

**SODYUM FELDİSPAT ATIKLARININ
ÇİNKO ESASLI YUMUŞAK PORSELEN
SIRLARINDA DEĞERLENDİRİLMESİ**

Yurda Günsal YEŞİLBAŞ
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Haziran – 2002

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SODYUM FELDİSPAT ATIKLARININ ÇİNKO ESASLI YUMUŞAK PORSELEN SIRLARINDA DEĞERLENDİRİLMESİ

YURDA GÜNSAL YEŞİLBAŞ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr.Bekir KARASU
2002, 67 sayfa

Bu çalışmada Aydın Çine yöresinde çıkarılan sodyum feldispat cevherinin (albit) triyaj yöntemi ile ayrılan, yüksek miktarda rutil içerikli atığının yumuşak porselen kristalin sırlarında kullanım imkanları araştırılmıştır. İlgili malzemenin sır bileşimleri içindeki feldispatın bir kısmının yerini alması durumunda orijinal sır pişirim sıcaklığı 1280 °C'den 1250 °C'ye düşürülmüştür. Ayrıca, modifiye edilen sır bileşimlerinde çeşitli renklendirici elemanlar kullanılması durumunda atık ilavesinin sırların kristalleşme davranışlarını nasıl etkilediği de incelenmiştir. Bütün denenen sırlarda aynı ısı işlem çevrimleri uygulanmış ve oluşan kristal fazların karakterizasyonları x-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve enerji saçılımlı x-ışını spektroskopisi (EDX) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçta düz yumuşak porselen bünye yüzeylerinde bu atık malzemenin sır elemanı olarak ilginç renk ve doku dağılımlarına sebebiyet vererek değerlendirilebildiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Albit, Atık, Çinko kristal sırları, Değerlendirme

ABSTRACT

Master of Science Thesis

UTILIZATION OF SODIUM FELDSPAR WASTES IN ZINC BASED SOFT PORCELAIN CRYSTALLINE GLAZES

YURDA GÜNSAL YEŞİLBAŞ

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

**Supervisor: Assoc.Prof. Bekir KARASU
2002, 67 pages**

In this study, the usage possibility of the albite triage wastes, which posses high level of rutile, zinc containing soft porcelain glazes was investigated. When used as a replacement material of feldspar in crystal glazes, glaze maturing temperature decreased from 1280 °C to 1250 °C. In case of adding some coloring agents in glaze compositions, the effects of triage wastes on crystallization behaviour have also been searched . The same heat treatment cycles were applied to all glazes studied throughout the current work and to characterize newly formed crystal phases x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray spectrometer (EDX) techniques were employed. As a result, it was seen that this waste material leads to interesting color variations and texture in zinc containing soft porcelain glazes suggesting its utilization in this type of glazes.

Keywords: Albite, Wastes, Zinc crystal glazes, Utilization

TEŞEKKÜR

Çalışmalar boyunca pek çok olumsuzlukla karőılaőmıő olsakta hoőgörösünü ve güvenini esirgemeyen, engin bilgi birikimlerinden faydalandığım bilim ve estetiği bir araya getiren sevgideğer hocalarım Sn. Doç. Dr. Bekir KARASU ve Sn. Yrd. Doç. Dr. Münevver ÇAKI baőta olmak üzere karakterizasyon çalıőmalarımnda yardımcı olan araőtırma görevlisi Sn. Emrah DÖLEKÇEKİÇ' e ve bu günlere geliőimde bana her türlü desteği ve ilgiyi gösteren aileme ve tüm arkadaşlarıma bütün içtenliğimle teőekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL SERAMİK HAMMADDELERİ.....	4
2.1. Kil ve Kaolin Grubu Hammaddeler.....	4
2.1.1. Kil ve Kaolinin Tanımlanması	4
2.1.2. Kil ve Kaolinin Sınıflandırılması	5
2.1.3. Kil ve Kaolinin Isıl Davranışı	6
2.2. Feldispat Grubu Hammaddeler	7
2.2.1. Feldispatların Tanımı ve Sınıflandırılması	7
2.2.1.1. Alkali Feldispatlar	8
2.2.1.2. Plajioklaslar	8
2.2.2. Feldispatların Seramik Bünye Üzerindeki Etkileri ve Özellikleri	10
2.3. Kuvars Grubu Hammaddeler	11
2.3.1. Kuvarsın Tanımı ve Özellikleri.....	11
3. SERAMİK SIRLARIN TANIMI VE ÇEŞİTLERİ.....	13
3.1. Seramik Sırların Tanımı.....	13
3.2. Sırı Oluşturan Oksitlerin İşlevleri.....	13
3.3. Sırların Hazırlanması ve Uygulanması	16
3.4. Sırların Pişirim Süreci.....	17

3.4.1. Bünyeden Fiziksel ve Kimyasal Suyun Uzaklaştırılması.....	17
3.4.2. Bünyeden Gazların Çıkarılması.....	17
3.4.3. Sırın Yumuşaması ve Gelişimi	17
3.4.4. Soğutma Süreci	19
3.5. Sır Çeşitleri	19
3.5.1. Porselen Sırları.....	20
3.5.2. Bristol (Çinko Oksit İçeren) Sırlar	21
3.5.3. Kurşunlu Sırlar.....	21
3.5.4. Firitli Sırlar	22
3.5.4.1. Firitleştirilmiş Kurşunlu ve Kurşunsuz Borlu Sırlar	23
3.5.5. Tuz Sırları	23
3.5.6. Opak ve Saydam Sırlar	24
3.5.7. Kristal Sırlar.....	24
3.5.8. Parlak ve Mat Sırlar.....	25
3.5.9. Aventürin Sırlar.....	25
3.5.10. Raku Sırları	26
3.5.11. Lüsterli Sırlar	26
3.5.12. Toplanmalı Sırlar.....	26
3.5.13. İnce Çatlaklı (Kraikle) Sırlar.....	27
4. KRİSTAL SIRLARIN TANIMI ÖZELLİKLERİ VE PİŞİRİLMESİ..	28
4.1. Kristal Sırların Tanımı ve Özellikleri.....	28
4.2. Kristal Sırların Oluşturulmasında Kullanılan Oksitler ve Özellikleri ...	28
4.2.1. Lityum Oksit	29
4.2.2. Potasyum Oksit.....	29
4.2.3. Sodyum Oksit.....	30
4.2.4. Silisyum Dioksit.....	30
4.2.5. Alüminyum Oksit.....	30
4.2.6. Baryum Oksit	31
4.2.7. Kalsiyum Oksit.....	31
4.2.8. Stronsiyum Oksit.....	32

	<u>Sayfa No</u>
4.2.9. Magnezyum Oksit	32
4.2.10. Çinko Oksit	32
4.2.11. Kurşun Oksit	33
4.2.12. Bor Oksit.....	33
4.2.13. Kalay Oksit	33
4.2.14. Titanyum Dioksit.....	34
4.2.15. Zirkonyum Dioksit	34
4.3. Kristal Sırların Renklendirilmesinde Kullanılan Oksitlerin Özellikleri	34
4.3.1. Antimon Oksit.....	34
4.3.2. Arsenik Oksit	35
4.3.3. Bakır Oksit	35
4.3.4. Berilyum Oksit.....	35
4.3.5. Bizmut Oksit	35
4.3.6. Demir Oksit	35
4.3.7. Erbiyum Oksit	36
4.3.8. Kadmiyum Oksit	36
4.3.9. Kobalt Oksit.....	36
4.3.10. Krom Oksit.....	36
4.3.11. Mangan Oksit.....	36
4.3.12. Molibden Oksit.....	37
4.3.13. Nikel Oksit.....	37
4.3.14. Uranyum Oksit.....	37
4.3.15. Vanadyum Oksit.....	37
4.3.16. Volfram Oksit	37
4.4. Kristal Sırların Pişirilmesi.....	38
4.4.1. Sır İçinde Kristal Çekirdeklerinin Geliştirilmesi	39
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	44
5.1. Malzeme ve Yöntem.....	44
5.2. Sır Hazırlama	46
5.3. Karakterizasyon.....	47

6. DENEYSEL SONUÇLAR.....	48
7. İRDELEME	62
7. GENEL SONUÇLAR	64
KAYNAKLAR.....	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
3.1 Cam yapı içerisindeki Si-O bağı.....	15
3.2 Sırın yapısı, (a) Kristal yapı, (b) Amorf yapı	18
4.1 Kristal sır eldesinde kullanılan bir pişirim eğrisi	38
4.2 Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının viskozite ile ilişkisi	39
4.3 Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının sıcaklığa göre fonksiyonunun şematik gösterimi.....	40
4.4 Kristal çekirdeklerin oluşum grafiği	40
4.5 Değişik sıcaklıklarda kristal çekirdeklerinin gelişimi	41
4.6 Sıcaklık ve zamana bağlı olarak kristal gelişimi	42
5.1 Albit triyaj atığının görünümü.....	44
5.2 Triyaj atığının XRD paterni	45
6.1 Renklendirici oksit ilavesi yapılmamış S ₁ sırnın pişirim sonrası görünümü	48
6.2 Renklendirici oksit ilâvesi yapılmamış S ₁ sırnın XRD paterni	49
6.3 Renklendirici oksit ilâvesi yapılmamış S ₁ sırnı içerisinde çubuk şeklinde görünen villemite kristallerinin (a) SEM görüntüsü ve (b) villemite fazını gösteren EDX sonuçları	49
6.4 Renklendirici oksit ilâvesi yapılmamış S ₁ sırnı içerisinde yıldız şeklinde görünen gahnit kristallerinin (a), (b) SEM görüntüsü ve (c) gahnit fazının varlığını gösteren EDX sonuçları	50
6.5 % 0,6 CuO içeren S ₁ sırnın pişirim sonrası görünümü.....	51
6.6 % 0,6 CuO içeren S ₁ sırnın XRD paterni	51
6.7 % 0,6 CuO içeren S ₁ sırında üçgen şekilli gahnit kristalleri (a) SEM görüntüsü ve (b) EDX sonuçları.....	52
6.8 % 0,3 CoO içeren S ₁ sırnın (a) 1200 °C ve (b) 1250 °C 'de pişirim sonrası görünümü	52
6.9 (a) % 0,3 CoO ve (b) %3 CoO içeren S ₁ sırlarının 1250 °C'de pişirim sonrası görünümü	53
6.10 % 3 CoO içeren pişirilmiş S ₁ sırnın XRD paterni	53

6.11	% 3 CoO içeren S ₁ sırında parlak yıldız şeklinde görülen gahnit kristallerinin (a) SEM görüntüsü ve (b) EDX sonuçları	54
6.12	% 3 CoO içeren S ₁ sırında yaprak şeklinde oluşmuş villemmit kristallerinin (a) SEM görüntüsü ve (b) EDX sonuçları.....	54
6.13	% 0,6 MnO ₂ içeren S ₁ sırnın pişirim sonrası görünümü	55
6.14	% 0,6 MnO ₂ içeren S ₁ sırnın XRD paterni	55
6.15	% 0,6 MnO ₂ içeren S ₁ sırında çubuk şeklinde görünen villemmit kristallerinin (a) SEM görüntüsü ve (b) EDX sonuçları.....	56
6.16	% 0,6 MnO ₂ içeren S ₁ sırında üçgen şeklinde görünen gahnit kristallerinin (a) SEM görüntüsü ve (b) EDX sonuçları.....	56
6.17	Ağırlıkça (a) % 1,17 ham limonit ve (b) % 1 limonit bazlı pigment içeren S ₁ sırnın 1250 °C'de pişirim sonrası görünümü.....	57
6.18	% 1,17 ham limonit içeren S ₁ sırnın XRD paterni	57
6.19	% 1,17 ham limonit içeren S ₁ sırnın (a) SEM görüntüsü (Dağınık parçacıklar gahnit kristalleri olarak belirlenmiştir), (b) gahnit fazını gösteren EDX sonuçları	58
6.20	% 1,17 ham limonit içeren S ₁ sırında çubuk şeklinde görünen villemmit ve üçgensel gahnit kristallerinin (a) SEM görüntüsü ve (b) villemmit fazını gösteren EDX sonuçları	58
6.21	Ağırlıkça % 1 limonit bazlı pigment içeren S ₁ sırnın XRD paterni	59
6.22	% 1 limonit bazlı pigment içeren S ₁ sırnın (a) SEM görüntüsü (Parlak taneler gahnit kristalleri olarak belirlenmiştir) ve (b) gahnit fazını gösteren EDX sonuçları	59
6.23	% 1 limonit bazlı pigment içeren S ₁ sırında yaprak görünümlü villemmit kristalleri ve yıldızimsı gahnit kristallerini gösteren (a) SEM görüntüsü ve (b) villemmit fazını gösteren EDX sonuçları	60
6.24	% 0,3 CoO ile renklendirilmiş S ₁ sırnın bir endüstriyel ürün yüzeyindeki görünümü	60
6.25	% 3 CoO içeren S ₁ sırnın bir vazo yüzeyindeki görünümü	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

2.1	Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırması.....	5
2.2	Plajioklasların oluşturduğu izomorf seri	9
2.3	Bazı feldispat minerallerinin kimyasal bileşimi	9
3.1	Camsı yapı oluşturan bazı oksitlerin işlevsel sınıflandırılması	14
3.2	Sırların sınıflanması	20
5.1	Triyaj atığının oksit bileşimi	45
5.2	Başlangıç sırnın Seger formülü	46
5.3	S ₁ sırnın Seger formülü	46

1. GİRİŞ

Daha iyi koşullarda yaşama arzusu bilimsel çalışma ve araştırma temposunu arttırırken, teknolojik gelişmeleri de hızlandırmaktadır. Günümüzde gelişmişliğin bir başka ölçüsü olan tüketim düzeyi, kullanılan motive edici araçlarla her gün biraz daha büyük boyutlara ulaşmaktadır. Tüketim ihtiyacını giderebilmek, ancak daha fazla üretmekle mümkündür. Bu da, endüstrinin temel girdisi olan doğal kaynakların bir anlamda yok edilmesi demektir.

Ülkemizde diğer endüstri dallarında olduğu gibi seramik sektörü de hızlı bir gelişim göstermektedir. Sanayileşme, üretim yapmak, yani kaynak tüketmek demektir. Seramik endüstrisi girdi olarak, büyük kısmı doğal kaynaklardan sağlanan hammaddeler kullanmaktadır. Sağlığı yüksek hammaddelerin her geçen gün rezervlerinin azalıyor olması seramik sektöründe alternatif hammadde arayışlarını da beraberinde getirmektedir. Ayrıca, yaşanılan çevrenin korunması konusunda gelişen bilincin de etkisiyle artık çeşitli endüstri dallarının atık malzeme olarak adlandırılan yan ürünlerinin değerlendirilme imkânlarının araştırılması zorunluluğu da ortaya çıkmaktadır.

Ülkemiz seramik endüstrisinin feldispat ihtiyacının büyük kısmı zengin albit yataklarına sahip Menderes masifinden sağlanmaktadır. Bu masifte açık ocaklarda üretilen cevher genellikle 10 mm altına kırılıp elendikten sonra doğal kalitelere göre sınıflandırılmakta yada cevherin bünyesinde barındırdığı, safsızlık olarak tanımlanan turmalin, rutil, sfen, mika, kil ve demir oksit içeren mineraller çeşitli cevher zenginleştirme işlemleri (flotasyon, manyetik ayırma, triyaj gibi) sonucu albit cevherinden uzaklaştırılarak sektörün talep ettiği konsantre ürün elde edilmektedir. Zenginleştirme prosesi sonucu ortaya çıkan atıklar ise belirlenen atık sahalarında biriktirilmektedir.

Bu ve bunun gibi endüstriyel atıkların tümü veya belirli bir kısmının kullanım olanaklarının araştırılması, hem ekonomiklik hem de evre açısından önemli hâl almaktadır.

Atıkların bu yolla ekonomiye kazandırılması öncesinde atığa ait bir çok verinin saptanması gerekir. Bunlar, atık miktarının tespiti, atığın fiziksel kimyasal ve mühendislik özelliklerinin belirlenmesi, bu özelliklerin hangi ürünler için

hammadde niteliği kazanabileceğinin incelenmesi, eldesi olasılık dahilinde olan ürünün pazarlanabilme imkânlarının araştırılması şeklinde sıralanabilir.

Sanayi açısından bir hammaddeye dönüştürülerek ekonomiye kazandırılacak tesis atığının bazı kirleticileri de bünyesinde bulunduracağı muhakkaktır. Bu noktadaki zorluk, standartlarda belirtilen özelliklere uyumlu hammadde elde etmek ve bunu yaparken maliyetleri de istenen seviyede tutmaktır.

Atıkların değerlendirilmesi konusunda başarılı pek çok çalışma vardır. Bunlar genellikle cam ve seramik endüstrilerine hammadde hazırlamaya yönelik çalışmalardır. Bazılarını özetlemek gerekirse :

Etibank Kırka boraks işletmesi konsantratör atığının ısı genleşme katsayısının düşürülebileceği fayans reçetesi geliştirme çalışmalarında kullanılabilceği kanıtlanmış [1], yine bor minerali atıklarından üretilen camsı malzemenin değerlendirilme olanakları araştırılıp silika astar ve silika tuğla üretiminde sinterleştirici olarak kullanılabilceği ispatlanmıştır [2].

Yüksek miktarda rutil içeren albit atığı stoneware sırlarında albit yerine ergitici olarak kullanılmış, içerdeği rutil nedeniyle de bünye ile oldukça uyumlu mat sırlar elde edilmiştir [3].

Alüminyum endüstrisi yan ürünü olan kırmızı çamurun ak çini sırlarında hammadde olarak değerlendirilebilirliğinin araştırıldığı bir başka çalışmada [4], sır reçetesine % 30 oranına kadar kırmızı çamur ilâvesiyle sır ile masse uyumu bozulmamış ve ak çini sırlarında kırmızı çamur başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Buna benzer pek çok çalışmada endüstriyel atıklar ve madencilik atıkları başarılı bir şekilde yeniden kullanıma kazandırılmıştır. Böylesi olumlu sonuçlara bakarak atıklardan hammadde olarak yararlanma olanaklarının gelecekte çok daha artacağını düşünmek gayet doğal görünmektedir.

Geleneksel seramiklerde fiziksel ve kimyasal dayanım gibi teknik özelliklerin yanı sıra nihai üründe çekiciliği arttıran dekoratif efektlerin de olması istenir. Özellikle seramikçilerin elde ettiği en başarılı ürünlerden biri olan porselen eşyalar uzun yıllar değerlerini ve kullanışlılıklarını kaybetmeden kalmaları nedeniyle diğer seramiklerden ayrılırlar [5]. Onları bu denli çekici hale getiren niteliklerden biri de yüzeyini kaplayan sırdır. Kristalin sırlar da özellikle

süs eşyası olarak kullanılacak porselenlerde vazgeçilmez unsurlardandır. Çekirdeklendirici oksitlerle modifiye edilmiş bir sır reçetesi ve hassas bir pişirimle sır yüzeyinde göz alıcı kristal efektler elde etmek mümkündür.

Saf titanyum di oksit frite asit direnci sağlar, sır içerisinde kolaylıkla çözünebilir ve yeniden kristalleşebilir. Bu nedenle soğuma esnasında sıra mat bir görünüm verir [6]. Aynı zamanda etkili bir çekirdeklendirici olan TiO_2 villemmit (Zn_2SiO_4) gibi bazı özel kristalin fazların gelişimini kolaylaştırıcı etkiye de sahiptir [7].

Menderes masifi albitinden renk verici istenmeyen mineraller triyaj, flotasyon ve manyetik ayırma gibi cevher zenginleştirme işlemleriyle ayrılır. Atık içerdiği yüksek miktardaki titan ile iyi bir kristallendirici, Na_2O ile de iyi bir ergitici olma özelliği taşımakta olup çinko esaslı yumuşak porselen kristal sırlarında sodyum feldispat yerine kullanılabilirlik sergilemektedir.

2. TEMEL SERAMİK HAMMADDELERİ

Kaolin, kuvars ve feldispatlar gerek bünye gerekse sır bileşimine giren en önemli hammaddelerdir. Aşağıda bu hammaddelerin oluşumları, özellikleri, ürün standartları ayrıntılı olarak incelenmiştir.

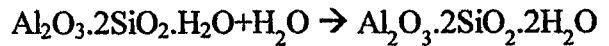
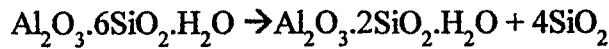
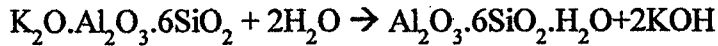
2.1. Kil ve Kaolin Grubu Hammaddeler

Bunlara plastik seramik hammaddeleri de denilmektedir. Kil ve kaolinler oluşum bakımından birbirlerine benzerler. Ancak primer yataklar olarak kaolinler, sekonder yataklarda ise killeri oluşturur.

2.1.1. Kil ve Kaolinin Tanımlanması

Kaolin hammaddesini oluşturan en önemli mineral kaolinit $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$ olup alüminyum hidro silikat bileşimli bir kil mineralidir. Kaolin terimi altında çeşitli jenetik modellerle oluşmuş kaolin türleri ve kaolinitik killeri yer almaktadır.

Feldispat içeren granitik veya volkanik kayaların feldispatlarının altere olarak kaolinit mineraline dönüşmesi sonucu kaolinler oluşmaktadır. Ana kayaç içindeki alkali ve toprak alkali iyonların, çözünür tuzlar şeklinde ortamdan uzaklaşması sonucu Al_2O_3 içerikli sulu silikatça zenginleşen kayaç kaoliniti oluşturur [8].



Kaolinit

İdeal kaolin bileşimi: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ olup kaolinitte;

SiO ₂ (Silika)	% 46,54
Al ₂ O ₃ (Alüminyum Oksit)	% 39,50
H ₂ O (Su)	<u>% 13,96</u>
	%100,00

Kaolin içindeki Al₂O₃ dışında diğer bileşenlerin yüksek olması demek, Al₂O₃ oranının idealden (% 39,50'den) az olması anlamına gelir. Bu da kalitesini düşürür.

2.1.2. Kil ve Kaolinin Sınıflandırması

Killer, kimyasal özelliklerine göre çeşitli gruplara ayrılmıştır. Killer, silikat minerali olup, özelliklerine göre de sınıflandırılırlar. Bu özelliklerin başında kristal yapıları gelmektedir.

Kristal yapılarına göre killerin sınıflandırılması Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Killerin kristal yapılarına göre sınıflandırması

Tabaka	Grup	Cins
2 Tabakalı olanlar	Kaolinit Grubu Eş boyutlu olanlar Bir yönde uzamış olanlar	Kaolinit, Dikit Halloysit
3 Tabakalı Olanlar	Smektit Grubu İllit Grubu Vermikülit Grubu	Montmorillonit Bediellit, İllit Vermikülit
4 Tabakalı Olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir Yapısı Olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepitolit, Atapulgit Paligorskit

Kil sınıflama tablosundan anlaşılacağı gibi kaolinit, bir kil minerali olup, iki tabakalı ve eş boyutlu özelliğinden dolayı diğer kil minerallerinden ayrılmaktadır. Bu ayrılma kristal yapısı dikkate alınarak yapılan bir mineralojik sınıflamadır. Fiziksel özellikleri ve bulunduğu ortam şartı nedeniyle kaolinleşme, orijinal ana kayacın alterasyon (bozunma) işleminin yerinde gerçekleşmesiyle oluşan bir cevherleşmedir. Yani, bir kaolin yatağını bir kil yatağından ayıran en önemli fiziksel faktör, cevherleşme ile orijinal kayacın aynı yerde bulunmasıdır. Kil yatakları ise taşınarak depolanmış yataklardır. İster kaolin yatağında ister kil yatağında, ana mineralin kaolinit olması halinde, kaolin olarak sınıflandırılabilir. Kil yatağında orijinal birincil mineral başka bir mineral ise halloysit, illitik kil, montmorillonitik kil v.s gibi isimlerle kaolinden ayrılmaktadır [8].

Depolanma farkından dolayı, kaolinleşme ile orijinal mineralleri kaolinitten oluşan kil yatağı arasında kaolinit minerallerinde de bazı küçük farklılıklar olmaktadır. Bunlar:

- Kaolinlerdeki mineraller primer olduğu için içindeki yabancı maddelerin kil yatağından daha az olması nedeniyle görünüşleri ve pişme renkleri daha beyazdır.

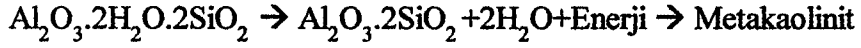
- Primer kaolin yatağı içindeki kaolinit kristalleri kil yatağına göre daha büyük olup, bu farktan dolayı kaolinitik killer daha plastik ve kuru, mukavemetleri daha yüksektir.

- Kaolinlerin kristal büyüklüğü ateşe dayanım yeteneğini artırır. Bu nedenle killer daha çabuk sinterleşir. Kaolin ise ateşe daha dayanıklıdır ve pişme çekmeleri de kaolinlerin daha azdır.

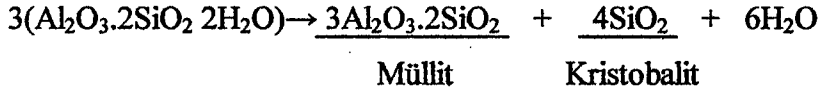
- Kaolinlerde kristaller tam şekillidir, killer de ise köşelerden kırılmalar olmuştur ve boyları daha küçüktür [9].

2.1.3. Kil ve Kaolinin Isıl Davranışı

Kaolinit minerali, ısıtıldığında 200 °C'nin altında serbest suyunu bırakır, 500-600 °C'de kimyasal bağlı suyun uzaklaşması sonucu silis ve alümina içeren meta-kaolinite dönüşür.



Bu reaksiyon sonunda alümina ve silikanın amorf bir karışımı meydana gelir. 940 °C'de amorf alümina kristalize alüminaya dönüşür. 1000 °C'de alümina ve silikanın amorf müllitle tridimit şekline geçmesinden doğan bir egzotermik reaksiyon oluşur. 1350 °C'de müllit kristalleşmeye başlar. 1470 °C'de tridimit, silikanın bu sıcaklıkta kararlı şekli olan kristobalite dönüşür.



Seramik üretiminde 1000 °C'de oluşan müllit kristali, kaolinitin tabaka yapısından iğnemsî forma dönüşmesi halindedir. Bu formu çok sert, kimyasal etkilere dayanıklı, mekanik mukavemeti fazla ve yalıtıcıdır. Müllit oluşumundan açığa çıkan SiO₂'nin bir kısmı birleşerek başka minerallere (vollastonit gibi) dönüşürken bir kısmı da orijinal bünyede silis şeklinde kalmaktadır.

Seramik sırlarında alümina kaynağı olarak sır kompozisyonuna giren kaolin ve killer, sırnın ham ve bisküvi bünye üzerinde çok iyi tutunmasını sağlar. Sırlarda kullanılan kil ve kaolinlerin bir diğer görevi ise sırnın çökmesini önlemek böylece onu süspansiyonda tutmaktır.

2.2. Feldispat Grubu Hammaddeler

2.2.1. Feldispatların Tanımı ve Sınıflandırması

Yeryüzünü oluşturan minerallerin en önemlilerinden biri olan feldispatlar, bir mineral grubunun genel adıdır. Feldispatlar, izomorf karışımları ve oluşum özellikleri bakımından 2 gruba ayrılırlar [8]:

- 1- Alkali feldispatlar
- 2- Kalko-sodik feldispatlar (plajioklaslar)

2.2.1.1. Alkali Feldispatlar

Ortoklas	$KAlSi_3O_8$
Sanidin	
Mikroklin	
Anortoz	
Albit	$NaAlSi_3O_8$

Bu mineraller arasında kristalografik yapı değişiklikleri vardır. Büyük çaplı bir kanyon olan K^+ 'un bulunduğu yapılar monoklinik, Na^+ bakımından zengin olanlar triklinikdir.

Alkali feldispatlarda K ile Na feldispatlar arasında katı çözeltili oluşum alanları çok dar olup, K^+ 'un yerini belirli ölçülerde ve bazı fiziki şartlarda Na alabilir. Doğada K-feldispatlar çoğunlukla Na-feldispatlarla ve daha tali olarak da Ca-feldispatlarla birlikte bulunur. Bu grup içerisinde gerek oluşum gerekse seramik sektörü için en önemli olan ortoklastır.

2.2.1.2. Plajjoklaslar

a) Sodyumlu Feldispatlar ($NaAlSi_3O_8$)

Sodyumlu feldispatlardan, plajjoklas grubunun kalsiyum içermeyen üyesi albit olup, formülü $NaAlSi_3O_8$ 'dir. Doğada albit, K-feldispat (ortoklas) ile katı çözeltili oluşturmayıp ancak bir miktar K-feldispat ile birlikte bulunur. Albitler seramik ve cam hammaddesi olarak çok önemlidir.

b) Kalsiyumlu Feldispatlar

Kalsiyumlu feldispatların Na ve Ca miktarlarına göre oluşturdukları izomorf seri Çizelge 2.2' de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Plajjioklasların oluşturduğu izomorf seri

		% Anortit Miktarı
Albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	0-10
Oligoklas	"	10-30
Andezin	"	30-50
Labrador	"	50-70
Bitovnit	"	70-90
Anortit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	90-100

Feldispatlar doğada çok yaygın bulunmalarına rağmen az sayıda oluşum ancak cam ve seramik sanayiine uygun özellikte hammadde içermektedir. Bunun nedeni, feldispat, özellikle de K-feldispat oluşumlarının büyük çoğunluğunun ince taneli kayaçların bileşeni olarak bulunması, demir içeren mineraller tarafından kirletilmiş olmasıdır.

Seramik ve cam sektörü için feldispatların erime dereceleri ve erime sıcaklıkları çok önemlidir. Yaynlarda kesin rakamlar bulunmakla birlikte çok az miktarlarda da olsa içlerinde diğer feldispat kristallerinin izomorf halde bulunmaları erime derecelerini değiştirmektedir.

1- Potasyum feldispat : 1200-1250 °C

2- Sodyum feldispat : 1150-1225 °C

3- Kalsiyum feldispat : 1500-1550 °C

Saf feldispatların kimyasal bileşimi Çizelge 2.3'deki gibidir.

Çizelge 2.3. Bazı feldispat minerallerinin kimyasal bileşimi

	Na_2O	K_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2
Albit	11,0	-	-	19,4	68,8
Ortoklas	-	10,9	-	18,4	69,7
Anortit	-	-	20,1	28,6	43,3

Ticari feldispatlar; ortoklas ve albit, birkaç cins feldispat mineralini içinde bulundurur. Bu nedenlerle teorik formüllere ulaşmak mümkün değildir. Ayrıca, bu sektörde hiç istenmeyen mika (muskovit ve biyotit), turmalin, granat vb. mineraller kaliteyi etkileyen en önemli unsurlar olup, miktarlarını ekonomik bir şekilde flotasyon ve manyetik ayırma gibi cevher zenginleştirme işlemleriyle azaltmak mümkündür [10].

2.2.2. Feldispatların Seramik Bünye Üzerindeki Etkileri ve Özellikleri

Seramik reçetesine flakslar (eriticiler), bünye pişirildiğinde sıvı oluşumunu sağlayacak sıcaklığın düşürülmesi amacıyla katılır. Alkali içerikleri, feldispat ve nefelin siyenite nispeten düşük erime sıcaklığa kazandırır. Böylece kil, feldispat ve kuvarstan oluşan tipik seramik reçetesinde feldispat yumuşar, camsı veya sıvı hale geçer, buna karşılık kil ve kuvars katı halde ıslatır ve gözenekler arasında dereceli olarak dağıtıldıkça, yüzey gerilimi taneleri birbirine çeker. Belirli bir mineralojik bileşimli her seramik çamuru, bu mukavemet kazanma ve yoğunlaşma işlemlerinin gerçekleştiği sabit bir pişme sıcaklığına sahiptir ve bu sıcaklık genellikle 1100-1300 °C arasında bulunur. Örneğin, porselen, yarı camsı porselen ve sağlık gerecinde bu sıcaklık 1300 °C'nin altında iken sert porselende 1400 °C civarındadır. Eritici (flaks), pişirme sırasında seramik bünyenin camlaşma derecesini kontrol eder ve ürün fırından istenen camlaşma derecesinde çıkar. Farklı seramik bünyeler değişik camlaşma oranı gerektirdiğinden belirli bünyelerde kullanılacak flaks miktarı da değişkendir. Yumuşak porselenlerde (düşük sıcaklıkta pişirilmiş) feldispat reçete bileşiminin % 25-40'ını, sofrası eşyasında % 18-30'unu, elektro-porselende % 20-28'ini ve kimyasal-teknik porselende % 17-30'unu oluşturur. Sodyum ve potasyum feldispat, ya da nefelin siyenit gibi flakslardan hangisinin ne miktarda kullanılacağına, çok sayıda teknik kriter etki eder ve bu kriterler belirli bir flaksın ilâvesiyle kazanılacak özellikleri de kapsar. Örnek olarak, nihai üründe aranan beyazlık derecesi, kopma mukavemeti, sır tutma veya reddetme, sır dekorasyonları üzerine metal işleme etkisi ve üreticinin geleneksel alışkanlığı gösterilebilir [8].

Eritici özelliğine etki eden faktörler arasında silika içeriği, bünye bileşimi ve daha önemlisi toplam alkali içeriği ile Na_2O , K_2O ve LiO_2 gibi alkali oksitlerin oranları sayılabilir. Alkali içeriği yükseldikçe, eritici özellik de artar ve buna bağlı olarak erime noktası düşer.

Beyaz ürün, fayans, sağlık gereci ve diğer seramik ürünlerde feldispat, bünye malzemelerinin % 15-35'ini, sır malzemelerinin % 30-50'sini oluşturur. Feldispatlar diğer bünye bileşenleri ile daha iyi karışabilmeleri için 200-300 meş civarına öğütülürler.

Kural olarak, seramik sanayiinde potasyum feldispatın kullanımı daha yaygındır. Avantajı, yüksek viskoziteye sahip bir eriyik oluşturması ve sonuçta pişirme sırasında seramiğin şekil bozulmalarına karşı mukavemet sağlamasıdır.

Bir seramik üreticisinin flaks türü seçiminde etkili olan faktörler, maliyet, pazarlara yakınlık ve demir safsızlığının varlığıdır. Bunlar, aynı zamanda, nefelin siyenitin bazı seramik uygulamalarında daha popüler hale gelmesine de yol açan unsurlardır. Seramik kaplar ve sırlarda esas olarak feldispat kullanılmakla birlikte, sağlık gereci ve karo üretiminde flaks olarak nefelin siyenit tercih edilmeye başlanmıştır. Cam eldesinde feldispat ve aplitle rekabet başlamıştır. Bu alanda feldispat ve aplitle rekabet etmesinin yanında, alümina kaynağı olarak avantajı dolayısıyla camı beyaz seramik, sır ve mine üretiminde kullanılmaktadır [11].

Nefelin siyenitin seramik sanayiinde kullanımı, 200, 325 ve 400 meş inceliğinde öğütülmüş ürün şeklindedir. Yukarıda belirtildiği gibi, hem camı faz oluşturucu, hem de eritici olarak yararlı özellikler sunar. Pişirme sıcaklığı ve zamanını önemli ölçüde düşürür. Sağlık gereci reçetesinde % 25-30, kimyasal porselende % 15-30, yarı camı porselende ise % 15-55 oranında kullanılır.

2.3. Kuvars Grubu Hammaddeler

2.3.1. Kuvarsın Tanımı ve Özellikleri

Bir seramik yapının kil gibi plastik ve dolgu özelliği olan hammaddelerin yanı sıra, kuvars gibi plastik olmayan ve yapıyı yüksek sıcaklıklarda ayakta tutacak bir hammaddeye de gereksinimi vardır. Kuvars, yapının kuruma

küçülmesini azaltır, plastikliği düzenlemeye yardımcı olur ve pişme esnasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin verir. Seramik sırlarında ise camsı yapıyı oluşturan vazgeçilmez eleman olarak sır reçetesine girer.

Doğada kuvars çeşitli şekillerde bulunur. Seramikte kullanılan kuvars çeşitleri :

Kuvars,

Kuvars kumu,

Kuvarsitdir.

Bunlar, cam, seramik sanayilerinde en önemli girdidir. Cam sanayiinde kristal eşya ve züccaciye üretiminde, seramik sanayiinde ise sır ve firit yapımında, yer ve duvar karosunda, izolatör, elektro-porselen, glazür, sofraya eşyası ile vitrifiye seramik yapımında kullanılmaktadır.

Seramik sanayiinde kullanılan öğütülmüş kuvarsta istenilen kimyasal özellikler :

SiO ₂	% 97-98
Al ₂ O ₃	% 0,25-0,5
Fe ₂ O ₃	% 0,25 (en çok)
CaO	% 0,5-1,0
MgO	% 0,5-1,0 dir.

Fiziksel olarak 100 mikron altı tane iriliği istenmektedir. Porselen sanayii ise % 97 SiO₂ (en az) ve % 0,2 Fe₂O₃ (en çok) kalitesinde kuvars kullanmaktadır.

3. SERAMİK SIRLARIN TANIMI VE ÇEŞİTLERİ

3.1. Seramik Sırların Tanımı

Sır, seramik ürünlerin yüzeyini kaplayan, ürüne teknik, estetik ve hijyenik özellik veren bir camsı tabakadır [9].

Sır, seramik ürünlerin yüzeylerine uygulandığında renkli, örtücü ve şeffaf görünümde olabilir. Direkt suda çözünmeyen yada sınırlı çözünümüne sahip hammaddelerden hazırlanan ham sır yada önceden hazırlanan sır harmanı firtleştirilerek ve öğütülüp sulu veya kuru formda seramik bünyelerin yüzeylerine uygulanabilir. Sır kullanım amacına göre farklı bileşimlerde olmaktadır (Alt bünyeye bağlı olarak porselen sırası, ak çini sırası, sert çini sırası, özel seramik sırası gibi).

Sır teknik olarak bünyeye parlak ve düzgün bir yüzey, geçirimsizlik sağladığı gibi nihai ürünün fiziksel ve kimyasal mukavemetini de artırır. Hijyenik açıdan organizma oluşumunu önler ve bu organizmanın hareketini sınırlandırır. Estetik olarak ta ürün yüzeylerine mat, parlak ve kristalin doku, renklendirilebildiği için de ayrıca dekoratif özellik kazandırır [12].

Sır silikat tekniği içerisinde kompleks bir yapıdadır. Camsı ağırlık temel taşı silisyum dioksittir (SiO_2). Sır, silisyum di oksit ile diğer metal ve metal olmayan oksit bileşiklerinin çeşitli oran ve miktarlarda bir araya gelmesi sonucu ortaya çıkmakta olup belli sıcaklık ve basınç altında eritilmiş ve teknolojinin gerektirdiği şekilde soğumaya bırakılmış amorf yapıda camdır.

Sır için genel bir tanımlama yaparsak sır anorganik esaslı, metal özelliği olmayan hammadde ve bileşiklerin belli oranlarda karıştırılarak kullanım amacına göre çeşitli yüksek sıcaklıklarda camlaştırılmış veya camsı hale getirilmiş, seramiğin yardımcı ürünüdür [9].

3.2. Sırı Oluşturan Oksitlerin İşlevleri

Sır oluşturan yani camsı yapıyı meydana getiren oksitler, sıranın işlevlerine göre üç gruba ayrılırlar. Birinci gruptakiler, cam oluşumu için zorunlu olup cam

ağ yapısını oluştururlar ve temel cam yapıcılar şeklinde adlandırılırlar. Sırm bileşimine giren diğer oksitler ise camsı yapının oluşmasındaki etkilerine göre, ağ yapısını düzenleyiciler ve şartlı cam yapıcılar olarak sınıflandırılırlar [13].

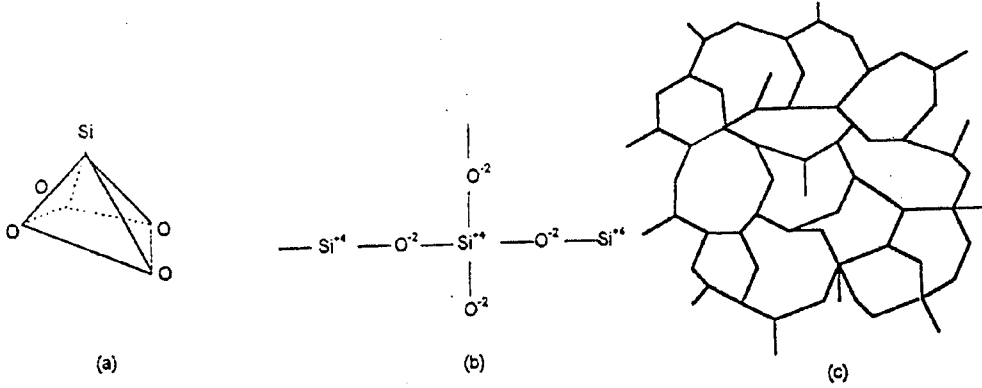
Çizelge 3.1. Camsı yapı oluşturan bazı oksitlerin işlevsel sınıflandırılması

Cam Yapıcılar	Isıl Genleşme Katsayıları	Koordinasyon No		M-O Bağ Kuvvetleri	
B ₂ O ₃	0,1	3		119	
SiO ₂	0,8	4	↑	191	
P ₂ O ₅	2,0	4		142	
Al ₂ O ₃	5,0	4		79-101	
B ₂ O ₃	0,1	4		89	
Sb ₂ O ₃	3,6	4		68-85	
ZrO ₂	2,1	6	ASİT	81	
Şartlı Cam Yapıcılar					
TiO ₂	4,1	6		158	
Al ₂ O ₃	5,0	6	↕	53-67	
ZrO ₂	2,1	8		181	
AMFOTER					
Camı Modifiye Ediciler					
SnO ₂	2,0	6		131	
PbO	3,0	6		39	
MgO	0,1	6		37	
PbO	3,0	4		90	
ZnO	1,8	4	↓	68	
CaO	5,0	8		32	
BaO	3,0	8		33	
CdO	-	4		30	
Na ₂ O	10	6		20	
CdO	-	6		BAZ	20
K ₂ O	8,5	9			13

Ağ düzenleyiciler ağ yapıyı bozarlar. Şartlı cam yapıcılar ise ağ yapıyı bozucu etki gösterebilecekleri gibi, camın bileşimine bağlı olarak ağ yapı içerisinde de yer alabilirler.

Camın bileşimine giren temel cam yapıcılar, şartlı cam yapıcılar ve düzenleyiciler arasındaki önemli farklar, genel anlamda bu sıraya bağlı olarak [13]:

1. Cam oluşturma eğiliminin azalması
2. Yapısal bağların yavaş yavaş kovalent karakterden iyonığe değişmesi,
3. Asidik karakterli oksitlerden amfoterik ve bazik karakterli oksitlere geçiş,
4. İyon çapının artması ve iyon şarjının azalması şeklinde özetlenebilir.



Şekil 3.1. Cam yapı içerisindeki Si-O bağı

Camsı yapı içerisinde, silis ve oksijen SiO_4 tetrahedraları oluşturur. (Şekil 3.1.(a)). İki silis atomu arasında köprü kuran oksijen ile silis, kuvvetli ve kırılması zor bir bağ yapar (Şekil 3.1.(b)). SiO_4 tetrahedralarının cam içerisinde birbiriyle gelişi güzel bir şekilde bağ yaptıkları dikkate alındığında, uzayda büyük boşlukların oluştuğu anlaşılır (Şekil 3.1.(c)). Bu sebepten amorf silikannın yoğunluğu düşüktür. Oda sıcaklığında katı amorf olan bu yapı, sıcaklığın artması halinde bile Si-O bağının kuvveti sebebi ile titreşime zor geçer. Bu yüzden ısı iletkenliği ve genleşme katsayısı çok düşüktür.

Na_2O , K_2O , Li_2O , CaO , MgO , ZnO , PbO gibi oksitler modifiye edici oksitler olarak tanımlanır. Bu oksitler camın içerisindeki boşluklara yerleşerek camın yoğunluğunu arttırmalarının yanı sıra ağ yapı içerisinde bazı Si-O bağlarını

kırarak köprü yapmayan oksijen oluştururlar. Böylece yapının zayıflamasına yol açarak gerek iletkenlikte gerekse ısıl genleşme katsayısında yükselme gözlenir. Bu etkiler metal okside bağlı olarak değişir. Örneğin, Ca atomu Mg atomundan büyük olduğundan daha zayıf bağ yapmakta, bu yüzden cam yapısı içerisinde daha hareketli olmakta dolayısıyla da camın fiziksel özelliklerinde daha etkin değişikliklere sebep olmaktadır. Aynı şekilde Li^{+1} , Na^{+1} , K^{+1} iyonlarının karşılaştırılmasında ise durum daha değişiktir. Boyutu en küçük olan Li^{+1} atomu çok kuvvetli bağ yaptığı için, K^{+1} ise en büyük olarak zayıf bağ yapmasına rağmen çapının çok büyük olması sebebi ile fazla hareketli olmadığından cam yapısında Na^{+1} kadar etkin değildir. +2 değerlikli toprak alkaliler alkalilere göre daha kuvvetli bağ yaparlar ve camın fiziksel özelliklerini değiştirmede daha etkindirler [14].

Sırın oluşumu ve özelliklerinin belirlenmesinde etkili parametrelerin başında sırın kompozisyonu gelir. Ancak, hazırlama, uygulama, fırın rejimi, sır kalınlığı, bünyenin kalınlığı, pişme süresi de sırın başarısını belirleyen en önemli parametrelerdendir.

Sır oluşumunda meydana gelen eriyiğin miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve zamanı ile doğru, viskozite ve yüzey gerilimi ile ters orantılı olarak formüle edilmektedir.

3.3. Sırların Hazırlanması ve Uygulanması

Sır hammaddeleri gerek doğal gerekse sentetik olarak elde edilirler. Bu maddelerle sırın kullanım amacına göre ham veya firitleştirilmiş olarak sır reçetesi hazırlanır. Tartımı yapılmış sır reçetesi bilyeli değirmenlerde öğütülür. Sulu olarak hazırlanmış sırda elek bakiyesi, litre ağırlığı, viskozitesi, PH değeri ve süspansiyon özellikleri çok önemlidir. Ayrıca, kullanılacak bünyenin yapısına göre adhezyon kuvvetini arttırabilmek amacıyla sır içerisine gerektiğinde organik bağlayıcılar ilâve edilebilir.

Sırın uygulanacağı bünyenin yapısı, sırın uygulama özelliği yönünden önemlidir. Sır, ham bünyeye püskürtülerek, bisküvi pişirimi yapılmış bünyeye ya dökerek veya daldırma yöntemiyle uygulanır.

3.4. Sırların Pişirim Süreci

Pişirim boyunca sır ile bünye arasında meydana gelen reaksiyonlar karışık bir yapıya sahiptir. Bunlar sırayla şu şekilde özetlenebilir:

3.4.1. Bünyeden Fiziksel ve Kimyasal Suyun Uzaklaştırılması

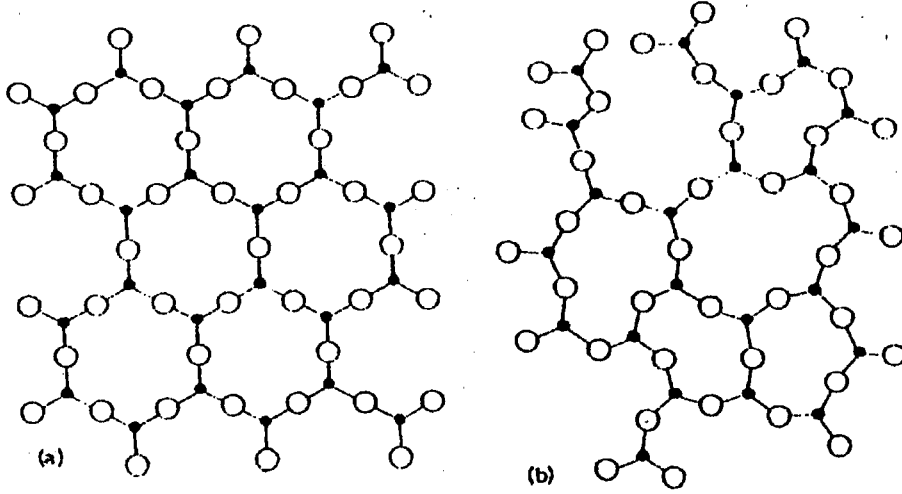
Sırın bünyesinde bir miktar fiziksel su mevcuttur, bu suyun kurutma yöntemiyle uçurulması gerekir. Ayrıca bünyede ham olarak bulunan kaolin ve diğer kil minerallerinin kristal suyunun teknolojiye uygun bir şekilde uzaklaştırılması gerekir.

3.4.2. Bünyeden Gazların Çıkarılması

Gerek bünyede gerekse sırın içinde bulunan maddeler gaz içerirler. Bu gazların sırın sıvı hale dönüşmeden önce bünyeden uzaklaştırılmaları gerekir ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ gazının çıkması gibi). Aksi takdirde sırın yüzeyi kaplaması sonucu viskoziteye bağlı olarak sırda gaz kabarcığı sorunu yaşanacaktır.

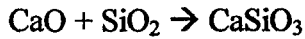
3.4.3. Sırın Yumuşaması ve Gelişimi

Bu aşamada öncelikle sırın kristal yapısı bozulmaya başlar ve amorf yapı ortaya çıkar (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. SiO₂ ağı, (a) Kristal yapı, (b) Amorf yapı
(Boş daireler oksijeni, dolu daireler silisyumu temsil eder).

Bu sırada gerek kendi içinde gerekse bünyedeki gaz çıkışları devam etmektedir. Sırın hacmi ve yoğunluğu değişir. Bütün bu olaylar gelişirken sırın viskozitesi çok önemlidir. Önce sır kendini yüzeyden çeker, sonra yumuşar, yayılmaya başlar ve gaz çıkışları tamamlanır. Sıcaklık yükseldikçe sır tamamen sıvılaşır ve temas halinde bulunduğu yüzey üzerine yayılır. Bu arada bünyenin gözeneklerinin içine girer ve orada çözebileceği bileşikler çözerek bir ara tabaka oluşturur. Ara tabakanın oluşması hem sır hem de bünyenin soğuma sırasında ve sonrasında sıkı bir yapı halinde bulunması yönünden oldukça önemlidir. Bu arada tabaka oluşumunu sağlayan elementler genellikle şu reaksiyonu gösterirler [9]:



Kalsiyum silikat (vollastonit) bir camdır ve sır kalınlığının 1/4 ile 1/20 arasındaki bir kalınlıkta oluşarak sır ile bünyeyi birbirine kenetler.

3.4.4. Soğutma Süreci

İstenen sıcaklıkta ve arzu edilen özellikte gelişen sır soğumaya terk edilir. Bu aşama en önemli ve dikkat edilmesi gereken kademedir. Soğuma esnasında sır ile bünyenin çok iyi uyuşması gerekir.

Isıtma hızı ile soğutma hızı farklıdır. Özellikle 500–600 °C arasındaki soğutma hızı mümkün olduğu kadar yavaş yapılmalıdır. Çünkü SiO₂'nin 575 °C 'de dönüşümlü genişmesi vardır. Hacim ve yoğunluk değişmekte ve bu değişim dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. İlgili sıcaklıkta bünye ile sır arasında gerilmeler oluşmakta ve bunların artan farklılıkları sır çatlamlarına yol açmaktadır. Bu sebepten dolayı sırnın genişleme katsayısı (α) bünyenin genişleme katsayısından biraz küçük olmalıdır. Edinilen deneyimler sır α 'sının bünyeninkinden yaklaşık % 5 daha küçük olması gerektiğini göstermektedir. Bunun yukarıda bahsedilen nedenden başka sebepleri iki temel prensiple açıklanmaktadır [15]:

I. İnce camsı tabaka kalın bünyeye göre daha çok gerilmeye maruz kalmakta, ancak genişleme katsayısı daha düşük tutularak basınç gerilimi altında bırakılmakta ve böylece sıra dayanıklılık kazandırılmaktadır. Zira bilindiği üzere camların basma mukavemeti, çekme mukavemetine göre yaklaşık 10 katı daha fazla değerdedir.

II. Bünyenin nem genişmesi özelliği. Seramik bünye mikro gözenekler ve Ca iyonları içermektedir. Bunlar zamanla su emerek ve hidrate olarak bünyeyi genişletmekte, sır tabakasını çekme gerilmesine maruz bırakarak kopma ve çatlamalara sebebiyet vermektedir. Ancak, sırnın α ' sı düşük tutularak bünyede daha sonraları ortaya çıkacak genişmeleri karşılamak mümkün olacaktır.

3.5. Sır Çeşitleri

Sırları tek tek yada grupların kompozisyonlarına bağlı olarak tanımlamak veya karakterize etmek üzere pek çok sınıflandırma metodu kullanılmıştır. Çoğu terminoloji aşağıdaki karakteristik özellikleri temel alır [16]:

1. Olgunlaşma derecelerine göre,
 2. Sır bileşimindeki maddelerin kullanımı yada bileşim içerisindeki miktarlarına göre sınıflandırma. Örneğin, tuz sırlar, ham kurşunlu sırlar, kurşunsuz sırlar vb.,
 3. Sırın üzerine uygulandığı bütynenin cinsine göre “porselen sırları, sağlık gereci sırları gibi”,
 4. Yerlerine ve orijinlerine göre sınıflandırma “Bristol sırtı, Rockhingam sırtı gibi”,
 5. Uygulama ve hazırlanış şekillerine göre sınıflandırma.
- Genel olarak sırlar bileşimlerine, optik özelliklerine ve yüzey özelliklerine göre sınıflandırılırlar (Çizelge 3.1) .

Çizelge 3.2. Sırların sınıflanması

Bileşenlerine Göre		Optik Özelliklerine Göre	Yüzey Özelliklerine Göre
Firitsiz Sırlar	Firitli Sırlar	Saydam Sırlar	Parlak Sırlar
Porselen Sırları	Kurşunlu	Opak Sırlar	Mat Sırlar
Bristol Sırları	Kurşunsuz	Kristal sırlar	
Kurşunlu Sırlar			

3.5.1. Porselen Sırları

Porselen sırları adından anlaşılacağı üzere porselenlere uygulanır. Diğer tür sırlardan daha fazla refrakterdirler. Olgunlaşma sıcaklıkları yaklaşık 1250 °C’ de başlar. En yüksek endüstriyel kullanım sınırı 1485 °C’ dir [17]. Hazırlanmaları ve yüksek sıcaklıklarda kontrollü pişirimleri zor olmasına rağmen taşıdıkları fiziksel özellikler nedeniyle kullanıma elverişlidirler.

Porselen sırlar suda çözünmezler, hidroflorik, fosforik asit ve sülfürik asidin sıcak buharları hariç tüm asitlere dayanıklıdır. Bu sırlar sert oldukları için çizilmezler. Mekanik açıdan sağlamdırlar, normal şartlarda üzerine

uygulandıkları bünyenin çekme mukavemetini arttırırlar. Porselen sırlar uygulandıkları bünyede bulunan maddelerin hemen hemen aynısını içerdiklerinden ve yüksek sıcaklıklarda pişirildiklerinden, bünye ile sır arasında fiziksel ve kimyasal bir denge meydana gelir. Böylece sırda çatlama minimuma iner.

Porselen sırları, bazı renk verici oksitlerin ilâvesi ile renkli olarak üretilirler. Bazı renk vericiler pişirim atmosferinden etkilendikleri için renkli sırların pişirimi genellikle oksitleyici ortamda yapılır [17].

3.5.2. Bristol (Çinko Oksit İçeren) Sırlar

Bristol adı sırn ilk kez İngiltere’de yapılmış olmasından ileri gelir. Üstün vasıfları özellikle sofrta ürününde en çok kullanılan sır haline gelmesine neden olmuştur. Bu sırlar yumuşak porselen sırlarının bir çeşidi olup renkli killerden üretilmiş bünyelere beyaz ve opak sır temini için yapılmıştır. Olgunlaşma sıcaklığı bileşimde bulunan çinko oksit nedeni ile porselen sırlarından daha düşüktür. Çinko oksit mekanik mukavemeti arttırmak için porselen sırlarına da ilâve edilir. Bu tür sırlar bisküvi üzerinde veya tek pişirimde iyi sonuç verirler. 1196–1280 °C arasında olgunlaşırlar, aşınmaya, asit ve alkalilere, deterjanlara dayanıklı olup kurşun kullanmadan düşük sıcaklıkta elde edilme açısından avantajlıdır [16].

Bristol sırlarının α' sı düşüktür. Sırın erimesi eritici, alümina ve silika dengesine bağlıdır. Ergitici miktarının artması erime sıcaklığını düşürür. Bu nedenle değişik alkali ve toprak alkali kullanmak faydalıdır. K, Na için en ideal miktar 0,3-0,4 eşdeğeridir. Çinko oksit sıra opaklık vermek için katılır. Miktarı fazla olursa opaklık artar, sır beyazlık ve parlaklık kazanır buna karşılık daha refrakter olur [9].

3.5.3. Kurşunlu Sırlar

Kurşun oksidin, alkali grubun tamamının veya bir kısmının yerini aldığı sırlardır. Geniş bir aralıkta olgunlaşırlar. 1046-1162 °C ve daha çok bisküvi

üzerine uygulanır. Fayans üretiminde borik asit ile kurşun oksit karışımı sırlar çok kullanılır. Kurşunlu sırlara uygun oksitlerin ilâvesiyle çeşitli renkte sırlar elde edilir.

Kurşunlu sırların kullanıldığı yerler oldukça fazladır. Bileşimleri, kullanım alanlarının ve olgunlaşma sıcaklık aralıklarının geniş olması nedeniyle çok çeşitlidir.

Kurşunlu sırların dezavantajı ise mekanik dayanımlarının düşük ve zehirli oluşlarıdır. $PbO.SiO_2$ suda pratik olarak çözünmediği halde asitler tarafından çözünür. Bu nedenle yiyecek, içecek konan kaplarda kurşun zehirlenmesi söz konusudur.

3.5.4. Firitli Sırlar

Firit, sırda kullanılan ve önceden ergitilip hazırlanarak sıra ilâve edilen camdır. Firitleştirilmenin önemli iki sebebi vardır:

Sır reçetesine suda çözünmeyen maddeler ilâve edebilmek

Zehirli maddeleri etkisiz hale getirebilmek.

Ham sır çamuru (firtsiz sır) değişik özgül ağırlığa ve tane büyüklüğüne sahip olup ayrı ayrı çökeliş ayrışan çeşitli maddelerden meydana gelmiştir. Firitleştirilmiş sırda ise bütün maddeler homojendir. Sır değirmenlerine ilâve edilen kaolin, bentonit ve bazı organik maddelerle sırnın çökmesi önlenir. Böylece bünyeye kolaylıkla ve eşit kalınlıkta uygulanması sağlanır. Pişirme sırasında firitleştirilmiş sır daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa zamanda olgunlaşır. Böylece enerji ve zamandan tasarruf edilir.

Fayans üretiminde firitli sırlar tercih edilir ve firit genellikle sırnın % 50'sini oluşturur. Firitleştirilecek malzemede aşağıdaki noktalara dikkat edilir [9]:

1. Bazik oksitlerin mol sayılarının asidik oksitlere oranı 1/1'den aşağı olmamalıdır ve 1/3'ün üzerine çıkmamalıdır.

2. Alkalilerin diğer bazik oksitlere oranı 1/1'in üzerine çıkmamalıdır ve bir miktar Al_2O_3 reçeteye sokulmalıdır ki çözünmenin önüne geçilebilsin.

3. Al_2O_3 , 0,2 molün üzerine çıkmalıdır. Aksi halde hem firitin daha zor erimesine hem de alkalilerin ve kurşun oksidin bir kısmının buharlaşmasına sebep olur.

3.5.4.1. Firitleştirilmiş Kurşunlu ve Kurşunsuz Borlu Sırlar

Firitleştirme özellikle alkali miktarı yüksek sırlarla fayans, ak çini ve çömlekçi ürünlerinde söz konusudur. Bu sırlar sadece soda, potaş, güherçile, borik asit, boraks vb. gibi suda çözünen ve kuvars kumu, kireç, manyezit, dolomit vs. gibi suda çözünmeyen maddelerin beraberce ergitilmesinden meydana gelmeyip bir kısım suda çözünmeyen maddelerin mesela kil, kaolin gibi firitle birlikte daha sonra değirmene ilâvesiyle elde edilir. Ergitilmeyip firitle birlikte değirmene ilâve edilen bu maddelere değirmen ilâvesi denir. Bundan amaç öğütülen firitin çabuk dibe oturmayıp süspansiyon halinde kalmasını sağlamaktır. Firitleştirilmiş sırlarda sırtı oluşturan maddelerin büyük bir kısmı daha önce ergimiş ve zaman alan kimyasal reaksiyonları önceden meydana getirmiş olduğundan sırlanmış parça üzerinde gelişmesi aynı bileşimdeki ham sırdan daha düşük sıcaklıktadır.

Kurşunlu sırlara bor oksidin sokulması sırtın kimyasal özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilir. Bor ilâvesiyle kurşunlu sırlarda görülen hafif sarılık tamamıyla kaybolarak su gibi renksiz ve saydam, sıcaklık değişimlerine, çizilmeye dayanıklı, elastiki ve parlak, düşük sıcaklıkta gelişebilen sırlar üretilir[9].

3.5.5. Tuz Sırları

Hiçbir zaman hazırlama zorluğu olmayan ve sırlanacak parça üzerine kaplanması diğer yöntemlerden farklı olan bu metot ile yalnız sinterleşmiş ürünler sırlanır. Pişme sıcaklığı, kullanılan kile göre 1200-1300 °C arasında değişen kaba taneden, kanalizasyon boruları, kimya endüstrisinde kullanılan kaplar, ince taneden ise çömlekçi ürünlerinin sırlanması bu yöntemle yapılır.

Odun, kömür, akaryakıt ve gazla çalışan açık alevli fırınlarda pişirilen ürün sinterleşme sıcaklığına geldiği zaman fırının içine tuz serpilerek uygulanır. Yanma gazlarında bulunan su buharının yardımıyla ürünün yüzeyinde



reaksiyonunda gösterildiği şekilde tuz ayrışır ve oluşan sodyum silikat, altındaki bünyeden Al_2O_3 alarak, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5\text{-}1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,8\text{-}6,5 \text{SiO}_2$ formülünde sodyum alüminyum silikattan oluşan parlak bir tabaka meydana getirir [9].

3.5.6. Opak ve Saydam Sırlar

Sırda opaklık, cam fazında erimeyen ve değişik kırınım indisine sahip maddelerin varlığından kaynaklanır. Aksi halde sır saydam transparan olur.

Opak sırlar soğuma esnasında kısmi ve homojen bir biçimde çekirdeklenen cam tabakadır. Bunu oluşturmak için zirkon (ZrSiO_4) gibi çekirdeklendiriciler sır bileşimine katılmalıdır. Sırın opaklığı camsı faz ile çekirdek tanecikleri arasındaki bağıl kırınım indisi farkına ve taneciklerin boyutuna bağlıdır.

Opaklık;

Kristalizasyon yüzeyinin matlaşması (vollastonit)

Sır bileşimine çözünmeyen bir elementin ilâvesi (zirkon, kalay oksit vb.)

Sır içinde ince gaz kabarcıklarının bulunması (hava, florin)

Katı/katı fazın soğuma esnasında camsı fazdan ayrılması yöntemleriyle sağlanır [18].

3.5.7. Kristal Sırlar

Kristal sırların başlıca özelliği cam fazı içinde veya yüzeyinde mikro veya makro kristaller içermesidir. Bu kristaller cam fazı ile aynı veya başka renkte olurlar. Kristal sır yapmak için başlangıç harmanında kristalleşmeyi sağlayıcı elemanlar içeren sır, olgunlaştıktan sonra yavaş yavaş soğurken kristalleşir. Kristal fazları çinko, kalsiyum magnezyum silikatlar, titanatlar ve müllittir. Kristal

Bir aventürin sırn bileşimine genellikle % 10-15 oranında demir oksit girer. Ergime sıcaklığında çok yüksek bir akışkanlığa sahip olan aventürin sırları ile sırlanmış parçaların alt kısımlarının fırın plakalarına yapışmalarını önlemek için, bu parçalar daha önceden bir tabaka mat sırla örtülür.

Soğumanın çok yavaş yapılması sonucunda güzel efektler elde edilir. En iyi sonuçlar ise pişmiş kırmızı çamur üzerinde gerçekleşir [12].

3.5.10. Raku Sırları

Sır pişirimi ani olarak kızgın fırında yapılır. Bunların uygulandığı bünyeler ani sıcaklık değişimlerine dayanıklı olmalıdır. Dolayısıyla, raku sırlarının uygulandığı seramik bünyelerinde refrakter kil miktarı fazla tutulur. Raku sırlarının avantajı, çok kısa sürede pişirimlerinin gerçekleşmesidir [12].

3.5.11. Lüsterli Sırlar

Lüsterli sırlar redüksiyonlu sır grubunda yer almaktadır. İndirgen ortamda renk veren oksitlerin değerlilik değiştirmesi sonucu oluşurlar. Buna bağlı olarak yüzeylerinde indirgeme ile elde edilen sedefli, metalik, dalgalı, parlak renkli görünümler meydana gelir.

Özellikleri bakımından bu sırlar ham hazırlandıkları gibi lüsterli boyalarla da seramik ürün üzerine sürülerek yada püskürtülerek düşük sıcaklıkta (650-750 °C) oksitleyici atmosferde elde edilebilirler.

Kullanılan bünye ile renk veren metal, tuz ve bileşiklerine bağlı olarak altın, bakır, gökkuşağı gibi çok değişik görünümler sunarlar. Yapılış yöntemlerine göre Arap lüsterleri, asit lüsterleri, buharlı lüsterler, sır üstü lüsterleri, sır içi lüsterleri şeklinde sınıflandırılabilir [19].

3.5.12. Toplanmalı Sırlar

Pişme esnasında damarlar, adacıklar şeklinde çekilerek, yüzeyde alttaki sır veya bünye görülecek şekilde toplanan sırlardır. Bu oluşumun sırn yüzey gerilimi

ile büyük ilgisi vardır. Toplanmalı artistik sırlar elde etmek için, sırn yapısında yüksek yüzey gerilimi elde etmek için, sırda yüzey gerilimi yüksek oksitlerin yer alması gerekir [16]. Bu oksitler : CaO, Al₂O₃, MgO, ZnO, NiO, SnO₂ 'tir [18].

3.5.13. İnce Çatlaklı (KraKle) Sırlar

Krakle sözcüğü ile, yüzeyi belirgin bir çatlak ağı ile kaplı sırlar tanımlanır. Çatlaklı yüzeyler oluşturmak için sırn altındaki bünyeden SiO₂ ve CaO uzaklaştırılır. Bünye ile sır arasındaki ara tabaka zayıflayacağından sır çatlamaya yapay olarak itilmiş olur.

Sırda çatlamayı arttırmak için, bünyenin yanı sıra sırda da bazı değişiklikler yapılabilir. Bunun için ilk aşamada sırn α ' sını olabildiğince yükseltmek gerekir. Bu da sırda basit olarak alkalilerin yükseltilmesi ve SiO₂' in azaltılması ile gerçekleştirilir.

Bol alkalili sırlarda K₂O, Na₂O' in yanı sıra LiO₂ kullanılması ile de başarılı krakle sırlar üretilebilir [12].

4. KRİSTAL SIRLARIN TANIMI ÖZELLİKLERİ VE PİŞİRİLMESİ

4.1. Kristal Sırların Tanımı ve Özellikleri

Sır bileşiminde bazı oksitlerin fazla miktarda olması halinde, soğuma sürecinde kristalizasyon gerçekleşir. Uygun pişirim tekniği ve çekirdeklendirici elemanların kombinasyonu sonucu göz alıcı, doğal, karmaşık kristal efektleri elde edilebilir. Dış bükey şekle sahip vazolar ve şişeler böylesine çekici bir sıra göstermek açısından en uygun yüzeylere sahiptir.

Kristal sırlar görünüşlerine göre makro ve mikro kristalin sır olmak üzere ikiye ayrılırlar [16].

Makro kristal sırlar, ergiyen sırn yüzeyinde toplanarak değişik göz alıcı şekiller oluştururlar. Bu tür sırların soğuma süresi daha uzundur. Çünkü soğumanın uzamasıyla kristal çekirdekleri ergiyen sırn yüzeyinde birikirler ve demetler şeklinde kristal görüntüsü üretirler. Kristal oluşturan elemanlar, sıcaklık arttıkça sırn içinde çözünürler ve soğuma esnasında da büyük boyutlu kristaller ortaya çıkar. Makro kristal sırlar iki çeşittir: Birincisi aventürin tip kristal sırdır. Kristaller sırn yüzeyinde ve içinde süspanse durumda geniş ve bölünmüş şekilde bulunur. İkinci tip ise tipik kristal sırdır. Yüzeyin tamamını kaplayan demet şeklinde kristallere sahiptir.

Mikro kristalin sırlarda kristaller cam faz içerisinde ancak büyüteçle görülebilirler. Kristaller iğnemi yada yuvarlak taneli olup mat tipli sırlarda bulunurlar. Kristaller ışığı değişik yönlerden kırdığı için sırn yer yer opak görünümlü olmasına yol açarlar. Yavaş soğutulmuş bir mat sırdaki mikro kristaller sırn içinde homojen olarak dağılırlar.

4.2. Kristal Sırların Oluşturulmasında Kullanılan Oksitler ve Özellikleri

Sır bünyesinde camlaştırıcı ana mineral olarak bulunan silisin yanı sıra pişirme sıcaklığına ve özelliklerine göre ;

Ergitici olarak alkali metal oksitleri,
Kararlılık sağlayıcı olarak toprak alkali metal oksitleri,
Opaklaştırıcı olarak, zirkonyum silikat, titan oksit,
Kristallendirici olarak çinko oksit, alkali metal oksitleri ve titan oksit kullanılmaktadır [18].

Kristal ve diğer sırların bünyelerinde yer alan bu oksitler kristal oluşumuna yaptıkları etkileri yönünden incelenmiştir.

4.2.1. Lityum Oksit

Lityum oksidin ergime noktası $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' nin üzerinde olmasına karşın sırlarda çok kuvvetli bir ergitici olduğu görülmektedir.

Na_2O ve K_2O içeren sırlara oranla, Li_2O 'li sırlarda α daha düşüktür. Yine aynı alkalilere oranla lityumlu sırlarda, parlaklık daha fazla olup, hava koşullarına ve asitlere dayanım daha yüksektir.

Sır bünyesinde bulunan PbO , Na_2O ve K_2O 'in Li_2O ile yer değiştirmesi halinde, sırnın yüzey sertliğinin % 20 oranında arttığı saptanmıştır. Na_2O ve K_2O yüzey gerilimini düşürürken Li_2O tıpkı toprak alkali metal oksitleri gibi davranarak yüzey gerilimini arttırmaktadır [20].

4.2.2. Potasyum Oksit

Potasyum oksit cam düzenleyici bir alkali oksittir. Etkileri sodyumunkine benzer. Potasyum iyonunun çapı, sodyum iyon çapına göre daha büyük olduğu için cam içindeki hareketliliği de azdır.

Potasyum içeren sırların sodyum içeren sırlara göre en büyük özelliği, ergime noktalarının yüksekliğidir. Potasyum içeren fritlerde kristal büyümesi çok aktif değildir.

4.2.3. Sodyum Oksit

Sodyum oksit, bazik olarak cam oluşumunu kolaylaştıran oksitlerden olup silika ile birleşerek sodyum silikatı oluşturur. Sır bileşimlerinde kullanılan en belli başlı alkalilerden biridir. Ergimiş camın akışkanlığını artırır. Yüksek ısı genleşme katsayısına sahiptir [18].

4.2.4. Silisyum Dioksit

Silis (Silika), sır bileşimine giren, camsı yapıyı oluşturan, asidik karakterli bir oksittir. Kimyasal bileşimi SiO_2 'den oluşur. Sırlarda cam yapıcı şeklinde tanımlanabilen SiO_2 , bu görevini ancak bazik oksitler ile uygun oranlarda birleştiği zaman gerçekleştirir. Sırda SiO_2 oranının artmasıyla orantılı olarak sırnın ergime derecesi de yükselir.

Kuvars, kuvars kumu, feldispat ve kil hammaddeleriyle sır bileşimine girmektedir. Sır bileşimindeki diğer oksitlerin miktarlarına bağlı olmakla beraber silisin fazla kullanılması sırda matlık yaratırken, az kullanımı da kaynamaya neden olur. Düşük sıcaklık sırlarında silisin ergitici oksitlere oranı 2:1 (mol), yüksek sıcaklık sırlarında ise 10:1 (mol) olmaktadır [18].

4.2.5. Alüminyum Oksit

Alüminyum oksit (Al_2O_3) hem şartlı cam yapıcı hem de düzenleyici grubunda yer alır. İçinde bulunduğu sisteme bağlı olarak ağ düzenleyici oksitler gibi veya silika ağ yapısına girip AlO_4^- tetrahedraları oluşturarak cam yapıcı oksit gibi davranabilir.

Alüminyum oksit doğada bulunan kaolin, pegmatit, siyenit, feldispat, talk cevherleri sırda kullanıldığı takdirde, bu cevherlerin alümina içermesi nedeniyle sır bileşimine girer.

Sır bileşimine göre değişmekle birlikte alüminyum oksit sırda;

Düşük sıcaklıkta viskoziteyi düşürürken yüksek sıcaklıklarda viskozite artışına neden olur,

% 4'ün üzerinde kendi kristallerini oluşturma eğilimindedir ,

Genleşme katsayısını düşürür,

Sırım mukavemetini artırır,

Kimyasal dayanımını artırır,

Opaklığı artırır.

Kristalleşme eğilimini arttırması sebebi ile kristal sırların dışındaki sistemlerde alüminyum oksit kullanımı minimum ölçülerde tutulur [18].

4.2.6. Baryum Oksit

Baryum oksit (BaO), sırın yoğunluğunu, kırılma indisini artırır. Özellikleri yönüyle kurşun okside benzer. Alkaliler dışında, kurşun oksit hariç akışkanlaştırıcı etki gösteren tek ucuz bazik oksittir.

Kristal sırlarda yüksek miktarlarda baryum oksit kullanımı sırın viskozitesini yükselteceğinden, kristal oluşumu engellenir. Baryum oksit sırlara baryum karbonat (BaCO₃) ve baryum silikat (BaO.SiO₂) yoluyla girer [12].

4.2.7. Kalsiyum Oksit

Sır bileşimlerinde çoğunlukla kullanılan oksit olmasına rağmen kristal sırlarında tercih edilmez. Düşük sıcaklıklarda sırın viskozitesini artırır. Matlık kazandırır. Diğer sırlarda kalsiyum oksidin mekanik ve kimyasal dayanımını artırıcı etkisi vardır [20].

Sır bileşiminde gereğinden fazla CaO kullanıldığında, α azalırken, kristalleşme eğilimi artar. Eğer kristalizasyon anortit ve vollastonit şeklinde oluyorsa, geniş bir pişirim sıcaklığı aralığında, mat sır üretimi için cesaret verici ortam oluşturur [18].

Kalsiyum oksit sırlara mermer (CaCO₃), dolomit (CaCO₃.MgCO₃), vollastonit (CaO.SiO₂), üleksit (Na₂O.2CaO.5B₂O₃.16H₂O) ve tebeşirden (CaCO₃) alınır.

4.2.8. Stronsiyum Oksit

800-1300 °C sıcaklık aralığında gelişen pek çok sır bileşiminde kullanılır. Sırın viskozitesini yükselterek matlık kazandırır. Parlak sırların mat sırlara dönüştürülmesinde kullanılır. Düşük sıcaklık sırlarında kristalizasyon kontrolü istendiğinde, BaO'e göre daha fazla beyazlık ve akıcılık istendiğinde kullanılmaktadır. Sırlara stronsiyum karbonattan (SrCO_3) alınır [18].

4.2.9. Magnezyum Oksit

Düşük sıcaklıklarda gelişen sırlarda 0,1 mol civarında MgO ilâvesi sırda parlaklık etkisi yapar. Artan miktarlarda sırın viskozitesini yükselterek mat bir görünüm sağlar. Kalsiyum iyonu gibi, yüksek sıcaklıklarda eritkenliği fazladır. Büyük yüzey gerilimine sahip olması yüzünden artan oranlarda kullanıldığında toplanmalı sırlar elde edilir. Sırlara manyezit (MgCO_3), dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), ve talktan ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) alınır [12].

4.2.10. Çinko Oksit

Yüksek sıcaklıklarda eritkenliğinin yanı sıra, sırın viskozitesini düşürmek için kullanılan en etkin hammaddedir.

Sır bileşiminde:

Az miktarda bulunduğu mavi ve yeşil renklerin gelişimini sağlar, beyazlığı artırır. Al_2O_3 ile birlikte, borsuz ve kalsiyum oksit içeriği az olan sırlarda beyazlık ve opaklığı düzenler. Genleşme katsayısını düşürür.

Fazla miktarda bulunduğu; özellikle bazik sırlarda sırın kristalleşme eğilimini güçlendirerek yüzeye mat bir görünüm verir. Çok miktarda bulunduğu; sırın soğuma evresinde çinko silikat (villemit- Zn_2SiO_4) veya çinko alüminat (gahnit- ZnAl_2O_4) kristalleri oluşur. Bu kristaller oluşurken sır bünyesinde bulunan pigmentleri veya renk verici oksitleri bünyesinde toplayarak yüzeye dekoratif özellik verir [21-29].

Çinko oksit, çinko metalinin veya fazla miktarda çinko içeren alaşımların volatizasyonu ve çinko buharlarının direkt oksidasyonu ile üretilmektedir.

4.2.11. Kurşun Oksit

Kurşun oksit, çok güçlü bir eritken olmasının yanında, sıra yüksek parlaklık vermektedir. Kristal sırlarda kullanılır fakat fazla miktarları kristal oluşumunu azaltır. Sırın viskozitesini düşürür ve renk veren oksitlerin sırın içinde daha iyi dağılmasını sağlar. Kurşun oksit sırlara sülyen (Pb_3O_4), mürdesenk (PbO), kurşun karbonat ($PbCO_3$) ve üstübeçten [$2PbCO_3.Pb(OH)_2$] alınır [12].

4.2.12. Bor Oksit

Sırda, cam yapıcı yeteneği açısından silikanın yerine kullanılabilen tek oksit bor oksittir. Bor oksit sırda güçlü bir eritkendir ve orta sıcaklık sırlarının en önemli oksitlerinden biridir. Kristal sırlarda da sıkça kullanılan bor oksit sırın viskozitesini düşürür ve kristal oluşumunu arttırır. Sırlara, borik asit ($B_2O_3.3H_2O$), kalsiyum borat ($CaO.B_2O_3.6H_2O$), çinko borat ($ZnO.2B_2O_3$), üleksit ($Na_2O.2CaO.5B_2O_3.12H_2O$), kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$), pandermite ($2CaO.3B_2O_3.3H_2O$), kristal boraks ($Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$) gibi hammaddelerden alınır [18].

4.2.13. Kalay Oksit

Seramik teknolojisinde “örtücülük” alanında en tanınmış madde olan kalay di oksit (SnO_2) aynı zamanda pek çok seramik boyasının da temelini oluşturur.

Kristal sırlarda pek tercih edilmeyen bir oksittir. Kristal oluşumunu engeller [30].

4.2.14. Titanyum Dioksit

Kristal sırlarda sıkça kullanılır. Sırları matlaştırır ve sodyum oksit ile birlikte kristal oluşum hızını arttırır. Sırlara titanyum di oksit (TiO_2) ile alınır [30].

4.2.15. Zirkonyum Dioksit

Kristal sırlarda zaman zaman kullanılmasına karşın artan oranları kristal oluşumuna ters etkide bulunur. Sırların viskozitelerini yükselterek matlık kazanmalarına yol açar sırlara zirkonyum di oksit (ZrO_2) ve zirkon silikattan ($ZrSiO_4$) alınır [18].

4.3. Kristal Sırların Renklendirilmesinde Kullanılan Oksitlerin Özellikleri

Sırların renklendirilmesinde renk veren oksitle ve onların özel şekilde hazırlanmış boyalarından yararlanır. Genelde renk veren oksitler sır içinde çözünerek, seramik boyaları ise çözünmeden homojen dağılarak renk verirler. Bir sırn renklendirilmesinde çeşitli faktörler vardır, bunların en önemlileri şunlardır:

Renklendirici elemanın türü ve kullanım oranı,

Renklendirilecek sırn bileşimi,

Fırın atmosferi,

Sırn pişirim sıcaklığı.

İyi bir renklendirme için renk verici oksidin sır içerisinde homojen dağılım göstermesi gerekir. Bunu sağlamak amacı ile, sır ile renk veren elemanların iyi bir şekilde öğütülmeleri sağlanmalıdır.

4.3.1. Antimon Oksit

Sırdaki kurşun oksit ve titan oksit ile birleşerek kristal oluşturma hızını arttırır. Ayrıca sırn rengini sarıya dönüştürmede kullanılır [30].

4.3.2. Arsenik Oksit

Örtücü beyaz renk verme özelliğine sahip olmasından dolayı kristal sırlarda pek fazla kullanılmaz [30].

4.3.3. Bakır Oksit

Kristal sırların renklendirilmesinde sıkça kullanılır. Oksitleyici pişirim şartlarında yeşilin değişik renklerini veren bakır oksit, kristal oluşumuna olumlu yönde katkılarda bulunur. Artan oranlarda kullanıldığında sırn içinde yer yer metalik kristaller oluşur [30].

4.3.4. Berilyum Oksit

Genelde matlaştırıcı özelliği olup renk verici özelliğe sahip değildir. Ancak, indirgen atmosferde renk verir. Kristal oluşumunu hızlandırır ve diğer renk veren oksitlerin sırn içerisinde daha homojen dağılmasını sağlar [30].

4.3.5. Bizmut Oksit

Sırların içinde ergitici özelliğe sahiptir ve altın sarısı kristallerin eldesini sağlar [12].

4.3.6. Demir Oksit

Kristal oluşturmaya yatkındır ve sırn rengini oksidan ortamlarda kızıl kahveden, koyu kahveye varan değişik tonlara değiştirir. Artan oranlarda sırn yapısını da etkiler ve kristalleri sırn içine gömülü olan, aventurin sırn oluşturur [12].

4.3.7. Erbiyum Oksit

Kristal sırların renklendirilmesinde seyrek olarak kullanılır. Katıldığı sırn rengini pembeleştirir [30].

4.3.8. Kadmiyum Oksit

Kristal sırlarda sıkça kullanılır. Katıldığı sıra sarı ve kahverengi tonları verir. Kristal oluşumunu hızlandırır [30].

4.3.9. Kobalt Oksit

Kristal sırlarda sıkça kullanılır. Kuvvetli boyama gücüne sahip olmasının yanında iyi bir kristal yapıcı oksittir. Pişirim şartlarına bağlı olmaksızın katıldığı sırlara maviden koyu laciverte kadar değişen renkler verir [20,21,26-28].

4.3.10. Krom Oksit

Yüksek oranda kurşun oksit içeren sırlara katıldığında düşük sıcaklıkta krom kırmızısı kristaller elde edilir. Yüksek sıcaklık kristal sırlarında ise sıra yeşil renk verir [30].

4.3.11. Mangan Oksit

Kristal yapıcı ve renklendirici özelliğinden dolayı sırlarda sıkça kullanılır. Kahverenginin tüm tonlarını elde etmek mümkündür. Yüksek oranlarda kullanıldığında sırn matlaştırırken kendine özgü mangan kristalleri oluşturur [30].

4.3.12. Molibden Oksit

Katıldığı sırn viskozitesini düşürür ve kristal oluşumunu hızlandırır. Genelde sarı renk tonları verirken, yüksek çinko oksitli, silisli sırlarda yıldız, çiçek etkili kristaller oluşturur [30].

4.3.13. Nikel Oksit

Diğer sırlarda olduğu gibi, kristal sırlarda da yüksek yüzey gerilimi nedeni ile sırda toplanmalara neden olur. Katıldığı sırn rengini maviye boyar [30].

4.3.14. Uranyum Oksit

Yüksek çinkolu ve borlu bir sırn içine katıldığında zeytin yeşili renk verirken, çinko oksidin sırdan çekilmesi sonunda kırmızı ve sarı tonlarda renkler elde edilir. Pahalı olmasına rağmen kristal sırlarda tercih edilen bir oksittir [30].

4.3.15. Vanadyum Oksit

Kristal sırların renklendirilmesinde sıkça kullanılan bir oksittir. Katıldığı oranlara göre açık ve koyu sarı arasında renk tonları verir ve kristalleşmeyi artırır [30].

4.3.16. Volfram Oksit

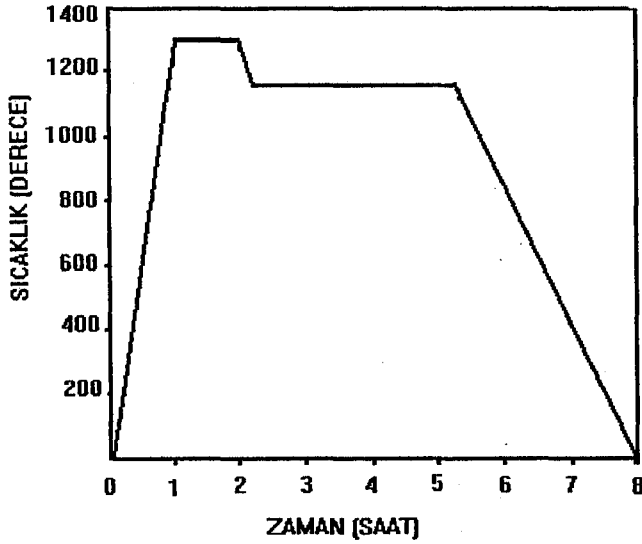
Kristal oluşumunu artırırken, bir yandan da sırn rengini, katılan diğer renk verici oksitlere göre boyar. Çiçek şeklinde kristal efektlerinin oluşumunu sağlar [30].

4.4. Kristal Sırların Pişirilmesi

Kristal sırlar oksidan yada nötr atmosfere sahip elektrikli fırınlarda çok hassas bir pişirim çevrimi sonucunda elde edilirler. Bu tür uygulamalarda sır, ergime noktasından fırından çıkarılıncaya kadar çok yavaş soğutulmalıdır. Akışkan olan kristal sırlarının kristaller oluşurken form üzerinden akmadan kalması sağlanmalıdır. Ayrıca olgunlaşma sıcaklığında gereğinden fazla bekleme, sırnın formun dik yüzeylerinden akmasına yol açacağından kristal yapı oluşumu için gerekli kalınlık elde edilemez [21,26,30].

Kristal sırlar taşıdıkları gerilmeler nedeni ile, soğumanın yavaş yapılmadığı durumlarda, soğuma çatlağı hatasına sebep olabilirler. Bunun önüne geçmek için fırın, soğuma sırasında, ergime derecesinin altında uygun bir sıcaklığa yükseltilip soğutulursa hem çatlaklar ortadan kalkar hem de iyi bir soğutma ile kristal nüvelerinin büyümeleri için gerekli ortam yaratılmış olur.

Şekil 4.1'de iyi bir kristal sır elde etmek için kullanılan bir ısıl çevrim eğrisini göstermektedir [30]



Şekil 4.1. Kristal sır eldesinde kullanılan bir pişirim eğrisi

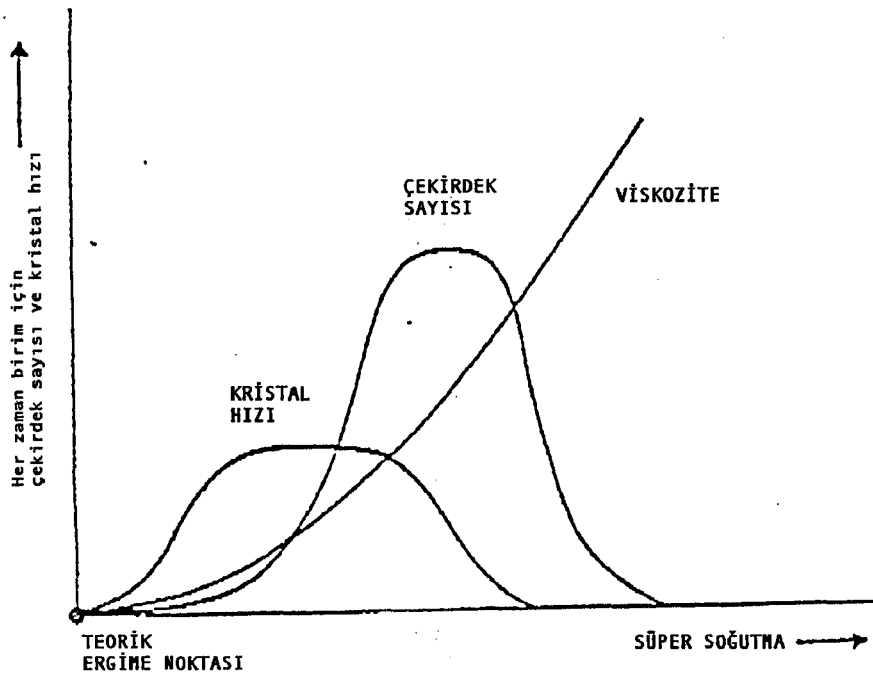
4.4.1. Sır İçinde Kristal Çekirdeklerinin Geliştirilmesi

Ergimiş silikat ağ yapısı içinde, sıcaklık azaldıkça yapısal değişimler viskozitenin artışından dolayı sınırlanır. Bu durum ergime sıcaklığının altında kararlı durumda kristalizasyona sebep olurken çabuk soğutulmuş meta kararlı bir eriyiğin içinde hızla viskozitenin artmasını sağlar [31].

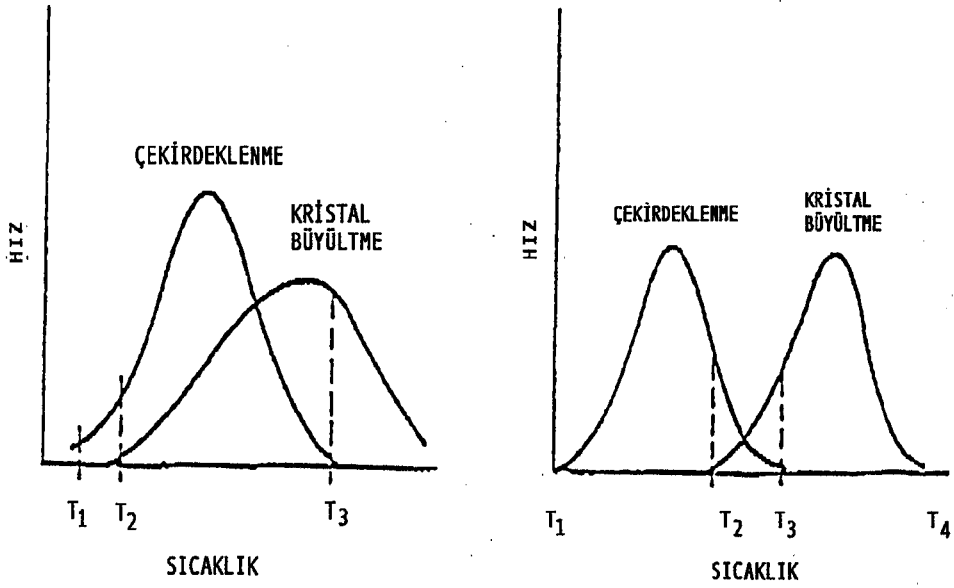
Tamman'a göre sır içerisinde görünür kristallerin oluşumu 3 şarta bağlıdır [16]:

- 1- Çekirdeklendirici sayısı
- 2- Kristallerin gelişim oranı
- 3- Eriyik viskozitesi.

Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının viskozite ile ilişkisi Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

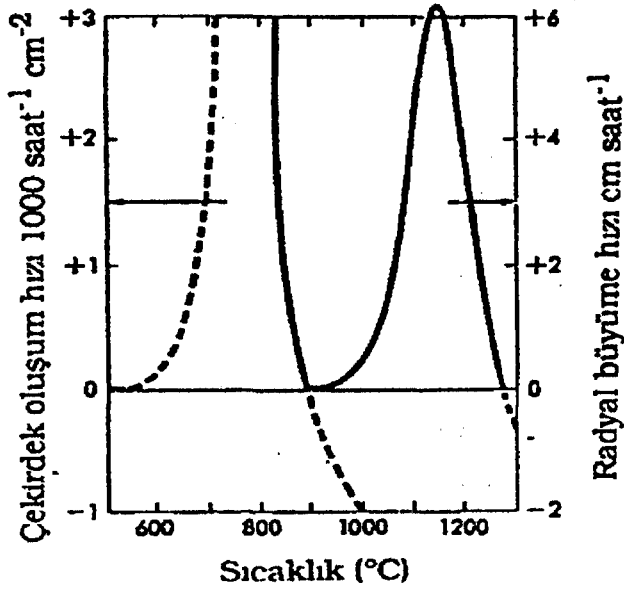


Şekil 4.2. Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının viskozite ile ilişkisi [16]



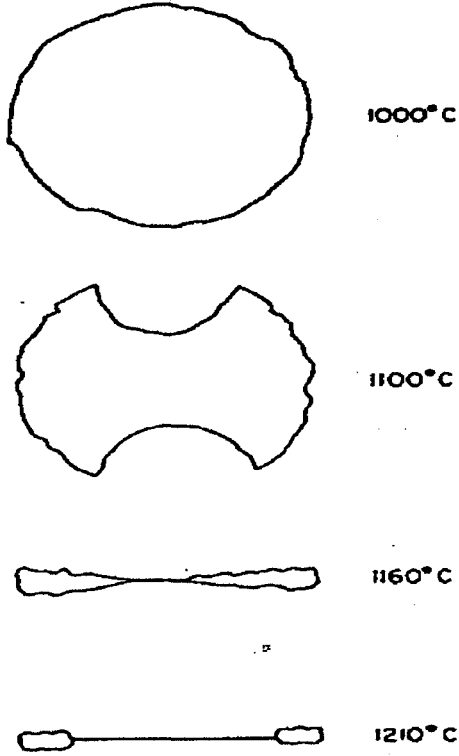
Şekil 4.3. Çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının sıcaklığa göre fonksiyonunun şematik gösterimi [15]

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi T_1 ve T_2 sıcaklıkları ne kadar farklı ise proses kontrolü o kadar kolay yapılır, zira T_1 ve T_2 sıcaklıkları arasında çekirdekler oluşturulur ve T_3 - T_4 sıcaklıkları arasında ise kristal gelişimi sağlanır [15].

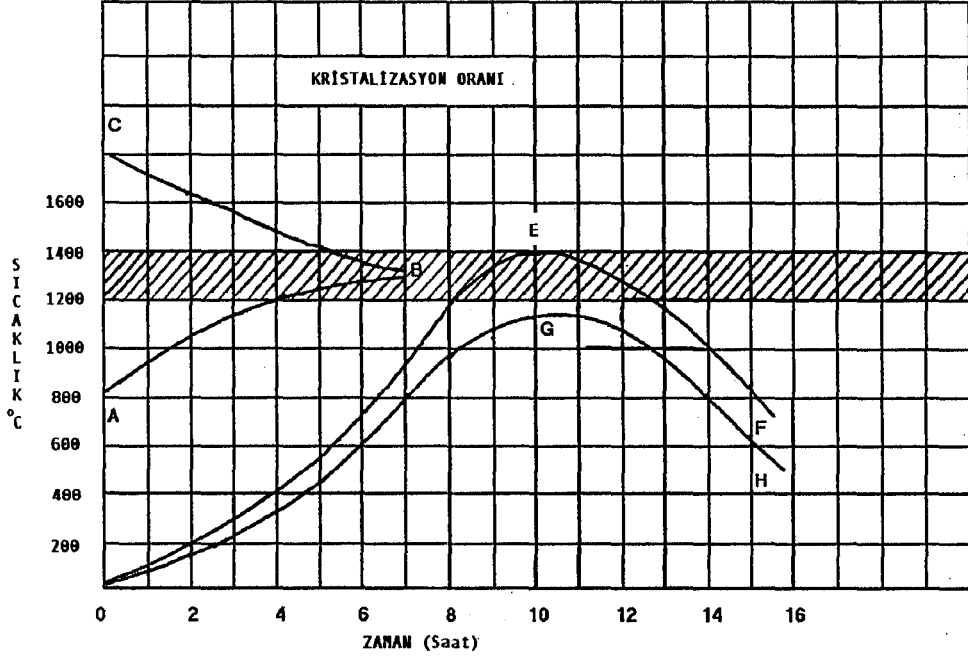


Şekil 4.4. Kristal çekirdeklerin oluşum grafiği[30]

Sır içerisinde kristalizasyon iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada çekirdek oluşumu söz konusudur. Yani atomların düzenli olarak dizilmesiyle birim çekirdek oluşur. İkinci aşamada ise, bu kristal nüveler ilâve atom veya atom gruplarıyla sistematik bir şekilde büyür. Kristallerin şekilleri pişirim sıcaklığına bağlı olarak iğneselden (yüksek sıcaklık), küresele (düşük sıcaklık) doğru değişir [30] (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Değişik sıcaklıklarda kristal çekirdeklerinin gelişimi [30].



Şekil 4.6. Sıcaklık ve zamana bağlı olarak kristal gelişimi [30]

Tammann'ın belirttiği kristal oluşumu için gerekli şartları deneylerinde uygulayan Mellor'un ulaştığı sonuçlar Şekil 4.6'da gösterilmiştir[16]. Burada ABC eğrisi artan sıcaklıkla oluşan kristalizasyon oranını gösterir. Buna göre kristal nüvelerin oluşumu 800 °C de başlar ve 1200 °C ye kadar artan ivme ile devam eder. B noktasında yaklaşık 1350 °C sıcaklıkta kristal nüvelerin oluşumu maksimuma ulaşır. Bu sıcaklığın üzerinde ısıl hareketlilik ve atomlar arasındaki bağların zayıflaması nedeni ile kristal çekirdeklerin oluşumu azalır

Taralı alan kristalizasyon zonu olarak tanımlanır. DEF sınırı pişirim eğrisidir. Sırlanmış parçanın kristalizasyon zonuna girmesi yaklaşık 7,5 saatte gerçekleşir. Bölge içerisinde tepe noktasına ulaşması ise 10 saattir. DGH eğrisi ise aynı sır ile sırlanmış parçanın kristalizasyon zonuna girmeden pişirilmesi ile elde edilmiştir. Bu parçada kristalizasyon görülmemiştir [16].

Sır kompozisyonunu oluşturan hammadde ve oksitlerin seçimi kristal sır uygulamalarında önem kazanır. Sodyum, potasyum, kalsiyum, mangan, çinko vb. düşük atom ağırlıklı oksitler sırlara güçlü kristalleşme eğilimi sağlarlar.

Kristal sır bünyesinde mümkün olduğunca az alüminyum oksit kullanılmalıdır. Çünkü bu tür sırlarda Al^{+3} kasyonu şebekenin köprü görevi görmeyen oksijen iyonları ile AlO_4 koordinasyonunu oluşturur ve şebeke

oluşturan oksit şeklinde görev yapar. AlO_4 ve SiO_4 aynı koordinasyona sahip olmalarına rağmen, farklı değerliliktedir. Değerlilik dengesini burada alkali ve toprak alkali iyonları tamamlar. $2SiO_2$ bir Al_2O_3 ile yer değiştirirse, her Al^{+3} iyonu bir Na^+ iyonu ile komşu olur. Neticede şebekedeki ayrılma yerleri kapanır böylece camın viskozitesi artar [31].

Bazik oksitler grubunda yer alan oksitlerin sayısı ne kadar az olursa kristal oluşturma eğilimleri de o kadar artar. Sayılarının artması karşısında ergime ve saydamlıkla karşılaşılır [12].

Kristal nüvelerinin en iyi geliştiği sırlar alkali sırlardır. Seger formülünde 0,4-0,7 mol Na_2O yada K_2O içeren sırlar demet şeklinde kristaller oluşturur. Fakat alkali oranlarının yüksek olduğu durumlarda sırların fritlenmesi gerekir. Aksi takdirde alkalilerin bir kısmı suda çözünebilir [30].

Kristal sırların çekirdekleri oluşturmaları için Seger formülünde 0,3-0,6 mol ZnO kullanılmalıdır. Çinko oksidin titanyum di oksit ile birleşmesi sonucu kristal çekirdeklerin gelişimi hızlanır.

Titan oksidi yüksek kristal sır da kristal nüveleri oluşurken, aynı zamanda da titan okside özgü titanat dalgaları oluşur. Ayrıca titan oksit çok ince öğütülürse oluşan kristallerin boyutu da küçülür. Seger formülünde bu oksit 0,3 mol civarında kullanılmalıdır. Sırın asidik karakterli eleman sınıfını oluşturan titan oksit, silisyum di oksit en iyi kristalleşen çekirdekleri üretirken, daha düşük atom ağırlığına sahip bor oksidin kristalleşmeye katkısı olmaz ve sıra parlaklık kazandırır [12].

Baryum oksit, kurşun oksit gibi yüksek atom ağırlığına sahip oksitler kristalleşmeye negatif etkide bulunmakla birlikte, sınırlı miktarlarda kullanıldığında silisle birlikte camsı yapıyı oluşturur.

Kristal sırlar aşılama yöntemiyle uygulandıkları zaman fritleme işleminden geçirilmeleri gerekir. Fritleme işleminden sonra kristal nüvelerinin sır içinde çok daha büyük ve kontrollü olduğu gözlenir. Çinko oksit, kuvars ve ergitici oksit olan sodyum oksit birlikte fritlenirse, kristal sırların aşılmasında kullanılan çinko filizi elde edilir [30].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Malzeme ve Yöntem

Deneysel çalışmalara esas olan atık malzeme Türkiye'nin en önemli feldispat kaynaklarından birini meydana getiren Aydın-Çine yöresinden temin edilmiştir. Bu atık bölgede üretim yapan firmaların triyaj atığı olarak tabir ettiği, açık işletme atık döküm sahalarında depo edilen rutil (TiO_2) tenörü yüksek albit cevherinden oluşmaktadır.



Şekil 5.1. Albit triyaj atığının görünümü

Deneylerde kullanılacak olan malzeme numune alma yöntemleri göz önünde tutularak atık sahasından alınmıştır. Örnekler homojenizasyonun sağlanması amacıyla kırıcı ve öğütücülerden geçirildikten sonra 60 °C sıcaklıktaki etüvde 24 saat boyunca kurutularak sabit tartıma getirilmiştir.

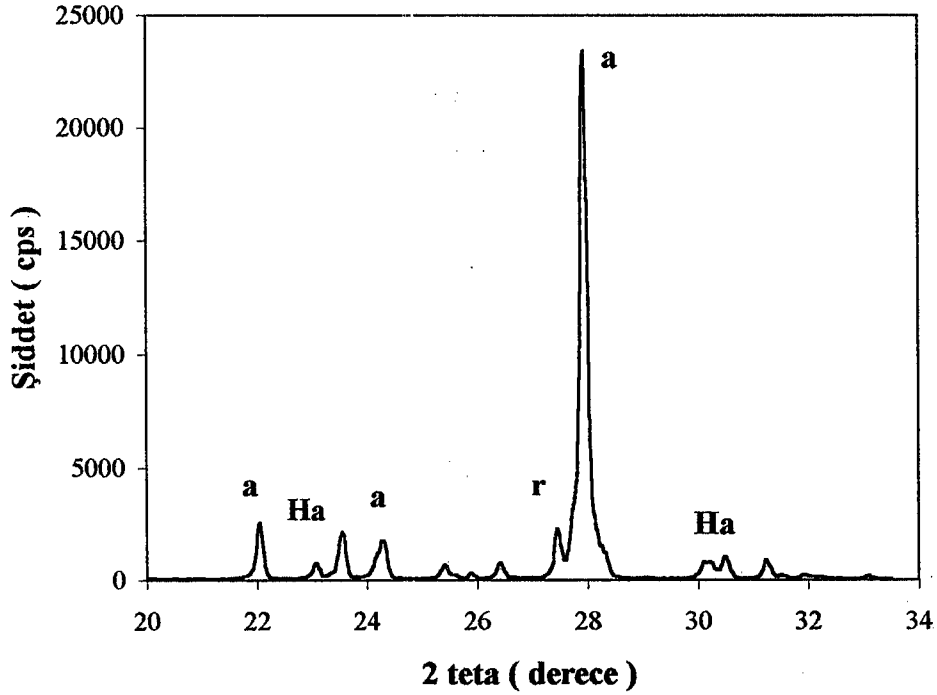
Çizelge 5.1'de triyaj atığının kimyasal analizi görülmektedir.

Çizelge 5.1. Triyaj atığının oksit bileşimi

Oksit	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	K.K
Triyaj Atığı	57,0	19,3	0,1	8,5	2,5	-	10,3	0,1	2,0	0,2

K.K: Kızdırmazlık Kaybı

Yapılan XRD analizi sonucunda (Şekil 5.2) triyaj atığında, albit (Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂), rutil (TiO₂) ve apatit [Ca₅(PO₄)₃(OH)] minerallerinin varlığı belirlenmiştir.



Şekil 5.2. Triyaj atığının XRD paterni (a: Albit, r: Rutil, Ha: Apatit)

Kimyasal ve mineralojik analizlerde görüldüğü üzere atık malzeme önemli miktarda TiO₂ içermektedir. Sırlarda kitlesel kristalleşmeyi arttıran TiO₂, Zr₂O gibi saf oksitlerin kullanımı bunların üretim süreçleri maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı nihai ürünün fiyatını da arttırmaktadır. Dolayısıyla TiO₂ içeriği yüksek olan bu atık malzemenin çinko içerikli kristal sırlarında kullanılması

durumunda hem bir atık malzemenin değerlendirilmesi hem de feldispattan gelen maliyetin azaltılması ve TiO₂'nin sağlayacağı kristal efektlerinden faydalanılması amaçlanmıştır.

5.2. Sır Hazırlama

Deneysel çalışmaların başlangıcında çinko oksit içerikli bir kristalin sır bileşimi esas alınmıştır. Başlangıç sıri reçetesi içinde yer alan feldispat yerine albit triyaj atığı belirli miktarlarda kullanılarak S₁ adı altında yeni sır bileşimi sentezlenmiştir (Çizelge 5.2 ve 5.3).

Çizelge 5.2. Başlangıç sıriın Seger Formülü

0,10 KNaO		
0,05 CaO	0,25 Al ₂ O ₃	2,0 SiO ₂
0,80 ZnO		
0.05 BaO		

Çizelge 5.3. S₁ Sıriın Seger Formülü

0,097 Na ₂ O		
0,005 K ₂ O		
0,048 CaO	0,240 Al ₂ O ₃	1,910 SiO ₂
0,039 MgO	0,003 Fe ₂ O ₃	0,011 TiO ₂
0,763 ZnO		
0,048 BaO		

Hassas hammadde tartımından sonra S₁ sır harmanı 150 devir/dakika hıza sahip bilyeli sır değirmenlerinde 1 saat 15 dakika yaş öğütmeye tabi

tutulmuşlardır. Daha sonra her sıra sırasıyla ayrı ayrı olmak üzere, ağırlıkça % 0,3 CoO, % 3 CoO, % 1,17 ham limonit, % 1,0 limonit bazlı pigment, % 0,6 CuO, % 0,6 MnO₂ renklendirici oksit ilâveleri yapılarak her bir sır 45 dakika daha yaş öğütmeye tabi tutulmuştur. Öğütme sonrası sırlar 100 meşlik (-63µm) elekten geçirilerek daha önce 1000 °C'de 1 saatlik bisküvi pişirime tabi tutulmuş 60x60x15 mm boyutundaki Kütahya Güral Porselen A.Ş'nin yumuşak porselen bünyelerine ragle ile çekilmek suretiyle uygulanmışlardır.

Sırlı plakalar kurutulduktan sonra, sır pişirimi için 1200–1250 ve 1280 °C sıcaklıkları kullanılmıştır.

5.3. Karakterizasyon

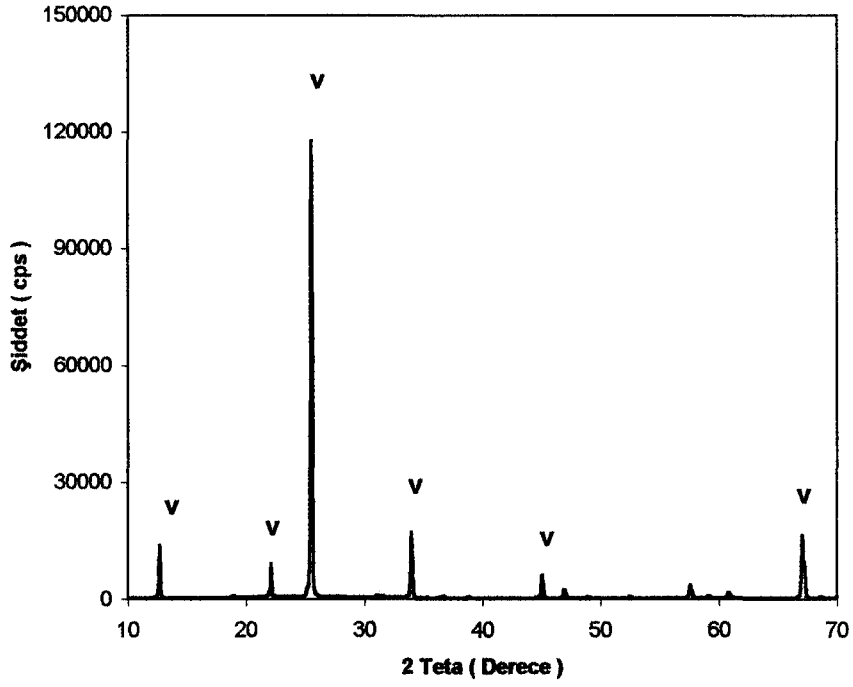
Sır pişirimi sonrası elde edilen yüzeyler CuK_α radyasyonlu XRD (Rigaku Rint 2000 Series) incelemelerine tabi tutulmuşlardır. X-ışını difraksiyonlarından elde edilen sonuçların teyidi için aynı sır örneklerinin ince bir karbon veya altın film ile kaplanarak SEM (CamScan S4 SEM, 20 kV) ve EDX (LINK ISIS 300) çalışmaları da yapılmıştır.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

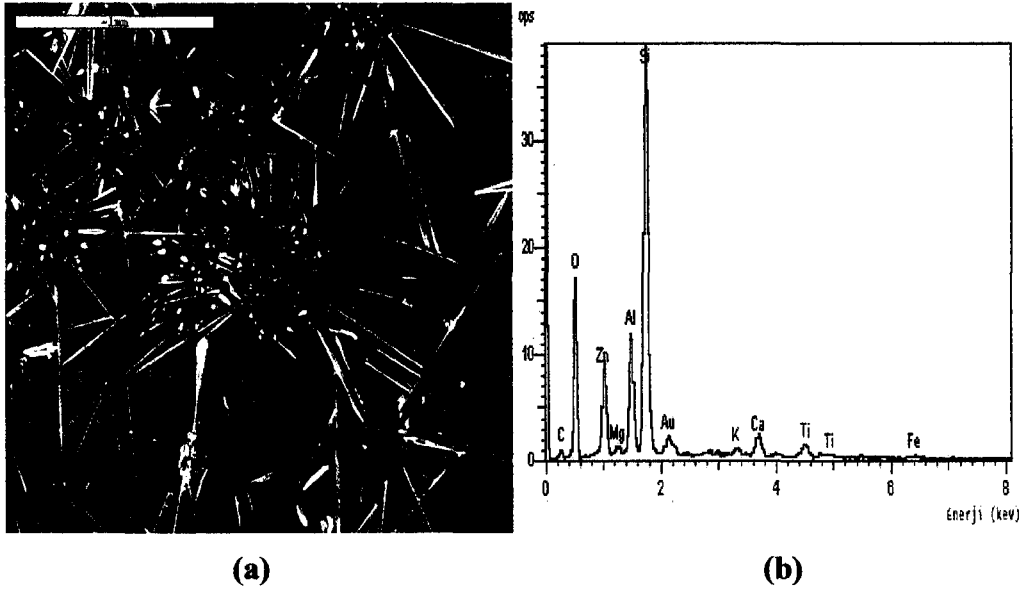
S1 sırası ile yapılan çalışmalara ait fotoğraflar, x-ışını difraksiyon paternleri taramalı elektron mikroskop görüntüleri ve x-ışını enerji saçılımlı spektrometre ile kimyasal analiz sonuçları ve uygulama örnekleri, Şekil 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7, 6.8, 6.9, 6.10, 6.11, 6.12, 6.13, 6.14, 6.15, 6.16, 6.17, 6.18, 6.19, 6.20, 6.21, 6.22, 6.23, 6.24, 6.25' de verilmiştir.



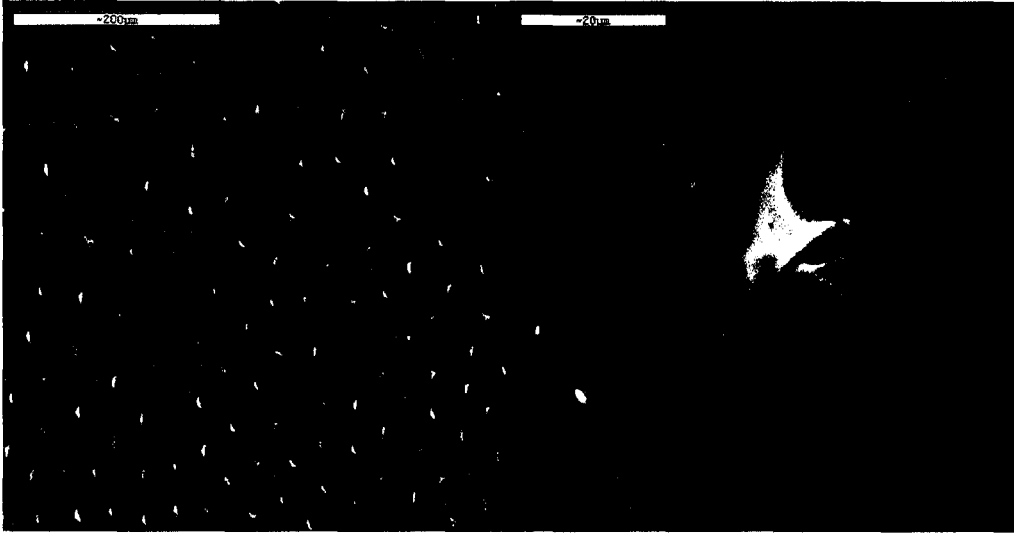
Şekil 6.1 Renklendirici oksit ilâvesi yapılmamış S₁ sıranın pişirim sonrası görünümü



Şekil 6.2 Renklendirici oksit ilâvesi yapılmamış S₁ sırnın XRD paterni (v: villemmit)

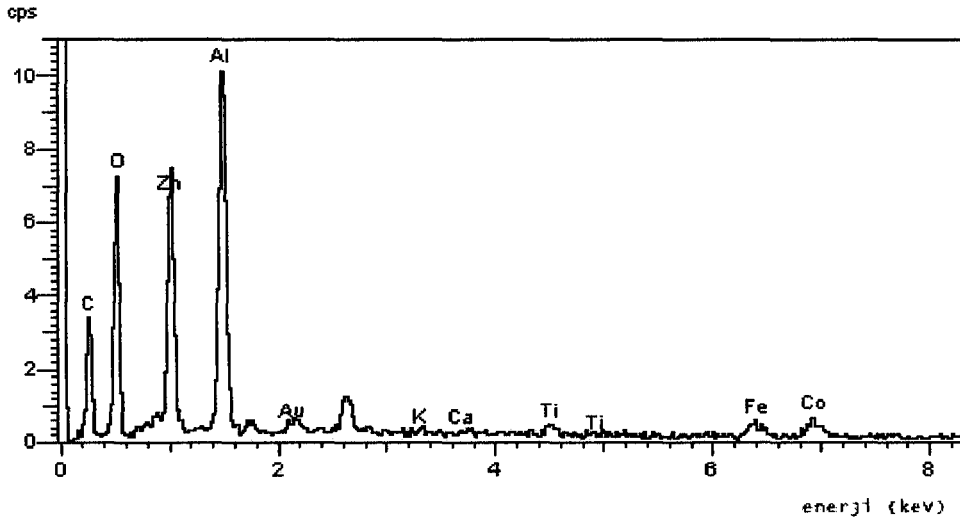


Şekil 6.3 Renklendirici oksit ilâvesi yapılmamış S₁ sıri içerisinde çubuk şeklinde görünen villemmit kristallerinin (a) SEM görüntüsü ve (b) villemmit fazını gösteren EDX sonuçları



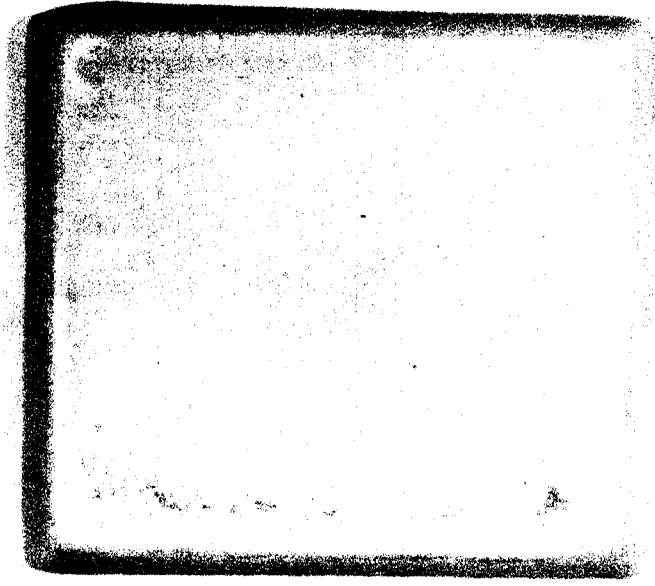
(a)

(b)

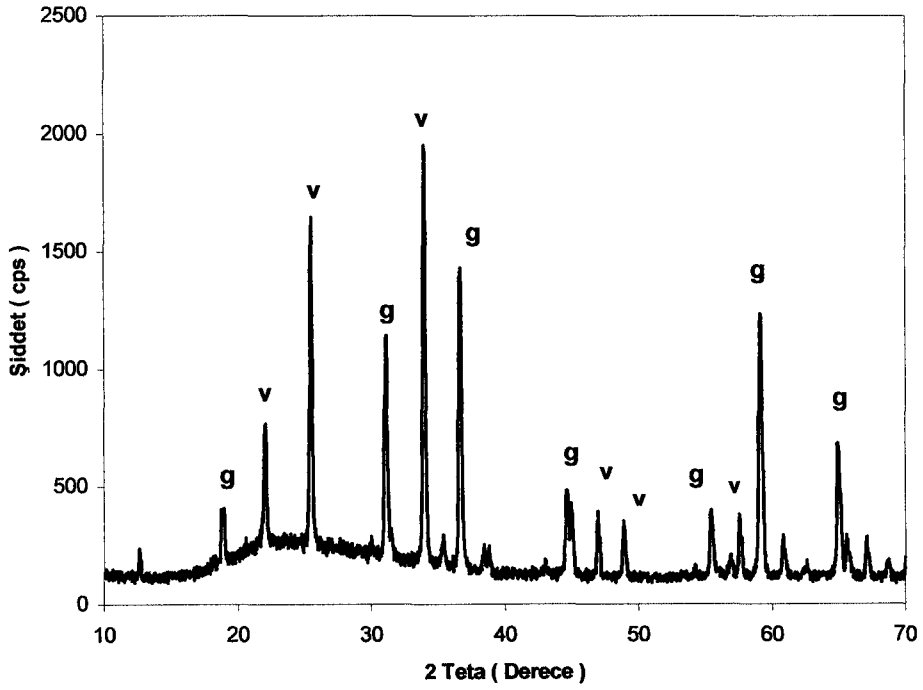


(c)

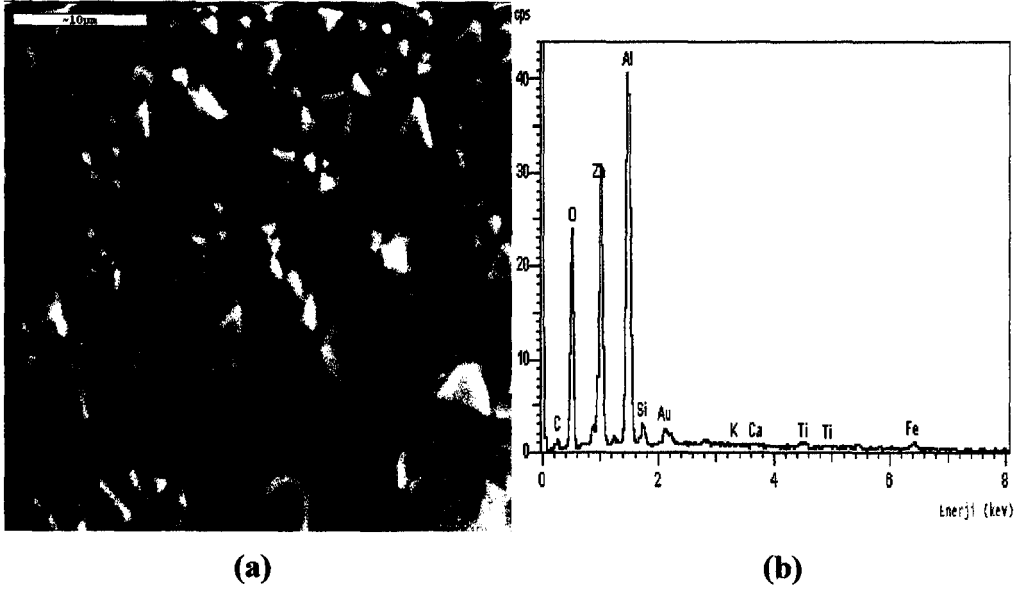
Şekil 6.4 Renklendirici oksit ilâvesi yapılmamış S₁ sırtı içerisinde yıldız şeklinde görünen gahnit kristallerinin (a), (b) SEM görüntüsü ve (c) gahnit fazının varlığını gösteren EDX sonuçları



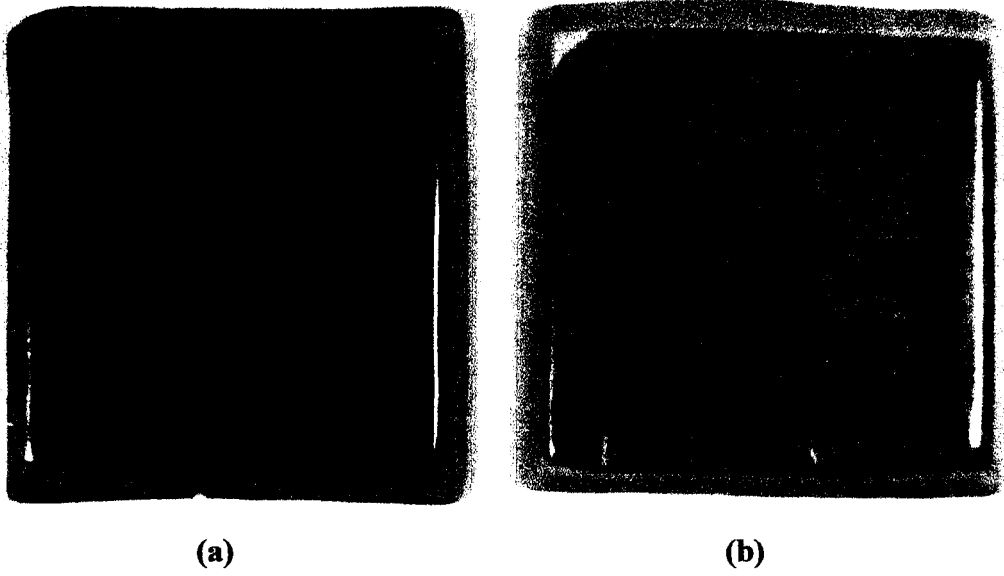
Şekil 6.5 % 0,6 CuO içeren S₁ sırnın pişirim sonrası görünümü



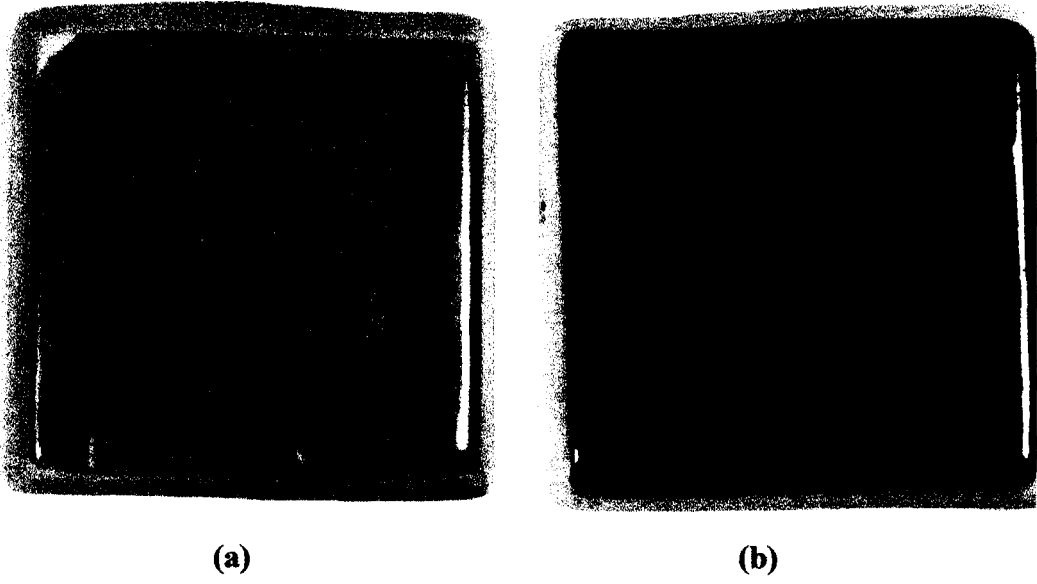
Şekil 6.6 % 0,6 CuO içeren S₁ sırnın XRD paterni (g: gahnit, v: villemite)



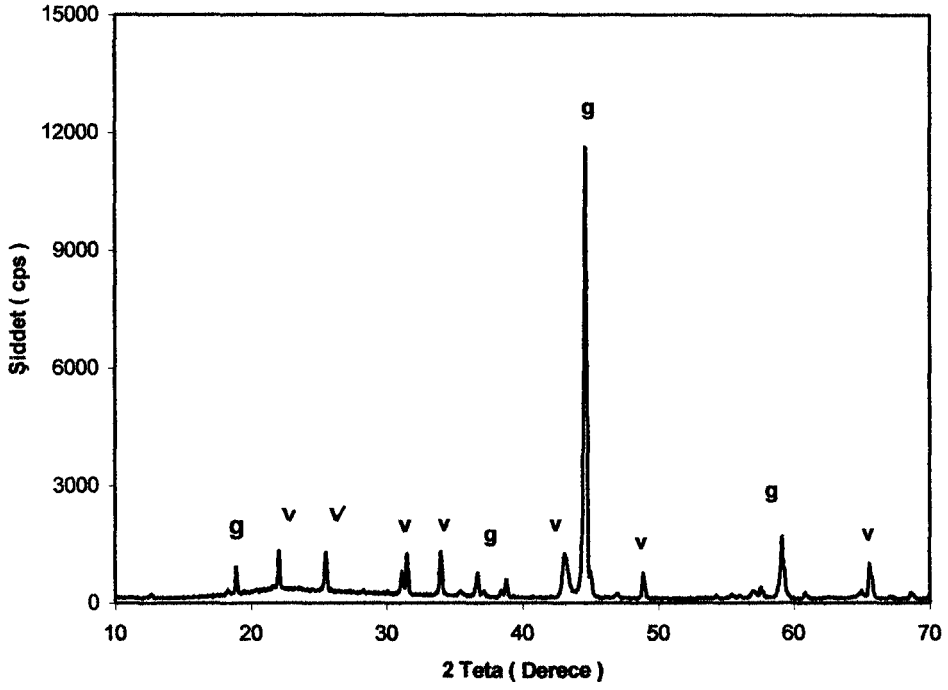
Şekil 6.7 % 0,6 CuO içeren S_1 sırında üçgen şekilli gahnit kristalleri (a) SEM görüntüsü ve (b) EDX sonuçları



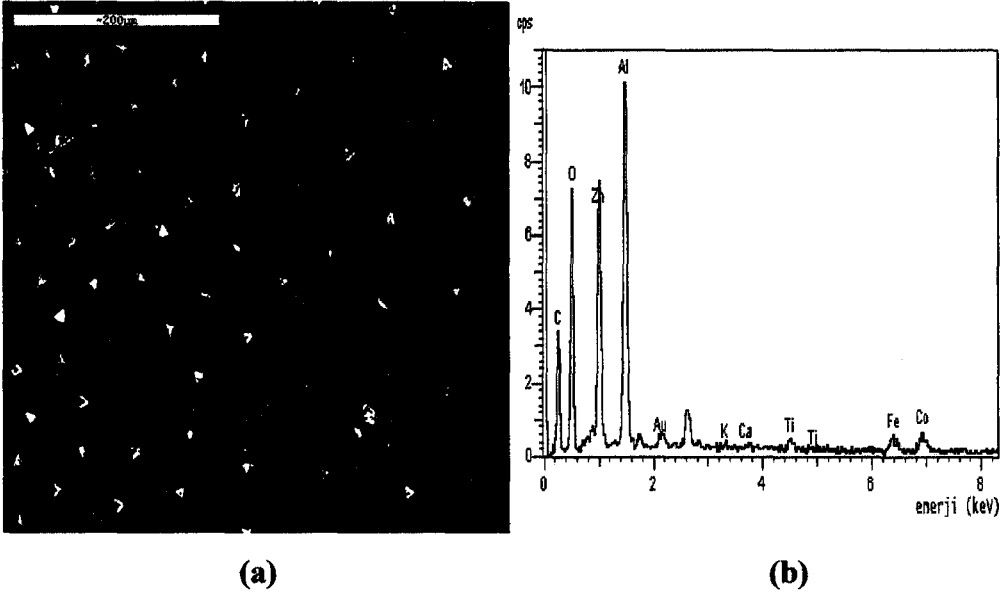
Şekil 6.8 % 0,3 CoO içeren S_1 sırrının (a) 1200 °C ve (b) 1250 °C 'de pişirim sonrası görünümü



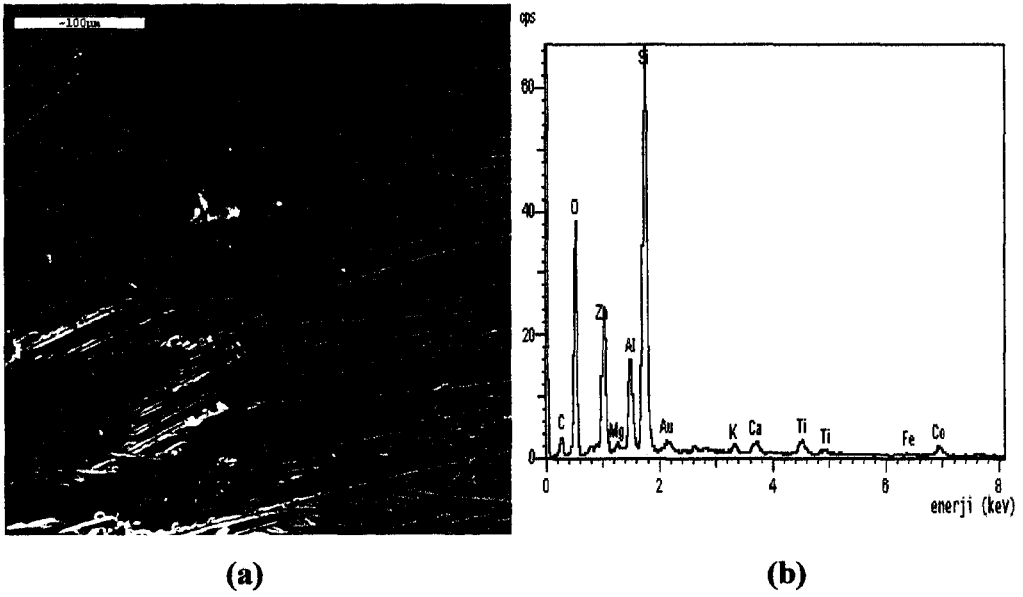
Şekil 6.9 (a) % 0,3 CoO ve (b) %3 CoO içeren S₁ sırlarının 1250 °C'de pişirim sonrası görünümü



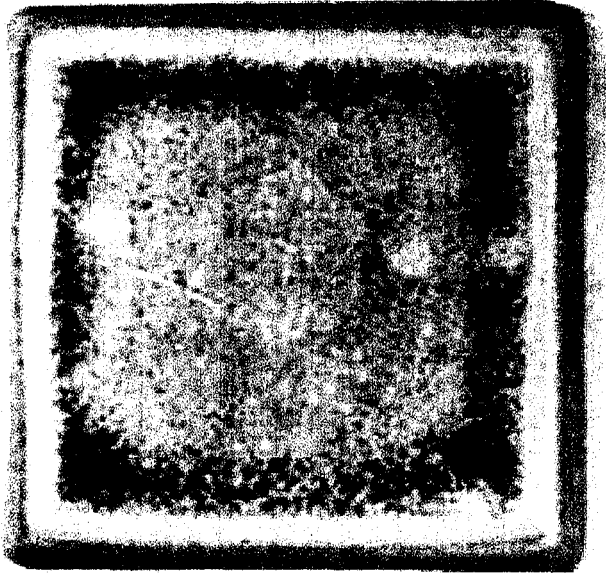
Şekil 6.10 % 3 CoO içeren pişirilmiş S₁ sırlarının XRD paterni (g: gahnit, v:villemit)



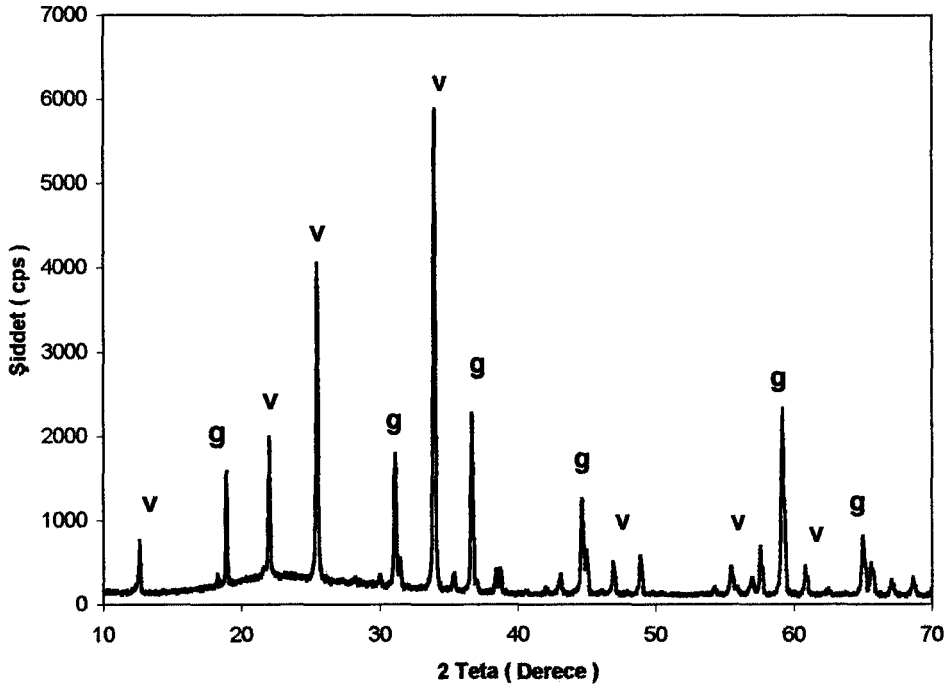
Şekil 6.11 % 3 CoO içeren S_1 sırında parlak yıldız şeklinde görülen gahnit kristallerinin (a) SEM görüntüsü ve (b) EDX sonuçları



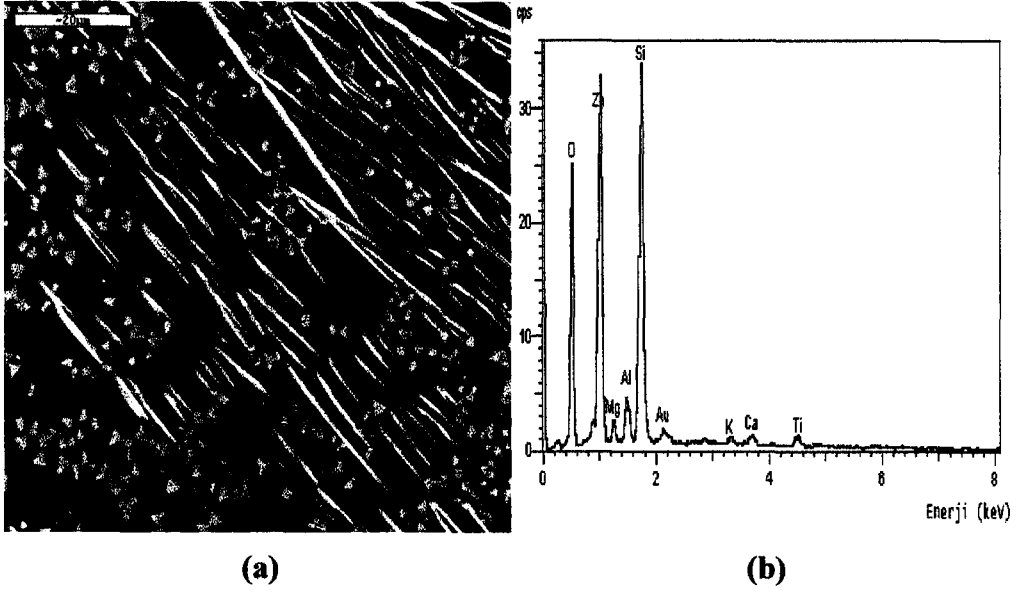
Şekil 6.12 % 3 CoO içeren S_1 sırında yaprak şeklinde oluşmuş villemit kristallerinin (a) SEM görüntüsü ve (b) EDX sonuçları



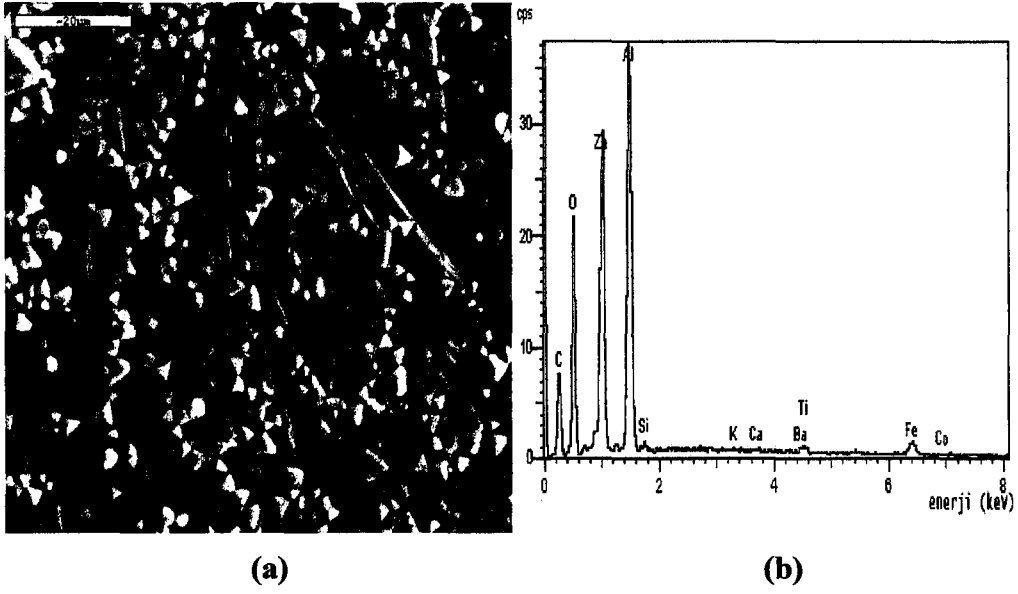
Şekil 6.13 % 0,6 MnO₂ içeren S₁ sırnın pişirim sonrası görünümü



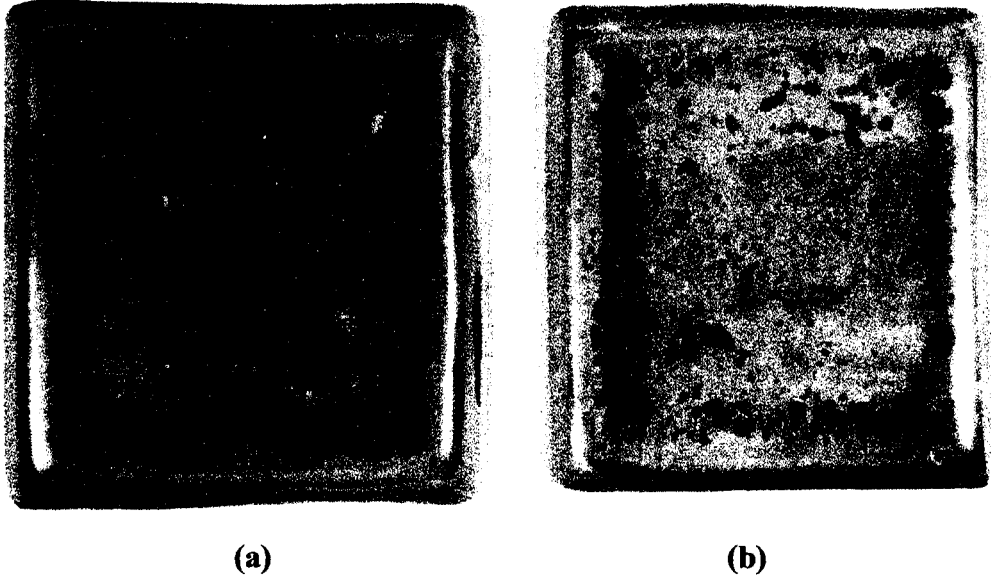
Şekil 6.14 % 0,6 MnO₂ içeren S₁ sırnın XRD paterni (g: gahnit, v: villemite)



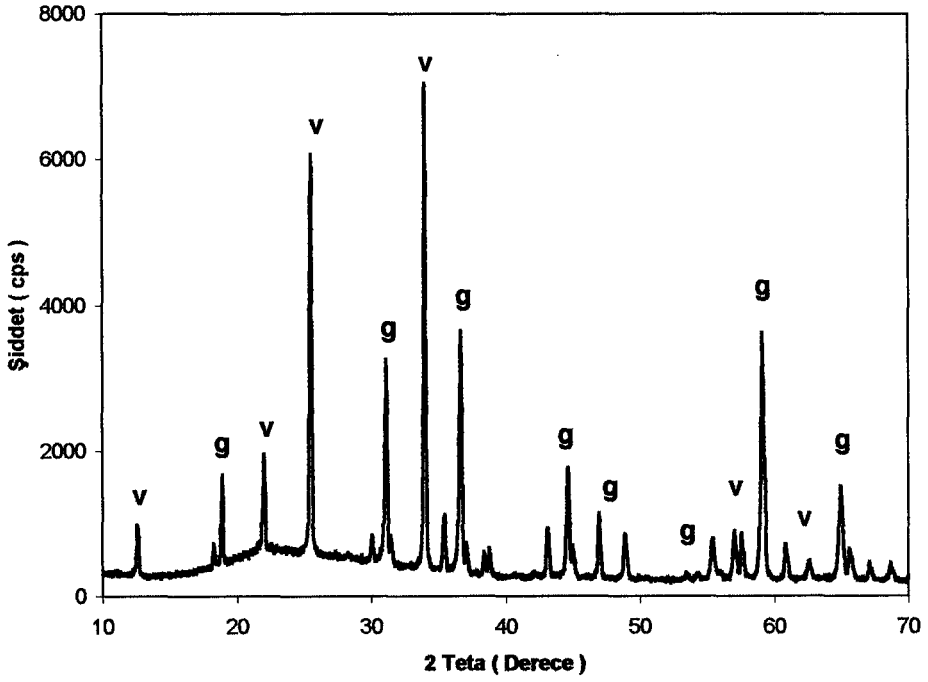
Şekil 6.15 % 0,6 MnO₂ içeren S₁ sırında çubuk şeklinde görünen villemite kristallerinin (a) SEM görüntüsü ve (b) EDX sonuçları



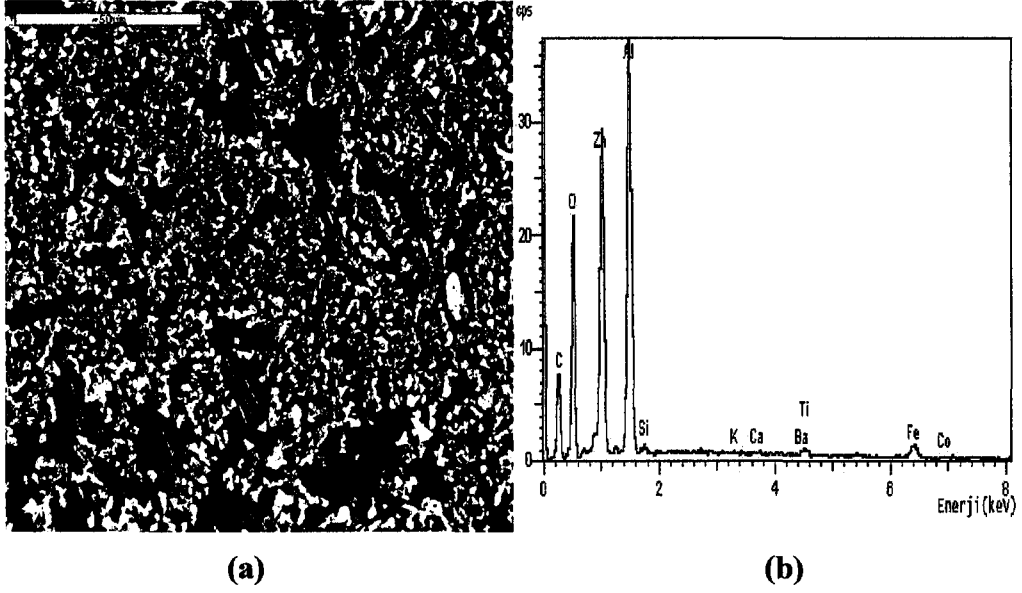
Şekil 6.16 % 0,6 MnO₂ içeren S₁ sırında tüçgen şeklinde görünen gahnite kristallerinin (a) SEM görüntüsü ve (b) EDX sonuçları



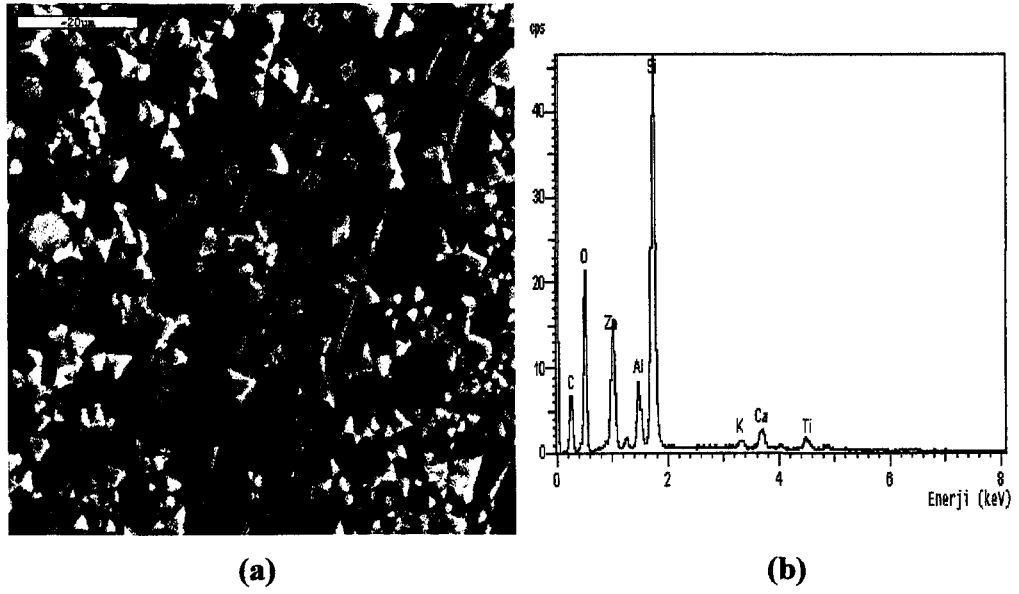
Şekil 6.17 Ağırlıkça (a) % 1,17 ham limonit ve (b) % 1 limonit bazlı pigment içeren S₁ sırnın 1250 °C'de pişirim sonrası görünümü



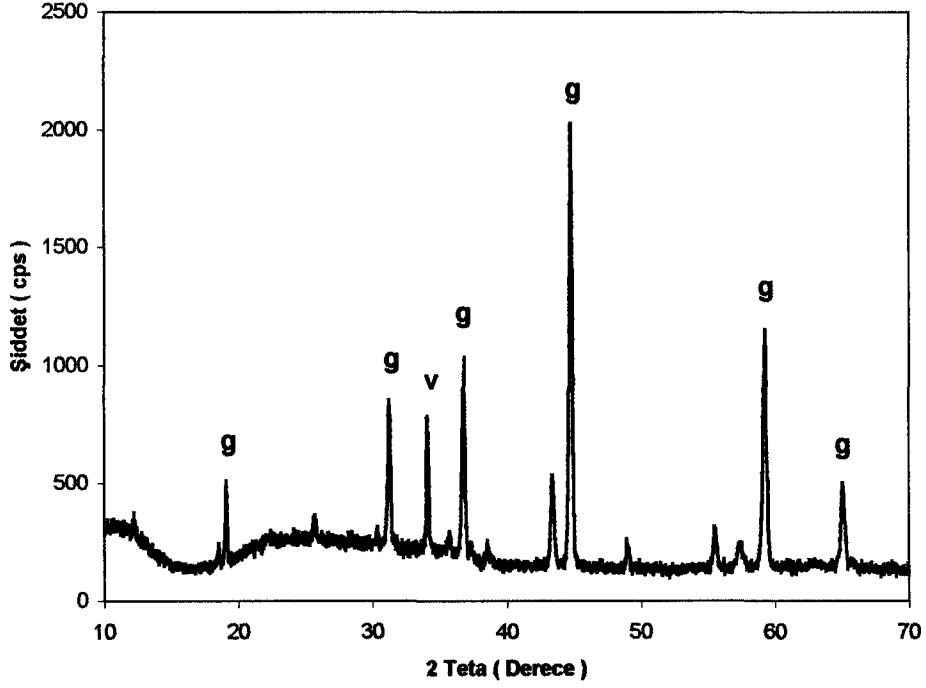
Şekil 6.18 % 1,17 ham limonit içeren S₁ sırnın XRD paterni (g: gahnit, v: villemite)



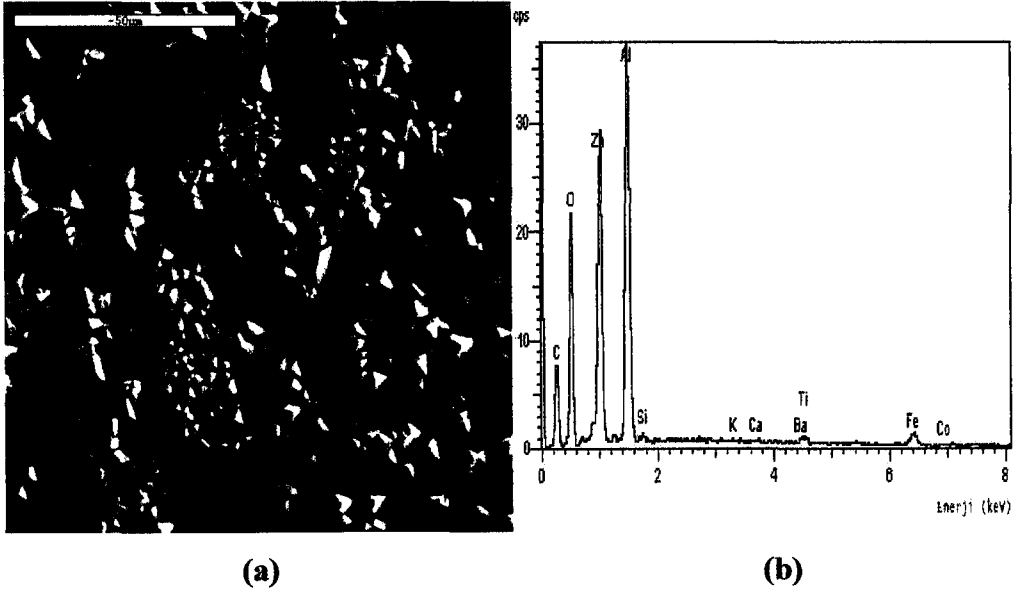
Şekil 6.19 % 1,17 ham limonit içeren S₁ sırnının (a) SEM görüntüsü (Dağınık parçacıklar gahnit kristalleri olarak belirlenmiştir), (b) gahnit fazını gösteren EDX sonuçları



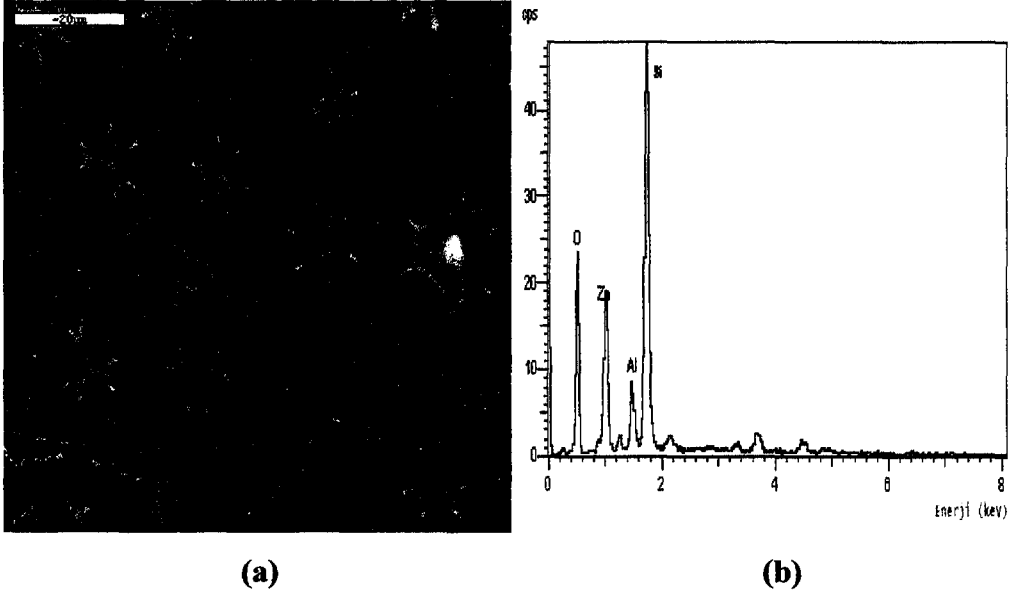
Şekil 6.20 % 1,17 ham limonit içeren S₁ sırında çubuk şeklinde görünen villemit ve üçgensel gahnit kristallerinin (a) SEM görüntüsü ve (b) villemit fazını gösteren EDX sonuçları



Şekil 6.21 Ağırlıkça % 1 limonit bazlı pigment içeren S₁ sırnın XRD paterni (g: gahnit, v:villemite)



Şekil 6.22 % 1 limonit bazlı pigment içeren S₁ sırnın (a) SEM görüntüsü (Parlak taneler gahnit kristalleri olarak belirlenmiştir) ve (b) gahnit fazını gösteren EDX sonuçları



Şekil 6.23 % 1 limonit bazlı pigment içeren S_1 sırında yaprak görünümlü villemmit kristalleri ve yıldızimsı gahnit kristallerini gösteren (a) SEM görüntüsü ve (b) villemmit fazını gösteren EDX sonuçları



Şekil 6.24 % 0,3 CoO ile renklendirilmiş S_1 sırnın bir endüstriyel ürün yüzeyindeki görünümü



Şekil 6.25 % 3 CoO içeren S₁ sırımın bir vazo yüzeyindeki görünümü

7. İRDELEME

Porselen sırları bileşimlerinde alkali ve toprak alkali oksitlerini bulunduran ham sırlardır. Elde edilmeleri açısından çeşitli zorluklar gösterebilirler de suda çözünmemesi, HF, fosforik asit ve H_2SO_4 ' in sıcak buharları dışında tüm çözeltilere dayanıklı, sert, çizilmez, mekanik açıdan sağlam olmaları sebebiyle vazgeçilmez unsurlardır [21]. Özellikle süs eşyası yapımında kullanılacak porselenlerin dekoratif çekiciliklerini arttırmak için kristalin sır uygulamaları yapılmaktadır.

Esas alınan yumuşak porselen çinko kristal sır kompozisyonu normal oksitleyici pişirim şartlarında 1280 °C'de yapılan pişirim sonucu olgunlaşabilirken albit triyaj atığı ilâveli sırların tümü 1200 °C'de yapılan pişirim sonucu olgunlaşmışlardır.

Yaklaşık % 88 oranında albit içeren triyaj atığının çinko esaslı yumuşak porselen kristalin sırlarında kullanımı 1280 °C olan olgunlaşma sıcaklığını 1200 °C' ye çekmiştir [21,23]. Kristal gelişiminin sağlanması ise ancak 1250 °C'de yapılan sır pişirimleriyle elde edilmiştir. Doğal olarak böylesi bir durum pişirim maliyetlerinin azaltılmasında önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Çinko oksit kendi başına veya kitlesele kristalleşmeyi arttıran çekirdeklendirici oksitlerle beraber yumuşak porselen kristalin sırlarında alümina ve silika ile etkileşerek kendine özgü villemite (çinko silikat- Zn_2SiO_4) ve gahnite (çinko alüminat- $ZnAl_2O_4$) kristallerini oluşturur. Aynı zamanda ZnO 'in oluşturduğu kristal fazlar opak ve mat sırların üretiminde de kullanılır [21,23,25].

Sır olgunlaşmasından sonra uygulanan yavaş soğutma kristal gelişimini olumlu yönde etkilemiştir. Nihai türünlerde herhangi bir çatlama veya kavlamanın görülmemiş olması sır bünye uyumunda herhangi bir sorunun yaşanmadığının da bir göstergesidir. Kristalleşmeyi arttırıcı olarak bilinen titanyum di oksit gerek x-ışınları gerekse mikro yapı çalışmalarında kristal faz olarak belirlenememiştir. Bu, titanyumun tamamen camsı matriste çözüldüğünü ve soğuma esnasında da yeniden kristalleşmediğini göstermektedir. Çinko esaslı kristalin sırlarda yapılan çalışmalarda genellikle villemite ve gahnite kristallerine rastlanmaktadır [21,25]. Yapılan bu çalışmada da gahnite ve villemite kristallerinin oluşumu tespit edilmiştir (Şekil 6.2-6.4, 6.6-6.7, 6.10-6.12, 6.14-6.16, 6.18-6.23).

Çinko oksit, sır bünyesindeki pigment veya renk verici oksitleri toplayarak yüzeye ayrı bir dekoratif görünüm kazandırır [21,24]. Zira, CoO ilâve edilmiş S₁ sırası bünyesindeki CoO'in sağladığı keskin mavi renk çinko kristal oluşumuyla açılmakta ortaya ebru görünümlü bir yüzey çıkmaktadır (Şekil 6.9, 6.24-6.25).

Eskişehir-Mihalıççık yöresinde çıkarılan limonit cevherinin farklı sır bileşenlerinde renklendirme kapasitesi daha önce yapılan çalışmalarda araştırılmıştır [26]. Bu çalışmada da ham limonit ve 1000 °C'de kalsine edilmiş limonitin S₁ sırasında kristal formasyonu ve dağılımı açısından nasıl bir davranış göstereceğini anlamak için % 1 seviyesinde ilâveler yapıp diğer renklendirici ilâvelerinde kullanılan aynı ısıl çevrim uygulanmıştır. Oluşan kristal tipi açısından daha önce yapılan çalışmalardan farklı bir yapı gözlenmemiştir. Ham ve kalsine limonit ilâvesi yapılmış sırlarda villemite kristallerinin farklı şekillerde oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 6.19- 6.20, 6.22-6.23).

Albit triyaj atığının kullanımı sonucu daha önce atıksız üretilen çinko kristalin sırların verdiği görüntüden farklı olarak düzenli bir karesel antik görünüm ortaya çıkmaktadır (Şekil 6.9, 6.13, 6.17). Böylesi bir davranışta albit triyaj atığının bünyesinde önemli miktarda bulunan rutil'in (TiO₂) etkili olabileceği düşünülmektedir. Atık malzemenin sır bileşimlerinde feldispatın yerini alması durumunda doğal kristalleşme neticesinde ilginç kristal oluşumuna sebebiyet vermesi aynı zamanda gerekli modifikasyonların yapılması sonucu yer karosu sırlarında da herhangi bir elek baskıya ihtiyaç duyulmadan kullanım imkânı olabileceği ihtimalini de ortaya çıkarmaktadır.

Özellikle bünye yüzeyinin köşelerinde gahnit konsantrasyonunun yüksek olduğu buna karşılık villemite kristallerinin iç kısımlara doğru büyüme eğilimi gösterdikleri tespit edilmiştir (Şekil 6.9, 6.13, 6.17). Makro boyutta alışılmışın ötesinde bir görünüme sahip bu sırların kristal şekli açısından mikro boyutta daha önce yapılan çalışmalarda [21,23,25-26] görülen kristallerden farklı olmadıkları da tespit edilmiştir.

8.GENEL SONUÇLAR

Albit triyaj atıklı çinko esaslı yumuşak porselen kristal sırlarında sır olgunlaşma sıcaklığı 1280'den 1200 °C'ye kadar çekilebilmekte sır gelişiminde herhangi bir problem yaşanmamaktadır.

Rutil minerali ile zengin bu atığın çinko esaslı yumuşak porselen kristalin sırlarında kullanımı düz yüzeylerde antik görünüm sağlamaktadır.

Bütün sırlarda temel kristal fazları olarak villemite ve gahnite tespit edilmiştir.

Kalsine limonit ile renklendirilmiş S₁ sırında kristalin fazlar aynı olmakla birlikte oluşan villemite kristalleri yaprak şeklinde gelişmiştir.

Tüm sırlanmış plakalarda pişirim sonrası sır bünye uyumunda bir sorun yaşanmamıştır.

Albit triyaj atığı ile sentezlenen sırlarda, kristal efektlerinin elde edilmesi için 1250 °C 'de pişirim yapılması ancak pozitif sonuç vermektedir.

Albit triyaj atığı ile sentezlenen S₁ sırası süs eşyalarında da göz alıcı dekoratif efektler sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

1. GENÇ, S., SEVİNÇ, V., ÖZŞEKER, A. ve ÇAKI, M., *Etibank Kırka-Boraks İşletmesi Konsantratör Atığının Sır Hammaddesi Olarak Değerlendirilmesi*, IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, (Ed: TURAN, S., KARA, F. ve PÜTÜN, E.), Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye No: 20, 119-124 (1998).
2. YAMAN, C. ve MARŞOĞLU, M., *Bor Minerali Atıklarından Üretilen Camsı Maddenin Olası Kullanım Alanları*, IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, (Ed: TURAN, S., KARA, F. ve PÜTÜN, E.), Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye No: 20, 97-102 (1998).
3. ÇAKI, M., ve KARASU, B., *Use of Albite Wastes in Stoneware Glazes*, Ceramic Bulletin, The American Ceramic Society, 79, 79-82, (2000).
4. YALÇIN, N. ve SEVİNÇ, V., *Boksit Atığı Kullanılarak Üretilen Akçini Sırlarının Fiziksel Özellikleri*, IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, (Ed: TURAN, S., KARA, F. ve PÜTÜN, E.), Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye No: 20, 125-130 (1998).
5. RADO, P., *An Introduction to the Technology of Pottery*, The Institute of Ceramics, Pergamon Press, Great Britain, (1988).
6. SHAW, K., *Ceramic Glazes*, Elsevier, London, England, (1971).
7. PREDA, M. ve REHNER, H. H., *Crystallized Glazes in $K_2O-ZnO-TiO_2-SiO_2$ Quaternary System*, Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Brighton, (1999).
8. 7. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Özel İhtisas Komisyonu, Seramik ve Cam Ankara, (1996).
9. TANIŞAN, H. ve METE, Z., *Seramik Teknolojisi ve Uygulaması*, Birlik Matbaası, Söğüt, (1988).
10. BAYRAKTAR, İ., ERSAYIN, S., GÜLSOY, Ö.Y., CAN, M. ve EKMEKÇİ, Z., *Temel Seramik ve Cam Hammaddelerimizdeki Kalite Sorunları ve Çözüm Önerileri*, 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Bildiriler Kitabı, (Ed. KÖSE, H., ARSLAN, V., TANRIVERDİ, M.), TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayınları, İzmir, 22-34, (1999).

11. ÖNEM, Y., *Sanayi Madenleri*, Kozan Matbaası, Ankara, (1997).
12. ARCASOY, A., *Seramik Teknolojisi*, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Ana Sanat Dalı Yayınları, İstanbul, (1983).
13. KOCABAĞ, D., *Cam Hammaddeleri İşlevsel Bir Değerlendirme*, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Bildiriler Kitabı (Ed. KÖSE, H., ARSLAN; V.), TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayınları, İzmir, 110-121 (1997).
14. ÖZASLAN, B., *Metal Oksitlerin Firit ve Sır Üzerindeki Etkileri*, Seramik Sırları ve Boyaları Semineri Bildiriler Kitapçığı, (Ed. ÇAVUŞOĞLU, A.) Türk Seramik Derneği Yayınları, No: 18, İstanbul (1998).
15. GÖKTAŞ, A., *Camların Oluşumu ve Sırların Davranış ve Özellikleri*, Seramik Sırları ve Boyaları Semineri Bildiriler Kitapçığı, (Ed. Ayhan Çavuşoğlu), Türk Seramik Derneği Yayınları, No: 18, İstanbul (1998).
16. PARMELEE, C.W., *Ceramic Glazes*, Cahners Books, Boston (1975).
17. KAYA, M., *Porselen Sırları*, Seramik Sırları Semineri Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, No: 7, 208-213, (1993).
18. BOZDOĞAN, İ., *Sır Hammaddeleri ve Sır Kompozisyonu*, Seramik Sırları Semineri Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, No 7, 13-34, (1993).
19. ŞÖLENAY, E., *1000 °C'de Gelişebilen Redüksiyonlu Lüsterli Sır Araştırmaları*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Eskişehir, (1995).
20. TAYLOR, J.R. ve BULL, A.C., *Ceramics Glaze Technology*, Pergamon Press, Great Britain, (1980).
21. KARASU, B., ve ÇAKI, M., *Oksitleyici Atmosfer Şartlarında Üretilen Porselenlere Çinko Kristal Sırı Uygulamaları*, 4. Ulusal Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, (Ed: TURAN, S., KARA, F. ve PÜTÜN, E.), Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye No: 20, 287-293 (1998).
22. KARASU, B., TURAN, S. ve ÇAKI, M., *Scanning Electron Microscopy Studies on the Crystallisation Effects of Zinc in the Soft Porcelain Glazes*, 14. National Congress on Electron Microscopy Studies on Electron Microscopy with International Participation, Bursa, 77, (1999).

23. KARASU, B., ÇAKI, M., ve TURAN, S. *The Development and Characterisation of Zinc Crystal Glazes Used For Amakusa-like Soft Porcelains* 10. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, İstanbul, 1457-1464, (2000).
24. KARASU, B., ÇAKI, M., ve KILIÇ, A., *Limonitin Yumuşak Porselen Transparan ve Çinko Kristal Sırlarında Kullanımı*, 8. Denizli Malzeme Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Denizli, 459-465, (2000).
25. KARASU, B., ÇAKI, M., ve YEŞİLBAŞ, Y.G., *The Effects of Albite Wastes in Some Soft Porcelain Zinc Crystal Glazes on Glaze Properties and Microstructure*, The Journal of European Ceramic Society, **21**, 1131-1138, (2001).
26. KARASU, B., *Çeşitli Renklendirici Oksitlerin Yumuşak Porselen Çinko Kristal Sırlarında Makro Yapı Harmonisi*, Seramik Sanat, Bilim ve Teknolojisi Dergisi, Türk Seramik Derneği, Sayı. 14, 33-35, (2001).
27. KARASU, B. ve TURAN, S., *Effects of Cobalt, Copper Manganese and Titanium Oxide Additions on the Microstructure of Zinc Containing Soft Porcelain Glazes*, The Journal of European Ceramic Society, **22** (9-10), 1447-1455, (2002).
28. TURAN, S. ve KARASU, B. *The Effect of Copper Oxide Addition and the Heat Treatment Temperature on the Microstructure of Zinc Containing Soft Porcelain Crystal Glazes*, Inst. Phys.Conf.,**168**, 315-318, (2001).
29. KARASU, B. ve KAYA, G., *Potansiyel Renklendirici Hammadde olarak Limonitin Çeşitli seramik sırlarında Değerlendirilmesi* 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Bildiriler Kitabı, İzmir, 51-58, (2001).
30. GENÇ, S., *Kristal Sırların Araştırılması ve Sır İçinde Kristal Nüvelerin Geliştirilmesi (1200 Derece)*, Sanatta Yeterlilik Tezi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, (1993).
31. YAPARLAR, H., *Sıcaklık, Zaman ve Kimyasal Kompozisyona Bağlı Olarak Camların Erime Davranışları*, Seramik Sırları Semineri Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları, No: 7, 67-76, (1993).