaO.6Fe_2O_3$), which was introduced by the Philips Company in 1952 under the trade name Ferroxdure. In recent years, the barium hexaferrites have been replaced to some extent by the strontium hexaferrites

kullanılmaya başlanmıştır. Sert ferrit seramik kalıcı mıknatıslar düşük maliyetlerinden dolayı elektrik motorlarında, jeneratörlerde, rölelerde ve motorlarda geniş bir uygulama alanı bulur. Elektrik uygulamalarına örnek olarak hoparlör mıknatısları, telefon zilleri ve alıcıları gösterilebilir. Bunlar aynı zamanda kapı kapama tutaçlarında, contalarında ve mandallarında ve çeşitli oyuncaklarda kullanılırlar. [1-5]. Şekil 1'de stronsiyum hekzaferritin ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ veya $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) kristal yapısı gösterilmektedir [6].



Şekil 1: Stronsiyum hekzaferritin ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) kristal yapısı.
Figure 1: The crystal structure of strontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$).

Seramik mıknatıslar önemli bir özellik olan yüksek elektriksel direncin sağlanması için yoğun, homojen ve kristalin yapıda metal oksitlerin kimyasal olarak bağlanmasıyla elde edilmektedirler [7]. Normalde seramik mıknatıs yapımında hammadde olarak demir oksit ve Ba, Sr gibi karbonatlar kullanılır. Ferritlerin manyetik özellikleri çoğunlukla sentezlenen tozların üretim yöntemlerine bağlıdır [7]. İlgili konularda pek çok çalışma mevcuttur. Stronsiyum hekzaferrit tozları geleneksel olarak, SrCO_3 ve Fe_2O_3 'ün yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında (~1200 °C) katı-hal reaksiyonu sonucu elde edilirler [8]. Bunun dışında ultra-ince $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ tozu hazırlamak için hidrotermal [9-10], tuz-ergitme (salt-melt) [11], birlikte-çöktürme [12-15], sol-jel [16] ve sonokimyasal [17] gibi düşük sıcaklık kimyasal yöntemleri de kullanılmaktadır. Seramik mıknatıslar genelde BaO veya BaCO_3 veya Sr bileşiklerinin Fe_2O_3 ile karıştırılması ve bu tozların 1000-1200 °C arasında kalsinasyon işlemi yapıldıktan sonra şekillendirilip 1200-1300 °C sinterlenmesiyle üretilirler [18]. Genelde kalsinasyon sıcaklığı 1100-1200 °C arasında iken daha iyi manyetik özellikler elde edilmektedir [7]. Yapılan bir çalışma sonucunda 1200-1250 °C'de sinterlenen mıknatıslarda tane büyümesinin düşük ve tane yapısının çok düzgün olduğu belirlenmiştir [19]. En yüksek yoğunluğa ise 1250 °C'de sinterlenmiş numunelerde ulaşılmıştır [19]. Stronsiyum hekzaferritte $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrO}$ oranının manyetik özelliklere etkisinin incelendiği bir başka çalışmayla en iyi manyetik özelliklerin (kontrollü SiO_2 ve CaO ilaveleri ile) optimum oranın 5,75-5,85 olması sonucu ortaya çıktığı belirlenmiştir [20]. Murillo ve arkadaşları [21] manyetik partiküllerin hizalanması amacıyla manyetik alan altında toz enjeksiyon kalıplama sonucu sinterleme yapıp anizotropik Sr-ferrit kalıcı mıknatıslarını üretmiş ve yüksek manyetik özelliklere sahip malzemeler elde etmişlerdir.

($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$), which have superior magnetic properties compared with the barium hexaferrites. Hard ferrite ceramic permanent magnets find widespread use in electrical motors, generators, relays and motors. Electronic applications include magnets for loudspeakers, telephone ringers and receivers. They are also used for holding devices for door closers, seals, and latches and in many toy designs [1-5]. Crystal structure of strontium hexaferrite is shown in Figure 1 [6].

Ceramic magnets consist of chemically combined mixtures of metallic oxides that produce a dense, homogeneous, crystalline structure possessing the important property of high resistivity [7]. The raw materials for making ferrite magnets are normally iron oxide and carbonates of Ba or Sr. The magnetic properties of ferrites are largely dependent on the processing routes of the synthesized powders [7]. There have been many studies on the related subjects. Traditionally, strontium hexaferrite powders are synthesized by a mixed oxide ceramic method, which involves the solid-state reaction between SrCO_3 and Fe_2O_3 at a high calcination temperature (~1200 °C) [8]. Besides this, to prepare ultra-fine $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ powder low temperature chemical methods such as hydrothermal [9-10], salt-melt [11], co-precipitation [12-15], sol-gel [16] and sonochemical [17] have been also employed. Ceramic magnets are produced by mixing Fe_2O_3 with BaO, BaCO_3 or Sr compounds followed by calcination at 1000-1200 °C and shaping and sintering at 1200-1300 °C [18]. In general, better magnetic properties are obtained when the calcination temperature is in between 1100-1200 °C [7]. In the result of a study it was determined that grain growth is low and grain structure is fine in the magnets, which were sintered in 1200-1250 °C [19]. The samples sintered at 1250 °C had the highest density achieved [19]. With the other study of which the effect of ratio of SrO to Fe_2O_3 in strontium hexaferrite on magnetic properties was investigated, the best magnetic properties was obtained (with controlled addition of SiO_2 and CaO) by the optimum $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrO}$ ratio varying from 5.75 to 5.85 [20]. Murillo et. al. [21] produced permanent anisotropic magnets by powder injection moulding under magnetic field in order to align the magnetic particles. Sintering followed this procedure and highly magnetic materials were obtained. In this existing study, strontium hexaferrite ceramic magnets have been produced by the result of calcination, sintering and magnetization processes of stoichiometric and non- stoichiometric mixtures.

2. EXPERIMENTAL STUDIES

In this study, strontium carbonate (Aldrich Chemicals, % 98 SrCO_3), hematite (~% 99,97 Fe_2O_3) provided from Kale Maden and amorphous silica (SIGMA-Aldrich Chemicals, ~% 99 SiO_2) that has a particle size between 0.5-10 μm were used as raw materials. Figure 2 shows the production flow chart of strontium hexaferrite ceramic magnets. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrO}$ molar ratio in the recipe prepared was determined as 4, 5, 5.5 and 6. 1 wt. % SiO_2 was added to each composition in order to prevent grain growth. The samples were coded as H-4, H-5, H-5.5 and H-6 depending on the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SrO}$ molar ratios. After mixing in dry medium, raw materials were milled for 4 hours. Deionised water and Zr balls were used as milling media. Milled materials were dried in Nüve FN 500 drying oven and then calcinated at 1340 °C in Nabertherm N 20/HR furnace. Calcination process was performed using alumina crucibles at temperatures 1000 °C, 1100 °C and 1200 °C. Holding time was determined 4 hours and heating rate was 5 °C/min. The powder obtained at the end of the calcinations process was milled for 4 hours in a medium containing Zr balls and deionised water.

Mevcut çalışmada ise stokiyometrik ve stokiyometrik olmayan karışımların kalsinasyon, sinterleme ve manyetizasyon işlemleri sonucu stronsiyum hekzaferrit seramik mıknatısları üretilmiştir.

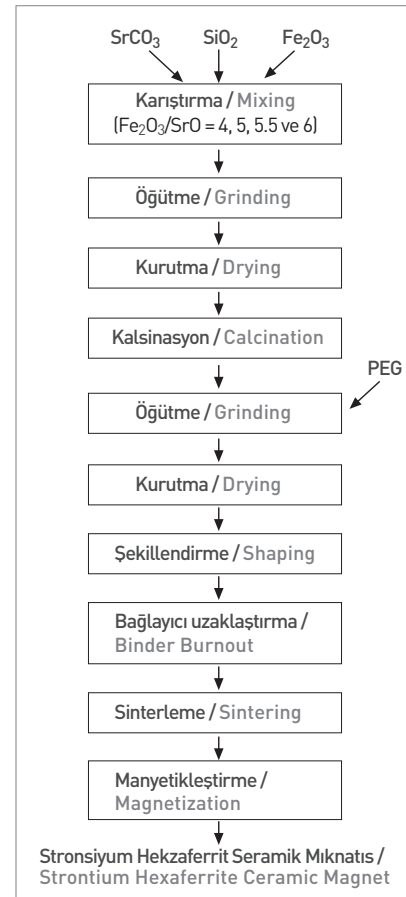
2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneylerde, stronsiyum karbonat (Aldrich Chemicals, % 98 SrCO₃), Kale Maden'den temin edilen hematit (~% 99,97 Fe₂O₃) ve tane boyutu 0,5-10 µm olan amorf SiO₂ (SIGMA-Aldrich Chemicals, ~%99 SiO₂) hammaddeleri kullanılmıştır. Stronsiyum hekzaferrit seramik mıknatısları üretim akım şeması Şekil 2'de görülmektedir. Karışımlardaki Fe₂O₃/SrO oranları 4, 5, 5,5 ve 6 olarak belirlenmiş ve reçeteler hazırlanmıştır. Her bir reçeteye tane büyümesinin kontrolü için ağırlıkça % 1 kadar da SiO₂ ilâve edilmiştir. Kullanılan Fe₂O₃/SrO oranlarına göre numunelere H-4, H-5, H-5,5 ve H-6 kodları verilmiştir. Hammaddeler kuru olarak karıştırıldıktan sonra Zr-bilyeli değirmende saf su ile 4 saat yaş öğütülmüştür. Öğütülen malzemeler Nüve marka FN 500 model etüvde kurutulup Nabertherm marka N 20/HR model 1340 °C'lik fırında kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi alümina krozelerde, 5 °C/dak ısıtma hızıyla 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C gibi farklı sıcaklıklara çıkılıp bu sıcaklıklarda 4 saat süreyle yapılmıştır. Kalsinasyon işlemi sonrası elde edilen toz, Zr-bilyeli değirmende saf su ile 4 saat öğütülmüştür. Öğütme işlemi bitiminde, karışıma tozun ağırlıkça % 0,3'ü kadar Poli Etil Glikol (PEG) bağlayıcı katılıp, değirmen 15-20 dakika daha karıştırılmıştır. Değirmenden alınan malzeme etüvde kurutulup sonrasında agat havan yardımıyla tozlaştırılmıştır. Bu tozların XRD analizleri ile stronsiyum hekzaferrit fazının varlığı aranmıştır. Stronsiyum hekzaferrit tozlarından 3'er gramlık tartımlar alınıp tek eksenli el presinde 50 kg/cm² basınçla presleme yapılmıştır. Her bir bileşimden altışar adet pelet hazırlanmıştır. Nabertherm marka N 20/HR model 1340 °C'lik fırında, preslenen peletler 4,5 °C/dak hızla 450 °C'ye çıkarılıp 1 saat bekletilmiş ve 100 dakikada soğutulurak bağlayıcı uzaklaştırılmıştır. Bağlayıcı uzaklaştırma işleminden sonra numuneler aynı fırında 5 °C/dak hızla 1250 °C'ye çıkarılıp 4 saat süre ile sinterlenmişlerdir. Sinterlenen numunelerin yoğunlukları Arşimed yöntemi ile ölçülmüştür. Sinterlenen numunelerin yüzey düzgünlükleri sağlandıktan sonra, Newport Pagnell England marka bir manyetizör yardımıyla 15 A – 30 V ile yaklaşık 1 Tesla'lık manyetik alan içinde 10 saniye kadar tutulup manyetikleştirilmiştir. Bu işlemden sonra, kalıcı manyetik özelliklere sahip stronsiyum hekzaferrit seramik mıknatısları elde edilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Farklı sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi yapılmış tozların X-ışınları kırınım analizi alınarak, oluşan fazlar incelenmiştir. Literatüre göre beklenen temel fazlar SrFe₁₂O₁₉, Fe₂O₃ ve Sr₇Fe₁₀O₂₂'dir [22, 23]. Yapılan XRD analizleri sonucu, tüm reçeteler için bütün kalsinasyon sıcaklıklarında stronsiyum hekzaferrit (SrFe₁₂O₁₉) manyetik fazının oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 3-6). Bunun yanında hematit (Fe₂O₃) ve Sr₇Fe₁₀O₂₂ (7SrO.5Fe₂O₃) fazları da tespit edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla, yapıdaki istenmeyen ve tepkimeye girmemiş olan hematit (Fe₂O₃) fazına ait pik şiddeti değerlerinin azaldığı ve SrFe₁₂O₁₉ manyetik fazının arttığı belirlenmiştir. Stokiyometrik stronsiyum hekzaferrit reçetesi (H-6) hariç diğer tüm reçetelere ait yapılar kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla, Sr₇Fe₁₀O₂₂ fazının pik şiddeti değerinin arttığı görülmüştür. H-4 reçetesinde bu fazın en yüksek değerinde olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak, SrFe₁₂O₁₉ manyetik fazına ait pik şiddeti değerleri kalsinasyon sıcaklığı ile artmaktadır. Manyetik fazın içeriği ne kadar fazla ise, son ürünün manyetik özellikleri de o kadar iyi olmaktadır.

Milling process was continued for 15-20 minutes more after adding 0.3 wt. % polyethyleneglychol (PEG) as binder. After drying in drying oven, the resulting material was grinded in agate mortar. Presence of strontium hexaferrite in obtained powders was investigated by XRD analysis. Six strontium hexaferrite pellets for each composition were prepared by uniaxial pressing at 50 kg/cm². After debinding process, samples were sintered at 1250 °C for 4 hours. Heating rate was 5 °C/min. The bulk densities of the sintered and then parallel polished specimens were measured by using Archimedes method. Holding in a magnetic field magnetized the sintered samples with smoothed surfaces with approximately 1 Tesla for 10 seconds. The current and the voltage were 15 A and 30 V, respectively. Newport Pagnell England magnetizer was used for this application. Strontium hexaferrite permanent ceramic magnets were obtained as a result of this procedure.

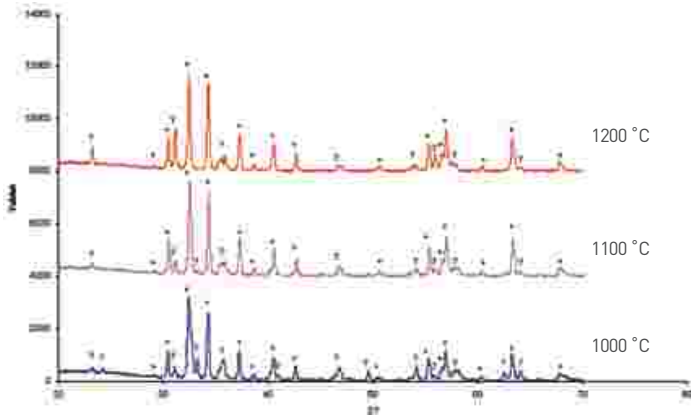


Şekil 2:
Stronsiyum hekzaferrit seramik mıknatıs üretimi akım şeması.

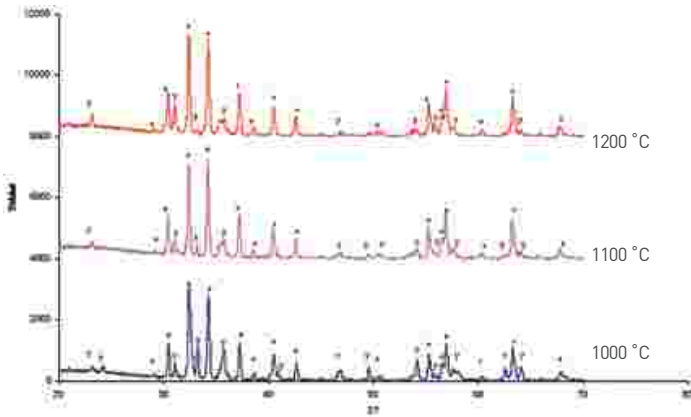
Figure 2:
Flow chart of strontium hexaferrite ceramic magnet production.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The phases, which were determined by the X-ray diffraction analysis of calcined powder in different temperatures, have been examined. According to the literature expected basic phases are SrFe₁₂O₁₉, Fe₂O₃ and Sr₇Fe₁₀O₂₂ [22, 23]. As a result of XRD analysis, strontium hexaferrite (SrFe₁₂O₁₉) magnetic phase has been determined for all recipes at the calcination temperatures (Figure 3-6). Hematite (Fe₂O₃) and Sr₇Fe₁₀O₂₂ (7SrO.5Fe₂O₃) phases were also observed. As the calcination temperature increased, it has been determined that value of peak intensity of undesired and unreacted hematite phase (Fe₂O₃) decreased and SrFe₁₂O₁₉ magnetic phase increased. Except the recipe of stoichiometric strontium hexaferrite (H-6) with the increase of calcination temperature in the structures of all other recipes, peak intensity of Sr₇Fe₁₀O₂₂ magnetic phase seemed to be increased. In the H-4 recipe this phase has been found in the maximum value. As a result, the peak intensity values of SrFe₁₂O₁₉ magnetic phase increase with increasing calcination temperature. The higher amount of magnetic phase the material contains, the better is the magnetic properties of the final product.



Şekil 3: H-4 tozunun farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki XRD analizi sonuçları (+ : SrFe₁₂O₁₉, • : Hematit (Fe₂O₃), • : Sr₇Fe₁₀O₂₂).
Figure 3: XRD analysis results of H-4 powder at different calcination temperatures. (+ : SrFe₁₂O₁₉, • : Hematit (Fe₂O₃), • : Sr₇Fe₁₀O₂₂).



Şekil 4: H-5 tozunun farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki XRD analizi sonuçları (+ : SrFe₁₂O₁₉, • : Hematit (Fe₂O₃), • : Sr₇Fe₁₀O₂₂).
Figure 4: XRD analysis results of H-5 powder at different calcination temperatures. (+ : SrFe₁₂O₁₉, • : Hematit (Fe₂O₃), • : Sr₇Fe₁₀O₂₂).

Çizelge 1’de stokiyometrik olmayan (Sr_{0.4}Fe₂O₃, Sr_{0.5}Fe₂O₃, Sr_{0.55}Fe₂O₃) ve stokiyometrik (Sr_{0.6}Fe₂O₃) mıknaatılarının yoğunlukları ve manyetik özellikleri görülmektedir. Günümüz ferrit teknolojisinde hemen hemen 4,9 g/cm³ yoğunluk elde edilmektedir. Bu çalışma sonucu, ortalama 4,4 g/cm³ yoğunluğa ulaşılmıştır. Yüksek manyetizasyon ve kalıcı manyetizasyon değerleri elde etmek için malzeme mümkün olduğu kadar yoğun olmalıdır [7]. Lineer output hall effect sensörü (3501) yardımıyla, üretilen mıknaatların N ve S kutuplarındaki yüzey voltaj farkından hesaplanan tahmini kalıcı manyetizasyon değerlerine (Br) göre en fazla kalıcı manyetizasyona sahip numunelerin H-5.III (641,43 G) ve H-5.5.III (651,43G) olduğu bulunmuştur. Ayrıca, genel olarak kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla, kalıcı manyetiklik değeri de artmıştır. Yani, en iyi manyetizasyon gösteren numuneler kalsinasyon sıcaklığı 1200 °C olan numunelerdir.

4. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Stronsiyum hekzaferrit seramik mıknaatılarının üretimi başarıyla gerçekleştirilmiş ve elde edilen bulgulara göre şu sonuçlara varılmıştır :

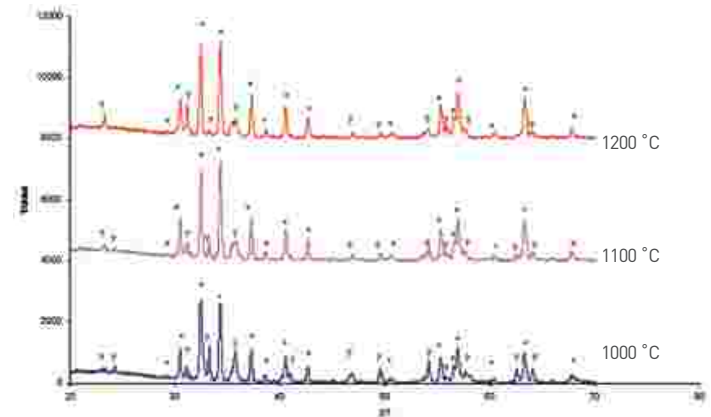
1- Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla, yapıdaki manyetik fazın arttığı ve bu artışın son ürünlerdeki manyetik özellikleri etkilediği görülmüştür. En iyi sonuçlar 1200 °C kalsinasyon sıcaklığında elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı ve buna bağlı olarak manyetik fazın miktarı son ürün olan mıknaatının manyetik özelliklerini etkilemektedir.

In Table 1, densities and magnetic properties of non-stoichiometric (Sr_{0.4}Fe₂O₃, Sr_{0.5}Fe₂O₃, Sr_{0.55}Fe₂O₃) and stoichiometric (Sr_{0.6}Fe₂O₃) magnets can be seen. Obtained densities are nearly 4,9 g/cm³ in today’s ferrite manufacturing technology. As a conclusion of this study, approximately 4,4 g/cm³ density has been reached. To get high magnetization and permanent magnetization values, material should be as denser as it is possible [7]. Approximate permanent magnetization values are calculated from the difference between surface voltages of N and S poles using linear output Hall effect sensor (3501). According to these calculations, the highest magnetization values are found to belong to the samples H-5.III (641,43 G) and H-5.5.III (651,43G). Furthermore, with the increase of calcination temperature generally, the value of permanent magnetization has been increased. Namely, the samples showing the best magnetization are the samples having calcination temperature 1200 °C.

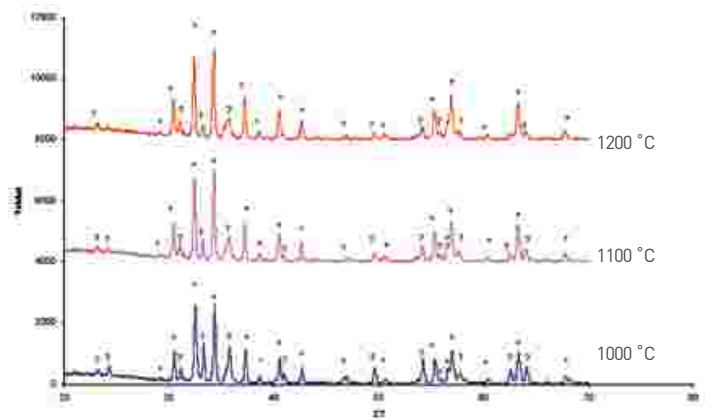
4. CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS

The production of strontium hexaferrite has been done successfully and we have the following conclusions:

1. By increasing the calcination temperature, it has been seen that magnetic phase in the structure was increased and this increase influenced the magnetic properties of the final product. The best results were obtained at the 1200 °C calcinations temperature. Calcination temperature and the amount of magnetic phase depend on this effects the magnetic properties of the last product, magnet.



Şekil 5: H-5,5 tozunun farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki XRD analizi sonuçları (+ : SrFe₁₂O₁₉, • : Hematit (Fe₂O₃), • : Sr₇Fe₁₀O₂₂).
Figure 5: XRD analysis results of H-5,5 powder at different calcination temperatures. (+ : SrFe₁₂O₁₉, • : Hematit (Fe₂O₃), • : Sr₇Fe₁₀O₂₂).



Şekil 6: H-6 tozunun farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki XRD analizi sonuçları (+ : SrFe₁₂O₁₉, • : Hematit (Fe₂O₃), • : Sr₇Fe₁₀O₂₂).
Figure 6: XRD analysis results of H-6 powder at different calcination temperatures. (+ : SrFe₁₂O₁₉, • : Hematit (Fe₂O₃), • : Sr₇Fe₁₀O₂₂).

Numune Sample	Kalsinasyon sıcaklığı (°C) Calcination temperature (°C)	Sinterleme sıcaklığı (°C) Sintering temperature (°C)	Yığınsal (bulk) yoğunluk (gr/cm ³) Bulk density (gr/cm ³)	Relatif Br (mV) Relative Br (mV)	Kalıcı manyetizasyon (G : gauss) Permanent magnetization
H-4 (I)	1000	1250	4,66	4,13	590
H-5 (I)	1000	1250	4,13	3,77	538,57
H-5,5 (I)	1000	1250	4,22	3,68	525,71
H-6 (I)	1000	1250	4,36	3,52	478,57
H-4 (II)	1100	1250	4,77	4,29	612,86
H-5 (II)	1100	1250	4,28	4,00	571,43
H-5,5 (II)	1100	1250	4,33	3,79	541,43
H-6 (II)	1100	1250	4,50	3,65	512,86
H-4 (III)	1200	1250	4,93	3,78	540
H-5 (III)	1200	1250	4,81	4,49	641,43
H-5,5 (III)	1200	1250	4,71	4,56	651,43
H-6 (III)	1200	1250	4,80	4,14	591,43

Çizelge 1: Üretilen stronsiyum hekzaferrit seramik mıknatıslarının bazı özellikleri
Table 1: Some properties of produced strontium hexaferrite ceramic magnets.

2- Numunelerde istenilen yoğunluğa tam olarak ulaşamamıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda sinterleme ile veya soğuk izostatik presleme (CIP) ile daha yüksek yoğunluklara ulaşılabilir.

3- Manyetik özellik testi sonucu en iyi kalıcı manyetizasyonu, 1200 °C'de kalsine edilmiş H-5 (III) ve H-5,5 (III) numuneleri göstermiştir.

2. Actually it wasn't reached to the desired densities in the samples. Higher densities can be reached with the sintering in high temperatures or with the cold isostatic pressing (CIP).

3. As a result of magnetic property test, H-5 (III) and H-5.5 (III) samples that have been calcined at 1200 oC showed the best permanent magnetization.

Kaynakça / References

- 1- **Smith, W. F.**, "Materials Science and Engineering", 2nd Edition, McGraw-Hill, s: 809-856 (1993).
- 2- **Lloyd, A.**, "Applications of Hard and Soft Ferrites", Key Engineering Materials, Vols. 122-124, s:175-182 (1996).
- 3- **Schneider, S. J.**, "Ceramics and Glasses (Engineered Materials Handbook)", Part : Magnetic Ceramics (Ferrites), ASM International, 1161-1165 (1991).
- 4- **W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann**, "Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons, (1960).
- 5- **Levinson, L.M.**, "Electronic Ceramics : Properties, Devices and Applications", General Electric Company, Marcel Dekker, Inc., New York, (1988).
- 6- **Smith, J. & Wijn, H. P. J.**, "Ferrites", Philips Research Laboratories, Philips Technical Library, s: 177-184 (1959).
- 7- **Valenzuela, R.**, "Magnetic Ceramics", Cambridge University Press, s: 98-120 (1994).
- 8- **Haberey, F., and Kockel, A.**, "The Formation of Strontium Hexaferrite SrFe₁₂O₁₉ from Pure Iron Oxides and Strontium Carbonate", IEEE Trans. Magn., Mag-12 (1976) 983-985.
- 9- **Ataie, A., Haris, I. R., Ponton, C. B.**, "Magnetic Properties of Hydrothermal Synthesized Strontium Hexaferrite as a Function of Synthesis Conditions", Journal of Materials Science, 30 (1995) 1429-1433.
- 10- **Wang, J. F., Ponton, C. B., Haris, I. R.**, "A Study of the Magnetic Properties of Hydrothermally Synthesized Sr-Hexaferrite with Sm Substitution", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 234 (2001) 233-240.
- 11- **Guo, Z. B., Ding, W. P., Zhong, W., Zhang, J. R., Du, Y. W.**, "Preparation and Magnetic Properties of SrFe₁₂O₁₉ Particles Prepared by the Salt-Melt Method", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 175 (1997) 333-336.
- 12- **Calleja, A., Tijero, E., Martinez, B., Pinol, S., Sandiumenge, F., Obradors, X.**, "Hexaferrite Particles by Co-Precipitation and Lyophilization", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 196-197 (1999) 293-294.

- 13- **Ataie, A., Heshmati-Manesh, S.**, "Synthesis of Ultra-Fine Particles of Strontium Hexaferrite by a Modified Co-Precipitation Method", Journal of European Ceramic Society, 21 (2001) 1951-1955.
- 14- **Chen, D. H., Chen, Y. Y.**, "Synthesis of Strontium Ferrite Nanoparticles by Co-Precipitation in the Presence of Polyacrylic Acid", Materials Research Bulletin, 37 (2002) 801-810.
- 15- **Wang, J. F., Ponton, C. B., Haris, I. R.**, "Ultrafine SrM Particles with High Coercivity by Chemical Coprecipitation", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 242-245 (2002) 1464-1467.
- 16- **Martinez Garcia, R., Reguera Ruiz, E., Estevez Rams, E.**, "Structural Characterization of Low Temperature Synthesized SrFe₁₂O₁₉", Materials Letters, 50 (2001) 183-187.
- 17- **Sivakumar, M., Gedanken, Zhong, W., Du, Y. W., Bhattacharya, D., Yeshurun, Y., Fehner, I.**, "Nanophase Formation of Strontium Hexaferrite Fine Powder by the Sonochemical Method Using Fe(CO)₅", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 268 (2004) 95-104.
- 18- **Davis, J. R.**, "Metals Handbook" (Desk Edition), ASM International, 20.5-20.11, (1999).
- 19- **King, H. W., Payzant, E. A., Wallace, J. B., Smith, S. W. and 20- Arnold, D. F.**, "Solid State Phenomena", Vol. 25 & 26 (1992) 157-164.
- 21- **Choroust, V.**, "Effect of Silicon and Calcium Oxides on Strontium Ferrite", Pokroky Praskove Metal., Vol.35, No 1 (1997) 24-29.
- 22- **Murillo, N., Gonzales, J., Guraya, C., Gutierrez, M., Seco, F. J.**, "Structural and Magnetic Properties of Sintered Sr-Ferrites Fabricated by Powder Injection Molding", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 203 (1999) 165-168.
- 23- **Kaczmarek, W. A., Idzikowski, B., Müller, K.-H.**, "XRD and VSM Study of Ball-Milled SrFe₁₂O₁₉ Powder", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 177-181, (1998) 921-922.
- 24- **Seyyed Ebrahimi, S. A.**, "Optimisation of Hydrogen Treatment of Strontium Hexaferrite Powder", Key Engineering Materials, Vols. 224-226 (2002) 155-158.

Farklı tür feldispat ilavelerinin yer karosu bünyesine etkilerinin incelenmesi

The investigation for the effects of different feldspar additions on floor tile body

Araş. Gör. Ali Ceylan

Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 26555, Eskişehir

Research. Assist. Ali Ceylan

Anadolu University, Materials Science and Engineering Dept., 26555, Eskişehir

Araş. Gör. M. Faruk Ebeoğlu

Dumlupınar Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Merkez Kampus, Kütahya

Research. Assist. M. Faruk Ebeoğlu

Dumlupınar University, Ceramic Engineering Dept., Center Campus, Kütahya

Yer Karosu Ar-Ge Geliştirme Yöneticisi Ali Küçük

Kale Seramik Çanakkale Kalebodur Seramik San. A.Ş., 17430, Çan-Çanakkale

Floor Tile Research. Development Manager Ali Küçük

Kale Ceramic, Çanakkale Kalebodur Ceramic Industry, Share Company 17430, Çan Çanakkale

ÖZET

Feldispatlar, genellikle seramik, porselen ve cam üretim endüstrisinde ve diğer üretim kollarında, örneğin aşındırıcılar, sabunlar, camlar ve emayelerde hammadde olarak kullanılmaktadır. Sınırlı kaynaklara sahip doğal hammaddelerin tam olarak ne kadar uzun süre ihtiyaçları karşılayacağı bilinmemektedir. İngiltere ve bazı Avrupa ülkelerinde feldispat yerine "cornish stone" adı verilen kısmen kaolonize olmuş potasyum feldispat içeren malzemeler kullanılmaktadır. Böylesi çalışmalar, dünyada rezervi gittikçe azalan hammaddeler yerine alternatif olanlarının kullanılması yönünde hızlanmaktadır. Bu çalışmada, değişik oranlarda farklı tür feldispatların yer karosu bünyesine ve üretilen son ürüne etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, pegmatit, nefelin siyenit ve sodyum feldispat ayrı ayrı ağırlıkça % 20, 25 ve 30 oranlarında seçilmiş reçeteye ilave edilip toplu küçülme, su emme, kuru, pişme mukavemetleri ve DTA analizleri yapılmıştır. Son olarak her bir ilaveye ait numuneye Harkort ve otoklav testleri uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Feldispat, pegmatit, nefelin siyenit, sodyum feldispat, pişme mukavemeti.

1. GİRİŞ

Yapıların iç ve dış yüzeylerinin kaplanması için seramik hammaddelerden üretilen çeşitli özellik ve boyutlardaki ürünlere karo seramik adı verilmektedir. Karo seramik endüstrisinin önemli ürünleri: Fayans, duvar karosu, yer karosu, mozaiktir [1, 2]. Bu tür ürünlere ait özellikler Çizelge 1' de verilmiştir.

Yer karosu üretiminde, genel olarak; kil, feldispat, kuvars, albit, az miktarda bisküvi kırığı ve viskozite ayarlayıcı olarak Na-silikat kullanılır.

Yeryüzünü oluşturan minerallerin en önemlilerinden biri olan feldispatlar, bir mineral gurubu olarak yer kabuğunun yaklaşık % 60' ını oluşturmakta ve çoğu ülkelerdeki magmatik, metamorfik ve sedimanter yataklarda bulunmaktadır. Feldispatlar genelde susuz alüminyum silikatlar olarak tanımlanırlar. Feldispatlar üç temel grupta incelenirler [3, 4]:

ABSTRACT

Feldspar has been used as a raw material for ceramic industries and other fabrication units. It is also used as a raw material in soaps, glasses and enamels. It is not known exactly how long the natural raw materials that have limited sources are going to meet the demands. In England and some European countries, instead of feldspar, partially kaolinized, potassium feldspar containing Cornish Stone have been used. In place of raw materials whose reserves are decreasing day by day in the world, as mentioned above, some studies concerning this manner are growing. In this study, the investigation on the effects for the additions of different amounts and types of feldspars in green and final body was aimed. For this purpose, 20, 25 and 30 wt % pegmatite, syenite, and sodium feldspar were added to chosen recipes and total shrinkage, water absorption, dry and fired strength measurements and DTA analysis were conducted. Finally, Harkort and autoclave tests were applied to chosen samples.

Key Words: Feldspar, Pegmatite, Syenite, Sodium feldspar, Fired strength

1. INTRODUCTION

Materials, produced from ceramic raw materials with different properties and sizes used to cover inside and outside of buildings, are called as tile ceramics. The important products belonging to tile ceramic industry are faince, wall tile, floor tile and mosaic [1-2]. The properties of these materials are listed in Table 1.

For the floor tile production, generally: clay, feldspar, quartz, albite, biscuit fragment (in small amounts) and Na-silicate for alignment of of viscosity are used as raw materials.

Feldspars, which are the most important minerals forming the crust of the earth as 60 % are found in magmatic, metamorphic and sedimentary beds. Feldspars are generally described as non-aqueous aluminum silicates. They are usually classified in three main groups [3-4];

Bünye Cinsi Body Type	Porselen Porcelain	Pekişmiş Çini Strengthened Çini	Fayans Fainca
Bünye Rengi Body Color	Beyaz White	Beyaz veya renkli White or Colored	Beyaz veya renkli White or Colored
Su Emme (%) Water Absorption	0-1 0-1	1-10 1-10	10-22 10-22
Pişme Sıcaklığı (Co) Sintering Temperature	1250 1250	1200-1300 1200-1300	1000-1200 1000-1200
Yüzey Özelliği Surface Properties	Sırlı veya sırsız Glazed or Un-Glazed	Sırlı veya sırsız Glazed or Un-Glazed	Sırlı Glazed
Bünye Özellikleri Body Properties	Yoğun, sert, yarı şeffaf, vurulduğunda metalik ses verir. Dense, hard, half transparent, give metallic sound damped.	Sert, opak, gözenek fazla değil. Hard, opaque, not much pore	Yumuşak, opak, gözenekli Soft, opaque, porous
Ürünler Products	Dış cephe seramiği, yer karosu, mozaik , fayans Out door ceramics, floor tile, fainca	Dış cephe seramiği, yer karosu, fayans Out door ceramics, floor tile, fainca	Fayans Fainca

Çizelge 1. Karo seramik çeşitleri ve bazı özellikleri [1]
Table 1. Types of tile ceramic and some properties [1]

Ortoklaz ($KAlSi_3O_8$)
Albit ($NaAlSi_3O_8$)
Anortit ($CaAlSi_2O_8$)

Seramik üretim sektöründe feldispatlar killerden sonra kullanılan en önemli hammaddedir. Ergitici işleme sahiptirler. Seramik bünyelerin pişme sıcaklık aralıkları 1100-1300 ° C arasında değişir. Feldispatlar farklı seramik bünyelerinde değişik oranlarda kullanılır. Örneğin, yumuşak porselenlerde feldispat reçete bileşiminin % 25 - 40' ını, sofraya eşyasında % 18 - 30' unu, elektro porselende % 20 - 28 ve teknik porselenlerde % 17 - 30' unu oluştururlar [5].

Feldispatın silika içeriği, ergiticilik özelliğine etki eder. Aynı zamanda, alkali içerikleri de ergiticilik üzerinde etkindir. Alkaliler sayesinde pişme sıcaklığı düşürülür. Genel olarak seramik sektöründe K-feldispat kullanımı belirtilen amaçlara uygundur. K-feldispatın avantajı, yüksek viskoziteye sahip bir eriyik oluşturması ve sonuçta pişme sırasında, seramiğin deformasyonuna karşı dayanım temin etmesidir. Bu çalışmada, K-feldispatın sağladığı özelliklere benzer özellikler elde etmek amacıyla, yer karosu bünyesine pegmatit, nefelin siyenit ve sodyum feldispat ilave edilerek etkileri araştırılmıştır.

Pegmatitler, potasyum feldispatın hakim mineral olarak bulunduğu ve ayrıca başka ekonomik mineraller de içerebilen, kaba taneli magmatik bir kayadır. Genellikle granit - granodiyorit bileşimli kayalarla ilişkili olarak bulunur.

Pegmatitler, genellikle uçucu maddeler ile zenginleşmiş artık magmadan, magmatik etkinliğin son döneminde katılmış olarak ayrılmışlar ve yüksek basınçlı ortamda geniş bir sıcaklık aralığında (400 - 700 °C) oluşmuşlardır [6, 7].

Nefelin siyenit bir mineral değil, magmatik bir kayadır. Silisçe bir fakir kristalin kayaç olup albit ve mikrolin türü feldispat ile nefelin oluşturur. Nefelin siyenit ayrıca yüksek oranda alkali ve alümina içerir. Serbest silis içermemesi, yüksek alkali ve alümina içeriği ile yüksek ergime gücü ve dar ergime aralığı ile cam ve seramik endüstrisi ile uyum gösteren bir karakteristiğe sahiptir. Bu hammaddenin kimyasal bileşimi $Na_3KAl_4Si_4O_{16}$ ' dir. Sodyum feldispat (albit), plajyoklaz gurubunun kalsiyum içermeyen üyesi olup, formülü $NaAlSi_3O_8$ ' dir [1].

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Bünye Hazırlama

Kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 2' de verilmektedir. Çizelge 3-5 pegmatit, nefelin siyenit ve sodyum

- Orthoclase ($KAlSi_3O_8$)
- Albite ($NaAlSi_3O_8$)
- Anortite ($CaAlSi_2O_8$)

In ceramic production sector, feldspars are the most important raw materials after clays. Feldspars are used as fluxing agents in ceramic bodies. The firing temperature intervals of ceramic bodies are changing between 1100-1300 ° C. Feldspars are used at different amounts in different ceramic bodies; for example, in soft porcelain, 25-40 wt %, in table ware, 18-30 wt %, in electro porcelain, 20-28 wt % and in technique porcelain, 17-30 wt % [5].

As well as the content of silica in feldspar, overall alkaline contents are effective on melting properties. The alkaline content usually decreases the sintering temperature. Generally, K-feldspar is used to form high viscosity liquid and as a result of this, liquid phase is giving strength to body against deformation due to high degree of densification. In this study, for the purpose of obtaining the same properties as those provided by K-feldspar, pegmatite, syenite and sodium feldspar were added to floor tile body recipes and the resulting effects were investigated.

Pegmatites are found with potassium feldspar dominant coarse grained magmatic rocks and formed with volatile materials, at high-pressure environment and temperatures between 400-700 ° C [6-7].

Syenite is not a mineral, it is a magmatic rock. It is poor in the mean of silica content and formed with albite and microcline type feldspar. Syenite is also containing high amounts of alkalis and alümina; with this it has high melting power and narrow melting intervals. Thanks to these properties, it is used in glass and ceramic industry. The chemical formula of this raw material is $Na_3KAl_4Si_4O_{16}$. Sodium feldspar is the member of plagioclase group, without containing calcium. Its chemical formula is $NaAlSi_3O_8$ [1].

2. EXPERIMENTAL STUDY

2.1. Body Preparation

The chemical analysis of used raw materials is given in Table 2. Tables 3- 5 are giving recipe compositions in which pegmatite, syenite and sodium feldspar are changing as variables. The raw materials were prepared according to recipes and milled by using three set mill with 500 g capacity of ceramic ball mills. Milling was performed for 30 min in aqueous media. Milled samples were

Oksit Bileşimi (%) Oxide composition	Kumlu Kil Sandy Clay	Plastik Kil Plastic Clay	Pegmatit Pegmatite	Nefelin Siyenit Syenite	Sodyum Feldispat Sodium Feldspar
SiO ₂	58.9	60	71	62	69
Al ₂ O ₃	20	19.5	15	23	18.62
Fe ₂ O ₃	6.5	8.5	2	0.06	0.13
TiO ₂	1	1.5	0.5	0.08	0.4
CaO	2	1.5	1	0.7	0.6
MgO	0.8	1	0.5	-	0.4
Na ₂ O	0.4	0.4	3.2	10.2	10
K ₂ O	2	1.55	4.5	3.9	0.4
CaCO ₃	0.5	0.05	-	-	-
*A.K./I.L.	7.9	6	2.3	0.06	0.45

A.K.: Ateste Kayıp - I.L.: Ignition losses

Çizelge 2. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri
Table 2. Chemical analysis of used raw materials

feldispat miktarının değişken olduğu reçete bileşimlerini göstermektedir. Hammaddeler, reçeteye göre hazırlanmış, üç setli değirmen kullanılarak, 500 g kuru kapasiteli değirmende 500 g seramik bilye kullanılarak 30 dk yaş öğütülmüştür. Öğütülen numuneler 90 mikronluk titreşimli elekten geçirilmiş ve litre ağırlıkları ve elek bakiyeleri kontrol edilmiştir. Kurutulan çamur çeneli kırıcı ile kırılmıştır. Nemlendirilen tozlar 153 kg/cm² basınç uygulanarak 10x20 cm boyutlarında şekillendirilmiştir. Kurutulan numuneler 1130 °C' de doğal gaz ile çalışan endüstriyel Sacmi marka rulo tipi tek pişirim fırınlarında pişirilmiştir. Numunelerin bir tanesi seçilerek işletmede kullanılan şeffaf sır ile sıralanmıştır.

Hammaddeler / Raw Materials	Ağırlıkça % (wt%)		
Sögüt Kumlu Kili / Sögüt Sandy Clay	35	35	30
Sögüt Plastik Kili / Sögüt Plastic Clay	25	20	20
Sodyum Feldispat / Sodium Feldspar	20	25	30
Ham Atık / Raw Waste	10	10	10
Pişmiş Atık / Fired Waste	10	10	10
Toplam / Total	100	100	100

Çizelge 5. Sodyum feldispat miktarının değişken olduğu karışımların reçete bileşimleri
Table 5. The compositions of mixtures with changing albite content

2.2. Standart Testler ve Karakterizasyon

Toplu küçülmenin yüzde oranı malzeme pişirildikten sonra boyutta gerçekleşen küçülme oranını içermektedir. Toplu küçülme yüzde oranı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

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

Pişirilmiş ve ortamda rutubet olmayacak şekilde soğutulmuş ürünün tartımı yapılmıştır. Tartımı yapılan numuneler 4 saat suda kaynatılmış ve 24 saat süreyle su içinde bekletilmiştir. Sudan çıkan numunelerin yüzeyleri kurutularak tartıları alınmış ve aşağıdaki formül kullanılarak % su emme değerleri elde edilmiştir.

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

screened by using 90 µm vibrating system and liter weights and screen remainder were controlled. Moisturised powders were shaped by applying 153 kg/cm² in 10x20 cm dimensions. Dried samples were fired at 1130 °C by using industrial Sacmi type single firing roller furnace working with natural gas. One of the samples was chosen and glazed by using the enterprise glaze.

Hammaddeler / Raw Materials	Ağırlıkça % (wt%)		
Sögüt Kumlu Kili / Sögüt Sandy Clay	35	35	30
Sögüt Plastik Kili / Sögüt Plastic Clay	25	20	20
Pegmatit / Pegmatite	20	25	30
Ham Atık / Raw Waste	10	10	10
Pişmiş Atık / Fired Waste	10	10	10
Toplam / Total	100	100	100

Çizelge 3. Pegmatit miktarının değişken olduğu karışımların reçete bileşimleri
Table 3. The compositions of mixtures with changing pegmatite content

Hammaddeler / Raw Materials	Ağırlıkça % (wt%)		
Sögüt Kumlu Kili / Sögüt Sandy Clay	35	35	30
Sögüt Plastik Kili / Sögüt Plastic Clay	25	20	20
Nefelin Siyenit / Syenite	20	25	30
Ham Atık / Raw Waste	10	10	10
Pişmiş Atık / Fired Waste	10	10	10
Toplam / Total	100	100	100

Çizelge 4. Nefelin siyenit miktarının değişken olduğu karışımların reçete bileşimleri
Table 4. The compositions of mixtures with changing syenite content

2.2. Standard Tests and Characterization

The percent ratio of total shrinkage is the decrease in dimension after firing. The percent shrinkage was calculated by using a formula given below;

$$\text{Total Shrinkage \%} = \frac{(\text{Plastic length} - \text{Sin tered length}) \times 100}{\text{Plastic length}}$$

Testler / Tests	Numune 1 Sample 1	Numune 2 Sample 2	Numune 3 Sample 3
Otoklav / Autoclave	Olumlu / Positive	Olumlu / Positive	Olumlu / Positive
Harkort / Harkort	Olumlu / Positive	Olumlu / Positive	Olumlu / Positive

Çizelge 6. Pegmatit miktarının değişken olduğu karışımların Harkort ve otoklav sonuçları
Table 6. Harkort and autoclave test results of mixtures with pegmatite

The mass of fired sample was weighed in moisture-isolated environment. Weighed sample was boiled in water and kept in water 24 hours. Sample taken from water, was dried and weighed. By using the formula given below, water absorption percentages were calculated;

$$\text{Water Absorption \%} = \frac{(\text{Wet fired weight} - \text{Dry fired weight}) \times 100}{\text{Dry fired weight}}$$

Water absorption can be described as the amount of absorbed water into open porosities. There are many factors affecting water absorption; clay characteristics, impurities, pressing pressure, shaping moisture and firing temperature [6]. For measuring dry and fired strengths, three- point bending test was applied. Strengths were calculated by using following formula:

Su emme, pişen ürünün açık gözeneklerine alabileceği su olarak tanımlandığından su emmeyi etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar; kilin karakteri, safsızlıklar, presleme basıncı, şekillendirme rutubeti ve ürünün pişme sıcaklığıdır [6].

Ham (yaş) mukavemet, kuru mukavemet ve pişme mukavemetini ölçmek için karo numunelere 3 noktalı eğme testi uygulanmıştır. Mukavemet değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{3 P X L}{2 a^2 x b}$$

σ: Mukavemet (kg/cm²)
P: Yük (kg)
L: Mesnet aralığı (cm)
a: Kalınlık (cm)
b: Genişlik (cm)

DTA analizi Linseis Thermawaage L81 marka cihaz kullanılarak, 5 °C/dk ısıtma hızı ile 1000 °C'ye kadar yapılmıştır. Harkort testi bütün bir karonun 15 °C ile 145 °C arasında 10 defa çevrim yapıp, ısıl şoka dayanım özelliği belirlenmiştir. Otoklav testinde, karolar otoklava yerleştirilmiş 2 saat süre ile 16 °C' de 500 KPa basınç uygulanarak sırım çatılma özelliği ölçülmüştür.

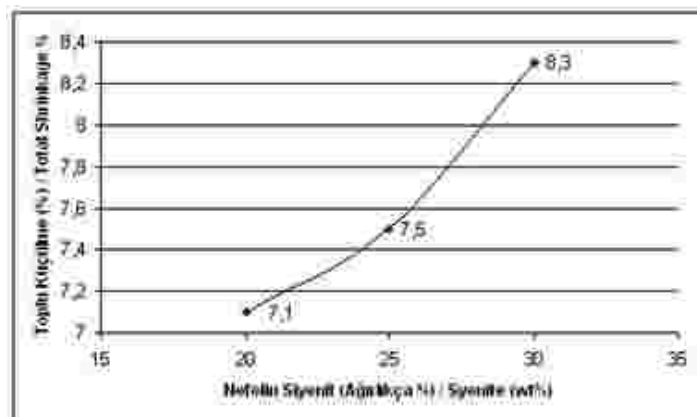
Testler / Tests	Numune 1 Sample 1	Numune 2 Sample 2	Numune 3 Sample 3
Otoklav / Autoclave	Olumlu / Positive	Olumlu / Positive	Olumlu / Positive
Harkort / Harcourt	Olumlu / Positive	Olumlu / Positive	Olumlu / Positive

Çizelge 8. Sodyum feldispat miktarının değişken olduğu karışımların harkort ve otoklav sonuçları

Table 8. Harcourt and autoclave test results of mixtures with albite

3. SONUÇLAR VE İRDELEME

Killer kurutulduklarında, şekillendirme suyunun kilden uzaklaşması sonucu küçülme sergilerler. Kil taneleri arasında yer alan su kilden uzaklaştıkça taneler birbirine yaklaşır ve küçülme ortaya çıkar. Kurutulan bir masse şekillendirme suyunu tamamen kaybedinceye kadar küçülür. Boyutlardaki küçülme kil pişirildiğinde de devam eder. Bu kez küçülmenin nedeni, yapısındaki organik maddelerin yanması, gazların uzaklaşması, kristal suyun ayrılması ve karmaşık kristal ve faz değişimleri ile oluşan yeniden yapılanmadır. Bir başka deyişle, yapıdaki ergitici feldispat ve mevcut safsızlıkların ergiyerek diğer yüksek sıcaklıkta ergiyen tanecikleri kuşatması ile yoğun bir yapı haline dönüşmesi gerçekleşir. Bu olaya karonun pişmesi veya sinterlenmesi adı verilir ve bundan dolayı seramik malzeme piştiğinde küçülme gösterir [7-9]. Şekil 1-3 ağırlıkça % 20, 25 ve 30 oranlarında pegmatit, nefelin syenit ve sodyum feldispat ilavesi ile oluşan % toplu küçülme değerlerini göstermektedir.



Şekil 2: Değişen oranlardaki nefelin syenitin toplu küçülmeye etkisi
Figure 2. The syenite effect on total shrinkage.

$$\sigma = \frac{3 P X L}{2 a^2 x b}$$

σ: Strength (kg/cm²)
P: Mass or pressure (kg)
L: The distance between bars (cm)
a: Thickness (cm)
b: Width (cm)

Testler / Tests	Numune 1 Sample 1	Numune 2 Sample 2	Numune 3 Sample 3
Otoklav / Autoclave	Olumlu / Positive	Olumlu / Positive	Olumlu / Positive
Harkort / Harcourt	Olumlu / Positive	Olumlu / Positive	Olumlu / Positive

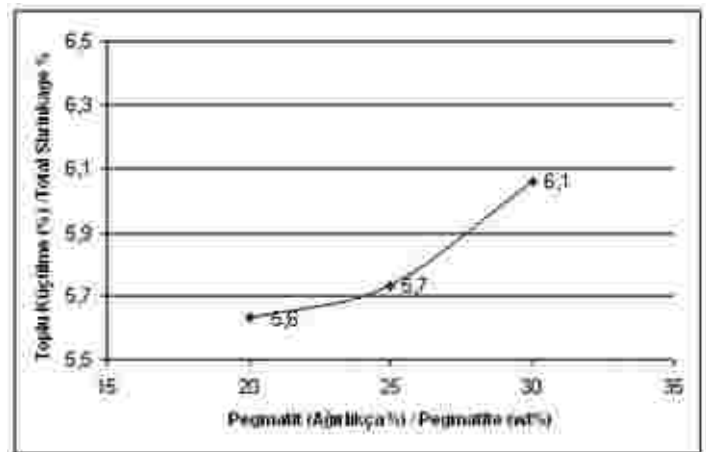
Çizelge 7. Nefelin syenit miktarının değişken olduğu karışımların harkort ve otoklav sonuçları

Table 7. Harcourt and autoclave test results of mixtures with syenite

DTA analysis was performed by using Linseis Thermawaage L81 type instrument. In this measurement, maximum temperature was kept as 1000 °C with a heating rate of 5 °C/min. Harcourt test was applied with 10 cycles between temperatures 15 °C and 145 °C. By doing, thermal shock resistance was measured. In autoclave test, tiles were placed in autoclave and cracking behaviour of glazed samples was measured during 2 hours holding at 16 °C under pressure of 500 KPa.

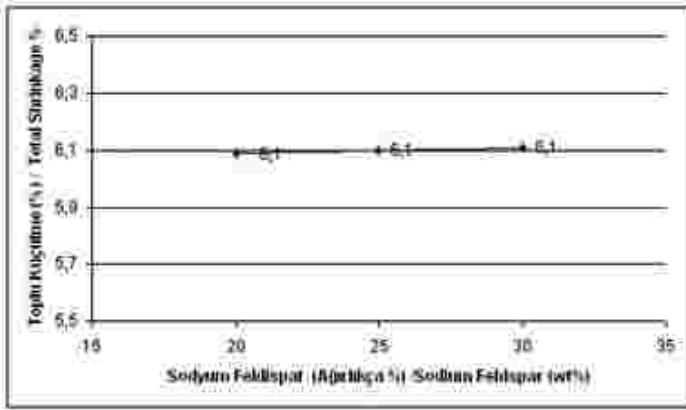
3. RESULTS AND DISCUSSION

The reason why clays are showing shrinkage when they are dried is due to the evaporation of shaping water. As water evaporates between clay grains, grains come closer and shrinkage takes place. Dried masse continues to shrink until all shaping water evaporates. During firing, shrinkage still continues. At this time, the reasons for such an attitude are firing organics, gas evaporations, the evaporation of crystal water and with complex crystal and phase changes due to reconstruction. With another saying, feldspar and other liquid forming impurities melt and surround the refractory materials, by doing this, again shrinkage was observed. This phenomenon is named as firing or sintering of tile body. During this, tile is showing shrinkage [7-8]. Figs. 1-3 indicate percentage of total shrinkages when 20, 25 and 30 wt % pegmatite, syenite and sodium feldspar added to starting recipes.



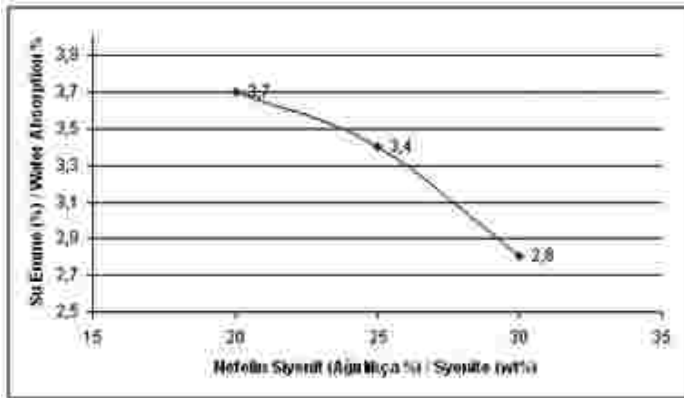
Şekil 1: Değişen oranlardaki pegmatitin toplu küçülmeye etkisi.
Figure 1. The pegmatite effect on total shrinkage.

The maximum total shrinkage was observed in the case of syenite addition, since it has the highest alkali content. When the added amount of three different materials increased, the total shrinkage was observed to increase. In the presence of alkalis, the amount of formed liquid phase is high and evaporative characters materials can evaporate easily. At the same time sintering can take place very easily due to the materials easily dissolving and forming liquid phase.



Şekil 3: Değişen oranlardaki sodyum feldspatın toplu küçülmeye etkisi.
Figure 3. The sodium feldspar effect on total shrinkage

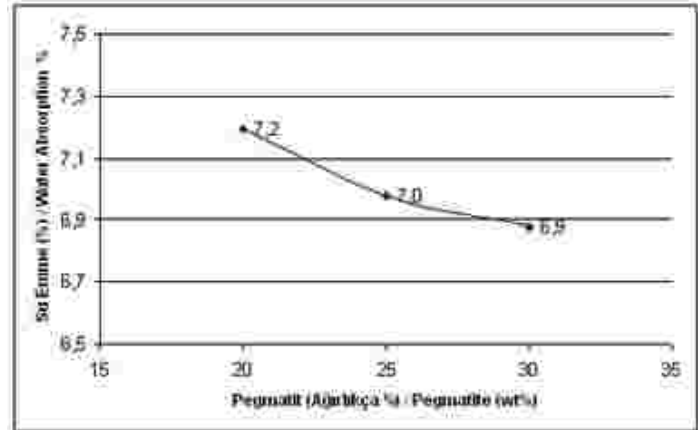
En yüksek toplu küçülme değeri nefelin siyenitte gözlenmektedir. Her bir ilavenin oranları arttıkça % toplu küçülme artmaktadır. Bunun yanında sodyum feldspat ilavesi ile toplu küçülmede fazla bir artış gözlenmemektedir. Nefelin siyenitte alkali oksit oranı oldukça yüksektir. Bunu sodyum feldspat ve pegmatittir izlemektedir. Bu oranlara göre % toplu küçülme en çok alkali içeren nefelin siyenitte daha sonra sodyum feldspatta ve en az pegmatitte gözlenmektedir. Alkalilerin fazla olması durumunda sıvı faz oluşumu artmakta ve sıvı faz içerisinde uçucu karaktere sahip maddeler daha kolay uzaklaşabilmektedir. Aynı zamanda, camı faz içerisinde çözünebilir maddeler ve sıvı faz ile sinterleme daha kolay olmaktadır. Alkali içeriği yüksek ilavelerde % toplu küçülme miktarı daha yüksektir. Bu durumda oluşan camı fazın viskozite davranışı uçucu maddelerin uzaklaşmasında ve yoğunlaşma üzerinde etkindir.



Şekil 5: Değişen oranlardaki nefelin siyenitin su emme özelliğine etkisi.
Figure 5. The syenite effect on water absorption.

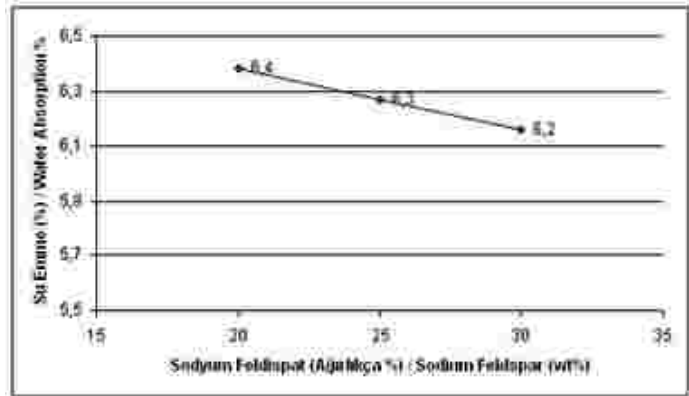
Şekil 4-6 farklı oranlarda pegmatit, nefelin siyenit ve sodyum feldspat ilavelerinde su emme değişimlerinin yüzde oranlarını göstermektedir. Su emme grafiklerinden farklı oranlarda pegmatit, nefelin siyenit ve sodyum feldspat ilavelerinde, ilave edilen malzeme miktarı arttıkça su emme değeri düşmektedir. En düşük su emme değeri nefelin siyenitte gözlenmektedir. Nefelin siyenit ilave edilmiş numunelerin su emme miktarlarının düşük olmasının açık porozite oranının düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durumda söz konusu numunelerin daha iyi sinterlendiği ifade edilebilir. Yer karosu standart su emme değerinin % 3 ve altı olduğu bilinmektedir. Burada, nefelin siyenitin ağırlıkça % 30 ilavesinde elde edilen su emme değerinin ~ % 2,7 olduğu görülmektedir.

High level of alkali containing samples were showed very high total shrinkage %. At the same time the viscosity of glassy phase is effective in evaporation of materials and densification.

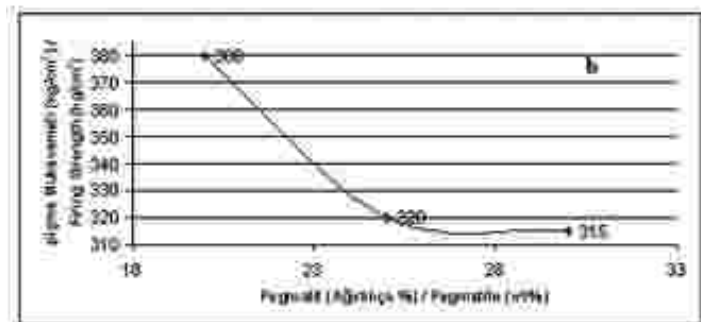
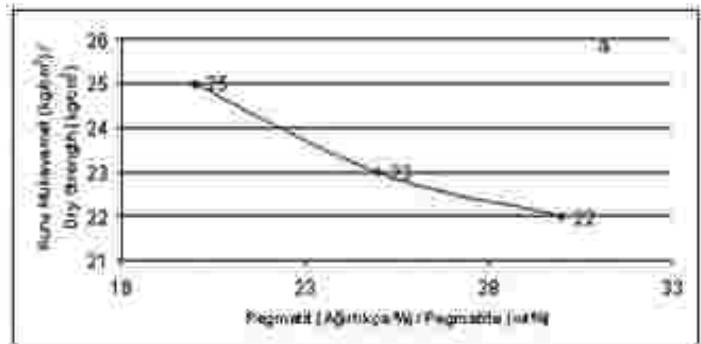


Şekil 4: Değişen oranlardaki pegmatitin su emme özelliğine etkisi.
Figure 4. The pegmatite effect on water absorption.

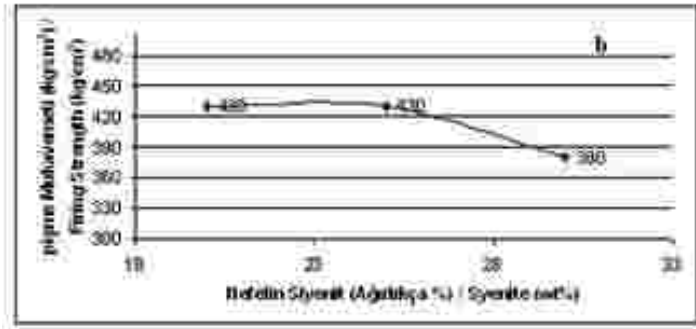
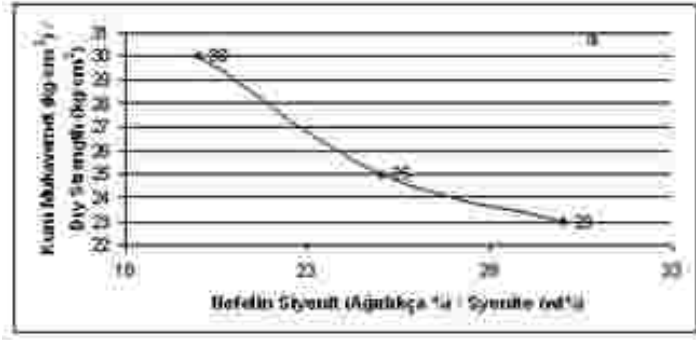
Figs. 4-6 are showing percentage of water absorption for pegmatite, syenite and sodium feldspar containing bodies. From water absorption graphs, with their incorporation water absorptions were observed to decrease.



Şekil 6: Değişen oranlardaki sodyum feldspatın su emme özelliğine etkisi.
Figure 6. The sodium feldspar effect on water absorption.



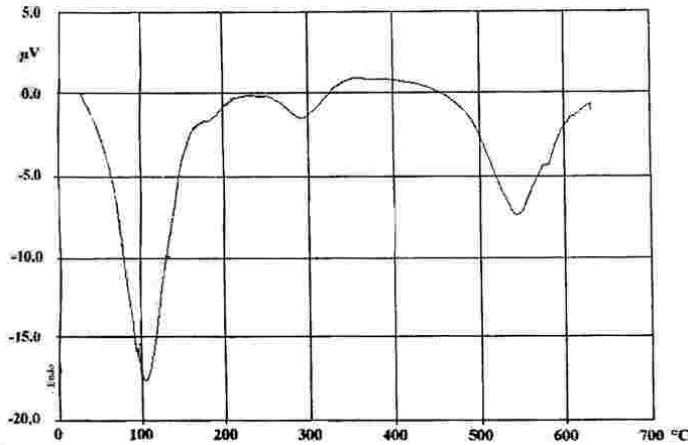
Şekil 7: Değişen miktarlardaki pegmatitin (a) kuru ve (b) pişme mukavemetine etkisi.
Figure 7. The effect of pegmatite on (a) dry and (b) firing strength.



Şekil 8: Değişen miktarlardaki nefelin siyenitin (a)kuru ve (b)pişirme mukavemete etkisi.
Figure 8. The effect of syenite on (a) dry and (b) firing strength

Şekil 7-9 pegmatit, nefelin siyenit ve sodyum feldispat ilavesinde kuru ve pişirme mukavemetleri değerlerini göstermektedir. Her üç farklı ilavede ağırlıkça yüzde oranları arttığında kuru mukavemet azalmaktadır. En düşük kuru mukavemet değeri nefelin siyenit ilaveli numunede gözlenmektedir. Nefelin siyenitten sonra en düşük kuru mukavemet sodyum feldispat ilaveli numunede gözlenmiştir. En yüksek kuru mukavemet değeri ise pegmatit ilaveli numunede gözlenmiştir. Burada, bünyedeki SiO₂ miktarı ile kuru mukavemetin ters orantılı olduğu ifade edilebilir.

Yapılan ilavelerin miktarı arttıkça pişirme mukavemetleri artmaktadır. En yüksek pişirme mukavemet değeri nefelin siyenit ilaveli numunede gözlenmektedir. En düşük değer ise sodyum feldispat ilaveli numunede gözlenmektedir. Nefelin siyenitte pişirme mukavemetinin yüksek oluşunun sıvı faz sayesinde yoğunlaşmanın daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

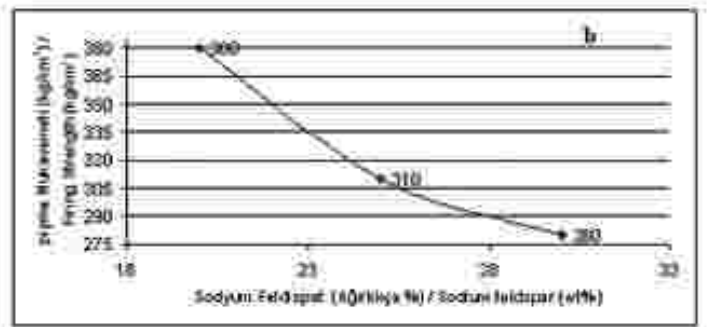
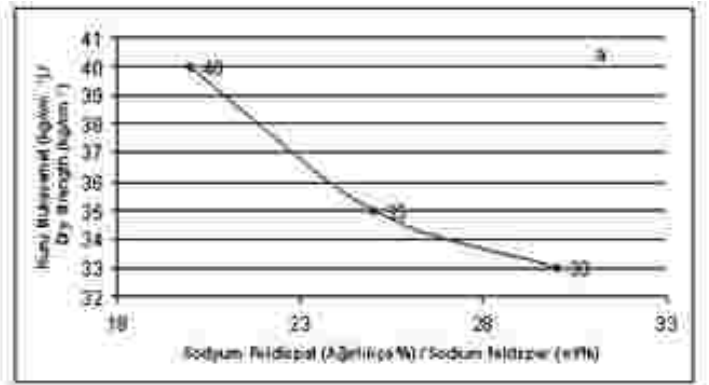


Şekil 10: Ağırlıkça % 25 pegmatit ilaveli numunenin DTA eğrisi.
Figure 10. DTA curve of 25 wt % pegmatite added sample.

Şekil 10 ağırlıkça % 25 pegmatit ilaveli numunenin DTA eğrisini göstermektedir. Burada 100 °C' de fiziksel su , 300 °C' de kristal suyu uzaklaşmaktadır ve 570 °C' de kuvars dönüşümü gözlenmektedir. Şekil 11 ağırlıkça % 25 nefelin siyenit ilaveli numunenin DTA eğrisini göstermektedir.

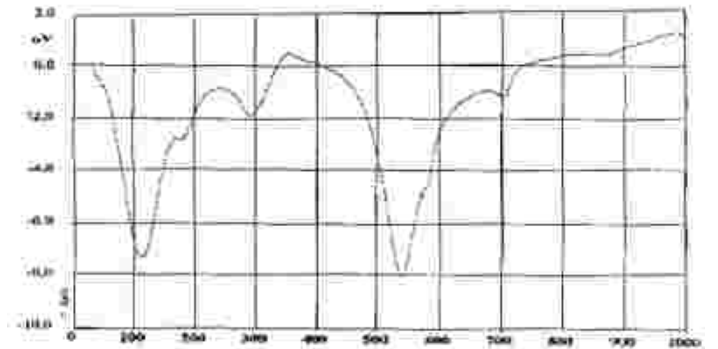
The lowest absorption was observed for syenite containing ones. It is thought that this happens because of low level of open porosity in structure. In this case, we can say that this material was well sintered. The standard value of water absorption is known as 3 % and below. At 30-wt % syenite addition, water absorption value was found ~2.7 %. This value is appropriate for standard.

Figs. 7-9 are exhibiting the dry strength and fired strengths of pegmatite, syenite and sodium feldspar added bodies. With each different addition, dry strength was observed to decrease. The lowest dry strength was found in syenite added bodies. After syenite, sodium feldspar showed lowest value. The highest dry strength value was observed for pegmatite added samples. It can be said here; dry strength has transverse relationship with increasing SiO₂ content.

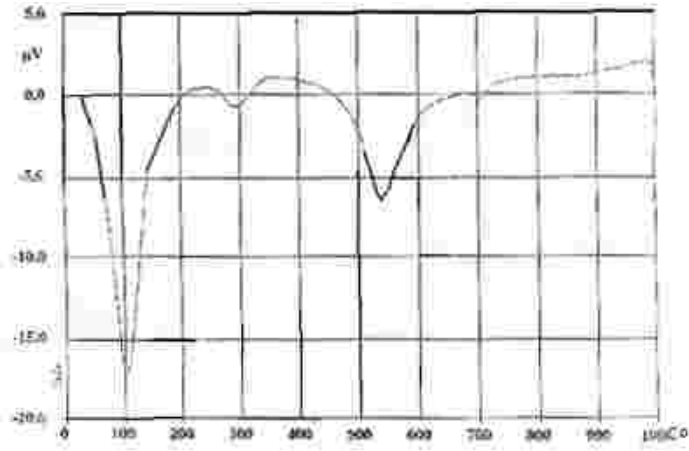


Şekil 9: Değişen miktarlardaki sodyum feldispat (a) kuru ve (b) pişirme mukavemete etkisi.
Figure 9. The effect of sodium feldspar on (a) dry and (b) firing strength

The highest fired strength value was observed with syenite input. However, the lowest value was observed in the case of sodium feldspar incorporation. High amount of alkali in syenite helps and makes easy densification and firing.



Şekil 11: Ağırlıkça % 25 nefelin siyenit ilaveli numunenin DTA eğrisi
Figure 11. DTA curve of 25 wt % syenite added sample.



Şekil 12: Ağırlıkça % 25 sodyum feldispat ilaveli numunenin DTA eğrisi
Figure 12. DTA curve of 25 wt % sodyum feldispat added sample

Bu eğride de pegmatitte gözlenen davranışların benzeri gözlenmektedir. Şekil 12 ağırlıkça % 25 sodyum feldispat ilaveli numunenin DTA eğrisini göstermektedir. Burada da diğer ikisinde oluşan benzer davranışlar gözlenmektedir.

Çizelge 6-8 pegmatit, nefelin siyenit ve sodyum feldispat ilavelerinde Harkort ve otoklav deneyi sonuçları verilmektedir. Bu deneyler sonucunda her bir ilave için olumlu sonuç gözlenmiştir.

4. GENEL SONUÇLAR

Kullanılan her bir malzemenin standart yer karosu özellikleri için sağladığı avantajlar ve dezavantajlar mevcuttur. Pegmatit ve sodyum feldispat standartlara uygun toplu küçülme ve kuru mukavemet özelliği sağlamışlardır. Nefelin siyenit standartlara uygun su emme değeri sağlarken (~ % 2.7), pegmatit ve sodyum feldispat ilaveli numunelerin su emme değerleri standartların üzerindedir. Bu da istenmeyen bir özelliktir. Pişme mukavemetleri her bir numune için standartların üzerindedir. Toplu küçülme en yüksek nefelin siyanitte gözlenmiştir, bu durum nefelinin kullanımı açısından bir dezavantajdır. Pegmatit ve sodyum feldispatın toplu küçülme değerleri birbirine yakın olup standartların dışındadırlar. Bu çalışmanın sonucu olarak, bu üç hammaddenin yer karosu bünyesinde kombinasyonlar halinde kullanılması önerilmektedir.

Teşekkür

Yazarlar Kale Seramik, Çanakkale Kalebodur Seramik San. A.Ş.'ye teknik desteklerinden dolayı teşekkür ederler.

Kaynakça / References

- [1]. Töre, İ., Siyenit Hammaddesinin Seramik Bünyelere Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, 1999.
- [2]. Youssef, N.F., Abadir, M.F., and Shater, M.A.O., Utilization of Soda Glass (Cullet) in the Manufacture of Wall and Floor Tiles, J. of Eur. Ceram. Soc., Volume 18, Issue 12, 1721-1727, November 1998.
- [3]. Aksoy, D., Dünyada ve Türkiye'de Feldspat ve Nefelinli Siyenit, M.T.A. Gn. Md. Araştırma Planlama Koordinatörlüğü, Ekonomik Etüdler Birimi, Ankara, Mayıs 1996, (Çeviri) Bolger, R., Industrial Minerals, May 1995.
- [4]. Clarke, M.L., Rendell, H.M., Infra-red Stimulated Luminescence Spectra of Alkali Feldspars, Radiation Measurements, Volume 27, Issue 2, 221-236, April 1997.

Fig.10 is showing DTA curve for 25 wt % pegmatite added sample. From this curve, at 100 °C, physical water is evaporating, at 300 °C, crystal water is released and at 570 °C, quartz transformation takes place. Fig. 11 is showing DTA curve for 25 wt % syenite added sample, from this curve, one can also see the same behaviors as mentioned for pegmatite. Fig. 12 is showing DTA curve for 25-wt % sodium feldspar added sample. In this case, we can also see the similar manner in Figs.10-11.

Tables 6- 8 are showing the Harkort and autoclave tests results for the pegmatite, syenite and sodium feldspar added samples. According to these tests, all samples found satisfactory.

4. GENERAL RESULTS

The used raw materials have both advantages and disadvantages for standard tile body production. Pegmatite and sodium feldspar showed suitable total shrinkage and dry strength according to standards. As syenite is providing appropriate water absorption (~2.7 %), the other two additives values were found to be over the standard. Firing strengths for each sample were found to be within standard values. Even more, their firing strengths were found to be higher than standard value. The highest total shrinkage was observed in syenite added samples, this effect is a disadvantage of syenite. The total shrinkages of pegmatite and sodium feldspar being close to each other are far from standards. As a result of this study, we propose to use these three materials in a suitable combination.

Acknowledgment

The authors would like to thank to the Authorities of Kale Ceramic, Çanakkale Kalebodur Ceramic Industry for their technical supports.

- [5]. Uz, B., Mineraller, Kurtiş Matb., İstanbul, 1990.
- [6]. Correia, S.L., Hotza, D. and Segadaes, A.M., Simultaneous Optimization of Linear Firing Shrinkage and Water Absorption of Triaxial Ceramic Bodies Using Experiments Design, Ceram. International, Volume 30, Issue 6, 917-922, 2004.
- [7]. Dana, K., Das, S. and Swapan, K.D., Effect of Substitution of Fly Ash for Quartz in Triaxial Kaolin- Quartz-Feldspar System, J. of Eur. Ceram. Soc., Volume 24, Issues 10-11, 3169, September 2004.
- [8]. Wall, F., Zaitsev, A.N., Mariano, A.N., Rare Earth Pegmatites in Carbonatites, Journal of African Earth Sciences, Volume 32, Issues 1, A35-A36, January 2001.
- [9]. Cornelius, S., Hurlburt, J.R., Mineraller, Cilt2, Çeviren : İnan, K., Tanyolu, E., Doyuran Matbaası, İstanbul, 1982.

Seramik döküm filtreleri

Ceramic molten metal filters

Yrd. Doç. Dr. Gürsoy Arslan

Araş. Gör. Ayşe Kalemtaş

Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

Assist. Prof. Gürsoy Arslan

Research Assist. Ayşe Kalemtaş

Anadolu University, Faculty of Engineering and Architecture,
Department of Materials Science and Engineering, Eskişehir

GİRİŞ

Gözenekli malzemelere olan ilgi yeni üretim yöntemleri ve yeni uygulama alanlarındaki gelişmelere paralel olarak her geçen gün artmaktadır. Gözenekli seramikler geleneksel ısı yalıtım ve yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık, kimyasal dayanım ve yüksek yapısal homojenlik gibi ilgi çekici özelliklerinden dolayı, bu uygulama alanlarının dışında filtre malzemesi, katalizör destek malzemesi ve membran formunda da kullanılmaktadır. Gözenekli seramikler "ağsı seramikler" ve "köpük seramikler" diye iki ana grup altında toplanabilir. Kısaca, ağsı seramikler, seramik matris ile çevrilmiş ve birbirine kenetlenmiş bir gözenekli yapı iken köpük seramikler sürekli bir seramik matris içinde dağılmış kapalı gözeneklerden meydana gelmektedir. Söz konusu yapıların geçirgenlikleri farklı olup, ağsı türde yüksek, köpüksülerde düşüktür. Geçirgenlikteki bu farklılık hücre yapılarının açık veya kapalı olmasından kaynaklanmaktadır [1]. Gözenekli ve ağ yapıları malzemeler düşük ağırlık, yüksek yüzey alanı ve düşük ısı iletkenlik gibi dikkat çekici özelliklere sahiptir. Ağsı yapıdaki gözenekli malzemelerin en yaygın uygulama alanları döküm filtreleri, dizel motor egsoz filtresi, katalizör destek malzemesi ve endüstriyel sıcak gaz filtresidir. Hem ağsı hem de köpük seramikler hafif plaka malzemesi, yalıtım malzemesi, sıcaklıktan koruma malzemesi ve gaz yakma odasının duvar malzemesi olarak kullanılmaktadır.

1. SIVI METALİN FİLTREDEN GEÇİRİLMESİ

Demirdışı metallerin daha karmaşık uygulamalarındaki artışla birlikte metalin kalitesinde daha belirgin gelişmelerin sağlanmasına olan ihtiyaç da artmaktadır. Kalite güvence programlarının da devreye sokulmasıyla rekabet edilebilir fiyat düzeylerinde, daha yüksek kaliteli dökümlere olan talep kendini daha belirgin bir biçimde hissettirmiştir. Bu tür gereksinimler, parçaların tekrar işleme oranının, hurdaya ayrılan miktarın ve hata tespiti için harcanan sürenin mümkün olduğunca düşük seviyelere nasıl çekilebileceği yönündeki çalışmalara olan ilgiyi artırmıştır.

Metalik olmayan kalıntılar yapıda oksit tabakası, oksit parçacıklar, karbürler, nitrürler, borürler, fosfatlar, sülfidler, metaller arası kalıntılar ve çeşitli kirlilikler şeklinde yer alabilirler. Kaynağı çok çeşitli olabilen kalıntıların en önemlileri aşağıda sıralanmaktadır. Bu tür kalıntılar dökümhanelerde oluşan hurdaların ana nedenidir[2]:

- i. Başlangıç hammaddeleri
- ii. Fırın refrakterleri
- iii. Akışkanlaştırıcı hammaddelerden kaynaklanan atıklar
- iv. İyi denetlenememiş ısı işlemler
- v. Aktarma ve dökme aşamalarında oluşan oksitler
- vi. Kalıp malzemesi ve kaplamalar
- vii. Metal besleme sistemindeki türbülans akış

INTRODUCTION

The interest in porous ceramics has increased concurrently with new processes and applications. Traditionally porous ceramics have been used as thermal insulation and building materials. In addition to these areas because of their attractive properties, including good temperature and chemical resistance and high structural uniformity, they are being used as filters, catalyst supports and membrane applications. Generally porous ceramics can be grouped in two basic categories: reticulate ceramics and foam ceramics. Briefly, a reticulate ceramic has a porous structure comprised of interconnected voids enclosed by a web of ceramic while a foam ceramic has closed voids within a continuous ceramic matrix. Permeability of these structures are different, high and low in reticulate and foam ceramic structures, respectively. The difference between these porous structures is due to the open-versus closed-cell structures [1]. These porous network structures have remarkable properties such as relatively low mass, high surface area and low density, and low thermal conductivity. The most common applications of reticulate porous ceramics are molten metal, diesel engine exhaust filters, catalyst supports and industrial hot-gas filters. Both reticulate and foam ceramics are used as light-structure plates, thermal insulating materials, fire protection materials, and gas combustion burners.

1. LIQUID METAL FILTRATION

Non-ferrous metals have an increasing usage for more sophisticated applications and this fact has led to ever-greater demands for major improvements in metal quality. By the introduction of Quality Assurance programmes demand for higher quality castings at competitive prices, has been further supported. These requirements increased interest in ways of keeping the amount of reworking, scrap and inspection times as low as possible.

Presence of non-metallic inclusions can take a range of forms including films and particles of oxides, carbides, nitrides, borides, phosphates, sulphides, inter-metallic inclusions and sludge, which can originate from a number of sources including the following, is one of the basic causes of scrap in the foundry [2]:

- i. Charge materials
- ii. Furnace refractories
- iii. Flux residues
- iv. Poorly controlled metal treatments
- v. Oxide produced in transfer and pouring
- vi. Mould materials and coatings
- vii. Turbulent flow through the running system

As a result of these inclusions following events are occurred:

- i. A reduction in mechanical properties
- ii. Poor machinability with consequent high tool wear

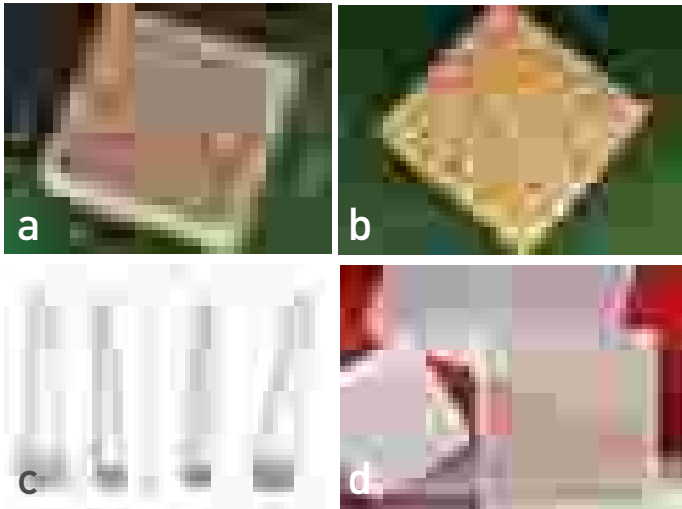
Bu kalıntılar yüzünden şu olumsuz sonuçlar ortaya çıkmaktadır:

- i. Mekanik özelliklerde kötüleşme
- ii. Zayıf işlenebilirlik ve bunun sonucu takım çeliklerinde yüksek aşınma
- iii. Metalin akıcılığında azalma
- iv. Rötüş işlemlerini etkileyen kötü yüzey kalitesi
- v. Yüksek ıskarta oranı
- vi. Basınç dayanımının olmaması

Kalıntılar, ıskarta oranını ve onarım masraflarını artırmak ve de kötü görünümüne neden olmak suretiyle dökümhanelerin karlılığı üzerinde ciddi olumsuz etkilere yol açmaktadır. Dolayısıyla, sorunun giderilmesi amacıyla refrakter malzemesinin değiştirilmesi, dökme koşullarının ve besleme sistemlerinin yenilenmesi gibi çeşitli çabalar sarf edilmiştir. Ancak, bütün bu tedbirlere rağmen elde edilen başarı kısmi olmuş ve durumdan duruma da değişiklik göstermiştir [3]. Sonuçta, seramik filtrelerin artan oranda kullanımı daha temiz döküm metal ve alaşımların üretimini beraberinde getirmiştir. Böylece besleme sistemi birincil amacı olan döküm boşluğuna metali akıtma görevini üstlenirken, seramik filtre kalıntısız dökümlerin elde edilmesini sağlamakta, ayrıca filtrasyon sürecinin belli başlı problemlerinin çoğunu ortadan kaldırarak verimi artırma görevini yerine getirmektedir [4].

Demir dışı metal dökümhanelerinde, ergimiş metali döküm öncesi filtrelerden süzmek suretiyle enerji ve maliyet kazanımları sağlanabilmektedir. Ancak, buna rağmen bir çok dökümhane, belki de sağlayacağı maliyet düşüşünden habersiz olduğu için, ergimiş metali halen filtre ile süzmemektedir. Atılabilir özellikte bir seramik filtrenin tam kalıbın ağızına yerleştirilmesi ile hem ürün kalitesi ekonomik bir şekilde artırılabilir hem de işletme maliyeti azaltılabilir. Küçük yatırımlarla belirgin maliyet düşüşlerinin sağlanabileceğini tartışmasız bir şekilde ortaya koyan çalışmalar alüminyum ve bakır esaslı alaşımları döken dökümhanelerde gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalara göre bir ton iyi döküm başına ortalama 800 \$'lık bir tasarruf sağlamak mümkündür. Enerji kaynaklı olmayan diğer kazançlar da neredeyse aynı düzeyde gerçekleşmiştir [5]. Filtrelerin montajı için kalıplarda yapılması gereken ayarlamalar için gereksinim duyulan harcamalar çok düşük düzeydedir.

Ergimiş metalin döküm öncesi filtrelenmesi ile sağlanacak yararlar şu unsurları içermektedir:



Şekil 1: Seramik eriyik metal filtre çeşitleri (a) preslenmiş seramik filtre [7], (b) köpük seramik filtre [7], (c) seramik membran filtre [8], (d) çekilmiş (extruded) seramik filtre [9].
Figure 1: Ceramic molten metal filter types (a) pressed ceramic filter [7], (b) foam ceramic filter [7], (c) ceramic membrane filter [8], (d) ceramic extruded filter [9]

- iii. A reduction in metal fluidity
- iv. Poor surface quality affecting subsequent finishing treatments
- v. High scrap rates
- vi. Lack of pressure tightness

Inclusions have severe effects on foundry profitability by causing greater proportion of rejects, increased costs of rectification, and castings of poor appearance. Thus to solve this problem efforts have been made such as changing refractory material, melting practices, pouring procedures and gating systems. Only partial success is obtained by all these alterations however varying from case to case [3]. Consequently increasing use of ceramic filters has ensured the cleanliness of the majority of cast metals and alloys. Running system can be used for its primary purpose of metal delivery to the casting's cavity whilst ceramic filter is used to provide inclusion-free castings and improve yield by overcoming most of the previous problems experienced at filtration process [4].

In non-ferrous foundries, energy and cost savings can be achieved by the use of filters for straining the molten metal prior to casting. Many foundries do not yet filter, perhaps because they are unaware of the likely cost benefits. Inserting a disposable ceramic filter just ahead of the mould can provide a cost-effective way of improving product quality and reducing operating costs. Studies were made in aluminium and copper-based alloy foundries, which proved conclusively significant cost savings for little expenditure—on an average about \$800/year per tone of good castings. Other non-energy related savings were almost as high as well [5]. The cost of adjusting patterns or dies to accommodate filters is minimal. The benefits of filtering molten metal prior to casting include:

- Higher casting quality (and hence customer satisfaction)
- Reduced scrap and reject rates
- Higher overall yields and
- Reduced energy, metal, sand and labour costs

2. TYPES OF MOLTEN METAL FILTERS

Various kinds of filters are available including: strainers cores, sieve cores, filter clothes, steel gauze screens, wire wool, cellular filters and ceramic foams. In Figure 1 different types of ceramic molten metal filters are seen. Depending on the number of pores per unit (ppi=pores per inch) porous ceramic filters are classified ranging from 3 ppi to 40 ppi as rough and fine, respectively. Generally porosity content of the filters varies between 75 to 80%. Effective and efficient filtering can be achieved using high numbered filters in molten metals with high melt flow and low surface tension [6].

Steel gauze screens and filter clothes have been used in the primary and secondary aluminium industries for several years. In the non-ferrous metal industry different filters such as open weave fibreglass cloth, steel gauze screens and wire wool have been used with only limited success. These materials have an effect in reducing turbulence but are not particularly effective in filtering fine non-metallic from the metal, also in the case of steel containing filters the problem of iron contamination on remelt can become a significant factor.

Strainer cores have been used extensively in the iron-casting field, but are not really a filter as such. Principally these materials are designed to act as a choke in the system, primarily positioned at the base of the down sprue, to affect a full sprue and cause slag flotation.

- Daha iyi bir döküm kalitesi (ve dolayısıyla da yüksek müşteri memnuniyeti)
- Daha düşük hurda ve ıskarta oranları
- Daha yüksek toplam verimlilik ve
- Daha düşük enerji, metal, döküm kumu ve işçilik maliyeti

2. ERGİMİŞ METAL FİLTRE TÜRLERİ

Filtre maça, elek maça, çelik tül elekler, tel iplik, hücre filtre ve seramik köpükler gibi çok çeşitli filtre türleri bulunmaktadır. Şekil 1'de seramik eriyik metal filtrelerin değişik türleri gösterilmektedir. Gözenekli seramik filtreler, birim uzunluk başına düşen gözenek sayısına bağlı olarak kaba ve ince diye iki grupta toplanmaktadır. Genelde filtrelerin gözenek oranı %75-80 arasında değişmektedir. Eriyik akışı yüksek ve yüzey gerilimi düşük olan eriyik metallerde etkin ve verimli bir filtreleme işlemi ince filtreler ile yapılabilir [6].

Çelik tül elekler ve filtre keçeleri alüminyum endüstrilerinde yıllardan beri kullanılmaktadır. Demir-dışı metal endüstrisinde açık örülmüş cam fiber keçeleri, çelik tül elekler ve tel yün gibi çeşitli filtreler ancak sınırlı bir başarı ile kullanılagelmiştir. Bu filtre malzemeleri her ne kadar turbülansı azaltmada yararlı iseler de ince, metalik olmayan safsızlıkların metalden uzaklaştırılmasında etkin olmamaktadır. Ayrıca, çelik içeren filtrelerde tekrar ergitme aşamasında meydana gelen demir kirlenmesi önemli bir sorun yaratabilir.

Filtre keçeleri dökme demirlerde yaygın biçimde kullanılmakla beraber aslında bir filtre malzemesi değildir. Temelde bunlar sistemde bir tıkanma etkisi yaratmak üzere tasarlanmış olup, tam bir yolluk ve cüruf flotasyonunu sağlamak için alt yolluğun tabanına yerleştirilmektedirler.

Elek maçaların gözenekleri filtre maçalarından incedir ve sıvı metalin akarken gerinmesini sağlamak üzere tasarlanmışlardır. Filtre keçeleri, alüminyum için örülmüş cam fiber yapılarıdır ve yüksek sıcaklık uygulamaları için (dökme demirler dahil) örülmüş refrakter cam keçeleridir. Her ne kadar turbülansı azaltma eğilimleri olsa da filtreleme verimleri ve filtre ile elek maçaları gibi gözenekli alanları nispeten düşüktür. Ayrıca, yeterli büyüklükte bir parçanın engel olmaması durumunda tıkanma görevini de üstlenebilirler. Örneğin, elek maçaları metal geçişi için yaklaşık % 45 civarında bir açık alana sahip iken keçelerin açık alanı yaklaşık % 25'dir [4].

Hüresel filtreler, tipik olarak kare kesit geçişli bir arı peteği yapısındadırlar ve seramik duvarların ince olması nedeniyle yaklaşık % 75'e kadar varan bir gözenekliliğe sahip olabilmektedirler. Hüresel filtrelerin hücre yapısı eleme verimliliğini sınırlamaktadır. Eleme verimliliği filtre yüzeylerinde biriken kalıntılardan önemli oranda etkilenmektedir.

Seramik köpük filtrelerin günümüzde kullanımda olan filtreler arasında en yüksek etkinliğe sahip filtre çeşidi olduğu ileri sürülmektedir. Üç boyutlu ağ yapıları sayesinde metal akışı için çok dolambaçlı bir güzergah oluşturmakta ve böylece de yüksek bir filtrasyon verimliliği sağlamaktadırlar. Böyle bir yapı eriyik metal ile seramik filtre arasında olağanüstü yakın bir temasa yol açmakta, bu sayede çok küçük kalıntılar çekim ve emilme yoluyla filtrenin iç duvar yüzeylerinde birikmekte ve de metalden uzaklaştırılmaktadır. Seramik köpük filtrelerin kullanımına ilişkin temsili bir akış şeması Şekil 2'de gösterilmiştir.

Seramik filtreler her ne kadar alüminyum ve demir döküm sektörlerinde yaygın bir kullanıma sahip olsalar da çelik sektöründe çok daha az kabul görmektedirler.

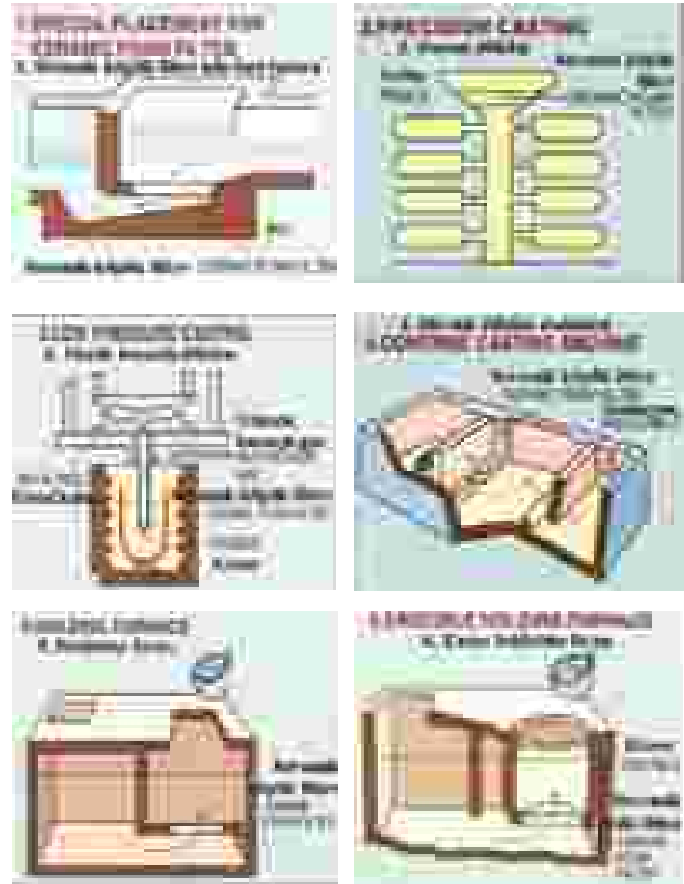
Sieve cores have finer holes than strainer cores and in actual fact are designed to strain the liquid metal as it passes through.

Filter clothes are woven fibreglass structures for aluminium and woven refractory glass clothes for higher temperature applications including cast irons. Although they have a tendency to reduce turbulence, they have a low filtering efficiency and like strainer cores and sieve cores, they have a small open area and could act as a choke, unless sufficiently large piece is used to counteract this. For instance, sieve cores tend to have approximately 45% open area for metal passage and clothes approximately 25% [4].

Cellular filters have a typically honeycomb structure, with square section passages, which due to the thin ceramic walls can have up to approximately 75% open area. Cell structure of cellular filters limits its efficiency and relies heavily on the build-up of inclusions on the face of the filter to effect removal.

Ceramic foam filter is claimed to be the most highly efficient filter currently in use. Pores of ceramic foam filters have a 3-D network, which provides a very tortuous path for metal flow thus provide high filtration efficiency. This kind of structure allows extremely intimate contact between the metal and the ceramic structure, which effects the removal of very small inclusions by attraction and absorption to the internal ceramic pore surfaces. A representative flowchart for the usage of the ceramic foam filters is seen in Figure 2.

Ceramic filters are widely used in the iron and aluminium alloy castings sector but they are accepted to a much lesser extent in the steel sector. This is due to the two main problems. Firstly, the high pouring temperature of steel can lead to the catastrophic



Şekil 2 : Seramik köpük filtrelerin kullanımı [10].
Figure 2 : The usage of the ceramic foam filter [10]

Bu, temelde şu iki ana problemden kaynaklanmaktadır: Çeliğin yüksek dökme sıcaklığı, filtrenin düşük ısı şok direnci nedeniyle aniden kırılmasına neden olabilir. Daha önceki filtreleme işlemlerinin kalıntıları ve cürufun varlığı filtrenin dökümün ortasında tıkanmasına yol açmaktadır. Bu ikinci sorun çeliğin hızlı soğuma eğilimi yüzünden daha da büyümektedir. Filtrenin kapanması durumunda, hem döküm hem de kalıp hurdaya çıkmaktadır. Tipik metal döküm sıcaklıkları ve seramik filtre malzemeleri Çizelge 1'de gösterilmektedir.

3. METAL DÖKÜM FİLTRELERİNİN ÜRETİMİ

Poroz seramiklerin üretiminde kullanılan çok sayıda yöntem bulunmaktadır [12]: Kapsülsüz HIP (Sıcak İzostatik Presleme), özel bir ısı işlem uygulanarak çamur formda veya yaş halde kabarcık oluşturulması, reaksiyon sinterlemesi, kısmi yoğunlaşma sağlamak amacıyla sinterleme koşullarının ayarlanması, ön sinterlemesi yapılmış granül veya fiberlerin istiflenmesi, aerojel ve sol-jel metotları, çeşitli organik katkıların pirolizi, polimerik sünger yöntemi.

Dökülen Metal Cast Metal	Dökme Sıcaklık Aralığı, °C Pouring Temperature Range °C	Tipik Filtre Malzemeleri Typical Materials For Filter Media
Alüminyum Alaşımları Aluminium Alloys	750-850 750-850	Al ₂ O ₃ , Müllit esaslı seramikler, SiC, Silika keçe, Parçacık bağlanmış SiC Al ₂ O ₃ , Mullite based, SiC, Silica cloth, Bonded SiC particulate
Bakır Esaslı Alaşımlar Copper Based Alloys	1000-1200 1000-1200	Al ₂ O ₃ , Müllit esaslı seramikler, SiC, Silika keçe, Parçacık bağlanmış SiC Al ₂ O ₃ , Mullite based, SiC, Silica cloth, Bonded SiC particulate
Dökme Demirler Cast Irons	1350-1500 1350-1500	Al ₂ O ₃ , Müllit esaslı, SiC, Silika keçe, Parçacık bağlanmış SiC Al ₂ O ₃ , Mullite based, SiC, Silica cloth, Bonded SiC particulate
Dökme Çelikler Cast Steels	1550-1700 1550-1700	Kısmi kararlaştırılmış-zirkonya, ZT- Al ₂ O ₃ , Kaplanmış müllit, İşlenmiş silika keçe PS-Zirconia, ZT- Al ₂ O ₃ , Coated mullite, Treated silica cloth

Çizelge 1. Tipik metal döküm sıcaklıkları ve seramik filtre malzemeleri [11]
Table 1. Typical metal casting temperatures and ceramic filter materials [11]

Polimerik sünger yöntemi ilk olarak Schwartzwalder ve ark. tarafından 1963 yılında bilim dünyasına sunulmuştur [13]. Şekil 3'de polimerik sünger yönteminin basamaklarını gösteren genel bir akış şeması verilmektedir. Bu teknikte polimerik süngere bir seramik çamuru emdirildikten sonra organiklerin yanmasını ve seramik yapının sinterlenmesini sağlamak amacıyla bir ısı işlem uygulanır. İstenen performansa sahip köpük ürünün elde edilebilmesi için pek çok basamağın özenle gerçekleştirilmesi gerekir: Kullanılacak polimerik malzemenin seçimi, seramik çamurun hazırlanması, emdirme işlemi, kurutma, organiklerin uzaklaştırılması ve seramik yapının sinterlenmesi basamaklarını içerir. Çok çeşitli açık, yarı kapalı ve kapalı hücreli sünger malzemelerinin kullanılması mümkündür. Seçilen sünger malzemesinin por boyutu pişirme sonrası meydana gelen çekme ile beraber seramik yapının por boyutunu belirler. Sünger malzemesinin düşük sıcaklıklarda zararlı yan ürünler oluşturmaksızın buharlaşması istenir. Bununla birlikte süngerin kolayca yumuşaması ve yanması, yapıda önemli oranda kalıntı gerilme oluşturmaması ve sinterlenmemiş ağ yapısında şekil bozukluklarına yol açmaması istenir. Önemli diğer özellikler ise esneklik, su sevmezlik ve homojen bir şekilde kaplanabilme şeklinde sıralanabilir. Bu özellikleri sağlayan çok sayıda sünger malzemesi mevcuttur. Örneğin, poliüretan, selüloz, polivinil klorür, polistrin, lateks. Bazı durumlarda piroliz yöntemiyle seramik köpüklerin üretiminde süngerimsi polimerlerin (örneğin, polisilanlar, polikarbosilanlar) de kullanılabildiği bilinmektedir. Piroliz edilen bu poroz ağı yapıya daha sonra kompozit köpük üretmek için seramik çamur emdirilir [14]. Hiç şüphesiz ki, polimerik sünger malzemesinin duvarlarını homojen bir şekilde kaplayacak, kolayca yoğun bir seramik ağ yapısı oluşturmak üzere sinterlenecek ve servis esnasında ortaya çıkacak güç koşullara karşı dayanım gösterebilecek uygun özellikte bir seramik çamurunun hazırlanması, bu sürecin anahtar basamaklarından biridir. Söz konusu uygulama alanı için hazırlanmakta olan genel bir çamur;

failure due to thermal shock. Secondly, the presence of inclusions and dross from earlier metal treatments causes the filter to block part way through mould filling. The latter problem is accentuated by the rapid freezing of the steel. If the filter gets blocked, the castings are mis-run and the mould and castings are scrapped. Typical metal casting temperatures and ceramic filter materials are shown in Table 1.

3. PROCESSING OF MOLTEN METAL FILTERS

Numerous processing routes are available to realize porous ceramics [12]: capsule free HIP, bubbles generation into a slurry or at a green state during a specific thermal treatment, reaction sintering, control of the sintering conditions in order to achieve a partial densification, stacking of pre-sintered granules or fibres, aero gel and sol-gel methods, pyrolysis of various organic additives, polymeric sponge method. Schwartzwalder et al firstly described polymeric-sponge technique in 1963. In Fig 3 [13] there is a general flow chart, which describes the steps of polymeric-sponge technique.

This technique included the impregnation of a polymeric sponge with ceramic slurry followed by a thermal treatment, which leads to the burning out of the organic portion and to the sintering of the ceramic skeleton. Many steps must be optimised to develop a foam product having the desired performances, namely: the choice of the polymeric template; the preparation of the ceramic slurry; the impregnation; the thermal cycle comprising drying, burning out of the volatile components, sintering of the ceramic portion. A variety of open-cell, semi-closed and closed-cell sponge materials are suited to replication process; their pore size determines the pore size of the ceramic foam after the shrinkage linked to the firing step. The sponge should volatilise at low temperature without yielding noxious by-products; in addition, it must readily soften and burn off, without inducing sensible residual stresses and disrupting the non-sintered ceramic network. Its resiliency, its hydrophobic behaviour and its ability to be uniformly covered are other significant properties. Many polymeric-sponge materials can satisfy these requirements, namely poly (urethane), cellulose, poly (vinyl chloride), poly (styrene), latex. In some cases, sponge like polymers (like polysilanes, polycarbosilanes) have been used to prepare ceramic foams by pyrolysis: these pyrolyzed porous networks were then immersed in ceramic slurries to obtain composite foam.

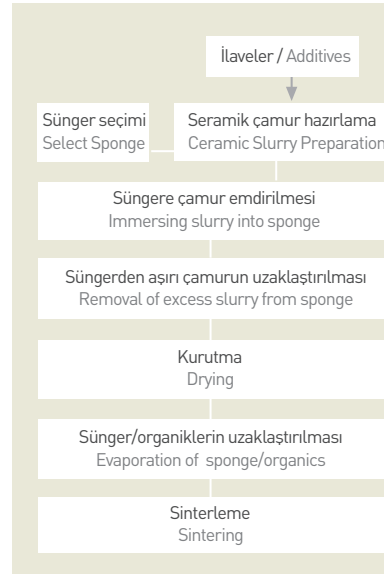
One of the key steps of this process is undoubtedly the elaboration of appropriate ceramic slurry able to uniformly cover the polymeric walls, to easily sinter in a dense ceramic network, able to withstand the in-use constraints. Common slurry for this application is formed by a ceramic powder, a dispersion medium (generally water) and some additives. A pure, fine ceramic powder having a narrow particle size distribution is usually requested: dimensions lower than 45 µm are common, and generally the mean particle size is close to few microns. In addition, equiaxial particles should lead to a more

seramik toz, dağıtıcı ortam (genelde su) ve bazı katkıları içermektedir. Genellikle saf, ince ve dar bir tane boyut dağılımına sahip seramik tozlar tercih edilmektedir. Kullanılan tozların boyutunun genelde 45 µm'den küçük olması ve ortalama tane boyutunun birkaç µm'yi geçmemesi istenir. Ayrıca eşeksiz tanelerin kullanımı süngerin seramik çamuruyla daha homojen bir şekilde kaplanmasına yardımcı olabilmektedir. Süngerin yüzeyine kaplanacak olan çamur miktarı seçilen süngerin yapısına (süngerin açık porozite miktarı artırılarak optimize edilebilen emme kuvveti ve yerçekimine karşı seramik çamurunu süngerin üzerinde tutabilme kabiliyeti) olduğu kadar çamurun konsantrasyonuna da bağlıdır. Seramik çamurların katı içeriği kullanıma bağlı olarak çok değişkenlik gösterebilmektedir ancak genel olarak % 50-70 arasında değişmektedir. Yüksek katı konsantrasyonlarında çamur gittikçe daha viskoz hale gelir ve seramik çamurunun sünger yapısına girmesi zorlaşır. Dolayısıyla, süngere emdirilen çamur miktarı azalır. Seramik çamurun süngere daha iyi kaplanmasını sağlamak ve elde edilen köpük malzemesinin özelliklerini iyileştirmek amacıyla pek çok ilaveler kullanılabilir. Bağlayıcı malzemeler kuruma sonrası seramik yapının daha mukavim olmasını sağlar ve organikler uzaklaşırken çökmeyi engeller. Çamurun viskozitesini ayarlamak amacıyla reolojik ilaveler yapılabilir. Zaman zaman uygun bir kaplama eldesi için çamurun tiksotropik bir davranış göstermesi arzu edilir. Çamur, polimerik süngere emdirildiğinde çamurun süngerin yapısına girebilecek kadar akışkan olması, sünger ağını homojen bir şekilde kaplaması ve daha sonra süngerin üzerinde kalabilmesi için statik koşullarda tekrar yeterli viskoziteyi kazanması gerekmektedir. Ayrıca, emdirme genelde sistemden havayı uzaklaştırmak için sıkıştırma işlemiyle gerçekleştirilir. Sünger seramik çamur içerisine daldırılır ve polimerin çamur içerisinde serbestçe genişmesi sağlanır. Çamurun yüksek viskoziteye sahip olmasının eski şekline dönmeye çalışan süngerin çamur içerisindeki hareketini yavaşlattığına inanılmaktadır [14].

Poroz seramikler, özellikle de polimerik sünger yöntemiyle hazırlananlar göreceli olarak düşük bir mukavemete sahiptir. Organik sünger yapıdan uzaklaştırıldıktan sonra geride kalan oldukça ince ağısı seramik yapı sonraki işlemlere dayanamayabilir. Filtre uygulaması için yeterli ve güvenilir bir mukavemet özelliği oldukça önemlidir. Zira, ağısı seramik yapının ısı şoklara, yüksek sıcaklığa, sıcak metal veya gazlardan kaynaklanan korozif ortamlara karşı dayanıklı olması gerekir. Bu yapıların mukavemetini arttırmak için önerilen en yaygın yöntemlerden biri yapının fiber takviyesiyle güçlendirilmesidir [15].

Kaynakça / References

- 1-Saggio-Woyansky, J., Scott, C. E., and Minnear, W. P., "Processing of porous ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull., 71(11), 1674-1682, 1992.
- 2-Kendrick, R., and Hack, J. A., "The practical application of ceramic foam filters to non-ferrous metals", The Foundryman, 228-229, May, 1988.
- 3-Shaw, A. D., "The benefits and advantages of filtration", The Foundryman, 50-52, March, 1993.
- 4-Clark, H., "Filtration of liquid metals", The Foundryman, 366-368, October, 1991.
- 5- http://oee.nrcan.gc.ca/cipec/ieep/newscentre/foundry/2/2_3_6.cfm?PrintView=N&Text=N
- 6-<http://www.latitude.com.tw/english/catalog/ceramic/Filter.htm>
- 7-http://www.castingsdev.com/news/jun01/rd_filters.htm
- 8-Baykara, T., Göktaş, A. A., Gören, R. and Marşoğlu, M., "Development of foam ceramics as filters for molten aluminium metals and alloys", Prakt. Metallogr., 34 [2], 93-98, 1997.



Şekil 3. Polimerik sünger metodu.
Figure 3. Polymeric-sponge method

homogeneous coating of the polymeric walls. The quantity of particles that can enter a sponge depends on factors, which are related to the structure of the sponge (that is its suction force, which is optimised increasing the open porosity of the sponge, and its ability to retain the ceramic particles, against gravity force), but also to the concentration of the slurry. The slurries contain very variable solid weight percent, but usually ranging between 50 and 70-wt % of solids. For higher solid

concentrations, the slurry becomes more and more viscous and the particles might then have difficulty in entering the sponge structure: therefore, the sponge loading decreases. Many additives should be used for improving the coating performances or even the final sintered foam properties. A binder can provide strength to the ceramic structure after drying and prevent collapse during volatilisation of the organic portion. Some rheological agent should be added to adjust the slurry viscosity. Sometimes a thixotropic behaviour has been suggested for an appropriate coating: when the polymeric sponge is impregnated, the slurry must be fluid enough to enter, fill and uniformly coat the sponge network and subsequently regain enough viscosity under static conditions to remain in the sponge. In addition, being the impregnation generally conducted by compression to remove air, immersion of the sponge in the slurry, and free expansion of the polymer in the ceramic suspension, it should be supposed that a high viscosity of the slurry retards the movement of the sponge when it tries to recover its original shape [14].

Porous ceramics suffer from relatively low strength, particularly when they are made by the polymeric-sponge method. In this case after the organic sponge is burned out, very thin webs of ceramic structure may be left which will not withstand handling or loading. Adequate and reliable strength is important for the filtering application, where the reticulate ceramic must be able to withstand thermal shock and resist the high-temperature, corrosive environment of hot metal or gases. One of the most common ways to improve strength is by the addition of fibres to the ceramic structure [15].

- 9-http://www.corning.com/environmentaltechnologies/pdf/MMF_Presentation.pdf
- 10-http://fcrl.en.alibaba.com/product/50013904/50076467/Ceramic_Membrane_Filters/Ceramic_Membrane_Filter.html
- 11-Sheppard, L. M., "Porous ceramics: processing and applications", in Ceramic Transactions, vol. 31, Porous Materials, ed. Ishizaki et al. The American Ceramic Society, Westerville, OH, 3-25, 1993.
- 12-Schwartzwalder, K., and Somers, A. V., "Method of making porous ceramic articles", U.S. Pat. No. 3 090 094, 1963.
- 13-Matthews, A. L., "Ceramic filters for the cast metal industry", Key Engineering Materials, vols. 122-124, 293-304, 1996.
- 14-Montanaro, L., Jorand, Y., Fantozzi, G. and Negro, A., "Ceramic foams by powder processing", J. Eur. Ceram. Soc., vol. 18, 1339-1350, 1998.
- 15-Azumi, S., "Ceramic foam filters", U.S. Pat. No. 5 190 897, 1993.