





## The use of micronized pumice in the production of ceramic sanitaryware glazes with sustainable industrial characteristics

Zahide Bayer Öztürk<sup>1\*</sup> , Asım Can<sup>1,2</sup> 

<sup>1</sup>Department of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty Engineering, Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, 50300, Nevşehir, Türkiye

<sup>2</sup>Turkuaz Ceramic Sanitaryware Manufacture, 38070, Melikgazi, Kayseri, Türkiye

### Highlights:

- The micronized pumice increased the brightness values of glazed products thanks to zircon crystals with homogeneous distribution.
- The amount of alkali oxides ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) plays a more active role in the longest flowing length.
- Stain resistance of the reference and prepared glazes with micronized pumice surfaces were superior.

### Keywords:

- Pumice
- Glaze
- Sanitaryware
- Flow length

### Article Info:

Research Article

Received: 26.05.2022

Accepted: 19.10.2022

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1121723

### Correspondence:

Author: Zahide Bayer

Öztürk

e-mail:

z.ozturk@nevsehir.edu.tr

phone: +90 384 228 1000 /

15050

### Graphical/Tabular Abstract

This study investigates the usability of micronized pumice, a raw material found in large quantities in Nevşehir (Turkey), in glaze compositions made for sanitaryware that possesses an ever-increasing production capacity. To this end, different glazes containing micronized pumice were prepared by utilizing the Seger formula for the amount of quartz, kaolin, and feldspar in glaze raw materials. The results were thus evaluated upon employing the industrial standard tests in a sanitaryware company (Turkuaz Ceramic Inc.). The glazes were applied to bodies and fired in an industrial firing regime ( $1200\text{-}1250^\circ\text{C}$ ). Also, applied to glaze samples were the particle size analysis, physical glaze flow length, and thermal expansion test. The resulting glazed surfaces containing the pumice were characterized by the colorimetric parameters and Harcourt test, and by glaze resistance to stains tests. Measurement by X-ray diffraction and scanning electron microscopy shows that zircon and quartz crystals are formed.

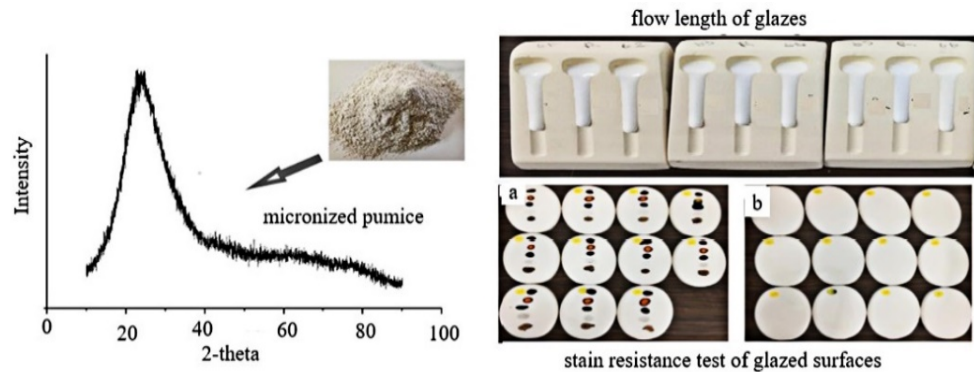


Figure A. The usage of micronized pumice in sanitaryware glaze composition and technical standard tests

**Purpose:** This study investigated the use of pumice as an alternative raw material in technical properties of vitrified glazes. Micronized pumice was added in various proportions to glaze recipes for which Seger calculations were made, and standard industrial production stages were applied.

**Theory and Methods:** Thermal expansion coefficients of the glaze compositions were determined using dilatometer. To establish the melting behavior of glaze samples, measurements were conducted on the physical flow length samples. Color parameters of the glazed samples were measured. Stain resistance test method of maintaining various staining agents was applied as droplets on glazed bodies.

**Results:** The flowing lengths of the examined glazes were by the standards, and they displayed similar behavior. The amount of alkali oxides ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) plays a more active role in the longest flowing length. Thermal expansion coefficients of the glazes can also be observed as similar. It appears that the  $b^*$  and  $\Delta E$  color values of the glazed samples whose color measurements were conducted are within the standards and are close to each other. Pumice is observed to increase  $L^*$  brightness values of the glazed samples.

**Conclusion:** The flowing lengths of the examined glazes were by the standards, and they displayed similar behavior. Under industrial production conditions, particle size distribution and physical flow length measurements of glazes are within appropriate ranges of the standards. As a result of  $L^*a^*b^*$  color parameters, it was established that micronized pumice increased the brightness values of glazed products thanks to zircon crystals with homogeneous distribution. Stain resistance of the reference and prepared glazes with micronized pumice surfaces were superior.



## Sürdürülebilir endüstriyel özellikleri taşıyan seramik sağlık gereci sırları üretiminde mikronize pomzanın kullanımı

Zahide Bayer Öztürk<sup>1\*</sup>, Asım Can<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 50300, Nevşehir, Türkiye

<sup>2</sup>Turkuaz Seramik Sanayi ve Tic. A.Ş., 38070, Melikgazi, Kayseri, Türkiye

### ÖNEÇIKANLAR

- Mikronize pomza içeren seramik sağlık gereci sırları
- Alkali oksit değişiminin sır akma boyuna etkisi
- Sır yüzeylerinin beyazlık değerlerinin (L\*) zirkon kristalleri dağılımına bağlı değişimi

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 26.05.2022

Kabul: 19.10.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1121723

### Anahtar Kelimeler:

Pomza,  
sır,  
seramik sağlık gereci,  
sır akma boyu

### ÖZ

Bu çalışmada, Nevşehir ilinde (Türkiye) bol miktarda bulunan bir hammadde olan pomzanın, üretim kapasitesi giderek artan vitrifiye ürünler için yapılan sır bileşimlerinde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, sır hammaddelerindeki kuvars, kaolin ve feldspat miktarları için Seger formülü kullanılarak mikronize pomza içeren farklı sırlar hazırlanmıştır. Sonuçlar bir vitrifiye firmasında (Turkuaz Seramik A.Ş., Kayseri) endüstriyel standart testler uygulanarak değerlendirilmiştir. Sırlar, ateş kili bünyelerine uygulanmış ve 1200-1250°C arasında değişen sıcaklıklarda endüstriyel bir pişirim rejiminde pişirilmiştir. Ayrıca, sır numunelerine tane boyutu analizi, fiziksel sır akış uzunluğu ve termal genleşme testi uygulanmıştır. Mikronize pomza içeren sırlı yüzeyler, renk parametreleri CIELab, Harkort testi ve lekelenmeye dayanıklılık testleri ile karakterize edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDS) ve X-ışını kırınımı (XRD) ile yapılan ölçüm, zirkon ve kuvars kristallerinin oluştuğunu göstermiştir. Mikronize pomza, homojen olarak dağılmış zirkon kristalleri oluşturan zirkon partikülleri ile reaksiyona girmesi için gerekli silikayı sağlamıştır. Zirkon kristalleri de sır beyazlığını yükseltmiştir. Seramik sağlık gereçleri sırlarında sürdürülebilir teknik özelliklerini bozmadan vitrifiye sır bileşimlerinde mikronize pomza kullanımının mümkün olduğu sonucuna varılmıştır.

## The use of micronized pumice in the production of ceramic sanitaryware glazes with sustainable industrial characteristics

### HIGHLIGHTS

- Ceramic sanitaryware glazes containing micronized pumice
- Effect of variation of alkali oxide on glaze flow length
- Variation brightness values (L\*) of glazed surfaces depending on zircon crystal distribution

### Article Info

Research Article

Received: 26.05.2022

Accepted: 19.10.2022

DOI:

10.17341/gazimmfd.1121723

### Keywords:

Pumice,  
glaze,  
sanitaryware,  
glaze flow length

### ABSTRACT

In this study, the usability of pumice, which is an abundant raw material in Nevşehir (Turkey), in glaze compositions prepared for vitrified products with increasing production capacity was investigated. For this purpose, different glazes containing micronized pumice were prepared by using the Seger formula for the quartz, kaolin and feldspar amounts in the glaze raw materials. The results were evaluated by applying industrial standard tests in a sanitaryware company (Turkuaz Ceramic Company, Kayseri). Glazes were applied to fire clay bodies and fired in an industrial firing regime at temperatures ranging from 1200-1250°C. In addition, grain size analysis, physical glaze flow length and thermal expansion test were applied to the glaze samples. Glazed surfaces containing micronized pumice were characterized by color parameters CIELab, Harkort test and stain resistance tests. Measurement by scanning electron microscopy (SEM/EDS) and X-ray diffraction (XRD) showed that zircon and quartz crystals were formed. The micronized pumice provided the necessary silica to react with the zircon particles forming homogeneously dispersed zircon crystals. Zircon crystals also increased the whiteness of the glaze. It has been concluded that it is possible to use micronized pumice in vitrified glaze compositions in ceramic sanitaryware glazes without compromising their sustainable technical properties.

## 1. Giriş (Introduction)

Pomza, volkanik faaliyetler sonucu yer kabuğunda oluşan hammaddeler arasında önemli bir yere sahiptir ve yaygınlaşmaktadır. Pomza, yüksek sıcaklıkta olan magmanın barındırdığı gazların aniden bünyeyi terk etmesi ve soğumasıyla yapısında çok sayıda gözenek barındıran camsı bir maden olarak tanımlanabilmektedir. Dünyada, pomza hammaddesinin bulunduğu maden yatakları ABD, Türkiye ve İtalya olarak sıralanabilir. Dünya genelinde %15-16 civarında pomza yatağını barındıran ülkemiz, yaklaşık 3 milyar ton civarında rezerv sahiptir [1]. Türkiye'de bulunan pomza kaynakları Nevşehir ilinde riyolitik kayaç yapısında, Kayseri ilinde dasidik kayaç yapısında, Isparta ilinde traki andezit kayaç yapısında olmaktadır. Dünya genelinde pomza hammaddesi genel olarak inşaat sektöründe değerlendirilmektedir [2-5]. Pomzanın kimyasal içeriği ve fiziksel özellikleri göz önüne alındığında, farklı kullanım alanları araştırılmakta ve bu alanlar giderek genişletilmektedir [2]. Türkiye, sahip olduğu rezervler ve artan talep nedeniyle pomza ihracatında önemli bir yere sahiptir. Kolay üretilen ve düşük maliyeti nedeniyle çeşitli kullanım alanları olan pomza gözenekli ve hafif yapısı sayesinde inşaat alanında yoğun talep görmektedir. Pomza cevheri hazırlama yöntemleri sektörel kullanım alanlarının genişlemesine paralel olarak önem kazanmaktadır. Pomza, yapısı ve kimyasal içeriği göz önünde bulundurularak istenilen tane boyutu ve hammadde kalitesinin elde edilebilmesi için elenmeli ve uygun koşullarda öğütülmelidir [6]. Pomzanın sertlik değeri 5-6, özgül ağırlık değeri ise  $1-2\text{g/cm}^3$ 'tür. Yüksek  $\text{SiO}_2$  içeriği sayesinde aşındırıcı bir hammadde olan pomza,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içeriği nedeniyle yangına ve yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. Bağlantısız gözenekli yapısı sayesinde ses yalıtımının yanı sıra ısı altında da yüksek performans gösterir [7]. Pomza ayrıca kompozit [8], kimya [9,10], tekstil [11, 12], tarım [13] ve yalıtım malzemesi [14, 15] gibi pek çok alan ve sektörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Pomza madencilik gelişimi açısından, pomza rezervleri ve bunların farklı sektörlerde kullanımına yönelik çalışmaların ülke ekonomisine önemli katkılar sağlaması beklenmektedir [16]. Türkiye'deki pomza rezervinin yaklaşık %17'si Nevşehir ilinde bulunmaktadır. Nevşehir ilindeki pomza rezervlerini değerlendirmek için kurulan ruhsatlı madenler, Türkiye madencilik sektörünün %20'sini oluşturmaktadır. Hali hazırda Türkiye pazarına yüksek oranda pomza hammaddesi tedarik eden Nevşehir ilinde pomzanın araştırma-geliştirme ve hammadde kalitesinin standardizasyonu açısından kullanımı konusunda daha ileri çalışmalara çok ihtiyaç bulunmaktadır [17, 18].

Literatürde pomzanın seramik endüstrisinde kullanımı ile ilgili çalışmalar sınırlıdır. Seramik endüstrisinde yapılan çalışmalardan birinde, faktöriyel deneysel tasarım kullanılarak duvar karolarında pegmatit yerine pomza kullanımı araştırılmıştır [19]. Öğütme süresi ve pomza miktarı arttıkça mikroyapıdaki anortit ve camsı faz miktarı da artmış ve porozite azalmıştır. Pomza kullanılarak pişme sıcaklıklarında  $\sim 50^\circ\text{C}$  düşüş sağlanabileceği tespit edilmiştir [19]. Töre ve Civan, porselen ve duvar karolarının sır bileşiminde feldspat yerine ergitici hammadde olarak pomza kullanımını araştırmışlardır. Sertlik, pişme rengi, dilatometre, faz ve mikro yapı analizlerini incelemişler ve pomzanın çini sırlarında sır hammaddesi olarak kullanılabileceğini tespit etmişlerdir [20]. Poyraz vd. şeffaf karo sır bileşimlerinde Na-feldspat yerine alternatif bir ergitici hammadde olarak pomzanın kullanılabilişini araştırmıştır. Ayrıca istatistiksel karışım tasarımı kullanılarak hazırlanan kompozisyonlarda renk, parlaklık, sertlik ve sır erime davranışı açısından Na-feldspat yerine pomza kullanılabileceğini de ortaya koymuşlardır [21]. Lardizabal-G vd. cam ve pomza-kalsit atık malzemeleri kullanarak düşük maliyetli cam-seramik köpükleri sentezlemiştir. Soğuk presleme ile oluşturulan peletlerin farklı sıcaklık-zaman koşullarında sinterlenmesinden sonra optimum pişirim davranışı  $800^\circ\text{C}/20$  dakika olarak belirlenmiştir.

Cam ve pomza-kalsit kalıntıları içeren bir karışım kullanılarak köpük malzeme üretiminin mümkün olduğu tespit edilmiştir [22].

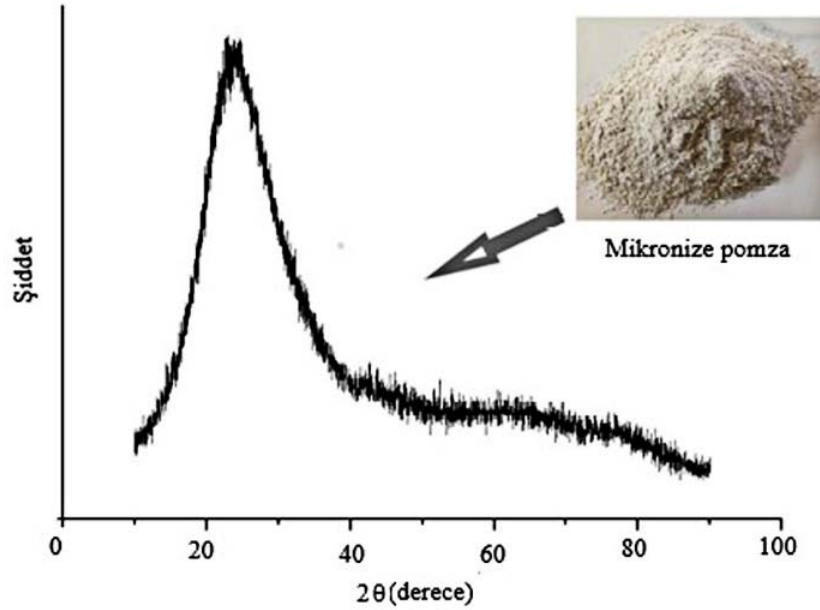
Vitrifiye seramik üretimi dünyada oldukça yaygın bir endüstridir [23]. Bu ürünler tipik olarak  $1200-1300^\circ\text{C}$  arasında değişen sıcaklıklarda pişirme rejiminden sonra kil, kuvars ve feldspat karışımlarının vitrifiye ürünüdür [24]. Seramik endüstrisi için zorluk, son ürünün kalitesini ve özelliklerini korurken hammadde maliyetlerini azaltmak veya alternatif malzemeler bulmaktır [25]. Araştırmamıza dayanarak, literatürde mikronize pomzanın seramik sağlık gereçleri sırlarında kullanımına ilişkin bir çalışma bulunmadığını tespit ettik. Bu çalışmada, vitrifiye sırların teknik özelliklerinde pomzanın (mikronize) alternatif bir hammadde olarak kullanımı araştırılmıştır. Seger hesaplarının yapıldığı sır reçetelerine mikronize pomza çeşitli oranlarda eklenmiş ve standart endüstriyel üretim aşamaları uygulanmıştır. Sırlara ve sırlı yüzeylere, tane boyutu dağılımı, termal genişleme katsayısı, fiziksel sır akış uzunluğu, renk parametreleri (CIE-Lab) testi, lekelenme testi, Harkort testleri, faz (XRD) ve mikroyapı (SEM-EDS) analizleri yapılmıştır.

## 2. Deneysel Metot (Experimental Method)

Pomzanın sırdaki rolü ergimeyi kolaylaştırmaktır [21]. Bu nedenle, sır bileşiminde feldspat, kuvars ve kaolin yerine pomzanın erime özellikleri ve yüksek silika içeriği sayesinde sırların erimesine etkisi değerlendirilmiştir. Mikronize pomzanın kimyasal analizi için Rigaku ZSX Primus (X-ışını floresan spektrofotometrisi) kullanılmıştır. Sır reçetelerinde kullanılan sır hammaddeleri Tablo 1'de verilmiştir. Kristal faz analizi (XRD), Rigaku Miniflex X-ışını Difraktometresi kullanılarak yapılmıştır (Cu Ka radyasyonu, 30 kV ve 15 mA'da  $10$  ila  $90^\circ$  arasında  $2\theta$  için kaydedilmiştir).  $10-40^\circ$  ( $2\theta$ ) aralığında taban çizgisinden sapma, pomza da gözle görülür miktarda amorf faz olduğunu gösterir (Şekil 1). Turkuaz Seramik Firmasında (Kayseri, Türkiye) hazırlanan reçetelerdeki değişen hammadde oranları Tablo 2'de verilmiştir. Sır bileşimindeki zirkon, frit, çinko oksit, kalsit, dolomit, vollastonit ve baryum karbonat miktarları sabit tutulmuştur. Kodlar şu şekilde verilmiştir: R: reçete, R-R: Referans reçete, R-1: Reçete 1. Reçeteler, referans bileşimdeki kaolin 1-2 (R1-R3, R9-R11), kuvars (R5-R6) ve feldspat (R7-R8) yerine mikronize pomza kullanılarak oluşturulmuştur ve R1-R11 olarak kodlanmıştır.

Hazırlanan sır bileşimlerinin kimyasal analizi Tablo 3'te, sır bileşimlerinin Seger hesaplamaları ise Tablo 4'te verilmiştir. Sır kompozisyonları, yaklaşık 500 gram hammadde ve 200 gram su alabileceği kapasitedeki jet değirmende öğütülmüştür. Öğütme üzerine, elde edilen sır bileşimleri 45 µm eleklerden elenerek istenmeyen partiküllerden ayrılmıştır. Karışımlar, 10 g CMC (karboksimetil selüloz) ilave edilerek değirmende 650 rpm'de 15 dakikalık bir süre boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan sır bileşimlerinin her biri, 6 mm'lik bir akışa sahip Ford kabında 20-35 saniye arasında ölçülen viskozite ölçümüne tabi tutulmuştur. Sır bileşimlerinin yoğunlukları 1735-1750 g/l'te ayarlandı. Jet değirmende öğütülerek oluşturulan sır bileşimlerinin tane boyutu analizi Malvern Mastersizer 3000E cihazı ile yapılmıştır. Viskozite ve litre ağırlığı ile endüstriyel standartlara getirilen sır bileşimleri benzer tane boyutu dağılımı göstermiştir. Tablo 5, tüm sır bileşimlerinde Dv (10; 50; 90) tane boyutu değerlerinin birbirine benzer olduğunu göstermektedir.

Sırlar, ince ateş killi bünyeler üzerine (sır kalınlıkları ortalama 1,0 mm) basınçlı havalı tabanca kullanılarak homojen olarak uygulanmıştır. Sırlı numuneler, sırlama bölümünde 15-20 dakika kurularak endüstriyel tünel fırında  $1200-1250^\circ\text{C}$ 'de fırınlanmıştır. Termal genişleme katsayısını belirlemek için değirmende tekrar hazırlanan sır örnekleri öğütülmüştür. Bu numuneler daha sonra



Şekil 1. Mikronize pomzanın XRD grafiği (XRD pattern of micronized pumice)

**Tablo 1.** Seramik sağlık gereci sır kompozisyonlarında kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri (% ağı.)  
(Chemical compositions of used raw materials and pumice in sanitaryware glaze compositions (in wt.%))

Ham maddeler	K.K.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	ZrO <sub>2</sub>	BaO
Pomza	3,63	74,00	11,67	4,12	4,10	0,55	0,15	1,75	-	-	-
Feldispat	0,08	68,48	17,11	10,06	0,15	0,68	0,01	0,02	-	-	-
Kaolen 1	13,05	48,08	36,44	0,13	0,52	0,20	0,13	0,89	-	-	-
Kaolen 2	11,54	48,22	36,66	0,15	2,04	0,11	0,25	0,91	-	-	-
Kuars	0,02	97,90	1,12	0,36	0,36	0,07	0,05	0,07	-	-	-
Zirkon	0,41	34,22	0,84	-	-	0,07	-	0,12	-	62,90	-
Frit	-	67,66	13,65	3,78	3,72	9,79	0,28	0,33	0,35	-	-
ZnO	0,28	0,27	-	-	-	0,03	-	0,07	99,33	-	-
Kalsit	43,25	0,21	0,10	0,64	-	55,70	-	0,07	-	-	-
Dolomit	43,10	0,52	-	0,05	-	35,64	20,58	0,06	-	-	-
Vollastonit	1,95	51,37	0,24	-	-	44,43	1,59	0,33	-	-	-
Baryum karbonat	25,6	0,53	0,55	0,71	-	0,09	-	0,06	-	-	72,37

K.K.: Kızdırma kaybı

**Tablo 2.** Seramik sağlık gereci sır bileşimlerinde değişen hammadde oranları (% ağı.)  
(Ratios of varied raw materials in sanitaryware glaze compositions (in wt.%))

Hammaddeler	R-R	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10	R-11
Feldispat	36	36	36	36	36	36	36	34	31,5	36	36	36
Kaolen 1	4	4	4	-	2	4	4	4	4	-	-	2
Kaolen 2	4	-	2	4	4	4	4	4	4	-	2	-
Kuars	21	21	21	21	21	19	17	21	21	21	21	21
Mikronize pomza	-	4	2	4	2	2	4	2	4,5	8	6	6

endüstriyel tünel fırında aynı sıcaklık ve rejim altında pişirilmiştir. Sır bileşimlerinin termal genleşme katsayıları Linseis L75 Platinum Serisi marka dilatometre kullanılarak belirlendi.

Sır numunelerinin erime davranışını belirlemek için fiziksel akış uzunluğu numuneleri üzerinde ölçümler yapılmıştır. Hazırlanan sır bileşimleri alçı levhaların üzerine dökülerek suyu emdirilmiştir. Numuneler daha sonra endüstriyel tünel fırında aynı sıcaklık ve rejimde pişirilip ve akış uzunlukları ölçülmüştür (Şekil 2). Sırlı numunelerin renk parametreleri, renk ölçüm cihazı (TCD-100)

kullanılarak ölçülmüştür. Çeşitli boyama maddelerinin (Potasyum permanganat solüsyonu, gümüş nitrat solüsyonu, metilen mavisi solüsyonu, tentür ve mavi mürekkep) muhafaza edilmesine yönelik lekelenme direnci test yöntemi, Şekil 3'teki sırlı yüzeylere damlacıklar halinde uygulanmıştır. Daha sonra su ile temizlenip ve son olarak herhangi bir değişikliğin olup olmadığı yapılan görsel inceleme (ISO 10545-14'e göre) ile tespit edilmiştir [26].

Sırlı seramik numunelere endüstriyel pişirim sonrasında Harkort testi uygulanmıştır. Ürünler, endüstriyel bir etüv kullanılarak 200-

**Tablo 3.** Sır bileşimlerinin kimyasal kompozisyonu (Chemical compositions of glaze recipes)

Oksitler(%)	R-R	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10	R-11
K.K.	6,2	5,97	6,13	5,91	6,1	6,37	6,44	6,37	6,45	5,6	5,76	5,79
SiO <sub>2</sub>	60,2	61,24	60,73	61,24	60,72	59,66	59,18	60,31	60,4	62,26	61,75	61,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,9	9,93	10,42	9,94	10,43	11,16	11,37	10,75	10,58	8,95	9,44	9,44
Na <sub>2</sub> O	3,9	4,09	4,01	4,09	4,01	4,02	4,09	3,8	3,66	4,25	4,17	4,17
K <sub>2</sub> O	0,6	0,73	0,69	0,79	0,72	0,73	0,81	0,74	0,83	0,87	0,83	0,8
ZrO <sub>2</sub>	6,2	6,28	6,28	6,28	6,28	6,28	6,28	6,28	6,28	6,28	6,28	6,28
CaO	9,1	9,19	9,18	9,19	9,18	9,18	9,19	9,17	9,17	9,2	9,19	9,2
ZnO	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
BaO	0,3	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
MgO	0,8	0,85	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86

**Tablo 4.** Sır bileşimlerinin seger formülasyonları (Seger formulations of glaze recipes)

Oranlar	R-R	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10	R-11
SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,3	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,1	4,3	4,3	4,2	4,2	4,2
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,3	10,4	9,9	10,4	9,8	9	8,8	9,5	9,7	11,8	11,1	11,1
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	9,2	8,5	8,8	7,8	8,4	8,2	7,6	7,8	6,7	7,3	7,6	7,9
MgO+CaO	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,6	0,7	0,7
MgO/CaO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

**Şekil 2.** İncelenen tüm sırların akma boyları (Flow length test samples of all the investigated glazes)

215°C'lik bir sıcaklığa getirilmiştir. Ürünler kısa bir süre bekletildikten sonra hemen 18-20°C arası sıcaklıktaki suya konulmuş ve şoklanmıştır. Malahit yeşilinin kuvvetli bir kimyasal solüsyonu yüzeye uygulanarak yüzeyde oluşabilecek çatlakların tespiti sağlanmıştır.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussions)

#### 3.1. Fiziksel özellikler (Physical properties)

Sır karışımlarının 45°'de eşit ağırlıklarda doldurulması sonucu fiziksel akış boyu numunesi elde edilmiş ve akış boyu kalıplarına endüstriyel pişirme rejimi uygulanmıştır (Şekil 2). Sırların akışkanlığı, sağlık gereci fabrikalarında yaygın olarak kullanılan akma boyu kanallarına dökme yöntemiyle test edilmektedir. Pişirim sonrası sırların akış uzunlukları Tablo 5'te verilmiştir. İncelenen sırların genel olarak akma uzunlukları standartlara uygun olup, benzer davranış sergilemiştir. Sır bileşimleri sırasıyla R6-R10-R2-R1 olarak en uzun akma boyuna sahiptir. R10-R2-R1 reçetelerinde kaolen yerine pomza, R6 reçetesinde kuvars yerine mikronize pomza kullanılmıştır. R6 reçetesi dışında diğer üç bileşimde standarttan SiO<sub>2</sub> miktarı daha yüksek, Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O oranları ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı daha düşüktür. En uzun akış uzunluğuna sahip R6 ve R10 bileşimleri incelendiğinde SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktar değişimleri birbirine zıt olmakla birlikte, ortak değişimin Na<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>O oranındaki artış olduğu görülmektedir. Bu da alkali oksitlerin (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) miktarının en uzun akış boyunda daha

aktif rol oynadığını göstermektedir. Dört bileşimin de Na<sub>2</sub>O oranı K<sub>2</sub>O oranından daha düşüktür. Literatürde Al<sup>3+</sup> ve Si<sup>4+</sup> iyonlarının camı fazda yer değiştirmesinin neden olduğu yük dengesizliği, alkali veya toprak alkali ile dengelenir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı azaldıkça ağ düzenleyici iyonların etkisi artar. Bu şekilde yumuşama sıcaklıkları ve viskozite düşer [27-29]. Alkali oksitlerin rolü, köprü bağlarının kırılması ve camı fazın depolimerizasyonu veya gevşetilmesinden oluşur [30].

Referans numunenin ve mikronize pomza içeren yeni sır bileşimlerinin (E<sup>-7</sup>/K) ısıl genleşme katsayısı ölçümleri 400°C'de gerçekleştirilmiş olup, sonuçlar Tablo 5'te verilmiştir. Isıl genleşme sonuçlarından da görüldüğü gibi, R-R ve R-3 benzer genleşme davranışı sergilemiştir. Diğer sırların ısıl genleşme katsayıları da benzer şekilde gözlemlenebilmektedir. Sır numuneleri üzerinde yapılan testler sonucunda bileşimlerin (R-2, R-4, R-6, R-9, R-10, R-11) genleşme katsayıları diğer numunelere göre daha yüksektir. Uzun akış uzunluklarına sahip R6 ve R10 numunelerinin termal genleşme katsayılarının da daha yüksek olması beklenen bir sonuçtur. Bunun nedeni, mikronize pomza ilavesi sonucunda Na<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>O gibi alkalilerin artması ile açıklanabilir. Bu oksitler, camı faz viskozitesini azaltır ve sır eriyebilirliğini artırır [31-33]. Na<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>O, sırlara etki konusunda hemen hemen aynıdır. Ancak K<sub>2</sub>O'nun varlığı, termal genleşme katsayısının Na<sub>2</sub>O'dan daha küçük artmasına neden olmuştur [34]. Bu nedenle Tablo 5'te verilen R4-R6-R9-R10-R11 bileşimlerinin genleşme katsayıları diğer sırlara göre biraz daha yüksektir.

Renk ölçümleri yapılan sırlı örneklerin  $b^*$  ve  $\Delta E$  renk değerlerinin standartlar dahilinde ve birbirine yakın olduğu görülmektedir. Pomzanın sırlı örneklerin  $L^*$  parlaklık değerlerini artırdığı gözlemlenmiştir (Tablo 6). Pomza içeren sırlarda alkali miktarının artmasıyla birlikte sır içindeki zirkon miktarı ve dağılımının homojenliğinin etkisiyle  $L^*$  parametresinin arttığına inanılmaktadır. Zirkonun alüminosilikat camda kristalleşmesi, yüksek düzeyde koordineli Al'in  $[AlO_4]^-$  tetrahedral birimlere dönüşmesine neden olarak, cam ağının genişlemesiyle birlikte  $K^+$  difüzyon derinliğinin artmasına neden olur [35]. Feldispat, kaolin ve kuvars yerine pomza ikame edildiğinde, tüm sır bileşimlerinde  $Na_2O/K_2O$  oranının azaldığı, yani  $K_2O$  oranının arttığı görülmektedir. Bu nedenle, geliştirilmiş zirkon kristalizasyonu, incelenen sırların  $L^*$  parametresini (beyazlık) artırmıştır.

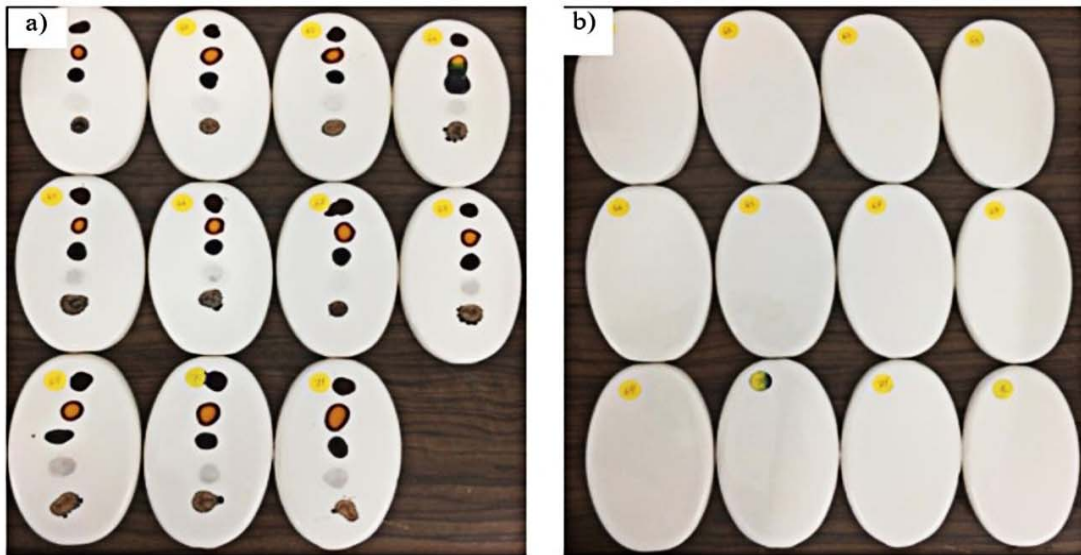
Lekelenme direncini ölçmek için sırlı numunelere uygulanan çeşitli solüsyonlar Şekil 3'te gösterildiği gibi 14-16 saat kurutulmuştur. Sırlı yüzeylere,  $KMnO_4$  solüsyonu (10g/L),  $AgNO_3$  (10g/L), Metilen mavisi (5g/L), iyot (10g/L) ve mavi mürekkep uygulanmış ve herhangi bir temizleyici kullanılmadan sadece su ile temizlenmiştir. Ürünlerde kimyasal leke kalıntısı görülmemiştir. Yüzeyin faz bileşimine rağmen pürüzlü ve çok mat yüzeyler için kimyasalların (mavi mürekkep, iyot tentürü gibi) temizleme derecesi zayıftır. Ayrıca, farklı kristaller içeren yüzeyler için temizleme derecesi

farklılıkları gözlemlenebilir [36]. Ancak incelenen tüm sırların faz bileşimleri aynıdır ve incelenen sırların leke direnci benzer bir eğilim göstermiştir.

Su ile temizlenen sırlı numunelerin yüzeylerinde oluşan çatlaklar Harkort testi ile incelenmiştir. Test sonucunda R-R ve R1, R3, R5, R7 ve R8 sırlı seramik yüzeylerde herhangi bir çatlak gözlemlenmemiş ve sonuçlar pozitif bulunmuştur.

### 3.2. Faz ve mikroyapı analizi (Phase and microstructure analysis)

Harkort testini geçen sırlı numuneler üzerinde yapılan faz analizi sonucunda beyaz zirkon kristalleri ve kuvars fazlarının elde edildiği (Şekil 4-6) ve camsı faz içinde dağıldığı görülmüştür. Faz analizleri, zirkon pik yoğunluğunun standart ile karşılaştırıldığında R4-R5-R7-R8 sırlarında daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu aynı zamanda renk parametreleri arasındaki yüksek  $L^*$  değerini de açıklar. Harkort testini çatlamaadan geçen R-R, R-1, R-3, R-5, R-7 ve R-8 numuneleri üzerinde mikroyapısal analizler yapılmıştır. EDX analizinde numunelerin dağılım ve elementel analizlerinde beyaz kristallerin zirkon olduğu tespit edilmiştir (Tablo 7). Daha düşük silika içerikli seramik sırlar, başlangıçta zirkonyum oksit fazları üretme eğilimine sahiptir (Şekil 7-Şekil 13). Oysa daha yüksek silika sırları ısıtma sırasında başlangıçta zirkon kristalleri üretir [37-39].



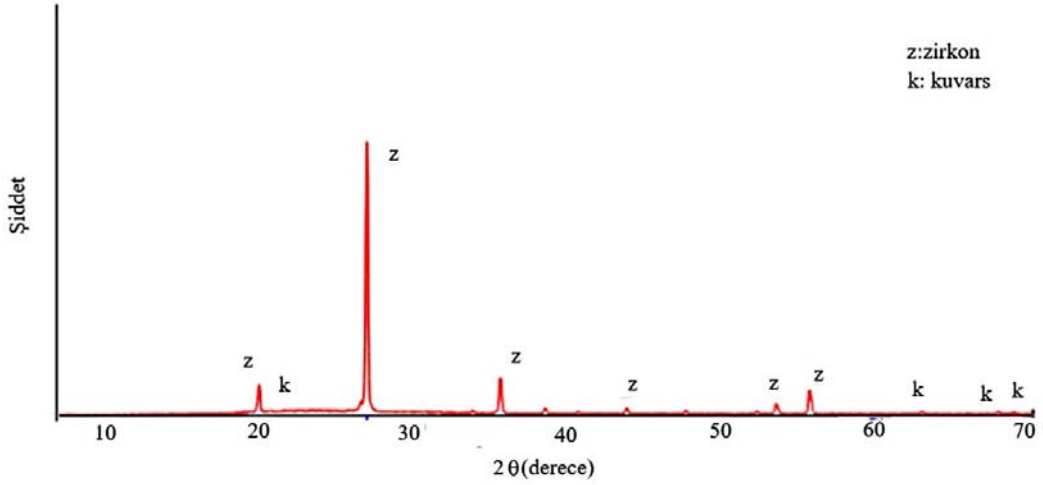
Şekil 3. Sırlı yüzeylerin lekelenme testi a)öncesi ve b)sonrası görüntüleri (Images a)before b) after staining resistance test of glazed surfaces)

Tablo 5. Tane boyut dağılımı ( $\mu m$ ), akma boyu testi (cm) ve  $400^\circ C$ 'de sır bileşimlerinin termal genişleme katsayıları ( $E^{-7}/K$ ) (Particle size distribution( $\mu m$ ), flow length test (cm) and thermal expansion coefficient values of glaze compositions at  $400^\circ C$  ( $E^{-7}/K$ ) results of glaze compositions)

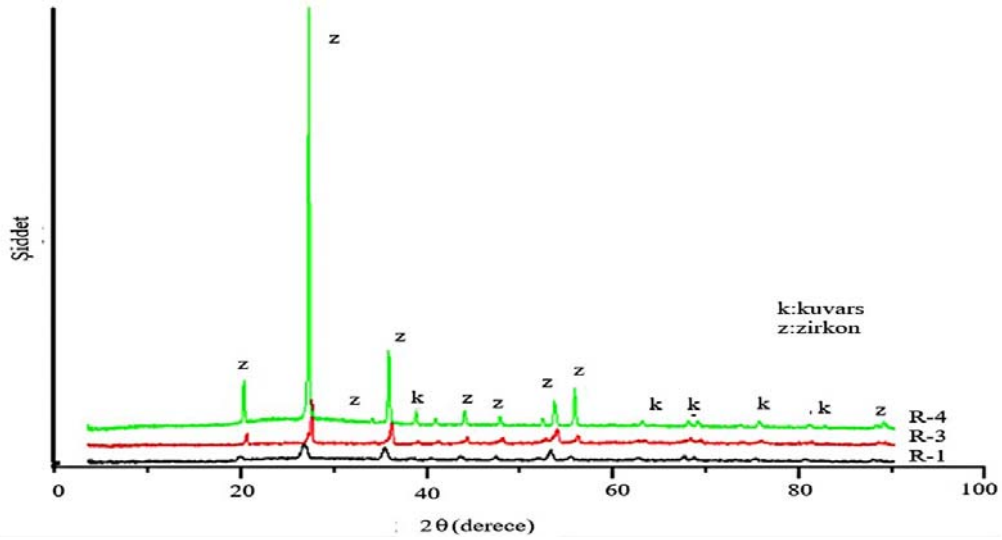
Sırlar	R-R	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10	R-11
Dv(10)	2,31	2,40	2,39	2,40	2,29	2,33	2,39	2,34	2,31	2,42	2,48	2,50
Dv(50)	11,70	13,8	12,7	12,5	12,1	11,9	12,1	11,6	11,5	12,5	13,0	13,3
Dv(90)	37,20	47,3	40,4	39,0	39,4	39,0	39,7	35,8	35,6	36,9	38,1	38,8
Akma boyu	8,55	9,10	9,15	9,00	8,90	8,85	9,40	8,00	8,10	8,90	9,25	8,80
Termal genişleme katsayısı	58,8	59,6	60,2	59,0	60,6	58,1	60,7	59,6	57,2	60,2	60,6	60,3

Tablo 6. Sırlı yüzeylerin renk parametreleri ( $L^*-a^*-b^*$ ) (The color parameters ( $L^*-a^*-b^*$ ) of glazed surfaces)

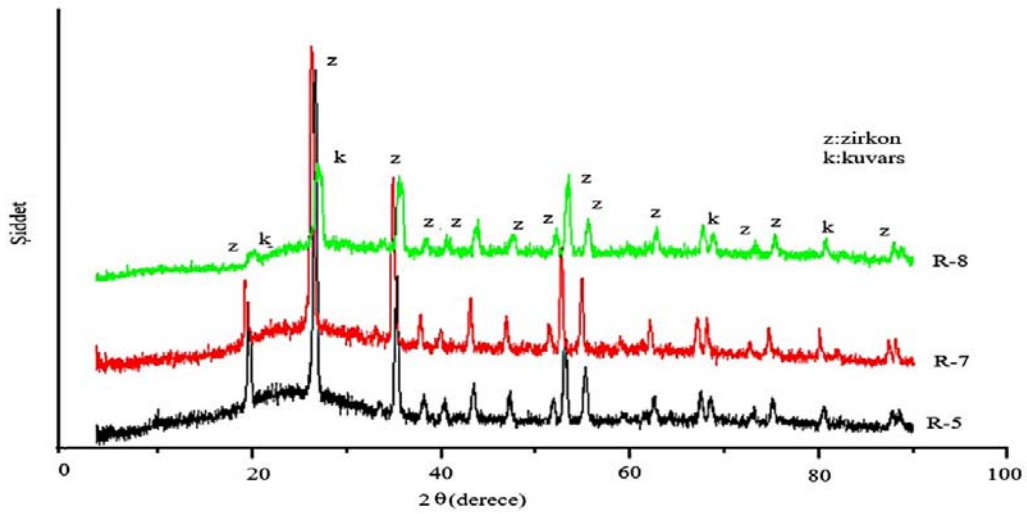
	R-R	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9	R-10	R-11
$L^*$	+91,8	+93,2	+92,3	+92,8	+92,5	+92,8	+92,3	+93,0	+93,2	+93,0	+92,9	+93,1
$a^*$	-0,4	-1,6	-1,8	-1,5	-1,7	-1,7	-1,8	-1,8	-1,8	-1,7	-1,9	-2,0
$b^*$	+2,8	+2,0	+2,5	+2,2	+2,5	+2,3	+2,7	+2,6	+2,2	+2,3	+2,0	+1,9
$\Delta E$	+0,0	+0,2	+0,1	+0,2	+0,0	+0,1	+0,1	+0,0	+0,1	+0,2	+0,1	+0,2



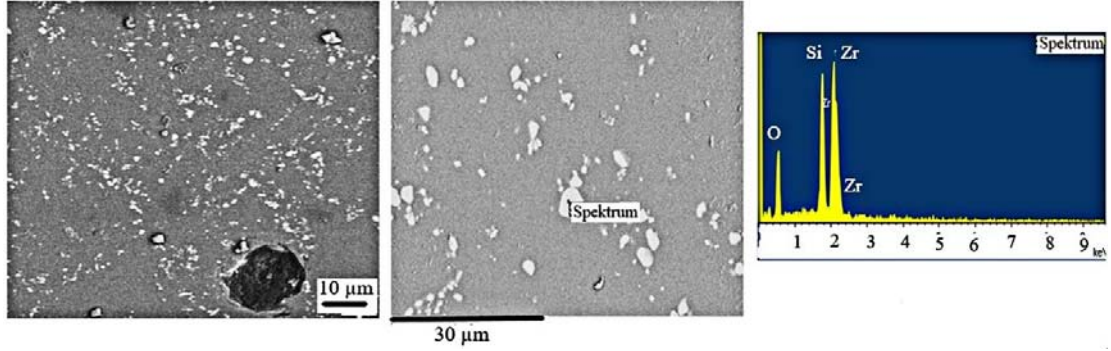
Şekil 4. R-R numunesinin X-ışını kırınım deseni (X-ray diffraction patterns of the R-R sample)



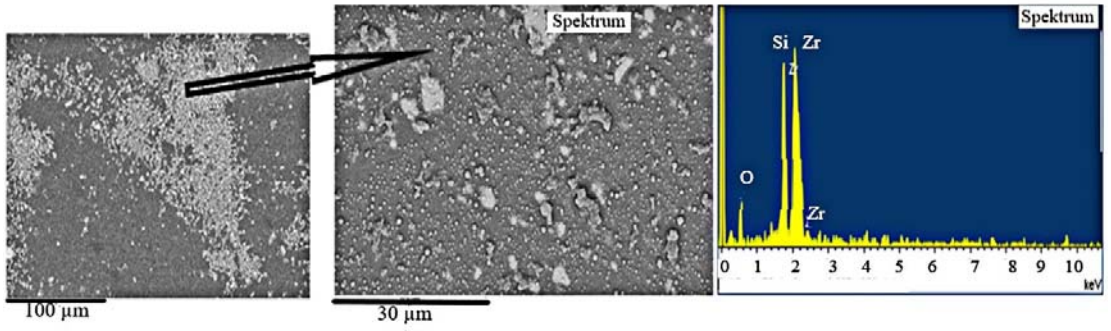
Şekil 5. R1, R3 ve R4 numunelerinin X-ışını kırınımı desenleri (X-ray diffraction patterns of the R1, R3 and R4 glazed samples)



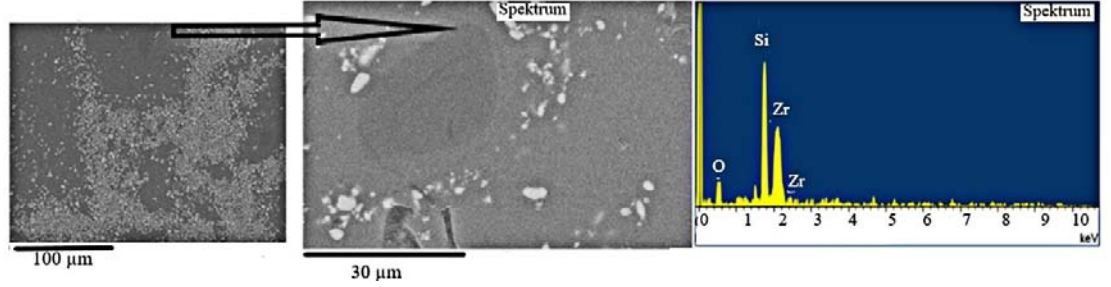
Şekil 6. R5, R6 ve R8 sır numunelerinin X-ışını kırınımı desenleri (X-ray diffraction patterns of the R5, R7 and R8 glazed samples)



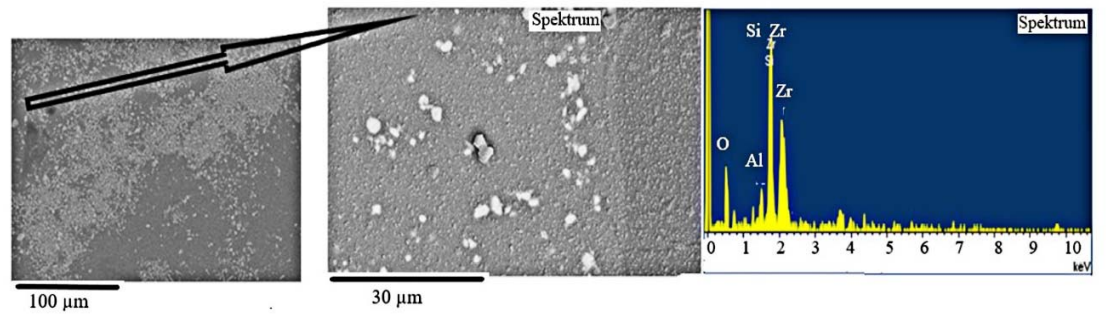
Şekil 7. R.R. numunesinin beyaz zirkon kristallerinden alınan SEM/EDX analizi (SEM/ EDX analyses taken from white-coloured (zircon) crystal of R.R)



Şekil 8. R.1 numunesinin SEM/EDX analizi (SEM/ EDX analysis of the surface of R.1)



Şekil 9. R.3 numunesinin SEM/EDX analizi (SEM/ EDX analysis of the surface of R.3)

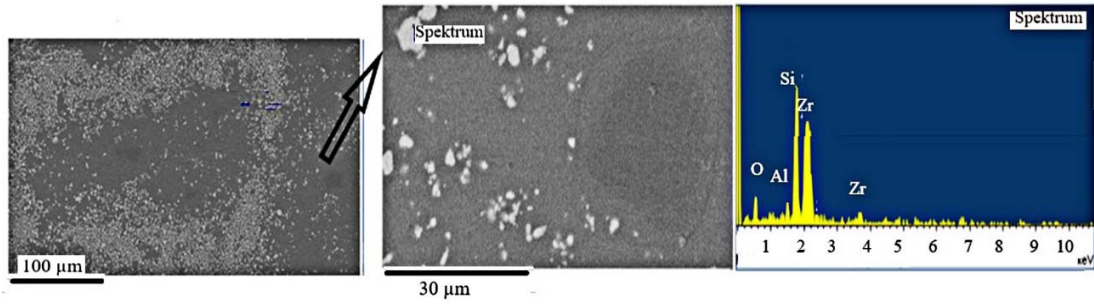


Şekil 10. R.4 numunesinin SEM/EDX analizi (SEM/ EDX analysis of the surface of R.4)

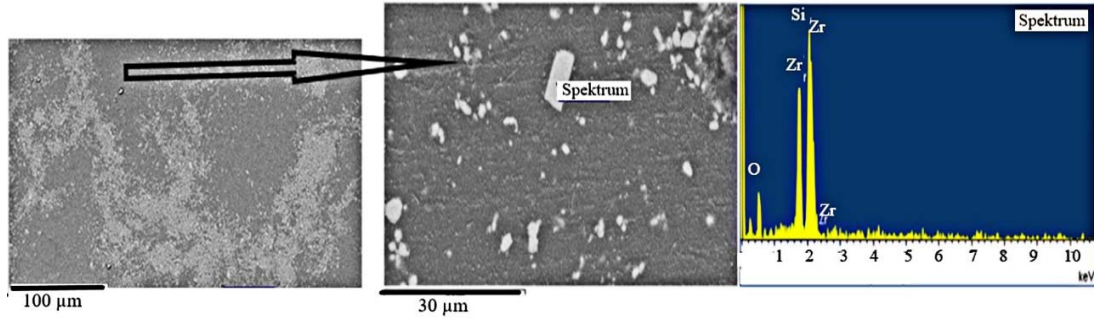
Wang vd. ham sırda zirkon kümelenmesini incelemiş ve zirkon kristal kümelerinin, eriyebilir bileşenlerin erimesinden oluşan gaz ve sıvı fazın salınmasının birleşik etkilerinin sonuçları olduğunu tespit etmişlerdir [40]. Sırlı yüzeyler incelendiğinde, sır reçetelerinde diğer hammaddeler (kaolin, feldispat, kil) yerine mikronize pomzanın yer değiştirmesinin sonucu olarak  $\text{SiO}_2$  miktarının artmasıyla, zirkon

kristallerinin erimeden mikro yapıda kaldığı yada artan camsı fazda yeterli zirkon miktarına bağlı olarak yeniden kristallendiği düşünülmektedir [41]. İyi bir zirkon dağılımının ise sırların opaklaşmasını, mekanik özelliklerini ve aşınma direncini iyileştirdiği iyi bilinmektedir [42]. Zirkon kristallerinin sır yüzeyinde homojen dağılımı ışık saçılımı için daha fazla alan sağlamak ve L beyazlık

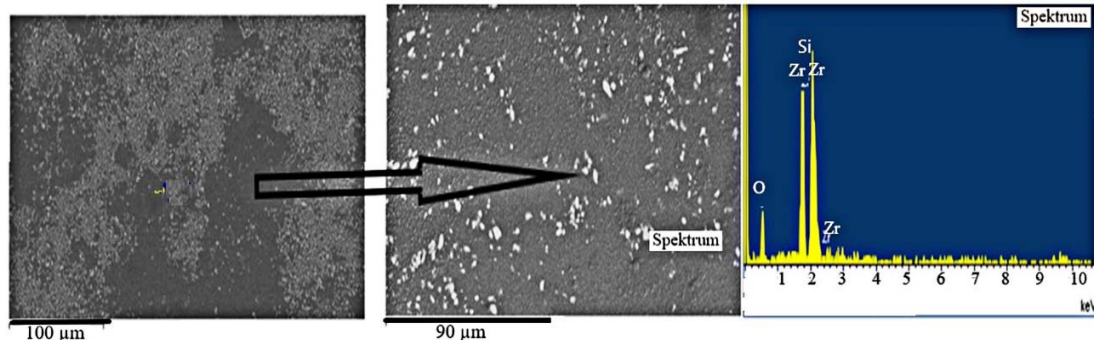




Şekil 11. R.5 numunesinin SEM/EDX analizi (SEM/ EDX analysis of the surface of R.5)



Şekil 12. R.7 numunesinin SEM/EDX analizi (SEM/ EDX analysis of the surface of R.7)



Şekil 13. R.8 numunesinin SEM/EDX analizi (SEM/ EDX analysis of the surface of R.8)

parametresinin de artmasına neden olmaktadır [43]. Mikronize pomza, zirkon kristallerinin dağılımında önemli bir rol oynamış ve böylece kaynamayı önleyerek, sır içerisinde zirkon partikülleri ile reaksiyona girmesi için gerekli silisin homojen bir boyutta dağılmış zirkon kristalleri ağı oluşturmasını sağlamıştır. Böylece mikronize pomza içeren sır örnekleri yüksek  $L^*$  değerine ulaşmıştır ve standart vitrifiye sırandan daha iyidir.

**Tablo 7.** Seçilen sırlı yüzeylerin EDX analizi ile belirlenen fazların %bileşimi (Compounds % of phases according to EDX analysis of selected glazed surfaces )

	R-R	R-1	R-3	R-4	R-5	R-7	R-8
SiO <sub>2</sub>	47,42	32,31	53,58	45,41	39,85	31,02	37,70
ZrO <sub>2</sub>	52,78	67,69	46,42	46,65	56,07	68,98	65,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	7,94	4,08	-	-

#### 4. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışma, seramik sağlık gereçleri sırlarında alternatif bir hammadde olarak mikronize pomza kullanımının etkilerini ortaya

koymaktadır. Deneysel sonuçlara ve analizlere dayanarak, aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

İncelenen sırların akma boyu uzunlukları standartlara uygun olup, standart ile benzer davranış sergilemiştir. Sır bileşimlerinin en uzun akma boyuna sahip olmasında alkali oksit miktarı aktif rol oynamıştır.

Mikronize pomzanın sırnın genişleme katsayısını arttırdığı tespit edilmiştir.

Sırların endüstriyel üretim koşullarında tane boyutu dağılımı ve fiziksel akış uzunluğu ölçümleri standartlara uygun aralıklardadır.

$L^*$ - $a^*$ - $b^*$  renk parametreleri sonucunda mikronize pomzanın homojen dağılıma sahip zirkon kristalleri sayesinde sırlı ürünlerin parlaklık değerlerini arttırdığı tespit edilmiştir.

Referansın ve mikronize pomza içeren sırlı yüzeylerin lekelenme direnci yüksektir. Sırlı yüzeylerin test sonuçlarına göre R-R, R-1, R-3, R-5, R-7, R-8, sırlar endüstriyel üretime uygun bulunmuştur.

Sırlı örneklerde kuvars ve zirkon fazları tespit edilmiştir. EDS/SEM analizine göre beyaz zirkon kristallerinin homojen bir dağılım gösterdiği ve R-R, R-1, R-3, R-5, R-7 ve R-8 mikroyapılarında herhangi bir çatlak oluşumuna rastlanmadığı tespit edilmiştir.

Bu çalışma, vitrifiye sır kompozisyonları üretmek ve bir sıranın beyazlığını sağlamak için kaolen, kil ve feldispat yerine güçlü bir alternatif malzeme olarak mikronize pomzanın kullanılabilceğini göstermektedir.

#### Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi ABAP20F38 nolu projeden mali destek, Turkuaz Seramik firması hammaddeleri, endüstriyel koşulları ve standart testleri ile desteklenmiştir, Turkuaz Seramik San. Tic. A.Ş. Yönetim Kurulu ÖZKAYA ailesine ve Ar-Ge Merkezi Müdürlüğü'ne teşekkür ederiz.

#### Kaynaklar (References)

1. Elmastaş N., Türkiye ekonomisi için önemli giderek artan bir maden: Pomza (sünger taşı), Uluslararası Sosyal Araştırmalar Dergisi, 5 (23), 1307-9581, 2012.
2. Gündüz L., Huseyin A., Türkiye ve Dünyadaki Pomza Oluşumlarının Malzeme Karakteristiği Analizi, 4.
3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir-Türkiye, 175-188, 18-19 Ekim, 2001. [3] Hossain K.M.A., Ahmed S., Lachemi M., Lightweight concrete incorporating pumice based blended cement and aggregate: Mechanical and durability characteristics, Construction and Building Materials, 25 (3), 1186-1195, 2011.
4. Hossain K.M.A., Lachemi M., Performance of volcanic ash and pumice based blended cement concrete in mixed sulfate environment, Cement and Concrete Research, 36 (6), 1123-1133, 2006.
5. Amato G., Campione G., Cavaleri L., Minafò G., Miraglia N., The use of pumice lightweight concrete for masonry applications, Materials Structure, 45, 679-693, 2012.
6. Kılınc Aksay E., Akar A., Cöcen İ., Pomza cevherinin hazırlanması ve zenginleştirilmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 16, 384-390, 2016.
7. Ozkan S.G., Tuncer G., Pomza Madenciliğine Genel Bir Bakış, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir-Türkiye, 200-207, 18-19 Ekim, 2001
8. Yavuz M., Gode F., Pehlivan E., Ozmert S., Sharma Y.C., An economic removal of Cu<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> on the new adsorbents: Pumice and polyacrylonitrile/pumice composite, Chemical Engineering Journal, 137 (3), 453-461, 2008.
9. Panuccio M.R., Sorgona A., Rizzo M., Cacco G., Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies, Journal of Environmental Management, 90 (1), 364-374, 2009.
10. Taherishargh M., Belova I.V., Murch G.E., Fiedler T., Pumice/aluminium syntactic foam, Materials Science Engineering A, 635, 102-108, 2015.
11. Paul R., Genescà E., The use of enzymatic techniques in the finishing of technical textiles, Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles, Woodhead Publishing Series in Textiles, 177-198, 2013.
12. Kul A.E., Benek V., Selçuk A., Onursal N., Using natural stone pumice in Van region on adsorption of some textile dyes, Journal of the Turkish Chemical Society A, 4 (2), 525-536, 2017.
13. Sahin U., Ors S., Ercisli S., Anapalı O., Eşitken A., Effect of pumice amendment on physical soil properties and strawberry plant growth, Journal of Central European Agriculture, 6 (3), 361-366, 2005.
14. Celik S., Family R., Menguç M.P., Analysis of perlite and pumice based building insulation materials, Journal of Building Engineering, 6, 105-111, 2016.
15. Palacı Y., Development of boric acid added pumice based insulation material, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 37 (1), 399-405, 2022.
16. Varol O.O., Bitlis ve Van illerinde pomza madenciliğine genel bir bakış, Bilimsel Madencilik Dergisi, 55 (3), 27-34, 2016.
17. Orhan A., Dinçer I., Akın M., Çoban S., Nevşehir pomza endüstrisinin genel değerlendirilmesi, Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi, 6 (2), 571-579, 2017.
18. Ahiler Kalkınma Ajansı, Pomza araştırma ve uygulama merkezi fizibilite raporu, <https://ahika.gov.tr/assets/ilgili-dosyalar/Pomza-Arastirma-ve-Uygulama-Merkezi-Fizibilite-Raporu.pdf>. Yayın tarihi Temmuz, 2015, Erişim tarihi Haziran 8, 2021.
19. Bayer Ozturk Z., Eren Gultekin E., Determination of the effect of the addition of pumice on the technological properties of wall tile using the factorial design method, Advance Ceramic Science Engineering, 3 (1), 1-10, 2014.
20. Tore I., Civan L., Evaluation of pumice in glaze compositions for ceramics, International Journal of Science Technical Research, 1 (3), 22-30, 2015.
21. Poyraz H.B., Erginel N., Ay N., The use of pumice (pumicite) in transparent roof tile glaze composition, Journal of European Ceramic Society, 26 (4-5), 741-746, 2006.
22. Lardizábal-G, D., Estrada-Guelb I., Montesa J.A., Ramirez-Balderramab K.A., Soto-Figueroaa C., Ruiz Santos R., Synthesis and characterization of low-cost glass-ceramic foams for insulating applications using glass and pumice wastes, Journal of Applied Research Technology, 18 (2), 44-50, 2020.
23. Kurama S., Sarı H., Investigation of sintering behavior of sanitaryware ceramics by controlling glassy phase, Journal of Australian Ceramic Society, 55, 623-632, 2019.
24. Tuncel D.Y., Özel E., Evaluation of pyroplastic deformation in sanitaryware porcelain bodies, Ceramic International, 38 (2), 1399-1407, 2012.
25. Kurama S., Kara A., Kurama H. Investigation of borax waste behaviour in tile production, Journal of European Ceramic Society, 27 (2-3), 1715-1720, 2007.
26. International standard ISO 10545-17, Ceramic Tiles-Part 14: Determination of resistance to stain, 1997.
27. Mysen B.O., Richet P., Silicate Glasses and Melts – Properties and Structure, Elsevier B, V, 1st ed, Amsterdam: The Netherlands; 2005.
28. Yıldız B., Diopsit esaslı duvar karosu sır ve angoplarının geliştirilmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010.
29. Sarı H., Kurama S., Effects of modifications of glassy phase composition on sintering temperature of sanitaryware, Journal of Faculty Engineering Architecture of Gazi University, 28 (3), 445-454, 2013.
30. Partyka J., Sitarz M., Lesniak M., Gasek K., Jelen P., The effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio on the structure and microstructure of the glazes from SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O system, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 134, 621-630, 2015.
31. Ma J., Chen C.Z., Wang D.G., Shi J.Z., Textural and structural studies of sol-gel derived SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgO glasses by substitution of MgO for CaO, Materials Science and Engineering: C, 30 (6), 886-890, 2010.
32. Bayer Ozturk Z., Thermal behavior of transparent wall tile glazes containing ulexite, Journal of Australian Ceramic Society, 51 (2), 69-74, 2015.
33. Casasola R., Ma Rinco'n J., Romero M., Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: a review, Journal of Materials Science, 47, 553-582, 2012.
34. Pasiut K., Partyka J., Bucko M.M., Grandys M., Kurpaska L., Piekarczyk W., An impact of the molar ratio of Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O on nanomechanical properties of glaze materials containing zirconium oxide, Journal of Alloys and Compounds, 815, 152411, 2020.
35. Guo Y., Liu C., Wang J., Ruan J., Xie J., Han J., Deng Z., Zhao X., Effects of alkali oxides and ion-exchange on the structure of zinc-alumino-silicate glasses and glass-ceramics, Journal of European Ceramic Society, 42 (2), 576-588, 2022.
36. Hupa L., Bergman R., Fröberg L., Vane-Tempest S., Hupa M., Kronberg T., Pesonen-Leinonen E., Sjöberg A.M., Chemical resistance and cleanability of glazed surfaces, Surface Science, 584 (1), 113-118, 2005.
37. Baklacı S., Gençoğlu P., Kara A., Influence of particle size distribution on surface properties of sanitarywares, 18. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul-Türkiye, 29-31, 29 Eylül-01 Ekim 2016.
38. Kaplan A.E., Binal G., Vitrifiye seramik beyaz opak sırlarda zirkonyum silikat miktarının azaltılması, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 4 (1), 1-8, 2017.

39. Castilone R.J., Sriram D., Carty W.M., Crystallization of zircon in stoneware glazes, *Journal of American Ceramic Society*, 82 (10), 2819–24, 1999.
40. Wang S., Cheng P., Zhilong H., Jun Z., Ming L, and Jianqiny W., Clustering of zircon in raw glaze and its influence on optical properties of opaque glaze, *Journal of European Ceramic Society*, 34 (2), 541-547, 2014.
41. Topates G., Tarhan B., Tarhan M., Chemical durability of zircon containing glass-ceramic glazes, *Ceramics International*, 43 (15), 12333-12337, 2017.
42. Pina-Zapardiel R., Esteban A., Bartolome J.F., Pecharroman C., Moya J.S., High wear resistance white ceramic glaze containing needle like zircon single crystals by the addition of sepiolite n-ZrO<sub>2</sub>, *Journal of European Ceramic Society*, 33 (15-16), 3379-3385, 2013.
43. Topates G., Alici B., Tarhan B., Tarhan M., The effect of zircon particle size on the surface properties of sanitaryware glaze, *Materials Research Express*, 7 (1), 015203, 2020.

