



## Opak Çömlek Sırına Bazalt İlavesinin Araştırılması

### Investigation of Basalt Addition to Opaque Pottery Glaze

Elif Eren Gültekin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Selçuk Üniversitesi, 42130 Konya, TÜRKİYE

*Başvuru / Received:* 11/11/2018

*Kabul / Accepted:* 05/03/2019

*Çevrimiçi Basım / Published Online:* 04/11/2019

*Son Versiyon/Final Version:* 31/01/2020

#### Öz

Bazalt yeryüzünde en yaygın bulunan kayalardan birisidir. Bu çalışmada, çömlek sırlarına bazalt ilavesi yapılmıştır. Opak sırları üretmek için Tatların-Nevşehir (Türkiye) yöresinin bazaltı kullanılmıştır. Sırlar, farklı miktarlarda bazalt ilavesiyle hazırlanmıştır. 1000 °C’de pişirim sonrasında en koyu renk, ağırlıkça %60 ilaveli opak sırda ölçülmüştür. Faz gelişimini belirlemek için X-ışını difraksiyonu (XRD) ve sırların mikroyapısal karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Renklendirme amacıyla opak sıra ilave edilen bazalt, ithal edilen zirkon hammaddesi kullanılarak hazırlanan opak sır miktarının da toplam sır bileşimde azalmasını sağlamıştır.

#### Anahtar Kelimeler

“Bazalt, çömlek, opak sır”

#### Abstract

Basalt is one of wide-spread rocks. In this paper, basalt addition is implemented to opaque pottery glaze. Basalt from the locality Tatların-Nevşehir (Turkey) was used for producing the opaque glazes. Glazes were prepared with the addition of different amounts basalt contents. After firing at 1000 °C, the darkest colour was achieved with 60 wt. % basalt added opaque glaze. X-ray diffraction (XRD) was used to determine phase development and scanning electron microscopy (SEM) was used to microstructural characterization of the glazes. Basalt, which was added to the opaque glazes for coloring purpose, decreased the amount of opaque glaze prepared using the imported zircon raw material in the total glaze composition.

#### Key Words

“Basalt, pottery, opaque glaze”

## 1. Giriş

Bazalt, tüm dünyada doğal olarak oluşmuş, yüksek basınç direncine ve aşınma dayanımına sahip volkanik bir kayadır. Bazalt kayalarının temel özellikleri dikkate alındığında bazalt bazlı malzemeler tehlikeli değildir ve çevresel etkiler açısından da zararsızdır. Bazaltın genel uygulamaları, porselen, majolika, karo, sağlık gereçleri, sanatsal seramik, elektro-porselen, takviye malzemesi üretiminde olup, bazaltın endüstrideki ilk kullanımı, 2. Dünya Savaşı'ndan önce Fransız şirketi "Generale du Basalte" tarafından bazalt kayacının ergitilmesiyle demir bakımından zengin olan cam malzemenin üretilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir (Andrić vd., 2012; Cocić vd., 2010).

Geçmiş yıllarda, asidik ve nötr magmatik kayaların, sır bileşeni olarak kullanıma yönelik çalışmalar yapılmıştır. Ancak kristallenme yeteneklerinin fazla olması sebebiyle bazik volkanik kayaların sırda kullanımı üzerine yapılan çalışmalar, asidik ve nötr olan kayaların sırda kullanımına yönelik çalışmalara göre daha sonra başlamıştır. Dvorkin ve Galushko (1969), sır bileşimine ağırlıkça %45,5-77,2 arasında bazalt ilave ederek hazırladıkları sırları preslenmiş kil bünyelere uygulamışlardır. 1170-1200°C'de pişirdikleri ürünlerde sır-bünye uyumunu elde etmişler ve bu sırların, mat görünümlü siyah, kahverengi ve kiraz renkli, yüksek elastisite modülüne, dinamik mukavemete, asit ve alkali dayanımına sahip olduğunu belirlemişlerdir. Dvorkin ve Galushko (1971) diğer çalışmalarında bazalt miktarı ağırlıkça %55-100 arasında değişen fritler hazırlamışlardır. Bu fritlerle hazırlanan sırlar 1050-1100°C'lerde pişebilmekte, pişirim koşullarına bağlı olarak kiraz-kahve tonlarında, yüksek opaklıkta ve yeterli parlaklıktadır. Dalakishvili (1975) ise çalışmasında ahşap görünümlü mat bir yüzey elde etmek için sır bileşimlerinde Chiatur-Gürcistan bazaltın kullanımını araştırmıştır. Deneysel çalışmalarda, reçetede ağırlıkça %40-50 bazalt kullanımıyla koyu gri, %80-90 bazalt kullanılarak donuk siyah mat sırlar elde edilmiştir. Sırların erime noktası 1300-1320°C'dir. İncelemeler, porselen ürünlerin kaplanması için bazalt bazlı sır bileşimlerinin kullanılmasının olumlu sonuçlar verdiğini, elastik olup çatlama anı sıcaklık düşüşlerine dayandıklarını göstermiştir. Yüksek sıcaklık seladon sırlarında bazalt, %10'a kadar kullanılarak sırlarda istenilen spesifik mavi renk için gerekli olan demir oksiti sağlamıştır (Matt's Ceramic Action, 2017). Çetin ve Kılınç (2004), bazalt tufünü ağırlıkça %10-15 oranında %80-85 oranında şeffaf ve opak firite ekleyerek duvar karosu sırlarını hazırlamışlardır ve açık sarıdan koyu kahveye değişen geniş bir renk yelpazesi elde etmişlerdir. Çetin (2005), ayrıca bazalt tüfleri karışımının eritici katkılarıyla fritleştirilerek, seramik yer ve duvar karoları sırlarında kullanımını da araştırmıştır. Prstić vd. (2007) ise frit bileşimlerinde ağırlıkça %24,5-60 oranlarında bazalt kullanarak hazırladıkları kompozisyonları 1300-1350°C sıcaklıkta 1 saat tutarak ergitmişler, bu fritlerle hazırladıkları sırları seramik karolara uygulayarak 980°C'de pişirmişlerdir. Elde ettikleri renkler açıktan koyu kreme, koyu sarıdan kestane rengine değişmekte olup tüm sırlar opaktır. Andrić vd.'nin (2012) opak firite ağırlıkça %25-60 Sırbistan bazaltı ilavesi ile hazırlamış oldukları karo sırlarında elde ettiği renkler aynıdır ve sırlar opaktır. Reben vd. (2016) de çalışmalarında, geri dönüşüm malzemesi olarak katot ışını tüplerinin atık camlarını bazalt, kaolen ve diğer ilavelerle birlikte kullanarak sır bileşimleri hazırlanmıştır. Bu sırlar, hızlı pişirim seramik karolarının mekanik ve kimyasal özelliklerini geliştirmek amacıyla kristallendirilebilmektedir. Bazalt ilaveli sırların yüksek aşınma direnci sağladığı tespit edilmiştir.

Nevşehir İli'nin jeolojik yapısını oluşturan kayalardan birisi olan bazalt, literatürde belirtilen volkanik cam çeşidinden birisidir (Gan vd., 2016). Nevşehir Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, ÇED, İzin ve Denetimden sorumlu Şube Müdürlüğü (2013) verilerine göre Nevşehir İli'nde toplam 5 firma 936.376 ton bazalt çıkartmıştır. 2015 yılı verilerinde ise, 4 firmanın çıkardığı bazalt miktarı 688.457,30 ton olarak belirtilmiştir (Nevşehir Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, 2016). Çıkarılan bazalt kayacı, kesme taş ve çakıl taşı olarak işlenmektedir. Çalışmada, Nevşehir il sınırları içinde bulunan bazaltın, Avanos çömlükleri üzerinde opak sır renklendiricisi olarak kullanımı incelenmiştir.

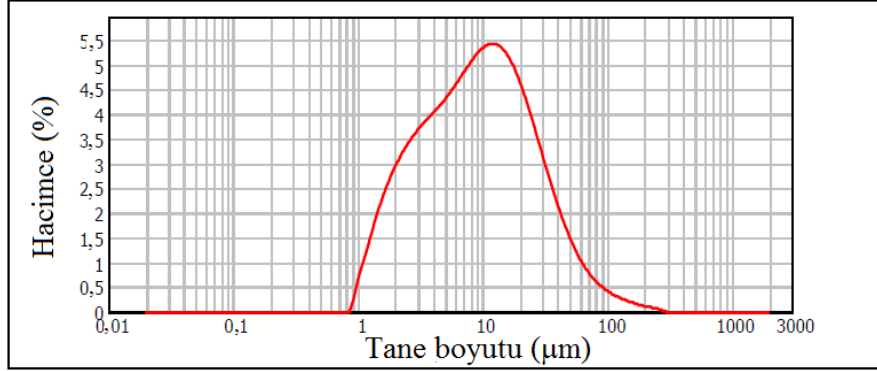
## 2. Materyal ve Metot

Deneysel Nev Beton Bazalt Tesisi'nden temin edilen Tatların-Nevşehir (Türkiye) yöresinin bazaltı (Şekil 1) kullanılmış olup bu kayacın, kestamit bilyalı değirmende 1 saat süreyle öğütülerek 100 µm'lük elekten elenmiştir. Elenen bazaltın tane boyut dağılımı Malvern Mastersizer Hydro 2000 G tane boyut cihazı ile belirlenmiştir (Şekil 2). Ortalama tane boyutu 9,096 µm olarak ölçülmüştür. Kurutulmuş öğütülmüş bazalt, %0, %5, %10, %15, %20, %40, %60 oranlarında Ava Seramik-Sır Üretim Merkezi'nden temin edilen opak sıra ilave edilerek karışımlara %100 oranında su ilavesi yapılmıştır. Önceden Refsan marka Kaleo h-500 model fırında 1000°C'de pişirilmiş döküm çamurundan plakalara fırçayla uygulanan sır kompozisyonları, 1000°C'de Refsan marka Kaleo-27 model fırında pişirilmiştir.

Bazalt kayacının kimyasal analizi, X-ışınları floresans spektrometresi (XRF-Bruker Tiger S8) ile Tablo 1'de belirtildiği gibi tespit edilmiştir (Eren Gültekin, 2018). Termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TG-DTA), Toledo Metter TGA/DSC 2 Star System termal analiz cihazında argon atmosferinde 10 °C/dk. ısıtma hızıyla 1000 °C'ye çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Ham ile TG-DTA cihazında 1000 °C'ye çıkarılan 14,985 mg bazaltın ve hazırlanan (%0, 20, 40, 60 bazalt ilaveli) sırların faz analizi ise X-ışını kırınımı (XRD, Rigaku Miniflex 600) cihazıyla 2°/dk. tarama hızı ve 2θ, 5°'den 70°'ye tarama ile 40 kV ve 15 mA'da gerçekleştirilmiştir. Sırlı numunelerin renk analizinde Minolta CM-3600d renk ölçüm cihazı kullanılarak L\*, a\*, b\* değerleri belirlenmiştir. Fazların mikroyapıdaki gelişimi ise taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss EVO 50 EP) ile %60 bazalt içeren opak sırlı numune incelenerek tespit edilmiştir.



Şekil 1. Deneysel olarak kullanılan bazalt kayacı.



Şekil 2. Öğütülmüş bazaltın tane boyut dağılımı.

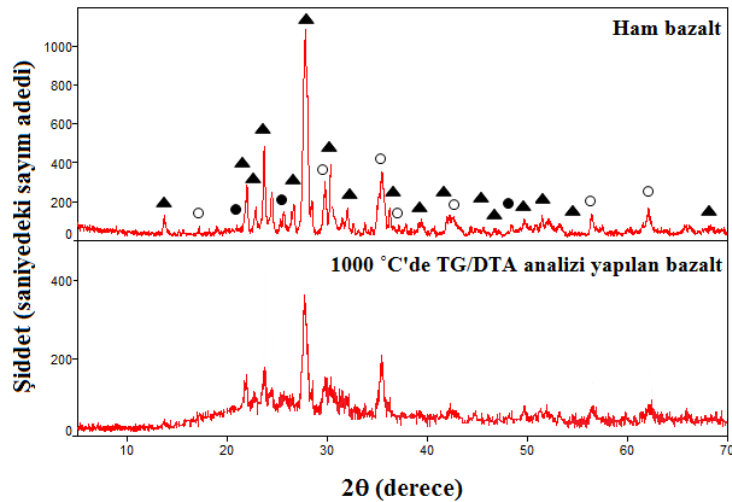
Tablo 1. Bazalt kayacının kimyasal analizi (kütlece %).

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	A.Z.*
50,66	18,38	9,74	7,45	4,67	4,55	2,16	1,17	0,55	0,16	0,53

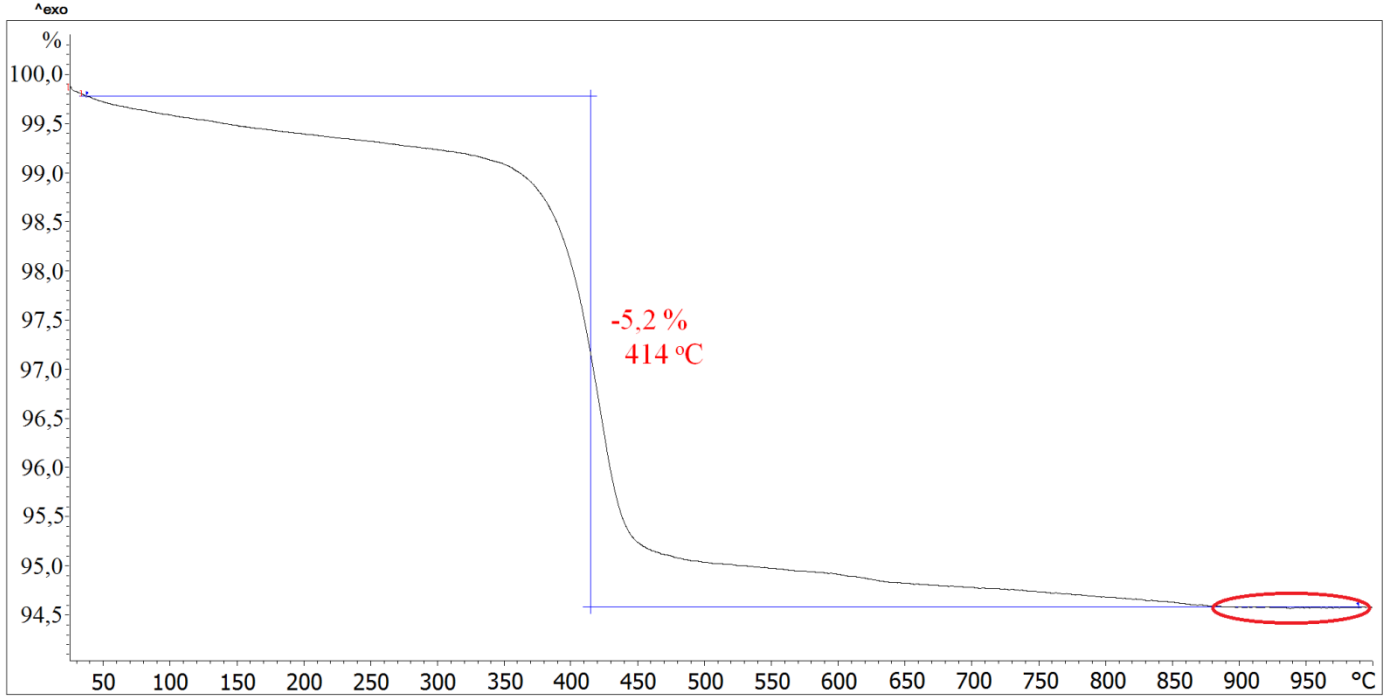
A.Z.\*: Ateş Zaiyatı

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

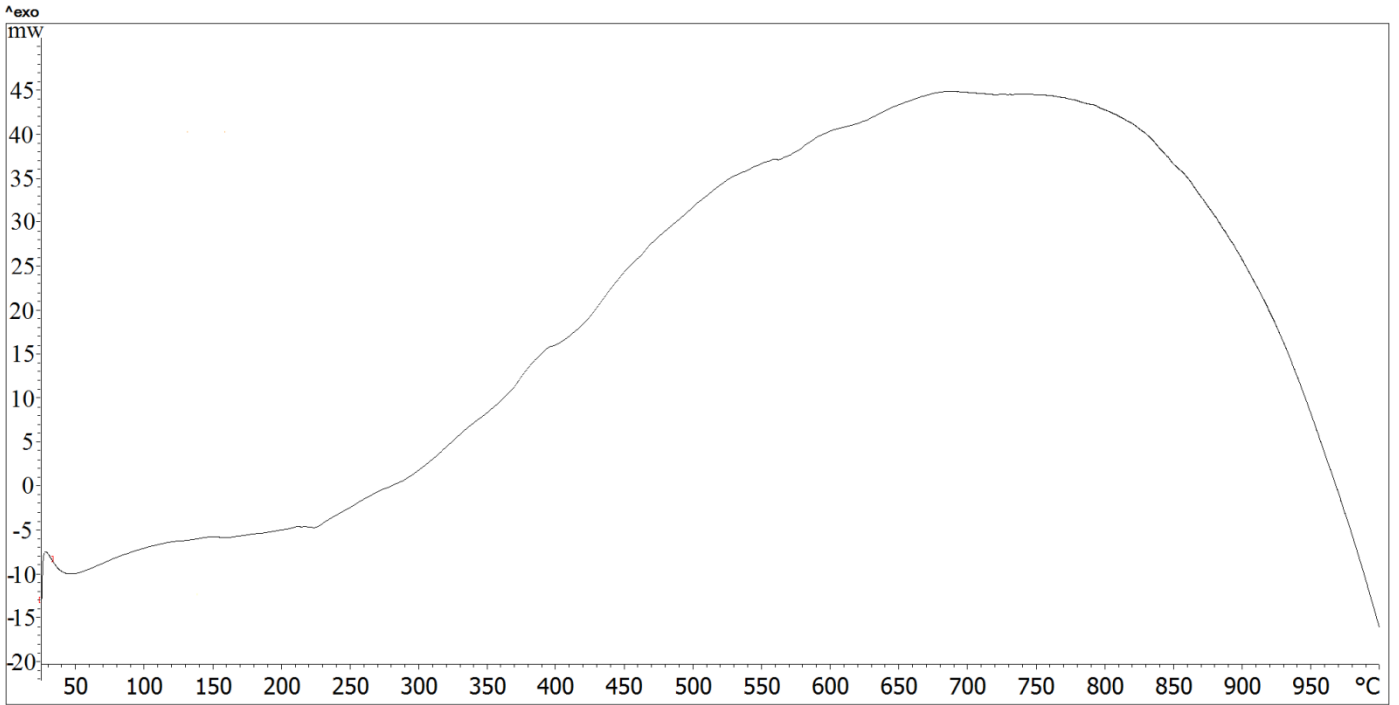
Tablo 1'de belirtildiği gibi bazalt kütlece %9,74 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermektedir ve bu miktarın içeriğinde, magnetit fazı tespit edilmiştir (Şekil 3). Dolayısıyla basalt kayacında siyah rengi verme potansiyeli bulunan magnetit fazı bulunmaktadır. Bazaltta bulunan diğer fazlar ise anortit ve kuvars fazlarıdır. Yapılan TG analizinde bazaltta 414°C'de %5,42'lik bir kütle kaybı tespit edilmiştir (Şekil 4). Bu kütle kaybı hem düşük bir miktardır, hem de sıvı ergimesi için gereken sıcaklıktan düşük bir sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Ayrıca sıvı ergime sıcaklıklarında eğride herhangi bir kütle kaybı olmadığı görülmektedir (kırmızı oval). Bazalta yapılan DTA analizinde de herhangi bir kristalizasyon piki tespit edilmemiştir (Şekil 5). Bazalt sıcaklığa tabi tutulduğunda yapısını korumaktadır. TG-DTA analizinde kullanılan bazaltın XRD grafiğinde, ham bazalt ile içerdikleri fazlarının aynı olması, DTA analizini doğrulamaktadır. Kullanılan numunenin miktarının çok az olması sebebiyle sadece pik şiddetlerinin ham bazaltından düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 3. Ham ve 1000 °C'ye çıkarılan bazaltın XRD analizi (Anortit: ▲, Magnetit:○, Kuvars:●).

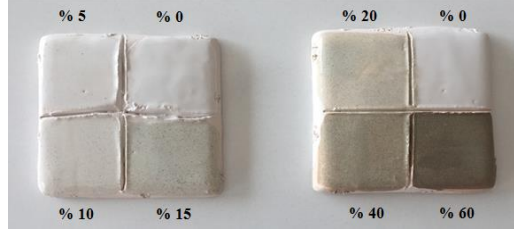


Şekil 4. Bazaltın TG analizi.

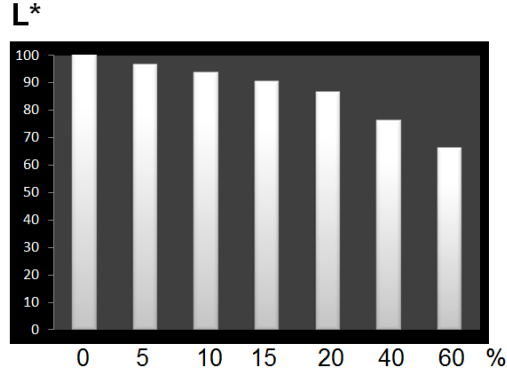


Şekil 5. Bazaltın DTA analizi.

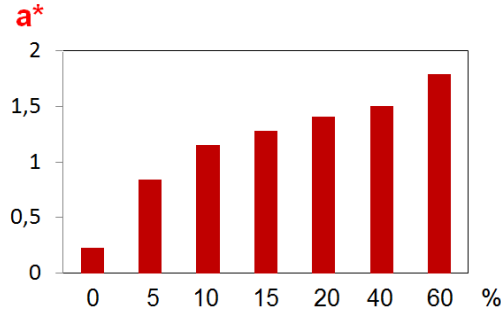
Opak sırlara ilave edilen bazalt miktarı arttıkça Şekil 6'da görüldüğü gibi renkler koyulaşmaktadır. Renk değişimi %20 bazalt ilavesinden sonra belirgin hale gelmektedir. L\* değeri, %60 oranında bazalt ilavesinin yapıldığı opak sırlı numunede, diğer sırlara kıyasla en düşük değerde (66,21) ölçülmüştür (Şekil 7). a\* değeri ise bazalt ilavesiyle 0,23'ten (%0 bazalt içeren) 1,79'a (%60 bazalt içeren) yükselmiştir (Şekil 8). b\* değerinde de bazalt ilavesiyle bir artış söz konusudur (Şekil 9). En yüksek b\* değeri %60 bazalt içeren opak sırlı numune için 14,74 olarak ölçülmüştür.



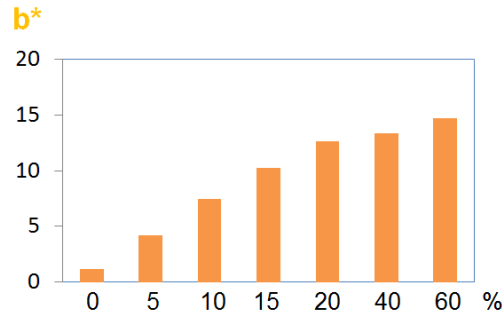
Şekil 6. Bazalt ilavesi ile opak sırların renk değişimi.



Şekil 7. Bazalt ilavesi ile opak sırların L\* değerlerinin değişimi.

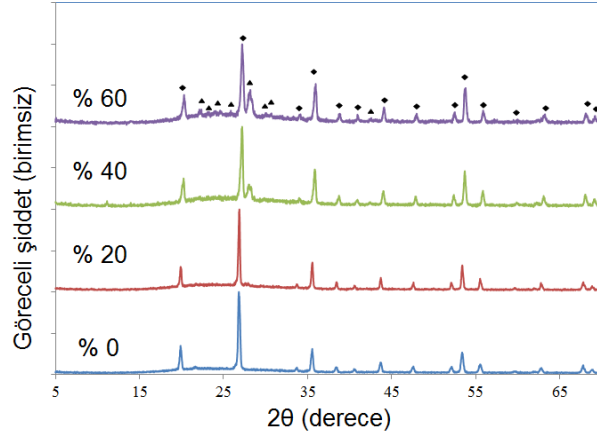


Şekil 8. Bazalt ilavesi ile opak sırların a\* değerlerinin değişimi.

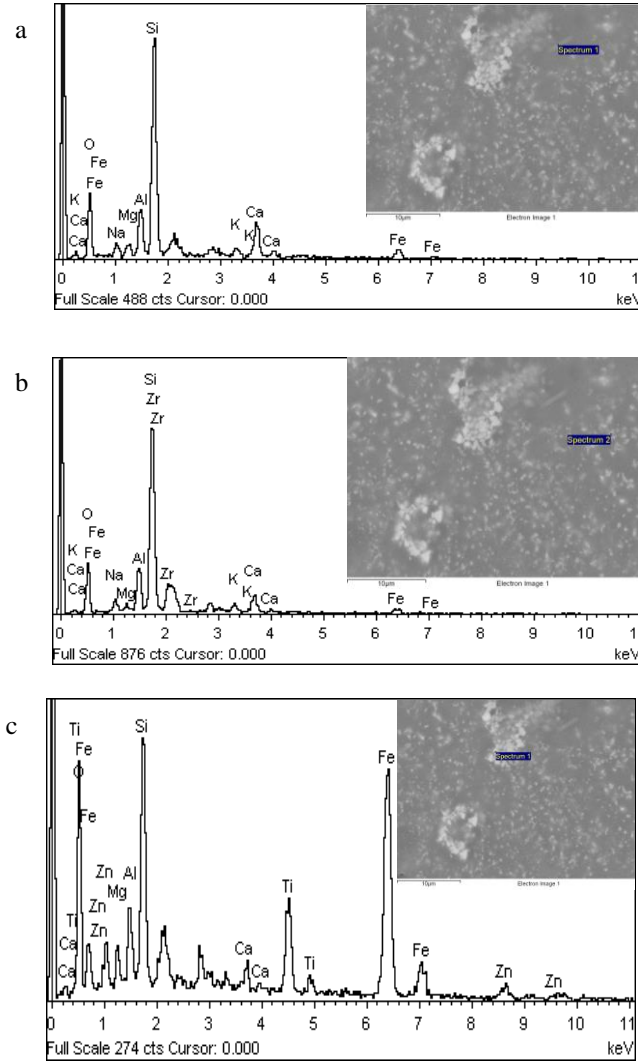


Şekil 9. Bazalt ilavesi ile opak sırların b\* değerlerinin değişimi.

Kromatik koordinatlar seramik sır ve bünyelerinin renklerini kıyaslamada sıklıkla kullanılmaktadır (Aydın & Kara, 2010; Gungor vd., 2018; Bayer Öztürk & Eren Gültekin, 2014; Yalçın Yastı, 2004). Renk değişimi %20 bazalt ilavesinden sonra belirgin hale geldiği için %0, 20, 40 ve 60 bazaltlı opak sırların faz analizi yapılmıştır (Şekil 10). Standart opak sırda (%0 bazalt) ve tüm bazalt ilaveli numunelerde, zirkon fazı tespit edilmekle birlikte ilave edilen bazalt miktarına bağlı olarak anortit fazının da oluştuğu tespit edilmiştir. Anortit fazının en yüksek pik şiddeti %60 bazalt içeren opak sırda görülmektedir. Bu nedenle %60 bazalt içeren opak sırlı numunenin mikroyapısı taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Numunenin SEM-EDX (Enerji saçılımlı X-ışını) sonuçlarına göre, Şekil 11.a'da iğnesel anortit kristali tespit edilmiştir. Tunali & Selli'nin (2014) ve Tunali vd.'nin (2015) çalışmalarında da anortitin sırda iğnesel şekilli olarak kristallendiği belirtilmiştir. XRD cihazı ile tespit edilen diğer bir faz olan zirkon ise Şekil 11.b'de görülmektedir. Şekil 11.c'deki bölgeden alınan EDX sonuçlarına göre ise mikroyapı kütlece %24,43 SiO<sub>2</sub>, %7,11 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %1,48 CaO, %4,74 ZnO, %12,05 TiO<sub>2</sub>, %4,07 MgO ve %46,12 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermektedir. XRD ile tespit edilemese de mikroyapıda camsı faz içinde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristalleri bulunmaktadır.



Şekil 10. Bazalt ilavesi yapılan opak sırların XRD analizleri (Anortit: ▲, Zirkon: ◆).



Şekil 11. %60 bazalt ilave edilen opak sırda EDX analizleri:(a) anortit; (b) zirkon; (c) magnetit kristallerini içeren bölgeler.

#### 4. Genel Sonuçlar

Yapılan çalışmada, bazaltın değişik oranlarda opak çömlek sıraına ilave edilmesiyle elde edilen renk oluşumu incelenmiştir. Bazaltın içerdiği  $Fe_2O_3$  nedeniyle standarda (%0 bazalt) göre tüm sırların  $L^*$  değerinde bir düşüş görülmüştür.  $L^*$  değerindeki en fazla azalma standart opak sıra göre %35,91'lik bir azalma ile %60 oranında bazalt ilavesinin yapıldığı sırda gerçekleşmiş ve 66,21  $L^*$  değerine en fazla miktarda bazalt (%60) içeren opak sır numunesinde ulaşılmıştır. Numunelerde oluşan fazlar incelendiğinde, tüm numunelerin kristal faz olarak zirkon içerdiği, bazalt ilavesi ile de kayacın ana fazı olan anortit kristallerinin oluşmaya başladığı tespit edilmiştir. Sonuçta, doğal bir pigment olarak bazalt ilavesi ile opak çömlek sırlarını renklendirmek

mümkündür. Ayrıca, opak sırda bazalt kullanımı ithal edilen zirkon hammaddesi kullanılarak hazırlanan opak sır miktarının da toplam sır bileşimde azalmasını sağlamıştır.

## Teşekkür

Desteklerinden dolayı Tübitak Başlangıç Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı 217M092 No'lu Proje'ye, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Seramik ve Cam Bölümü'ne (Nevşehir-Türkiye), Eskişehir Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ne (Eskişehir-Türkiye), Seramik Araştırma Merkezi'ne (Eskişehir-Türkiye) teşekkür ederim.

## Referanslar

Andrić, L., Acimović-Pavlović, Z., Trumić, M., Prstić, A., & Tanasković, Z. (2012). Specific characteristics of coating glazes based on basalt. *Materials and Design*, 39, 9-13. doi:10.1016/j.matdes.2012.02.022

Aydin, T., & Kara, A. (2014). Effect of spodumene addition on pyroplastic deformation of porcelain stoneware. *Journal of Ceramic Processing Research*, 15(6), 486-491.

Bayer Öztürk, Z., & Eren Gültekin, E. (2014). Avanos yöresine ait killerin duvar karosu sırasında renklendirici olarak kullanılabilirliği. Öger, A. (Editör), T.C. Avanos Kaymakamlığı, Avanos Sempozyum Bildirileri, Grafiker Grafik-Ofset Matbaacılık Reklamcılık Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti., Ankara, 907-915.

Cocić, M., Logar, M., Matović, B., & Poharc-Logar, V. (2010). Glass-ceramics obtained by the crystallization of basalt. *Science of Sintering*, 42, 383-388. doi:10.2298/SOS1003383C

Çetin, S., & Kılınç, N. (2004). Tüysüz köyü bazaltının duvar karosu sırlarında kullanım olanakları. Çukurova Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 13 (2), 89-96.

Çetin, S. (2005). Bazalt tüfü kullanılarak yapılan fritlerin endüstriyel ve sanatsal sırlarda kullanımı, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye.

Dvorkin, L. I., & Galushko, I. K. (1969). Glazes based on basalts. *Glass and Ceramics*, 11, 36-38.

Dvorkin, L. I., & Galushko, I. K. (1971). Fritted basalt glazes. *Glass and Ceramics*, 4, 38-41.

Dalakishvili, A. I. (1975). Matte glazes on a basalt base. *Glass and Ceramics*, 5, 36-37.

Eren Gültekin, E. (2018). Transparent glazes with basalt addition. IMMC 2018 (19<sup>th</sup> International Metallurgy & Materials Congress) Proceedings Book, Istanbul: UCTEA Chamber of Metallurgical and Materials Engineers, 429-432.

Gan, F., Zhao, H., & Xu, Z. (2016). Scientific analysis of natural glasses. Gan, F., Li, Q., & Henderson, J. (Editors), *Recent Advances in the Scientific Research on Ancient Glass and Glaze*, World Century Publishing Corp. and World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore.

Gungor, F., Isik, I., Gungor, E., & Eren Gültekin, E. (2019). Usage of ZnO containing wastes in the sanitaryware bodies. *Journal of the Australian Ceramic Society*, <https://doi.org/10.1007/s41779-018-00300-8>.

Matt's Ceramic Action, Basalt as Colorant in Celadon Glazes. <https://mattfiske.wordpress.com/2016/02/28/basalt-as-colorant-in-celadon-glazes/>  
(Son erişim tarihi: 11 Mart 2017)

Nevşehir 2012 Yılı İl Çevre Durum Raporu, Nevşehir Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, ÇED, İzin ve Denetimden Sorumlu Şube Müdürlüğü. (2013). 27-41.

Nevşehir 2015 Yılı İl Çevre Durum Raporu, Nevşehir Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, ÇED, İzin ve Denetimden Sorumlu Şube Müdürlüğü. (2016). 38-43.

Prstić, A., Acimović-Pavlović, Z., Pavlović, L., Andrić, L., & Terzić, A. (2007). The application of basalt in the manufacturing of ceramic glazes. *Journal of Mining and Metallurgy*, 43 A, 53-60.

Reben, M., Kosmal, M., Pałczyńska, N., & Pichniarczyk, P. (2016). Waste immobilization and environmental sustainability in glass-ceramics glazes development. *E3S Web of Conferences*, SEED, 10, 1-5. doi:10.1051/2016,101000071

Tunali, A., & Selli, N. T. (2014). Effect of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ratio on transparency of anorthite based glass-ceramic glazes. *Acta Physica Polonica A*, 125(2), 511-512. doi:10.12693/APhysPolA.125.511

Tunali, A., Ozel, E., & Turan, S. (2015). Production and characterisation of granulated frit to achieve anorthite based glass-ceramic glaze. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(3), 1089-1095. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.039

Yalçın Yastı, Ş. (2004). Konya-Çukurçimen ve Doğanhisar çömlekçi killerin karakterizasyonu ve renklendirici malzeme olarak değerlendirilmesi, Yüksek Lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.