

Kınık (Pazaryeri-Bilecik) Çömleklerinin B₂O₃ İçerikli Sırla Kaplanması Ön Araştırması

Preliminary Study of B₂O₃ Bearing Glaze Application for Kınık's Potteries

İ. Işık & M. E. Erdinç

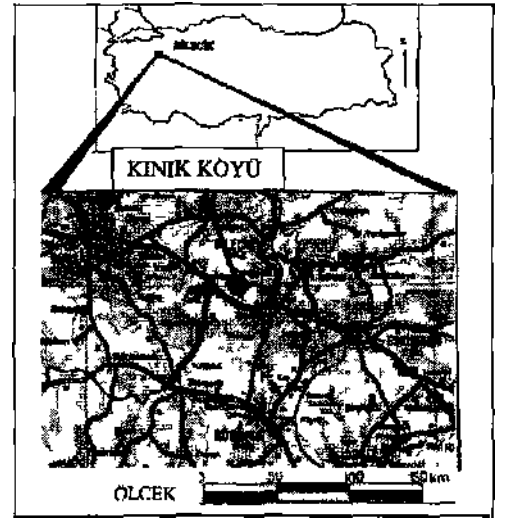
Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Kütahya

ÖZET: Bu çalışmada Kınık yöresi çömlekçilerinin kullandığı kurşunlu sınn yerini bor içerikli sırların alıp alamayacağını ön araştırması yapılmıştır. Kurşunlu sırla kaplanan güveç kaselerinin Porselen Sofra Eşya Standartlarına göre (TS 10850) 5 mg/dm³ olması gereken üst sınır kurşun çözünürlüğü değerinin 16,24 mg/dm³ olduğu tespit edilmiştir. B₂O₃ İçerikli sırla kaplanan güveç kaselerinde ise kurşun çözünürlüğünün aynı standarta göre eser miktarda olduğu saptanmış, sonuçta Kınık yöresi çömleklerinin kurşunlu yerine B₂O₃ içerikli sırların herhangi bir sorun yaşanmadan kullanılabileceği saptanmıştır.

ABSTRACT: With this study, in order to determine the possible use of boron oxide containing glaze on the Kınık village potteries as a replacement of lead bearing glaze, the preliminary study was conducted. It has been determined that leaded glaze used on the pots indicated the maximum lead dissolution rate of 16.24 mg/dm³ although it must have been a value of 5 mg/dm³ according to Turkish Porcelain Tableware Standards (TS 10850). However, with B₂O₃ bearing glaze such a dissolution is ignorable. Therefore, it was concluded that B₂O₃ bearing glaze could easily be used on the Kınık village's pots without causing any problems.

1. GİRİŞ

Bilecik'in Pazaryeri ilçesine bağlı Kınık Köyü'nde (Şekil 1) çömlekçilik 1877-1878 yılında Bulgaristan'dan göç eden çömlekçi Şakir Usta tarafından başlatılmıştır. O zamandan beri Kınık Köyü çömlek üreticileri yıllar içerisinde değişen zevk ve ihtiyaçlara göre yeni ürünler geliştirerek çömlekçiliği günümüze kadar sürdürmüşlerdir. Kınık Köyü'ndeki üreticiler 1960'lı yıllarda zamanın ihtiyacı olan su ve turşu küpleri üretmişlerdir. Muhtemelen cam sanayiinin gelişmesi ile bu ürünler pazar kaybına uğramış ve üretimleri azalmıştır. 1970-1980 yıllarında görülen çömlek saksı yapımı, 1980'li yılların ortasında plastik saksıların çıkması sonucu durma noktasına gelmiştir. Daha sonraları hediyeelik eşya üretimine geçilmiş, muhtemelen pazarın hediyeelik eşyaya doymasından dolayı bu pazarda kaybolmaya başlamıştır (Yaşar, 2002).



Şekil 1. Kınık köyü yer buldum haritası

Son yıllarda yurtiçi ve yurtdışı pazar talebine bağlı olarak sırlı güveç kaselen üretilmektedir. Bu da çömlekçiliğin kalkınması, yaşaması ve gelişmesi için yeni bir dönem olarak düşünülmektedir. Fakat bazı üreticiler tarafından üretilen güveç kaselerinin sınındaki maksimum kurşun çözünürlüğü standart değer (5 mg/dm³) üzerinde olmasından dolayı bu tür kaselenn yurt içi ve dışına pazarlanması giderek zorlaşmaktadır (Akyıldız, 2002) Oysa bazı Avrupa ve Ortadoğu ülkelerinden sırlı güveç kaselerine çok büyük talep vardır (Turhan, 2002). Bu pazarlara girilebilmesi için kurşunsuz sırlarla güveçlerin kaplanması gerekmektedir

İnsan sağlığı bakımından zararlı bir element olan kurşun havada, besinlerde, suda ve toprakta bulunabilmektedir. Kurşun ve kurşunlu maddelerin toz ve buharları ağızdan solunum ve sindirim yolu ile vücuda girmekte, vücut için yararlı elementler olan kalsiyum ve demir gibi normal karşılanıp vücuda dağıtılmaktadır. Kurşun özellikle kemiklerde ve böbreklerde toplanmakta, ancak beyine ulaşması halinde aynı zararı beyin hücrelerinde de göstermektedir (Karasu & Sertkaya, 2001 a ve b). Bu şekilde kurşun kirliliğine maruz kalan insanlarda Alzheimer hastalığı, kanser, özellikle küçük çocuklarda zeka seviyesi düşüklüğü, astım, doğum sakatlığı ve gelişim çağı hastalıkları gözlenmiştir (Ertan & Orhan, 2002).

Bazı tarihçiler Roma İmparatorluğu'nun gerilemesine ve çöküşüne kurşun zehirlenmesinin neden olduğuna inanmaktadır. Sebep olarak da Roma İmparatorluğu'ndaki içme suyu borularında ve mutfak gereçlerinde kurşunlu malzemelerin yaygın kullanımı gösterilmektedir. 1991 yılında Sosyal Sigortalar Kurumunun belirlediği 1158 meslek hastalığının 119'u kurşun ve kurşun tozlarının neden olduğu hastalıklar olarak bildirilmiştir (Ertan & Orhan, 2002).

Kurşun, araba akülerinde, bazı boyalarda, kablo kaplamalarında, çömlek ve seramik sırlarında yaygın kullanıma sahiptir. Amerika Birleşik Devletleri gibi gelişmiş ülkelerde kurşun zehirlenmesinin çoğu boya ve havadan kaynaklanırken, Türkiye, Meksika ve Hindistan gibi gelişmekte olan ülkelerde bunların yanı sıra kurşun sırlı kaplar ve kurşunlu benzinler zehirlenmeye sebep olmaktadır. Fakat gelişmekte olan bu ülkelerde de kurşunlu sır kullanımı giderek azalmakta ve kurşunlu benzin yerine kurşunsuz benzin kullanımı yaygınlaşmaktadır (Bayazit & Kaya 2002).

Karagül (2000) yaptığı çalışmada ham ve bisküvi Kırıncı çömlüklerini angoplamış daha sonra hazırladığı beş farklı şeffaf sını bu bünyelere uygulayıp ve pişirerek olumlu sonuçlar elde etmiştir. Ancak yazar kullandığı bütün şeffaf sırların kurşun içerdiğini belirtmiştir.

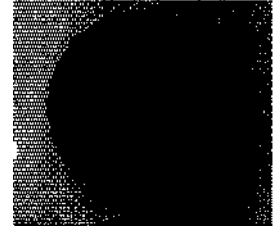
Şaylı (2001) son yıllarda bilimsel alanda yoğunlaşan tartışmalarda insanların normal ve sağlıklı yaşantısı için bor elementine ihtiyacı olacağını belirtmektedir. Yazara göre Dünya Sağlık Örgütü yetişkin sağlıklı insanın beslenme yolu ile günde 1-13 mg bor alabileceğini kararlaştırmıştır.

Bor bileşiklerinin endüstride birçok kullanım alanı vardır. Bunlardan birisi de seramik sanayiindeki kullanımınıdır. Bor bileşikleri seramik sanayimde yaygın olarak Grit yapımında kullanılmaktadır (Karasu vd 2002 a, b, c, d ve e)

Bu çalışmanın amacı Kırıncı çömlüklerinde kullanılan kurşunlu su" yerine B2O3 içerikli sırların kullanılıp kullanılmayacağını ön araştırmasını yapmaktır

2. MALZEME ve METOD

Araştırmaya öncelikle çoğu Kırıncı Köyü çömlekçileri tarafından üretilen kurşunlu sır kaplı güveçlerin (Şekil 2) kurşun çözünürlük testi (TS 10850) yapılarak başlanmıştır.



Şekil 2. Çömlekçiler tarafından üretilen kurşunlu sır kaplı güveç kasesinin resmi (kase çapı 12 cm)

TS 4403 yiyecek ve içeceklerle temas eden cam ve seramik kaplarda açığa çıkan kurşunun kabul edilebilirlik sınırları tayin metodu uyarınca yapılan analiz sonucu Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1 Kurşunlu sırla kaplanan güveç kaselerine uygulanan kurşun-kadmiyum çözünürlük testi' sonuçları

Numune	Kurşun Çözünürlüğü (mg/dm ³)	Kurşun için Standart Sınır (nWdirj)	Kadmiyum Çözünürlüğü (mg/dm ³)	Kadmiyum için Standart Sınır (me/dm ³)
"Sırlı Güveç Kasesi	16,24	5,00	0,04	0,5

*Perkm Elmer Atomik Absorpsiyon Spektrometresi model 1100B ile Kütahya Porselen Ar-Ge laboratuvarlarında yapılmıştır

"İç i şeffaf sırla kaplı olup temin edilen firma isminin belirtilmesini istememektedir

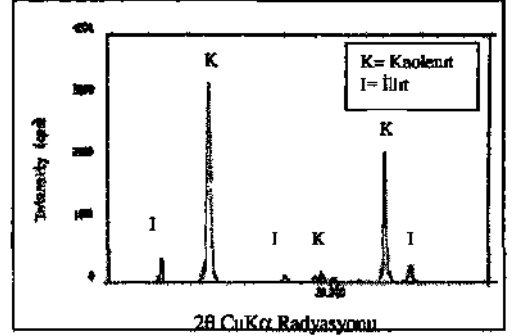
Bu çalışmada kullanılan kaolen ve iki tür firit Kalefrit A Ş.'den (Çizelge 2), bisküvi kaseler ise Kınık Köyü'nde üretim yapan Akyıldız Seramik A.Ş.'den sağlanmıştır.

Çizelge 2. Hazırlanan sırlarda kullanılan fintler ve kaolenin kimyasal analiz sonuçları

Oksitler	Fint 1 (%)	Fint 2 (%)	Kaolen (%)
B ₂ O ₃	20,00	16,00	-
Na ₂ O	2,40	1,71	-
MgO	0,18	0,20	0,35
Al ₂ O ₃	9,44	10,92	35,50
SiO ₂	55,04	53,59	48,80
SO ₃	-	0,03	0,04
K ₂ O	3,02	3,07	1,84
CaO	8,48	11,17	0,121
TiO ₂	0,11	0,08	0,05
Fe ₂ O ₃	0,8	0,62	0,77
ZnO	0,45	2,24	-
ZrO ₂	0,13	0,20	-
Ateş Kaybı	-	-	12,45

*Henş Seramik Güral Porselen Fabrikası Ar-Ge laboratuvarlarında XRF metodu ile yapılmıştır
"Kalefrit A Ş 'den sağlanmıştır

Hazırlanan sırda kullanılan kaolenin X ışınları difraktogramı Şekil 3'de görülmektedir.



Şekil 3. Kullanılan kaolenin X ışınları difraktogramı [Anadolu Üniversitesi, Müh-Mim Fak., Malzeme Bilimi ve Müh Bölümü Laboratuvarında Rigaku Rint 2000 (Japonya) marka cihazla 5°-35° 2θ aralığında analiz yapılmıştır]

Fintiere ait bazı fiziksel Özellikler Çizelge 3'de verilmiştir

Çizelge 3 Fint 1* ve Fint 2''ye ait bazı fiziksel özellikler

	Fint 1	Fint 2
Beyazlık"	67,78	76,86
Parlaklık**	89,9	91,4
Yumuşama Noktası (°C)	776	793
Minimum Çalışma Sıcaklığı (°C)	970	1015
Maks. Çalışma Sıcaklığı (°C)	1050	1124
ilk Küçülme Sıcaklığı (<°C)	735	760
Sinterleme Başlangıcı (°C)	730	860
Ergime Başlangıcı (°C)	840	875
Küreselleşme Hali (°C)	950	1005
Ergime Noktası (<°C)	1252	1242
Akma Noktası (°C)	1370	1400

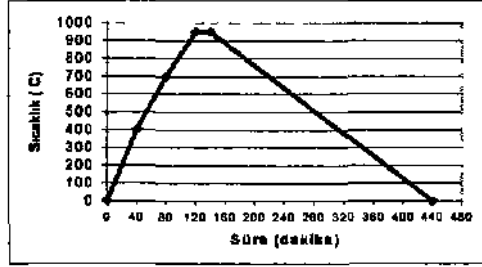
"Kalefrit A Ş 'den temin edilmiştir
" Minolta CR 300 marka cihaz ile analizi yapılmıştır
" Enchsen Mini Glosmaster ile belirlenmiştir

Sır hazırlama işlemleri Dumlupınar Üniversitesi (DPU) Seramik Mühendisliği laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Frit, kaolen ve su hassas terazide tartılıp, 2 kg kapasiteli porselen değirmenlerde 65 devir/dakika hızla 63 um elek Üstü % 0,5 olacak şekilde Örtülmüştür. Hazırlanan iki farklı sırda kullanılan malzemelerin ağırlıkça yüzde oranları Çizelge 4'de verilmiştir.

Çizelge 4. Hazırlanan sırtarda kullanılan malzemelerin ağırlıkça yüzde oranları

Sır Kodu	Kullanılan Malzemeler ve Oranları	
	Firit(%90)	Kaolen (% 10)
ISER01	Firit 1	Kaolen
ISER02	Fint 2	Kaolen

İlk aşamada, hazırlanan sırlar Akyıldız Seramik A.Ş.'den sağlanan kaselemlerine daldırma yöntemi ile uygulanmıştır. Bu kaselemlerin pişirimleri DPÜ Seramik Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında Protherm marka elektrikli fırında Şekil 4'de verilen fırın rejimine göre gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4. B10, içerikli sır ile kaplanan güveç kaselemlerinin pişirim rejimi grafiği

Hazırlanan B2O3 içerikli sır ile kaplanan güveç kaselemlerinin (Şekil 5) kurşun çözünürlük testi TS 10850 standardına göre yapılmıştır.



Şekil 5. B₂O₃ içerikli sır ile kaplanan güveç kaselemlerinin resmi (Kase çapı: 12 cm)

Ayrıca TS 4403 standardına göre yapılan analiz sonucu Çizelge 5'de verilmiştir.

Çizelge 5. B2CMIÜ sırla sırla kaplanan güveç kaselemlerine uygulanan kurşun-kadmiyum çözünürlük testi* sonuçları

Numune	Kurşun Çözünürlüğü (mg/dV)	Kurşun için Standart Sınır (nm/dnâ)	Kadmiyum Çözünürlüğü (mg/dm ³)	Kadmiyum için Standart Şuor (mg/dm ³)
"Sırlı Güveç Kasesi	Eser	5.00	Eser	0,5

*1100B model Perkin Elmer Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Kütahya Porselen Ar-Ge laboratuvarlarında yapılmıştır

* İçerik BiO₂ içerikli şeffaf sır ile kaplanmış örnek

Labaratuvar ölçeğinde yapılan pişirimlerde olumlu sonuçların elde edilmesi üzerine, endüstriyel boyutlu denemelerin yapılması kararlaştırılmış ve bu amaçla Kınık Köyü'ndeki Akyıldız Seramik A.Ş.'nin fırınları kullanılmıştır. Sırlar bisküvi güveç kaselemlerine daldırma yöntemi ile uygulanmış ve örnekler* kodlanmıştır. Firmanın kullanmakta olduğu kurşunlu sır ile karşılaştırma yapabilmek için fırının yarısı firmanın sırlı ürünleri ile, diğer yarısı da hazırlanan numunelerle dolacak şekilde homojen olarak fırına yerleştirilmiştir. Akyıldız Seramik A.Ş.'deki sır pişirim fırınının altının açık ve fırına bağlı tek thermocouple olmasından dolayı fırın içerisinde ulaşılan maksimum sıcaklığın 950-1000 °C civarında olduğu düşünülmektedir. Fırın sıvı propan gazı ile yakılarak ürünler ve örnekler pişirilmiş ve soğutulmuştur

3. SONUÇLAR

- Çoğu çömlekçi tarafından üretilen kurşun içeriğine sahip sırlı güveç kaselemleri TS 10850 standartlarına göre uygun değildir (Çizelge 1). Çünkü bu tür bir güveç kasesindeki kurşun çözünürlüğü 16.24 mg/dm³ olup kabul edilebilir standart üst sınırın (5mg/dm³) üç katından daha fazladır.
- Elde edilen B₂O₃ içerikli sır ile kaplanan güveç kaselemleri TS 10850 standartlarına uygundur (Çizelge 5) Dolayısıyla hazırlanan B₂O₃ içerikli sırlar çömlek üretiminde kullanılabilir.
- Firit 1 ile hazırlanan sırın (ISER 01-Çizelge 4), Firit 2 ile hazırlanan sırdan (ISER 02-Çizelge 4) göreceli olarak daha iyi geliştiği gözlemlenmiştir. Buna Firit 1'deki B₂O₃ oranının Firit 2'ye göre % 4 daha fazla olmasının neden olabileceği tahmin edilmektedir (Çizelge 2).
- Hazırlanan sırlarda kullanılan kaolenin kimyasal analizine (Çizelge 2) göre Al₂O₃ %35.5, SiO₂ %48.8 ve K₂O oranı %1.84'dür. Kaolen örneğinin X ışınları difraktogramı kaolenin çoğunlukla iyi kristalleşmiş kaolinlerden ve az miktarda itlitten oluştuğunu göstermektedir. Kaolenin hem kimyasal analiz sonuçlarına hem de X ışınları difraktogramına göre zenginleştirilmiş olduğu tahmin edilmektedir.
- Kınık Köyü'nde Akyıldız Seramik A.Ş. üretim fırınlarında pişirilen güveç kaselemlerinin çok iyi geliştiği ve memnuniyet verici bir parlaklığa sahip olduğu firma sahibi tarafından belirtilmiştir. Gerek bu firmanın sahibi ve gerekse diğer çömlek üreticileri laboratuvar ölçeğinde hazırlanan sırların üretim amaçlı hazırlanmasını talep etmiştir.

4. ÖNERİLER

- Kıncık çömlüklerinin B2O3 içerikli sırla ticari olarak üretilebilmesi İçin bisküvi ve sınn ısısal genişleme katsayılarının belirlenmesi gerekmektedir.
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak bisküvi ile sır arasında oluşan ara tabaka incelenmelidir.
- Hazırlanan sırların fiziksel testlerinin yapılması gerekmektedir.
- B2O3 içerikli sı- uygulamasının ekonomiklik analizi yapılmalıdır.
- Kıncık Köyü çömlükçilerinin sır ihtiyaçlarını karşılayabilecek üretim ölçekli bir tesisin projelendirilip kurulması araştırılmalıdır.

5. TEŞEKKÜR

Kıncık Köyü'ndeki araştırmalar esnasında her türlü desteği sağlayan Pazaryeri Kaymakamı Süleyman Erdoğan'a, araştırmada kullanılan kaolen ve tiritlerin temininde yardımcı olan Kalefrit A.Ş. Genel Müdürü Dr. Bülent özasan'a, kaolenin X ışınlan difraktogramının çekiminde yardımcı olan Anadolu Üniversitesi Müh-Mim. Fak. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Hasan Mandal'a, kurşun-kadmiyum çözünürlük analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Kütahya Porselen A.Ş. Ar-Ge Alan Lideri Müzeyyen Şirin'e, kimyasal analizlerin yapılmasında yardımcı olan Güral Porselen A.Ş. Ar-Ge Kimya Mühendisi M. Rıfat özger'e, bu makaleyi okuyarak kritikleri ile katkıda bulunan Doç. Dr. Bekir Karasu, Yrd. Doç. Dr. Nezahat Ediz ve Araş. Gör. Güray Kaya'ya, Akyıldız Seramik A.Ş. sahibi Remzi Akyıldız'a ve tüm Kıncık Köyü çömlükçilerine teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Akyıldız, R, Çömlük Ustası, Kişisel Görüşme, Nisan 2002.
- Bayazıt, M & Kaya, I , 2002. Bilecik Pazaryeri Kıncık Çömlükçiliği ve Kıncık Kilinin Karakterizasyonu. DPÜ Seramik Müh Böl, Lisans tezi. 49 s., Kütahya
- Ettan, E & Orhan, M, 2002 Kıncık Yöresi çömlükçilerinin Sorunları ve Tek Pişirimi Sırlı Çömlük Uygulaması DPÜ Seramik Müh. Böl, Lisans tezi, 114 s., Kütahya
- Karagül, F, 2000 Avanos ve Kıncık Çömlükçi Çamurları Üzerine Angop ve Sır Araştırması www.comu.edu.tr/Turk<^Akademik Birimler/Aras Uyg mrk/casein/turkce/makaleler/makalelermasler.htm

- Karasu, B & Sertkaya, A., 2001a Seramik Sektöründe Karşılaşılan Belli Başlı Sağlık Problemleri, Nedenleri ve Alınması Gereken Tedbirler I. Seramik Sanat, BUİm ve Teknolojisi Demeği, sayı* 13, sayfa 22-24.
- Karasu. B. & Sertkaya, A., 2001b. Seramik Sektöründe Karşılaşılan Belli Başlı Sağlık Problemleri, Nedenleri ve Alınması Gereken Tedbirler II Seramik Sanat, Bilim ve Teknolojisi Derneği, sayı 14, sayfa26-29.
- Karasu, B., Kaya, G., Kozuhtı, R, 2002. Evaluation of Etibank-Kırka Borax Solid Wastes of Turkey in Wall Tile Glazes: Proceeding of 104th American Ceramic Society Annual Meeting
- Karasu, B., Kaya, G., Yurdakul H., Topkaya., A., 2002 The Efforts on Utilization of Borax Solid Wastes in Wall Tile Bodies: Proceeding of 104th American Ceramic Society Annual Meeting.
- Karasu, B, Kaya, G., and Kozuhtı, R., 2002 Characterization of Wall Tile Glazes Containing Etibor-Kırka Borax Solid Wastes of Turkey: Proceeding of International Ceramic Congress and Exhibition, Australian Ceramic Society.
- Karasu, B., Kaya, G., Yurdakul H., Topkaya-, A., 2002, Boraks Kan Atıklarının Duvar Karosu Bünyelerinde Kullanımı ve Mikroyapıya Olan Etkilerinin İncelenmesi Bor Sempozyumu Bildiriler Kitapçığı, Balıkesir Üniversitesi.
- Karasu, B., Gerece, E, Taşbaşı, Ş , 2002 Etibor Kırka Boraks Konsantre Atıklarının Fintleşürülerek Yer Karosu Sırlarında Değerlendirilmesi Bor Sempozyumu Bildiriler Kitapçığı, Balıkesir Üniversitesi
- Şaylı, S. B., 2000 tnsan Sağlığı ve Bor Mınarallen www.bigadic.gov.tr/sembouer/borl.htm
- Turhan, M., Çömlük Ustası, Kişisel Görüşme, Nisan 2002.
- Yaşar,S., Çömlük Ustası, Kişisel Görüşme, Nisan 2002