

SOL-JEL YÖNTEMİYLE DÜŞÜK ERGİME SICAKLIKLI SIR ÜRETİMİ

A. EVCİN* ve Cem DEMİŞULAM

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Böl., Afyonkarahisar

ÖZET

Sırda ergime sıcaklığının düşürülmesi amacıyla kurşun oksit kullanılsa da dünya genelinde kurşunun neden olduğu sağlık problemleri nedeniyle kullanımı gitgide sınırlandırılmaktadır. [1-7]. Bu çalışmada sol-jel yöntemini kullanarak düşük ergime sıcaklıklı sır üretimi gerçekleştirilmiştir. Kurşun içermeyen bir sır reçetesi üzerinden sol-jel yöntemiyle başlangıç maddeleri olarak alkoksitler, çözünebilir nitrat ve tuzlar kullanılarak sırlar hazırlanmıştır. Kurutulan tozlar porselen havanda öğütülerek, su ile karıştırılarak bisküvi üzerine uygulanmıştır. 850-1050 °C sıcaklıkları arasında pişirilerek sırlanmış yüzeyler karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kurşunsuz sır, sol-jel, sırlama, artistik sır

PRODUCTION OF LOW MELTING TEMPERATURE GLAZE BY THE SOL-GEL METHOD

ABSTRACT

However lead oxide is used in glazes for lowering the melting, the utilization of this oxide is getting limited due to the health concerns in world wide.[1-7]

In this work, by using sol-gel method glaze production with low melting point has been achieved successfully. So by studying a non lead glaze receipt, various types of glazes incorporating alkoxides, soluble nitrates and salts as precursors have been produced by sol-gel method. After grinding in porcelain mortar, dried powders were applicated on fired bodies directly after mixing with water. Finally sintered glazed surfaces between 850-1050 C were characterized.

1. GİRİŞ

Öğütülmüş uygun bileşimli seramik hammaddelerinden elde edilen ve seramik bünye üzerinde pişme neticesinde cam yapıya benzer bir yapı oluşturabilen karışımlara ve söz konusu tabakaya sır denir. Sır kavramı hem toz halindeki çoğu kez birden fazla sır hammaddesinin genelde suyla karıştırılarak elde edilen süspansiyonunu hem de bitmiş mamul üzerinde oluşturulan cam tabakasını kapsıyor. Seramik sırası olarak adlandırdığımız bu camların erime noktaları daima üzerine çekildiği camdan daha düşüktür[8].

Seramik sırlarında aranan en büyük özellik, üzerine çekildiği çamur ile normal koşullar da fiziksel ve kimyasal bağlar kurmasıdır. Bu bağların çeşitli nedenler ile iyi veya zayıf olmaları sonucu, sırnın başarısı da belirlenmiş olur. Hatasız bir sır tabakası seramik çamurunun üzerinde genelde çatlamadan ve kavlamadan kalmalıdır. Ancak artistik amaçlarla bu tür veya daha değişik sır hataları, istenerek oluşturulur [9].

Sırlar, hammaddelerin belirli reçetelere göre tartılıp, öğütücüde karıştırıldığı geleneksel yöntemle elde edilir. Fakat bu yöntemde sıran düşük bir ergime sıcaklığına sahip olması için gereken homojen yapının elde edilmesi zordur. Erime sıcaklığını düşürmenin diğer bir yolu da alkali ve toprak alkali maddelerin katılması şeklinde olabilir. Fakat bu yöntemle oluşacak dramatik sıcaklık değişikliklerinin sebep olacağı yüzeysel gerginlik ve sıran yapışkanlığı problemleri bu yöntemle katı sınırlar getirmiştir. Alkali oksitin yanı sıra kurşun oksitte düşük erime sıcaklığına sahiplerden en yüksek kalitelisine kadar birçok sıran en önemli parçası olmuştur. Her ne kadar sır endüstrisi kurşun kullanımına dayansa da dünya genelindeki kurşunun sebep olduğu sağlık problemleri yüzünden kurşun kullanım kuralları hayli sıkılaştırılmıştır.

Kurşun içeren sıra bir çok alternatif düşünülmüştür [1-6]. Fakat kurşunsuz sır ile üretilen porselenin esneklik ve fırınlanma konusunda problem çıkardığı görülmüştür [7]. Makishima ve Nagata sıran erime sıcaklığının düşürülmesini $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemi içerisinde açıklamışlardır[10].

Son 20 yılda teknolojiye hızlı gelişmeler, değişik alanlarda kullanılan malzemelerden beklenen özelliklerin artışına neden olmuştur. Bu özellikler malzemelerin mikron altı boyutta, saf, reaktif ve daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilir olmalarıdır. Bugün dünyada büyük bir kullanım alanına sahip olan ileri mühendislik seramik malzemelerinin başında mekanik, ısı, optik, elektrik, kimyasal ve nükleer özelliklerinden dolayı alümina ve alümina bazlı seramik malzemeler gelmektedir

Sol – jel yöntemi; metal alkoksit, su ve alkol içeren çözeltiler ile çalışan kimyasal bir yöntemdir. Sol-jel yöntemi son yirmi yıldır üzerinde çalışılan bir seramik üretim yöntemi olup, kelime anlamıyla solüsyon-jelleşme (solution-gelation) kelimelerinin kısaltılması olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem seramik üretiminde kullanılan kimyasal bir prosestir. Bir solüsyonun veya süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içermektedir. Jel, katı faz ile sıvı faz arasında ve ikisinin karışımı olan bir geçiş fazıdır.

Sol – jel prosesinin önemli bir yönü; kimyasal reaksiyonların kinetik kontrolü ile maddelerin alt yapısına etki etmesidir. Sol – jel prosesinin bu etkisi ile yeni maddeler üretmek; por morfolojisini, moleküler yapıyı değiştirmek; yüksek sıcaklık ve reaksiyonlarından kaçınmak mümkündür. Böylece maddelerin esas özellikleri değiştirilebilmektedir. Genelde yüksek performanslı polikristalin seramikler, çok iyi sinterleme, porsuz sık yapı, ince taneler, çok saf ve tane kompozisyonunda çok iyi tekdüzelik ile karakterize edildiğinde, mükemmel fonksiyonel özellikleri ortaya koyan yüksek mekanik güçlere sahiptirler [11].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Deneyde Kullanılan Malzemeler

Hammaddelerin bileşenlerinden silisyumdioksit, alüminyumoksit, boroksit, sodyumoksit, potasyumoksit, çinkooksit, baryum oksit ve magnezyumoksit yerine Sol-jel kimyasalları olarak alkoksit ve suda çözünür tuzlarından kimyasallar seçilmiştir. Sırasıyla tetraetilortosilikat (TEOS), Alüminyum tri-sekonderbütoksit, boraks, sodyumkarbonat, potasyumnitrat, baryumkarbonat ve magnezyumnitrat kullanılmıştır.

2.2 Sır Bileşimi

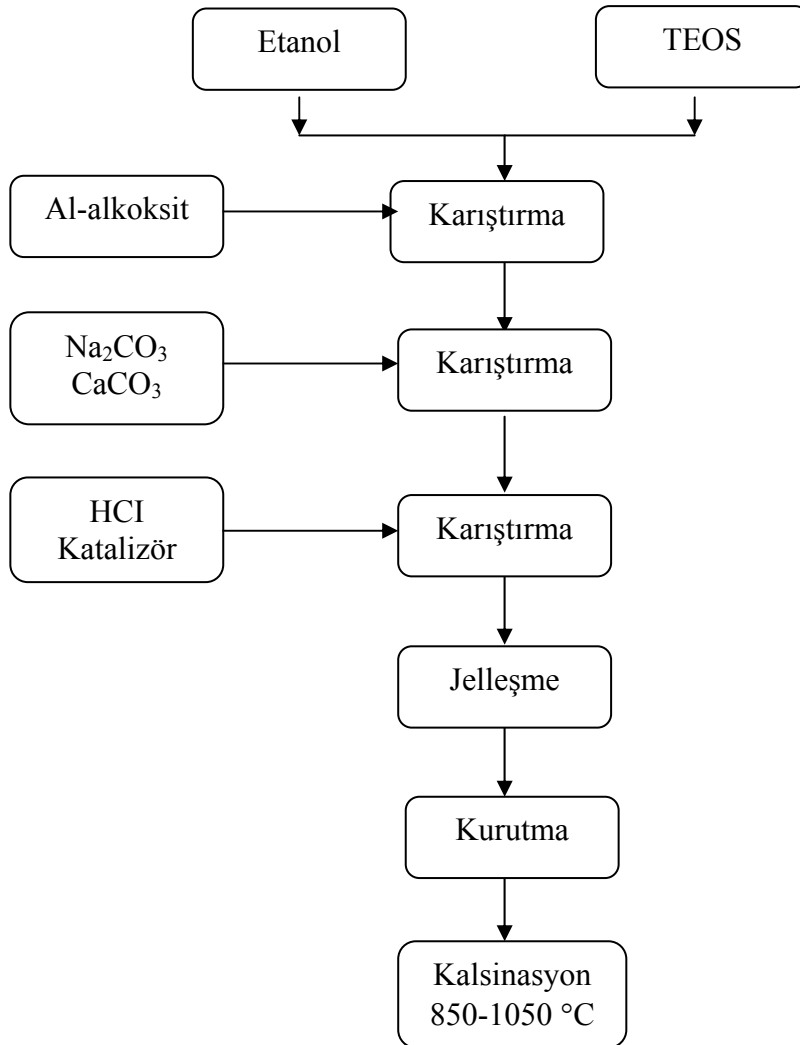
Sol-jel yöntemiyle hazırlanacak sır için Çizelge 1’de verilen bileşim seçilmiştir.

Çizelge 1. Sır Bileşimi

Oksitler	% (W)
SiO ₂	50
Al ₂ O ₃	5
B ₂ O ₃	5
Na ₂ O	2
K ₂ O	1
CaO	15
ZnO	6
ZrO ₂	12
BaO	1
MgO	3

2.3. Sol-jel Sır Üretimi

Sol-jel yöntemiyle kurşunsuz sır üretiminde Şekil 1'deki akım şemasına göre deneysel çalışmalar yapılmıştır.



Tetraetilortosilikat (TEOS), su ile 1:1 oranında karıştırılarak hidrolize edildi. Daha sonra 2-bütanol içinde çözülmüş alüminyum sec-bütoksit buna eklendi. Elde edilen alkoksit kompleks solüsyonu sulandırılmış sodyum karbonat ve alkolde çözülmüş kalsiyum nitrat ile hidrolize edildi. Ardından çok

hızlı bir karıştırma esnasında geri kalan ham maddeler eklendi. 1 molar HCl katalizör olarak kullanıldı. Sonuçta ortaya çıkan jel sertleşmesi için bırakıldı. Daha sonra 100 °C derecede kurutulmuş olan jel toz haline getirildi ve 850–1050 °C dereceye ısıtıldı.

2.4. Sır Hazırlama

Sol-jel yöntemiyle kalsinasyon sonucu elde edilen tozlardan 70 gramı alınıp 200 ml su ile karıştırıldı. Karışım jet değirmen içinde 5 dakika karıştırılıp, Eczacıbaşı'na ait 1000 °C'lik döküm çamurundan hazırlanmış bisküviler üzerine akıtma yöntemiyle uygulandı. Sır pişirim sıcaklıkları olarak 850-900-1000 ve 1050 °C seçildi.

Ayrıca farklı pigmentlerle renklendirilen sır denemeleri de yapıldı. Bu amaçla sol-jel yöntemiyle elde edilmiş sır tozunun 30 gramı için 1,5 gram pigment ilave edilip 100 ml suda karıştırıldı.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Alkali sırların hazırlanmasında öncelikle alkali-silis fritinin hazırlanması gerekir. Yüksek kurşunlu sırlarda ise sır süspansiyonu, kurşun bileşikleri ile silisin doğrudan karışımından elde edilir. Böylece hem yakıttan ve hem de zamandan tasarruf edilir.

Adhezyon problemi nedeniyle, alkali sırların seramik yüzeyine uygulanması, kurşunlu sırlara kıyasla daha zordur. Diğer taraftan, kurşunlu sırların yüzey gerilmesi, alkali sırlara kıyasla düşük olduğundan yüzey ıslatma özellikleri daha üstündür. Kurşunlu sırların, alkali sırlara kıyasla en önemli üstünlüğü; genleşme katsayılarının düşük olmasıdır [12].

Sırın yüzeyde yayılabilme davranışları, kabarcıkların hareket edebilmesi ve soğurken kristalleşme durumları sıcaklığın yanı sıra sırın yüzey gerilimi ve viskozitesine bağlıdır [13].

Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış sırların farklı sıcaklıklarda pişirilmesiyle elde edilen numunelerin fotoğrafları Şekil 2 'de ve pigmentlerle renklendirilmiş sırların 1000 °C'de pişirilmesiyle elde edilen numuneler ise Şekil 3'de görülmektedir. 850 °C'de pişirilen numunelerde sır ile bisküvi arasında bir bağ oluşmadığından toz halinde yüzeyden ayrılmıştır. Sırların yüzey gerilimleri yüksek olduğundan Şekil 2'den de görülebileceği gibi küçük kabarcıklar halinde topaklaşma olmuştur.



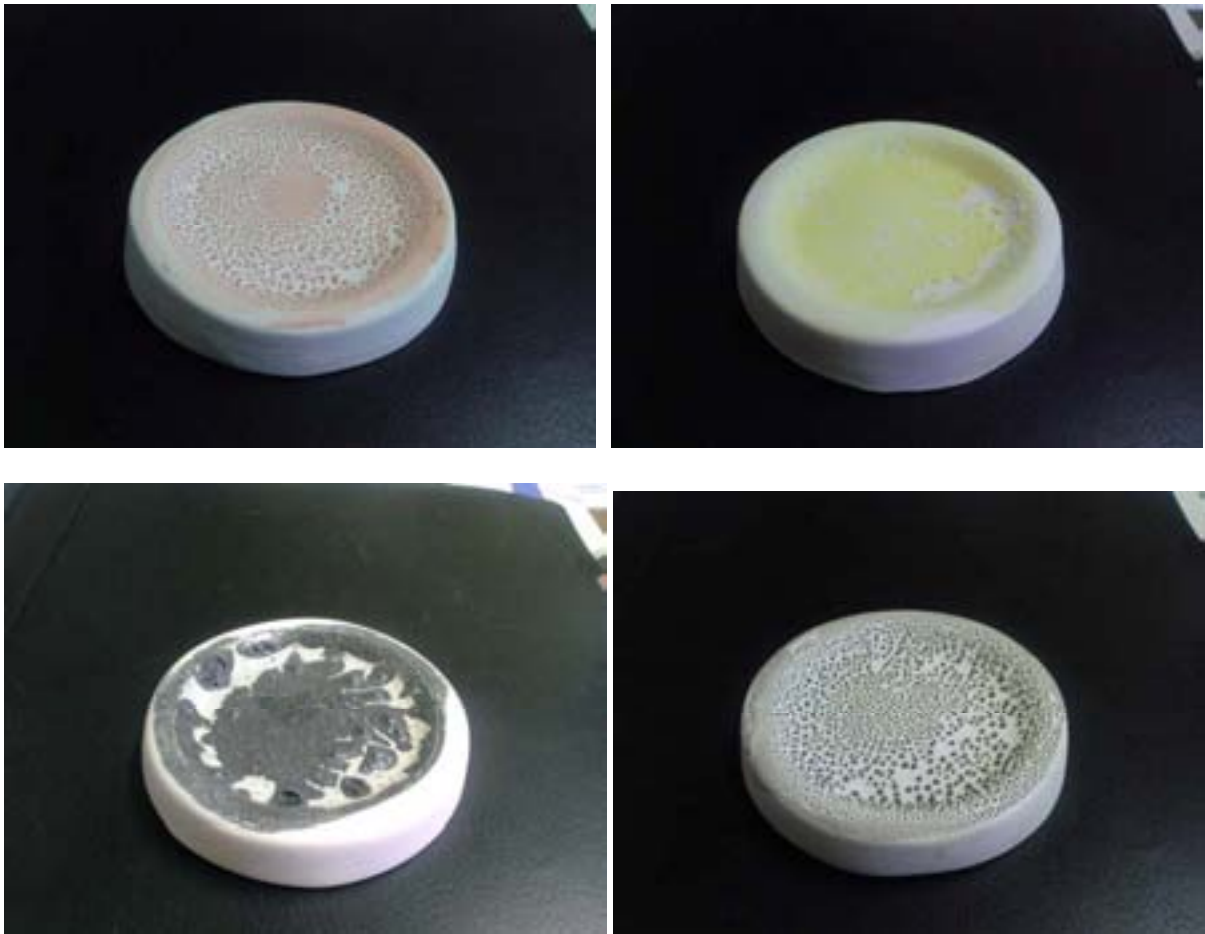
a



b



c **d**
Şekil 2. Sırlanan numuneler a) 900 °C b) 950 °C c) 1000 °C d) 1050 °C



Şekil 3. Renkli sırlanan numuneler (1000 °C)

4. SONUÇLAR

Sol-jel yöntemiyle kurşunsuz sırlar üretilmiştir. Ancak üretilen sırlar yüzeye iyi bir şekilde yayılma göstermeyip, küçük topaklar halinde homojen olarak yüzeyde oluşmuştur. Bu görünüm de artistik sırlar olarak değerlendirildiğinde güzel bir görünüm ortaya çıkarmıştır. Kurşunsuz sır üretimi yanında düşük sıcaklıkta eriyen sırlar hedeflenmiş olup, bu çalışmada hazırlanan bileşime sahip sırlardan en iyi ergime 1000 °C'de görülmüştür. 850 °C'de ise ergime görülmeyip, sır toz halde yüzeyden ayrılmıştır.

Sol-jel yöntemiyle farklı bileşimlere sahip sırlar üretilerek daha düşük sıcaklıklarda eriyen sır üretimi üzerine çalışmalar yapılabilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonun 06.MÜH.02 Nolu Seramiklerin İnce Film Kaplanması ve Karakterizasyonu isimli projesi tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

1. P. Thometzek, UK Patent Application GB 2265619 A, 1993.
2. V.K. Marghussian and Y. Eftekhari Br. Ceram. Trans. **93** 2 (1994), pp. 61–64.
3. P.R. Jackson Br. Ceram. Trans. **94** 4 (1995), pp. 171–173.
4. R.A. Eppler, Glazes and enamels, in: Uhlmann, Kreidl (Eds.) Glass Science and Technology, Vol. 1, Academic Press, New York, 1983, pp. 301–337.
5. R.A. Eppler and D.R. Eppler Am. Ceram. Soc. Bull. **75** 9 (1996), pp. 62–65.
6. R.O. Knapp, Br. UK Pat. Appl. GB2294261, April 1996.
7. S. Alsop Br. Ceram. Trans. **93** 2 (1994), pp. 77–79.
8. KARTAL, A., Sır ve Sırlama Tekniği, Banaz, 1998
9. ARCASOY, A., Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Ana Sanat Dalı Yayınları, No.2, İstanbul, 1983
10. A. Makishima and T. Nagata J. Non-Cryst. Solids **100** (1988), pp. 519–522.
11. EVCIN A., Sol-Jel Proseslerine Giriş Ders Notları, Afyon Kocatepe Üniversitesi, 2008
12. GEÇKİNLİ E., İslam Seramikleri Sır Teknolojisinin Tarihsel Gelişimi, III. Uluslar arası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri, 2005, Eskişehir
13. GÜLER A., DEMİRHAN H., Geleneksel Çanakkale Seramikleri Sırlarının Üretilmesinde Biga Işıklı Perlitinin Kullanılması, III. Uluslar arası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri, 2005, Eskişehir