

**STONEWARE BÜNYE VE SIR
KOMPOZİSYONLARINDA ALTERNATİF
HAMMADDE KULLANIMI**

Özlem ÖZCAN
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ekim – 2002

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Özlem ÖZCAN'ın **Stoneware Bünye Ve Sır Kompozisyonlarında Alternatif Hammadde Kullanımı** başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 27.05.2002 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisans Üstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	:Yard. Doç. Dr. Alpagut KARA	
Üye	: Doç. Dr. Ferhat KARA	
Üye	: Doç. Dr. Servet TURAN	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **16.10.2002**...tarihi ve **35/1**.... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Orhan ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

STONEWARE BÜNYE VE SIR KOMPOZİSYONLARINDA ALTERNATİF HAMMADDE KULLANIMI

Özlem ÖZCAN

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Alpagut KARA

2002, 78 sayfa

Yapılan bu çalışmada bir sofraya eşyası türü olan stoneware kompozisyonlardaki ergitici hammaddelere alternatif olarak ‘‘Pomza’’ ve ‘‘Eskişehir kili’’ olarak adlandırılan MgO esaslı bir malzemenin farklı oranlarda kompozisyona ilavesi ile kullanılabilirliklerinin araştırılmıştır. Bu çalışma iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde pomzanın stoneware bünyelerde kullanılabilirliği, ikinci bölümde ise Eskişehir kilinin stoneware bünye ve sırda kullanılabilirliği incelenmiştir.

Pomza, yüksek potasyum ve sodyum alkali içeriği nedeniyle düşük sıcaklıklarda ergime davranışı göstermektedir. Na/K-feldspata alternatif olarak pomza kullanılan bünyeler, standart Na-feldispat ve K-feldispat içerikli bünyelere göre daha düşük sıcaklıkta iyi fiziksel ve mekanik özellikler kazandırarak ürün maliyetini düşürdüğü gözlenmiştir.

Eskişehir kili MgO esaslı ergitici bir malzemedir. Sır kompozisyonunda MgO kaynağı olarak yer alan talk ve dolomit hammaddelerine alternatif olarak kullanıldığında olumlu fiziksel ve mekanik özellikler sağladığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Stoneware, pomza, Eskişehir kili

ABSTRACT

Master of Science Thesis

ALTERNATIVE RAW MATERIAL USAGE IN COMPOSITIONS OF STONEWARE MASSE AND GLAZE

Özlem ÖZCAN

Anadolu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Ceramic Engineering Program

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Alpagut KARA

2002, 78 pages

This study involves the investigation into use of pumice and a MgO rich local raw materials as alternative fluxing agent in stoneware body and glaze formulations. The study consists of two chapters. The usage possibilities of pumice in stoneware bodies are investigated in the first chapter and the usage possibilities of Eskişehir clay in stoneware body and glaze are investigated in the second chapter.

Pumice melts at lower temperatures due to high potassium and sodium oxide content. The compositions prepared with pumice in place of Na- feldspar gave better physical and mechanical properties at lower firing temperatures, thus decreasing the overall cost.

The local material called Eskişehir clay is mainly a MgO source. It was observed that, by the usage of Eskişehir clay instead of talc and dolomite which are the main sources of MgO and CaO in glaze compositions positive physical and mechanical properties supplied to glaze compositions.

Keywords: Stoneware, pumice, Eskişehir Clay

TEŞEKKÜR

Tez alıŐmalarım sırasında sonsuz yardımlarını gÖrdüğüm danışman hocam Yard. Doç. Dr. Alpagut KARA ve Sanat Toprak Ürünleri A.Ő.' nin kurucusu G. Kahraman KILIĞ ve iğdem KILIĞ'a,

Bu çalışmada benden değerli yardımlarımı ve fikirlerini esirgemeyen aileme ve tüm dostlarıma,

ÇalıŐmalarımın her aşamasında yanımda olarak benden yardım ve desteğini esirgemeyen eŐim UĞur Haluk DURDAĞ'a,

Tez çalıŐmam boyunca tüm ihtiyaçlarımı karŐılayan ve bana destek veren Sanat Toprak Ürünleri A.Ő. ailesine ve bu ailenin baŐındaki Ünal DEMİR'e,
Tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Özlem ÖZCAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. STONEWARE NEDİR?	3
2.1 Stoneware.....	4
2.2 Stoneware Üretim Teknolojisi.....	6
2.2.1 Stoneware Massesinde Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri.....	7
2.2.1.1 Massenin Tanımı.....	7
2.2.1.2 Kil.....	7
2.2.1.3 Kaolen.....	8
2.2.1.4 Kil ve Kaolenler arasındaki farklar.....	8
2.2.1.5 Kuvars.....	9
2.2.1.6 Feldispat.....	9
2.2.2 Stoneware Sırında Kullanılan Hammaddeler Ve Özellikler.....	12
2.2.2.1 Sır Bileşiminde Yer Alan Muhtemel Oksitler.....	13
2.2.2.2 Oksitlerin Sır Yapısı Üzerindeki Etkileri.....	13
2.2.2.3 Sırda Oksit Kaynağı Olarak Kullanılan Hammaddeler	14
2.2.2.4 Stoneware Sırında Kullanılan Oksitler ve Özellikleri.....	15
2.2.2.5 Stoneware Sora Eşyası Üretiminde Kullanılan Şekillendirme Teknikleri.....	20
2.2.2.6 Bisküvi Pişirimi.....	23

2.2.2.7	Sırlama.....	23
2.2.2.8	Sırlı Fırın	23
2.2.2.9	Taşlama	24
2.2.2.10	Kalite Kontrol	24
3.	ALTERNATİF HAMMADDELER	26
3.1	Pomza.....	26
3.1.1	Pomzanın Oluşumu.....	28
3.1.2	Pomza Oluşumunda Etken Olan Önemli Mineralojik Bileşenler ve Oluşum Dinamiği.....	29
3.1.3	Pomzanın Tarihçesi.....	30
3.1.4	Tüketim.....	31
3.1.5	Üretim.....	33
3.1.5.1	Üretim Yöntemi ve Teknolojisi.....	33
3.1.5.2	Ürün Standartlarını sağla yöntemleri.....	33
3.1.6	Ürünün Türkiye’de Bulunış Şekilleri	34
3.1.6.1	Tüketim.....	35
3.1.7	Üretim.....	35
3.1.7.1	Üretim Standartları.....	36
3.1.7.2	Sektörde Üretim Yapan Kuruluşlar.....	36
3.2	Eskişehir Kili.....	37
4.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	40
4.1	Amaç.....	40
4.2	Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	40
4.3	Masse Numunesi Hazırlama Yöntemleri.....	41
4.4	Toplam Küçülme.....	42
4.5	Su Emme Deneyi.....	42
4.6	Mukavemet Deneyi.....	42
4.7	Eğilme Testi.....	43
4.8	Stoneware Bünyesi Hazırlama Çalışmaları.....	43
4.9	Stoneware Sır Kompozisyonu Hazırlama Çalışmaları.....	49
5.	SONUÇLAR.....	53
5.1	Pomzanın Öğütme Zamanına Etkisi.....	53

5.2	Pomzanın Döküm Özelliklerine Etkisi.....	55
5.3	Pomzanın Toplam Küçülmeye Etkisi.....	55
5.4	Pomza İlavesinin Su Emmeye Etkisi.....	56
5.5	Pomzanın Pişme Mukavemetine Etkisi.....	57
5.6	Pomza İlavesinin Kristal Yapıya Etkisi.....	58
5.7	Pomza İlavesinin Deformasyona Etkisi.....	59
5.8	Pomza ilavesinin ergime davranışı üzerine etkileri.....	60
5.9	Pomza İlavesinin Genleşme Katsayısına Etkisi.....	62
5.10	Eskişehir kili ile hazırlanan masse kompozisyonuna ait sonuçlar.....	63
5.11	Eskişehir Kilinin Ergime Özelliklerine Etkisi.....	64
5.12	Eskişehir Kilinin Sır Rengine Etkisi.....	65
5.13	SEM Sonuçları.....	65
5.14	Sır Kompozisyonlarına Ait XRD sonuçları.....	74
6.	DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMALAR.....	75
7.	KAYNAKLAR.....	77

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
2.1. Proses Akım Şeması.....	6
3.1. Eskişehir kiline ait TG-DTA analizi	38
3.2. Eskişehir kiline ait XRD paterni.....	38
4.1. Nevşehir Pomzası ve Isparta Pomzasının XRD Paterni.....	45
4.2. Ortaklas ve Albitin XRD Paternleri (O: Ortaklas, A: Albit, Q: Kuvars).....	45
4.3. I Pomzası, N. Pomzası, Albit ve Ortaklasın Sıcaklığa Göre Alan Değişim Grafiği.....	46
5.1. Pomzanın Öğütme Süresine Etkisi.....	53
5.2. Pomzanın Toplam Küçülmeye Etkisi.....	56
5.3. Pomzanın Su Emmeye Etkisi.....	57
5.4. Pomzanın Pişmiş Mukavemete Etkisi.....	58
5.5. Kompozisyonlara Ait XRD Paternleri.....	59
5.6. Pomzanın Deformasyona Etkisi.....	60
5.7. PN kodlu kompozisyonlara ait alan değişim grafikleri.....	61
5.8. PK kodlu kompozisyonlara ait alan değişim grafikleri.....	61
5.9. PN kodlu kompozisyonlarına Ait Dilatometre Sonuçları.....	62
5.10. PK kodlu kompozisyonlarına Ait Dilatometre Sonucu.....	63
5.11. Sır kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu alan değişimi grafikleri.....	64
5.12. SST Kodlu Sır Kesitinden Alınan Temsili Geri Saçınımli Elektron Görüntüsü X250 (Z: Zirkon, Q: Kuvars).....	65
5.13. SE1 Kodlu Sır Kesitinden Alınan Temsili Geri Saçınımli Elektron Görüntüsü X250 (Z: Zirkon, Q: Kuvars).....	66
5.14. SE3 Kodlu Sır Kesitinden Alınan Temsili Geri Saçınımli Elektron Görüntüsü X250 (Z: Zirkon, Q: Kuvars, D: Diopsit).....	66
5.15. SST Kodlu Sır Kesitinden Alınan Temsili Geri Saçınımli Elektron Görüntüsü X500 (Z: Zirkon, Q: Kuvars, D: Diopsit).....	67
5.16. SE1 Kodlu Sır Kesitinden Alınan Temsili Geri Saçınımli Elektron Görüntüsü X500 (Z: Zirkon, Q: Kuvars, D: Diopsit).....	67

5.17.	SE3 Kodlu Sır Kesitinden Alman Temsili Geri Saçınımlı Elektron Görüntüsü X500 (Z: Zirkon, Q: Kuvars, D: Diopsit).....	68
5.18.	SST Kodlu Sır Kesitinden Alman Temsili Geri Saçınımlı Elektron Görüntüsü X750 (Z: Zirkon, Q: Kuvars, D: Diopsit).....	68
5.19.	SE1 Kodlu Sır Kesitinden Alman Temsili Geri Saçınımlı Elektron Görüntüsü X750 (Z: Zirkon, Q: Kuvars, D: Diopsit).....	69
5.20.	SE3 Kodlu Sır Kesitinden Alman Temsili Geri Saçınımlı Elektron Görüntüsü X750 (Z: Zirkon, Q: Kuvars, D: Diopsit).....	69
5.21.	SST Kodlu Sır Yüzeyinden Alman Temsili Geri Saçınımlı Elektron Görüntüsü X250 (Z: Zirkon Kristalleri).	70
5.22.	SE1 Kodlu Sır Yüzeyinden Alman Temsili Geri Saçınımlı Elektron Görüntüsü X250 (Z: Zirkon Kristalleri).....	70
5.23.	SE3 Kodlu Sır Yüzeyinden Alman Temsili Geri Saçınımlı Elektron Görüntüsü X250 (Z: Zirkon Kristalleri, D: Diopsit).....	71
5.24.	SST Kodlu Sır Yüzeyinden Alman Temsili Geri Saçınımlı Elektron Görüntüsü X500 (Z: Zirkon Kristalleri).....	71
5.25.	SE1 Kodlu Sır Yüzeyinden Alman Temsili Geri Saçınımlı Elektron Görüntüsü X500 (Z: Zirkon Kristalleri, D: Diopsit).....	72
5.26.	SE2 Kodlu Sır Yüzeyinden Alman Temsili Geri Saçınımlı Elektron Görüntüsü X500 (Z: Zirkon Kristalleri, D: Diopsit).....	72
5.27.	SST Kodlu Sır Yüzeyinden Alman Temsili Geri Saçınımlı Elektron Görüntüsü X750 (Z: Zirkon Kristalleri, D: Diopsit).....	73
5.28.	SE1 Kodlu Sır Yüzeyinden Alman Temsili Geri Saçınımlı Elektron Görüntüsü X750 (Z: Zirkon Kristalleri, D: Diopsit).....	73
5.29.	Sır kompozisyonlarına ait XRD paternleri.....	74

ÇİZELGE DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
2.1. Bazı sofra eşyası ürünlerinin fiziksel karakteristikleri.....	3
2.2. Plajioklasların oluşturduğu izomorf seri	10
2.3. Bazı feldispatların erime sıcaklıkları	11
2.4. Saf feldispatların kimyasal analizleri	11
2.5. Kullanım alanına göre safsızlık toleransları	11
2.6. Sırda oksit kaynağı olarak kullanılan hammaddeler.....	14
2.7. Stoneware ürünlerde oluşabilecek muhtemel hatalar.....	24
3.1. Asidik- bazik özellik gösteren pomzanın tipik kimyasal bileşimi.....	27
3.2. Türkiye’ de değişik yörelerde bulunan pomza oluşumlarına ait kimyasal analiz değerlendirmeleri	27
3.3. Eskişehir Kiline ait Kimyasal analiz ve diğer teorik hesaplama.....	41
3.4. Eskişehir kilinin fiziksel özellikleri.....	42
4.1. Başlangıç hammaddelerinin ateş zayıatları elemine edildikten Sonraki kimyasal analizleri.....	43
4.2. Başlangıç hammaddelere fiziksel özellikler.....	44
4.3. Standart stoneware reçetesi ve pomza ilaveli reçeteler	47
4.4. Kompozisyonlara ait kimyasal analizler.....	47
4.5. Kompozisyonlara ait rasyonel analizler.....	48
4.6. Kompozisyonlara ait teorik hesaplamalar.....	48
4.7. Eriticilik faktörüne bağlı pişirim sıcaklıkları.....	48
4.8. Kompozisyonlara ait uygun pişirim sıcaklıkları.....	49
4.9. Sır bileşiminde kullanılan oksitlerin kimyasal analizleri	50
4.10. Standart sır reçetesi ve diğer kompozisyonlar	50
4.11. Kompozisyonlara ait seger ve katsayılar	51
4.12. SST Kompozisyonuna ait seger	51
4.13. SE1 Kompozisyonuna ait seger	52
4.14. SE2 Kompozisyonuna ait seger.....	52

4.15.	Kompozisyonlara ait teorik genişleme katsayıları ve ergiticilik katsayıları.....	52
5.1.	Standart ve pomza ilaveli kompozisyonlara ait öğütme süreleri.....	53
5.2.	Pomza ilavesinin öğütme zamanına , işgücüne ve enerjiye etkisi.....	54
5.3.	Pomzanın döküm özelliklerine etkisi.....	55
5.4.	Kompozisyonlara ait % toplam küçülme değerleri	55
5.5.	Kompozisyonlara ait % su emme değerleri	56
5.6.	Kompozisyonlara Ait Mukavemet Değerleri.....	58
5.7.	Kompozisyonlara ait deformasyon değerleri.....	60
5.8.	Kompozisyonlara ait ergime davranışları.....	60
5.9.	Kompozisyonlara ait 1210 ⁰ C ve 1150 ⁰ C deki	63
5.10.	Eskişehir kili ile hazırlanan masse kompozisyonuna ait sonuçlar.....	68
5.11.	Eskişehir Kilinin Ergime Özelliklerine Etkisi.....	68
5.12.	Sır kompozisyonlarına ait L, a, b değerleri.....	69
6.1.	Kompozisyonlara ait 1210 ⁰ C ve 1150 ⁰ C pişme sonrası bazı Fiziksel özellikler.....	75

1. GİRİŞ

Kuvars, kil, kaolen, feldispat ve kemik külü gibi inorganik hammaddelerin belirli oranlarda karıştırılıp uygun yöntemlerle yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile elde edilen desenli veya desensiz tabak, fincan ,vazo gibi eşyalar sofraya ve süs eşyası olarak tanımlanmaktadır. Bu çalışmada sofraya ve süs eşyası olarak tanımlanan ürün gruplarından stoneware sofraya ve süs eşyası grubudur.

Sofra ve süs eşyası katma değerinin yüksekliği, emek yoğun olmasından dolayı istihdama olan katkısı ve ihracat potansiyeli gibi nedenlerden kalkınmakta olan ülkemizde ciddi bir önem kazanmaktadır. Aynı zamanda bireylere daha sağlıklı ve daha zevkli bir yaşam düzeyi oluşturmada vazgeçilmez bir sektör olarak görülmektedir. Devlet istatistik enstitüsü tarafından yapılan araştırma sonuçlarına göre son yıllardaki üretim artışının yakalanması ile sektör canlanmıştır. Üretimin artışında da ihracat oldukça önemli bir yer almıştır.

Uluslararası arenada "ürün kalitesi" tüm sektörler için en önemli rekabet faktörü haline gelmektedir. Son teknoloji üretim sistemleri ve alternatif hammaddelerin kullanılması ile birim üretim maliyetinin düşük olması, sektörde rekabet edebilir olmanın en önemli araçlarıdır.

Seramik ürünlerin üretiminde hammadde seçimi, reçete tasarımı, bileşenlerin değiştirilmesi veya modifiye edilmesinde her bir bileşenin karışımda oynadığı rol önemlidir. Ürün maliyetinin ~%20' si, reçetede kullanılan hammaddelere ve bu hammaddelerin reçetede ki oranlarına bağlıdır. Ürünün sır ve massesini oluşturan bileşim ürün kalitesini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle, rekabet ortamında ürün kalitesinden ödün vermeksizin hammadde maliyetlerini düşürmek oldukça zordur. Stoneware ürünlerden pişme sonrası beklenen özellikler; su emme oranı %1> , deformsiz ve yüksek mukavemettir. Stoneware; yaklaşık 1200°C de pişen bünye ve sır uyumu iyi olan düşük poroziteli bir üründür.

Stoneware üreten bir çok üretici ithal hammaddeler ile üretimini gerçekleştirmektedir. Yapılan bu çalışma sonucunda yerli hammaddelerin ve bunun dışında seramik sektöründe kullanımı kısıtlı hammaddelerinde kullanılarak

yukarıda belirtilen özellikteki ürün elde edilmesinin mümkün olduğu ortaya çıkmıştır.

Fırınlarda ve kurutma işlemlerindeki ısı enerjisi miktarı göz önünde bulundurulduğunda birim maliyetin oldukça önemli bir bölümünü enerji maliyeti oluşturmaktadır. Bu nedenle bünye ve sıra oluşturan hammaddelerden ergitici olarak kullanılan hammaddelerden pişirim sıcaklığını düşüren hammaddeler kullanıldığında enerji maliyeti yönünden de oldukça avantajlı olduğu gözlenmiştir.

Yukarıda belirtilen avantajlar sayesinde kaliteli ve ekonomik ürünler üreterek daima rekabet ortamında bir adım önde olmak ticari firmaların her zaman tercih ettiği bir pozisyonudur.

Bu araştırmada pomzanın ve Eskişehir kili olarak adlandırılan MgO ve CaO esaslı hammaddenin stoneware bünye ve sıra kompozisyonlarında kullanılabilirliğinin ve ürün maliyetine etkilerinin araştırılmasıdır. Araştırma iki bölüme ayrılmıştır; birinci bölüm pomzanın stoneware bünyesinde kullanılabilirliğinin araştırılması, ikinci bölüm ise Eskişehir kilinin stoneware bünye ve sırında değerlendirilmesi. Birinci bölümde Nevşehir pomzası, stoneware üretiminde alternatif ergitici malzeme olarak incelenmiştir. Laboratuvar çapında yapılan denemeler sonucunda feldispat yerine pomza ilavesi yapılmış ve alınan sonuçların olumlu olduğu gözlenmiştir.

İkinci bölümde ise Eskişehir kili yine bünyede ergitici olarak kullanımı ve enerji tasarrufu yönünde olumlu sonuçlar alınmıştır. Aynı zamanda Eskişehir kili stoneware sırında dolomit ve talk yerine ergitici ve matlaştırıcı olarak kullanılmış, bunun da sonuçlarının da pozitif yönde olduğu gözlenmiştir.

2. STONEWARE NEDİR ?

Bir mutfağa girildiğinde görülen ürünlerin çoğu seramik esaslı malzemelerdir. Bu ürünler arasında sofraya eşyası grubunda genellikle earthenware, stoneware veya sert porselen ürünler sıklıkla göze çarpmaktadır.

Pratik olarak bir parçanın stoneware, earthenware veya porselen olduğunu ilk olarak eğer porselen ise porselen yarı saydam bir malzemedir, stoneware ve earthenware saydam değildir. Porselen bir parçayı ışığa doğru tutulduğunda ışığı geçirir. İkinci olarak stoneware veya earthenware ise ;

- parça ağır ve yoğun ise stoneware'dir.
- Parçanın sırsız bölgesine bakıldığında bu kısımlar parlak ve koyu renkli yapıya sahip ise bu parça stoneware'dir. Değil ise earthenware'dir.
- Stoneware Çizelge 2.1'de görüldüğü gibi oldukça yüksek mukavemete sahiptir.

Stoneware fırında, buzdolabında, mikrodalga fırında ve bulaşık makinasında rahatlıkla kullanılabilir. Earthenware ise çok yüksek ve çok düşük sıcaklıklarda kullanılamaz, bu gibi durumlar ürünün çatlamasına sebep olur. Stoneware ürünler belli ölçülerde sıcaklık değişimlerine karşı dayanıklıdır.

Stoneware belli hammaddelerin belli oranlarında karıştırılıp şekillendirildikten sonra yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile elde edilen bir üründür.[1]

Çizelge 2.0.1 Bazı sofraya eşyası ürünlerinin fiziksel karakteristikleri [2]

Karakteristik	Earthenware	Stoneware	Sert Porselen	Kemik porseleni
Su emme %	6-8	0,2-2,5	0,0-0,5	0-1
Yoğunluk (kg/m ³)	2,6	2,5-2,65	-	2,75
Basma mukavemeti (Mpa)	-	571	442-540	-

2.1 Stoneware

Stoneware genellikle porselen ve kemik porseleni dışında 1150-1300 °C arasındaki sıcaklıklarda pişirilen ürünlere verilen bir isimdir.

Kayanın kalitesine benzediği için “stoneware” ismini almıştır. Uygun şekilde pişirilmiş bünyeler sert, dayanıklı, hemen hemen su emmesiz, termal şok direnci yüksek ve sır ile çok sıkı bağlıdır. Bununla beraber oldukça poroz olması istenen ürünlerine bu tanım uymamaktadır.

Stoneware sınıflandırılmasında şu yol izlenebilir;

Stoneware; yaklaşık 1200⁰ C de pişen bünye ve sır uyumu iyi olan düşük poroziteli bir üründür.

Ovenware; %10 ve üzerinde poroziteye sahip, bünye ve sır uyumu iyi olan bir üründür.

Red stoneware; çok düşük poroziteli, pişirim sıcaklığı 1100-1250⁰C arasında olan ürün grubuna verilen isimdir.

Tuz sırlı stoneware; bünye ve sır uyumu iyi, çok sert, düşük poroziteli 1200-1300⁰ C arasında pişirilen üründür.

Stoneware killeri sık sık tarımsal toprak altında kendiliğinden oluşan mineral olarak bulunur. Tamamen işlenir olarak da bulunabilir, fakat bunların iyileştirilmesi için bazı katkılara ihtiyaç vardır. Diğer ilaveler farklı kategoride toplanabilir. Bunlar; ergiticiler, renklendiriciler ve refrakterlik sağlayan hammaddelerdir. Stoneware kompozisyonlarında ergitici olarak feldispat ve nefelin siyanit gibi hammaddeler kullanılır. Bu tür malzemelerin ilave amacı boşlukları kapatarak pişmiş mukavemeti sağlamaktır. Bünye rengi, oksit, boya, karbonat ve fırın rejimi ile değiştirilebilir. Kilin refrakterlik davranışı silika katkıları ile iyileştirilebilir [1].

Genel olarak stoneware bünyeler standart bir formülasyona sahip değildir. Killer ve destekleyicilerden oluşmaktadır. Uygun stoneware kili oldukça iyi plastik özelliğe sahiptir ve yaklaşık 1250⁰C de piştiği zaman su emmesi % 1 civarındadır.

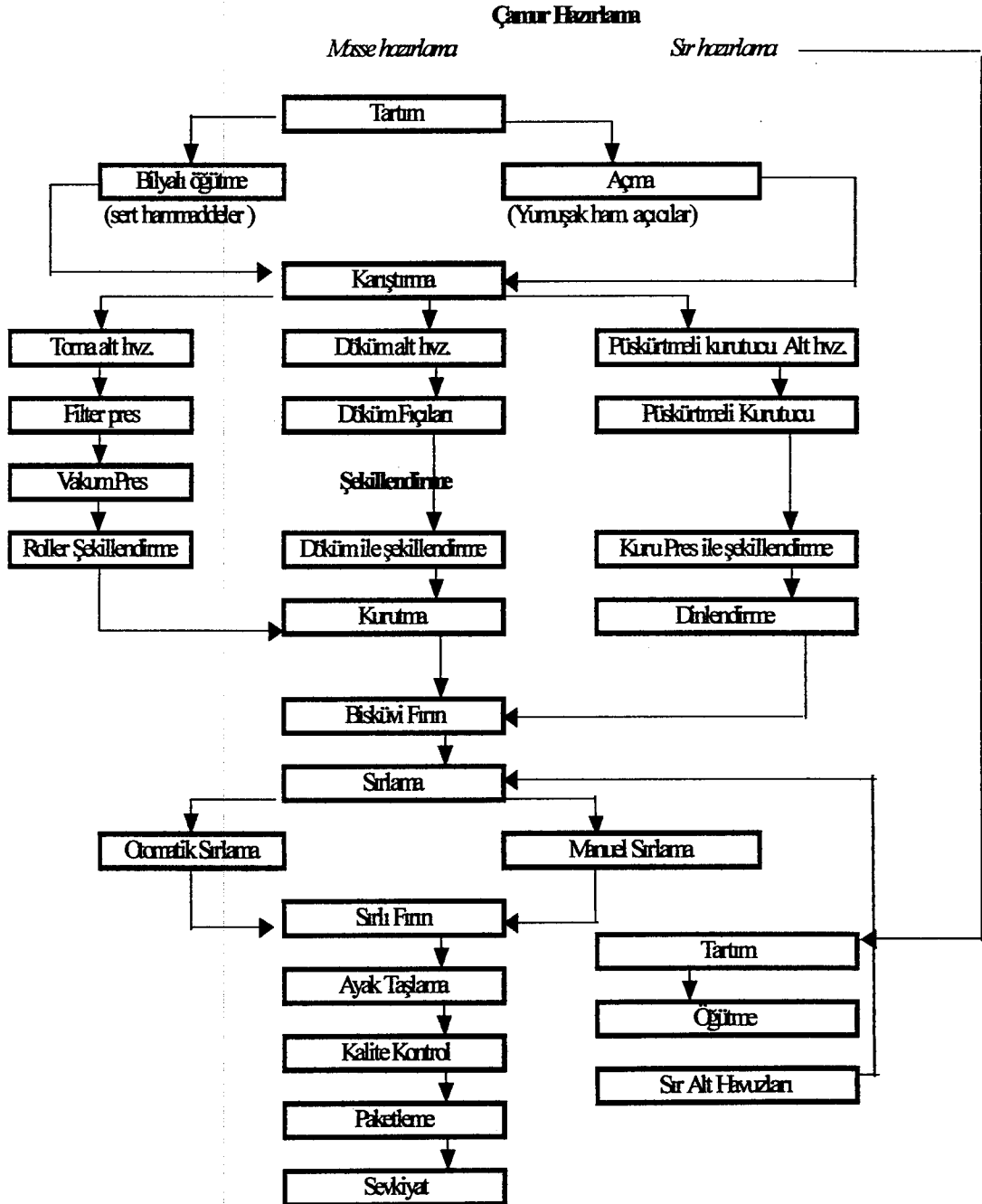
Ovenware, red stoneware diğer stoneware ürünler iyi entegre edilmiş sır/bünye yüzeyi ile sınıflandırılabilirler.

Normalde stoneware ürünler önce sırsız düşük derecede pişirililer. Daha sonra yaklaşık 1280⁰C de sırlı pişirililer. Sır uygulaması ürün yüzeyi için çok önemlidir. Sır bünyeyi sararak yüksek sıcaklıkta pişmesi ile nihai ürün kalitesini önemli bir kısmını oluştururlar [3].

2.2. Stoneware Üretim Teknolojisi

Şekil 2.1 stoneware proses akım şemasını vermektedir. Görüldüğü üzere proses içinde üç tip şekillendirme yöntemi ile farklı ürünler elde edilmekte ve ürünlere çift pişirim uygulanmaktadır. Tek pişirim prosesleri de mevcuttur.

Şekil 2.1 Proses Akım Şeması:



2.2.1 Stoneware Massesinde Kullanılan Hammaddeler ve Özellikleri

2.2.1.1 Massenin Tanımı

Başlıca kil, kuvars, feldispat olmak üzere organik olmayan hammaddelerden oluşan karışımın sulu olarak öğütme ve homojenizasyon işlemlerinden geçirilerek çeşitli yöntemlerle şekillendirilmesi; sırlanarak veya sırlanmadan pişirme sonucunda sertleşmiş ve mukavemet kazanmış olan ürün masse olarak adlandırılmıştır.

Üretim prosesi esnasında ve nihai üründe aranan özellikler aşağıda verilmiştir. Bunlar :

- i. Masse kuru halde iken belli bir mukavemete sahip olmalı, çarpma ve darbelere dayanıklı olmalı ve kolay şekillendirilebilmelidir.
- ii. Nihai ürünün de belli bir mukavemete sahip olması gerekmektedir.
- iii. Porozite miktarının ve buna bağlı olarak su emme değerinin kullanım alanına uygun olması gereklidir.

Kullanılan hammadde oranları değiştirilerek, nihai üründe istenilen özelliklerin elde edilebilmesine imkan tanıyan farklı masseler elde edilebilir.

2.2.1.2 Kil

Killer çeşitli kil minerallerinden oluşmaktadır. Bileşimini esas olarak sulu alüminyum silikatlar meydana getirmektedir [4]. Organik ve organik olmayan maddeler içermektedir. Tabakalar halindedir. Bu tabakalar arasında su alarak plastik hale gelirler ve yoğrulabilirler. Her cins kil için alacağı su miktarı farklıdır. Killerde ekonomik ve teknolojik açıdan bazı özellikler aranmaktadır. Bunlar plastiklik, su emme, küçülme ve şişme özellikleridir.

Killerin masse içindeki esas görevi mukavemet kazandırmaktır. Plastikliği nedeniyle bağlayıcı özelliğindedir. Kuru mukavemeti artırırlar. Çeşitli özellikleri göz önünde tutularak masse içerisinde tek değil birkaç cins kil birden kullanılır. Böylece bir kilin istenmeyen bir özeliği diğeri tarafından bertaraf edilecek ve masseye olan etkisi azaltılmış olacaktır [5].

2.2.1.3 Kaolen

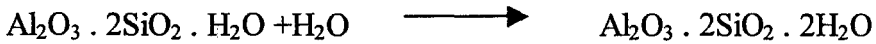
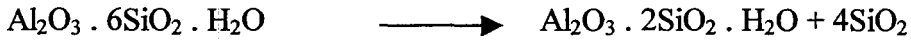
Kaolen esas olarak saf kaolinit veya çeşitli kil minerallerinden oluşan, doğal veya beyazlaştırıldıktan sonra kullanılabilen, beyaz veya beyaza yakın renkte, bozulmadan ısıtılabilen ve bilinen metotlarla seramik eşya yapımında, kağıt, kauçuk, boya endüstrilerde kullanım alanı bulan bir kil türüdür .

Kaolinin oluştuğu ana kayaç, kompleks alümina silikatlardan oluşmaktadır. Bu alümina silikatlar ise aşınma sırasında hidrolize olmaktadır. Hidrolizasyon olayı şöyle gelişmektedir: Alkali ve toprak alkali iyonlar çözünür tuzları oluşturarak çözünüp uzaklaşırlar. Geri kalan madde, alüminyum silikat ve değişken bileşik ve silisyum oksittir. Bu kalan artık madde, eruptif ana kayaçtan daha refrakterdir. Feldispat, glimmer, kuvars gibi henüz ayrışmamış olan kayaç artıkları da kaolinin bünyesinde kalırlar [5].

Kaolinit oluşum aşamaları :



Feldispat



Kaolinit

2.2.1.4 Kil Ve Kaolenler Arasındaki Farklar

Kaolenler primer oluşurlar. Yapısında yabancı maddeler az olduğundan tabii görünüşleri gibi pişirme renkleri de beyazdır. Kaolen kristalleri kil kristallerinden daha büyüktür. Bu nedenle killer daha plastiktirler ve kuru mukavemetleri daha fazladır.

Kaolinlerin kristal büyüklüğü ve saflığı ateşe dayanım kabiliyetini artırır. Bu nedenle killer daha çabuk sinterleşir. Kaolen ise ateşe zayıyatı daha düşüktür ve pişme çekmeleri daha azdır.

Kaolinin massedeki görevi kil ile aynıdır. Ancak killere göre daha beyaz olduklarından katıldıkları oranda massenin beyazlığını arttırmaları. Massedeki miktarları yükseldikçe mukavemet artar. Aynı zamanda sinterleme sıcaklıkları kilden daha yüksek olduğundan pişme derecesini yükseltirler.

2.2.1.5 Kuvars

Kimyasal formülü SiO_2 'dir. Mol ağırlığı 60 gr/cm^3 , erime sıcaklığı 1723°C , mohs sertlik skalasına göre sertlik derecesi 7'dir. Yeryüzünün bilinen kısmının % 25' ini oluştururlar. Yalnızca HF tesir eder.

SiO_2 'nin üç modifikasyonu bulunmaktadır. Bunlar; kuvars, tridimit ve kristobalit dir

Oda sıcaklığındaki formu α -kuvarsdır. α kuvars 573°C 'de β -kuvarsa dönüşür. Bu reaksiyon geri dönüşümlüdür. β - kuvarsın α -kuvarsa dönüşümü sırasında hacimce genişleme meydana gelir. Isıtma yavaş sürdürülürse 870°C 'de β -kuvarsın α -tridimite, 1470°C 'de α -tridimitin kristobalite dönüşümü gözlenir. 1713°C 'de erime gerçekleşir. Soğutma sırasında tridimit ve kristobalit düşük sıcaklık formlarına dönüşürler. 163°C 'de α -tridimit, 117°C 'de γ -tridimit, 230°C 'de γ -kristobalit oluşumu gerçekleşir. Her bir form farklı bir yoğunluğa sahiptir.

Kuvars özsüz bir seramik hammaddesidir. Massede yüksek sıcaklıklarda yapıyı ayakta tutarak iskelet görevi görür. Massedeki katkı oranı arttıkça kuru mukavemet değeri azalır, sertliği artar. Bünyenin küçülmesini azaltıcı etki yapar. Pişmiş massede gözeneklilik ve buna bağlı olarak su emmeyi artırıcı rol oynar. Kuvars bileşime, kullanılan diğer hammaddeler ile birlikte girer. Ancak yeterli olmazsa kuvars kumu şeklinde ilave yapılır.

2.2.1.6 Feldispat

Feldispat Na, K ve Ca elementlerinin birleşmesinden oluşmuş bir grup kristalli alüminyum silikatlara verilen isimdir. Hemen hemen bütün magmatik kayalarda ve bunlardan meydana gelmiş diğer kayalarda da bulunurlar . Mohs

sertlik skalasına göre sertlik derecesi 6 veya biraz daha fazla, yoğunluğu $2,6\text{gr}/\text{cm}^3$ civarındadır [5].

Kimyasal bileşimlerine göre ikiye ayrılmaktadır:

- Alkali feldispatlar
- Plajioklaslar

Alkali feldispatlar:

Ortoklas (KAlSi_3O_8): Monoklinik sistemdedir. Mohs sertlik skalasına göre sertliği 6, yoğunluğu $2.5\text{ g}/\text{cm}^3$ tür. Saf ortoklaz % 16,9 K_2O , % 18,3 Al_2O_3 , % 69,7 SiO_2 bileşimindedir.

Mikrokin (KSi_3O_8): Triklinik sistemde

Anortoz (NaSi_3O_8): Triklinik sistemde [5].

Plajioklaslar:

Kalsiyum ve sodyum yüzdelerine göre izomorf bir seri teşkil ederler. Bu izomorf seri Çizelge 2.2 de, bazı feldispatların erime sıcaklıkları Çizelge 2.3. 'de saf feldispatların kimyasal analizleri Çizelge 2.4. 'de verilmektedir.

Çizelge 2.2 Plajioklasların oluşturduğu izomorf seri [5].

Mineral	Formülü	% 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

Saf albitin kimyasal olarak bileşimi % 68.8 SiO_2 , %19.4 Al_2O_3 , % 11.8 Na_2O şeklindedir [5].

Çizelge 2.3. Bazı feldispatların erime sıcaklıkları [5].

Mineral	Erime sıcaklıkları (°C)
K- Feldispat	1510
Na-Feldispat	1120-1225
Ca- Feldispat	1500-1550

Çizelge 2.4. Saf feldispatların kimyasal analizleri

Mineral	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Albit	11.0	-	-	19.4	68.8
Ortoklas	-	10.9	-	18.4	69.7
Anortit	-	-	20.1	28.6	43.3

Feldispatlar başta porselen, seramik ve cam sektöründe olmak üzere; lastik ve plastik sanayiinde dolgu malzemesi olarak, aşındırıcı ve kaynak elektrotları kaplamalarında ve boya sanayinde kullanılmaktadır. Cam sanayiinde % 65, seramik sanayiinde % 30, diğer sanayi dallarında ise % 5 oranında kullanılmaktadır [3].

Çizelge 2.5. Kullanım alanına göre safsızlık toleransları [6]

	PORSELEN	STONEWARE
K ₂ O	> % 6	> % 6
Na ₂ O+K ₂ O	> % 8	> % 10
Fe ₂ O ₃	< % 0.25	< % 1.5
TiO ₂ +CaO+MgO	< % 2	< % 2.5

Potasyum feldispatın oluşturduğu eriyiğin viskozitesi yüksektir. Bu nedenle pişirme sırasında seramiğin şekil bozulmalarına karşı daha yüksek hassasiyet sağlar. Sodyum feldispat ise daha düşük ergime sıcaklığına sahip olduğundan daha seramik sır bileşimlerinde tercih edilmektedir.

Feldispatlar genel olarak bünyede ergitici olarak kullanılırlar. Eriyerek massenin mukavemetini arttırıcı, porozitesini düşürücü etki yaparlar. Ergime sıcaklığını düşürürler. Pişirim öncesi plastikliği azaltırlar. Sodyum ve kalsiyum feldispatların erime aralığı dardır. Sodyum feldispat 1120°C 'de erir. Ancak potasyum feldispat geniş bir erime aralığına sahiptir. 1150°C 'de parçalanarak inkongrent davranış gösterir. Tamamen erime 1510°C 'de gerçekleşir. Bu nedenle avantajı daha fazladır. Pişirme sırasında fırınların her yerinde sıcaklık eşit olmamaktadır. Dolayısıyla dar erime aralığına sahip hammaddeyi içeren masselerde deformasyon olma ihtimali daha fazladır. Diğer yandan yumuşama derecesi, erime derecesinden uzak olan hammaddeyi ihtiva eden massede böyle bir durum olması söz konusu olmamaktadır [7,8].

2.2.2 Stoneware Sırında Kullanılan Hammaddeler Ve Özellikler

Öğütülmüş uygun bileşimli seramik hammaddelerinden elde edilen ve seramik bünye üzerinde pişirme neticesinde cam yapıya benzer bir yapı oluşturabilen karışımlara ve söz konusu tabakaya sır denir [8].

Stoneware mamullerini sırlamanın farklı nedenleri vardır. Bunlardan birincisi genelde gözenekli ve mikro seviyede pürüzlü bir yüzeye sahip olan stoneware bünyenin dış yüzeyini gözeneksiz ve düz bir yüzeye sahip olan sır tabakasıyla kaplayarak daha hijyenik ve daha rahat temizlenebilir bir duruma getirmektedir. Sırlama işleminin ikinci nedeni ise estetik açıdan güzel bir görünüm oluşturmak ve yüzeyin dekorlama olanaklarını arttırmaktır. Sır aynı zamanda ürün mukavemetini ve çoğu zaman yüzey sertliğini arttırıcı bir rol oynar. Kimyasal dış etkilere karşı dayanımı artırır. Yüzeyin kullanım koşullarına dayanıklılığı, uygun bileşimde sır reçetesi yapılarak ayarlanabilir [8].

Sıvılar soğutulurken, erime sıcaklığının altına düşürülünce normal kristalleşme ve ani hacimsel bir küçülme olur. Fakat bazı eriyikleri kristalleşmeye fırsat vermeden soğutarak katılaştırmak mümkündür. Bir şekilde cam yapı elde edilmiş olur [8].

Stoneware sırları bünye ile bütünleşerek mamulün mukavemetini artırır. Sırın kalitesi değişkendir. Stoneware sırlarında yüksek pişirim sıcaklığı nedeni ile

kullanılan renkler sınırlıdır [2].

Uygun sır bileşimleri genellikle ;

	1300 ⁰ C	1200-1250 ⁰ C
potasyum feldispat	42	72
kalsiyum karbonat	18	13
Çin kili	25	7
Kuvars	15	8

Sırın karakteristiği hammadde kalitesine bağlıdır, stoneware sırası genellikle çizilmeye ve kimyasallara karşı dayanıklıdır.

Bazı stoneware üretimlerin angopta kullanılmaktadır [2].

2.2.2.1 Sır Bileşiminde Yer Alan Muhtemel Oksitler

Belirli oksit veya oksit karışımlarından oluşan eriyiklerin uygun koşullarda soğutulmasıyla elde edilen cam yapı hakkında farklı hipotezler mevcuttur. Bu hipotezlerin içinde en fazla tanınan ve taraftar bulanı Zachariassen'in kafes örgüsü hipotezidir. Bu hipoteze göre silikat camların temel yapısını düzensiz bir şekilde dağılmış ve köşeler üzerinde birbiriyle bağımlı olan [SiO₄] tetrahedral kafesleri oluşturur[8].

SiO₂ miktarı arttıkça sırın;

- Ergime sıcaklığı yükselir, refrakter özelliği artar ve pişme sıcaklığı yükselir.
- Akışkanlığı azalır.
- Olgunlaşmış sırın, su ve kimyasal etkiye karşı direncini dengelenir.
- Isıl genleşme katsayısını düşürür.
- Sertliği ve dayanımı artırır.

2.2.2.2 Oksitlerin Sır Yapısı Üzerindeki Etkileri

Bir sırın kimyasal bileşimi açısından pişirme koşullarına ve seramik bünyenin ısıya bağlı davranışlarına uyum sağlaması ve kullanım esnasındaki koşullara karşı dayanıklı olması gerekir. Değişik koşullara ve ihtiyaçlara cevap verebilmek için duruma göre uygun oksitlerden oluşan kompozisyonlarda sır

hazırlanır. Her oksitin farklı erime davranışları ve sır tabakasına kazandırdığı özellikleri vardır. Sır yapısında oksit seçimi yaparken çok yönlü düşünülmesi gerekir. Bazı özellikleri iyileştirmek için olumlu etki yapan bir oksidin sırın içinde bulunması gereken miktarı bazı özellikleri mümkün olduğu kadar iyileştirebilen, diğer özellikleri de sadece kabul edilebilir derecede olumsuz etkileyen miktardır. Bu özellikler erime, viskozite, yüzey gerilimi, ısıl genleşme davranışları, mekanik ve kimyasal gibi dış etkenlere karşı dayanıklılıktır. Ayrıca her oksidin renkli sır yapımında renk oluşumu üzerindeki etkisi önemlidir. Pişirim sıcaklıklarda erimeme veya eriyip soğuma esnasında kristalleşme özellikleri opak ve mat sır yapımında arzu elde edilmesi davranışlardır [8].

2.2.2.3 Sırda Oksit Kaynağı Olarak Kullanılan Hammaddeler

Sırda oksit kaynağı olarak kullanılan hammaddeler aşağıdaki çizelge 2.6.'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Sırda Oksit Kaynağı Olarak Kullanılan Hammaddeler[8]

Hammadde	Kimyasal Bileşim	MA
Üleksit	1,56.B ₂ O ₃ .CaO.O,29Na ₂ O.0,12 MgO	277.7
Albit	1,12Al ₂ O ₃ .7 SiO ₂ Na ₂ O	607.8
Boraks	Na ₂ O.2B ₂ O ₃	291.5
Kaolen	9,2SiO ₂ Al ₂ O ₃	698.6
Kuvars	SiO ₂	60
Borik asit	B ₂ O ₃	123.7
Zirkon	SiO ₂ .ZrO ₂	183.3
Kalsit	CaO	100
Manyezit	MgO	84.3
Dolomit	CaCO ₃ .MgCO ₃	183.4
Soda	Na ₂ O	286.2
Alümina	Al ₂ O ₃	101.9

2.2.2.4 Stoneware Sırında Kullanılan Oksitler ve Özellikleri

Potasyum ve Sodyum Oksit (K_2O ve Na_2O)

Alkali olarak adlandırılan potasyum oksit ve sodyum oksit bazik oksitler olup, sır bileşimlerinde eritici olarak büyük rol oynarlar. Yüksek genleşme katsayılarına sahiptirler. Bu nedenle sırda çatlama hatasına yol açmaya her zaman yatkındırlar. Potasyum ve sodyumun bütün tuzları suda çözünür olduklarından soda, potas, potasyum nitrat gibi bileşikleri sırda ancak fritleştirildikten sonra kullanılabilir. Doğada potasyum feldispat (ortoklaz) ve sodyum feldispat (albit) şeklinde bulunur [8]. Bunlar sır yapımında kullanılan hammaddelerin başında gelirler. Albit $1120^{\circ}C$ ' de erir. Ortoklaz $1150^{\circ}C$ ' de parçalanır yanı inkongruent bir erime davranışı gösterir. Parçalanma neticesinde bileşimdeki SiO_2 'nin bir kısmı erir, kristal faz olarak lösit ($K_2O.Al_2O_3.4SiO_2$) ortaya çıkar ve tamamen erime $1510^{\circ}C$ de olur. Bu özellik ortaklaşın geniş bir erime aralığına sahip olmasını sağlar. Potasyum feldispat genelde frit yapımında ve $1200^{\circ}C$ nin üzerinde pişirilmesi gereken, örneğin; porselen, sağlık gereçleri ve izolatörler gibi seramik mamullerinin masse ve sırlarında tercih edilir. Buna karşın sodyum feldispat $1200^{\circ}C$ nin altında pişirilmesi gereken, örneğin; yer karosu gibi mamullerin masse ve sırlarında tercih edilir. Kullanım alanları birbirinden net bir şekilde ayrılmaz, bazı durumlarda her ikisi aynı reçete içinde kullanılırlar. Hammadde olarak her biri diğerinden genelde bir miktar ihtiva eder. Yapılarındaki başka bir bileşen ise serbest halde bulunan kuvarstır. Ergime ve cam oluşturma davranışları bir çok hammaddeye göre çok iyi olan bu hammaddelerin kullanım miktarını yukarıya doğru sınırlayan yüksek ısıl genleşme katsayılarıdır. Reçetede feldispat miktarı arzu edilen alkali oksit miktarı ile tespit edilir. Feldispatların kullanımıyla bileşime aynı zamanda Al_2O_3 ve SiO_2 de girer [8].

Na_2O ve K_2O faz ayrılmalarının örtülmesi gibi faydaları vardır. Aynı zamanda bunlar sırn parlaklığında artırır. Bu yüzden parlak sırlar maksimum seviyelere yakın olarak formüle edilmelidirler. Öte yandan mat sırlar daha kolayca düşük alkali konsantrasyonu ile formüle edilebilirler [2].

Kalsiyum Oksit (CaO) ve Magnezyum Oksit (MgO)

CaO ve MgO genelde her sır bileşiminde yer alan oksitlerdir. Toprak alkali metal oksitler alkali silikat camının kimyasal dayanımını iyileştirir, sertliğini artırır ve ısı genleşme katsayılarını düşürür. CaO 1100°C' nin üzerinde çok iyi bir ergiticidir, düşük sıcaklıklarda küçük miktarlarda eritmeyi kolaylaştırır, yüksek miktarlarda ise zorlaştırır. Silikatlarla düşük sıcaklıklarda eriyen ötektik bileşikler oluşturur. Bileşiminde yüksek miktarlarda yer alması kristallenme neticesinde matlaşmaya neden olur [8].

MgO sır bileşimine az miktarda katıldığında sırda parlaklık etkisi yapmaktadır. MgO miktarı sır bileşiminde 0.1 molü geçmesi halinde ters yönde etki yaratır. Düşük genleşme katsayısı nedeni ile sır çatlağını önlemede yardımcı olur. MgO sır tabakasının mukavemetini ve elastikliğini artırır. 1170°C den sonra flaks özelliği gösterir. Bu sıcaklıkların altında opaklaştırma etkisine sahiptir [4]. MgO'in zararlı yönleri de vardır; sırlarda bıçak izleri (metal marking) problemi oluşumunu artırır. Kristalizasyon süyünü 1100°C artar [2]. Diğer bazlara oranla genleşme katsayısını büyük ölçüde azaltan CaO buna rağmen yüzey gerilimini ise artırır.

Bu oksitleri içeren hammaddeler ve ana kristal fazları şu şekildedir[8].

Kireç taşı	: CaCO ₃
Magnezit	: MgCO ₃
Dolomit	: CaCO ₃ .MgCO ₃
Talkum	: 3MgO 4.SiO ₂ .H ₂ O
Diopsit	: CaO.MgO.2SiO ₂
Wollastonit	: CaO.SiO ₂

Alüminyum Oksit (Al₂O₃)

Tek başına erime noktası 2050 °C dolayında olup, sırlarda erime noktasını belirgin bir şekilde yükselmektedir. Sıra geniş bir erime aralığı kazandırır [8].

Alümina bir sırn sertliğini, gerilme mukavemetini ve çalışma özelliklerini

geliştirir. Alümina faz ayrımlarını örtmeye ve sonraki kristallenmeye hizmet eder. Alüminanın sırlarda çözünürlüğü sınırlıdır [2]. Alümina sırların viskozitesini yükselttiği gibi onların kimyasal direnç kazanmasını da sağlar [8]. SiO₂ ile uygun ortamda birleştiği zaman, sırnın matlaşmasını, bor tülünün oluşmasını ve kristal ayrışmalarını engeller. Al₂O₃ ısıl genleşme katsayısını düşürür, sıcaklığa dayanım sağlar .

Çinko Oksit (ZnO)

ZnO orta sıcaklıklarda kullanılabilen güçlü bir flakstır ve hem ham sır içerisinde hem de fritli sır bileşiminde kullanılır. ZnO'in düşük miktarı çatlamaya doğru eğilimi vardır. Eritme gücü kompozisyonda toprak alkali metal oksitler gibi sırnın mekanik mekanik ve elastik özelliklerini iyileştirir, ısıl genleşme katsayısını düşürür, kimyasal dayanımını iyileştirir ve parlak bir görüntü kazandırır. Yüksek miktarlarda kullanımı matlığa sebep olur. Beyaz renkte düşük yoğunlukta olan bu oksit nem çekme özelliği gösterir [8].

BaO

CaO ve MgO'in sır tabakasına kazandırdığı özelliklere benzer özellikler; diğer bir deyişle erime sıcaklığının düşürülmesi, ısıl genleşme katsayısının azaltılması mekanik özelliklerin ve elastikliği iyileştirmesi BaO tarafından sağlanır. BaO'in flaks özelliği çok daha iyidir. Mat sır yapımında önemli bir rol oynar. Baryum bileşikleri toksik özellik gösterdikleri için kullanımları sınırlı tutulmaktadır [5]. BaO katkısı sırnı sertleştirmesine rağmen kimyasal dayanımını azaltır. Ayrıca sırnın yoğunluğunu artırır ve sırnın beyazlık sağlar. Yüksek oranlarda kullanıldığında sırnın sertliğini artırmakla birlikte devitrifikasyona neden olur.

ZrO₂, SnO₂ ve TiO₂

Tek başına yüksek erime sıcaklıklarına sahip olan bu üç oksit sır bileşiminde kristal olarak yer almaları nedeniyle sırnın örtücülük özelliğini

artırırlar. Isıl işlem esnasında SnO₂ hiç erimez, TiO₂ tamamen erir, fakat soğutma esnasında kristalleşir. ZrO₂ ise düşük sıcaklıklarda erimez yüksek sıcaklıklarda erir ve soğma esnasında tekrar kristalleşir. Yüksek sıcaklıklarda pişirilen mamullerin sırları, örneğin; porselen sırları en etkili SnO₂ ile opaklaştırılır. Emaye fritleri yapımında TiO₂ opaklaştırıcı olarak kullanılır. Düşük sıcaklıklarda pişirilen mamullerin sırları örneğin; yer ve duvar karosu sırları zirkonla (ZrSiO₄) opaklaştırılmıştır. Fritleştirilirken tamamen eriyen zirkon soğuma esnasında kristalleşir. [8].

Sırlarda CaO yerine SrO kullanıldığında sırnın akışkanlığı artar ve yumuşama noktası düşer. Ancak termal genişleme yönünden bir değişme olmaz. Eğer CaO ile birlikte kullanılırsa kristallenmeyi artırır.

Sır Pişirimi Esnasında Meydana Gelen Değişimler ve Bünye ile Etkileşimler

Sır bileşimini oluşturan bileşenlere bağlı olarak sır tabakasında sıcaklık artışıyla birlikte değişik fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Düşük sıcaklıklarda karışımı oluşturan her bileşenin kendine özgü davranışları mevcuttur. İlk aşamada bileşenler arasındaki reaksiyonlar azdır. 200°C kadar yüzey nemliliği atılır. Taneleri birbirine yaklaşması neticesinde bir küçülme olur. 400-600°C arasında kil mineralleri parçalanır ve kristal yapıda yer alan su açığa çıkarak buharlaşır. Yine bu sıcaklıklarda organik karbon bileşikleri yanarak CO₂ açığa çıkar. Magnezit, talk ve mika kristalleri de bu sıcaklıklarda parçalanmaya başlayarak CO₂ ve H₂O buharı oluştururlar. Bu reaksiyonlar 700°C kadar devam edebilir.

Dolomit 700-800°C ve kalsiyum karbonat 800-900°C sıcaklık aralıklarında parçalanarak CO₂ açığa çıkar. Bileşimlerinde OH⁻ iyonları yerine kısmen F⁻ iyonları ihtiva eden killerin parçalanması neticesinde flor açığa çıkarmaları 800°C itibaren başlar. 1100°C den itibaren F₂O₃ ün indirgenmesi neticesinde O₂ açığa çıkabilir. Bir yandan yukarıda dile getirilen gaz ve su buharı çıkışı yapan bileşenlerin reaksiyonları gerçekleşirken bir yandan da yine kristal fazlar oluşur ve bileşenler arasında kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Gerçekleşen reaksiyonlar önce katı hal reaksiyonları şeklindedir. Daha yüksek sıcaklıklarda

değişik oksitlerin oluşturduğu Ötektik noktalarında erime başlar. Bileşimde B_2O_3 ve/veya PbO bulunması durumunda ilk erimeler $500^\circ C$ gibi düşük sıcaklıklarda görünmeye başlar. Yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi düşünülen sırlarda kalsit, dolomit ve magnezit gibi bileşenlerin parçalanmasından sonra önce katı hal reaksiyonları sonrasında yaklaşık olarak $1000^\circ C$ dolaylarında feldispat ve diğer oksitler arasındaki reaksiyonlar neticesinde ilk erime gerçekleşir. Erime ile birlikte sır tabakasındaki gözenekler azalmaya ve tabakanın kendisi küçülme davranışlarını gösterir. Bu davranışlarla birlikte yüzeydeki porlar kapanmaya başlar. Bundan sonra gaz çıkışı yapan reaksiyonlar hatalara sebebiyet verebilir.

Sır tabakası bir yandan eriyerek bütünleşirken bir yandan da seramik bünye ile reaksiyona girerek ikisi arasında bir bağ oluşmasını sağlar. İki tabakayı birbirine bağlayan bu ara tabaka oluşumu sır ve bünyenin kimyasal bileşiminin yanı sıra pişirme sıcaklığının yüksekliğine ve pişirme süresine önemli derecede bağlıdır. Bünyenin gözenekliliği ve içerdiği tanelerin büyüklüğü ayrıca önemli faktörlerdir. Sırın bünye üzerindeki çözücü reaksiyonları neticesinde bünyeden sır bileşimine katılmalar olur ve bu durum sırın bazı özelliklerini etkileyebilir. Örneğin, ısı genişlemesini yükseltebilir. Sırın eridikten sonra bisküvi yüzeyindeki pürüzleri tam kapatması ve örtücülük açısından belirli bir kalınlığa sahip olması gerekir. Pratikte bu kalınlık $150-250 \mu m$ dolaylarındadır.

Pişirme esnasında tamamen veya önemli oranda eriyen sır tabakası bünyesinde az veya çok miktarda kabarcık ihtiva eder. Bu kabarcıklar proses esnasında yüzeye doğru hareket ederler. Hareketi etkileyen başlıca parametreler sırın viskozitesi ve yüzey gerilimidir. Yüzeye ulaşan kabarcıklar orada patlar ve pinhole diye adlandırılan (iğne deliği) izler bırakır. Bu izlerin belirginliği patlayan kabarcığın büyüklüğü ile doğru orantılıdır. Söz konusu sırın viskozitesi ve yüzey gerilimi düşük ise sırın akması neticesinde izler kaybolur veya az görülür. Kabarcıkların çıkış noktaları taneler arasındaki boşluklardır. Tane büyüklüğü dağılımına bağlı olarak kabarcık büyüklüğü dağılımı oluşturmaktadır. Pişirme sıcaklığı derecesi ve bu sıcaklıkta bekletme süresi de kabarcık büyüklüğü dağılımı ve miktarı üzerinde etkili olmaktadır. Yüksek sıcaklık ve uzun bekletme süresi neticesinde kabarcık sayısı düşer. Fakat kabarcık büyüklüğü artar. İnce taneli bir sır kullanılması ve hızlı pişirim uygulanmasında çok sayıda küçük kabarcık ihtiva

eden bir sır tabakası oluşur. Fırın atmosferi bileşimindeki bir takım kirlilikler ve gaz çıkışı yapan reaksiyonlar belirtilen diğer nedenlerdir.

Piştirim prosesinin son aşaması soğumadır. Eriyik haldeki sır bu aşamada önce yumuşak plastik bir kıvam ardından da transformasyon sıcaklığından itibaren katı bir hal alır. Transformasyon sıcaklığına kadar bünye üzerinde rahatlıkla hareket edebilen sır bu sıcaklığın altında katı hale geçtiği için artık rahat hareket edememekte ve bünyenin ısısal genişmesine bağlı olarak belirli gerilimler etkisine maruz kalmaktadır. Transformasyon sıcaklığına kadar bünye üzerinde rahatlıkla hareket edebilen sır sıcaklığın altında katı hale geçtiği için artık rahat hareket edememekte ve bünyenin ısısal genişmesine bağlı olarak belirli gerilimlerin etkisine maruz kalmaktadır. Transformasyon sıcaklığına kadar soğutma hızı açısından sır ile seramik bünye arasındaki uyum bakımından herhangi bir sorun yoktur. Ancak bu sıcaklığın altında soğutma hızının hata oluşmasına sebebiyet vermeyecek şekilde yapılması gerekmektedir. Soğuyan sırn bünyesinde bileşimin yanı sıra soğutma hızına da bağlı olarak kristalleşmeler olabilir. Bu davranış bilhassa mat yüzeyli bir sır yapılmak istenirse önem kazanır [2].

2.2.2.5 Stoneware Sora Eşyası Üretiminde Kullanılan Şekillendirme Teknikleri

Genel olarak şekillendirme prosesi üç grupta toplanabilir:

- 1- Plastik şekillendirme
- 2- Döküm ile şekillendirme
- 3- Presleme

Plastik Şekillendirme: Plastik ifadesi, mekanik kuvvet etkisinde taneler arasındaki bağın kopmadan ve çatlamadan şekil değiştirebilen, uygulanan kuvvet kaldırıldığında da bu şekli muhafaza edebilme özelliği olarak tanımlanabilir. İşte bu plastik kıvamda olan çamurun çeşitli yöntemlerle şekillendirilmesine plastik şekillendirme olarak adlandırılır.

Bu bölüme bir çok şekillendirme yöntemleri girmektedir;

- 1- Elle şekillendirme

- 1- Plastik presleme
- 2- Çömlekçi döner tabla
- 3- Tornalar
- 4- Ekstrüzyon

Günümüzde sofraya eşyası şekillendirmesinde en çok kullanılan plastik şekillendirme teknolojisi torna ile şekillendirmedir.

Torna şekillendirmesinde iki yöntem vardır;

- 1- İçten sıvama
- 2- Dıştan sıvama

Döküm ile şekillendirme: Prensipte olarak döküme elverişli çamurların, gözenekli ve kapiller çekim özellikleri olan kalıplara doldurulduğunda çamurdaki sıvının alçı kalıp tarafından emilmesi ve kalıp yüzeyinde bir katı madde tabakasının oluşmasını sağlamaktır.

Teknik olarak iki aşamalı bir yöntemdir;

- 1- viskozitesi düşük, katı madde oranı yüksek süspansiyon hazırlamak,
- 2- kalıp yüzeyinde bir masse tabakası elde etmek.

Kalıp malzemesi alçı olduğunda iki çeşit şekillendirme tekniğinden söz edilir;

- 1- dolu döküm
- 2- boş döküm

Bunların dışında yaygın olarak kullanılan bir döküm ile şekillendirme yöntemi de basınçlı döküm yöntemi ile şekillendirmedir. Bu yöntemde kalıp malzemesi polimer esaslı bir malzeme olup çamur bünyesindeki su dış taraftan uygulanan vakum etkisi ile emilir.

Presleme teknolojisi: Stoneware sofraya eşyası şekillendirmede yarı isostatik presleme teknolojisi kullanılmaktadır. Prensipte olarak granül formundaki akıcı bir tozun belli bir basınç altında diğer tarafı sert bir tarafı elastik bir kalıp yardımı ile şekillendirilmesidir.

Bu şekillendirme teknolojisi üç ana başlık altında incelenebilir;

- 1- Granül
- 2- Kalıp
- 3- Pres

Bu üç ana başlığı oluşturan parametreler şekillendirmeyi doğrudan etkilemektedir.

Süspansiyon halindeki çamurun püskürtmeli bir kurutucu yardımı ile su oranının ~%1-3 düşürülmesi sonucu elde edilen yuvarlağa yakın taneciklere granül denir.

Preslemeyi etkileyen granül parametreleri;

- Granül şekli
- Granül boyutu ve dağılımı
- Granül rutubet
- Granül yüzey düzgünlüğü
- Granül yoğunluğu
- Granül plastikliği

Kalıp işlemesine ve membran üretimine dikkat edilmelidir, çünkü bu parçalar da meydana gelebilecek en küçük hata nihai ürün üzerine etki edecektir.

Ürüne verilecek form tamamen kalıp üzerinde belirlenir, iki kalıp arasında kalan boşluk ürün et kalınlığının yarısına eşittir, çap ise ham çaptır. Granül kalıba kalıbın kesik kısmından dolar. Şekillendirilecek ürün tabak grubu ise ürüne verilen bombe çok önemlidir. Verilen bombe tabanın düzlüğünü belirler. Kalıba yanlış bombe verildiği takdirde ürün bombeli olabileceği gibi çökme hatası da verebilir. Kalıba verilen bombe;

- ürün çapına ,
- pişirme rejimine,
- çamur reçetesine bağlı olarak değişir.

Aynı şekilde bunlara bağlı olara yanak şekli de aynı şekilde değişir. Diğer bir değişle kalıp üzerinde yanağın yatıklığı da düşünülerek kalıba şekil verilmelidir. Ayrıca kalıp boyutları nihai ürün boyutlarına göre hesaplanarak ayarlanmalıdır.

Presleme temel olarak şöyle gerçekleşmektedir; membran destek kalıba tam olarak yapışık durundadır, kalıp kapanır dolum ağzından kalıp içi dolar, dolum işlemi tamamlandıktan sonra destek kalıp ve membran arasına kanallarda yağ dolmaya başlar bu yağ, aracılığı ile granüle homojen bir basınç uygulanarak preslemeyi gerçekleştirir. Presleme işlemi bittikten sonra yağ geri çekilir ve

membran tekrar destek kalıp çeperine yapışır kalıp açılır ve ürün rötüş bandına aktarılır.

Kalıp kapama basıncı uygulanan basınçtan büyük olmalıdır, aksi takdirde kalıp açılır.

Bu presleme teknolojisinde tek kafalı ve çift kafalı presler mevcuttur. Bu teknolojiye üretim adetleri diğer teknolojilere göre oldukça yüksektir. Tek kafa olarak saat yaklaşık 600 adet ürün şekillendirilebilmektedir. Ancak bu teknolojiye problem olan kalıp maliyeti oldukça yüksektir. Bu nedenle üretim adeti oldukça yüksek olan ürünlerin bu sistem ile şekillendirilmesi tercih edilir.

2.2.2.6 Bisküvi Pişirim

Şekillendirilen ürünler 900-1000⁰C arasında oksitleyici bir atmosferde ilk pişirime tabi tutulurlar. Pişirme süresi 6-12 arası değişir. Burada genellikle tünel fırınlar kullanılır. Son dönem tam otomatik sistemlerde roller fırınlarda kullanılmaktadır. Bisküvi pişirimin yapılmasını sebebi sırlanacak mamulün belli bir mukavemete gelmesini sağlamanın yanı sıra bünyede meydana gelen bir takım reaksiyonların tamamlanmasıdır.

2.2.2.7 Sırlama

Stoneware ürünlerin sırlanması için üç tip teknoloji kullanılmaktadır;

- elle daldırma yöntemi ile sırlama
- otomatik daldırma sistemi ile sırlama
- püskürtme yöntemi ile sırlama

Son dönemlerde tercih edilen yöntem genellikle daldırma tekniğidir. Buna karşın sektörde genellikle daldırma tekniği kullanılmaktadır.

2.2.2.8 Sırlı Fırın

Sırlanan ürünler oksitleyici koşullar altında 1150-1300⁰C arasında pişirime tabi tutulurlar. Pişirme süresi 4,5-7 saat arası değişir. Burada da tünel fırın

kullanılmaktadır. Sırlı pişirim sırasında sır eriyerek bünyeyi kaplar. Bünyede ise camsı faz oluşarak porları kapatır ve mukavemetin oluşmasını sağlar. Ayrıca mukavemeti sağlayan en önemli faz olan müllit oluşumunu tamamlar.

2.2.2.9 Taşlama

Sırlı fırından çıkan stoneware ürünlerin ayakları otomatik sistemler ile taşlanarak parlatılır. Böylelikle ürünün ayaklarındaki pürüzlük alınır.

2.2.2.10 Kalite Kontrol

Stoneware ürünlerin kalite kontrolü müşteri talepleri doğrultusunda değişkendir. Her firmanın kendi için belirlediği standartlar vardır ve bu standarta göre kalite ayrımı yapılır. TSE de stoneware ürünler için belirlenmiş bir standart olmayıp porselen sofraya eşyası için belirlenmiş olan standartlar bu ürünler için genel olarak sektörler tarafından uygulanmaktadır.

Çizelge 2.7. Stoneware ürünlerde oluşabilecek muhtemel hatalar[12]

Hata türü	Kaynaklandığı proses
Çapak	Şekillendirme prosesinden, sırlama, fırın döküntüleri
Sırsız	Sırlama hatası
Noktacık lekeler	Prosesin çeşitli noktalarından kirlilik
Deformasyon	Şekillendirme, pişirim
Hamur hava	Şekillendirme
Kalıp hatası	Şekillendirme
Ayak kırık	Şekillendirme , diğer prosesler
Ayak , dip ve kulp çatlak	Şekillendirme

Çizelge 2.7.(Devam) Stoneware ürünlerde oluşabilecek muhtemel hatalar[12]

Hata türü	Kaynaklandığı proses
Kılcal çatlak	Şekillendirme veya diğer prosesler
Renk bozukluğu	Fırın atmosferi, sır hazırlama prosesi
Delik	Şekillendirme prosesi
Çizik	Taşlama
Kulp açık	Şekillendirme
Tozlu sır	Şekillendir ve kirlilik
Sır akması	Sırlama
Dip çökmesi	Şekillendirme , fırın rejimi

Yukarıda kısaca tanıtılan stoneware ürünü Türkiye’de çok fazla tanınmayan bir sofraya eşyası grubudur. Bu ürünün bir çok kez taklidi yapılmaya çalışılmıştır. Dünyada bir çok ülkede üretimi yapılan bu ürün daha çok işçilik maliyetinin düşük olduğu ülkelerde üretilip diğer dünya ülkelerine satışı yapılmaktadır.

3. ALTERNATİF HAMMADDELER

3.1 Pomza

Pomza veya Ponza adı İtalyanca'dan gelir. Değişik dillerde farklı adlandırılır. Fransızca'da "ponce", İngilizce'de orta taneli olanlara "pumice" denir. Doğal olarak ince taneli olanlara "pumicite" denir. Almanca'da ise iri taneli olanlara "bimsstein", küçük taneli olanlara "bims" adı verilmektedir. Türkçe'de ise süngertaşı, nasır taşı, topuktaşı, haşır taşı gibi adlarla bilinmektedir.

Pomza volkanik bir kayaç türü olup asidik ve bazik karakterli volkanik faaliyetler sonucunda oluşmuştur. Volkanik bir cam yapısındadır. Yeryüzünde en yaygın olarak bulunan ve kullanılan türü olan asidik pomza, beyaz, kirli renkte olanıdır. Bazik pomza ise yabancıların Scoria dedikleri Türkçe'deki bazaltik pomza olarak bilinen kahverengimsi siyahımsı renkteki pomza türüdür. Her iki türde oluşum esnasında ani soğuma ve gazların bünyeyi ani olarak terketmesi sonucu oldukça gözenekli bir yapı kazanmıştır. Gözenekler birbirleri ile bağlantılı değildir. Asidik magmanın yoğunluğu bazik olanlara göre daha az olup $0,5-1\text{gr/cm}^3$ arasında değişmektedir. Bazik pomzanın yoğunluğu ise daha fazla ve $1-2\text{gr/cm}^3$ arasında değişmektedir.

Pomzanın yüksek gözenekliğinden dolayı ısı ve ses geçirgenliği oldukça düşüktür. Sertliği Mohs skalasına göre 5-6'dır. Bünyesinde kristal suyu yoktur. Kimyasal olarak % 75'e varan silis içeriğine sahiptir. Kimyasal bileşiminde % 60-75 SiO_2 , % 13-17 Al_2O_3 , % 1-3 Fe_2O_3 , % 1-2 CaO , % 7-8 $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ ve ayrıca eser miktarda TiO_2 ve SO_3 bulunmaktadır.[9]

Çizelge 3.1. Asidik- bazik özellik gösteren pomzanın tipik kimyasal bileşimi.[10]

Bileşim	Asidik pomza	Bazik pomza
SiO ₂	60-70	45-50
Al ₂ O ₃	13-17	1-15
Fe ₂ O ₃	1-3	6-10
CaO	1-2	8-10
MgO	0,5-2,5	6-7
Na ₂ O+K ₂ O	7-9	5-6
Ateş kaybı	3	1

Pomza taneleri köşeli ve yuvarlak olabilir , tane büyüklükleri arasında farklılıklar söz konusudur. Taneler büyüdükçe özgül ağırlık azalmaktadır. Tane boyutları arttıkça gözenek yüzdesi de artmaktadır. Pomzanın gözenek yüzdesi, volkan bacasından uzaklaştıkça artar [11].

Çizelge 3.2. Türkiye’ de değişik yörelerde bulunan pomza oluşumlarına ait kimyasal analiz değerlendirmeleri [11]

Oksit %	Nevşehir	Van	İstanbul	Hatay	Kayseri	İzmir	Isparta Pomzası
SiO ₂	71	58,5	55	61,5	68	71	61,28
Al ₂ O ₃	13,2	14,5,33	3,6	11,2	15,1	1,3	16,98
K ₂ O	4,3	4,7	0,9	3,1	2,6	0,2	5,52
Na ₂ O	2	1,5	0,7	4,6	4	12	4,99
CaO	1,2	0,16	29	8,5	3	8	5,84
BaO	0,16	0,3	-	-	0,06	-	-
MgO	0,6	0,3	0,5	1,2	1	3	1,25
TiO ₂	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	0,08	0,66
MnO	0,1	4	0,07	0,1	0,1	0,03	-
Fe ₂ O ₃	1,1	0,05	0,9	2,3	3	0,5	3,48
Cr ₂ O ₃	-	0,1	-	0,05	-	-	

Çizelge 3.2.(Devam) Türkiye’ de değişik yörelerde bulunan pomza oluşumlarına ait kimyasal analiz değerlendirmeleri [11].

Bileşim	Nevşehir	Van	İstanbul	Hatay	Kayseri	İzmir	Isparta
P ₂ O ₅	0,048	0,1	0,1	0,1	0,1	<0,1	-
Rb ₂ O	-	0,11	-	0,06	-	0,05	-
SO ₂	-	-	0,25	0,08	0,05	0,05	-
Cl	0,19	0,28	0,22	1,66	0,24	0,34	-

3.1.1 Pomzanın Oluşumu

Pomzanın oluşumu genelde aşağıdaki şekilde açıklanmaktadır: Asidik magma, bazik magmaya oranla daha viskozdur ve yüksek miktarda silis içerir. Bazik magmanın sıvı olduğu sıcaklıklarda asidik magma katı halde bulunur. Bu nedenle volkanik aktivitenin durduğu zamanlarda magma akışı da durarak asidik kayaç ve kütleler oluşur. Volkanik baca içinde tıkanma sonucu doğal basınç birikimleri oluşur. Bu olay bir volkanın genel aktivite karakteristiğini sergiler. Basıncın artmasıyla asidik malzeme ile birlikte magmadaki erimiş gazlar büyük patlamalar şeklinde bacadan püskürtmeye başlar. Ani basınç serbestleşmesi ani genişlemeleri oluşturur. Bu, bünyedeki uçucu bileşenlerin ani olarak kaçmasına neden olur. Uçucuları takiben, arkada kalmış erimiş küresel parçalar, atmosferle temas eder etmez hızla soğurlar. Böylelikle pomza oluşur ve volkan aktivitesi sonrasında genellikle volkan krateri zamanla bir krater gölü şekline dönüşebilir. Pomza oluşumunu kontrol eden faktörler:

- Püskürtme süresi
- Ara süreler
- Magmanın sıcaklığı
- Magmadaki erimiş gaz miktarı
- Püsküren malzemenin soğuma zamanı

Oluşan pomza parçaları, volkan bacalarının yakınından itibaren uzaklara doğru hava akımının da etkisiyle, eski yüzey şekline uygun olarak depolanır. Böylece pomza yatakları oluşur. Yataklar zamanla akarsular tarafından taşınarak uygun havzalarda depolanabilir [11]. Bu şekilde oluşan yataklar içinde % 1-3

oranında andezit, traki-andezit, bazalt, obsidiyen gibi volkanik kayaç parçaları bulunur. İkincil durumda oluşan pomza yataklarında ise, yabancı maddeler daha fazla olabilmektedir.

Pomzanın taşınma mekaniği, basitleştirilmiş olarak 3 ana grupta ele alınabilmektedir :

- Düşme (buluttan çökme) ile yığılma,
- Fırlatma ile yığılma,
- Akma ile yığılma.

Düşme ile yığılmada sınıflandırma iyi bir değişim sağlayamamakta, tane boyutu dar aralıklarda kalmaktadır. Pomza oluşum tabaka kalınlıkları çok ince olup, cm ve/veya dm mertebeleri ile simgelenmektedir. Ayrıca, tabaka kalınlıkları tepelere ve düzlüklerde aynı kalınlığı göstermektedir.

Fırlatma ile yığılma şeklinde oluşmuş pomza yataklarında, bazen düzgün ve yer yer birbiri içine itilmiş tabakalar ve arada bazaltik kayaç sokulumları ve patlama-çarpmanın etkisi ile yapıda parçalanma ve sıkışma görülür.

Akma ile yığılma şeklinde oluşmuş pomza yataklarında ise, genel olarak tabakalarda yoğun kötü bir ayrışma ve boyut sınıflandırması yok denilecek kadar az bir olgu izlenebilmektedir. Bu oluşumun en açık göstergesi ise , gang (yabancı taşların) minerallerin alt katmanda kaldığı, pomzanın ise serbest halde üst katmanda yer almasıdır [11].

3.1.2 Pomza Oluşumunda Etken Olan Önemli Mineralojik Bileşenler ve Oluşum Dinamiği

Belirtildiği üzere pomza oluşumları, volkanik aktiviteler sürecinde sıcak magmanın volkan bacasından belirli bir basınç püskürmesi ve ani olarak soğuması ile meydana gelmektedir. Bu oluşum sürecinde, ana kaynak olan magmanın özelliklerinin ve volkanik kayaç petrografik yapı oluşumunun bilinmesinde fayda vardır. Bu nedenle volkanik kayaç oluşumları ve mineralojik gelişimi özetle tanımlanmıştır.

Toplam bileşimin % 30 - 75' ini teşkil eden en önemli bileşen SiO_2 ' dir. Yüksek silika yüzdesine sahip magmalar asidik; düşük silika yüzdesine sahip magmalar ise bazik magmalar olarak adlandırılırlar. SiO_2 'den sonra ikinci önemli bileşen % 10 - 22 'lik oranıyla Al_2O_3 ' tür. Diğer elementlerin oksitleri ise % 10 üzerine nadiren çıkmaktadır.[9]

Magma yeryüzüne ulaştığında, soğuma ve katılaşma sonucu volkanik kayaları oluşturur. Şayet soğuma yavaş bir şekilde gerçekleşirse, yapıdaki atomlar düzgün bir şekilde bir araya gelerek, düzenli kristal kafesleri (embriyo kristalleri) oluştururlar. Sıcaklığın azalması yavaş bir şekilde sürerken, erimiş kütle tamamen kristalleşene kadar daha büyük tane boyutlarına yükseltgenirler. Diğer yandan hızlı soğuma, atomların düzensiz ve gelişi güzel bir şekilde sıralanmasına neden olarak camı bir yapının oluşmasını sağlamaktadır.

Her iki durumdaki kimyasal kompozisyonun aynı olmasının yanında, oluşan farklılık, katılaşma sürecindeki farklılıktır. Çoğunlukla soğuma hızı değişkendir. Buna bağlı olarak, bazıları kristal şeklinde katılaşırken, bazıları da camı bir yapı oluşturacak şekilde katılaşmaktadır. Değişik bileşenler, değişik sıcaklıklarda katılaşmakta ve bu da volkanik kayaların genel yapısını ve şeklini etkilemektedir [9].

3.1.3 Pomzanın Tarihçesi

Pomza ilk olarak Yunanlılar ve daha sonra da Romalılar tarafından kullanılmıştır. Eski Yunanlılar ve Romalıların görkemli yapılarının bir çoğunda hala gözlemlenebilmektedir. Roma duvarlarının inşaatında, su kanallarında ve daha pek çok anıtsal yapılarda kullanılmıştır. A.B.D.' de sağlamaştırılmış pomza Kaliforniya'da 1851 yılından beri inşaatlarda kullanılmaya gelmiştir. 1963 yılına kadar pomza endüstrisi 15 eyalette 103 işletmeye kadar genişlemiştir. San Fransisko yakınlarındaki Mercet Gölü 'nden aşındırıcı pomza olarak kullanılmak üzere 1983 yılında 70 bin ton kadar üretilmiştir.

A.B.D.'de pomzanın inşaat endüstrisinde kullanılmasına rağmen, diğer ülkelere nazaran geri kalmıştır. Almanya II. Dünya savaşından öce hafif bina yapım ünitelerinde sağlam bir iş ticarete sahip olmuştur. M.S. IV. yüzyıldan

1980' lere kadar Almanya 'nın Ren bölgesindeki şehirlerde yeniden kullanılmaya başlandığı görülmüştür. Almanya'da 1980 yılından önce önemli bir pomza üretimi söz konusu iken, son yıllarda üretimde belirgin düşüşler görülmüştür.

Türkiye' de ise 1983 yılında 16 ton (8000 dolar değerinde) ihracat yapılmıştır. 1987 döneminde ihracatın % 1600'e ulaştığı fakat ihraç birim fiyatlarında dikkat çekici bir gerileme olduğu gözlenmiştir. Bu gerilemede bilinçsiz ve kalitesiz üretim ve haksız rekabetten kaynaklanmış, üreticiler tarafından üretim ve ihraç birim fiyatlarında istikrar sağlanamamıştır. Halen tekstil pomzası % 90 ını teşkil etmek üzere ihracat rakamları 100.000 ton' a ulaşmıştır. Türkiye'nin ihracat ettiği tekstil pomzasının büyük kısmı 3 - 7 cm boyutunda ve daha irisidir. 3 cm boyutu altındaki pomza, değerlendirme alanı bulamamış, ancak hafif yapı elemanı üretimindeki talep, tekstil pomzası üreticilerinin bu alanda değerlendirilmesi girişimlerini hızlandırmıştır [11].

3.1.4 Tüketim

Pomza başlıca 3 sektörde kullanılmaktadır;

- 1- İnşaat sektöründe,
- 2- Çeşitli sanayi sektörlerinde aşındırıcı olarak,
- 3- Tarım sektöründe.

Pomza; ülkemizde ve dünyada geniş anlamda inşaat sanayiinde kullanılmaktadır. Ülkemizde üretilen pomzanın % 90'ı yurt içinde inşaatlarda kullanılmaktadır. Pomza, perlitin kullanıldığı alanların genellikle tümünde kullanılır. Perlit gibi genleştirmek için enerji ve yatırım gerekmediğinden, inşaat sektöründeki kullanımı son yıllarda hızla artış göstermektedir. Bu artışın elbette somut nedenleri vardır. Bu nedenlerin başlıcaları şöyle sıralanabilir.

Pomza; normal kumun ve çakılın 1/3 ile 2/3'ü kadar yoğunluğa sahiptir. Aynı durum pomza ile yapılan betonlarda da görülür.

Pomza betonun normal betondan hafif olması nedeni ile zaman ve işçilikten tasarruf sağlamaktadır. Ayrıca zemin mekaniği açısından temele iletilen yük azalacağından yaklaşık % 17 civarında inşaat demirinden tasarruf sağlanması mümkündür.

Pomzanın ısı geçirgenlik kat sayısı normal betondan 6 kat daha fazla izolasyon sağlamakta ve bu özelliğinden dolayı da büyük çapta ısı ve enerji tasarrufu sağlanmaktadır.

Örnek olarak TS-1114'e uygun hafif gözenekli agraların (Türkiye'de üretilen pomzalar genelde TS-1114'e uygundur) birim hacim ağırlığı 800-900kg/m³ ve ısı iletkenliği hesap değeri 0.33-0.8 kcal/mh⁰C'dir. Bu örneklerde görülebileceği gibi pomzadan üretilen yapı elemanlarının ısı yalıtımı diğer malzemelerden üretilenden kat kat fazladır.

Pomzanın sanayii sektöründeki kullanım alanlarının başında aşındırıcı sanayii gelmektedir. Pomza çok kırılğan ve sertliği 5-6 civarındadır. Öğütme sırasında camısı, midye kabuğu şeklinde kırılır. Keskin kenarlı yapısı en ince boyutuna indirildiğinde bile kalmaktadır.

Oldukça hafif aşındırıcı olarak sınıflandırılan pomza gerek doğal, gerek doğal olmayan madeni eşyaları ve yumuşak metalleri (gümüş gibi) cilalamakta kullanılır.

Aşındırıcı sanayii dışında pomza aşağıda sıralanan sanayiilerde de kullanılır :

Boya sanayiinde: Pürüzlü kaplamada (Kaleterasit), ses izole edici duvar boyası, motifi boya için astar macunu düzeltmede ;

Kimya sanayiinde: Kimyasal taşıyıcı ve filtrasyon malzemesi olarak;

Metal ve plastik sanayiinde: Temizleme ve cilalama, titreşim özelliği olan malzemeler yapımında son ameliye için, elektriksel kaplama, taş basma kalıplarını temizlemede;

Cam sanayiinde: Televizyon tüpü düzeltme, cam cilalama, kesik cam tamamlama malzemesi olarak ;

Mobilya sanayiinde: Cilalama, piyano anahtarı ve resim çerçevelerinde motif vermede;

Elektronik sanayiinde: Devre plaketlerini temizlemede;

Seramikte: Astar malzemesi olarak; tekstilde de kot kumaşının ağartılmasında;

Tarım sektöründe: Toprağın özelliklerini ıslah etmek ve suni gübrenin topaklaşmasını önlemek amacı ile anti-kek olarak; [9].

Dünya pomza taşı tüketimi oldukça değişkendir. Ham veya kırılmış şekilsiz parçalar halindeki esas tüketimi oluşturmaktadır.

Dünyanın pomza tüketimi aşağıda verilmektedir;

3.1.5 Üretim

3.1.5.1 Üretim Yöntemi ve Teknolojisi

İlk işletme aşaması olarak değerlendirdiğimiz, ocaktan ham pomza elde edilmesi çok büyük yatırım gerektirmez. Ocağın konumu, nitelikleri, cevher zonunun şekli dekapaj çalışması pasanın ve kaldırılan örtü malzemesinin yerlerinin belirlenmesi aşamalarından sonra üretime kolaylıkla geçilebilir. En önemli problem pomza içindeki volkanik kayaç parçalarıdır. Havuzda yüzdürülen pomza dibe çöken kayaç parçalarından kolaylıkla ayrılabilir.

Üretim bazında diğer bir problemde ambalajlamadır. Bilindiği üzere her sektörde ürün tanıtımı ve pazarlama ambalaj özellikleriyle çarpıcı bir noktaya gelebilmektedir. Nitekim dünya ticaretinde, her metada alıcının ilk dikkat ettiği özellik, albenisi olan standart bir ambalaj şeklindedir. Zaman zaman ürün kalitesi bile ikinci plana düşebilmektedir [9].

3.1.5.2 Ürün Standartlarını Sağlama Yöntemleri

a) İşletmeye açılacak olan ocaklarda en uygun işletme teknikleri tesbit edilerek verimli çalışma sağlanmalı bu sayede iş zamanı, işgücü ve potansiyeli kaybı minimuma indirgenmelidir. Bu aşamaya gelebilmek içinse vakit kaybetmeksizin ilgili kişi ve kuruluşlardan bilimsel ve teknik yardım talebinde bulunulmalı, işletme projeleri sağlıklı olarak geliştirilmelidir.

b) Ocaktan sağlıklı yöntemlerle elde edilen ham ürün işletme aşamasında çağdaş bir üretim teknolojisi ile işlenmeli, gerekirse üretici firmalara uygun koşullarda finansman kredisi sağlanarak eldeki tesisler modernize edilmelidir.

Pomza içindeki volkanik çakıllar, diğer yabancı malzemeler ve sınıflandırma haricindeki küçük pomza çakılları uygun sistemler kurularak, ilk

aşamada tamamen ayıklanmalı, taş yüzeyindeki bulaşıkları gidermek temiz ve net bir görünüş sağlanması için yıkama işleminin yapılması sağlanmalı ve kurutma mutlaka gerçekleştirilmelidir.

c) Ürünün standart hale getirilebilmesi için üretici firmalar işbirliğine gitmeli, ilgili kuruluşlardan ve üniversitelerden bu aşamada da bilimsel ve teknik yardım sağlanmalıdır. Sorun nitelikli bir ürün arz etmek olduğu için, bu ürünün kullanım alanlarındaki talep özellikleri dikkatle araştırılmalı, sistem alıcının isteği doğrultusunda, sağlıklı ve düzenli bir ambalaj sistemi ile cazip hale getirilmelidir.

Maden ocaktan çıkarıldıktan sonra yapılması gereken işlemlerde dikkat edilmesi gereken konu, ocaktan ham olarak çıkarılan madenin kesinlikle yeterli süre içerisinde tamburlanarak yuvarlatılması gereğidir. İyi tamburlanan mallar elek aralıklarının uzun tutularak istenilen ebatlardaki taşların aynı bölümlere akmasını sağlayacaktır. Tanburdan çıkan maddenin ebatları her bölümde aynı olmalıdır. Özellikle madenin ayıklanması ve seçilmesi esnasında hiçbir yabancı madde karıştırılmamalıdır.

Ambalajlama: Pomza taşları genellikle 50'şer kiloluk plastik çuvallar içerisinde ambalajlanmaktadır. Bunun dışında da ambalajlama, paketleme yöntemleri uygulanmaktadır. Ambalajlama konusunda da ortak ve kaliteli bir standarda gidilmelidir.

Kullanılan plastik çuvalların istenilen niteliklerde olmaması veya ambalajlı şekilde bekletilen plastik çuvalların özelliğini kaybederek çürümesi nakliye esnasında malların dağılmasına neden olmaktadır. TIR'a yüklemelerde olsun konteynıra yüklemelerde olsun pek çok çuval yırtılarak mal zayi olmaktadır. Bunun önlenmesi için kaliteli ve standartlara uygun ambalajlar

3.1.6 Ürünün Türkiye'de Bulunuş Şekilleri

Ülkemizde üretilen pomza taşı kalite olarak sert ve yumuşak olarak değerlendirilmektedir. Sert pomza olarak nitelendirilen pomza Kayseri / Develi mekiinde yumuşak olarak nitelendirilen pomza taşı ise Ürgüp, Nevşehir ve Aksaray bölgelerinde bulunmaktadır. Bu değerlendirme pomza yataklarının ihraç kabiliyetine sahip tekstil sanayiinde kullanılan cinsleri için yapılmakta, inşaat

sektörünün kullandığı pomzalarda ise homojen tane yapısı ve ağır minerallerden arınma durumuna göre değerlendirilmektedir.

Nevşehir ilindeki inşaat pomzalarının içerisinde % 3-5 oranında istenmeyen maddeler (andezit, bazalt, kil) bulunmakta bu maddeler pomzanın kalitesini ve satış fiyatını olumsuz yönde etkilemektedir. Kayseri, Develi Bölgesi pomza yataklarında bu oran % 1'e kadar düşmekte ve satış fiyatını etkilememektedir.

Doğu Anadolu bölgesi ile Konya, Ankara, Isparta ve Muğla'daki pomza yatakları genelde kalite olarak değerlendirilmeye alınamamış ve yeterli araştırma yapılmadığından bilgi sahibi olunamamıştır.

Türkiye genelinde MTA Genel Müdürlüğüne pomza etüd ve aramalarına yönelik olarak 5390 km² 1/25.000 ölçekli prospeksiyon, 1540 km² 1/25.000 ölçekli jeolojik detay, 305 km² 1/5000 ölçekli jeolojik detay etüdü yapılmış ve toplam 2.805.093.334 m³ (A+B+C) kategorisinde rezerv tesbit edilmiştir. Ayrıca Akdeniz Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümüne Isparta Gölcük Yöresinde 30.983.250 m³ (A+B+C) kategorisinde pomza rezervleri tesbit edilmiştir.

Maden İşleri Genel Müdürlüğü'nün bilgisayar kayıtlarına göre ülkemizde 60 adet pomza işletme ruhsatı mevcuttur. Bu işletme sahalarının vilayetlere göre dağılımı şöyledir: Adana(7), Ağrı(1), Aksaray(1), Bitlis(4), Burdur(1), İzmir(2), Isparta(5), Kayseri(14), Konya(2), Manisa(7), Mardin(1), Muğla(2), Nevşehir(11), Niğde(2).

3.1.6.1 Tüketim

Pomzanın genelde üretiminin % 90'ı piyasada tüketilmektedir. Tüketim alanları:

- a) Tekstil sanayinde aşındırıcı olarak,
- b) İnşaat sanayinde tuğla+briket hammaddesi olarak.

3.1.7 Üretim

Pomza ocaklarında üretim açık işletme yöntemi ile yapılmaktadır. Üretimde yükleyici Loaderler kullanılmaktadır. Üretim alanlarının tarım yapılan arazileri kapsadığı bölgelerde, üst örtü tabakasının kepçe veya dozerler ile

siyirilarak bir yere yığılması ve pomza üretimini takiben bu toprağın üretim alanlarına serilmesi şekliyle üretim yapılmakta böylece tarım arazileri korunmakta ve aynı alanda tarım yeniden yapılabilmektedir.

Tekstil sanayi'nde kullanılan pomzalar belirli çaplardaki (3-7 cm) elek ve tanburlardan geçirilmekte bu esnada gerektiğinde yıkamada yapılabilmektedir.

Belirli spesifikasyonlara ayrılan pomzalar 50 kg'lık torbalara doldurularak sevk edilmektedir. Bu tür üretimlerde elek altı pomzalar ayrıca inşaat sektöründe kullanılan pomza niteliği kazanmaktadır [9].

3.1.7.1 Ürün Standartları

İnşaat sektöründe kullanılan pomzalarda homojen bir tane boyutu istenmektedir. Bu nedenle pomzanın iri parçalardan ve ağır materyallerden arındırılması gerekmektedir. Bunu teminen tuvenan pomzanın 3 cm'nin altına elenmesi ile pomza içerisindeki bazalt ve andezit parçalarından ayrılması için havalı jiglerden geçirilmesi ürünün daha iyi pazar ve fiyat bulmasını sağlayacaktır. Bu gün inşaat sektöründe bu standartlara uyulmamakta, maden işletmelerinden rastgele üretim metodları ile üretilen pomzalar briket ve tuğla yapımında kullanılmaktadır.

Tekstil sanayiinde kullanılan ayıklanmış pomzalar 3-7 cm tane boyutunda elenmekte ve yeterli süre içerisinde tamburlanarak yuvarlatılmaya tabii tutulmaktadır.

Pomzalar genellikle 50 kg'lık plastik çuvallar içerisinde ambalajlanmakta, bunun dışında da ambalajlama ve paketleme yapılabilmektedir.

3.7.2 Sektörde Üretim Yapan Kuruluşlar

Türkiye'de tuvenan pomza üretiminde en önemli yeri tutan kuruluş ÇİNKUR A.Ş'dir. Yıllık 500.000 m³'lük bir üretim ile Türkiye üretiminin yaklaşık % 50'sini karşılamaktadır. Diğer %50'lik kısma tekabül eden üretimler ise Kayseri-Talas, Tomarza, Nevşehir, Niğde ve Isparta yöresindeki özel sektör tarafından yapılmaktadır.

Kırşehir'de yıllık 2 milyon adet kapasiteli Aktuğla şirketi ile Isparta'da yıllık 7,5 milyon adet kapasiteli Entegre yapı malzemeleri şirketi sektörün önemli kuruluşlarıdır. Ayrıca aynı bölgelerde irili ufaklı yüzlerce briket imalathaneleri bulunmakta ve Türkiye'nin bu konudaki ihtiyacına cevap vermektedir.

Tekstil sanayinde kullanılan ayıklanmış, sınıflandırılmış ve yıkanmış Pomza üreten 50'ye yakın tesis bulunmakta, bunlar Niğde, Nevşehir, Kayseri civarında yoğunlaşmaktadır. Soylu Madencilik, Araslar Şirketi, Ür-Pa A.Ş. sektörün önemli kuruluşlarından.

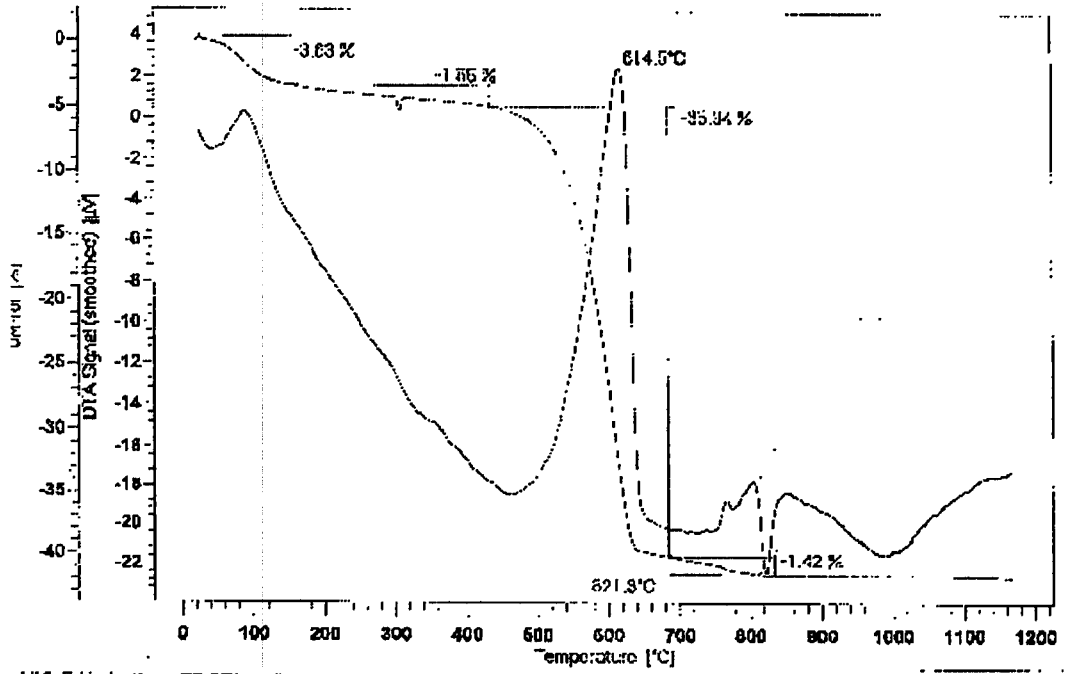
Üretim tamamen satışa bağlı olarak yapılmakta talep halinde % 100 üretim artışı sağlanabilmektedir.

3.2 Eskişehir Kili

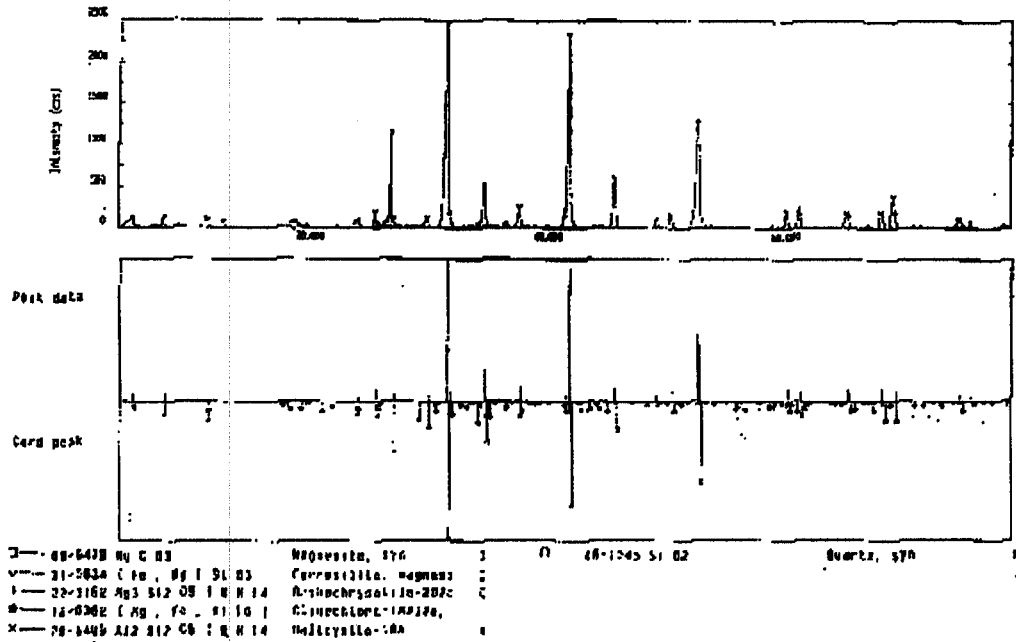
MgCO₃ esaslı bir hammadde olup, ocaktan çıkışında üç kalite halinde satışa sunulmaktadır. Bu çalışmada kullanılan; birinci kalite tüvanan Eskişehir kilidir.

Çizelge 3.3. Eskişehir Kiline ait Kimyasal analiz ve diğer teorik hesaplama analizleri

KARIŞIM ANALİZİ		SEGER					
Oksit	%	CaO	0,032	SiO ₂	0,210	B ₂ O ₃	0,000
SiO ₂	12,75	MgO	0,963	TiO ₂	0,018	Al ₂ O ₂	0,027
Al ₂ O ₂	2,73	Na ₂ O	0,002	ZrO ₂	0,000	Fe ₂ O ₃	0,001
Fe ₂ O ₃	0,15	K ₂ O	0,004	ERİTİCİLİK FAKTÖRÜ			78,320
TiO ₂	1,43	PbO	0,000	GENLEŞME KATSAYISI			26,860
CaO	1,79	ZnO	0,000	RASYONEL ANALİZ			
MgO	39,19	BaO	0,000	Kaolinit	%5,49		
Na ₂ O	0,11	TOPLAM	1,000	Kuvars	%8,21		
K ₂ O	0,35	.	.	Albit	%0,93		
K.K.	41,38			Ortoklas	%2,07		
TOP.	99,88			Diğer	%83,29		



Şekil 3.1. Eskişehir kiline ait TG-DTA analizi sonucu



Şekil 3.2. Eskişehir kiline ait XRD paterni

XRD sonuçlarında $MgCO_3$, $(Fe.Mg) SiO_3$, $Mg_3S_2O_5(OH)_4$, $(Mg.Fe.Al)_5$, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ve SiO_2 fazlarının Eskişehir kilinin yapısında bulunduğu görülmektedir.

Çizelge 3.4. Eskişehir kilinin fiziksel özellikleri

Özellik	Miktar
0,063mm E.B. (%)	2,06
Rutubet (%)	2,5
Ham dayanım (kgf/cm^2)	6,77
Kuru küçülme (%)	0,4
Kuru dayanım (kgf/cm^2)	31,5
Pişme Küçülmesi (%)	19,64
Pişmiş dayanımı (kgf/cm^2)	128,2
Su emme (%)	17,48
Pres genişmesi (%)	0,26
Fırın sıcaklığı (0C)	1146-1148
Pişme süresi (dk)	45
Isıl genişleme	83,03

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Amaç

Yapılan bu çalışmanın iki farklı amacı olup bunlar; masse kompozisyonunda alternatif hammadde arayışı ve sır kompozisyonunda alternatif hammadde arayışı olarak ifade edilebilir.

Porselen ve stoneware üretiminde pişirim işlemi sırasında yüksek sıcaklıklarda sürünme davranışı sonucu üründe pyroplastik deformasyon meydana gelir. Bu deformasyon ürün formunda, reçete kompozisyonunda ve fırın yerleşiminde sınırlayıcı bir faktördür. Bu nedenle porselende 0-1%, stoneware bünyelerde su emme değerinin 0-2,5% korunması şartı ile deformasyon testi 12-15 mm olacak şekilde çalışılması istenir. Yapılan bu çalışmada stoneware masse kompozisyonlarında ergitici amaçlı kullanılan feldispatlara alternatif olarak pomzanın ve Eskişehir kili olarak adlandırılan $MgCO_3$ 'ce zengin olan hammaddenin kullanılabilirliği, nihai ürüne ve ürün maliyetine etkileri araştırılmıştır.

MgO sır bileşiminde ergitici, genişleme katsayısını düşürücü , matlık/parlaklık ve $1170^{\circ}C$ nin üzerinde opaklaştırıcı olarak kullanılır. Sır kompozisyonlarında MgO dolomit ve talk hammaddelerinden temin edilir. kullanılır. Bu çalışmanın ikinci bölümünde ise sır kompozisyonunda yer alan talk ve dolomit yerine “Eskişehir kili” olarak tanımlanan hammadde kullanılmıştır.

4.2 Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Masse kompozisyonu hazırlamak için iki farklı kil , iki farklı feldispat , kaolen ve kum kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda;

- Etüv : kurutma için
- Kumpas : Uzunluk ölçümü için
- 0,00 hassas terazi : tartım için
- Nem ölçüm cihazı : % katı madde miktarının tespiti için
- 2 kg lık bilyalı değirmen : öğütme işlemi için

- 63µm ve 150 µm elek : elek üstü bakiye ve süzme işlemi için
- Alçı numune kalıpları : test numunelerini şekillendirme amaçlı
- Mukavemet ölçüm cihazı: numunelerin kırılma dayanımlarını tespit etme için
- Pişirme fırını: Ürünlerin yüksek sıcaklıkta sinterleşmesini sağlamak için
- Dilatometre: ürünlerin ısıl genişleme katsayılarını tespit etmek için
- XRD: yapı içerisinde oluşan kristal fazları tespit etmek için
- Isı mikroskobu: sinterleme ve erime davranışlarını tespit etmek için
- SEMve EDX: mikroyapısal ve mikro kimyasal analiz için
- Altın kaplama cihazı : SEM incelemelerinde kullanılacak olan numunelerin elektriksel iletkenlik kazandırmak için

4.3 Masse Numunesi Hazırlama Yöntemleri

Masse reçete kompozisyonu oluşturacak hammaddelerin rutubet tayinleri sonrasında kuru madde miktarlarına göre reçete hazırlandı. Hazırlanan kompozisyonlar 2 kg kuru madde kapasiteli bilyeli değirmenlerde öğütüldü. Öğütme 63µm elek üstü bakiyesi %1,8 -2,7 arası olacak şekilde gerçekleştirildi. Öğütme işlemi tamamlandıktan sonra sulu çamur 150µm 'lik elekten üzüldü. Çamur yoğunluğu 1620-1650 gr/ lt ağırlığında ve 21 sn akış ile hazırlandı. Hazırlanan çamur 8x 8 plaka ve 25 cm eğilme, eğilme çubuğu ayağı ve mukavemet çubukları dolu döküm yöntemi ile hazırlandı. Hazırlanan numuneler fırın içinde beş saatte 1210⁰C ye çıkarıldı ve burada 10 dk bekletildi, daha sonrada serbest soğumaya bırakılarak pişirimleri gerçekleştirildi. Elde edilen nihai ürüne fiziksel testler uygulandı. Ayrıca XRD, dilatometre ve ısı mikroskobu cihazlarında incelendi.

Sırda ise kompozisyonlar 500'er gr kuru madde olarak hazırlanarak 45 µm altına öğütüldü. Litre ağırlıkları 1450gr/lt'ye, akış süresi 13 sn ayarlanarak hazırlanmış olan standart bünye plakalarına sırlama işlemleri yapıldı. Yukarıda belirtilen şartlarda pişirilen numuneler XRD, ısı mikroskobu ve SEM cihazlarında karakterize edildi.

4.4 Toplam Küçülme

8x8 cm olarak dolu döküm yöntemi ile şekillendirilen tabletler kalıptan çıkarıldıktan sonra üzerlerine 0,01 hassasiyetli kumpas ile 5 cm lik işaretlemeler yapıldı. Pişirim sonrasında ve aşağıdaki formüle göre toplam küçülme değerleri tespit edildi.

$$\% \text{ Toplam Küçülme} = \frac{(\text{İlk Boy} - \text{Son Boy})}{\text{Son Boy}} \times 100$$

4.5 Su Emme Deneyi

1210⁰C de pişirilen numuneler 0,01 hassasiyetli terazide tartıldı ve 2 saat suda kaynatıldı. Kaynatılan numuneler 5 dk soğuk su içinde bekletildi, suyun sızması içinde 5 dk açık ortamda bekletildikten sonra tekrar tartıldı. Bulunan değerler ile aşağıdaki formüle göre % su emme miktarları tespit edildi.

$$\% \text{ Su emme} = \frac{M2 - M1}{M1} \times 100$$

4.6 Mukavemet Deneyi

Pişirilmiş numunelere pişme mukavemeti testi uygulandı. Pişmiş 8 adet numune destek kolları arasına yerleştirildi ve üstten üçüncü bir kolla kırılana kadar kuvvet uygulandı. Deney sonrasında kırılan yerlerden numune kalınlıkları ölçülerek hesaplamalar aşağıdaki formüle göre yapıldı. Destek kolları arası mesafe her deney numunesi için 10 cm olarak kabul edildi.

$$\text{Kırılma modülü} = \frac{3 \times L \times (P/9,81)}{2 \times B \times H^2} \quad (\text{kgf/cm}^2)$$

L: İki mesnet arası mesafe (cm)

B: Kırılma bölgesinin genişliği (cm)

H: Kırılma bölgesinin yüksekliği (cm)

4.7 Eğilme Testi

Dolu döküm ile hazırlanan çubuklar 20 cm mesafeli mesnetler üzerine yerleştirilerek tespit edilen sıcaklıkta pişirildi. Pişirme sonucunda çubukta meydana gelen eğilme miktarı bir kumpas vasıtasıyla ölçüldü.

4.8 Stoneware Bünyesi Hazırlama Çalışmaları

Standart bünye reçeteleri %0-1 su emme, %11-12 toplam küçülme, 13-15mm eğilme değerlerine uygun şekilde hazırlandı. Hazırlanan kompozisyonlardan ST ile kodlanan reçete standart olarak seçilmiş ve bu standart kompozisyona değişen oranlarda Nevşehir pomzası ve Eskişehir kili ilaveleri yapıldı. Bu bünyelerin hazırlanması için öncelikle başlangıç hammaddelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlendi.

Çizelge 4.1. Başlangıç Hammaddelerinin Ateş Zayırları Elemine Edildikten Sonraki Kimyasal Analizleri

Oksit %	K-Feldispat	Na-Feldispat	Nevşehir Pomzası	Isparta Pomzası	Kil 1	Kil 2	Kaolen	Kuvars	E. Kili
SiO ₂	66,17	68,62	76,66	61,28	58,79	63,96	71,31	98,90	21,87
Al ₂ O ₃	16,85	18,90	12,92	16,98	34,94	28,49	27,63	0,60	4,68
Fe ₂ O ₃	0,30	0,67	1,03	3,48	1,99	2,40	0,44	0,11	2,45
TiO ₂	0,20	0,28	0,13	0,66	1,27	0,94	0,38	0,09	0,26
CaO	0,45	0,80	0,76	5,84	0,44	0,16	0,05	0,04	3,07
MgO	0,08	0,28	0,11	1,25	0,44	0,72	0,05	0,02	67,22
Na ₂ O	3,78	9,58	3,90	4,99	0,11	0,05	0,05	0,03	0,19
K ₂ O	12,17	0,87	4,45	5,52	1,99	3,24	0,05	0,20	0,26
Toplam	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00

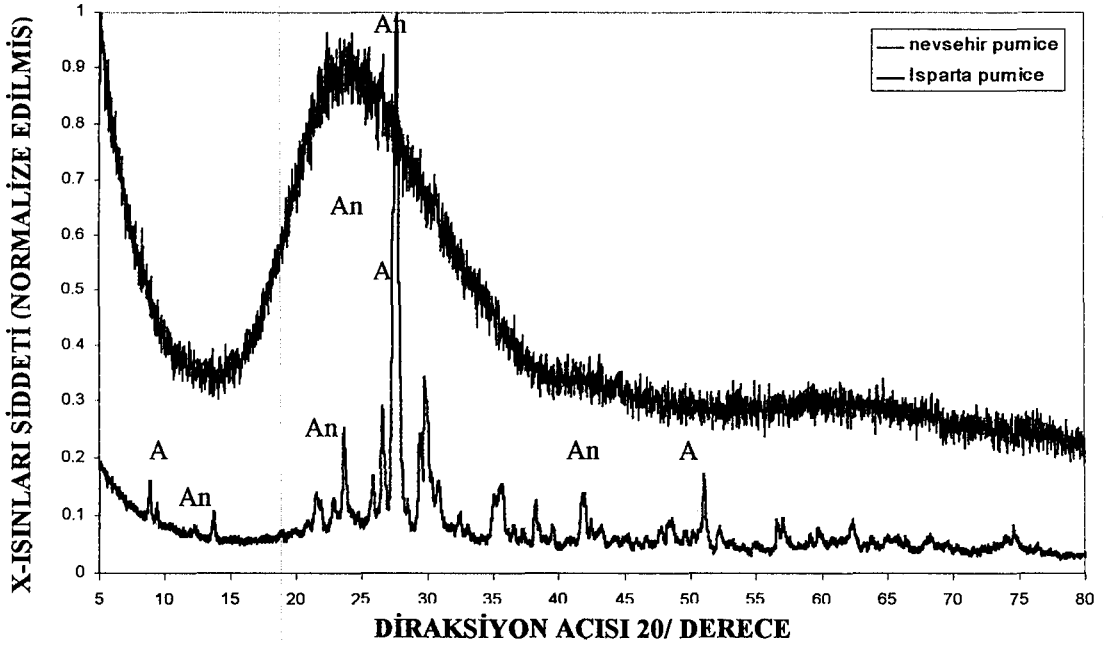
Çizelge 4.2. Başlangıç Hammaddelerine Ait Fiziksel Özellikler

Hammadde		Kil -1	Kil-2	Kaolen
Döküm özellikleri 1210 °C	Litre ağırlığı(gr/lt)	1700-1750	1700-1750	1650-1680
	Viskozite (cps)	500-550	520-550	490-510
	Katı madde (%)	65-67	67-68	65-66
	Optimum elektrolit (%)	0,40-0,50	0,30-0,35	0,65-0,66
	Kuru küçülme (%)	3,00-3,80	1,60-1,80	6,20-6,50
	Toplam küçülme %	10,00-11,00	4,60-5,30	13,50-14,00
	Kuru mukavemet(kgf/cm ²)	43-46	4-5	74-78
	Pişme mukavemeti (Kgf/cm ²)	400-440	130-140	450-500
	Su emme (%)	3,00-4,00	22-23	0,20-0,40

Çizelge 4.2.(Devam) Başlangıç Hammaddelere Fiziksel Özellikler

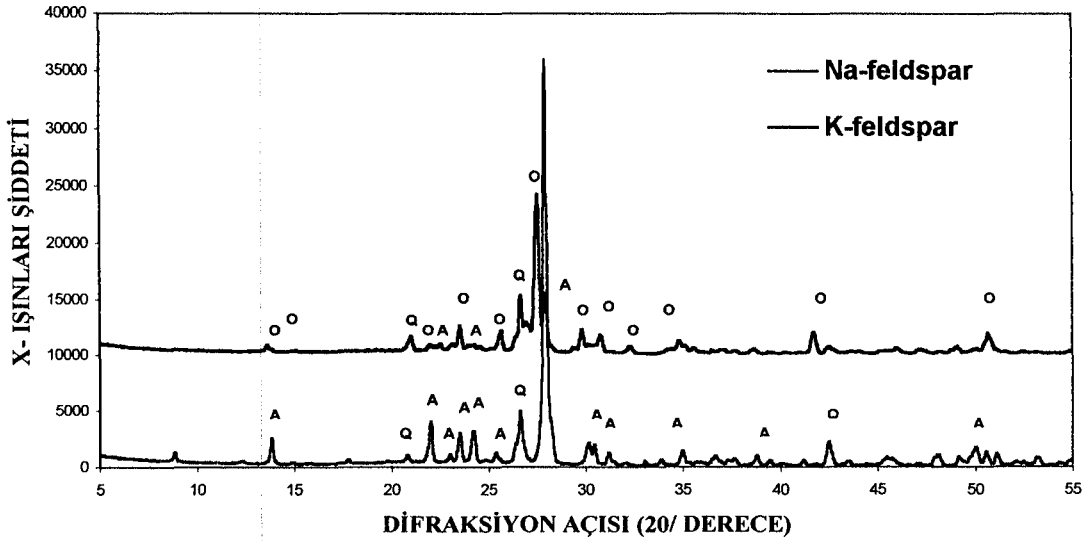
Hammadde	K-Feldispat		Na- Feldispat		Kuvars kumu	
Elek analizi	(-)125µm	97	(+)10mm	0,0	(+)250µm	0,53
	(-)90µm	97	(+)5mm	3,0	(+)180µm	2,93
	(-)75µm	97	(+)4mm	7,0	(+)150µm	10,06
	(-)63µm	97	(+)2mm	15,0	(+)125µm	61,91
			(+)1 mm	35,4	(+)90µm	84,05
			(+)0,5mm	40,0	(+)63µm	98,17
				57,2	(+)45µm	99,06

Nevşehir pomzası ve Isparta pomzasına ait temsili XRD sonuçları Şekil.4.1'de verilmektedir. Sonuçlar değerlendirildiğinde Nevşehir pomzasının amorf bir yapıya Isparta pomzasının kristalin bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4 .1. Nevşehir ve Isparta pomzalarının XRD paternlerinin kıyaslaması (A: albit, An:Anortoklas)

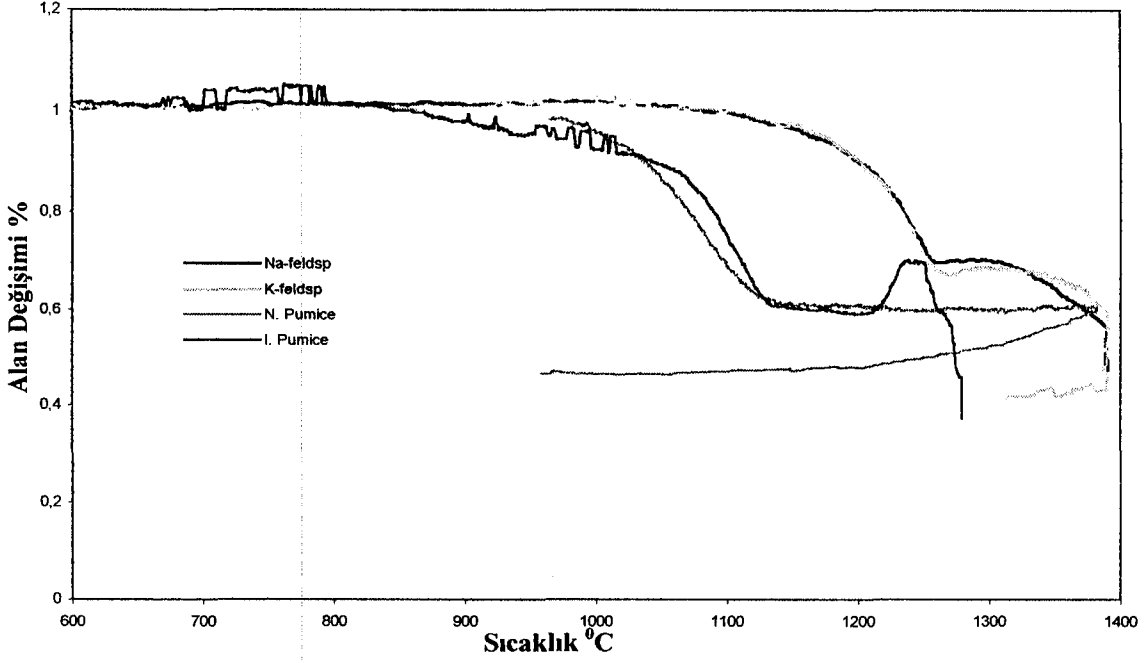
Kullanılan ortaklas ve albitin XRD analizleri iseşağıdaki gibidir



Şekil .2. Ortaklas ve albitin XRD paternlerinin mukayesesi (O: Ortaklas, A: Albit Q: kuvars)

Şekil 4 .3.'de Isparta ve Nevşehir pomzalarının, ayrıca albit ve ortaklasın ısı mikroskobu sonuçları verilmiştir. Şekilde K- feldispatın Na- feldispata göre daha geniş bir deformasyon aralığına sahip olduğu ve Na- feldispatın yayılma davranışını tamamlarken K- feldispatın uygulanan sıcaklıkta yayılma davranışını

tamamlanmadığı görülmektedir. Diğer taraftan Nevşehir pomzası amorf bir yapıya sahip olmasına karşın, Isparta pomzasına göre daha geniş bir deformasyon aralığına sahip olduğu ve bu hammadde içinde uygulanan sıcaklığın yayılma davranışı için yeterli olmadığı gözlenmektedir. Pomza hammaddelerinin feldispat hammaddelerine göre daha düşük sıcaklıkta eridiği ve sinterleme sonucunda daha yüksek küçülmeye sahip olduğu da gözlenmiştir.



Şekil 4.3. I. pomzası N. pomzası, albit ve ortaklasın sıcaklığa göre alan değişim grafiği

Isı mikroskobu alan değişim grafiğinden de gözlendiği gibi pomza hammaddeleri farklı kristal yapıya sahip olmasına karşın birbirine yakın ergime davranışları vermiştir. Ayrıca Nevşehir pomzasının amorf yapıya sahip olmasına karşın daha yüksek sıcaklıkta sinterlemeye başladığı da gözlenmektedir.

Yukarıda ifade edilen iki farklı pomzanın özelliklerine bakılarak; Nevşehir pomzasının deformasyon aralığının daha geniş olması, K-feldispat oranının yüksek olması ve içerdiği demir oranının düşük olması nedeni ile stoneware kompozisyonu için en uygun olan pomzanın Nevşehir pomzası olduğuna karar verilmiş ve standart stoneware reçetesinde Nevşehir pomzasının etkilerini araştırıldı.

Çizelge 4.3 Standart stoneware reçetesi ve pomza ilaveli reçeteler

Hammadde adı	ST	PN1	PN2	PN3	PK1	PK2	PK3	ME1
Diğer hammaddeler	60	60	60	60	60	60	60	72
K-Feldispat	12	12	12	12	8,4	6	-	-
Na-Feldispat	28	19,6	14	-	28	28	28	23
Nevşehir pomzası	-	8,4	14	28	3,6	6	12	-
Eskişehir kili	-	-	-	-	-	-	-	5

PN: Na-feldispat yerine pomza kullanılan kompozisyonlar

PK: K- feldispat yerine pomza kullanılan kompozisyonlar

ME1: Na- feldispat yerine Eskişehir kili kullanılan kompozisyon

Oluşturulan bu kompozisyonların kimyasal analizleri, ergiticilik faktörleri, ısıl genişleme katsayıları ve rasyonel analizleri Çizelge .4.4 de görüldüğü gibidir.

Çizelge 4.4 Kompozisyonlara ait kimyasal analizler

Oksit %	ST	PN1	PN2	PN3	PK1	PK2	PK3	ME1
SiO ₂	69,51	70,18	70,63	71,76	69,89	70,14	70,77	62,59
Al ₂ O ₃	23,04	22,53	22,20	21,36	22,89	22,80	22,56	20,33
Fe ₂ O ₃	0,86	0,89	0,91	0,96	0,89	0,91	0,95	0,69
TiO ₂	0,48	0,47	0,46	0,44	0,48	0,48	0,47	0,39
CaO	0,37	0,37	0,36	0,36	0,38	0,39	0,41	0,52
MgO	0,23	0,22	0,21	0,19	0,23	0,24	0,24	2,11
Na ₂ O	3,17	2,70	2,38	1,58	3,18	3,18	3,19	2,67
K ₂ O	2,32	2,62	2,82	3,32	2,04	1,85	1,39	1,92

Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi Na₂O ve K₂O oranlarında çok fazla bir değişiklik görülmemiştir, ancak K₂O oranının azalıp Na₂O oranının yükseldiği

Çizelge 4.5 Kompozisyonlara ait rasyonel analizler

Rasyonel Analiz								
	ST	PK1	PK2	PK3	PN1	PN2	PN3	ME1
Kaolinit	37,41	37,32	37,25	37,11	37,77	38,02	38,62	35,03
Kuars	23,35	25,63	27,15	30,94	24,55	25,35	27,33	23,40
Albit	25,99	22,08	19,48	12,97	26,02	26,04	26,09	22,59
Ortoklas	13,24	14,97	16,12	18,99	11,66	10,59	7,94	11,39

Çizelge 4.6. Kompozisyonlara ait teotik hesaplamalar

Teorik hesaplamalar								
	ST	PK1	PK2	PK3	PN1	PN2	PN3	ME1
Ergiticilik fak.	12,587	11,946	11,517	10,439	12,209	11,957	11,326	14,743
Genleşme katsayısı	76,525	75,146	74,227	71,930	75,667	75,095	73,666	68,740

Çizelge 4.6.'da teorik olarak hesaplanmış olan ergiticilik faktörüne bakarak ürünün pişme sıcaklığı hakkında bilgi edinebilir. Ancak kıyaslama yapabilmek amacı ile standart sıcaklıklarda çalışmalar tamamlandı.

Ergiticilik katsayısına bağlı sıcaklık değerleri çizelge 5.7 de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Ergiticilik faktörüne bağlı pişirim sıcaklıkları

Pişirim Sıcaklığı(⁰ C)	Ergiticilik katsayısı
1200	14
1220	12
1250	11,5
1280	10,5
1300	10

Çizelge 4.7.(Devam) Eriticilik faktörüne bağlı pişirim sıcaklıkları

Pişirim Sıcaklığı(⁰ C)	Ergiticilik katsayısı
1320	9,5
1350	8,8
1380	8,3
1410	7,8
1435	7,6
1460	7,2

Çizelge 4.8. Kompozisyonlara ait uygun pişirim sıcaklıkları

Kompozisyon	Pişirim Sıcaklığı (⁰ C)
ST	1200-1210
PN1	1220
PN2	1250
PN3	1280
PK1	1210-1220
PK2	1220
PK3	1250-1280
ME1	1200

4.9 Stoneware Sır Hazırlama Çalışmaları

Standart sır kompozisyonu mat ve opak bir sır olarak hazırlandı. Standart kompozisyonda yer alan dolomit ve talk yerine belirtilen oranlarda Eskişehir kili ilavesi yapıldı.

Çizelge 4.9’da kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri verilmiştir. Kimyasal analizlere bakıldığında Eskişehir kilinin MgO oranının dolomit ve talka göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.9. Sır bileşiminde kullanılan oksitlerine ait kimyasal analizleri

Oksit %	ESF504-1	ESF50 1FGK	Çinko oksit	Zircosil	kuvars	alümina	kalsit	dolomit	talk	E. Kili
SiO ₂	67,20	69,90	-	37,2	98,00	-	-	-	66,23	21,87
Al ₂ O ₃	18,00	18,30	-	-	-	100,00	-	-	5,92	4,68
Fe ₂ O ₃	0,11	0,05	-	-	-	-	-	-	0,80	2,45
TiO ₂	0,00	0,05	-	-	-	-	-	-	0,25	0,26
CaO	0,50	0,30	-	-	-	-	54,50	34,00	0,40	3,07
MgO	0,20	0,10	-	-	-	-	-	19,00	20,69	67,22
Na ₂ O	2,69	9,77	-	-	-	-	-	-	0,18	0,19
K ₂ O	10,84	0,25	-	-	-	-	-	-	0,06	0,26
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PbO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ZrO ₂	-	-	-	62,8	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	100,00	-	-	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K.K.	-	-	-	-	-	-	45,50	46,00	-	-
TOPLAM	99,54	98,72	100,00	100,00	98,00	100,00	100,00	99,00	94,53	100,0

Çizelge 4.10 Standart sır reçetesi ve diğer kompozisyonlar

Hammadde adı	SST	SE1	SE2
Diğer hammaddeler	86,90	86,90	-
Dolomit	3,6	-	1,8
Talk	5,8	-	2,9
E. Kili	-	9,4	4,7

SST: Standart sır kompozisyonu

SE: Eskişehir kili ilaveli sır kompozisyonu

Çizelge 4.11. Kompozisyonlara ait kimyasal analizler

Oksit %	SST	SE1	SE2
SiO ₂	52,56	54,27	53,41
Al ₂ O ₃	7,75	7,85	7,80
Fe ₂ O ₃	0,10	0,29	0,19
TiO ₂	0,05	0,06	0,06
CaO	9,26	8,31	8,79
MgO	1,93	6,36	4,15
Na ₂ O	1,81	1,82	1,81
K ₂ O	1,49	1,51	1,50
B ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00
PbO	0,00	0,00	0,00
ZrO ₂	8,70	8,70	8,70
ZnO	2,50	2,50	2,50
BaO	0,00	0,00	0,00
K.K.	8,33	6,67	7,50
TOP.	94,49	98,33	96,41

Kimyasal analiz sonuçlarında Eskişehir kili ilavesi ile CaO, oranın azalıp MgO oranının arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.12.SST Kompozisyonuna ait Seger

SST SEGER					
CaO	0,572	SiO ₂	3,029	B ₂ O ₃	0,000
MgO	0,166	TiO ₂	0,002	Al ₂ O ₃	0,263
Na ₂ O	0,101	ZrO ₂	0,151	Fe ₂ O ₃	0,002
K ₂ O	0,055				
PbO	0,000				
ZnO	0,106				
BaO	0,000				
TOPLAM	1,000				

Çizelge 4.13.SE1 Kompozisyonuna ait Seger

SE1 SEGER					
CaO	0,388	SiO ₂	2,364	B ₂ O ₃	0,000
MgO	0,413	TiO ₂	0,002	Al ₂ O ₃	0,202
Na ₂ O	0,077	ZrO ₂	0,114	Fe ₂ O ₃	0,005
K ₂ O	0,042				
PbO	0,000				
ZnO	0,080				
BaO	0,000				
TOPLAM	0,388				

Çizelge 4.14. SE2 Kompozisyonuna ait Seger

SE2 SEGER					
CaO	0,467	SiO ₂	2,650	B ₂ O ₃	0,000
MgO	0,307	TiO ₂	0,002	Al ₂ O ₃	0,228
Na ₂ O	0,087	ZrO ₂	0,130	Fe ₂ O ₃	0,004
K ₂ O	0,047				
PbO	0,000				
ZnO	0,092				
BaO	0,000				
TOPLAM	1,000				

Çizelge 4.15. Kompozisyonlara ait teorik genişleme katsayıları ve ergiticilik katsayıları

	SST	SE1	SE2
Ergiticilik faktörü	30,99	33,72	32,40
Genleşme katsayısı	59,36	57,78	58,56

5 SONUÇLAR

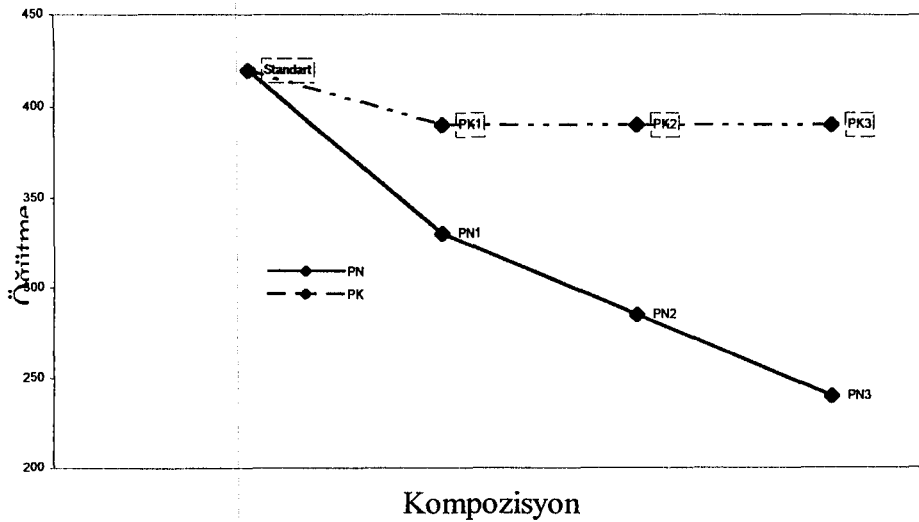
5.1 Pomzanın Öğütme Süresine Etkisi

Pomza sahip olduğu düşük yoğunluğu nedeni ile bilyeli değirmende sulu olarak öğütülememiştir. Diğer yandan kuru olarak öğütülme sonrasında reçeteye ilavesi yapıldığı taktirde Na- feldispat yerine kullanılan pomza oranı arttıkça öğütme zamanının azaldığı görülmüştür. K- feldispat yerine kullanıldığında ise çok az bir değişiklik meydana gelmiş, pomzanın her oranı için sabit kalıyor bunun nedeni ise kullanılan K-feldispatın -75μ olarak kullanıldığından dolayı gerçekleştiği söylenebilir.

Çizelge 5.1. Standart ve pomza ilaveli kompozisyonlara ait öğütme süreleri

Kompozisyon	Öğütme Süresi (dk)
STD	420
PN1	330
PN2	285
PN3	240
PK1	390
PK2	390
PK3	390

Şekil 5.1. Pomzanın öğütme süresine etkisi



Çizelge 5.2 Pomza ilavesinin öğütme zamanına , işgücüne ve enerjiye etkisi

Komp.	ST	PN1	PN2	PN3	PK1	PK2	PK3
Öğütme Süresi (saat)	7	5,5	4,75	4	6,5	6,5	6,5
Yük. Ve Boşl. (saat)	1	1	1	1	1	1	1
Top. Ş. Sü. (saat)	8	6,5	5,75	5	7,5	7,5	7,5
Günlük ş. Mik (adet)	2,81	3,46	3,91	4,5	3	3	3
Değirmen enerji tüketimi (kW/saat)	18	18	18	18	18	18	18
Günlük Enerji tüketimi kW/gün	126	99	85,5	72	117	117	117
Maliyeti (TL/kWsaat)	194.950	194.951	194.952	194.953	194.954	194.955	194.956
Günlük maliyet (TL/kwgün)	24.563.700	19.300.149	16.668.396	14.036.616	22.809.618	22.809.735	22.809.852
Aylık maliyet (TL)	638.656.200	501.803.874	433.378.296	364.952.016	593.050.068	593.053.110	593.056.152

5.2 Pomzanın Döküm Özelliklerine Etkisi

Pomza ilave miktarının artmasıyla yoğunluk azalması ve buna bağlı olarak akış hızında da düşmüş olduğu gözlemlendi. (Tüm değirmen kompozisyonları hazırlanırken katı madde miktarı, su ve elektrolit miktarı sabit tutulmuştur.)

Çizelge 5.3.'de görüldüğü üzere yoğunluk miktarları arasında önemli farklılıklar olmasına rağmen katı madde miktarları arasında fazla bir fark yoktur. Ayrıca yoğunluğun düşmesi ile birlikte çamurlarda çökme problemi ile karşılaşmıştır diğer yandan çamur yoğunluğunun artması ile bu problem ortadan kalkmaktadır.

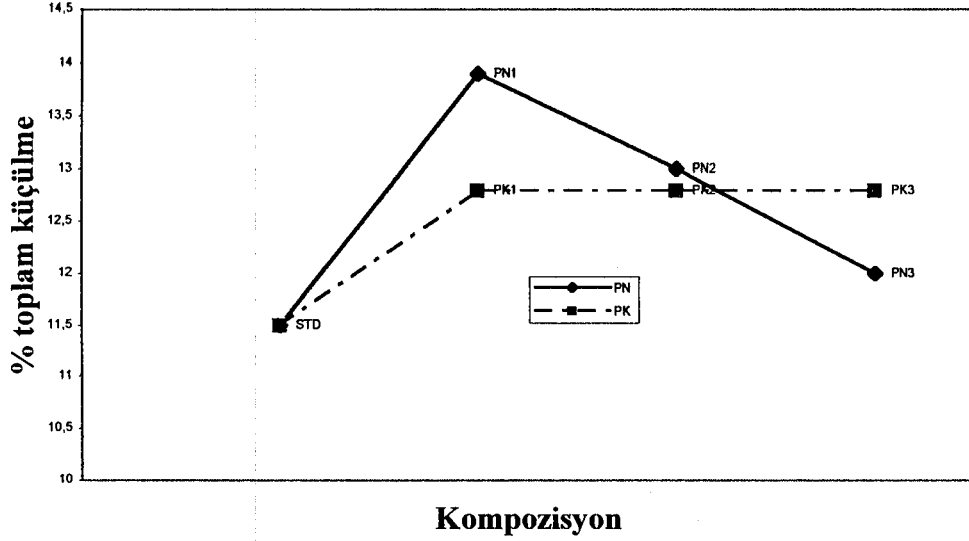
Çizelge 5.3. Pomzanın Döküm Özelliklerine Etkisi

Kompozisyon	Yoğunluk (gr/lt)	Akma süresi (sn)	Kuru madde(%)
STD	1670	28	65
PN1	1635	16	62,06
PN2	1600	15	62,40
PN3	1589	14	61,32
PK1	1610	17	59,18
PK2	1607	14	61,72
PK3	1541	14	61,8

5.3 Pomzanın toplam küçülmeye etkisi

Çizelge 5.4. Kompozisyonlara ait % toplam küçülme değerleri

Kompozisyon	% toplam küçülme	Karışım	% toplam küçülme
STD	11,5	STD	11,5
PN1	13,9	PK1	12,8
PN2	13	PK2	12,8
PN3	12	PK3	12,8



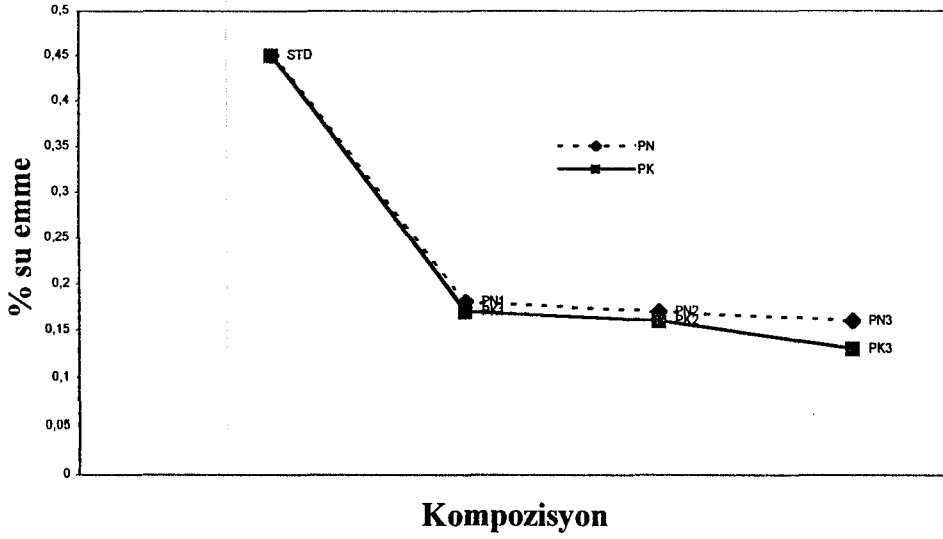
Şekil 5.2 Pomzanın toplam küçülmeye etkisi

Kompozisyona pomza ilavesi yapıldığında toplam küçülmenin arttığı gözlenmektedir. Bunun sebebi, eriyik fazın bünyede artması nedeni ile bünye eriyik fazın etkisi ile toplanmaktadır. Ancak Çizelge 5.4.'den görüldüğü üzere PN kodlu reçetelerde pomza ilavesi olan oranı arttıkça toplam küçülmenin kendi içinde düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeni de sıvı faz oranı arttıkça ürünün yayılması artmaktadır. PK kodlu reçetelerin kendi içinde herhangi bir değişiklik görülmemektedir. Bu olay ise yapıdaki sıvı faz oranının fazla bir değişiklik olmadığını belli bir ölçüde gösterir ki, bunda nedeni ise sodyum feldispatın yapıda sabit olarak kalmasından kaynaklandığını düşünülebilir.

5.4 Pomza İlavesinin Su Emmeye Etkisi

Çizelge 5.5 Kompozisyonlara ait % su emme değerleri

Karışım	% su emme	Karışım	% su emme
STD	0,45	STD	0,45
PN1	0,18	PK1	0,17
PN2	0,17	PK2	0,16
PN3	0,16	PK3	0,13



Şekil 5.3. Pomzanın su emmeye etkisi

Pomza ilavesi yapıldığında standart numuneye göre tüm kompozisyon ve tüm pişirimlerde % su emme oranı düşmüştür. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı gibi 1210⁰C'de pişmiş olan numunelerde pomza ilavesinin artması ile sıvı faz oranı artarak açık porlar kapanmış ve su emme miktarı düşmüştür. Pomza oranının artması ile % su emme sonuçlarında belirgin bir fark görünmemektedir. Çünkü %30 pomza ilavesi bile oldukça yüksek sıvı faz oluşturarak açık porları kapatmıştır. Buradan çıkan sonuçlara göre pomza ilavesi yapılan bünyelerin standart bünyeye göre sinterleme sıcaklığı daha düşük olduğunun ifade edilmesi mümkündür.

5.5 Pomzanın pişme mukavemetine etkisi

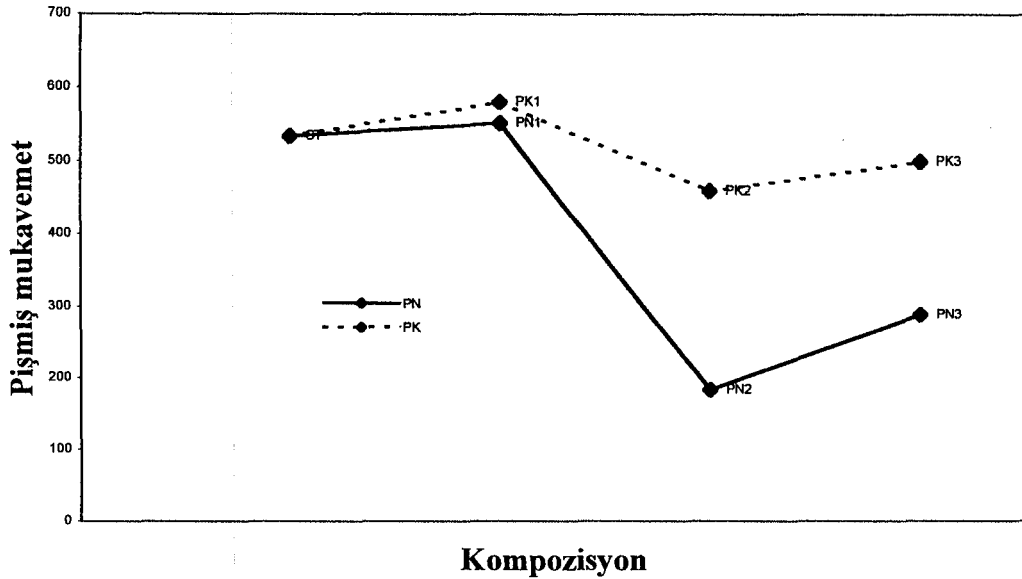
Pomza ilavesinin her iki grup içinde %30 oran için mukavemeti artırdığı %50 ve %100 ilaveler için ise düşürdüğü gözlenmiştir. Stoneware ürünlerde beklenen mukavemet 550-600 MPa olara ifade edilmektedir[2].

Pomza ilavesi K-feldispat ve Na-feldispat yerine %30 oranında yapıldığında mukavemetin arttığı, daha sonraki oranlarda düştüğü

gözlenmektedir. Ancak % 50 oranında yapılan pomza ilavelerinin %100 oranında yapılan pomza ilavelerine göre daha düşük olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.6. Kompozisyonlara Ait Mukavemet Değerleri

Karışım adı	Mukavemet (kgf/cm ²)
ST	533,762
PN1	551,247
PN2	183,490
PN3	289,256
PK1	580,361
PK2	459,458
PK3	499,819

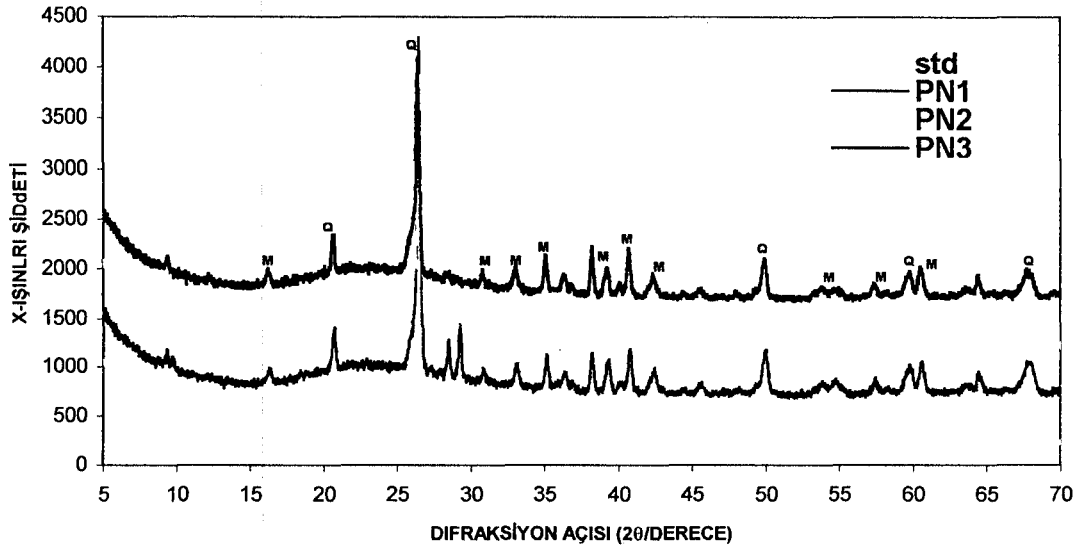


Şekil 5.4. Pomzanın piştirik mukavemete etkisi

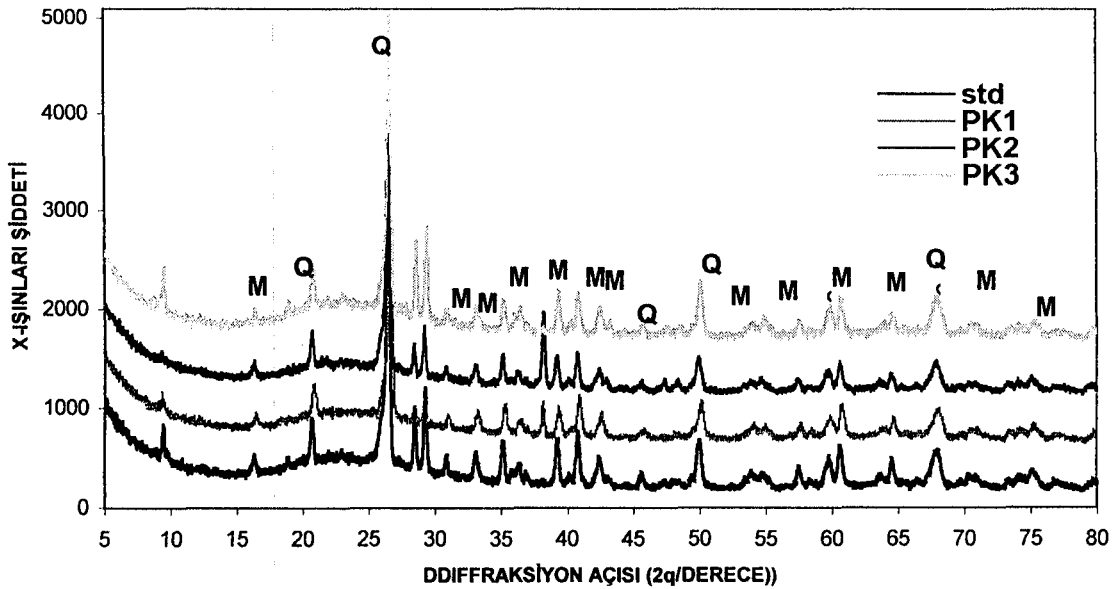
5.6 Pomza İlavesinin faz kompozisyonuna etkisi

Mukavemet sonuçlarından görüldüğü üzere üzere pomzanın %30 oranında ilavesinde mukavemet artmaktadır. XRD analizi sonuçlarında da cam faz oranının pik şiddetine göre azalma görülmekte, bu miktar için cam fazı azaltarak

mukavemeti yükselttiği söylenebilir. Daha yüksek oranlar için cam faz oranının artması ile mukavemetin düşürdüğü düşünülebilir. Ancak bu kanaat kesin verilmiyor. Bu sonuçları SEM sonuçları ile desteklemek gerekmektedir. Şekillerden de görüldüğü üzere oluşan fazlar müllit, kuvars, cam faz ve artık feldispatlardır.



Şekil 5.5. Standart Ve pomza ilaveli kompozisyonlara ait XRD paternlerinin kıyaslaması



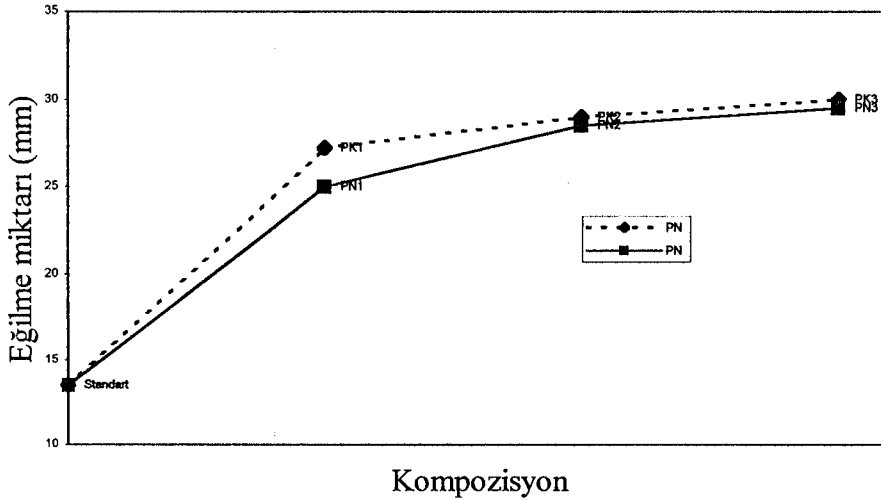
Şekil 5.5. (Devam) Kompozisyonlara ait XRD paternleri (M. müllit Q: kuvars)

5.7 Pomza İlavesinin deformasyona etkisi

Pomza ilavesi yapıldığında tüm kompozisyonlarda deformasyon miktarında artma olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 5.7. Kompozisyonlara ait deformasyon değerleri

Kompozisyon	Eğilme Miktarı (mm)
STD	13,5
PN1	25
PN2	28,5
PN3	29,5
PK1	27,2
PK2	29
PK3	30

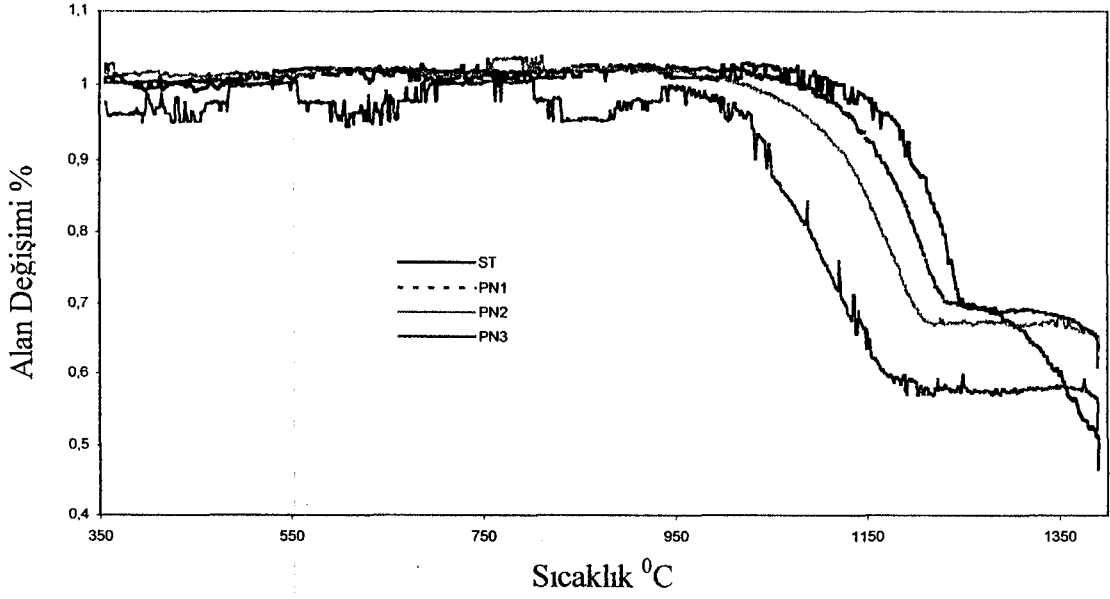


Şekil 5.6. Pomzanın deformasyona etkisi

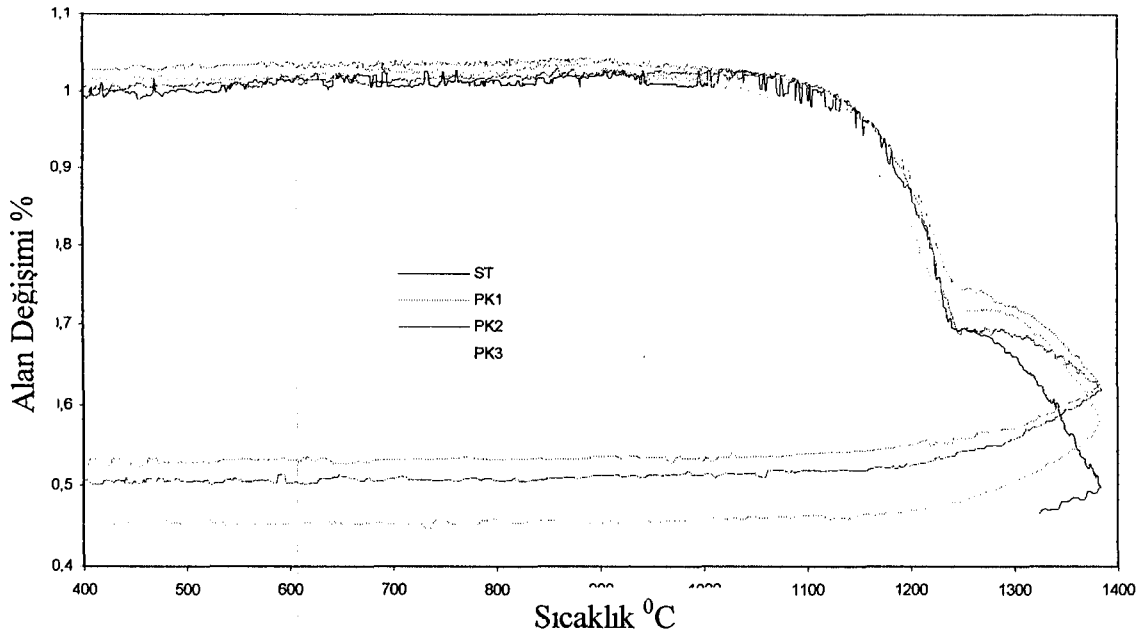
5.8 Pomza ilavesinin ergime davranışı üzerine etkileri

Çizelge 5.8. Kompozisyonlara ait ergime davranışları

Karışım	Deformasyon Sıcaklığı (°C)	Küre Sıcaklığı (°C)	Yarım Küre Sıcaklığı (°C)
ST	1283	-	1363
PN1	1271	1359	1387
PN2	1269	1369	1388
PN3	1278	-	1390
PK1	1274	1348	-
PK2	1268	1349	-
PK3	1259	1341	1357



Şekil 5.7. PN kodlu kompozisyonlara ait alan değişim grafikleri



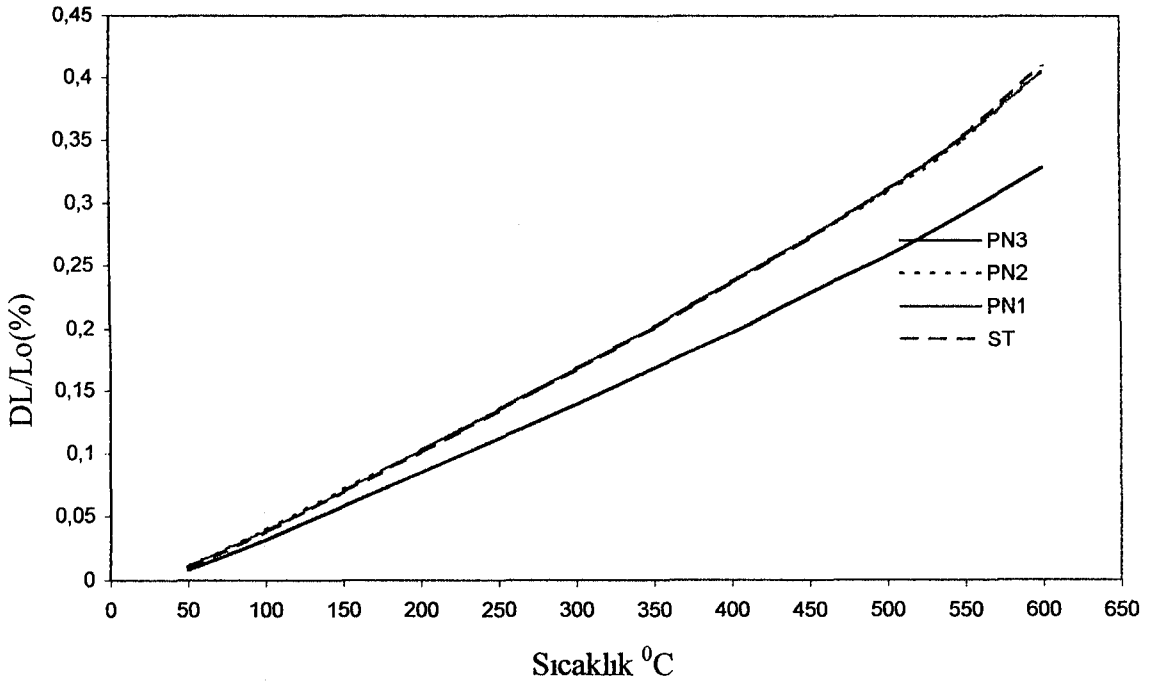
Şekil 5.8 PK kodlu kompozisyonlara ait alan değişim grafikleri

Yukarıda ısı mikroskobu sonuçlarına ait alan değişim grafikleri verilmiştir. Standart kompozisyonun diğerlerine göre daha dar bir deformasyon aralığına sahip olduğu alan değişim grafiklerinde görülmektedir. Buna göre PN kompozisyonları için pomza ilavesi arttıkça deformasyon sıcaklığı düşerken deformasyon aralığı artmaktadır. PK kompozisyonlarında ise uygulanan sıcaklığın

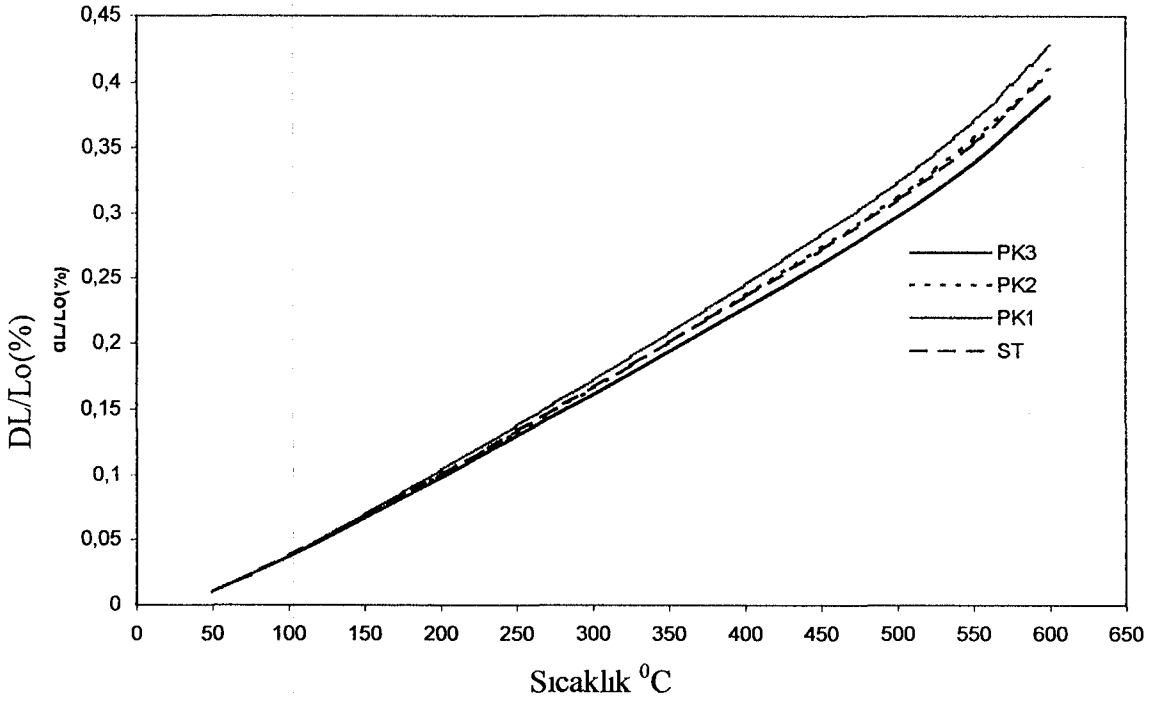
yeterli olmadığı, standart kompozisyona yakın ergime davranışı gösterdiği görülmektedir. Ayrıca PN kompozisyonlarının deformasyon aralığının PK kompozisyonlarına göre daha geniş olduğu gözlenmiştir.

5.9 Pomza İlavesinin Genleşme Katsayısına Etkisi

Teorik hesaplamalar sonucu bulunan değerlere göre genleşme katsayıları arasında çok fazla bir fark görülmemesine karşın PN kompozisyonlarında PN3 numunesinin genleşme katsayısının standart ve diğerlerine göre oldukça düşük olduğu Şekil 5.9.'da görülmektedir. PK kompozisyonlarında ise PK1 in genleşme katsayısı yüksek PK3'ün genleşme katsayısı ise diğerlerine göre düşük olduğu Şekil 5.10.'de görülmektedir. Bu olayların sebebi ilave edilen pomzasının genleşme katsayısının düşük olması ve amorf yapıya sahip olmasıdır.



Şekil 5.9. Bünye kompozisyonlarına ait dilatometre sonuçları



Şekil 5.10. PK kodlu kompozisyonlara ait dilatometre sonucu

5.10 Eskişehir kili ile hazırlanan masse kompozisyonuna ait sonuçlar

Eskişehir kili ile hazırlanmış olan kompozisyon 1210 °C de pişirildiğinde deformasyon sonucu olumsuz olduğu gözlemlendi (tamamen ayağa yapışmış) olması nedeni ile aynı kompozisyon 1100°C de pişirildi. Sonuçlar çizelge 5.9.'da görülmektedir ;

Çizelge 5.9. ME1 kompozisyonun 1210 ve 1100 C de pişirim sonrası elde edilen ki fiziksel özellikleri

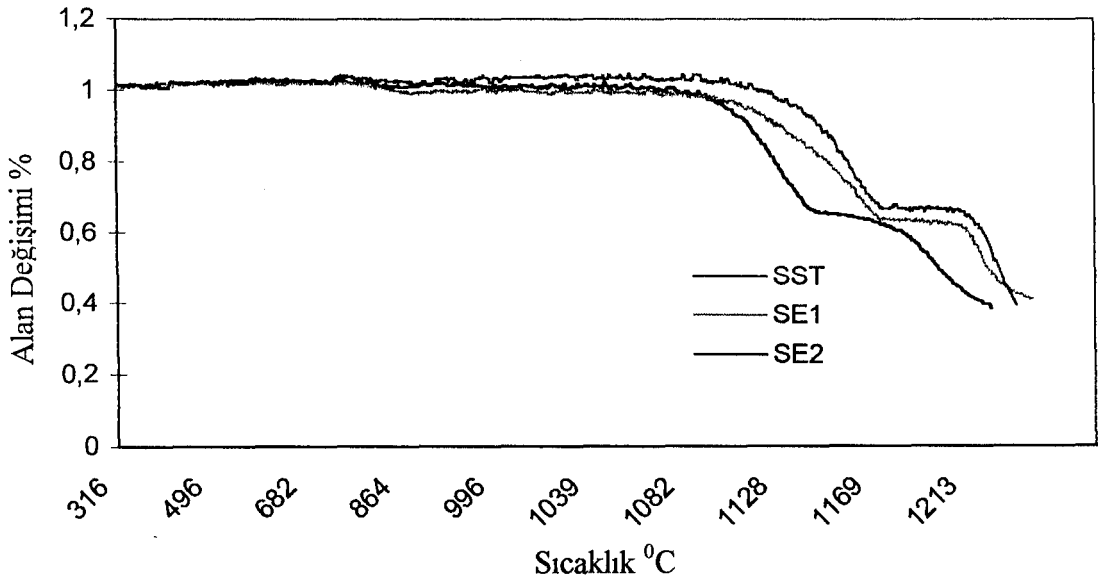
Kompozisyon	ST	ME1	
		1210°C	1100°C
Fiziksel Özellik	ST	1210°C	1100°C
Su emme (%)	0,45	0	5,2
Küçülme (%)	11,5	-	10,5
Deformasyon(mm)	13,5	-	16

Çizelge 5.9.'da görüldüğü üzere Eskişehir Kilinin %5 lik ilavesi bile belirlenen kriterlerin dışında kalmıştır. Bu nedenle başka bir kompozisyonun hazırlanmasına gerek görülmemiştir.

5.11 Eskişehir Kilinin Sırın Ergime Özelliklerine Etkisi

Çizelge 5.10. Sır kompozisyonlarına ait kritik sıcaklıklar

	SST	SE1	SE2
Deformasyon sıcaklığı (°C)	1166	1203	1200
Küre sıcaklığı (°C)	-	-	-
Yarım küre sıcaklığı (°C)	1215	1231	-
Yayılma sıcaklığı (°C)	1223	1241	1232



Şekil 5.11. Sır kompozisyonlarına ait ısı mikroskobu alan değişimi grafikleri

Isı mikroskobu sonuçlarından da anlaşıldığı üzere Eskişehir kili ilavesi ergime sıcaklığını artırmaktadır. Ayrıca, az miktarda deformasyon aralığında genişlediği görülmektedir.

5.12. Eskişehir Kilinin Sır Rengine Etkisi

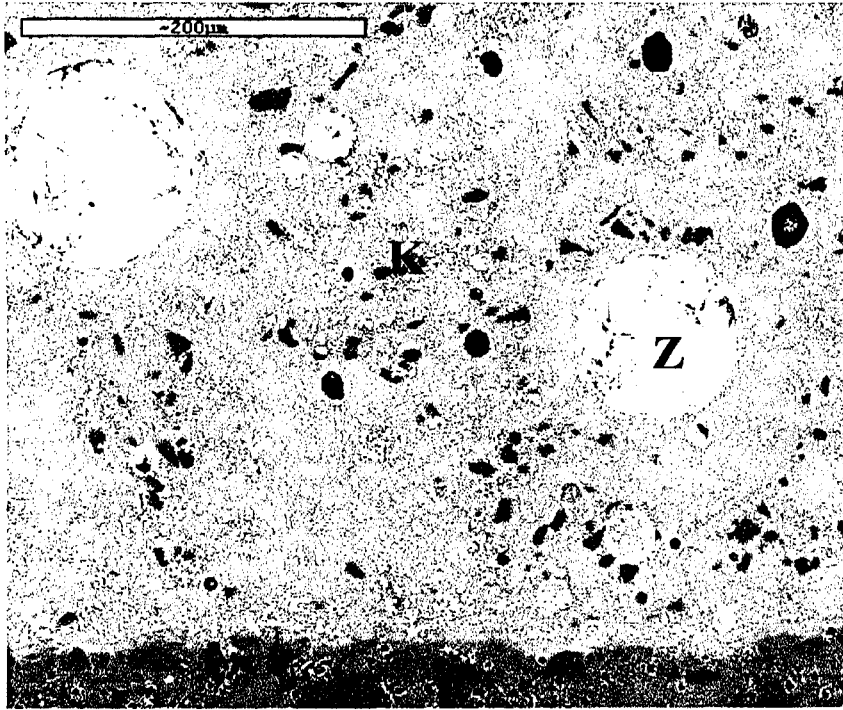
Çizelge 5.11. Sır kompozisyonlarına ait L a b değerleri

	SST	SE1	SE2
L	90,41	90,55	90,82
a	-0,3	-0,13	-0,61
b	1,67	2,01	2,25
ΔE	-	0,40	0,99

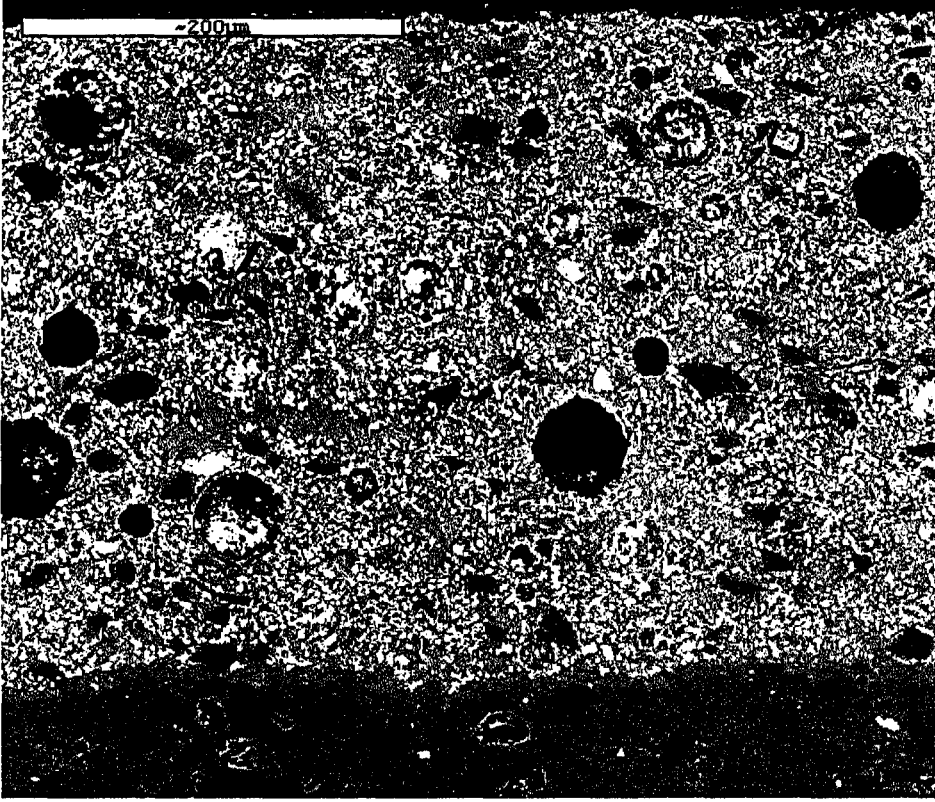
Çizelge 5.11.'de görüldüğü üzere beyazlık SST ve SE1 kompozisyonları birbirine çok yakındır. Ara kompozisyon olarak nitelendirilen SE2 kompozisyonunda rengin beyazladığı gözlenmektedir.

5.13. SEM Sonuçları

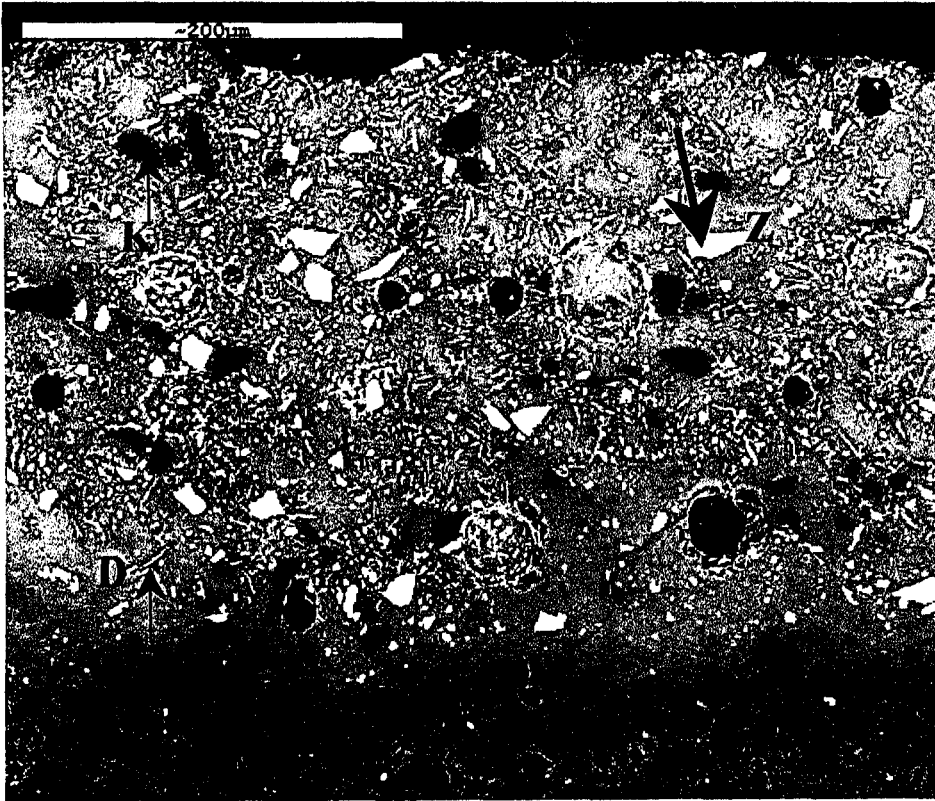
Hazırlanmış olan sır numunelerinin kesit ve yüzeylerinden temsili numune alınarak SEM'de incelendi



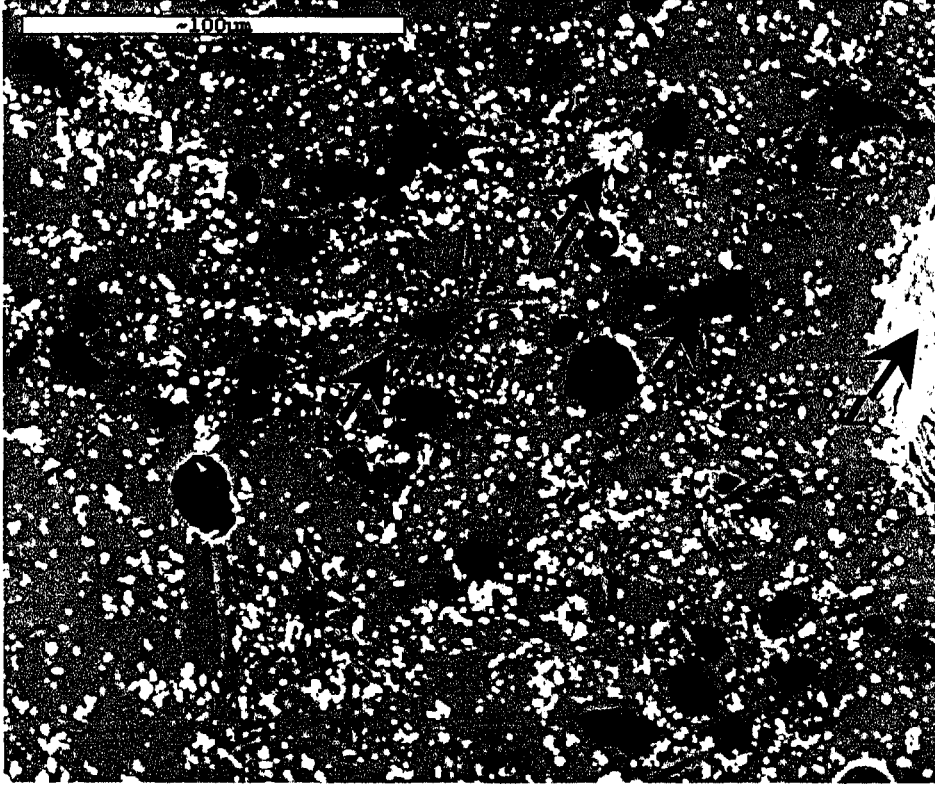
Şekil 5.12. SST Kodlu sır kesitinden alınan temsili Geri Saçınımli Elektron görüntüsü X250(Z:ziryon, K: kuvars)



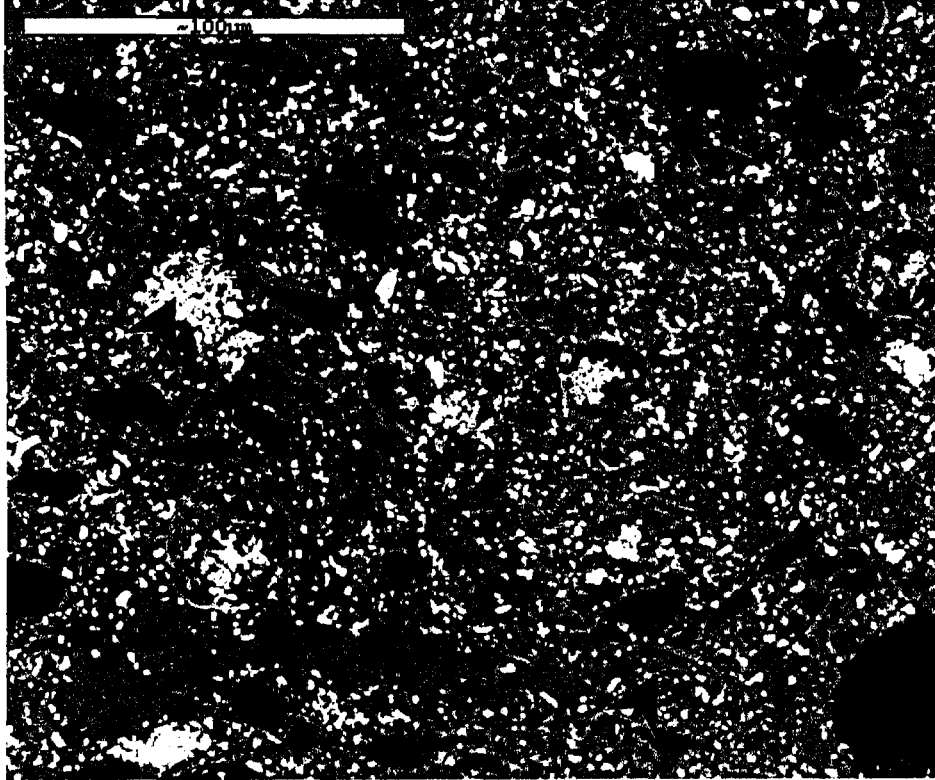
Şekil 5.13. SE1 Kodlu Sır Kesitinden Alınan Temsili Geri Saçımmlı Elektron Görüntüsü X250(Z: zirkon, K: kuvars)



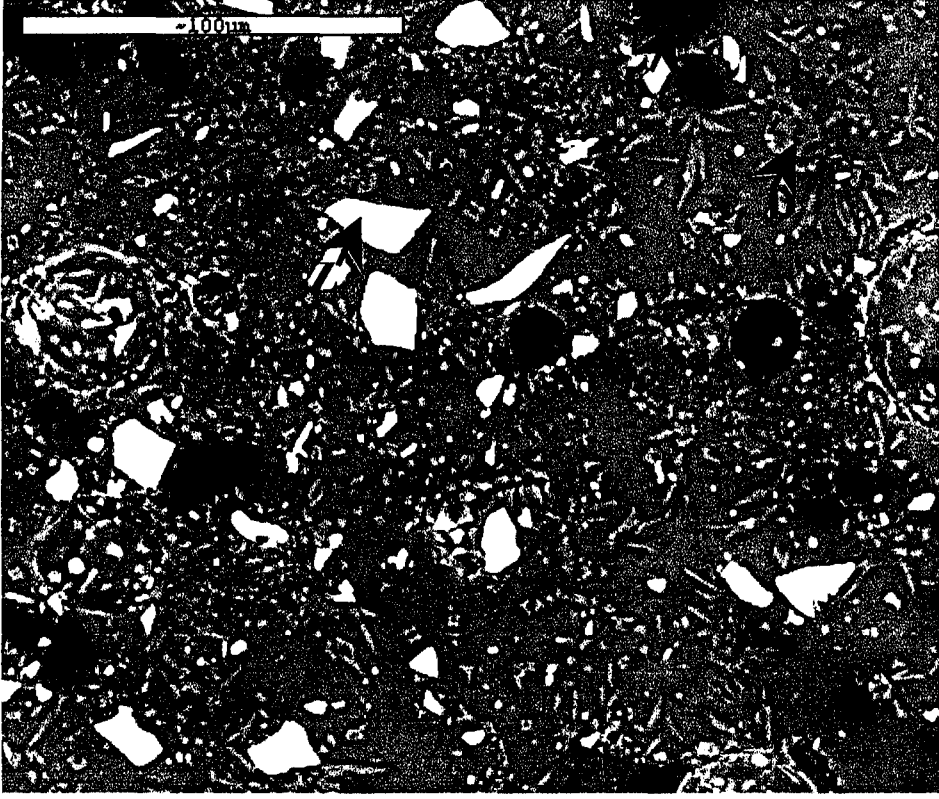
Şekil 5.14. SE3 kodlu sır kesitinden alınan temsili geri saçımmlı elektron görüntüsü X250 (Z: zirkon, K: kuvars , D: Diopsit)



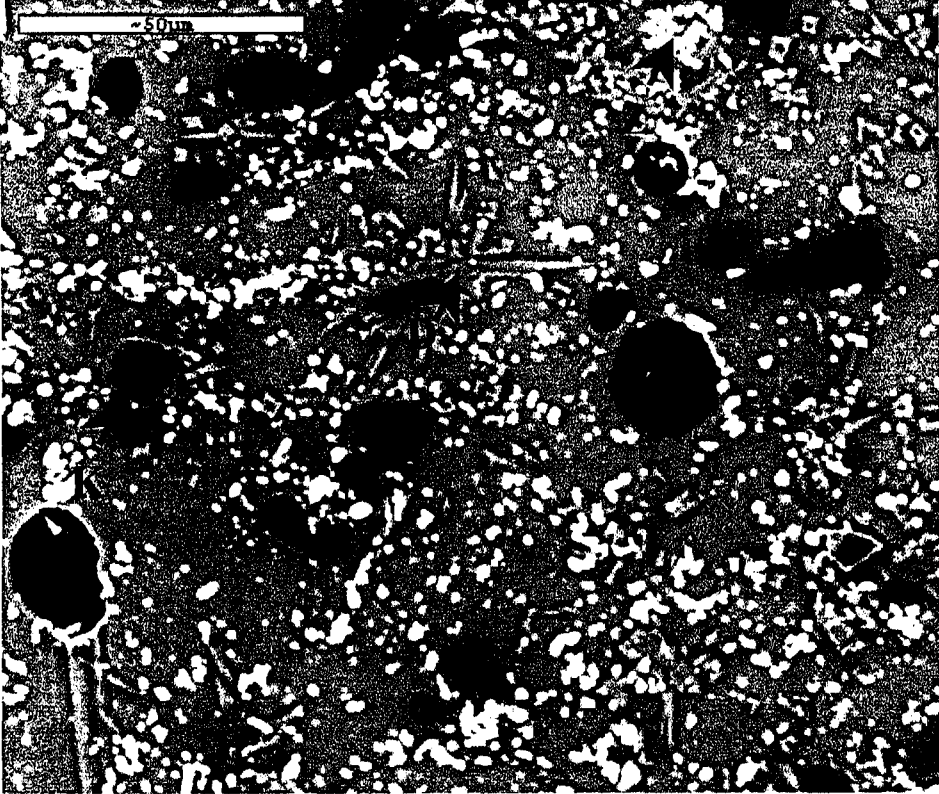
Şekil 5.15. SST kodlu sır kesitinden alınan temsili geri saçınimli elektron görüntüsü X500 (Z: zirkon, K: kuvars , D: Diopsit)



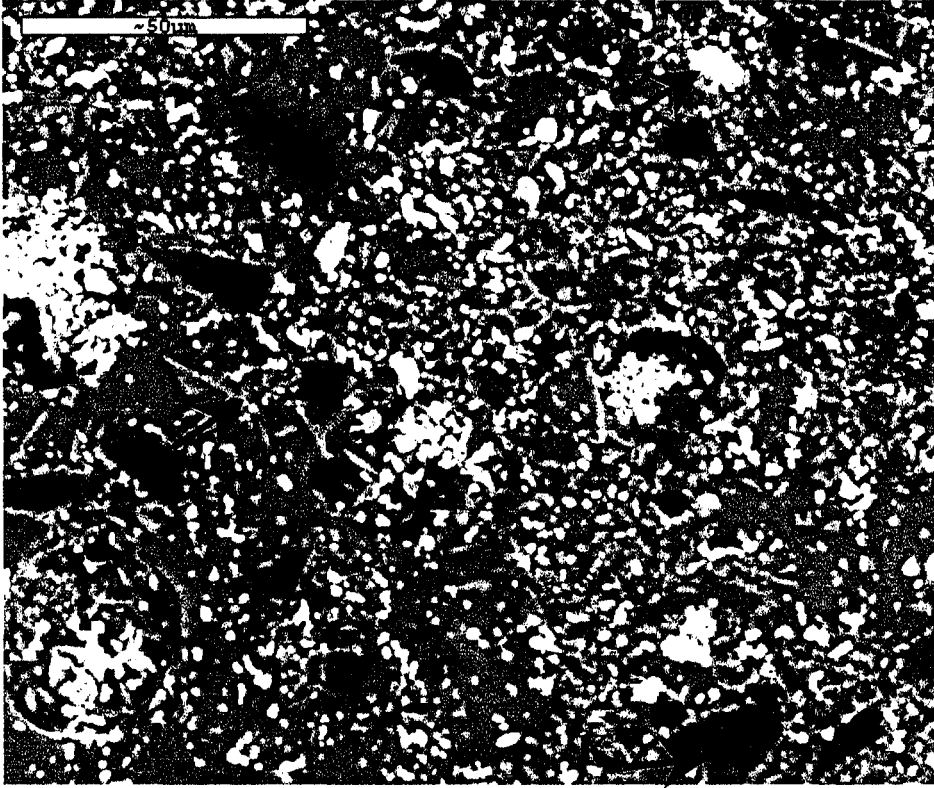
Şekil 5.16. SEI kodlu sır kesitinden alınan temsili geri saçınimli elektron görüntüsü X500 (Z:zirkon, K: kuvars , D: Diopsit)



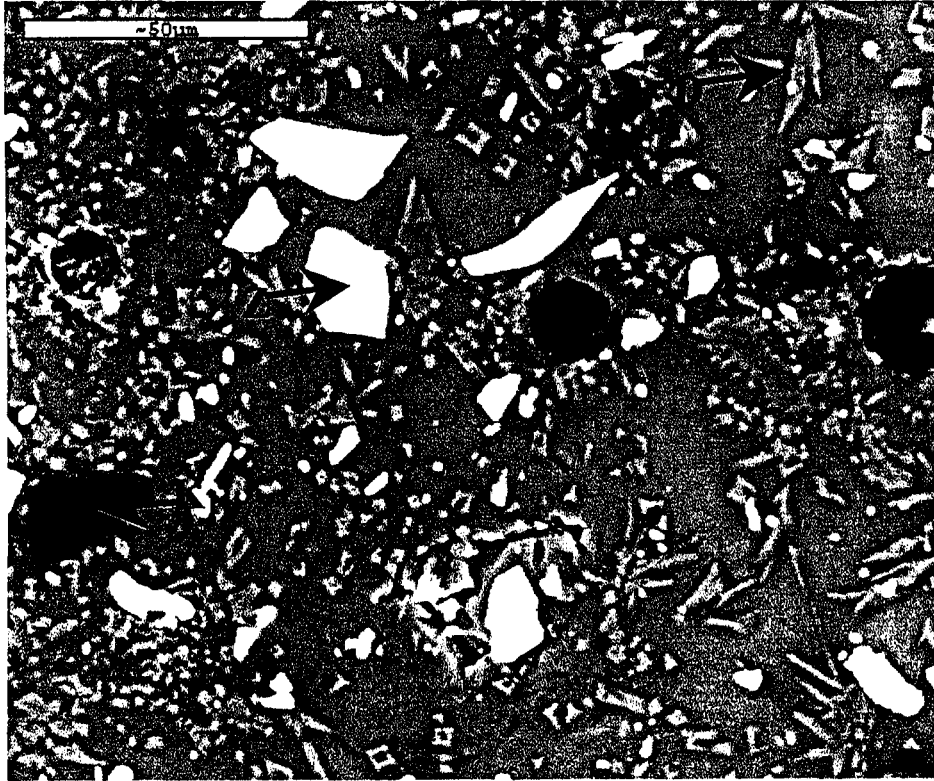
Şekil 5.17. SE3 kodlu sır kesitinden alınan temsili geri saçınımlı elektron görüntüsü x500 (Z: zirkon, K: kuvars , D: Diopsit)



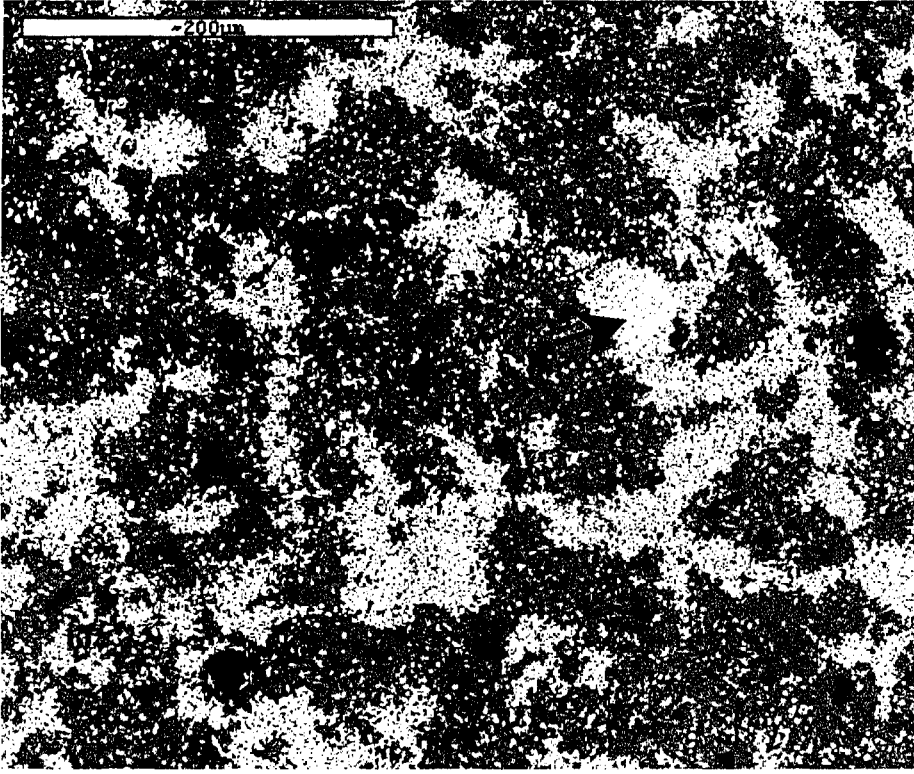
Şekil 5.18. SST kodlu sır kesitinden alınan temsili geri saçınımlı elektron görüntüsü X750 (Z:zirkon, K: kuvars , D: diopsit)



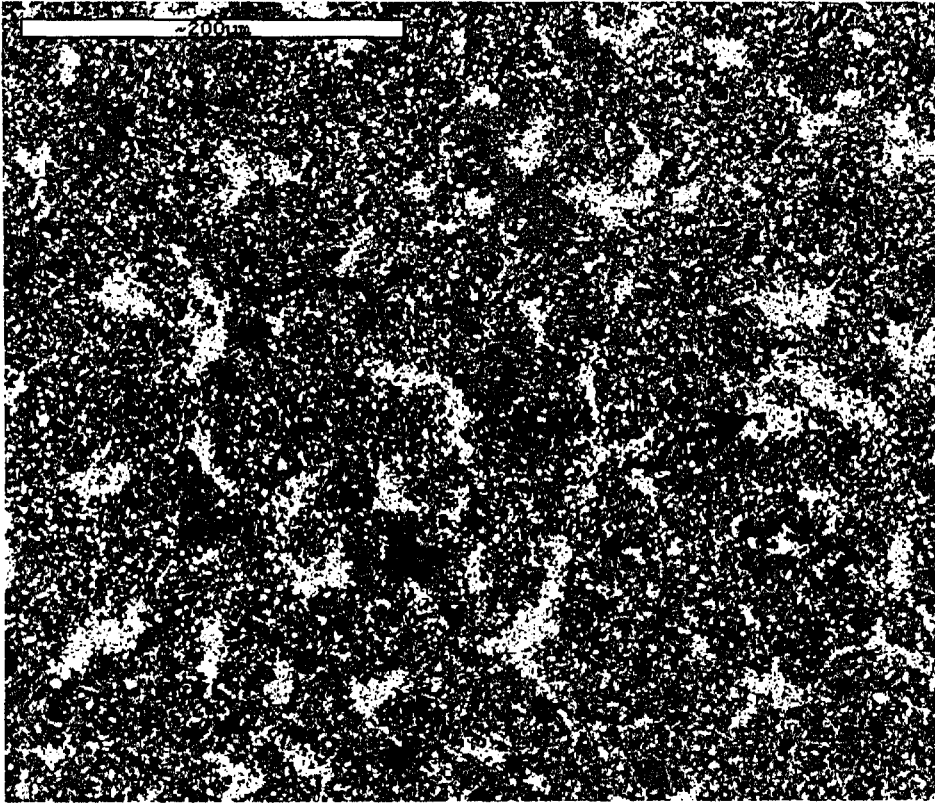
Şekil 5.19. SE1 kodlu sır kesitinden alınan temsili geri saçınımlı elektron görüntüsü X750
(Z:zirkon, K: kuvars ,D: diopsit)



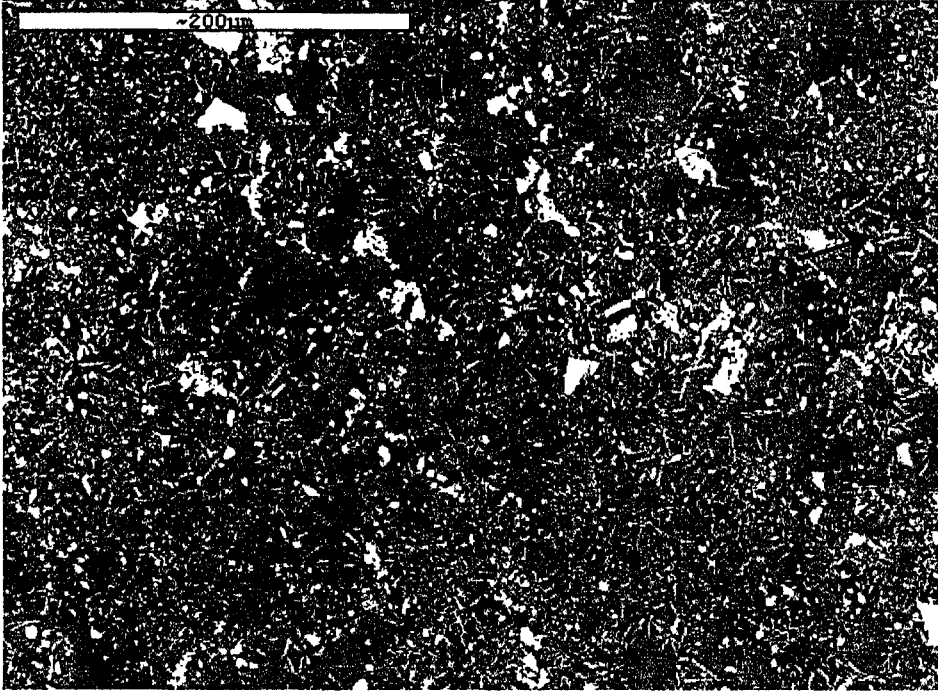
Şekil 5.20. SE3 kodlu sır kesitinden alınan temsili geri saçınımlı elektron görüntüsü X750
(Z:zirkon, K: kuvars , D: diopsit)



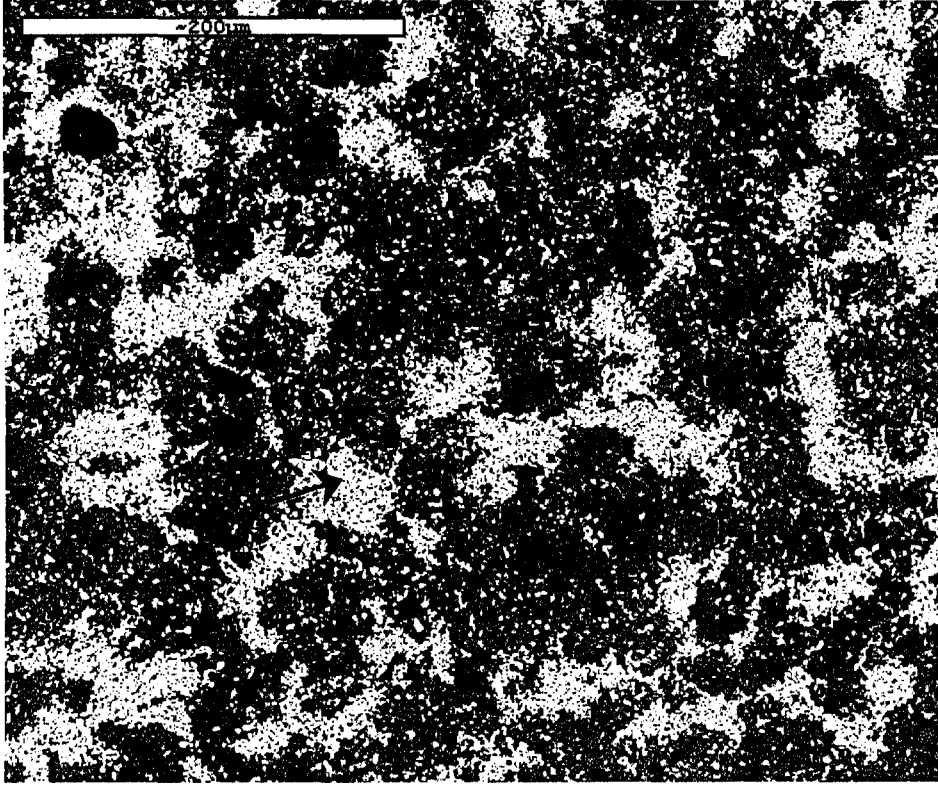
Şekil 5.21. SST Kodlu sırt yüzeyinden alınan temsili geri saçınımlı elektron görüntüsü X250(Z:Zirkon kristalleri)



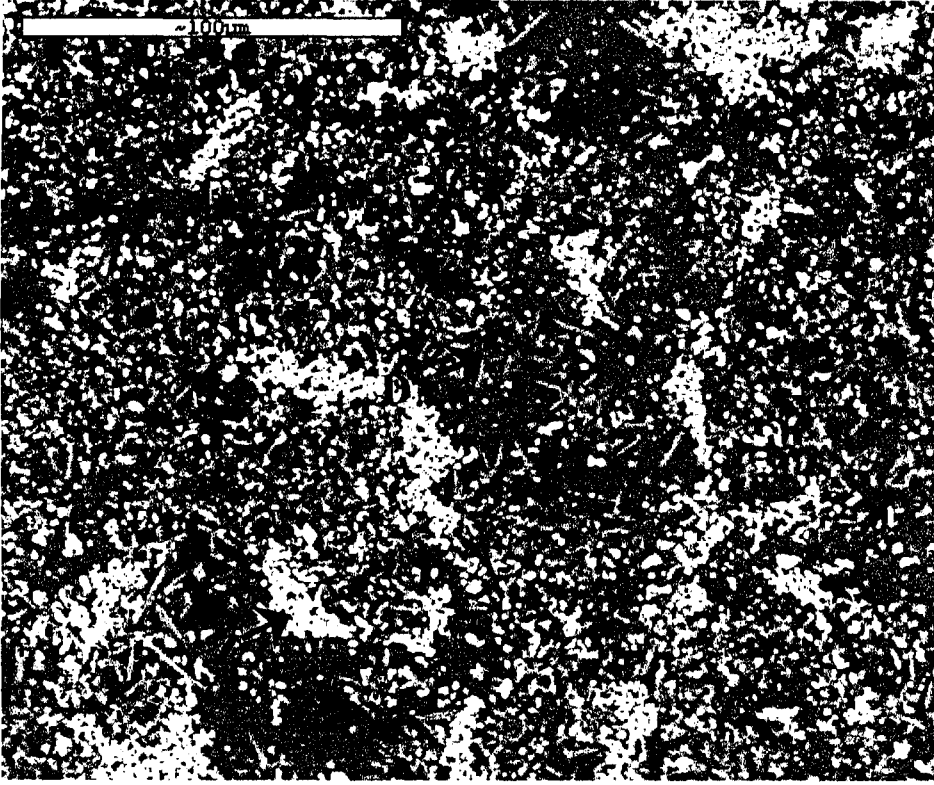
Şekil 5.22. SE1 Kodlu sırt yüzeyinden alınan temsili geri saçınımlı elektron görüntüsü X250 (Z:Zirkon kristalleri)



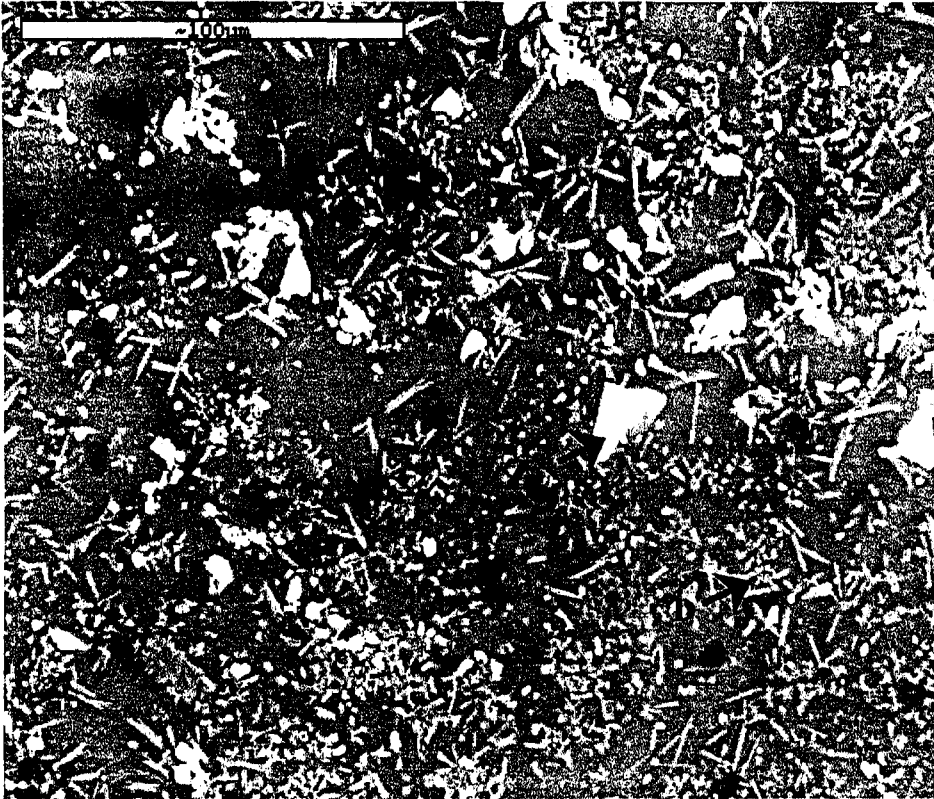
Şekil 5.23. SE3 Kodlu sırt yüzeyinden alınan temsili geri saçınımlı elektron görüntüsü X250
(Z:Zirkon kristalleri D: Diopsit)



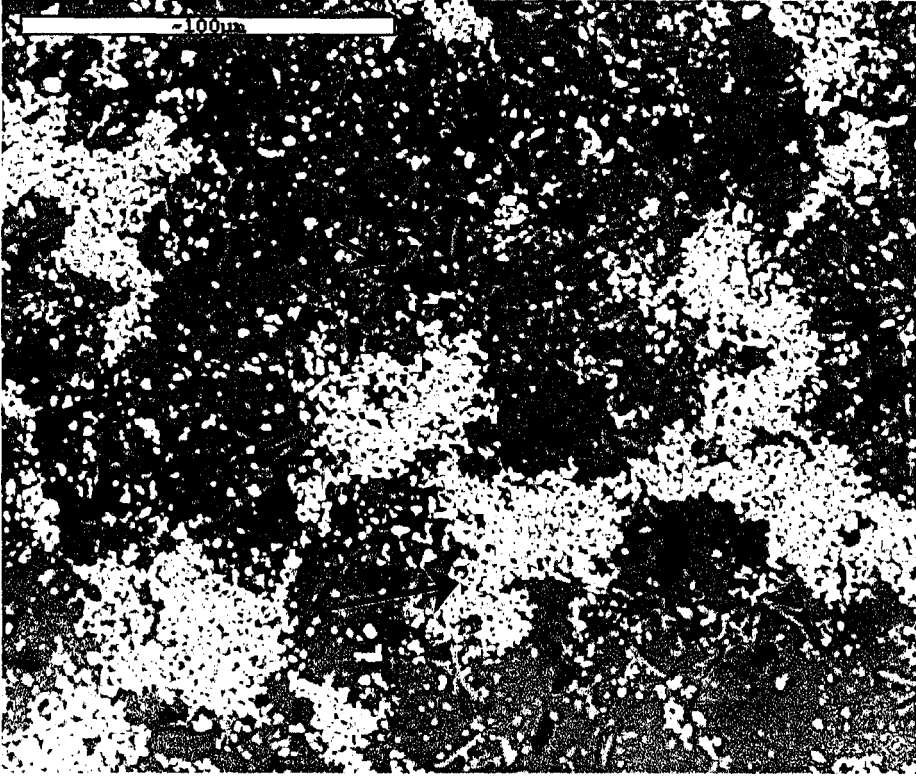
Şekil 5.24. SST Kodlu sırt yüzeyinden alınan temsili geri saçınımlı elektron görüntüsü X500
(Z:Zirkon kristalleri)



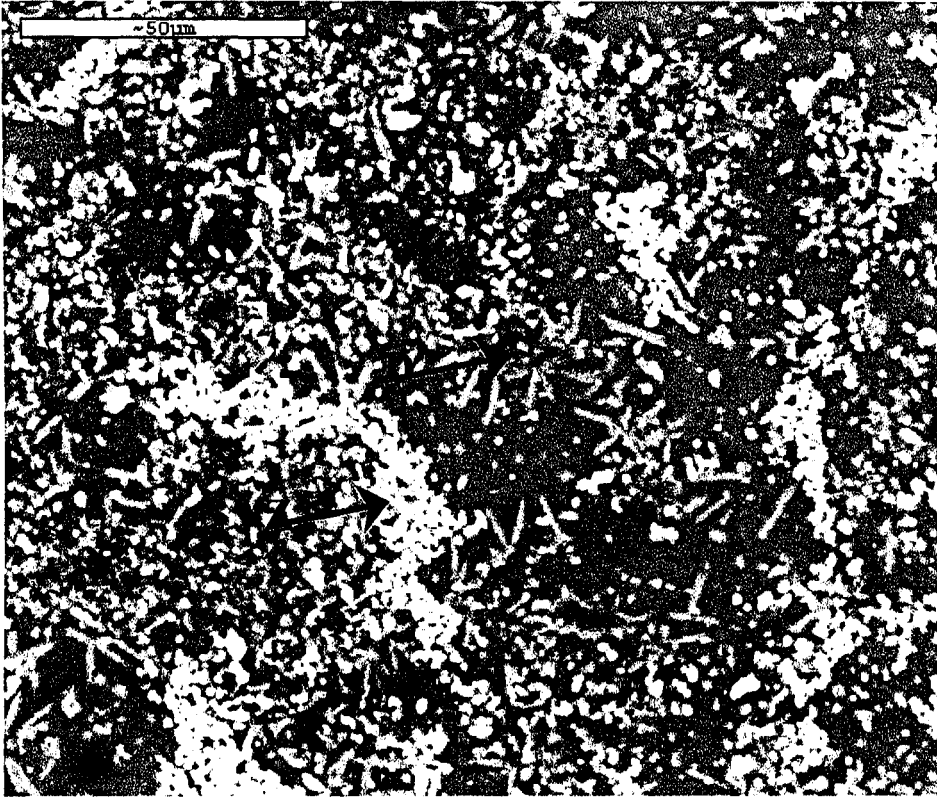
Şekil 5.25. SE1 Kodlu sır yüzeyinden alınan temsili geri saçınımlı elektron görüntüsü X500
(Z:Zirkon kristalleri, D: diopsit)



Şekil 5.26. SE2 Kodlu sır yüzeyinden alınan temsili geri saçınımlı elektron görüntüsü X500
(Z:Zirkon kristalleri, D: diopsit)



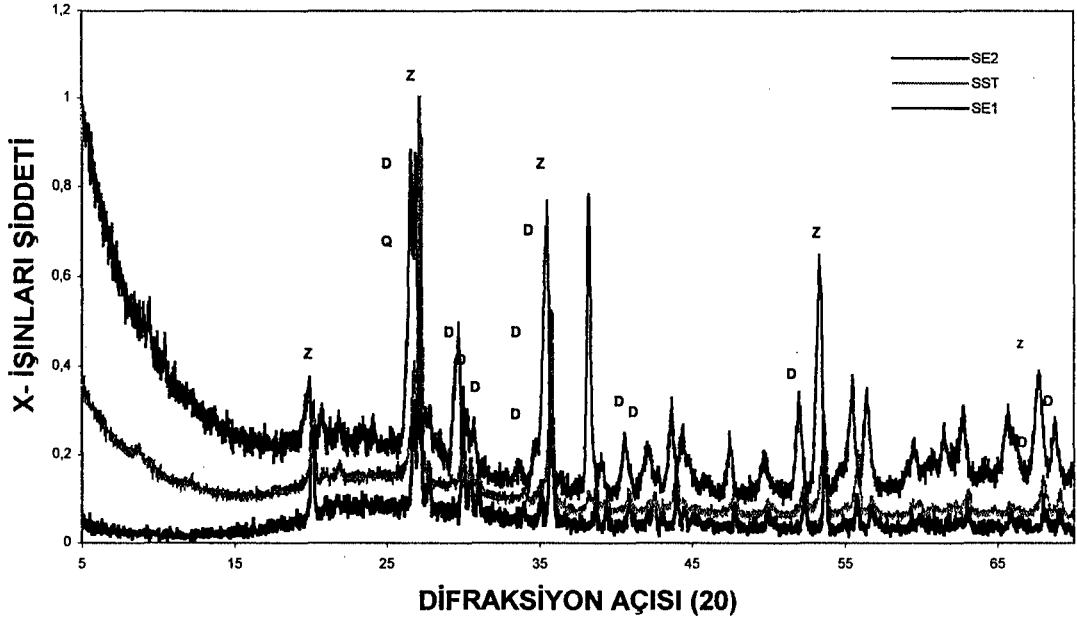
Şekil 5.27. SST Kodlu sırt yüzeyinden alınan temsili geri saçınımlı elektron görüntüsü X750
(Z:Zirkon kristalleri, D: diopsit)



Şekil 5+28. SE1 Kodlu sırt yüzeyinden alınan temsili geri saçınımlı elektron görüntüsü X750
(Z:Zirkon topları, D: diopsit)

SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi Eskişehir kilinin ilavesi zirkon topaklaşmalarını azaltmış, yüzey düzgünlüğünü artırmıştır. Ayrıca Eskişehir kili ilavesi olan kompozisyonlarda diopsit kristallerinin arttığı (iğnemsî) gözlenmiştir.

5.14 Sır Kompozisyonlarına Ait XRD Sonuçları



Şekil 5.29. Sır kompozisyonlarına ait XRD paternleri (Z: zirkon, D:diopsit, Q: kuvars)

Analiz sonucunda SEM sonuçlarında görüldüğü gibi diopsit piklerinin şiddetinin arttığı, zirkon piklerinin şiddetlerin azaldığı ve standart kompozisyona göre diğer kompozisyonlarda cam faz oranının azaldığı görülmektedir.

6. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

Standart stoneware bünyesinde Na ve K feldispat yerine artan oranlarda Nevşehir pomzası ilavesi sonrası 1200⁰C sıcaklıkta pişirilen tüm kompozisyonlarda istenen kriterlerin dışına çıkmıştır. Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere pomza ilaveli kompozisyonlar için daha düşük bir pişirim sıcaklığının belirlenmesi gerekli görülmüştür. Bu nedenle çalışmanın son bölümünde kompozisyonları 1150 ⁰C de pişirilerek bazı fiziksel özellikleri incelenmiştir. 1150 ⁰C de pişirilen numuneleri incelenen fiziksel özellikleri çizelge 6.1. de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Kompozisyonlara ait 1210⁰C ve 1150⁰C pişme sonrası bazı fiziksel özelliklerin karşılaştırılması

Kompozisyon	Deformasyon (mm)		Su emme %		Pişme Küçülmesi %	
	1210 ⁰ C	1150 ⁰ C	1210 ⁰ C	1150 ⁰ C	1210 ⁰ C	1150 ⁰ C
ST	13,5	10,5	0,45	5	11,5	9,5
PN1	25	12	0,18	4,5	13,9	11,2
PN2	28,5	11	0,17	1,5	13	11
PN3	29,5	20	0,16	1,3	12,9	11
PK1	27,2	11	0,17	5,4	12,8	10
PK2	29	17	0,13	2,04	12,8	10
PK3	30	3	0,16	1,8	12,8	10

Başlangıçta ifade edilen kriterler için PN ve PK kompozisyonlarından ancak birer tane seçilmesinin uygun olduğu kanısına varıldı.. Bu bilgiler doğrultusunda PN2 ve PK2 kodlu kompozisyonlar seçilmesi uygun olduğu görülmektedir. Bunların seçilme nedenlerini şu şekilde açıklanabilir;

PN kompozisyonlarının test sonuçlarına bakıldığında belirleyici kriterler olan su emme ve deformasyon değerlerinin 1210 ⁰C de pişme sonrası deformasyon değerlerinin olumsuz, su emme değerlerinin ise olumlu olduğu gözlenmiştir. Pişirim sıcaklığı 1150 ⁰C ye düşürüldüğünde ise deformasyon ve su emme değerlerinin belirlenen aralıkta kaldığı gözlenmiştir. Su emme değerini

daha düşük seviyelere çekebilmek için pişirim sıcaklığını 1160-1170^oC civarına yükseltilmesi veya pomza oranının bir miktar artırılması ile deformasyon ve su emme değerlerinin istenen ölçülerde olacağını beklemek yanlış olmayacaktır.

PK pozisyonları ise 1210^oC deki pişirim sonuçlarının aynı şekilde olumsuz olduğu gözlenmiştir. 1150^oC'deki sonuçlarda su emme değerinin belirlenen aralıkta kaldığı, ancak deformasyonun ise belirlenen aralığın dışında az miktarda olduğu gözlenmiştir. Kullanım sırasında kalıpların ayarlanması ile problem ortadan kaldırılabilir. Fakat belirlemiş olan aralık için bu kompozisyonda pomza oranının düşürülüp K- feldispat oranının yükseltilmesi gerekmektedir.

Sonuç olarak seçilen PN2 kodlu kompozisyon için enerji maliyeti olarak %32,14 düşüş ve hammadde maliyeti olarak %0,5 düşüş hesaplanmıştır. Toplam Ürün maliyetini %8 oranında düşürdüğü ortaya çıkmıştır. PK kodlu kompozisyonda ise enerji maliyetinde % 7 lik bir düşüş olduğu, hammadde maliyetinde %20 oranında düşüş olduğu düşüş olduğu hesaplanmıştır. Ürün maliyetinin ise %6,5 oranını düşürdüğü gözlenmiştir.

Yukarıdaki değerlendirme de sadece su emme, deformasyon ve küçülme özellikleri göz önüne alınarak yapıldı. Isı mikroskobu sonuçlarına bakıldığında kompozisyon da pomza oranı arttıkça deformasyon aralığının genişlediği (özellikle PN kodlu kompozisyonlarda) gözlenmiştir. Bu özellik tek pişirim prosesleri için bir avantaj olarak değerlendirilebilir. Yine ısı mikroskobu sonuçlarında pomza ilavesinin artması ile deformasyon sıcaklığı düşmektedir ki bu da yakıt maliyeti açısından olumlu bir gelişme olarak nitelendirilebilir.

Diğer taraftan Isparta pomzası zenginleştirme işlemlerine tabi tutulabilirse Nevşehir pomzasına göre daha iyi sonuçlar verebilir çünkü yapısında mevcut olan K- feldispat oranı yüksek ve yapısı kristalin bu nedenle deformasyon oranının daha düşük sıcaklıklarda daha iyi sonuç vereceğini verilere dayanarak söylenebilir. Ancak bu durumda yüksek demir içeriği ile stoneware bünyelerde kullanımını engellemektedir.

Stoneware mat sırlarında Eskişehir kilinin değerlendirilmesi sonucun yapılan testler ışığında elde edilen sonuçlar aşağıda değerlendirilmektedir;

MgO ve CaO Seger formülünde 0,1'i geçtiğinde sır yapısında kristalleşmeye neden olarak sıra matlık kazandırdığı bilinmektedir. Mat sırlar için

yüksük oranlarda kullanılan MgO bu çalışmada Eskişehir kilinin yapısında bulunan MgCO₃'den sağlanmıştır. Eskişehir kilinin mat sır kompozisyonuna ilavesi ile yukarıda bahsedildiği gibi deformasyon sıcaklığını yükselmiş, deformasyon aralığını genişletmiş, sır renginin beyazlığında azalma olduğu, sır yüzeyinin topografyasında düzgünleşme olduğu gözlenmiştir.

Sırın ergime sıcaklığının yükselmesi ve deformasyon aralığının artması tek pişirim prosesleri için pek uygun değildir. Ancak stoneware üretimi yapan sektörlerin çift pişirim yapması nedeni ile bu problemi yaratmamaktadır.

Standar numuneye göre renk farklılıkları, ΔE sonuçlarında anlaşıldığı gibi numunelere gözle bakıldığında bu renk farkı belli olmamaktadır

Sırın ergime sıcaklığının artmasında ise MgO oranının artması etkili olmuştur. MgO miktarının yapıda artmasıyla diopsit kristalleri artış meydana gelerek ergime sıcaklığını arttırdığını ve sırın matlaşmasını ve opaklaşmasını sağladığı ifade edilebilir.

Tüm bu sonuçlara göre Eskişehir kili Stoneware sır bileşiminde kullanılması uygun görölmektedir.

Ayrıca sır bileşiminde talk ve dolomit yerine kullanıldığında sır maliyetini düşürmüştür.

KAYNAKLAR

1. HOPPER, R., The Ceramic Spectrum, A Simplified Approach to glaze and color development by Chilton/Haynes Press (1984)
2. RADO, P., Introduction To The Technology Of Pottery. By Oxford; Pergamon Press (1988)
3. Ryan, W., ve Radford, C., Whitewares Production, Testing and Quality Control, by Pergamon Press (1987).
4. ÇELİK, M.Y., Endüstriyel Hammaddeler, Afyon Kocatepe Üniversitesi Yayını (1998)
5. TAYLOR, J.R. and BULL, A.C. ,Ceramic Glaze Technology by Pergamon Press (1986)
6. Eczacıbaşı seminer notları, Afyon (1985)
7. SÜMER, G., Searamik el kitabı Anadolu Üniversitesi Yayınları Eskişehir (1998)
8. KARTAL A., Sır ve Sırlama Teknolojisi , Çizgi Matbaa Yayını (1999)
9. <http://www.mining-eng.org.tr/www/7.BYKP/ekutup96/o491/pomza.htm>
10. ŞENER. F., Yalıtımlı hafif yapı maddeleri, MTA Genel Müdürlüğü Enerji tasarruf jeotermal enerjinin ısı ve yalıtımlı Hafif Yapı malzemelerinin önemi sempozyumu. (1999)
11. TOZANÇ, B., Ve YİĞİT, Y. Yalıtımlı hafif Yapı Malzemesi Pomza, MTA Genel Müdürlüğü, Enerji tasarrufunda jeotermal enerjinin Isı ve Yalıtımlı Hafif Yapı Malzemelerinin Önemi Sempozyumu (1999)