

PAPER DETAILS

TITLE: Kalsiyum Oksitin (CaO) atlakli Sir Bilesimlerindeki Etkilerinin Arastirilmesi

AUTHORS: Selvin YESILAY,Münevver AKI,Asli AKIR ARIANPOUR

PAGES: 25-38

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/465612>

Kalsiyum Oksitin (CaO) Çatlaklı Sır Bileşimlerindeki Etkilerinin Araştırılması

Selvin Yeşilay^{a,*}, Münevver Çakır^b, and Aslı Çakır Arianpour^c

^a Anadolu University, Faculty of Fine Arts, Glass Department, Eskisehir, Türkiye

^b Anadolu University, Faculty of Fine Arts, Ceramic Department, Eskisehir, Türkiye

^c Kastamonu University, Faculty of Fine Arts and Design, Ceramic and Glass Department, Kastamonu, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Alınma: 08.02.2018
Kabul: 11.03.2018

Anahtar Kelimeler:

Çatlaklı sır, seramik,
karakterizasyon,
kalsiyum oksit,
üretim.

***Sorumlu Yazar:**

e-posta:
selvin.yesilay@
gmail.com

ÖZET

Seramik ürünlerde kullanılan sırlar arasında güçlü görsel etkiye sahip çatlaklı sırlar seramik sanatında yaygın kullanılırlar ve çatlak oluşturma eğilimi olan ve dekoratif etki için kullanılan sırlar olarak tanımlanabilirler. Sırların ve camların anlaşılmasına yönelik önemli adımlardan biri, kullandığınız malzemeleri ve sır özelliklerini nasıl etkilediğini iyi kavramaktır. Sırların nihai özellikleri, sır bileşiminde kullanılan oksitlerin pişmiş sırın özelliklerine olan etkileri incelenerek kontrol edilebilir. Kalsiyum Oksit (CaO) etkisi 1100 °C'nin üzerinde başlayan orta ve yüksek sıcaklık sırlarında kullanılan temel bir akışkanlaştırıcıdır.

Yapılan çalışmada CaO'in çatlaklı sırın özelliklerine etkisi incelenmiştir. Farklı oranlarda CaO içeren 5 farklı çatlaklı sır reçetesi hazırlanarak 1160 °C'de pişirilmiştir. Üretilen sırlarda renklendirici olarak Mangan oksit (MnO) ve demir oksit (Fe₂O₃) kullanılmıştır. Tüm numunelere XRF (X-Işınları Floresansı), XRD (X-Işınları Difraksiyonu), SEM (Taramalı elektron mikroskobu) ve renk/parlaklık ölçüm testleri uygulanmıştır. Kalsit ilavesinin standart sırın şeffaflık, renk ve yüzey dokuları üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir. sır formülasyonunda kalsit miktarının artmasıyla sonucunda bazı yeni fazların oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu yeni oluşan piklerin analizine bakıldığında, yeni fazların Ca-silikat fazının çeşitleri olduğu ve özellikle vollastonit (CaSiO₃) 'ten oluştuğu tespit edilmiştir. % 40 oranında kalsit ilavesi sırın sinterleme sıcaklığını yaklaşık 210 °C arttırmıştır.

DOI: <https://dx.doi.org/10.30855/gmbd.2018.04.01.004>

Investigation of Calcium Oxide (CaO) Effects in Crackle Stoneware Glazes

ARTICLE INFO

Received: 08.02.2018
Accepted: 11.03.2018

Keywords:

Crackle glaze,
ceramic,

ABSTRACT

Crackle glazes for use on ceramic bodies are well-known in the ceramic art and may be defined as glazes whose tendency to craze is used for decorative effect. One of the important steps to understanding glazes and glazing is to have a good grasp of the properties the materials you are using and how they affect the glaze properties. The final properties of the glaze can be managed and evaluated by focusing on the oxide effects of the fired glaze. Calcium Oxide (CaO) is the

characterization,
calcium oxide,
production.

***Corresponding
Authors**

e-mail:
selvin.yesilay@
gmail.com

principle flux in medium and high temperature glazes, beginning its action (within the glaze) around 1100 °C. In this work the effect of CaO on the properties of crackle glazes was investigated. 5 different crackle glaze recipes containing different amounts of calcium oxide were prepared and fired at 1160 °C degrees. Manganese (II) oxide (MnO) and Iron Oxide (Fe₂O₃) were used as coloring oxide.

All the samples were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and color/gloss measurements. It has been observed that calcite addition affects the transparency, color and surface texture of the standard seal. It has been observed that as the amount of calcite increases in the glaze formulation, some new phases are formed. From the analysis of these newly formed peaks, it was found that the new phases are the Ca-silicate phase varieties and especially the wollastonite (CaSiO₃). Addition of calcite in the ratio of 40 % increased the sintering temperature by 210 °C.

DOI: <https://dx.doi.org/10.30855/gmbd.2018.04.01.004>

1. Giriş

Seramik sır, seramik ürünlerin yüzeyine silikat karışımlarının, ilgili teknolojinin gerektirdiği yöntem ve sıcaklığa göre, ergitilmesi ve katılaştırılmasıyla üretilen kararlı camsı katmandır. Farklı pişirme sıcaklıklarına bağlı olarak, seramik sırlar kaplandığı yüzeye mekanik mukavemet, geçirimsizlik, elektriksel direnç ve asit ve bazlara karşı direnç gibi belirli özellikler kazandırır [1]. Sırlar günümüzde üreticilerin pazarlama ve satış stratejilerinin önemli bir unsurunu oluşturan ürünlere estetik değerler kazandırır [2].

Genellikle sır, baskın bir amorf faz, kapalı kabarcıklar ve az miktarda kristal fazdan oluşur. Geniş bir pişirim sıcaklık aralığının olması (800 °C-1400 °C) ve çeşitli yüzey özelliklerine (parlak veya donuk, mat, opak veya şeffaf, parlak veya renkli) ihtiyaç duyması nedeniyle çok çeşitli sır bileşimleri vardır [3].

Aslında, sırlar, sıvıların buharlaşmasını önlemek için gözenekli seramik yüzeyin sızdırmaz hale getirilmesinin yanı sıra, çok çeşitli dekorasyon imkânı sağladığı için, toprak için önemli bir yenilikti. İlk camlar, M.Ö. 3500 yıllarında Doğu Akdeniz ülkelerinde değerli mavi taş lapis lazuliyi taklit eden çömlekçiler tarafından geliştirildi. Başlangıçta, sıvıların ve yiyeceklerin depolanması ve taşınması ihtiyacı nedeniyle sırlı toprak ürünler geliştirildi. Daha sonra, sırların sunduğu estetik olanaklardan ötürü, çiniler şeklinde duvarlar için dekoratif kaplama olarak kullanılmaya başlandı [4, 5].

Sırlar uygulandığı ürünün renk, parlaklık ve yüzey pürüzlülüğü gibi nihai özelliklerinin çoğunda büyük etkiye sahiptir. Bu özellikler genellikle kimyasal bileşim ve pişirme parametrelerine bağlı olarak değişim gösterir [6].

Çatlama, çatlakların çok düzenli olan geometrik desenlerinin sır yüzeyine iz bırakmasıyla meydana gelen bir olgudur. Doğulu seramikçiler özellikle bu yüzeylere çok önem vermişler ve işlerinde çoğunlukla bu etkiyi kullanmışlardır [7].

Çatlaklı sırlar, çatlama eğilimleri dekoratif etki için kullanılan sırlar olarak tanımlanabilirler [8]. Bu sırlar; gövde ve sırnın farklı genleşme ve büzülme neden olduğu, aslında bir hata olarak değerlendirilebilecek olan çatlamanın oluşmasından faydalanırlar. Çatlamayan bir sırnın, özellikle soda olmak üzere potasyum ve daha az derecedeki kalsiyum gibi yüksek bir genleşme ve büzülme katsayısı olan oksitlerin eklenmesi ile kolaylıkla çatlaması sağlanabilir. Bununla birlikte bileşenlerin aşırı kullanımı neredeyse bir doku haline gelen çok yoğun bir çatlama deseni oluşturabilir [9].

Sırlı seramikler üretmek için yaygın olarak üç aşamalı bir yöntem kullanılmaktadır:

- 1) Sır hammaddelerinin seramik bünye üzerine uygulanması;
- 2) Kurutma sonrası sırnın camsı hale gelmesi ve seramik bünyeyi örtmesi için yeterince yüksek bir sıcaklıkta pişirilmesi;
- 3) Soğutmadır. Bu aşamada sır katılır ve seramik gövdeye bağlanır. Soğutma sırasında sır ile bünye arasında mekanik bir gerilme oluştuğunda çatlaklar

meydana gelir, bu da termal genleşme katsayısı farklılıklarından dolayı oluşur [10].

Ergimiş feldispatların yüzeyi, sır kusuru olarak düşünüldüğünde “çatlama”, estetik olarak kabul edildiğinde “çatlak gibi görünen desen” olarak tanımlanan karmaşık bir ince çatlak ağı içerir. Feldispatın oksit yapısında bulunan ergitici oksitler bu çatlama/kırılma ağından sorumludur. Eğer bir sır kasıtlı olarak çatlamaya maruz bırakılmak istenirse, alkaliiler ya da diğer yüksek genleşmeye sahip oksitler bileşime ilave edilir. Pratikte, bu, yüksek sıcaklık sırları söz konusu olduğunda feldispatın, düşük sıcaklık sırlarında ise potas veya soda gibi bir miktar alkalinin bileşime tercihen frit formunda eklenmesi anlamına gelir. Herhangi bir sır türünde çatlak elde etmek kolay bir konudur. Çatlama ne kadar yoğun olursa, oluşan çatlak ağı da birbirine o kadar yakın olur. Çatlama etkisi iyi olmayan bazı düşük sıcaklık sırlarında çatlaklar birbirine çok yakın olduğundan onları tespit etmek oldukça zor olabilmektedir. Geniş bir çatlama ağı oluşturmak için, sır çatlama ve yüzeye tutunma arasında dengelenecek şekilde olmalıdır. Song Hanedanı'nın Ko ürünleri gibi eski Çin seramiklerinden bazıları güzel büyük kare desenleri oluşturan çatlak çizgilerine sahiptir [8, 10].

Seramik endüstrisinde sır uygulamalarında amaçlardan biri de nihai ürünün estetik görünümünü iyileştirmektir. Bu bağlamda renk esastır ve bu nedenle farklı karışım bileşenlerinin (pigmentler, matlaştırıcılar ve sır) ışık emilimi ve ışık saçılımının son özellikleri üzerindeki etkisini anlamak, üretilen seramiklerin görünümünü kontrol etmek açısından temel önem taşımaktadır [11].

Çömlekçilik sırları, sert, geçirimsiz, sıhhi ve kolayca temizlenmiş bir yüzey sunmanın yanı sıra çeşitlilik, derinlik, aydınlık ve kalıcılığı olan son derece geniş bir renk yelpazesine sahiptir. Sırlar, sır içinde çözünebilir metal oksitlerle renklendirilebilirler. Demir, bakır, mangan ve kobalt gibi bazı metal oksitler camda kolaylıkla çözünebilirler ve sırda eritildiklerinde ona karakteristik bir renk kazandırır [8].

Şeffaf bünyelerin renkleri, beyaz ışığın belirli dalga boylarının veya renk bantlarının seçici emilimi sonucunda oluşmaktadır. Bazı bantlar diğerlerinden daha fazla emilir. Sır ya da camda gördüğümüz renk en az emilen renk bantıdır ya da renk bantlarının kombinasyonudur.

Belli bir metal oksit tarafından sıra verilen renk, oksidin kendisinin rengi ile nadiren ilgilidir. Gerçek şu ki, bileşim ya da solüsyon, iyonların renklerini etkiler. Bu nedenle, silika eriyiği içindeki aynı elementler, sır veya cam bileşimindeki farklı modifiye edici oksitler ile bileşimde yer aldıklarında renk tonlarını hatta rengi değiştirirler.

Sırın bileşimi, kullanılan renklendirici oksit miktarı, uygulama şekli ve pişirim koşulları çok önemlidir ve pratikte hemen hemen sınırsız sayıda renk elde edilebilir. Sırlarla ilgili çalışmaları büyüleyici yapan da bu büyük değişkenliktir [8].

Sırın bileşimi, opaklaştırıcı ilavesi, sıcaklık, pişirme yöntem ve türleri gibi faktörlerin pişmiş bir sırın nihai rengini değiştirebildiğini bilmek önemlidir [9]. Demir oksit (Fe_2O_3) yüzde 2 ila 15 arasında ilâve edildiğinde kahverengi tonları meydana getiren kırmızı renkli, ince bir tozdur. Mangan oksit (MnO), demirden üretilenlere nazaran daha sıcak tonlarda bir kahverengi üretir. Mangan oksit, kobalt veya bakıra nazaran zayıf bir renklendirici oksittir ve belirgin bir renk vermesi için genellikle yüzde 2 veya 3 oranında kullanılması gerekmektedir. Yüksek alkali sırlarda, mangan zengin bir mavi-mor veya erik rengi verir. Kurşun sırlarında; daha yumuşak, daha az yoğun ve kahverengiyle karışık bir mor rengi ortaya çıkarır. Stoneware sırlarında, mangan nötr kahverengi verme eğilimi gösterirken, indirgeyici ortamda çok hafif bir kahverengi verir [8, 9].

Ürünün başarısı tasarımına bağlıdır ve yüzey kalitesi biçimsel bileşimin kritik bir yönüdür. Çoğu hammadde kaynağı, eriyiğe iki veya daha fazla oksit sağlayarak katkıda bulunduğu, eriyiklerin temel oksit kimyasını anlamak, sırların kontrolünde ve değerlendirilmesinde gerekli olan faydalı bilgileri bize sunan tek makul kaynaktır. Sırlar (ve killer) oksitlerden, oksitler ise saf maddelerin ve elementlerin oksijenle birleşmesinden oluşurlar. Çoğu sır kalsiyum oksit içerir ve CaO yaygın olarak kullanılan ucuz bir madde olmasının yanında sırlara temel özellikleri sağladığı için en değerli sır bileşenlerinden biri olarak kabul edilir.

Toprak ürünlerin pişirim sıcaklıklarında tek başına ergitici (flux) olarak kısmen kullanılır. Aslen toprak ürünler için ergitici olarak kullanılmak üzere ticari olarak boraks ile fritlenir. CaO (Kalsiyum oksit) ~ 2500 °C'de ergir. Diğer bileşenlerle birlikte kendini orta-yüksek sıcaklıklar için başlıca ergiticilerden biri yapan ötektikler meydana getirir. Sırın daha az viskoz olmasını sağlar ve çatlamayı en

aza indirgeyen düşük bir genleşme katsayısına sahiptir. Ürüne sertlik ve dayanıklılık kazandırır. Yüksek yüzdelerde kullanılabilir. Fakat çok fazla kullanılırsa mat yüzeyler oluşturur. Normalde formül kalsiyum karbonat olarak adlandırılır ve magnezyum oksit içeriyorsa dolomit olarak ifade edilir [12-14].

Sırda CaO kalsiyum karbonat (CaCO_3), kalsiyum fosfat ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), vollastonit (CaSiO_3), dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), kalsiyum sülfattan (CaSO_4) sağlanır. 1100 °C'nin üzerinde iyi bir ergiticidir. CaO'in sıra kazandırdığı özellikler,

- Yüksek sıcaklıklarda fırınlanan sırlarda viskozite değerini düşürür,
- Mekanik sertliği artırır,
- Asidik, zayıf asidik ve inorganik asitlere karşı direnç sağlar,
- Alkalilere oranla çekme dayanımını artırırken, genleşme katsayısını daha çok düşürür,
- Sır bileşiminde gereğinden fazla kullanıldığında sırnın refrakterliği ve kristalleşme (devitrifikasyon) eğilimi artar. Bu özellik mat sır yapımında kullanılan bir metoddur [8, 9, 13].

Bu çalışmada, bileşimdeki kalsiyum oksit (CaO) oranı kalsit ilavesi ile artırılarak çatlaklı seramik sırları üretilmiştir. Farklı oranlarda CaO kullanımının etkileri laboratuvar deneylerle araştırılarak pişme davranışı ve fiziksel-mikroyapısal özellikler açısından ele alınmıştır. Hazırlanan sırlar Fe_2O_3 ve MnO ile renklendirilerek standart sıra göre yapıdaki kalsiyum oksitin sırnın renk ve doku gibi yüzey özelliklerini nasıl etkilediği gözlemlenmiştir.

2. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada standart ürün olarak saydam çatlaklı sır reçetesi seçilmiştir. Standart sır bileşiminde hamamde olarak sodyum feldspat ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), potasyum feldspat (KAlSi_3O_8), üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$), kuvars (SiO_2) ve plastik kaolen ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Kalsiyum oksit kaynağı olarak reçeteye % 10, 20, 30 ve 40 oranlarında kalsit ilave edilmiştir. Standart sırnın seger bileşimi Tablo 1, standart ve kalsit ilavesiyle hazırlanan sırların reçeteleri Tablo 2'de sunulmuştur. Standart sır STG, kalsit katkılı sırlar G1, G2, G3 ve G4 olarak kodlanmıştır.

Tablo 1. Standart sırnın Seger formülü (STG)

Sır nosu	Seger formülü
STG	0,428 Na_2O 4,086
	SiO_2
	0,260 K_2O 0,751 Al_2O_3 0,780
	B_2O_3 0,312CaO

Tablo 2. Standart ve kalsit katkılı sırların reçete bileşimleri (%)

Hamamde	STG	G1	G2	G3	G4
Sodyum feldspat	25	22,5	20,5	18,5	16,5
Potasyum feldspat	25	22,5	20,5	18,5	16,5
Üleksit	20	18	16	14	12
Kuvars	20	18	16	14	12
Kil	10	9	7	5	3
Kalsit	-	10	20	30	40

Belirlenen her bir sır reçetesi 1 kg olarak tartılmış ve silindirik değirmenlerde alümina bilyeler ile 1 saat öğütülmüş, öğütme sonrası 100 mesh (150 μm) elekten geçirilerek kurutulmuşlardır. Sır reçetelerine kırmızı demir oksit (Fe_2O_3) % 5, mangan oksit (MnO) % 3 oranlarında ilave edilmiştir. Sır uygulamaları üç boyutlu, stoneware bisküvi örnekler üzerine akıtma yöntemiyle yapılmıştır. Sırlı örnekler 1160°C'de oksidasyon atmosferinde pişirilmiştir. Pişirim süresi 8 saat, tepe sıcaklığında bekleme süresi 5 dk'dır.

Nihai ürünlerin parlaklık ve renk parametreleri, Multi-Gloss 268 parlaklık ölçer ve CR-300 renk ölçer kullanılarak belirlenmiştir. Pişirilme sonrası sırlardaki faz oluşumları Rigaku Rint 2000 serisi bir difraktometre (XRD) ile incelenmiştir. Sırların ısı mikroskobu analizleri Misura 3.32 ODHT HSM 1600-80 cihazı ile 1350°C'ye kadar 10°C/dk'lık bir ısıtma hızı ile ölçülmüştür. Ayrıca mikroyapısal araştırmalar için numuneler hazırlanmış ve parlatılmıştır. Örneklerin mikroyapı özellikleri taramalı elektron mikroskobu ((SEM- Zeiss EVO 50) ile karakterize edilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

Standart saydam stoneware sırnın (STG) ve CaO eklenen reçetelerin kimyasal bileşimi Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Başlangıç hammaddelerinin kimyasal bileşimleri (ağırlıkça %)

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	SrO	MnO	Cr ₂ O ₃	A.Z.
Na-Feldispat	72,1	15,96	0,24	0,13	0,50	0,12	10,24	0,1	0,17	-	-	-	-	0,43
K-Feldispat	71,11	15,58	0,20	9,61	0,37	0,03	2,52	0,07	0,05	-	-	-	-	0,47
Üleksit	4,16	-	0,10	-	24,71	-	9,30	2,77	34,57	34,93	0,95	-	-	-
Kaolen	70,28	13,92	1,80	2,64	2,51	-	-	1,83	-	-	-	0,09	0,09	-
Kuvars	99,21	-	0,18	0,12	0,08	-	0,38	-	-	-	-	-	-	-
Kalsit	0,52	0,68	0,07	0	56,9	-	-	1,36	-	-	-	-	-	40,4

A.Z. Ateş Zayılatı.

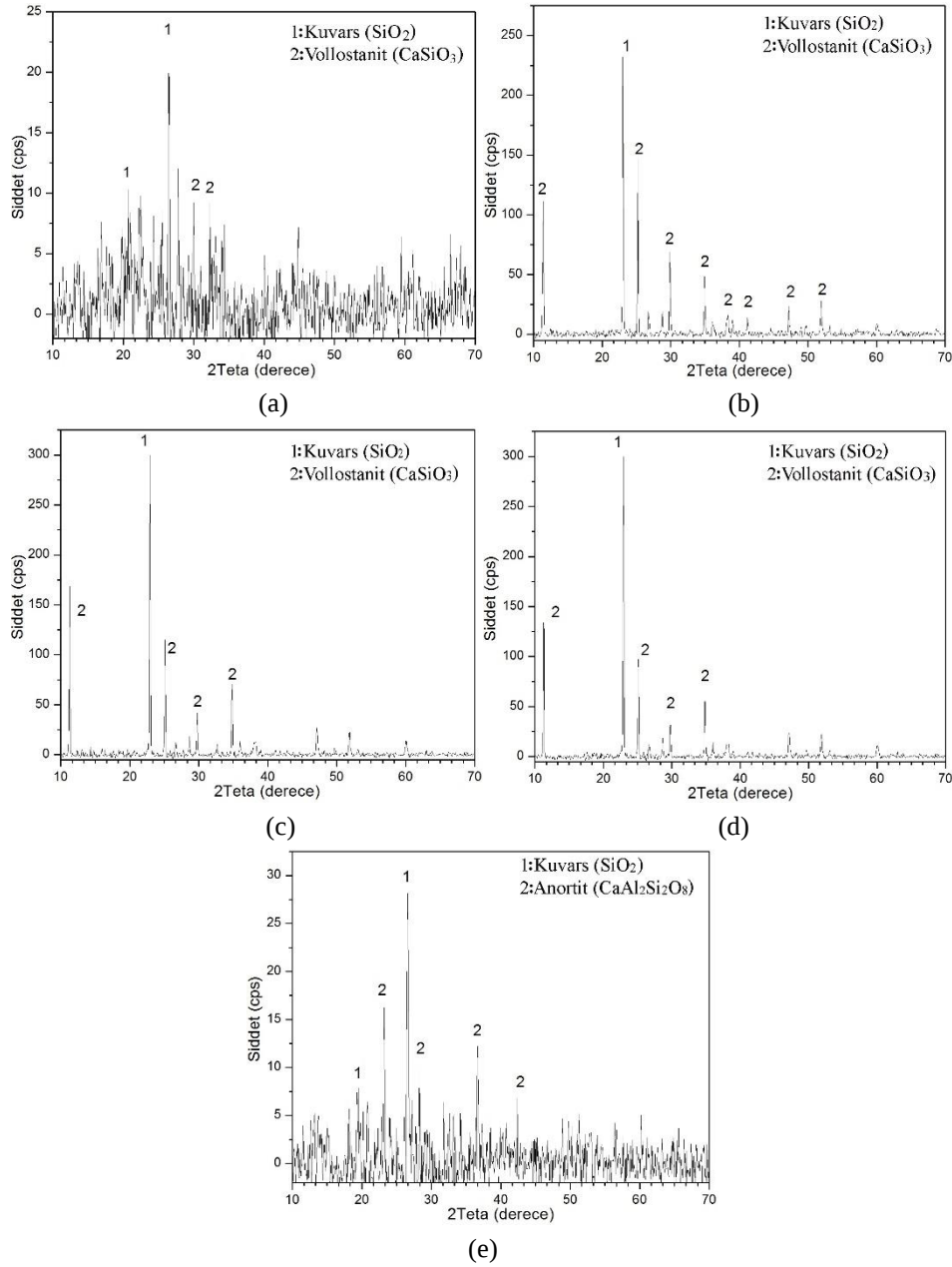
Farklı oranlarda CaO içeren pişmiş sır numunelerindeki faz gelişimlerini saptamak ve sırnın gövdeyle etkileşimini anlamak amacıyla pişmiş numunelere XRD analizi yapılmıştır. Ancak bu tür bir analizde X-ışınının porselen gövde ile etkileşimi, sır numunesindeki XRD deseninde bazı arkaplan fazlarının birleşmesi sebebiyle biraz hatalı olabilmektedir. Şekil 1, standart sırnın (STG) ve artan oranlarda CaO içeriğine sahip diğer sır bileşimlerinin XRD analizlerini göstermektedir.

Şekil 1'de STG kodlu numunenin kuvars ve Ca-silikat fazlarını içerdiği görülmektedir. Kuvars ana faz, Ca-silikat ise minör fazdır. G1, G2 ve G3 kodlu numunelerin XRD desenlerine göre; sır formülasyonunda kalsit miktarının artması sonucunda yeni fazların oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu yeni oluşan piklerin analizine bakıldığında, yeni fazların Ca-silikat fazının çeşitleri olduğu ve özellikle vollastonit (CaSiO₃)'ten oluştuğu tespit edilmiştir. XRD sonuçları tüm sır bileşimlerinde kuvarsın ana faz olduğunu göstermektedir. Numunelere ait XRD analizlerinde pik şiddetleri ve tespit edilen pik sayıları göz önüne alındığında G1 numunesinin kristalin faz olarak en yüksek vollastonit miktarına sahip olduğu açık bir şekilde görülmektedir. G1, G2 ve G3 kodlu numunelerin XRD desenleri, vollastonit (CaSiO₃) vb. kalsiyum-silikat fazlarının varlığını göstermektedir. Maksimum kalsit (% 40) oranına sahip G4 kodlu numunede, kalsit miktarının artmasından dolayı CaO sistemin ergime sıcaklığını yükseltmiş ve sistemin refrakterliğini artırmıştır. Bütün numunelerde pişirim sıcaklığı aynı olduğu için G4 kodlu numunenin yüksek kalsit miktarından dolayı ergimemiş

kalsiyum-silikat fazları XRD'de gürültü olarak görülmektedir.

Üretilen sırların pişme davranışları, sır bileşiminin ısı mikroskobu ile elde edilen sinterleme eğrisi üzerindeki etkileri açısından incelenmiştir. Şekil 2; STG, G1, G2, G3 ve G4 kodlu sırlar için, sinterleme eğrilerini ve sıcaklığa bağlı olarak numune boyutundaki azalmayı göstermektedir. Tüm numunelerde % 95 civarında küçülme saptanmıştır. Standart sır bileşiminin sinterleme sıcaklığı 848 °C iken, en yüksek oranda CaO içeren numune için 1054 °C'ye çıkmıştır. Bu doğrultuda kalsit miktarını arttırdığımızda sinterleme sıcaklığının da arttığı ortaya çıkmaktadır. % 40 oranında kalsit ilavesi sinterleme sıcaklığını yaklaşık 210 °C artırmıştır ancak tüm numunelerde sinterlemenin yaklaşık % 95 oranında çekme meydana getirdiği de dikkate alınmalıdır.

Yumuşama noktası için de aynı eğilim görülmektedir. Kalsit miktarının artırılması sonucunda yumuşama sıcaklığı STG kodlu numune için 1026 °C'den, G4 kodlu numune için 1154 °C'ye yükselmiştir. İlave edilen kalsit miktarı ile sinterleme ve yumuşama sıcaklığının artmasının başlıca nedeni; refrakterik bir mineral olan kalsitin ergime sıcaklığının yüksek olması ve sistemin tüm sinterleme ve yumuşama sıcaklığını arttırmasının beklenmesidir. Sırnın yumuşama sıcaklığından bahsederken, artan kalsit miktarının sıcaklığı yukarı çekmesinin yanı sıra, STG kodlu numunede % 80 civarında olan küçülmenin, kalsit içeren numuneler için ortalama % 70'e kadar düşmesi dikkat çekici bir durumdur.

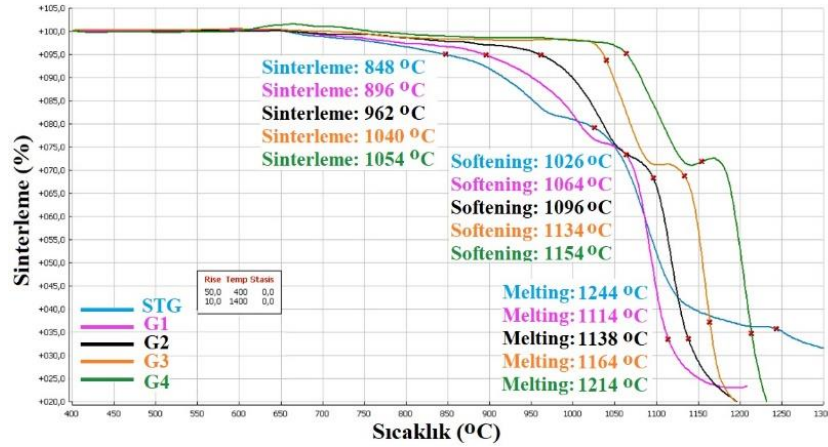


Şekil 1. Üretilen sırlara ait XRD desenleri (a) STG (b) G1 (c) G2 (d) G3 (e) G4 (XRD graphs of produced glazes)

Şekil 2’de, üretilen çatlaklı sırların ısı mikroskobu grafiği sinterleme, yumuşama ve ergime sıcaklıklarını göstermektedir.

Bu durum belki de standart sırn ve CaO ilaveli sır numunelerinin artan kalsiyum miktarına bağlı olarak görülen farklı yumuşama davranışlarından dolayı, sistemin çekim gücünün ve yüzey geriliminin

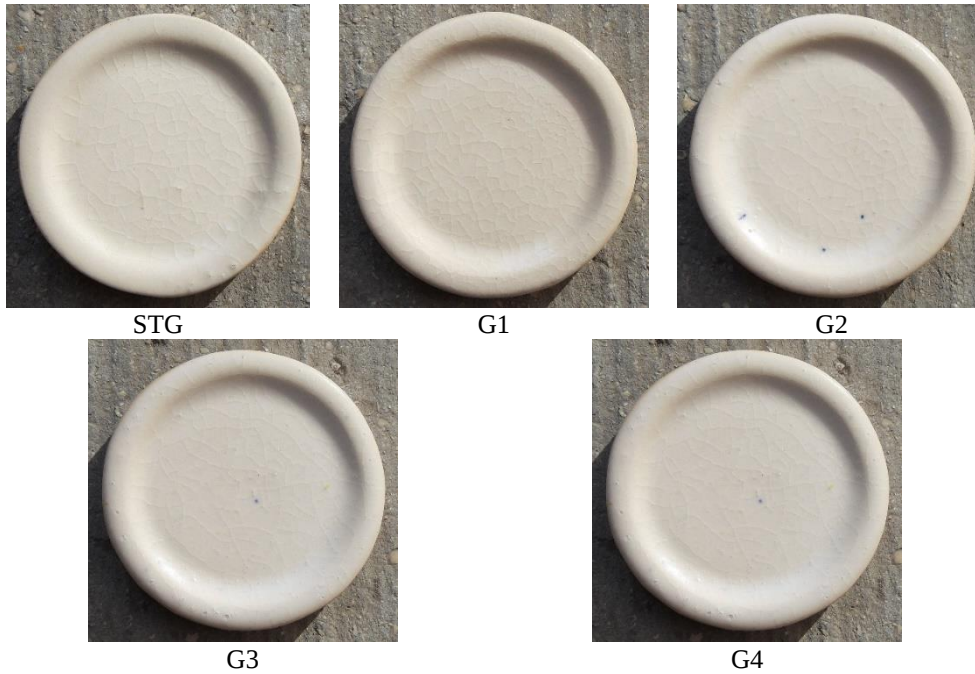
artması sonucu ortaya çıkmıştır. Tüm numunelerin ergitilmesi sonucunda % 35 oranında çekme meydana gelmiştir. Kalsit ilavesinin, sır bileşimlerinin ergime sıcaklığının düşmesine neden olması ilginçtir. Bunun nedeni 1100 °C’den daha yüksek sıcaklıktaki ergime sırasında meydana gelen yeni fazların sistemde gelişmesi olabilir.



Şekil 2. Pişmiş sır numunelerine ait ısı mikroskobu sonuçları (The hot stage microscope analysis of fired glazes)

XRD analizine (Şekil 1) göre standart yığına kalsit eklenmesi sonucunda bazı kalsiyum-silikat fazları oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu fazlar normalde kalsite nazaran daha düşük ergime sıcaklığına sahiptir ve kalsit ilavesi ile sistemin toplam ergime sıcaklığını düşürebilirler. Ancak kalsit miktarını % 40'a çıkardığımızda sinterleme sıcaklığının artma eğiliminde olduğu açıkça görülmektedir. Kalsit miktarının artırılmasıyla, kalsitin tümü anortit ve diğer kalsiyum alüminat-silikat fazları gibi düşük ergime sıcaklıklarına sahip fazlara dönüşmeyeceği,

aynı zamanda kalsitin tepkimeye girmemiş kısmının da yapıda artmasıyla sistemin ergime sıcaklığının kademeli olarak yükseleceği sonucu çıkarılabilir. Şekil 3'te standart sır bileşiminde artan CaO oranının sıranın doku ve rengi üzerindeki etkisi görülebilir. Artan kalsit ilavesi ile beyazlık az miktarda artarken, sır yüzeyindeki çatlak dağılımı azalmıştır. Bu durum CaO'nun kil sistemlerinde demir üzerindeki ağartıcı etkisi ile açıklanabilir [15].



Şekil 3. Üretilen sırların pişme sonrası yüzey görüntüleri (1160°C) (The color effects of stoneware glazes after firing)

Tablo 4, standart ve CaO eklenmiş sırların optik parametrelerini göstermektedir. Standart sırda CaO

oranının artması ile mavilik (b^*) ve kırmızılığın (a^*) azaldığı açıkça görülmektedir.

Tablo 4. 1160 °C’de pişirilen sırların renk parametreleri (Coloring parameters of fired glazes)

Recipe No	L*	a*	b*	20°	60°
STG	82,35	2,88	13,38	21,1	45,5
G1	82,33	3,06	12,75	23,5	67,4
G2	83,36	2,74	12,89	3,3	17
G3	82,35	2,17	11,35	1,9	8,1
G4	82,38	2,31	11,27	1,8	8,7

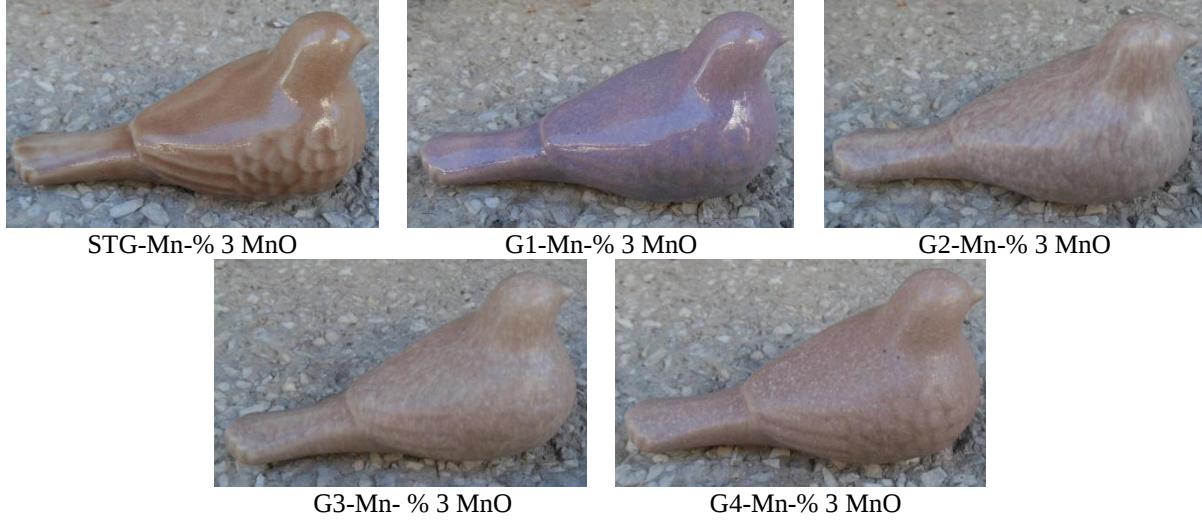
Sırların beyazlık (L^*) değeri bileşimlerde az miktarda artıyor olmasına rağmen, parlaklık değerlerinin önemli ölçüde farklı olduğu görülmektedir. Alkali ve bor içeren şeffaf standart stoneware sırtı ve kalsit katkılı sırlara 5 % Fe_2O_3 ve 3 % MnO ilave edilmesiyle kalsit oranına bağlı olarak

sırların renk ve yüzey özelliklerinin değiştiği görülmektedir. Demir oksitle renklendirilmiş standart sırda 1160 °C’deki pişirim sonrasında saydam, parlak koyu kahverengi renk elde edilmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Kalsit katkılı standart sırda demir oksitin renk ve yüzey etkileri (1160 °C)

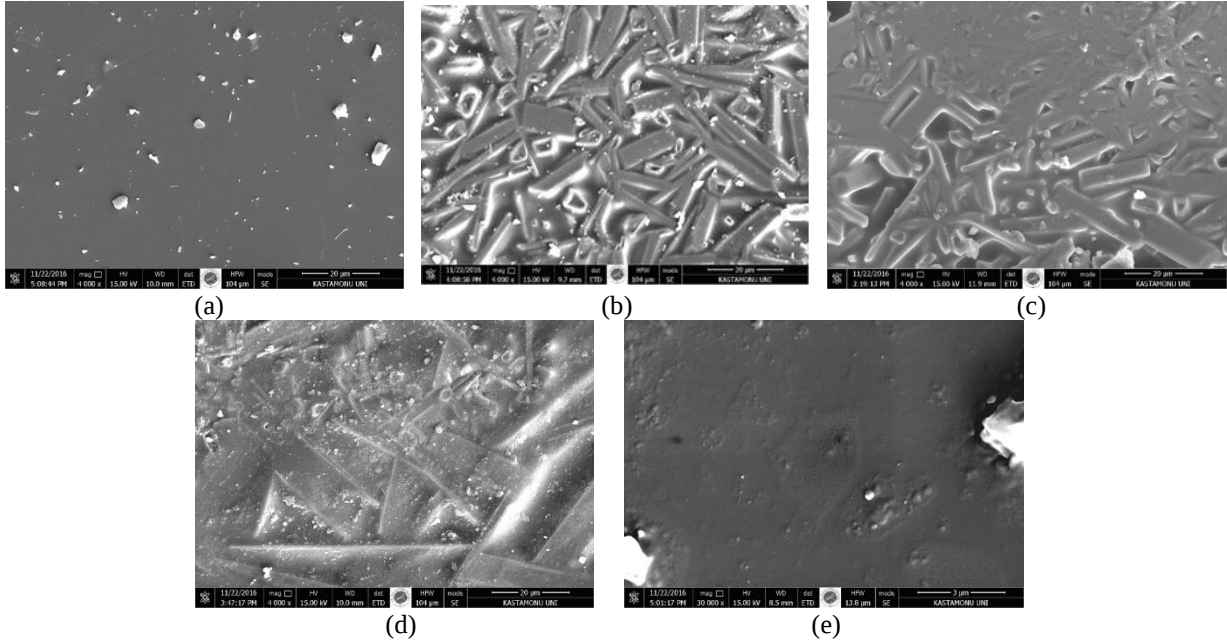
Sır bileşiminde kalsitin % 10 oranında kullanılmasıyla renk açık bal rengine dönüşmüş ancak yüzey parlak ve saydamdır (G1-%5-Fe). % 20 oranındaki kalsit katkısından sonra sır yüzeyinde matlık meydana gelmiştir (G2-%5-Fe). Sır bileşiminde % 30-40 arasındaki kalsit oranlarında yüzey renginde koyulaşma gözlenmektedir (G3-%5-Fe, G4-%5-Fe).



Şekil 5. Kalsit katkılı standart sırda mangan oksitin renk ve yüzey etkileri (1160 °C)

Standart sıra % 3 oranında mangan oksit ilave edilmesiyle sır yüzeyinde pişme sonrası şeffaf, parlak ve açık kahve bir yüzey elde edilmiştir (STG-Mn-% 3 MnO). Bu alkali ve bor içeren sırlarda mangan oksitin % 1-3 arasında oluşturduğu klasik mangan rengidir. % 10 kalsit katkısı ile parlak ve şeffaf, lila renkli sır yüzeyi meydana gelmiştir (G1-Mn-%3MnO). % 20, 30 ve 40 oranlarında kalsit içeren sırlarda renk değişimi bariz olarak görülmektedir.

Matlık ve doku oluşumu gözlenmektedir. Özellikle % 20 kalsit katkılı sırda etkili bir yüzey dokusu oluşmuştur (G3-Mn-%3MnO). Bu gruptaki sırlarda % 30 kalsit katkısından sonra sıranın yüzey özelliklerinin bozulduğu görülmektedir. Şekil 6, üretilen sırların nihai mikroyapılarındaki değişiklikleri göstermektedir.



Şekil 6. Pişmiş sırların yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri (a) STG (b) G1 (c) G2 (d) G3 ve (e) G4.

Şekil 6'da tüm numunelerin SEM görüntüleri görülmektedir. Faz karakterizasyonu kısmında belirtildiği üzere, STG ve G4 numunelerinin aynı

yapıda oldukları açıktır. Ayrıca vollastonit oluşumu G1 numunesinin mikroyapısından açık bir şekilde görülebilmektedir. Kalsit miktarının artmasıyla G1

mikroyapısında gözlemlenen vollastonit kristallerinin G3 kodlu numunede azaldığı ifade edilebilir.

4. Sonuçlar

Feldispat ve üleksit içeren fırıtsız standart çatlaklı sır içine artan oranlarda kalsit ilavesiyle farklı renk ve doku özellikleri elde edilmiştir. Kalsit ilavesinin standart sıranın şeffaflık, renk ve yüzey dokuları üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir. Ancak, % 40 oranında kalsit içeren sırlarda ipek matı sır yüzeyinin bozulduğu gözlenmiştir. Sırlı yüzey üzerinde matlık yerine donuk, pürüzlü bir doku oluşmuştur. Bu durumda bu tip sırlarda kalsiyum oksit kaynağı olarak kalsitin maksimum % 30'a kadar kullanımının uygun olacağı düşünülmektedir. Artan kalsit ilavesi ile sırda beyazlık az miktarda artarken, sır yüzeyindeki çatlak dağılımı azalmıştır. Alkali ve bor içeren şeffaf standart stoneware sırları ve kalsit katkılı sırların Fe_2O_3 ve MnO ile renklendirilmesi ile hem sanatsal hem de endüstriyel seramiklerin elde edilebileceği gösterilmiştir. Demir oksit ilave edilen sır bileşimlerinde kalsit kullanımıyla renk koyu kahveden açık bal rengine dönüşmüştür. Kalsitin artan oranları ile sıranın şeffaflığı azalmıştır.

Mangan oksit ilavesi ile hazırlanan sır bileşimlerinde ise kalsit ilavesi parlak, şeffaf ve lila renkli sır yüzeyi meydana gelmiştir. Artan kalsit ilavesi ile birlikte sır yüzeyinde matlık ve doku oluşumu gözlenmektedir. Özellikle % 3 oranında MnO 'nun kullanıldığı % 20 oranında kalsit içeren sırda etkili bir yüzey dokusu oluşmuştur.

XRD analizine göre STG kodlu numunenin kuvars ve Ca-silikat fazlarını içerdiği görülmektedir. Kuvars ana faz, Ca-silikat ise minör fazdır. G1, G2 ve G3 kodlu numunelerin XRD desenlerine göre; sır formülasyonunda kalsit miktarının artması sonucunda bazı yeni fazların oluştuğu gözlemlenmiştir. Kalsit ilavesinin, sır bileşimlerinin ergime sıcaklığının düşmesine neden olması ilginçtir. Bunun nedeni 1100 °C'den daha yüksek sıcaklıktaki ergime sırasında meydana gelen bazı fazların sistemde gelişmesi olabilir.

KAYNAKLAR

- [1] A. Sariisik, G. Sariisik, A. Sentürk, Applications of glaze and décor on dimensioned andesites used in construction sector, *Constr. Build. Mater.*, 25 (2011), pp. 3694-3702.
- [2] Gajek, M., Partyka, J., Rapacz-Kmita, A., Gasek, K. Development of anorthite based white porcelain

glaze without $ZrSiO_4$ content (2017) *Ceramics International*, 43 (2), pp. 1703-1709, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.08.140.

[3] M. Sheikhattar, H. Attar, S. Sharafi, W.M. Carty, Influence of surface crystallinity on the surface roughness of different ceramic glazes, *Mater. Charact.*, 118 (2016), pp. 570-574.

[4] R. Casasola, J.Ma. Rincón, M. Romero. Glass-ceramics glazes for ceramic tiles-a review, *Journal of Material Science*, 47 (2012) 553-582; doi: 10.1007/s10853-011-5981-y.

[5] M. Reben, M. Kosmal, N. Pałczyńska and P. Pichniarczyk, Waste immobilization and environmental sustainability in glass-ceramics glazes development, *E3S Web of Conferences* 10, 00071 (2016), SEED 2016, DOI: 10.1051/e3sconf/20161000071.

[6] Jiyuan Li, Jinsheng Liang, Lijuan Wang, Fei Wang, Effect of particle-size distribution on the surface appearance of glazed surface, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2014) 115:1127–1131,.

[7] Richard Zakin, *Ceramics, Mastering the Craft*, Chilton Book Company/Radnor, Pennsylvania, s.80, 1990.

[8] Daniel Rhodes, *Clay and Glazes for the Potter*, Ravenio Books, 22 Eki 2015 - 248 sayfa.

[9] David Scott, *Clays and Glazes in Studio Ceramics*, The Crowood Press, s.112, 1998.

[10] Sophia Lahlil, Weidong Li and Ji Ming Xu, Crack Patterns Morphology of Ancient Chinese Wares, *The Old Potter's Almanack*, Volume Eighteen, number One: June 2013. ISSN 0965-7479.

[11] L.M. Schabbacha, F. Bondioli, M.C. Fredel, Colouring of opaque ceramic glaze with zircon pigments: Formulation with simplified Kubelka–Munk model, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 31, Issue 5, May 2011, Pages 659–664.

[12] Notes on glazes, La Meridiana International School of Ceramic Art In Tuscany, <http://www.lameridiana.fi.it/pdf/EN%20Notes%20on%20glazes.pdf>.

[13] Suna Çetin, Çukurova Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Seramik Anasanat Dalı, Bazalt

Tüfû Kullanılarak Yapılan Firitlerin Endüstriyel ve Sanatsal Sırlarda Kullanımı, Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Adana 2005.

[14] J.R. Taylor ve A.C. Bull, Ceramics Glaze Technology, The Institute of Ceramics, Pergamon Press, 1986.

[15] Wood, N., Chinese Glazes: Their Origins, Chemistry, and Recreation, University of Pennsylvania Press, s.12, 1999.

SELVİN YEŞİLAY*

Selvin Yeşilay Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği bölümü mezunudur. Aynı bölümde yüksek lisans ve doktora derecesini tamamlamıştır. 2013 yılında doktora sonrası araştırmalarda bulunmak üzere Princeton Üniversitesi'nde araştırmacı olarak çalışmıştır. Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi, Cam Bölümü'nde öğretim üyesi olarak görev yapmaktadır.

MÜNEVVER ÇAKI

Prof. Dr. Münevver Çakı, Türkiye-Kütahya'da doğdu. 1983 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği bölümünde Lisans, 1986 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Ana Bilim Dalı, Malzeme Programında Yüksek Lisans ve 1995 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji Müh. Ana Bilim Dalı Malzeme Programında Doktora eğitimini tamamladı. 1984-1987 yılları arasında İ.T.Ü, Sakarya Mühendislik Fakültesinde Araştırma görevlisi olarak çalıştı. 1987 yılında Anadolu Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesinde Seramik bölümünde göreve başladı. Halen Aynı Bölümde öğretim üyesi olarak görev yapmaktadır. Araştırma Konuları seramik malzemeler, seramik hammaddeleri, seramik çamur, sır, astar ve pigmentleri, katı atıkların seramikte kullanımıdır.

ASLI ÇAKIR ARIANPOUR

Aslı Çakır Arianpour 6 Kasım 1979'da Balıkesir'de doğdu. 2003 yılında Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Aynı üniversitede 2006 yılında Seramik Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans programına katıldı. 2007 yılında KÜMAŞ firması için Endüstriyel Doktora Programına seçildi. 2008 yılında mezun oldu. 2007-2012 yılları arasında KÜMAŞ firmasında çalıştı. 2014 yılında doktorasını aldı. Şubat 2016 yılından itibaren Kastamonu Üniversitesi Güzel Sanatlar ve Tasarım Fakültesi Seramik-Cam Bölümünde Doktor öğretim üyesi olarak çalışmaktadır. Şu anki araştırma alanları, geleneksel seramikler, seramik sırlar, refrakterler ve karakterizasyondur.