

**KARO SEKTÖRÜNDE UYGULANAN
METALİK SİRLAR**

İnci UYSAL
Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Haziran – 2007

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

İnci UYSAL 'ın "**Karo Sektöründe Uygulanan Metalik Sırlar**" başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 13.04.07 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Doç. Dr. ALPAGUT KARA
Üye	: Yrd. Doç. Dr. GÜRSOY ARSLAN
Üye	: Yrd. Doç. Dr. MÜNEVVER ÇAKI

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun
.....tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. ALTUĞ İFTAR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KARO SEKTÖRÜNDE UYGULANAN METALİK SIRLAR

İnci UYSAL

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Alpagut KARA

2007, 71 sayfa

Son dönemde güncel olan metalik sırlı ve baskılı karolar incelendiğinde metalik özel baskı malzemeleri, granül ve özel sırların kullanıldığı görülmektedir. Yapılan çalışmada İtalyan ve İspanyol tedarikçilerin sır renk ve yüzeyleri referans alınmıştır. Demir, bakır ve kurşun oksit kullanılarak alternatif reçeteler oluşturulmuştur. Tek pişirim karo üretim koşullarına uygun sırlar geliştirilmeye çalışılmıştır. Çalışma sonucunda referanslarda görülen metalik efekt biri mat, diğeri parlak olmak üzere iki adet reçetede elde edilmiştir. Tane dağılımı, ergime davranışı, termal analizleri, mikroyapıları, kimyasal analizleri, oluşan kristaller, renk ve parlaklık değerleri incelenmiş, reçete maliyetleri hesaplanmıştır. Kristal gelişiminin homojen olmaması, oluşan kristallerin refraktif indisinin düşük olması veya kristal boyutunun uygun olmaması nedeniyle diğeri reçetelerde metalik efekt elde edilemediği düşünülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Lüster, Metalik Sır, Çekirdeklenme, Kristal Gelişimi

ABSTRACT

Master of Science Thesis

METALLIC GLAZES FOR THE CERAMIC TILE INDUSTRY

İnci UYSAL

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Ceramics Engineering Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Alpagut KARA

2007, 71 pages

Metallic glazed and decorated tiles are the latest trend in which special printing bases, granules and glazes are used. In this workshop, Italian and Spanish purchasers' glaze surfaces and colors were taken as references. By using iron, copper and lead oxide, alternative compositions were improved. Glazes appropriate for single firing conditions were developed. At the end of workshop, the metallic effect on reference glazes were achieved by two compositions, one is matt and the other is the glossy one. Grain distribution, melting behaviour, thermal analysis, microstructure, chemical analysis, forming crystals, color and gloss values were investigated and cost of the compositions were calculated. Because of the heterogeneous crystal distribution, low refractive indice and improper crystal size metallic effect was not reached in other compositions.

Keywords: Lustre, Metallic Glaze, Nucleation, Crystal Growth

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Alpagut KARA'ya, Araştırma Görevlisi Erhan AYAS'a, Seramik Araştırma Merkezi'nden Pervin DAĞ, Güneş ÇIĞDEMİR, Gökhan AÇIKBAŐ ve Mustafa ÇOBANCI 'ya teşekkür ederim.

Ayrıca sürekli desteklerini gördüğüm Toprak Seramik Eskişehir Karo Fabrika Müdürü Figen AYDIN EĞRİ ve çalışma arkadaşlarıma, aileme ve eőime teőekkürü bir borç bilirim.

İnci UYSAL
Haziran 2007

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. METALİK SIRLARIN ZAMAN İÇİNDE GELİŞİMİ.....	2
3. METALİK SIR KOMPOZİSYONLARI.....	4
3.1 Lüsterli Sır Kompozisyonlarında Kullanılan Bileşik ve Oksitlerin Özellikleri.....	5
4. METALİK SIRLARIN ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ.....	8
4.1 Devitrifikasyon Yöntemi.....	8
4.1.1 Çekirdek oluşumu.....	8
4.1.1.1 Homojen çekirdeklenme.....	10
4.1.1.2 Heterojen çekirdeklenme.....	10
4.1.2 Kristal büyümesi.....	10
4.1.2.1 Kristallenmenin viskoziteye etkisi.....	12
4.2 Molibdenyum (Mo) ve Tungsten (W) Oksitleri İle Devitrifikasyon.....	12
4.3 Seryum (Ce) ve Zirkonyum (Zr) Oksitleri İle Devitrifikasyon.....	13
4.4 İyon Değişimi İle Yüzeyde Film Oluşumu.....	14
4.4.1 Gümüş ve bakırın kullanımı.....	14
4.4.2 Demir (Fe), titan (Ti) ve kobalt (Co) kullanımı.....	23

5. METALİK SIRLARIN PİŞİRİLMESİ	26
6. METALİK SIR KULLANIMINI KISITLAYAN DURUMLAR	28
7. METALİK SIRLARIN TEK PİŞİRİM KARO KOŞULLARINA UYGUN HALE GETİRİLMESİ	29
7.1 Tek Pişirim Karo Üretimi Kısıtlayan Noktalar	29
7.2 Üretim Teknolojisi Seçimi	32
7.3 Pişirimin Metalik Efekte Etkisi	33
7.3.1 Pişirim esnasında soğutmanın etkisi	33
7.3.2 Pişirim esnasında sıcaklığın etkisi	34
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
8.1 Malzeme ve Karakterizasyon	35
8.1.1 Malzeme	35
8.1.2 Karakterizasyon yöntemleri	36
8.2 Sırın Uygulama ve Pişirim Şartları	36
8.3 Bitmiş Ürüne Uygulanan Testler	37
9. GENEL SONUÇLAR	38
9.1 Ham ve Pişmiş Sır Karakterizasyonu	38
9.1.1 Ham sır karakterizasyonu	38
9.1.2 Pişmiş sır yüzey karakterizasyonu	38
9.2 Seger Formülleri	40
9.3 Termal Analiz Sonuçları	42
9.3.1 Sırların ergime davranışı	42
9.3.2 Sırların termogravimetrik analizi	44
9.4 Taramalı Elektron Mikroskobu ile Alınan Görüntüler	48
9.4.1 Yüzey incelemesi	48
9.4.2 Yan kesit incelemesi	57

9.5 Tane Boyutu Dağılımının Karşılaştırılması.....	61
9.6 Doğrusal Genleşme Katsayısı Tayini.....	62
9.7 Bitmiş Ürün Test Sonuçları.....	62
9.8 Sırların Optik Davranışı.....	63
9.9 Reçete Maliyetleri.....	64
10. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	64
KAYNAKLAR.....	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

1. Cevisama 2007 İspanya Fuarı'ndan güncel metalik örnekler.....	3
2. Çekirdeğin serbest enerjisine çekirdek yarıçapının etkisi.....	9
3. Şelit ve povelit kristallerinin XRD diyagramı (Z:Zirkon, PO:Povelit, SC:Şelit).....	13
4. 5x5 mm ebadında alınan lüster yüzeylerinin optik mikroskop görüntüleri a) 1.numune b) 2. numune c) 3. numune d) 4. numune e) 4.numune yanıl kesiti f) üst sır tabakası.....	15
5. Elektron Prob Mikroanalizi (EPMA) ile incelenen gümüş kümeleri ve bakırın dağılımı.....	16
6. 10x10 ebadındaki numunelerin AFM görüntüleri a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 no'lu numune e) 13.yy a ait numunede bakırca zengin bölge f) 13.yy a ait numunede gümüşçe zengin alan.....	17
7. 10*10 µm ebadında alınan lüster yüzeylerinin taramalı beyaz ışık interferometre görüntüleri a) 1. numune b) 2. numune c) 3. numune d) 4. numune	18
8. 13. yy'a ait lüster dekorun kimyasal yan kesiti.....	19
9. 13. yy'a ait lüster dekorlar kopyalanarak oluşturulan numunenin TEM görüntüsü.....	21
10. a)Lüster tabakasının görünümü b)Transparan üst tabakaya ait EDX spektrumu.....	22
11. Penetre kalınlığına bağılı olarak kristallerin nicel yoğunluğu.....	22
12. Nano kristal boyutu ve film parlaklığının, anatas piki ve Ti sinyaline bağılı değışimi.....	24
13. Kristal boyutunun ve parlaklığın sıcaklığa bağılı değışimi.....	25
14. Ham sırda rastlanan pikler.....	31
15. Pişmiş sırda rastlanan pikler.....	32
16. Normal soğutma şartlarında sıcaklık değışimine karşın demir fosfat pikinin değışimi.....	34

17. R 4 kodlu reçete yüzeyinde pişirim sıcaklığına bağlı olarak kristal fazların değişimi.....	40
18. R 4 kodlu reçete yüzeyinde pişirim sıcaklığına bağlı olarak kristal fazların değişimi.....	40
19. Referans sırlarla geliştirilen reçetelerin optik dilatometre karşılaştırması.....	43
20. Referans 1 kodlu sır'a ait TG-DTA eğrisi.....	44
21. Referans 2 kodlu sır'a ait TG-DTA eğrisi.....	45
22. Referans 3 kodlu sır'a ait TG-DTA eğrisi.....	45
23. R 1 kodlu sır'a ait TG-DTA eğrisi.....	46
24. R 2 kodlu sır'a ait TG-DTA eğrisi.....	46
25. R 3 kodlu sır'a ait TG-DTA eğrisi.....	47
26. R 4 kodlu sır'a ait TG-DTA eğrisi.....	48
27. Referans yüzeylerden alınan SEM görüntüleri.....	50
28. Oluşturulan R1, R2, R3, R4 kodlu reçete yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri.....	51
29. Referans 1 kodlu sırdan EDX alınan bölgeler.....	51
30. Referans 2 kodlu sırdan EDX alınan bölgeler.....	52
31. Referans 3 kodlu sırdan EDX alınan bölgeler.....	53
32. R 1 kodlu sırdan EDX alınan bölgeler.....	54
33. R 2 kodlu sırdan EDX alınan bölgeler.....	55
34. R 3 kodlu sırdan EDX alınan bölgeler.....	56
35. R 4 kodlu sırdan EDX alınan bölgeler.....	57
36. Referans 1 'den ikincil elektron modunda alınmış SEM görüntüsü.....	58
37. Referans 2 'den ikincil elektron modunda alınmış SEM görüntüsü.....	58
38. Referans 2 'nin geri yansıyan elektron modunda alınmış SEM görüntüsü.....	59
39. Referans 2 'de geri yansıyan elektronlar ile alınmış SEM görüntüsü.....	59
40. Referans 3 'e ait ikincil elektron modunda alınmış SEM görüntüsü.....	60
41. Referans 3 'ten geri yansıyan elektron modunda alınmış SEM görüntüsü.....	60
42. R 3 kodlu numune yan yüzeyinden ikincil elektron modunda alınan görüntü.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

1. Geliştirilen R1, R2, R3 ve R4 kompozisyonlarının yüzdesel içeriği.....	35
2. Sır hazırlamada kullanılan hammadde kompozisyonlarının yüzdesel içeriği.....	36
3. Bitmiş ürüne uygulanan testler ve ilgili standartlar.....	37
4. Referans sır ve geliştirilen reçetelere ait ham sır analizleri.....	39
5. Pişmiş sır yüzey XRD analiz sonucu saptanan kristal fazlar.....	39
6. Geliştirilen R1, R2, R3 ve R4 reçetelerinin referanslarla ısıtıcı mikroskop analiz sonuçlarının karşılaştırması.....	42
7. Geliştirilen R1, R2, R3 ve R4 reçetelerinin referanslarla tane iriliği dağılım sonuçlarının karşılaştırması.....	61
8. Geliştirilen R1, R2, R3 ve R4 reçetelerinin referanslarla doğrusal genleşme katsayısı sonuçlarının karşılaştırması.....	62
9. Bitmiş ürüne uygulanan test sonuçlarının karşılaştırılması.....	63
10. Referans yüzey ve geliştirilen reçetelere ait renk ölçüm ve parlaklık değerleri.....	63
11. Reçete maliyet karşılaştırması.....	65

1. GİRİŞ

Sırlar temel olarak bünyenin dayanıklılığını arttırmak için kullanılır. Son ürün mukavemetini arttırmak, piştiğinde ürün yüzeyinde yumuşak ve dekoratif bir etki oluşturmak amacıyla da kullanılır. Karo üretiminde çok çeşitli yüzey özelliğine ve renk dağılımına sahip sırlar mevcuttur.

Seramik üreticilerinin farklı sır cinsi ve formülasyonu kullanmasına bağlı olarak tam olarak tanımlayıcı sınıflandırma sistemi yoktur. Malzemenin üzerinde piştiği bünye tipine göre gruplandırma yapılacak olursa 5 kategoriden bahsedilebilir. [1]

<u>Cinsi</u>	<u>Olgunlaşma Sıcaklığı(°C)</u>
Dekoratif	950-1050
Toprak ürünler	1000-1150
Kemik porseleni	1100-1200
Sağlık gereçleri	1200-1250
Porselen	1300-1450

Lüster yüzeye parlaklık veren tekniğin genel adıdır. Saten, mat, vetroza, sedefli ve metalik gibi lüster çeşitleri mevcuttur. Metalik sırlar parlak, çarpıcı metalik yüzey görünümü sağlarlar. Metalik sırlar dar pişirim aralığına sahiptir ve istenen metalik yüzeyin oluşması için uygun pişirim şartları uygulanmalıdır. [2]

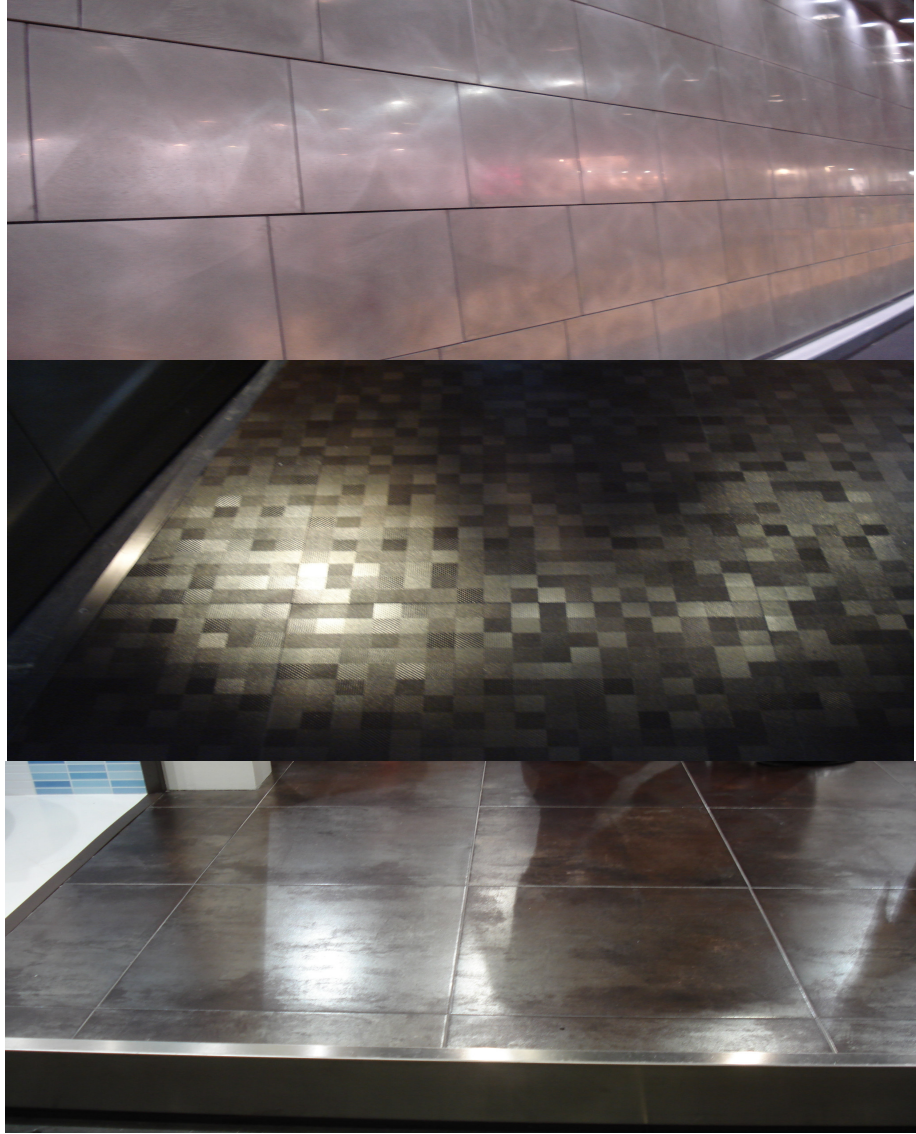
2. METALİK SIRLARIN ZAMAN İÇİNDE GELİŞİMİ

Lüsterin çıkışı M.Ö. 10. y.y. İslam kültürüne kadar dayanır. İlk lüsterler M.S. 9. y.y. 'da Irak'ta yapılmış, Arap kültürü zaman içinde İspanya ve Batı Akdeniz'e yayılmıştır. Çömlekçiler sırlı seramik üstüne su ve sirkeyle karışık bakır, gümüş içeren boyayı uygulayarak, sonrasında indirgen atmosferde pişirerek lüsteri oluşturlardı. Pişirim sonrası kalan boya yıkanırdı. [3]

Avrupa'da lüsterlerin endüstriyel anlamda geliştirilmesi, 18-19. y.y. 'da porselen üretimindeki gelişmelerle birlikte olmuştur. Porselen dekorlarındaki gelişmelere paralel olarak o zamana kadar indirgen ortamda gözenekli ürünler üzerine uygulanan lüsterler daha sonra porselen gibi pekişmiş bünyelerin üzerine yükseltgen ortamda pişirimi gerçekleştirilmek üzere uygulanmaya başlamıştır. [4]

Güncel anlamda Bologna-İtalya'da gerçekleşen Cersaie 2004 seramik fuarında ilk kez sergilenen metalik 'Corten' serisi fazlasıyla ilgi görmüş, diğer üreticiler tarafından benzer örnekleri oluşturulmaya çalışılmıştır. Yüksek oranda silika ve alumina içeren sır kullanılmış ve Corten çeliğinin görüntüsü verilmiştir. Titanio isimli diğer seride aynı tip sır kullanılmış, ayrıca parlatma sürecinin de eklenmesiyle çelik görüntüsü elde edilmiştir.

Cersaie 2006 Bologna, İtalya 'da gerçekleşen fuarda ise Tau, Fab, Marazzi, St Agustino, Roca, Aparici, Rex gibi büyük İtalyan ve İspanyol üreticilerde çok sayıda metalik karo ve metalik dekora rastlanmıştır. Şekil 1'de Cevisama 2007 İspanya Fuarı'nda sergilenen, metalik görünüme sahip örnekler görülmektedir. Metalik sırlı ve baskılı karoların güncelliğini devam ettirdiği görülmüştür. [5]



Şekil 1 – Cevisama 2007 İspanya Fuarı'ndan güncel metalik örnekler [5]

3. METALİK SIR KOMPOZİSYONLARI

Metalik sırlar indirgeme sonucunda yüzeyde ince metalik film oluşumu ile meydana gelir. Genellikle pişmiş sır yüzeyine uygulanırlar, bazı durumlarda da kendi başına sır olarak kullanılırlar. [6]

Lüsterler farklı yapım yöntemlerinden dolayı çeşitli biçimlerde tanımlanmıştır. Bu alanda araştırmalar yapan Fransız kimyacı M.L.Franchet lüsterleri 1906 yılında iki gruba ayırmıştır. [4] Birincisi; indirgen element içeren, yükseltgen atmosferde pişen sırlardır. Kullanılan metal oksit, geçiş elementleri grubuna aittir. İkinci çeşit sır indirgen atmosferde pişirilmelidir. Metalik tuz bileşenleri kullanılmaktadır. [7]

Seramik sırlarda metalik yüzey elde etmek için sır içi ve sır üstü olmak üzere iki metot vardır.

Düşük sıcaklık sır içi lüsterleri alkali içerikli temel sır bazı içine % 1-3 gümüş veya bakır bileşiği ilavesiyle geliştirilir. Bizmut nitrat da kullanılabilir. Sır olgunlaşma sıcaklığına kadar yükseltgen atmosferde pişirilir, sonrasında 15-45 dakika yoğun indirgen atmosfere maruz bırakılır. [8]

Sır üstü lüsterleri endüstriyel malzemelerle yapılır. Ticari lüsterler asit ve esterden oluşmuş kalın ve viskoz çözelti içerisinde metalik altın, platin, paladyumdan meydana gelir. Yükseltgen atmosferde pişirildiklerinde yerel hafif indirgeme olur ve sır içerisinde erimiş ince metal tabaka gelişir.

Başarılı lüsterli sırların elde edilmesinde gümüş nitrat, gümüş klorür, bizmut, molibden, vanadyum gibi oksitlerden yararlanır. Ancak, bu oksitlerin pahalı oluşları, temin edilme güçlükleri ve redüksiyon fırın atmosferinin oluşturulmasındaki zorluklar nedeniyle uygulamaları her zaman mümkün olmamaktadır.

Lüsterli sırlar uygulandıkları bünyelerin yapısına, sırnın uygulamasına, fırın rejimine ve sırlara katılan oksitlerin oranlarına bağlı olarak renk, doku, parlaklık gibi farklı özellikler gösterirler. Sır bünyesinde mangan oksit, bakır oksit, demir oksit, kobalt oksit gibi renk veren oksitler kullanılabilir. Mangan oksitin artan oranlarda ve özellikle bakır oksitle birlikte kullanılması sonucu altın görünümü lüsterli sırlar elde edilebilir. [8]

3.1 Lüsterli Sır Kompozisyonlarında Kullanılan Bileşik ve Oksitlerin Özellikleri

Alumina (Al_2O_3): Alumina doğada bulunan kil, kaolen, feldispat gibi minerallerden alınır. Sırda viskoziteyi arttırarak sırn ergime sıcaklığını yükseltir. Matlaşmaya neden olur. Bu yüzden alumina oranı 0.15 molu geçmemelidir.

Bizmut Nitrat ($BiNO_3$) $_3$. $5H_2O$: Bizmut nitratin ergitici özelliği vardır. Lüsterli sırlarda bu özelliğinden faydalanılır. Renk veren oksitlere etki ederek renk değişikliğine neden olmaz.

Bor Oksit (B_2O_3): Bor oksit sırlarda ergime sıcaklığını düşüren güçlü bir ergiticidir. Sır bünyesine kalsiyum borat, çinko borat, asit borit, uleksit, kolemanit gibi maddelerden temin edilir.

Çinko Oksit (ZnO): Çinko oksit düşük genleşme katsayısına sahip bir oksit olduğundan sırlarda çatlamayı önler. Lüsterli sırlarda az oranda kullanılan çinko oksit olumlu sonuç verirken fazla oranda kullanılırsa matlaşmaya neden olur.

Kalsiyum Oksit (CaO): Kalsiyum oksit genellikle mermer, tebeşir, uleksit maddelerinden alınır. Sırlarda fazla oranda kullanılırsa matlaşmaya neden olur. Bu yüzden lüsterli sırlarda az oranda kullanılır.

Kurşun Oksit (PbO): Kurşun oksitin ergime sıcaklığı düşüktür. Ergiticilik ve üstün nitelikte parlaklık sağladığından lüsterli sırlarda sıkça kullanılır. Kurşun oksit zehirli bir oksittir. Bu yüzden yiyecek ve içecek ile temas eden seramik kaplarda kullanılmamalıdır. Fritleştirme işlemi PbO çözünürlüğünü azaltmaktadır. Sülyenden (Pb_3O_4) temin edilebilir.

Lityum Oksit (Li_2O): Lityum oksit sırlarda ergimeyi kolaylaştırarak viskoziteyi düşürür. Lepidolit, petalit spodumen, lityum aluminat, lityum karbonattan alınır. Lityum oksit lüsterli sır bünyelerinde olumlu etkiler yapar.

Magnezyum Oksit (MgO): Magnezyum oksit düşük genleşme katsayısı nedeni ile sır çatlağını önler. Fazla oranda kullanılırsa sırda matlaşma ve toplanmalar olur. Bu yüzden lüsterli sırlarda az oranda kullanılır. Manyezitten ve dolomitten elde edilir.

Potasyum Oksit (K₂O): Potasyum oksit sırlarda ergitici olarak görev yapar. Feldispat mineralinden, potasyum karbonat veya potasyum nitrattan alınabilir. Kolay temin edilebilen bir oksit olması nedeni ile tercih edilir. Ergitici olarak kullanılır.

Silisyum Oksit (SiO₂): Silisyum oksit kuvarstan temin edilebilir. Silisyum oksit oranının artması sırnın ergime sıcaklığını yükseltir. Bu yüzden lüsterli sırlarda az oranda kullanılır.

Sodyum Oksit (Na₂O): Sodyum oksit ergitici olarak görev yapar. Sodyum feldispat, sodyum karbonat, sodyum klorür, sodyum nitrattan alınabilir. Lüsterli sır araştırmalarında renklendirici olarak metal tuz ve metal oksitlerden faydalanılmıştır.

Bakır Karbonat (CuCO₃.Cu(OH)₂), Bakır Oksit (CuO): Kullanıldıkları sır kompozisyonuna göre yeşil, mavi ve kırmızı renk tonları elde edilir.

Demir Oksit (Fe₂O₃), Demir Sülfat (FeSO₄): Demir iyonu içeren bileşiklerin renkleri kullanıldıkları sır bünyesine ve pişirim atmosferine bağlı olarak değişir. Kurşunlu sırlarda oksitleyici atmosferde sarı, yeşil, mavi renk tonları vermektedir.

Gümüş Nitrat (AgNO₃): Gümüş nitrat suda kolay çözünen bir gümüş bileşiğidir. İndirgeme sonucunda metalik bir parlaklık elde edilir.

Kadmiyum Oksit (CdO): Kadmiyumlu bileşikler parlak sarı renk verirken, selenli bileşikler portakal sarıda kırmızıya kadar değişen renkler elde edilir. Lüsterli sırlarda kadmiyum oksit ile güzel etkiler ve renk tonları elde edilir.

Kalay Oksit (SnO₂): Saydam sırların örtücü hale getirilmesi sırda beyazlık ve parlaklık sağlanması için kullanılır. Lüsterli sır bünyelerinde az oranda kullanılan kalay oksit parlaklık verir.

Kobalt Oksit (CoO): Güçlü bir renklendirici olan kobalt oksitin %0.02-1.0 oranlarında kullanılması açık maviden laciverte kadar değişik renk skalası oluşturur. [9]

4. METALİK SIRLARIN ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ

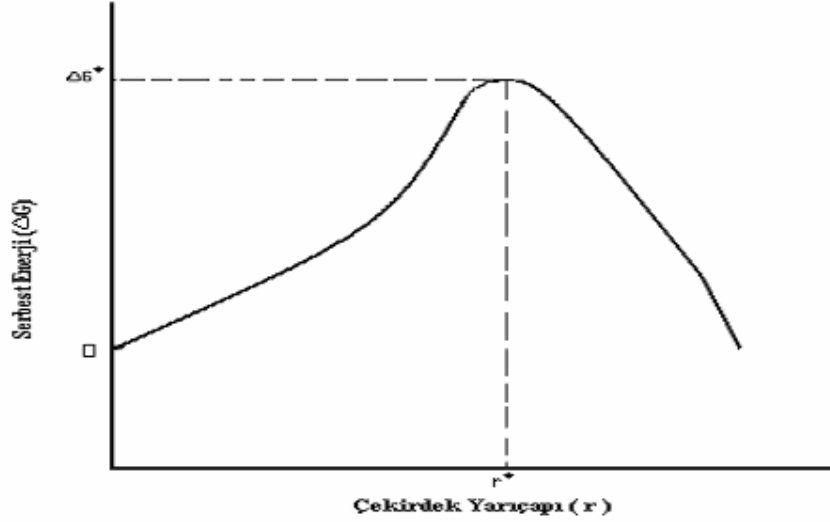
4.1 Devitrifikasyon Yöntemi

Seramik üretim sürecinde sert ve yumuşak hammaddeler karıştırılarak şekillendirilir ve istenen özelliklerin karşılanmasına imkan verecek sıcaklıkta pişirilir. Pişirim sürecinde var olan fazların ayrışması veya faz dönüşümüne bağlı olarak bir takım değişiklikler olur. Değişiklikler neticesinde gözeneklilik oranı azalır. Genellikle katı hal reaksiyonları, polimorfik dönüşümler, kristal bileşenlerin ayrışması gibi birçok oluşum gerçekleşir.

Metalik etki veren sır oluşumunda gerçekleştirilmesi gereken mikroyapıda refraktif indisi yüksek kristal oluşumunun sağlanmasıdır. Gerçekleşen mekanizmanın anlaşılması açısından çekirdek oluşumu, kristal büyümesi ve oluşumu gibi temel aşamaların anlaşılması gerekir. [10]

4.1.1 Çekirdek oluşumu

Çekirdek oluşumu ve büyümesi süreci ile yeni bir faz oluşturulduğunda, süreç küçük bir alanda başlamalı ve zamanla genişlemelidir. Başlangıçta çekirdeğin yüzey enerjisi yüksek olduğundan kararsızlık eğilimi söz konusudur. Çekirdek büyüdükçe oluşum için gerekli serbest enerji artar. Çekirdek kritik boyuta ulaştığında serbest enerji azalır ve daha kararlı bir sistem oluşur. Şekil 2 'de çekirdeğin kararlı hale gelmesi için kritik boyuta ulaşması gerektiği görülür. İlk çekirdek bir sonraki çekirdek için başlangıç olur. [10]



Şekil 2 – Çekirdeğin serbest enerjine çekirdek yarıçapının etkisi [10]

Çekirdeklendirici hem kristalleşme göstermeyen bir kompozisyonun hacimsel çekirdeklenmesine sebep olan, hem de eğer kompozisyon düşük hacimsel genişleme sergilerken bunu arttıran bir ilave malzemesi biçiminde tanımlanabilir. TiO_2 , P_2O_5 ve ZrO_2 , alumina silikat esaslı sistemlerde çoğunlukla çekirdeklendirici olarak görev yapar, hacimsel kristalleşmeyi sağlar. Ağırlıkça % 2-20 oranında katılırlar. Difüzyon ve çekirdeklenme hızını arttırmırlar. Çekirdekleştiricilerin temel işlevi çekirdeklenme yüzey enerjisini, yani çekirdeklenme için gerekli aktivasyon enerjisini düşürerek nüvelerin oluşmasına olanak vermek ve sistemin kinetik parametrelerini uygun hale getirmektir. TiO_2 , P_2O_5 ve ZrO_2 'un dışında HfO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Cr_2O_3 , MoO_3 ve WO_3 gibi yüksek değerlikli geçiş metal oksitleri de etkin çekirdekleştiricilerdir.

Düşük alüminalı kompozisyonlarda en etkili çekirdekleştirici eleman P_2O_5 'tir. Yüksek alüminalı kompozisyonlarda bu görev TiO_2 tarafından sağlanmaktadır. Çok düşük genişlemeli seramiklerde ZrO_2 gibi çekirdeklendiriciler kullanılabilir. [11]

4.1.1.1 Homojen çekirdeklenme

Homojen bir fazdan çekirdeklenmeye homojen çekirdeklenme denir. Yüzeyler, tane sınırları, ikincil gazlar ve yapıdaki devamsızlıklar ise heterojen çekirdeklenme için ideal alanlardır. Heterojen çekirdeklenme daha yaygın olarak görülür. Çekirdek oluşumu için iki faz arasında ara yüzeyin oluşması ve sistemin serbest enerjisinin artması gereklidir. Çekirdek yeterli büyüklüğe ulaştığında serbest enerjide değişime sebep olur. Serbest enerjinin bölgesel olarak azalması yeni fazın oluşumunu tetikler. Çekirdek oluşum kinetiği serbest enerji, yüzey enerjisi ve taşınım hızının sonucu oluşur. [10]

4.1.1.2 Heterojen çekirdeklenme

Yapısal bir takım bozukluklar, safsızlıklar ve reaksiyonun gerçekleştiği hacmin duvarları heterojen çekirdeklenme için uygun ortamlardır. Bu ortamlar çekirdeklenme için gerekli serbest enerji bariyerinin düşürülmesini sağlarlar.

Söz konusu yüzeylerde çekirdek oluştuğunda çekirdek – ana faz ara yüzeyi gelişir. Düşük enerjiye sahip yüzeyler ile yüksek enerjiye sahip yüzeyler yer değiştirir. Bu da yüzey enerji değişimine yol açar. [10]

4.1.2 Kristal büyümesi

Doğunluk derecesine ve sıcaklık şartlarına bağlı olarak kararlı çekirdek sabit bir hızda gelişir. Kristal ve kristalin geliştiği fazın ara yüzeyi kristallenme kinetiği ve morfolojisi üzerinde oldukça etkilidir. Kristallenme mekanizmasını anlamak için ara yüzeyden yola çıkılarak çok çeşitli varsayımlar ve süreç modelleri oluşturulmuştur. Yüzey gelişimi, vida dislokasyonu şeklinde gelişim, düzgün olmayan yüzeyde gelişim gibi birçok model öne sürülmüştür.

Artistik etkiler veren sırlarda kristal içeriğinin kontrol edilebilir olması istenir. İnce sır tabakasında büyük boyutlu kristal oluşumunu sağlamak için sır kompozisyonunda çekirdeklenme ve kristal büyüme hızının farklılaşması gerekir.

Kobalt gibi renklendiriciler camsı fazdan çok kristal fazda yoğunlaşma eğilimindedirler. Renkli, parlak kristaller bu sayede oluşturulur. [10]

Beklenen en önemli özellik uzun kristalizasyon sürelerine ihtiyaç duymadan uygun özellikte kristallerin oluşmasıdır. Kompozisyonda *modifiye edici* oksitler yüksek oranda bulunduğu kristalizasyon kolaylaşmaktadır. Ancak, modifiye edici oksitlerin miktarı soğutma sırasında kontrolsüz kristalizasyona yol açacak kadar olmamalıdır. Li_2O , ZnO , CaO , BaO , Na_2O ve K_2O modifiye edici olarak kullanılırlar. [11]

Metalik sırlar yüksek oranda yansıma gösteren kristallerin camsı faz içinde düzenli dağılımıyla oluşur. Doğrudan gün ışığı kristallerin parlamasını sağlar. Işığın vurma açısına göre parlaklık etkisinde değişim görülür. Cr, Cu, Fe, Ni ve Mn gibi metaller ve oksitleri kullanılır. Metalik etki, metal oksitlerin fritlerle karıştırılması veya kristal formdaki hammaddelerin ham sır şekline dönüştürülmesi ile elde edilir. Pişirim esnasında metal oksit çözünür, soğuma esnasında ise kristallerin oluşumuna destek verir.

Yapıda demir oksit kullanılması durumunda oluşacak hematit kristalleri parlaklığı sağlar. Kristallerin şekline bağlı olarak yansıma derecesi değişkenlik gösterir. Bakır eklenmesi durumunda çok farklı etkiler elde edilebilir. Yoğun yeşil rengin yanı sıra, mavi, gümüş veya altın tonlarında metalik parlak sırlar ve gümüş tonunda mat metalik sırlar oluşabilir. Demir (III) oksit ağırlıkça % 10-30 oranlarında kullanılabilir. Kristal gelişimi açısından düşük viskozite istendiğinden kurşunlu ve borlu sırların demir oksit ile kullanımı tercih edilir. Alumina içeriği viskozitenin kontrolü açısından düşük olmalıdır. Demir oksitin frit formunda katılımı da mümkündür. Ancak, sır içerisinde doğrudan kullanılması kristalleşmeyi kolaylaştırır.

Isıl işlem iki aşamadan oluşur. İlk aşamada metal oksit eriyik içinde çözünmeli, ikinci aşamada kontrollü soğutma uygulanarak kristallerin oluşumuna izin verilmeli, ya da daha düşük sıcaklıkta bekleme süresi arttırılarak kristal gelişim hızının yüksek olması hedeflenmelidir. [12]

4.1.2.1 Kristallenmenin viskoziteye etkisi

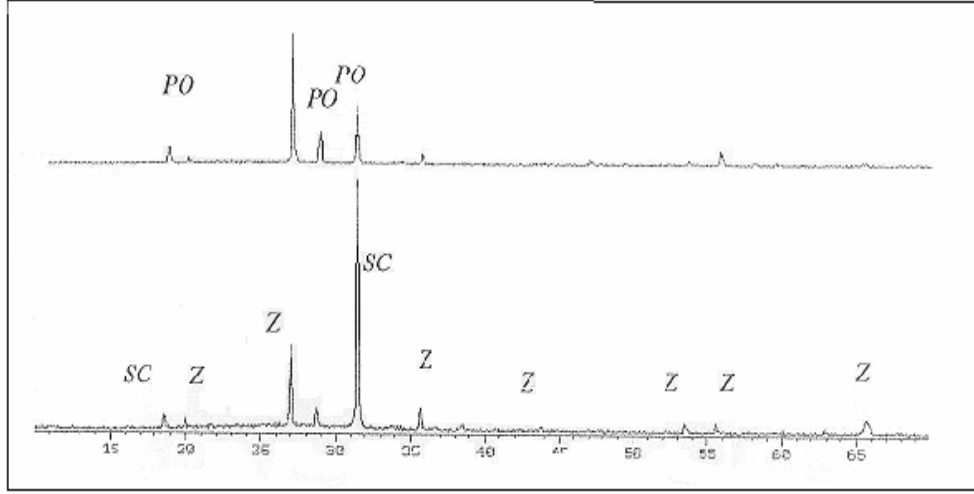
Numune yüzeysel kristalleşme gösteriyor ise, eriyik kristal kütlesi altında hapsolür. Eriyiğın viskozitesinden çok daha yüksek viskozite oluşur. Kristaller eriyik ile aynı kompozisyona sahip ise viskozite üzerinde belirgin bir etki görülmez. Kristaller eriyik ile farklı kompozisyona sahipse, kristalleşme oldukça viskozitede azalma veya artış görülür. Kristaller kümelenmiş ise görünen viskozite blok etkisine bağılı olarak artar. Tamamen kristalleşmiş yapı söz konusu ise akışkanlık azalır. Kristal yerleşimi ve kompozisyonu kadar şekli ve boyutu da viskozitede etkendir. [13]

4.2 Molibdenyum (Mo) ve Tungsten (W) Oksitleri İle Devitrifikasyon

Sorli ve ark. nın [14] yapmış olduğı çalışmada MoO_3 , WO_3 içerikli sırlarla lüster etkisi elde edilmiştir. Diopsit ve zirkon esaslı fritlere WO_3 ve MoO_3 % 4 ve % 3 oranlarında ilave edilmiştir. 1140°C 'de devitrifikasyon sonucu tetragonal şekilli şelit (CaWO_4) ve povelit (CaMoO_4) kristalleri oluşmuştur.

Psödokübik şekle sahip devitrifiye povelit ve şelit iğne yapılı zirkonla birlikte kristalleşir. Yüksek refraktif indis sayesinde sıra parlaklık verirler. Povelit ve şelitin yoğun olarak kristalleşmesi sonucu zirkon kristallerinin görülmesi güçtür. Povelit ve şelit aynı yapıya sahip olup XRD difraktogramları Şekil 3'te görüldüğü gibi çok benzerdir.

2 μm genişliğinde tetragonal kristallerin bir araya gelerek oluşturduğu 10-20 μm büyüklüğünde kümeler görülmüştür. Kristal gelişiminin mekanik özellikleri değıştirmediği tespit edilmiştir.



Şekil 3 - Şelit ve povelit kristallerinin XRD diyagramı
(Z: Zirkon, PO: Povelit, SC: Şelit) [14]

4.3 Seryum (Ce) ve Zirkonyum (Zr) Oksitleri İle Devitrifikasyon

Seryum ve zirkonyadan oksit esaslı camlarda nüve geliştiren oksitler olarak bahsedilir. Homojen olarak çekirdeklenme oluşumu hedeflenir. ZrO_2 CeO_2 'ye çekirdeklenme için yardımcı olur. Her iki oksit kararlı nüve oluşturarak $Ce_xZr_yO_2$ kristal gelişimini sağlarlar. $Ce_xZr_yO_2$ katı çözelti oranı arttıkça zirkon kristallerini oluşturan zirkonya azalır.

Fritta S.L. Firması'ndan Belda ile İspanya Seramik Teknoloji Enstitüsü'nden Escardino ve ark. nın [15] yaptığı çalışmada CeO_2 ve ZrO_2 esaslı ticari frit kullanılmıştır. 40 μm 'lik eleğin üstünde % 2 kalacak şekilde frit öğütülmüş, transparant sırlı duvar karosu bünye üstüne baskı yapılmıştır. Isıtma hızı, maksimum pişirim sıcaklığı ve bu sıcaklıkta kalma süresi gibi parametrelerde değişiklik yapılmış, kristal boyutuna ve kristal gelişimine etkisi incelenmiştir. Devitrifikasyon sonucu petedunit ($ZnO.CaO.2SiO_2$), zirkon ($ZrSiO_4$) ve seriyanit ($Ce_xZr_yO_2$) kristal fazları gelişmiştir.

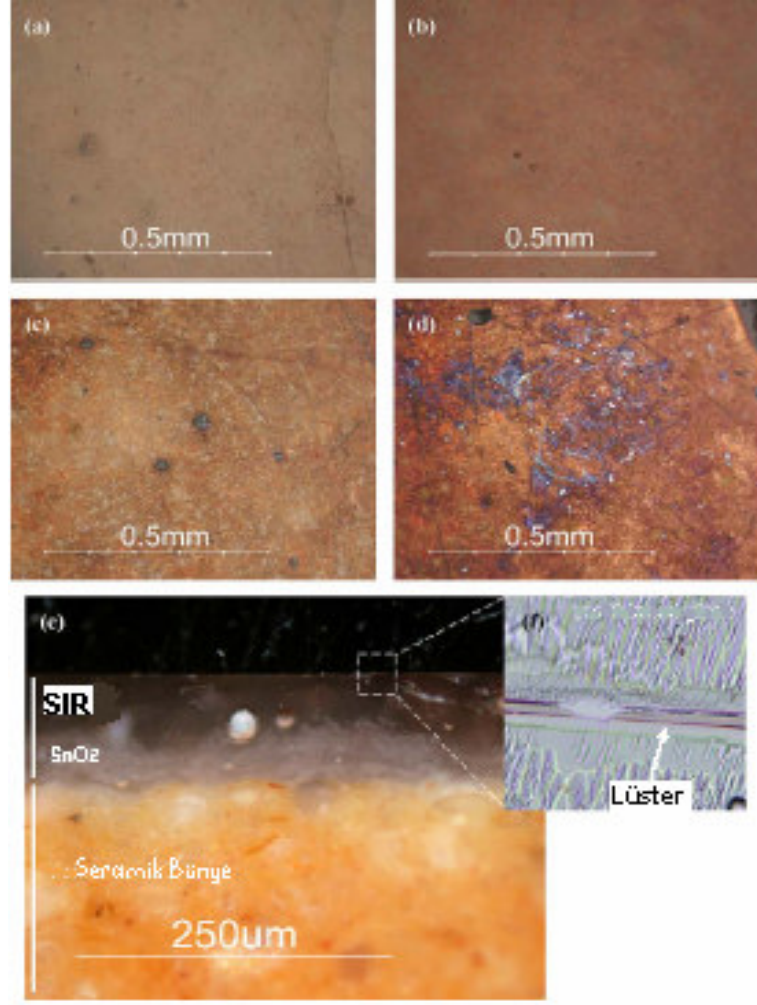
Çalışmada pişirim sıcaklığı sabit iken ısıtma hızı 1°C / dak. 'dan başlayarak 50°C / dak. 'ya kadar arttırılmıştır. Isıtma hızı arttıkça XRD' de var olan $Ce_xZr_yO_2$ pik şiddetinin azaldığı, ortalama kristal boyutunun düştüğü belirlenmiştir. Maksimum pişirim sıcaklığı arttıkça $Ce_xZr_yO_2$ miktarının azaldığı, buna paralel olarak kristal boyutunun kademeli olarak arttığı vurgulanmıştır. Isıl işlem sıcaklığı sabit olup süre arttırıldığında kristal boyutunun arttığı, paralel olarak $Ce_xZr_yO_2$ XRD pik şiddetinin yükseldiği görülmüştür.

4.4 İyon Değişimi İle Yüzeyde Film Oluşumu

4.4.1 Gümüş ve bakırın kullanımı

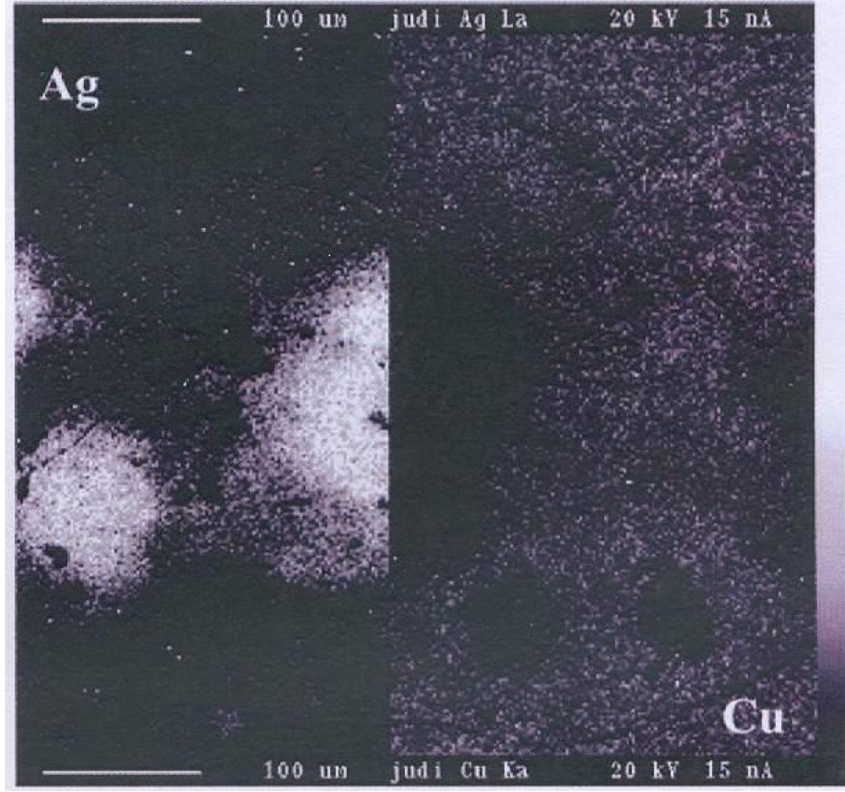
Pradell ve ark. nın [3, 16] yürüttüğü çalışmalarda gümüş ve bakır kullanımından geniş olarak bahsedilmektedir. Yapılan çalışmada kurşun esaslı sırla kaplı 5x5 cm ebadındaki bisküvi pişirilmiş, lüster tozu suyla karıştırılmış ve pişmiş yüzeye fırça yardımıyla sürülmüştür. Lüster tozu % 12 kuvars (SiO_2), % 43 illit, % 10 kalsit ($CaCO_3$), % 15 demir oksit (Fe_2O_3), % 7 alçı ($CaSO_4.2H_2O$), % 13 tenorit (CuO) ve % 0.15 gümüş (Ag_2O) içeriklidir.

Lüsterli karolar redükleyici atmosferde, 550°C'de 20 dakika aralıklarla fırından çıkarılmış ve suyla şoklanmıştır. Şekil 4'te görüldüğü üzere 1. numuneden 4. numuneye doğru lüster gelişimi izlenmiştir. Lüster tabakası ham boya ve sır yüzeyi arasındaki reaksiyon sonucu oluşur. Bakır ve gümüş katyonları (Ag^+ ve Cu^+) alkalilerle (Na^+ ve K^+) iyon değişimi sonucu sıra girerler. Penetrasyon derinliği sır için 2.5µm, lüster için 2µm olarak belirlenmiştir. Metal iyonları sırnın içerisine difüze ederler. Metal iyonları nano boyutunda indirgenir. Şekil 5'te bakır ve gümüş açısından zengin alanlar görülmektedir. [3]



Şekil 4 – 5x5 mm ebadında alınan lüster yüzeylerinin optik mikroskop görüntüleri

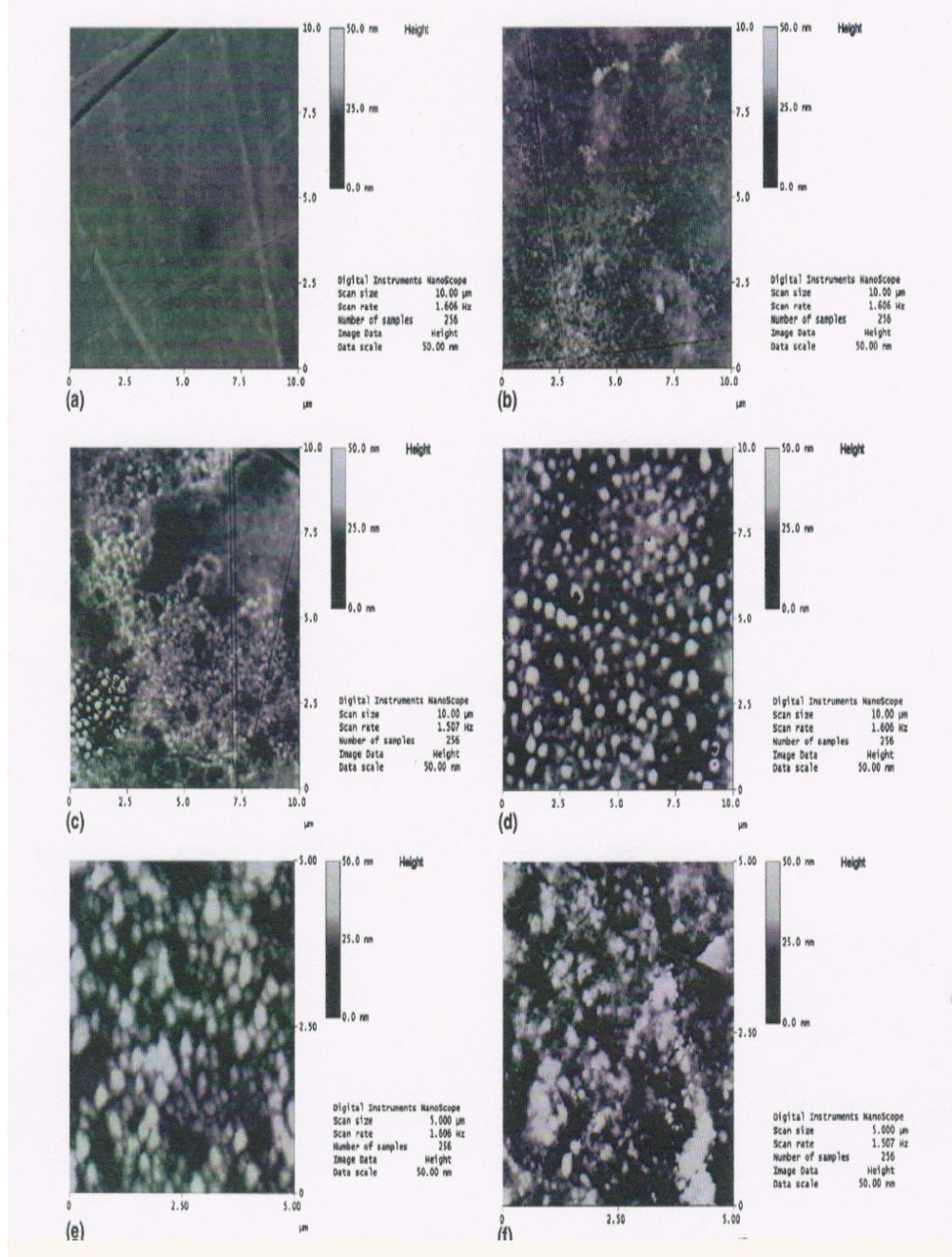
- a) 1.numune b) 2. numune c) 3. numune d) 4. numune
e) 4.numune yanal kesiti f) üst sır tabakası [3]



Şekil 5 – Elektron Prob Mikroanalizi (EPMA) ile incelenen gümüş kümeleri ve bakırın dağılımı [3]

Gümüş bakıra göre daha yüksek iyon değişim kapasitesine sahiptir ve daha kolay indirgenir. Gümüş iyonları sırt yüzeyine girişte metale indirgenir. Bakır gibi sırt içerisine difüze edemezler. Nano boyutunda kristallerin oluşum kinetiğini sıcaklık, yükseltgenme indirgenme süreçleri, sırt kompozisyonu, lüster kompozisyonu gibi parametreler etkiler. [3]

Lüsterin gelişimi yüzey düzgünlüğünü etkiler. Nanometrik yuvarlak yükseltelerin oluşumuna bağlı olarak yüzey düzgünlüğü bozulur. Yüzey düzgünlüğü AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) ile tayin edilir. Yükseltelerin boyutu ve miktarı lüster oluşum süresince değişir. Şekil 6 'da 3 ve 4 no 'lu numunelerde 13. y.y. 'a ait ait orijinal numunelerdekine benzer görüntü elde edilmiştir.



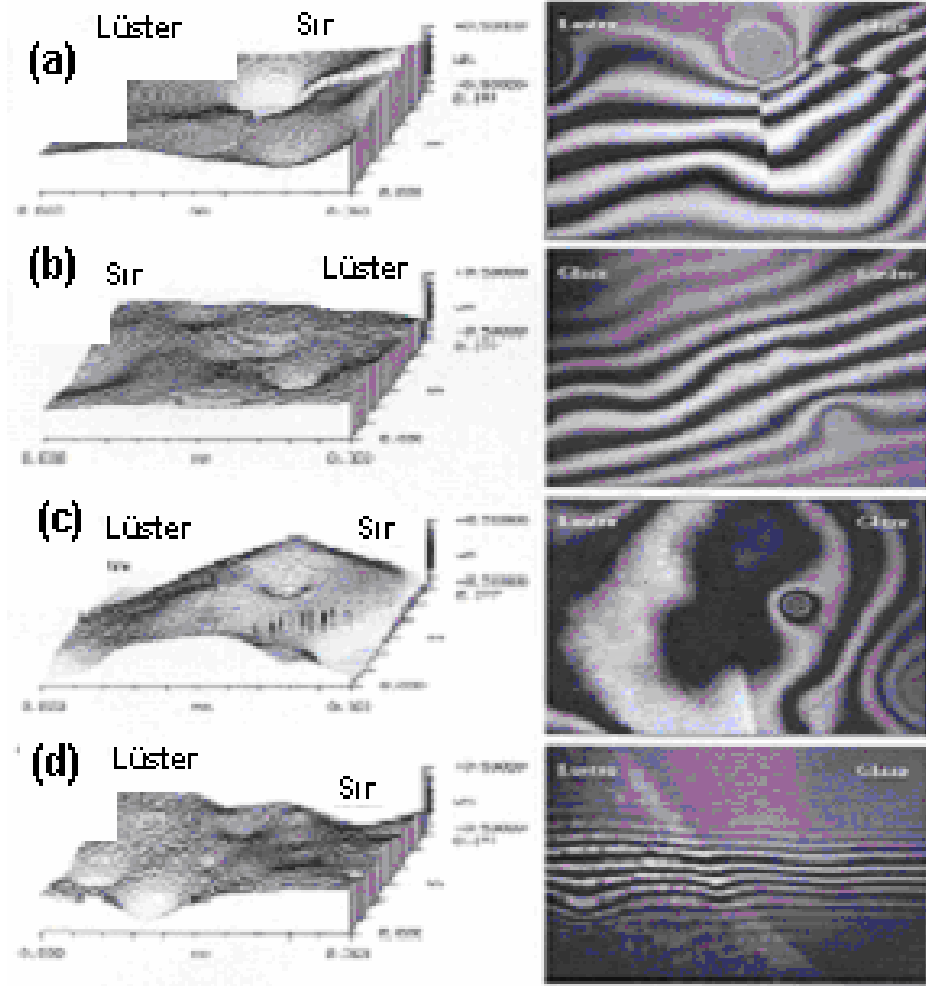
Şekil 6 – 10x10 ebadındaki numunelerin AFM görüntüleri

a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 no'lu numune

e) 13. y.y. 'a ait numunede bakırca zengin bölge

f) 13. y.y. 'a ait numunede gümüşçe zengin alan [3]

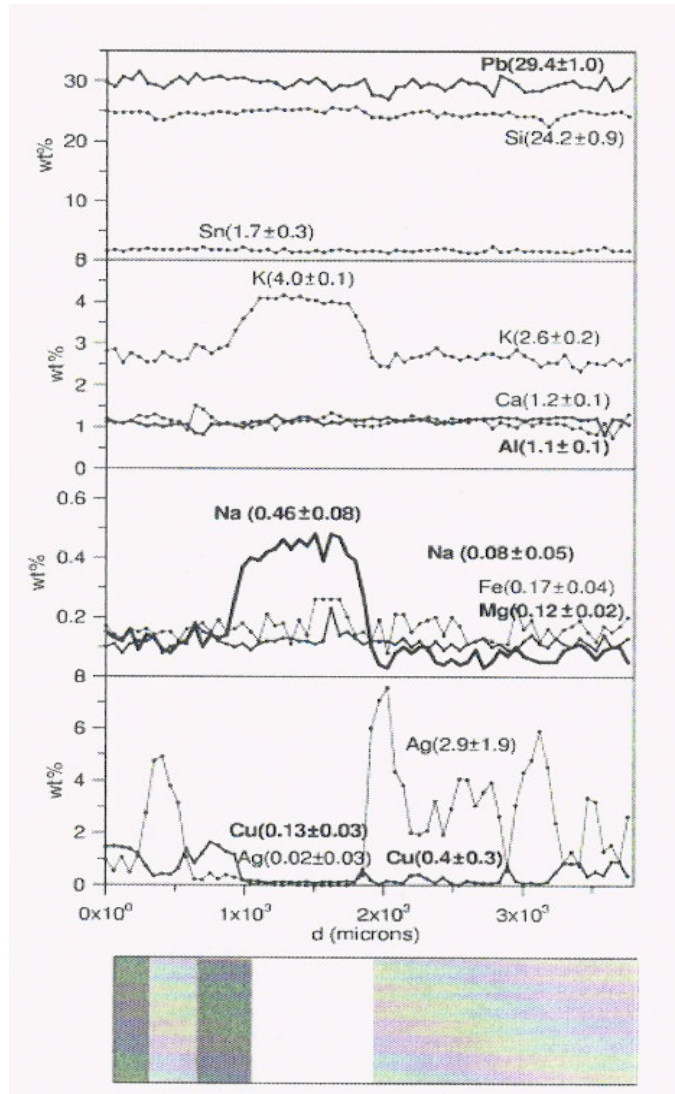
Lüster ve sır ara tabakası Zygo New View White Light Interferometre ile incelenmiş, lüster ve sır arasındaki topografi farkına bakılmıştır. (Şekil 7) Lüster ve sır arasında herhangi bir sınır görülmemiştir. 1. numuneden 4. numuneye doğru lüsterin gelişimi görülmektedir. [3]



Şekil 7 - 10*10 µm ebadında alınan lüster yüzeylerinin taramalı beyaz ışık interferometre görüntüleri

a) 1. numune b) 2. numune c) 3. numune d) 4. numune [3]

13-14. y.y. 'a ait lüsterin elektron uçlu mikrokimyasal analizinde 0.5-1.0 μm kalınlığındaki tabaka parlatmaya müsaade etmeyeceğinden doğrudan yüzey incelenmiştir. Şekil 8 'de lüster dekorun metal bileşenleri gümüş (Ag) ve bakır (Cu) ile sır yapısındaki sodyum (Na) ve potasyum (K) arasında ters korelasyon görülmektedir. Sır yapısındaki alkali iyonları ile ham lüsterdeki metal katyonun pişirim esnasında iyon değişimi yaptığı saptanmıştır. [17]



Şekil 8 - 13. y.y. 'a ait lüster dekorun kimyasal yan kesiti [17]

Şekil 8 'de açık gri görülen kahve renkli lüster gümüşçe zengin alanlar iken, koyu gri görülen kırmızı renkli lüster bakırca zengin alanlardır. Sodyum ve potasyumun sırdaki içeriğinin azalması belirgin olarak görülmektedir.

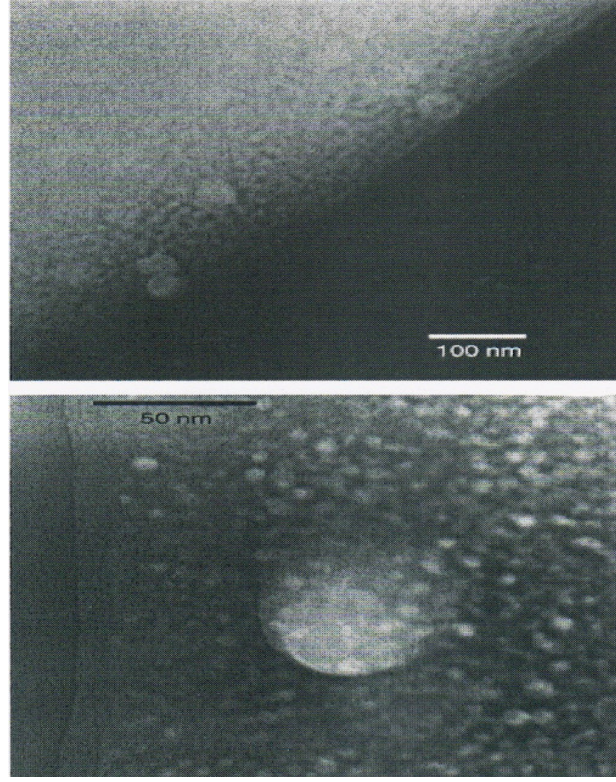
Sırdaki silis (Si), kurşun (Pb), kalsiyum (Ca), alüminyum (Al) bileşenleri değişim göstermez. Kalay (Sn) açısından zengin kümeler kurşun içerikli sırda opaklık amacıyla kullanılan kassiterit (SnO_2) kristalleridir. Camsı matriste yer alan Sn^{+2} Ag^+ 'in Ag^0 'a redüklenmesini hızlandırır. Sn^{+2} Sn^{+4} 'e oksitlenir. Difüzyon ve değişim mekanizması nedeniyle büyük boyutlu kümeler yüzeye yakın kısımlarda oluşur. Küçük boyutlu gümüş kümeler metal gümüş atomlarının düşük difüzyon katsayısından kaynaklanır. Yapıda metal atomları dışında Ag^+ , Cu^+ iyonlarının varlığı, metal atomların yoğunluğu ve boyutu, gümüş agregaların oluşumu lüsterin optik özelliklerini etkiler.

Oluşturulan numunelerin yan kesitinde yapılan Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) analizi Şekil 9 'da gösterilmiştir. Mikroyapı eski lüsterlere çok benzerdir, ancak kristallerin yoğunluğu az ve çapı düşüktür. 30 nm çapındaki çok az sayıda bakır kristallerinin yüzeye yakın olduğu görülür. Eski lüsterlerde ise kristal boyutu 50 nm 'yi bulur. [17]

Sadece sır yüzeyinin görünüşü değil, iç yapısı ve morfolojisi de ilgi konusudur. Lüsterli sırlar nano boyutunda kristaller içerdiklerinden Geçirimli Elektron Mikroskobu-TEM malzeme morfolojisini açığa çıkarmak açısından önemli bir bilgi kaynağıdır.

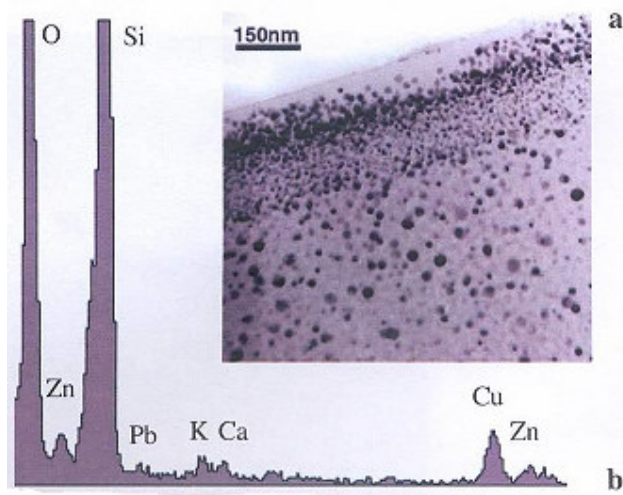
13. y.y. 'dan 15. y.y. 'a kadar olan lüsterlerin TEM (geçirimli elektron mikroskobu) analizinde nano boyutunda metal kümelerin camsı matriste gömülü olduğu görülmektedir. Nano boyutunda yapı, çekirdeklenmenin fazla ve tane büyümesi hızının düşük olması ile gerçekleşir. [18]

Pradell ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada beyaz bünyenin üstü sıra derinlik veren, yansıtıcı yüzey oluşturan beyaz angop ile kaplanmıştır. Bakır ve gümüş tozlarının karışımı beyaz altlığa uygulanmış ve 600°C 'de pişirilmiştir.

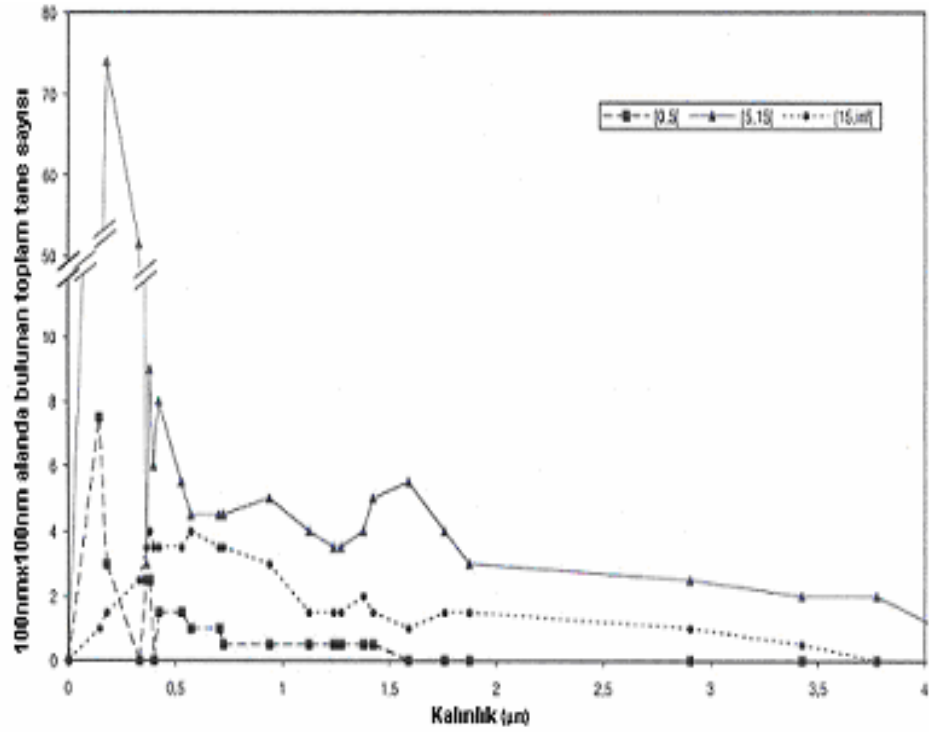


Şekil 9 - 13. y.y. 'a ait lüster dekorlar kopyalanarak oluşturulan numunenin TEM görüntüsü [17]

Beyaz tabakanın üst kısmında lüster tabakasını oluşturan nano boyutunda kristaller içerdiği, lüster tabakanın üstünde kristal içermeyen ince bir tabaka olduğu görülmüştür. (Şekil 10a) Transparan üst tabakanın 40-70 nm kalınlığında olduğu, EDX analizinde Si, O, Cu, K, Zn ve düşük miktarda kurşun içerdiği tespit edilmiştir. (Şekil 10b) 200 μm kalınlığındaki opak beyaz tabakanın 150-300 nm çapında değişen kristallerle dolu olduğu, kristallerin büyük gruplar halinde kümeleştiği görülmüştür. Transparan üst tabakanın sonunda yüzeyden belli miktar uzakta ilk nano boyutunda kristaller yer almıştır. Yüzeyden 4 μm aşağıya kadar kristallerin bulunduğu, üst kısmın 140-180 nm derinliğinde olduğu tespit edilmiştir. Derinlik profili açısından Şekil 11 bilgi vermektedir. Çoğunlukla 5-15 nm aralığında kristaller görülür. 5nm'den küçük ve 15 nm'den büyük kristaller daha az sayıda mevcuttur. Kristal sayısı üst yüzeye göre daha azdır. 400 nm sonrası ortalama kristal boyutu sabittir. [18]



Şekil 10 – a) Lüster tabakasının görünümü
b) Transparan üst tabakaya ait EDX spektrumu [18]



Şekil 11 – Penetre kalınlığına bağlı olarak kristallerin nicel yoğunluğu [18]

Geleneksel TEM kullanıldığında kristallerin çoğunluğunun küresel olduğu görülür. Düşük enerjili küçük tanelerde olduğu gibi bazı kristaller küp-oktahedral morfoloji gösterirler. Cam içerisinde gelişen kristallerde bu şekil olması beklenir. Yüksek çözünürlüğe sahip TEM (HRTEM) kullanılarak kristallerin cinsi tayin edilir. Latis parametresinin ölçülmesi ve kristal oryantasyonunun incelenmesi sonucu kristal cinsi tespit edilebilir. EDX ile elementel kompozisyon belirlenebilir. [18]

4.4.2 Demir (Fe), titan (Ti) ve kobalt (Co) kullanımı

Yüzeyin parlaklığı malzemenin yüksek refraktif indise sahip olmasına ve yüzeyin düzgünlüğüne bağlıdır. Yüksek refraktif indise sahip ince metal oksit tabakasının varlığı parlaklık etkisini sağlar. Nitrat ve klorürlerden oluşan metalik tuzlar/alkali içerikli oksitlerden gelen metalik katyonlar kullanılır. Bahsedilen içeriğe sahip 3. pişirim baskı malzemeleri ile yansıtıcı kaplamalar üretilir.

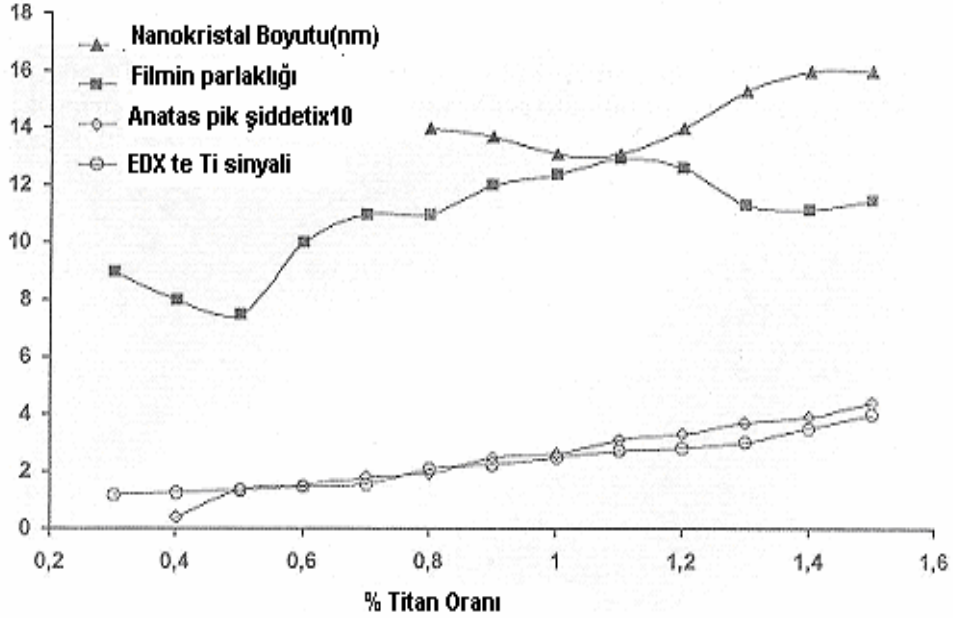
Sanmiguela ve ark. Demir (Fe), Titan (Ti) ve Kobalt (Co) içerikli malzemeler kullanarak lüster etkisini elde etmeye çalışmışlardır. Elementin konsantrasyonu, ısıl işlem sıcaklığı ve süresi etkileyici parametreler olarak tespit edilmiştir. Demir, titan ve kobaltın metalik tuzları alkol esaslı çözelti ve medyum ile karıştırılmış, karışımın homojen hale gelmesi sağlanmıştır. Daha önceden pişmiş sır yüzeyine baskı yapmaya hazır hale getirilmiştir. CaO – ZnO – SiO₂ – ZrO₂ sistemine dayalı düşük miktarda zirkon ile kristalleşen sır kullanılmıştır. Hazırlanan numuneler 820°C 'de 5 dakika ısıl işleme tabi tutulmuştur. [19]

900°C'de sinterleşen sır ile baskı malzemesinin etkileşimi şu basamakları içerir:

- Sırın düşük yüzey gerilimine ve medyumun yüksek viskozitesine bağlı olarak sır yüzeyinde malzeme birikimi gerçekleşir.
- 150-250°C'de organik malzemeler uzaklaşır.
- 300-400°C'de aralığında erimiş tuzlar ayrışır.

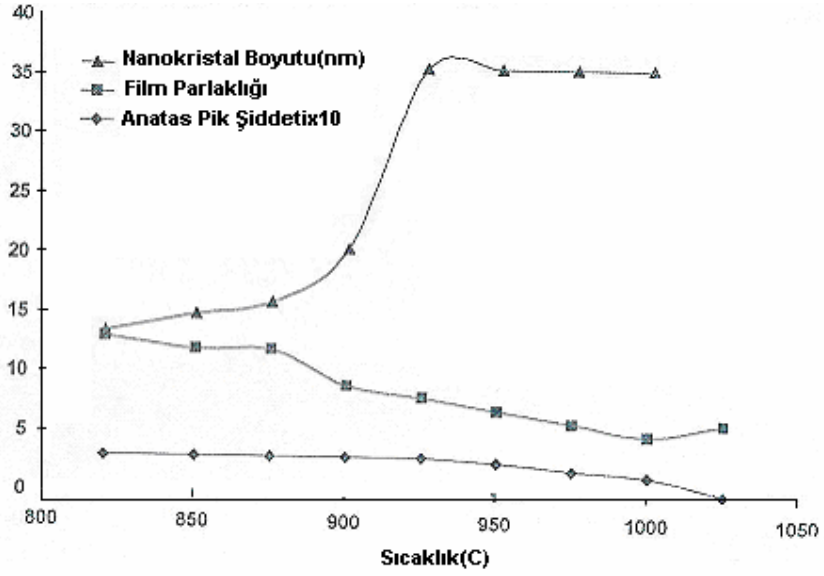
- Ayrışma sırasında oluşan oksit kristalleşir, yüzeyde kristaller oluşur, nano boyutunda kristaller agregaları meydana getirir.
- Sinterleşme sıcaklığının üstünde sıvı viskozitesi düşer, oksit buhar basıncı yükselir, buharlaşma sonucu film zarar görür. Film kalınlığı azalır. Yumuşama sıcaklığına doğru film tamamen kaybolur.

Yapılan çalışmalar sonucunda refraktif indisi yüksek olan titan ile en başarılı lüster geliştirilmiştir. Agregaları oluşturan nano kristallerin boyutu ile ilgili Fe için 5.2 nm, Co için 11.3 nm, Ti için 14 nm yarıçap öngörülmüştür. Şekil 12 incelendiğinde parlaklığın %1.1 Ti oranında maksimuma ulaştığı görülür. Bu durumda nano kristallerin boyutu minimumdur. Kristaller büyüdükçe yüzeyde kristal yoğunluğu artar, parlaklık azalır. Ti oranı arttıkça anatas kristalleri fazlalaşır. EDX’te saptanan pik şiddeti artar. [19]



Şekil 12 – Nano kristal boyutu ve film parlaklığının, anatas piki ve Ti sinyaline bağlı değişimi [19]

Şekil 13'te sıcaklık arttıkça kristal boyutunun arttığı, parlaklığın azaldığı görülmektedir. Çözünme ve buharlaşmanın etkisi sonucu sır yumuşama sıcaklığına yaklaşıldığında anatas yapıda görülmez.



Şekil 13 – Kristal boyutunun ve parlaklığın sıcaklığa bağlı değişimi [19]

Maksimum sıcaklıkta kalma süresinde artışın kristallerin boyutuna etkisinin olmadığı, sır sinterleşme sıcaklığının üstünde anatas konsantrasyonu ve parlaklığın azaldığı görülmüştür. [19]

5. METALİK SIRLARIN PİŞİRİLMESİ

Seramik ürünlerin büyük çoğunluğu oksitlerden oluşur ve yükseltgen atmosferde pişirilir. Yükseltgen atmosfer yüksek oranda havanın atmosferde bulunmasıyla oluşturulur. Oksijen seviyesinin kontrolü yükseltgenme işlemini etkiler ve organik bağlayıcıların yanma oranını kontrol etmeye yarar. Olgunlaşma sıcaklığı bekleme aralığında oksijenin % 2-3 gibi seviyede tutulması seramik bünyenin indirgenmesini önler. [20]

Kurşun zaten indirgenmiş olduğundan kurşun oksit içerikli sırlar kuvvetli yükseltgen atmosferde pişirilmelidir. Kurşun 1150°C üzerinde buharlaşır. Yüksek sıcaklık pişiriminde bu durum göz önüne alınmalıdır. [7]

Düşük sıcaklıkta, indirgen atmosferde karbon monoksit oluşur. Karbon monoksit renklendirici oksitteki oksijeni çeker. Bu durumda metal oksit saf metal haline geçer.^[9] % 4-5 karbon monoksit ile güçlü indirgen atmosfer oluşturulur. Olgunlaşma sıcaklığı sonrası oran % 1-1.5 karbon monoksite düşer. [9]

H₂/N₂ karışımının indirgen atmosfer olarak kullanılması durumunda redüksiyon lüsterinin oluşum mekanizması temelde şu adımları izler:

- Hidrojen gazının sıra içerisine difüzyonu
- Sıra içerisinde kimyasal reaksiyon
- Sıra içerisine doğru metal kümeler oluşturmak üzere metal atomlarının difüzyonu
- Metal iyonlarının sıra içerisine difüzyonu
- Reaksiyon bölgesinden sıra yüzeyine su difüzyonu

Redükleyici gaz sıra yüzeyinde belirli bir hızda akmalıdır. Böylece gaz fazındaki hidrojen konsantrasyonu yüzeyde sabit kalır. Kimyasal reaksiyon tek veya birden fazla adımda gerçekleşebilir. Metal kümeler görünür radyasyon ve metalik yansıma oluşturmak üzere büyük metal kümelerinin oluşumudur. Suyun difüzyonu termogravimetre ile ölçülebilir. Suyun yavaş hızla dış yüzeye doğru difüzyonu ile lüster oluşum hızı kontrol edilir. [16]

Lüsterler pişirim esnasında ısı çok hızlı yükseldiğinde veya istenilen sıcaklığın üzerine çıkıldığında yanabilir. Bu durumun aksine sırlı yüzeye tutunacak sıcaklığın altında pişirim yapıldığında ise lüsterler, çok kısa bir süre sonra kullanım esnasında tam tutunamadığı için aşınarak bozunmaya başlar. Bu nedenlerden dolayı yüzeyinde uygulama yapılacak olan sırnın yumuşama noktasına göre pişirim derecesi saptanır. [4]

6. METALİK SIR KULLANIMINI KISITLAYAN DURUMLAR

Metalik sırların çoğunluğu kurşun (II) silikat içerikli olduğundan bazı önlemler, gerek uygulama esnasında gerekse kullanım alanında uygulanmalıdır. Önlemler alındığı takdirde sağlığa zararlı etki söz konusu olmayacaktır.

Metalik sırn içeriği itibariyle asit direnci düşüktür. Bu nedenle metalik sırların yeme-içme amaçlı kaplar içinde kullanımı uygun değildir. [21]

Günümüzde kurşun oksitinin sır içinde kullanımı yasal şartlar açısından kabul edilmemektedir. Kullanım avantajlarının yanında kurşun oksit zehirlidir. Kurşun zehirlenmesi ihtimaline karşın kullanımı esnasında gerekli önlemler alınmalıdır. Zararlı buharların ve tozların solunması sonucu çözünebilir kurşun bileşikleri vücuda alınmış olur. Sır formülasyonu iyi yapılmadığı takdirde özellikle asidik ortamda kurşun çözelti içinde açığa çıkabilir. Bu tür sırlar yiyecek ve içeceklerle temas edecek şekilde kullanılırlarsa kullanıcının kurşun zehirlenmesi geçirmesi muhtemeldir. [6]

7. METALİK SIRLARIN TEK PIŞİRİM KARO KOŞULLARINA UYGUN HALE GETİRİLMESİ

Metallerin parlaklığı, metalik yansıması ve renklenmelerinden kaynaklanan estetiğin yanı sıra seramik ürünlerin monte, taşıma, değişim, termal ve akustik yalıtım kapasitesi, dekor olanağı bir arada kullanılmaktadır.

Tek pişirim seramik karolarının dekoru, kurşun gibi asal metallerin kompozisyon içerisine katılması ve düşük sıcaklıkta özel pişirim ve redüksiyon tekniklerinin uygulanmasıyla yapılır. Kimyasal kompozisyon istenen renk ve görünüme göre modifiye edilebilir. Uygun hammaddelerin kullanımı ve karışımın pişirimi sonucunda kristal faz yapısı oluşur. Kristalin yönlü oryantasyonu sayesinde metalik etki gelişir. Özellikle soğutma aşaması kristallerin oluşumu açısından önem arzeder. Seramik sektöründe kullanılan pişirim şartlarının bu doğrultuda uyarlanması gerekebilir. [22]

Hedeflenen yüzey, parlaklık, görünüm ve rengi elde etmek için en uygun kompozisyon belirlenmelidir. Oluşturulan kompozisyon üzerinden amaca uygun olarak angop, sır, pasta bazı, granül geliştirilebilir. Bordür, trim ve küçük ebatlı karolarda altın, krom ve gümüş görünümünde özel metalik etkiler oluşturulabilir. Bahsedilen etkiler iki şekilde oluşturulur:

- Altın, gümüş, platin gibi asal metalik çözeltileri bitmiş ürüne uygulanır ve düşük sıcaklıkta 3. pişirim ile tekrar pişirilir. Hammadde ve üretim süreci açısından maliyetler üstlenilmelidir.
- Seramik fırınların redükleyici atmosferde kullanılması ile metalik etki gelişir. Redüksiyon sonucu istenmeyen gazlar açığa çıkar. Yüksek oranda kararsız sonuç elde edilebilir. [22]

7.1 Tek Pişirim Karo Üretiminde Kısıtlayan Noktalar

Hazırlanan bileşiklerin çoğu sülfür ve civa içerikli organik malzemelerdir. Gümüş bileşikleri de zehirlidir. Ürünlerin elle teması ve süreç sonucunda atıl malzemelerin çıkması çevresel zararlara neden olabilir. Bunun yanında teknik

özelliklerin zayıf olması, üretimin kararlılığının olmaması problem yaratabilir. Dört temel madde tek pişirim karo şartlarında metalik sır veya baskılı ürün çalışmaya objektif yaklaşılmasına sebep olabilir:

- Geliştirilen ürünlerin formülasyonunda asal metallerin kullanılmaması
- Mevcut tek pişirim teknolojisi ve sırlama, dekorlama tekniklerinin uygulanabilir olması
- Teknik özelliklerin sağlanması
- Hammadde girdi ve üretim süreç maliyetlerinin azaltılması, diğer ürünlerle yarışabilirliğinin artırılması [22]

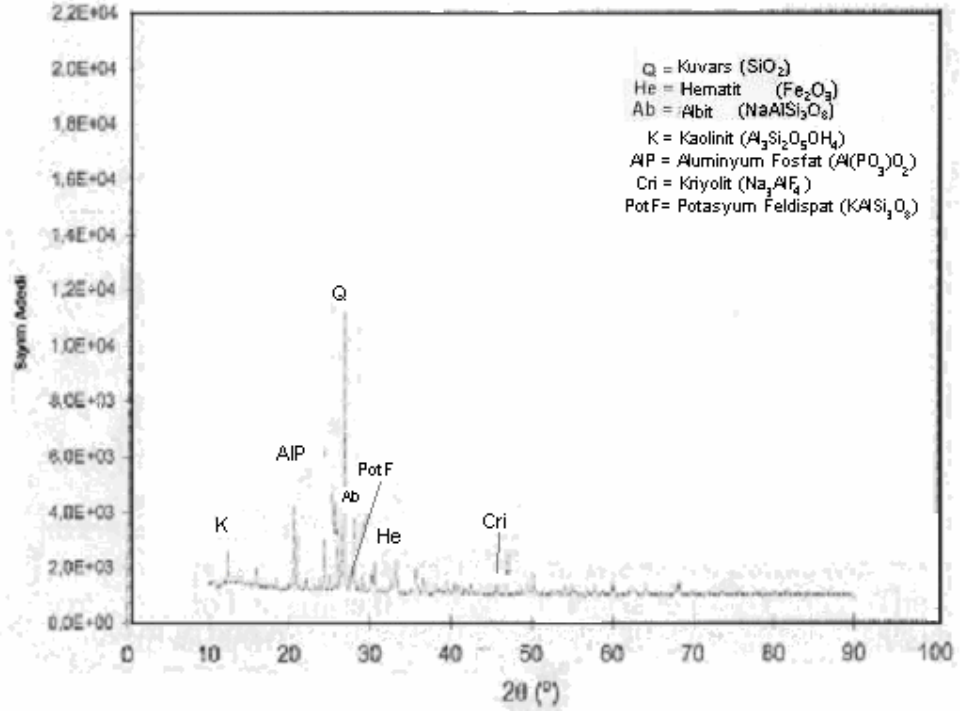
Cabrera ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada asal metaller kullanılmaksızın tabloda yüzdesel olarak kompozisyonu verilen oksitler kullanılmıştır. Hazırlanan kompozisyonlar bünye üstüne sırlanarak 1190°C maksimum sıcaklıkta pişirilmiş, normal soğutma uygulanmıştır. X Işını Floresan (XRF), X Işını Difraktometresi (XRD), Geçirimli Elektron Mikroskobu (SEM) gibi tekniklerle analiz yapılmıştır. Ağırlıkça yüzdesel içeriği verilen kompozisyon kullanılmıştır. [22]

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	P₂O₅	CaO	MgO	Na₂O	K₂O	Li₂O	ZrO₂	ZnO
24-51	7-21	10-30	7-27	0-7	0-6	0-8	0-8	0-6	0-10	0-10

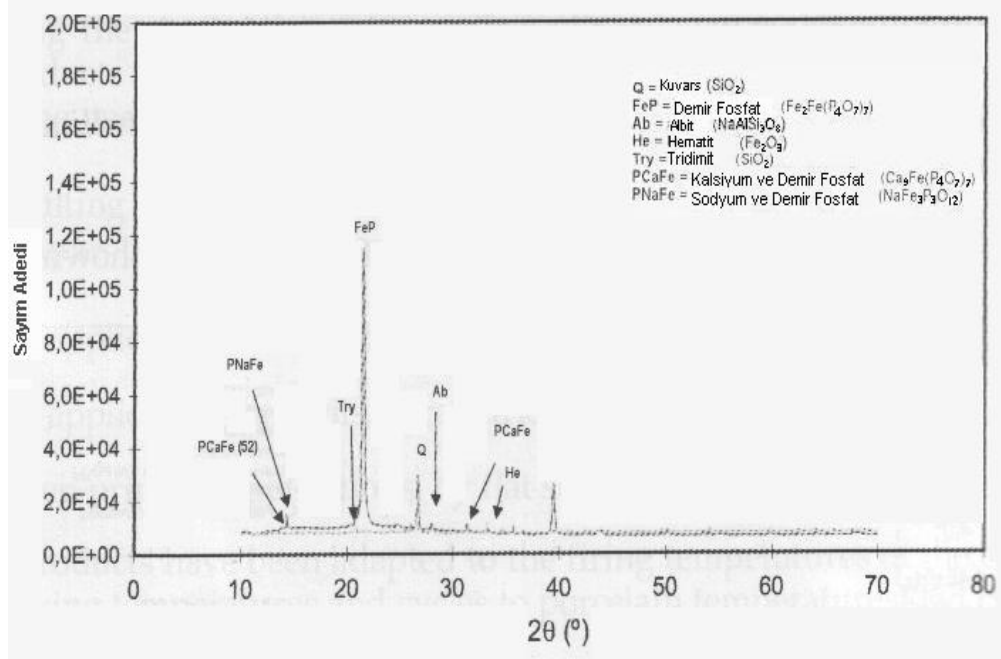
Ham sırnın XRD analiz sonucunda kuvars (SiO₂), hematit (Fe₂O₃), albit (NaAlSi₃O₈), kaolinit (Al₂Si₂O₅(OH)₄), alüminyum fosfat (Al(PO₃)₃), kriyolit (Na₃AlF₆) ve potasyum feldispat (KAlSi₃O₈) kristal fazları belirlenmiştir. (Şekil 14) [22]

Pişmiş sır yüzeyi ve sır tabakasında yapılan analiz sonucunda en şiddetli olarak demir fosfat (Fe₂Fe(P₂O₇)₂) piki tespit edilmiştir. Sır yüzeyinde kristal oryantasyonu fazla olduğundan pik şiddeti daha yüksektir.

Kuars (SiO₂), demir fosfat (Fe₂Fe(P₂O₇)₂) , albit (NaAlSi₃O₈), hematit (Fe₂O₃), tridimit (SiO₂), kalsiyum ve demir fosfat (Ca₉Fe(P₄O₇)₇), sodyum ve demir fosfat (NaFe₃P₃O₁₂) rastlanılan piklerdir. (Şekil 15)



Şekil 14 - Ham sırda rastlanan pikler [22]



Şekil 15 - Pişmiş sırda rastlanan pikler [22]

Karo kesiti incelemeye tabi tutulduğunda yüzeye yakın sır tabakasında fosfor, kalsiyum ve demirin var olduğu, yüzeyden içeri doğru silikaca zengin olduğu görülmüştür. Çözünen hematit yüzeyde gözlenmediği, kalsiyum, fosfor, demir fazına destek verdiği düşünülmüştür. Yüzeyden içeri doğru çözünmeyen hematit görülmüştür. Havayla temas halindeki yüzeyde metal etkiyi sağlayan açık renkli kristaller gözlenmiştir. [22]

7.2 Üretim Teknolojisi Seçimi

Hammadde karışımına işlem uygulayarak frit, sır, pasta bazı veya granül oluşturulabilir. Üretim seramik üretim teknolojisi kullanılarak yapılabilir.

- Yaş aplikasyon: kampana, disk veya basınçlı sırlama
- Kuru aplikasyon: granül veya frit formunda kuru aplikasyon makinaları ile uygulama
- Baskı aplikasyonu: elek baskı, silikon veya rotatif elek kullanım gibi teknikler uygulanabilir. [22]

7.3 Pişirimin Metalik Görünüme Etkisi

Yüksek sıcaklıkta pişen yoğun seramikler için hazır sır alternatifleri çok çeşitlidir. Sağlık gereçleri ve porselen karo için kullanım alanları mevcuttur. Günümüzde karo pişirimi 90 dakikanın altında gerçekleşir. Sırlı yüzey için reçete seçiminde hammaddelerin reaksiyon kinetiği ve sırnın yüksek sıcaklık özellikleri bilinmelidir.

Geleneksel pişirimde sırnın yüzey kompozisyonu eriyiğin viskozitesi ile kontrol edilir. Sinterleme sonrası denge şartlarına göre kristal fazlar nüvelenir ve eriyik içinde gelişir. Bununla birlikte sır eriyiğinin yüksek viskoziteli olması özellikle düşük sıcaklık aralığında kristalleşmeyi engeller. [23]

Laboratuar şartlarında ısıtıcı mikroskop ile fritli ve ham sırların sinterleme aşaması incelenebilir. Pişirim çevrimi boyunca hammaddeler ayrışır, camı veya kristal fazı oluşturan kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Erimeyi çekirdeklenme ve eriyiğin kristalleşmesi izler.

İyi kristallenmiş düşük poroziteli ürün elde etmek için camı kütlenin kristallenme öncesi yoğunlaşması gerekir. Doğru şekilde sinterleme işlemi için uygun frit kompozisyonunun seçimi ve istenilen oranda kristalleşme gerçekleşmesi gereklidir. Pişirim esnasında oluşan reaksiyon gazlarının çıkmasına yetecek düzeyde porozite gereklidir. Sırnın reçetesi uygun olgunlaşma süresi, istenen termal genleşme katsayısı oluşturacak şekilde ve alt bünye ile etkileşime göre belirlenir. Sırnın termal genleşme katsayısı bünyeninkine yakın olmalıdır. [24]

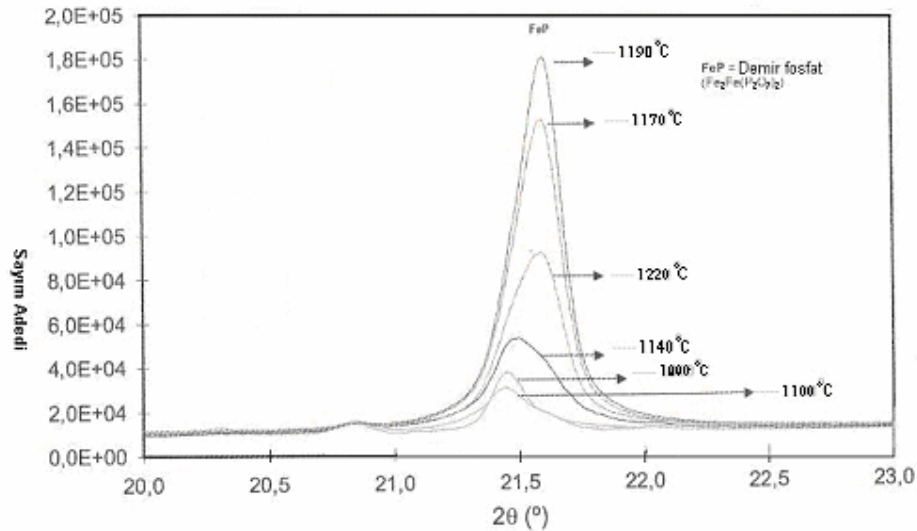
7.3.1 Pişirim esnasında soğutmanın etkisi

Cabrera ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, soğutmanın etkisini tespit etmek amacıyla iki çeşit soğutma denenmiştir. İlkinde laboratuar tipi mufl fırında 1190°C maksimum sıcaklıkta 8 dakika bekletilerek normal soğutma uygulanmış, diğerinde tepe noktasını geçtikten sonra parça çıkarılarak ortamdaki sıcaklıkta soğutulmuştur.

Normal soğutma uygulandığında metalik görüntü elde edilmiş, ortam sıcaklığında soğutulduğunda metalik görünüme sahip olmayan koyu renk elde edilmiştir. Normal soğuma sonucu dentritik kristallerin oluştuğu, diğer soğutma işleminde bu tip kristallerin gözlenmediği tespit edilmiştir. [22]

7.3.2 Pişirim esnasında sıcaklığın etkisi

Sırlı parçalar laboratuvar tipi mufl fırında farklı sıcaklıklarda pişirilmiş ve normal soğutmaya tabi tutulmuştur. Pişirim sıcaklığı arttıkça hematit çözünür ve fosfor, kalsiyum ve demirce zengin faz ile demir fosfat fazı yüzeyi kaplar. Şekil 16'da demir fosfat kristal fazının sıcaklık artışına bağlı gelişimi görülmektedir. Demir fosfat kristallerinin oranı fazladır. Sıcaklık daha da arttırılırsa faz yüzeyden içeri doğru çöker. Yüzeyde metalik etkiyi bozan koyu renkli alanlar oluşur. Yeterli sıcaklık şartı sağlanmazsa hematit ve iğnemi sodyum ile demir fosfat kristallerinden oluşan yapı elde edilir. Demir fosfat kristalleri daha az yoğunluktadır. EDX analiz sonucuna göre sıcaklık arttıkça yüzeydeki kalsiyum, demir ve fosfor miktarının arttığı görülmüştür. (Şekil 13) [22]



Şekil 16 - Normal soğutma şartlarında sıcaklık değişimine karşın demir fosfat pikinin değişimi [22]

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

8.1 Malzeme ve Karakterizasyon

Ticari olarak temin edilebilecek nitelikte 3 adet sır çalışmalarda referans alınmıştır.

- Ref 1 Color Esmaltes S.A.Firması'na ait bakır renkli metalik sır
- Ref 2 Color Esmaltes S.A.Firması'na ait koyu mavi renkli metalik sır
- Ref 3 Color Veggia srl Firması'na ait kırmızı renkli sır

referanslarına çeşitli analiz teknikleri kullanılarak ve gözle muayene yoluyla renk ve yüzey etkisi açısından yaklaşılmaya çalışılmıştır.

8.1.1 Malzeme

Alkali içerikli transparan frit, kalsiyum ve bor içerikli yüksek sıcaklık transparan friti, kurşun silikat ağırlıklı frit, kaolen, alumina, çinko oksit, demir ve bakır oksit bileşenleri kullanılarak çeşitli reçeteler geliştirilmiştir. En iyi metalik yüzey etkisinin elde edildiği reçetelerin içeriği Çizelge 1 'de, kullanılan diğer sırlık hammaddelerin kompozisyonu Çizelge 2 'de verilmiştir.

Çizelge 1 – Geliştirilen R1, R2, R3 ve R4 kompozisyonlarının yüzdesel içeriği

Ağırlıkça %	R 1	R 2	R 3	R 4
Kurşunlu Frit	50	50	30	30
Kalsiyum ve Çinkolu Frit	23	17	15	15
Yüksek Sıc.Trans.Frit	12	-	-	-
Yüksek Sıc.Opak Frit	-	10	-	-
Kaolen	10	10	10	10
Kuvars	-	-	15	15
Alumina	-	3	-	-
Çinko Oksit (min.% 99)	5	5	5	5
Demir Oksit (min.%90)	-	5	10	-
Bakır Oksit (%98)	-	-	15	15
Siyah Boya (Co-Ni-Mn)	3	-	-	-
Kahve Boya (Fe-Zn)	-	3	-	-

Çizelge 2 – Sır hazırlamada kullanılan hammadde kompozisyonlarının ağırlıkça yüzdesel içeriği

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Sivas Kaoleni	65,43	23,67	1,07	0,71	0,10	0,04	0,10	0,22
Kuvars	98,66	0,19	0,08	-	0,03	0,05	0,09	-
Alumina	0,01	98,50	0,03	-	-	-	0,50	-

8.1.2 Karakterizasyon yöntemleri

Ateşlemeli Hücre Plazması (ICP) analiz cihazı kimyasal analizlerin oluşturulmasında kullanılmıştır. (ICP, Optima 3000, Perkin Elmer, Amerika)

X Işını Difraktometresi (XRD) ile ham sırda ve pişmiş sır yüzeyinde oluşan kristal yapılar tayin edilmiştir. (XRD, Model Rint 2000 serisi, Rigaku, Tokyo)

Dilatometre ile numunelerin ısı genleşme katsayıları belirlenmiştir. (Linseis, Dilatometre L 75, Almanya) Netzsch STA 409 ile platin altlık malzeme kullanılarak, 10°C/dak. sabit hızla 1200°C maksimum sıcaklığa çıkılarak ağırlık kaybı ve gerçekleşen reaksiyonlar analiz edilmiştir.

Isıtıcı Mikroskop ile 50°C / dak. sabit hızla 400°C 'ye, sonrasında 10°C / dak. sabit hızla 1300°C maksimum sıcaklığa çıkılarak ergime davranışı incelenmiştir. (Misura 3, Expert Systems srl, İtalya)

Lazerli Tane İriliği Dağılım Cihazı ile tane yapısı incelenmiştir. (Malvern Instruments, Mastersizer Mikro, İngiltere)

Minolta Renk Ölçüm Cihazı ile L, a, b değerleri ölçülmüş, Higura Glosmetre ile parlaklık ölçülmüştür.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile numunelerin yüzeyi ve sırlı yan kesitleri incelenmiştir. (Zeiss, Supra 50 VP, Almanya) EDX ile noktasal analizler yapılmıştır. (Oxford Instruments, İngiltere)

8.2 Sırın Uygulama ve Pişirim Şartları

Reçeteler 1000 gr. 'lık bilyalı değirmenlere 500 gr. katı madde üzerinden doldurulmuş ve 50 dakika tur verilmiştir. Tur sonrası elek bakiye kontrol edilmiş, viskozite ve litre ağırlıkları ölçülmüştür. Belirtilen kriterler arası olması sağlanmıştır.

<u>Litre Ağırlığı (gr/L)</u>	<u>Viskozite (sn)</u>	<u>Elek Bakiye (45µ-%)</u>
1730-1780	10-12	1.0 - 1.5

Söz konusu şartlar sağlandıktan sonra 100 µm 'lik elekten geçirilmiş, elek altında kalan sır pistole yardımı ile yaklaşık 1650 gr/L de 400 gr/m² gelecek şekilde opak ve beyaz renkteki angoplu karoya sırlanmıştır.

Sırlar tek pişirim karo seramik bünye üstüne sırlanmış, karo seramik fırınında, 1175°C tepe sıcaklığına çıkılarak, 36 dakikada pişirim yapılmıştır.

8.3 Bitmiş Ürüne Uygulanan Testler

TS EN 14411 kapsamında bitmiş ürüne Çizelge 3'te belirtilen testler uygulanmıştır.

Çizelge 3 - Bitmiş ürüne uygulanan testler ve ilgili standartlar

TEST CİNSİ	UYGULANAN TEST STANDARDI
Asit Alkali Direnci	TS EN ISO 10545 -13
Ev Kimyasalları Testi	TS EN ISO 10545 -13
Aşınma Direnci (PEI)	TS EN ISO 10545 -7
Lekelenme Testi	TS EN ISO 10545 -14
Isıl Şoka Dayanım	TS EN ISO 10545 - 9
Basınçlı Buhara Dayanım	TS EN ISO 10545 - 11
Mohs Sertlik Tayini	TS EN ISO 10545 - 12

9. GENEL SONUÇLAR

9.1 Ham ve Pişmiş Sır Karakterizasyonu

Referans numunelerle yapılan karşılaştırma sonucunda dört adet reçetede en iyi sonuç alınmıştır. R3 reçetesinde mat metalik, R4 reçetesinde parlak metalik etki elde edilmiştir.

R1 kodlu reçetede yüzey parlaklığının fazla olduğu, R2 kodlu reçetede yüzeyde pinoller ve kabarmalar oluştuğu, R3 kodlu reçetede metalik etkiye benzer yansımalar olduğu, ancak matlık olduğu, R4 kodlu reçete yüzeyinde istenen metalik yansımaların elde edildiği gözlenmiştir.

9.1.1 Ham sır karakterizasyonu

ICP analizleri sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4 'te görülmektedir. Referans sırlarda yüksek oranda demir oksit kullanılmış, kuvars ve alumina yüksek oranda kullanılarak pişirim sıcaklığı yukarıya çekilmiştir. R1 ve R2 reçeteleri yüksek oranda kurşun oksit içeriğine sahiptir. Tek başına kurşun oksit kullanılması veya demir oksit ile desteklenmesi kristal gelişimini sağlamamıştır.

R3 ve R4 reçetelerinde toplamın eksik okunmasının bakır oksitin, ICP analizlerinde tespit edilemediğinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

9.1.2 Pişmiş sır yüzey karakterizasyonu

Çizelge 5'te, numunelerin yüzeylerinden alınan XRD analizleri sonucunda belirlenen kristal fazlar görülmektedir. XRD analizleri sonucunda demir ve alüminyum fosfat içerikli kristal yapılar bulunmuştur.

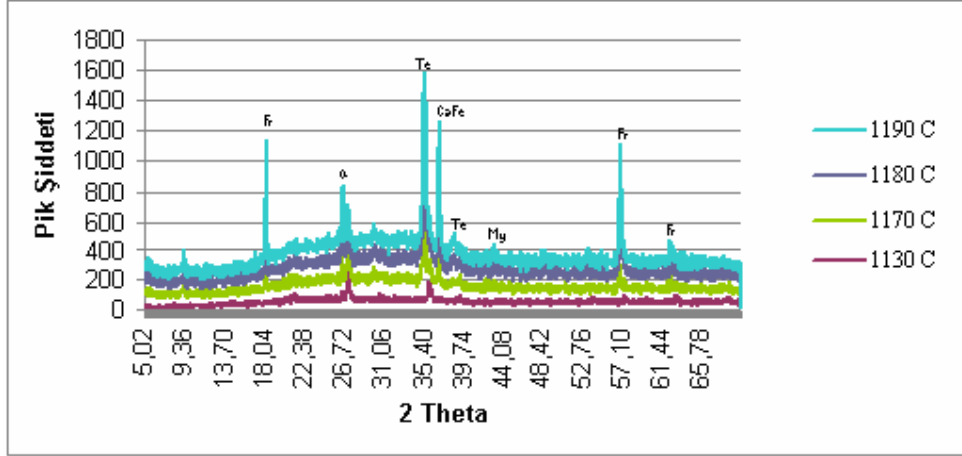
Çizelge 4 – Referans sır ve geliştirilen reçetelere ait ham sır analizleri (ağırlıkça %)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	BaO	PbO	ZnO	ZrO ₂	Li ₂ O	Tpl
Ref 1	65,20	10,65	10,70	0,08	2,29	0,12	3,86	0,49	0,05	0,03	0,05	4,62	0,25	1,61	100
Ref 2	60,00	7,28	17,70	0,06	4,59	0,42	4,72	0,32	0,01	0,00	0,02	4,87	0,00	0,01	100
Ref 3	54,04	7,58	20,56	0,30	4,74	0,20	6,50	0,61	0,13	0,01	0,03	5,29	0	0,01	100
R 1	48,76	6,54	0,36	0,04	3,86	0,71	0,44	1,40	0,46	0,02	31,5	5,38	0,53	0	100
R 2	48,40	5,93	4,93	0,05	3,50	0,49	0,29	1,14	0,53	0,01	29,5	4,61	0,62	0	100
R 3	50,65	8,80	9,67	0,04	4,66	0,87	1,23	1,47	1,68	0,43	2,53	9,10	0,67	0	91,80
R 4	50,79	8,96	0,60	0,04	6,49	0,81	0,67	2,05	2,40	0,80	1,92	9,89	0,92	0	86,34

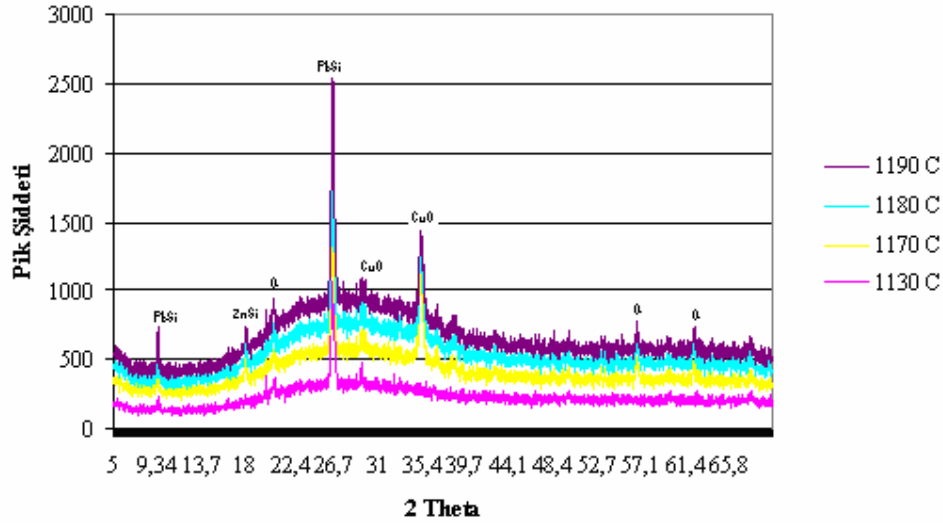
Çizelge 5 – Pişmiş sır yüzey XRD analiz sonucu saptanan kristal fazlar

Numune Adı	Oluşan Kristal Fazlar				
Referans 1	Kristobalit (SiO ₂)	-	Hematit (Fe ₂ O ₃)	Aluminyum Fosfat (AlPO ₄)	Mikroklin (KAlSi ₃ O ₈)
Referans 2	Kristobalit (SiO ₂)	-	Manyetit (Fe ₃ O ₄)	Aluminyum Fosfat (AlPO ₄)	Potasyum Demir Silikat (KFeSi ₃ O ₈)
Referans 3	Kristobalit (SiO ₂)	-	Hematit (Fe ₂ O ₃)	Kalsiyum Demir Oksit (CaFeO ₃)	-
R 1	-	-	Manyetit (Fe ₃ O ₄)	Gahnit (ZnAl ₂ O ₄)	Krom Oksit (Cr-O)
R 2	-	Zirkon (ZrSiO ₄)	Manyetit (Fe ₃ O ₄)	Nikel Çinko Krom Demir Oksit (ZnO.5NiO.5FeCrO ₄)	Kromit (FeCr ₂ O ₄)
R 3	Kuvars (SiO ₂)	Franklinit (ZnFe ₂ O ₄)	Manyetit (Fe ₃ O ₄)	Kalsiyum Demir Oksit (CaFeO ₃)	Tenorit (CuO)
R 4	Kuvars (SiO ₂)	-	-	-	Tenorit (CuO)

Şekil 17 ve 18 'de pişirim esnasında tepe sıcaklığının değişimine bağlı olarak XRD pik şiddetinin değişimi görülmektedir. Tepe sıcaklığı 1130 °C 'den başlayarak her seferinde artırılmış, 1190 °C tepe sıcaklığına kadar çıkmıştır. Sıcaklık arttıkça oluşan kristal piklerin belirginleştiği görülmektedir.



Şekil 17 – R 3 kodlu reçete yüzeyinde pişirim sıcaklığına bağlı olarak kristal fazların değişimi (Fr:Franklinit, Q:Kuvars, Te:Tenorit, CaFe:Kalsiyum Demir Oksit, My:Manyetit)



Şekil 18 – R 4 kodlu reçete yüzeyinde pişirim sıcaklığına bağlı olarak kristal fazların değişimi (PbSi:Kurşun Silikat, ZnSi:Çinko Silikat, CuO:Bakır Oksit, Q:Kuvars)

9.2 Seger Formülleri

ICP analizleri sonucunda referans ve reçetelerin Seger Formülleri hesaplanmış olup aşağıda verilmiştir.

- Ref 1 Seger Formülü

0.333 Na₂O

0.026 K₂O

0.284 Li₂O

0.215 CaO

0.016 MgO

0.102 BaO

0.306 ZnO

0.559 Al₂O₃

0.354 Fe₂O₃

5.838 SiO₂

0.005 TiO₂

0.005 B₂O₃

- Ref 2 Seger Formülü

0.330 Na₂O

0.013 K₂O

0.004 Li₂O

0.352 CaO

0.043 MgO

0.260 ZnO

0.308 Al₂O₃

0.478 Fe₂O₃

4.347 SiO₂

0.004 TiO₂

- Ref 3 Seger Formülü

0.394 Na₂O

0.022 K₂O

0.001 Li₂O

0.319 CaO

0.018 MgO

0.001 BaO

0.001 PbO

0.244 ZnO

0.244 Al₂O₃

0.480 Fe₂O₃

3.380 SiO₂

0.015 TiO₂

0.008 B₂O₃

- Geliştirilen R1 Seger Formülü

0.022 Na ₂ O		
0.044 K ₂ O		2.530 SiO ₂
0.216 CaO	0.200 Al ₂ O ₃	0.003 TiO ₂
0.056 MgO	0.006 Fe ₂ O ₃	0.019 B ₂ O ₃
0.438 PbO		0.013 ZrO ₂
0.213 ZnO		

- Geliştirilen R2 Seger Formülü

0.018 Na ₂ O		
0.043 K ₂ O		2.870 SiO ₂
0.224 CaO	0.206 Al ₂ O ₃	0.004 TiO ₂
0.043 MgO	0.109 Fe ₂ O ₃	0.028 B ₂ O ₃
0.001 BaO		0.018 ZrO ₂
0.470 PbO		
0.203 ZnO		

- Geliştirilen R3 Seger Formülü

0.054 Na ₂ O		
0.040 K ₂ O		2.287 SiO ₂
0.224 CaO	0.233 Al ₂ O ₃	0.002 TiO ₂
0.059 MgO	0.162 Fe ₂ O ₃	0.065 B ₂ O ₃
0.008 BaO		0.013 ZrO ₂
0.029 PbO		
0.303 ZnO		
0.276 CuO		

- Geliştirilen R4 Seger Formülü

0.021 Na ₂ O		
0.042 K ₂ O		1.796 SiO ₂
0.244 CaO	0.184 Al ₂ O ₃	0.002 TiO ₂
0.042 MgO	0.002 Fe ₂ O ₃	0.072 B ₂ O ₃
0.010 BaO		0.014 ZrO ₂
0.016 PbO		
0.259 ZnO		
0.360 CuO		

9.3 Termal Analiz Sonuçları

9.3.1 Sırların ergime davranışı

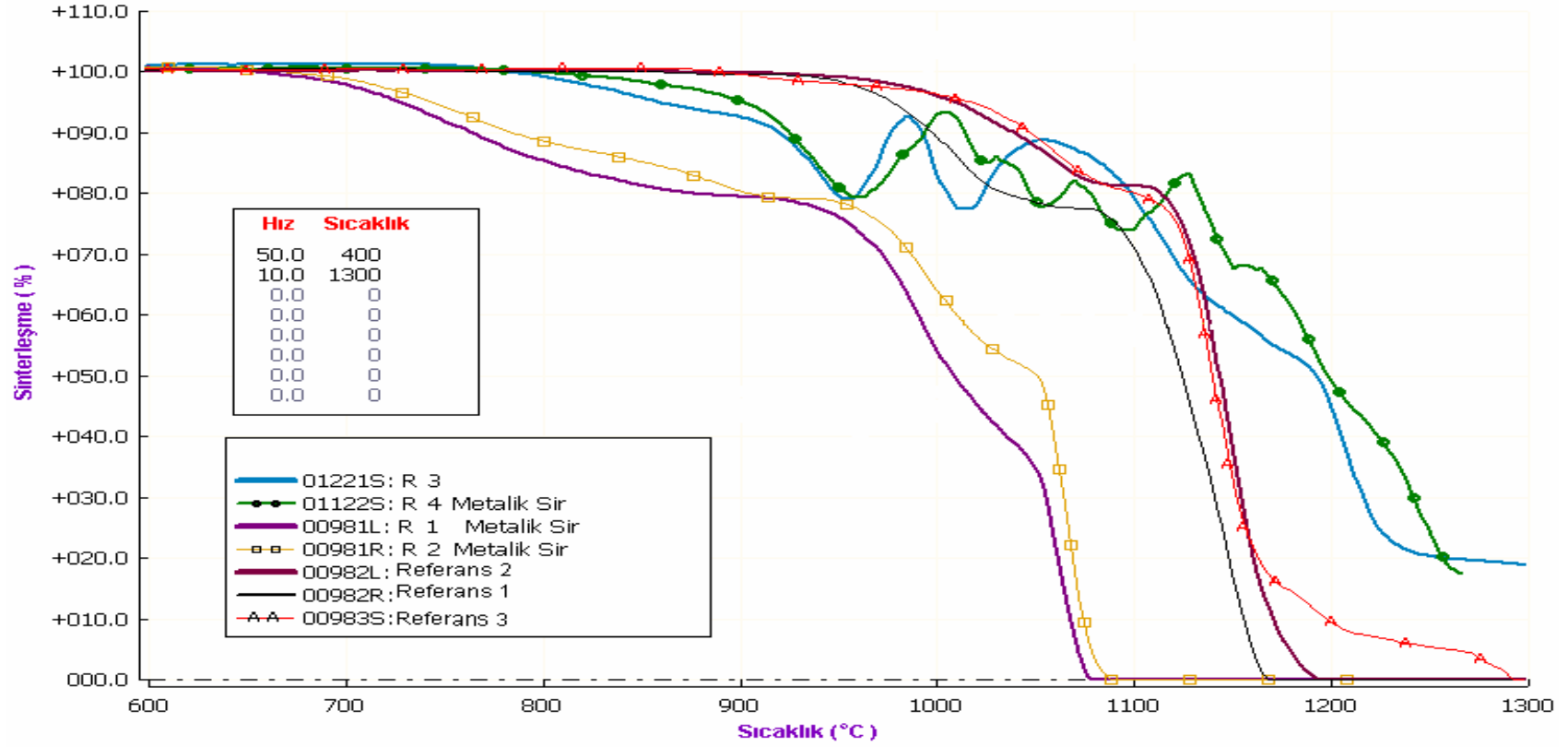
Çizelge 6 'da verilen karşılaştırmaya göre oluşturulan R1 ve R2 reçetelerinin düşük sıcaklıkta sinterleştiği, yumuşama noktalarının diğerlerine göre daha düşük olduğu görülmüştür.

Çizelge 6 - Geliştirilen R1, R2, R3 ve R4 reçetelerinin referanslarla ısıtıcı mikroskop analiz sonuçlarının karşılaştırması

Sıcaklık (°C)	Ref 1	Ref 2	Ref 3	R 1	R 2	R 3	R 4
Sinterleşme	978	1012	1014	730	746	902	1012
Yumuşama	1070	1120	1120	954	960	974	1120
Küre	-	-	-	-	-	1040	-
Yarım Küre	-	1148	-	1024	1050	1226	1148
Ergime	1140	-	1146	-	-	1246	-

R3 ve R4 reçetelerinin diğerlerine göre farklılık arz ettiği, ergime derecesinin yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle yumuşama ve sinterleşme aşamalarında değişkenlik nedeniyle evrelerin tespitinde güçlük yaşanmıştır.

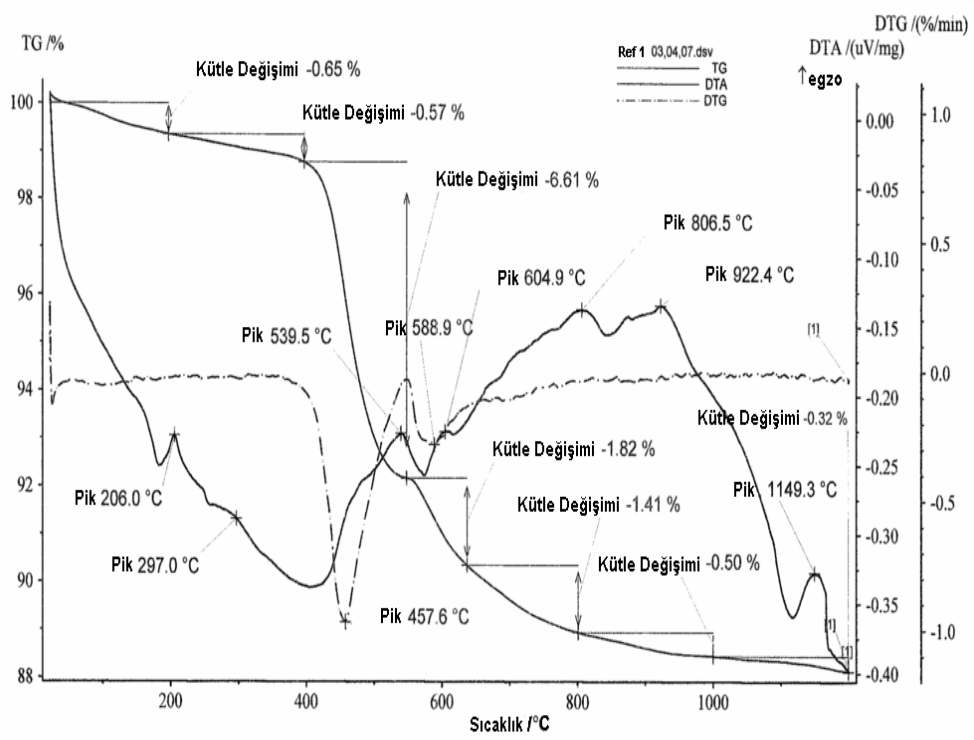
Şekil 19 'da verilen karşılaştırmalı optik dilatometre eğrisi incelendiğinde R1 ve R2 reçetelerinin ısı davranışının endüstriyel kullanıma daha uygun olduğu, daha kademeli ergime davranışı gösterdiği, referans sırlarda ergime davranışının ani gerçekleştiği, dolayısıyla yüzey gerilimlerinin düşük olduğu söylenebilir. R3 ve R4 reçetelerinde kristalleşme net olarak görülmekte, yumuşama sıcaklığı sonrası 1150°C ve 1180°C ye kadar kristalleşmenin etkisi devam etmektedir.



Şekil 19 – Referans sırlarla geliştirilen reçetelerin optik dilatometre karşılaştırması

9.3.2 Sırların termogravimetrik analizi

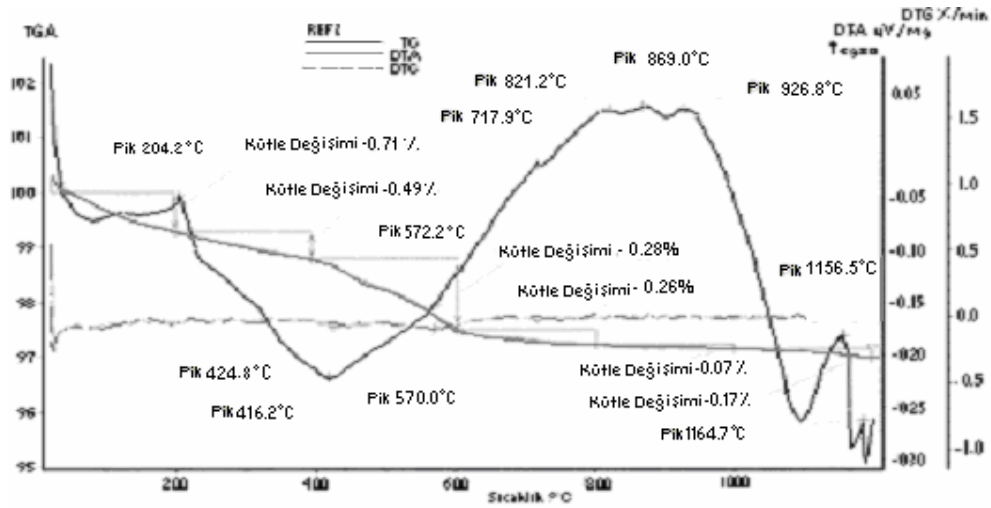
Referans 1 kodlu sırn Şekil 20’de verilen TG-DTA analizi incelendiğinde 1149°C ’de geniş ve net bir egzotermik pik yer aldığı görülmektedir. Yapıda ilk kristal oluşumu 604°C’de başlar, 1149°C’de kristalleşme tamamlanır.



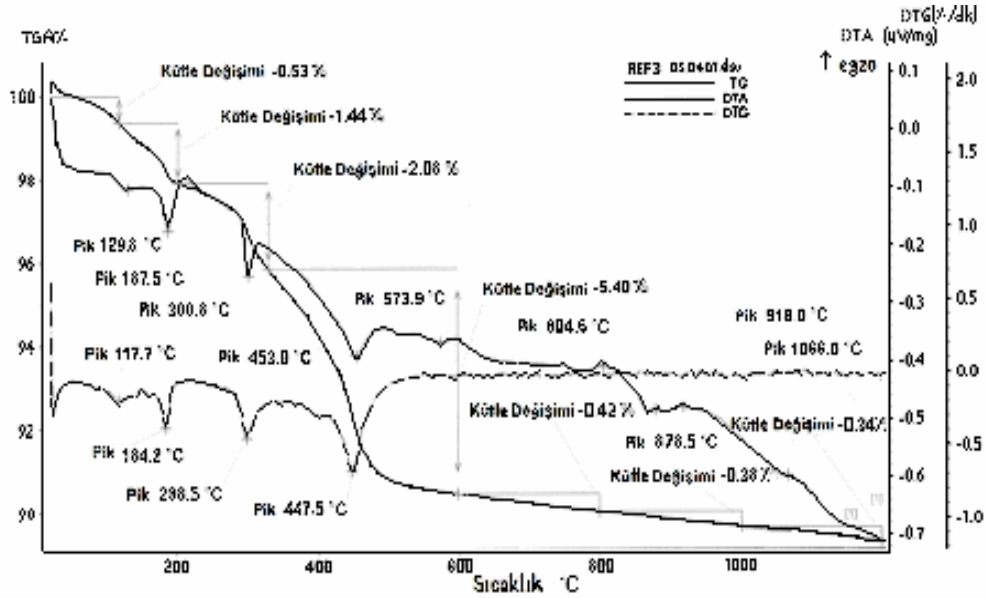
Şekil 20 - Referans 1 kodlu sırn’a ait TG-DTA eğrisi

Referans 2 kodlu sırn Şekil 21 ’de verilen TG-DTA analizi incelendiğinde ilk kristallerin küçük egzotermik pik ile 821°C’de başladığı, 1156°C’de net ve geniş bir pik ile kristalleşme olduğu görülür.

Referans 3 kodlu sırn Şekil 22 ’de verilen TG-DTA analizi incelendiğinde kristal oluşumunun 804°C’de zayıf bir egzotermik pik ile başladığı, 1066°C ’de kristal oluşumu tamamlandığı görülür.



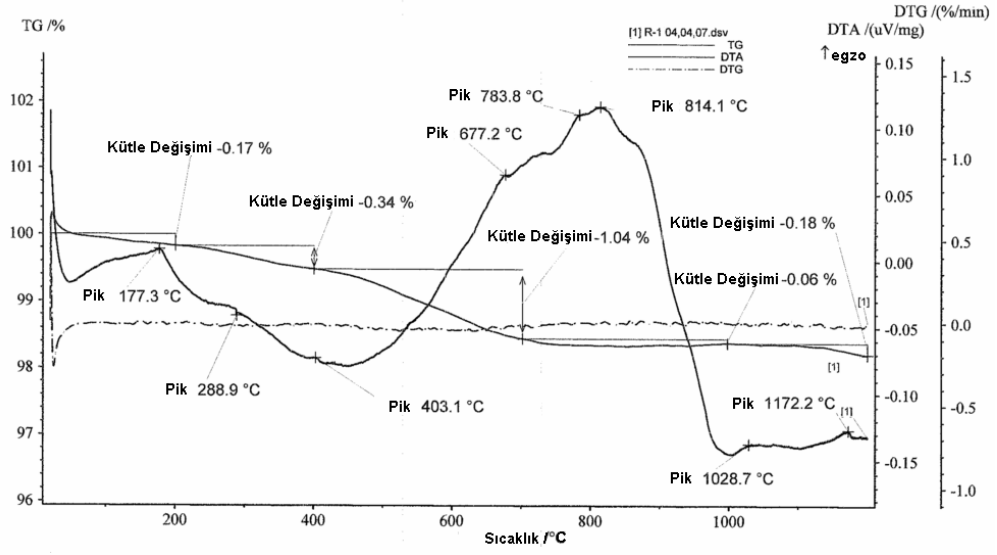
Şekil 21 - Referans 2 kodlu sıra'a ait TG-DTA eğrisi



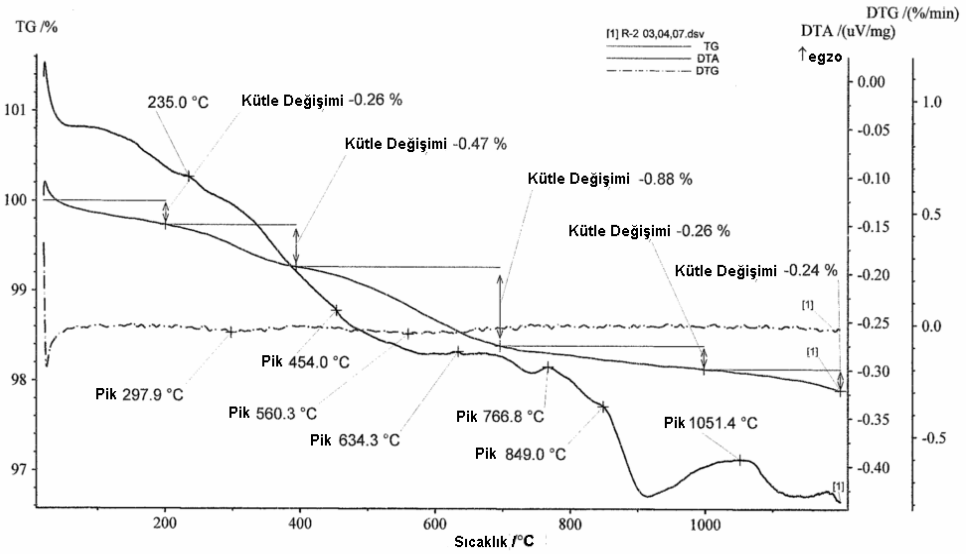
Şekil 22 - Referans 3 kodlu sıra'a ait TG-DTA eğrisi

R 1 kodlu sıranın Şekil 23'te verilen TG-DTA analizi incelendiğinde kristal oluşumunun 784°C 'de başladığı, 1172°C'ye kadar devam ettiği görülür. Egzotermik pik küçük ve zayıftır.

Şekil 24 'te R2 kodlu sıranın TG-DTA analizi verilmiştir. Kristal oluşumu 1051°C'de oluşan geniş egzotermik pik ile gözlenir.



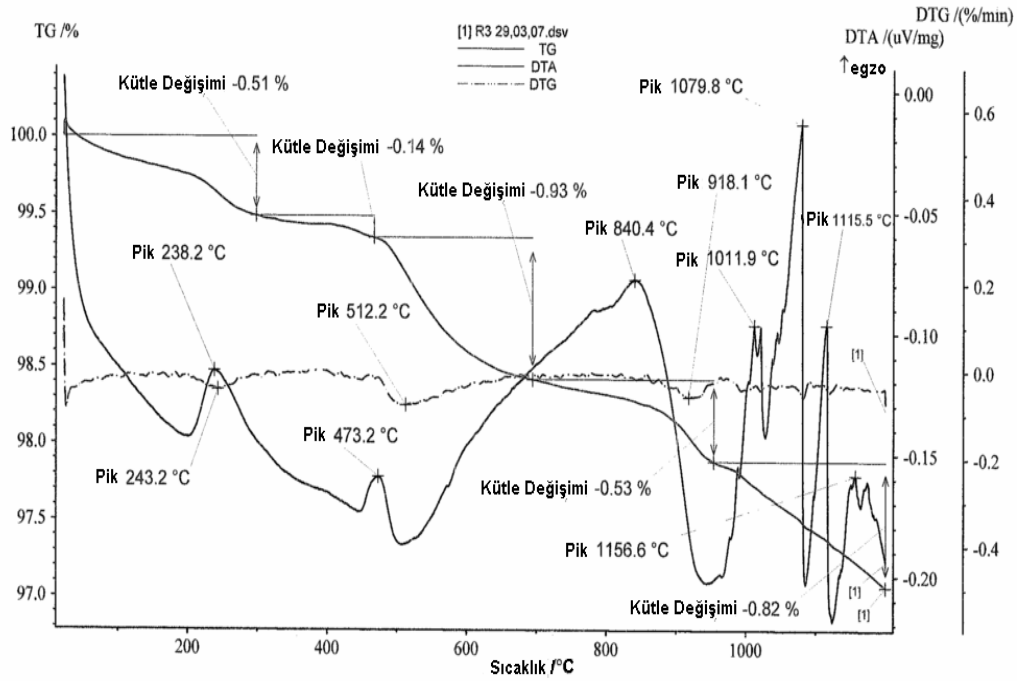
Şekil 23 - R 1 kodlu sır'a ait TG-DTA eğrisi



Şekil 24 - R 2 kodlu sır'a ait TG-DTA eğrisi

Şekil 25 'te gösterilen R 3 kodlu sırda görülen egzotermik pik kristobalit oluşumu ile eşleşmektedir. 840°C'de tam olarak tanımlanamayan bir dönüşüm gerçekleşmekte, reaksiyon sonucu %0.53 kütle kaybı yaşanmaktadır.

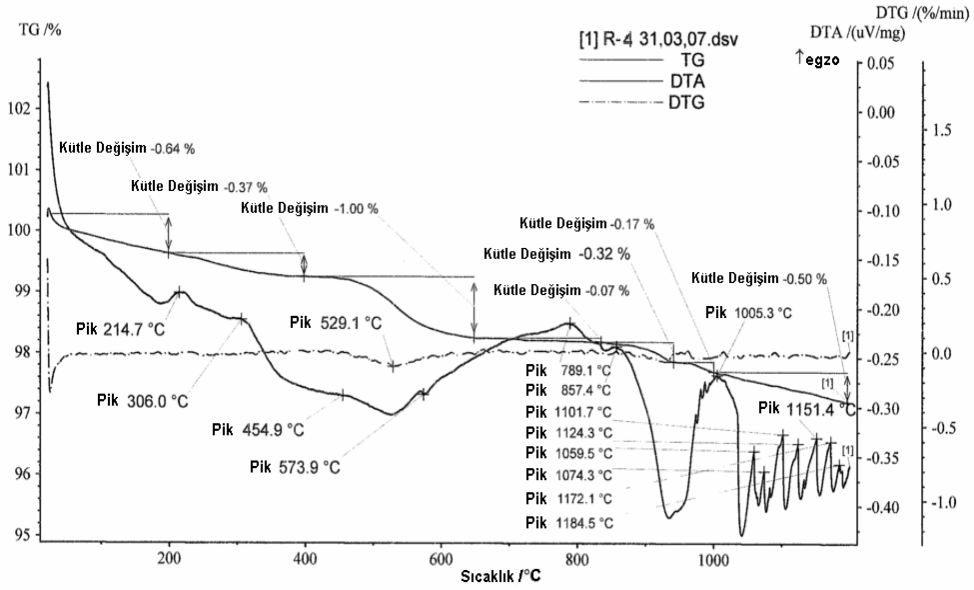
1012°C'de görülmeye başlanan kristal oluşumu 1160°C'ye kadar devam eder. Oluşan egzotermik pikler dar ve keskindir. Çok sayıda kristal oluşumu görülmektedir.



Şekil 25 - R 3 kodlu sır'a ait TG-DTA eğrisi

R 4 kodlu sırnın Şekil 26 'da verilen TG-DTA analizi incelendiğinde 789°C 'de tam olarak tespit edilemeyen oluşum gözlenmektedir.

1005°C'de büyük egzotermik pik ile başlayan kristalleşme 1185°C'ye kadar devam eder. Çok çeşitli kristal oluşumu görülmektedir.



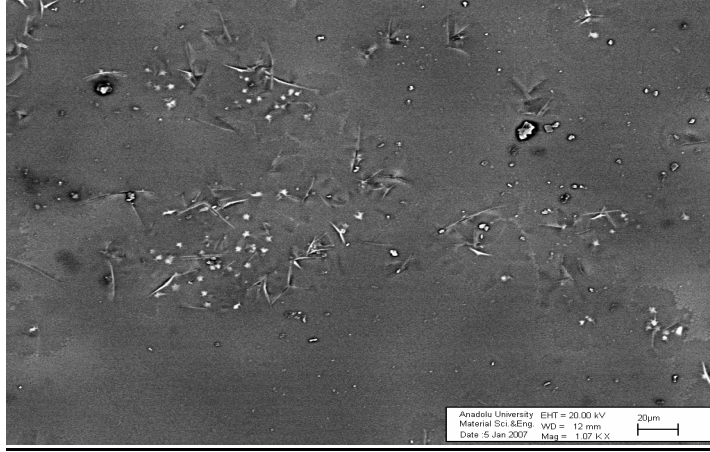
Şekil 26 - R 4 kodlu sıv'a ait TG-DTA eğrisi

9.4 Taramalı Elektron Mikroskobu ile Alınan Görüntüler

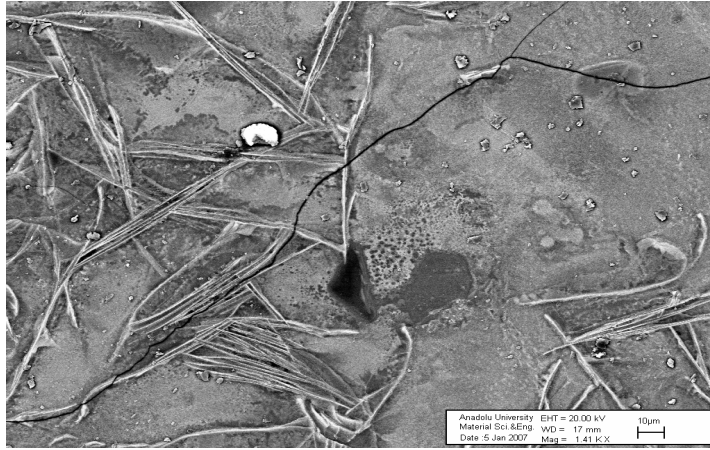
9.4.1 Yüzey incelemesi

Yüzeylerden alınan taramalı elektron mikroskobu görüntülerinde 1, 2 ve 3 no 'lu referans sırlarda kristal gelişiminin belirgin olduğu Şekil 25 'te görülmektedir. Referans 1 kodlu yapıda çubuk şeklinde, Referans 2 kodlu yapıda dentritik şeklinde, Referans 3 kodlu yapıda yaprak şeklinde kristallerin geliştiği görülmüştür. Metalik etkinin kristallerin refraktif indislerinin yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. R 1, R 2, R 3 ve R 4 kod 'lu referans sırlardaki kristal gelişimi Şekil 26 'da görülmektedir. Reçete 1 ve Reçete 2 olarak kodlanan yapılarda istenen kristal gelişiminin sağlanamadığı, Reçete 3 olarak kodlanan yapıda ağ şeklinde kristallerin oluştuğu, kristal gelişimine bağlı olarak metalik etkinin elde edildiği düşünülmüştür.

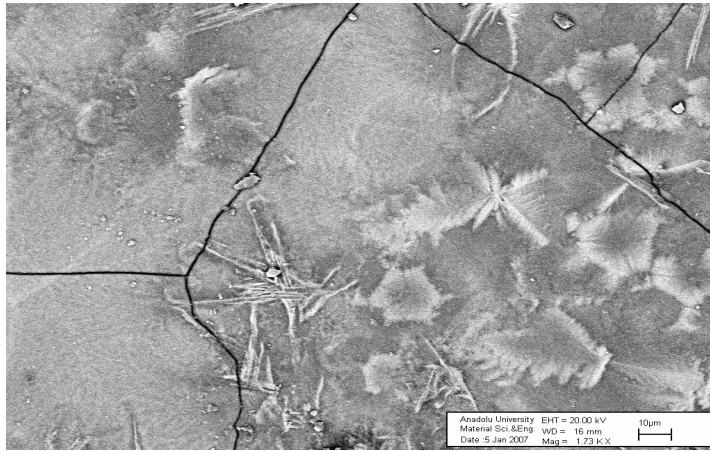
Reçete 4 'ün mikroyapısında, kuvars tane yüzeylerinde bakırın tutunduğu, CuSiO_3 bileşiği oluşturduğu görülmüştür. Oluşan bu bileşik sayesinde metalik etki oluştuğu düşünülebilir.



(a) Referans 1

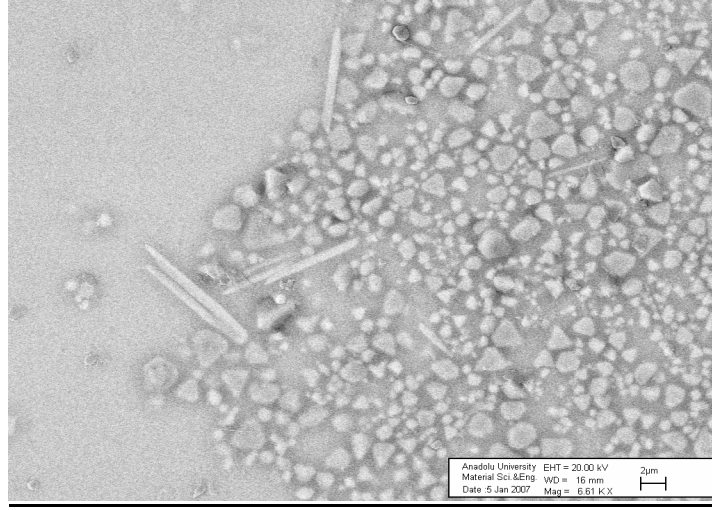


(b) Referans 2

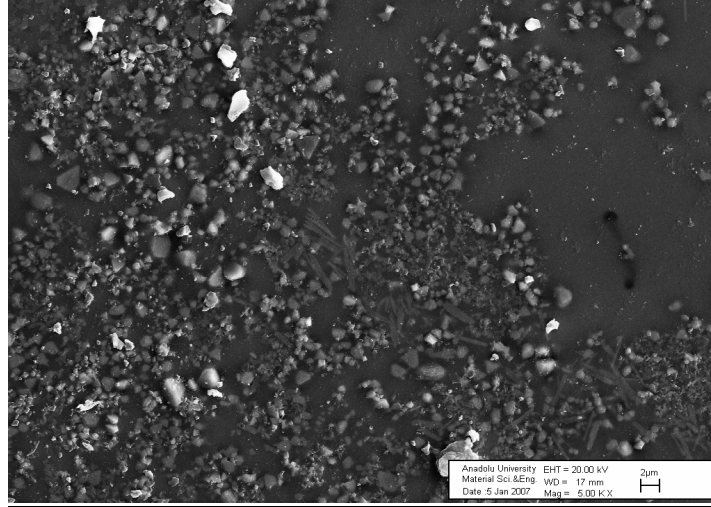


(c) Referans 3

Şekil 27 – Referans yüzeylerden alınan SEM görüntüleri

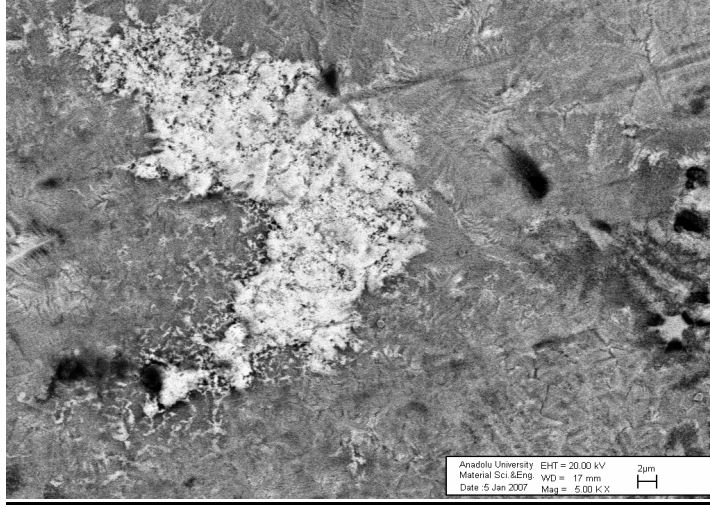


(a) R 1

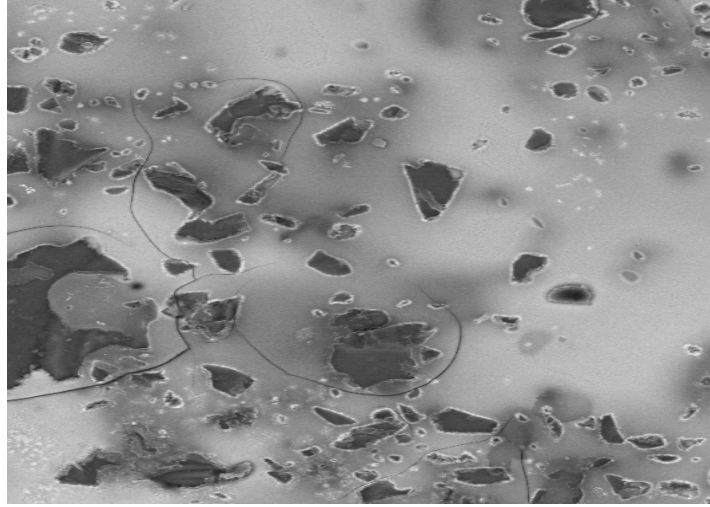


(b) R 2

Şekil 28 – Oluşturulan R1, R2, R3, R4 kodlu reçete yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri



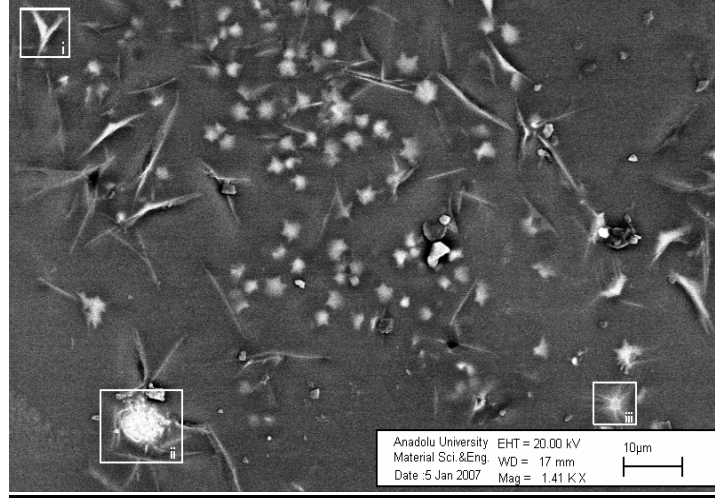
(c) R 3



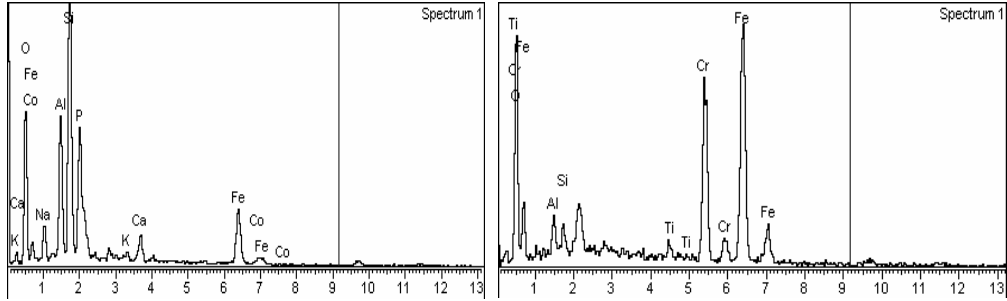
(d) R 4

Şekil 28 – (Devam) Oluşturulan R1, R2, R3, R4 kodlu reçete yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri

EDX analiz sonuçlarına göre Şekil 29 'da açık renkteki i ile işaretli çubuk kristallerde alüminyum fosfat, ii ile işaretlenen açık renkli alanda demir oksit, iii ile işaretli alanda alüminyum fosfat içeriği tespit edilmiştir. iii ile işaretli bölgede i ile işaretli bölgeye göre fosfor oranı daha fazladır.

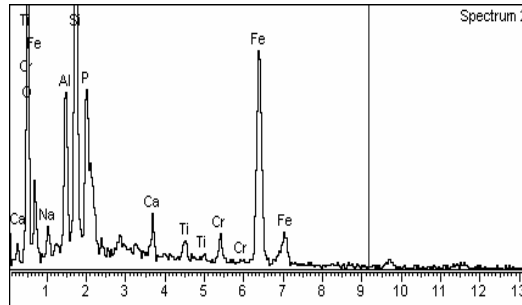


Şekil 29 – Referans 1 kodlu sırdan EDX alınan bölgeler



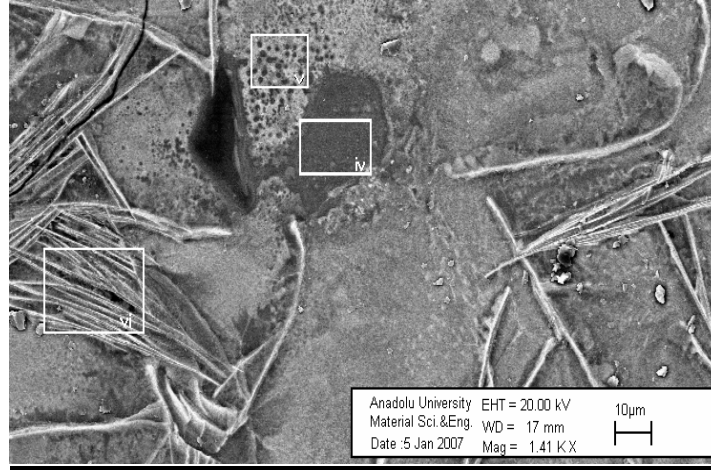
Şekil 29a – Referans 1 EDX (i)

Şekil 29 b - Referans 1 EDX (ii)

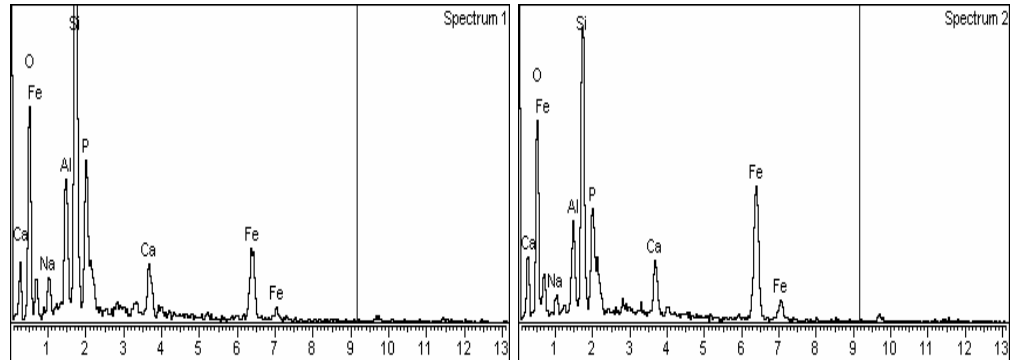


Şekil 29 c - Referans 1 EDX (iii)

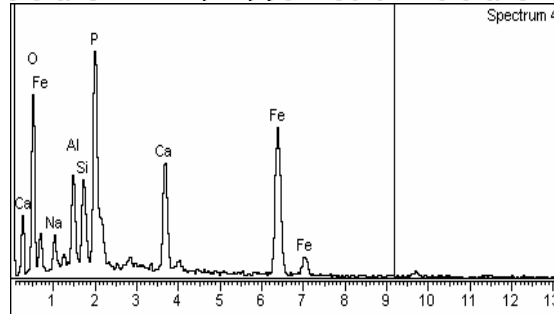
Şekil 30 'da iv ile işaretli koyu renkli alanın silisyum dioksit (SiO_2) ağırlıklı olmak üzere demir ve fosfor içerdiği, hemen yanında v ile işaretli açık renkli bölgenin ise iv ile işaretli bölgeye göre daha yüksek oranda demir oksit içerdiği, vi ile işaretli dentritik kristallerin ise kalsiyum, demir ve fosfat içerdiği görülmüştür.



Şekil 30 – Referans 2 kodlu sırdan EDX alınan bölgeler

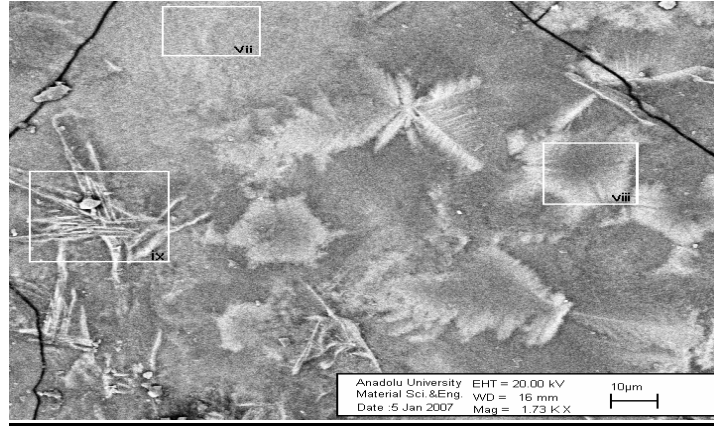


Sekil 30 a – Referans 2 EDX (iv) Sekil 30 b - Referans 2 EDX (v)

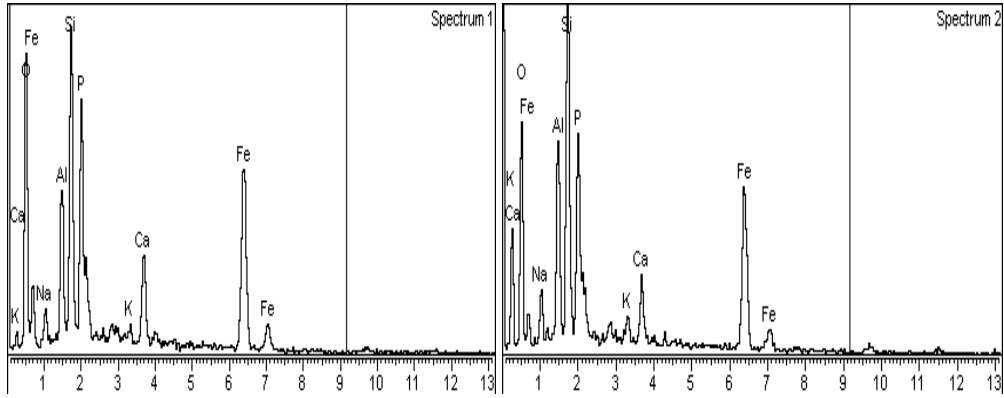


Sekil 30 c - Referans 2 EDX (vi)

Şekil 31 'de vii, viii ve ix ile işaretli alanlarda kalsiyum demir fosfat içeriği saptanmış, farklı oranlarda bulunmalarına göre yapının modifiye olduğu düşünülmüştür.

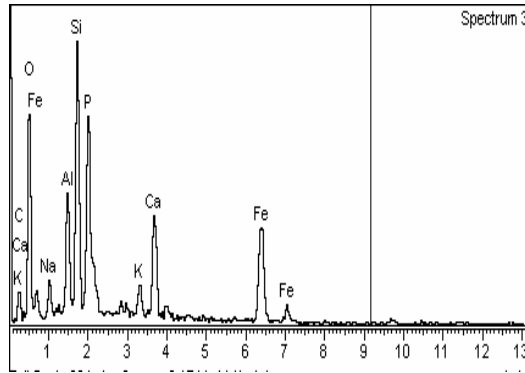


Şekil 31 – Referans 3 kodlu sırdan EDX alınan bölgeler



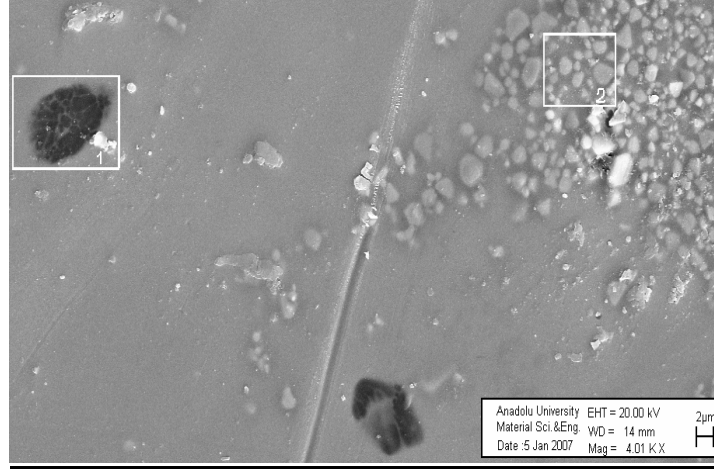
Şekil 31 a – Referans 3 EDX (vii)

Şekil 31 b - Referans 3 EDX (viii)

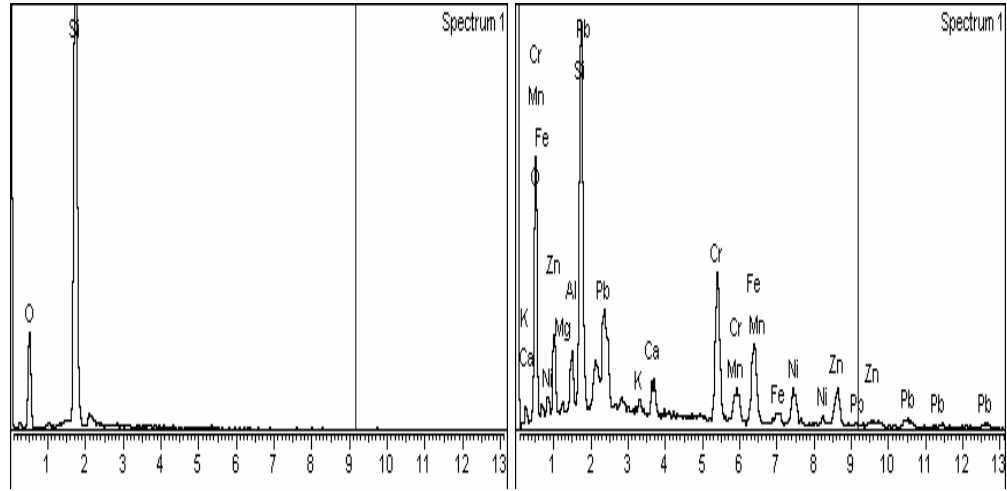


Şekil 31 c - Referans 3 EDX (ix)

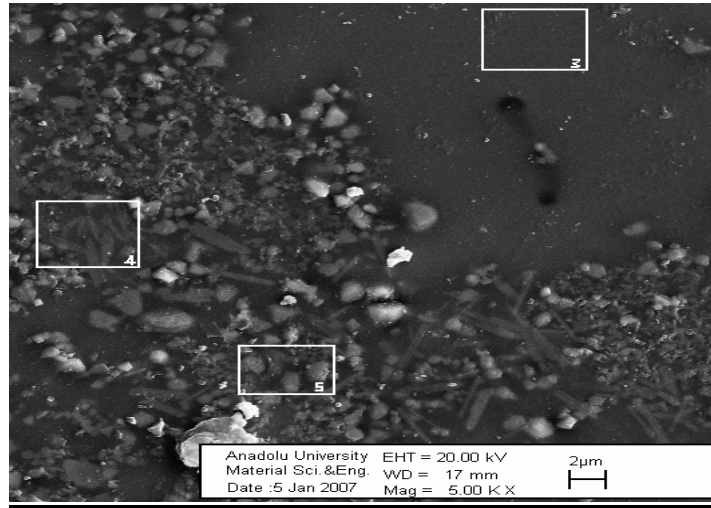
Şekil 32 'de de görüleceği gibi, R1 reçete yüzeyinde saptanan EDX sinyallerine göre 1 no lu koyu renkli bölgenin kuvars olduğu, 2 nolu bölgede yoğunlaşmış kristallerin ise çökelen çinko, kurşun, nikel ve demir fazından oluştuğu görülmüştür.



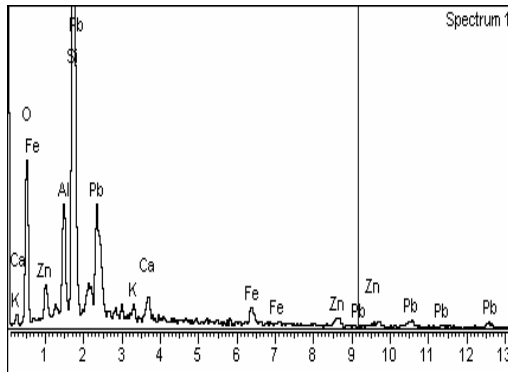
Şekil 32 – R 1 kodlu sırdan EDX alınan bölgeler



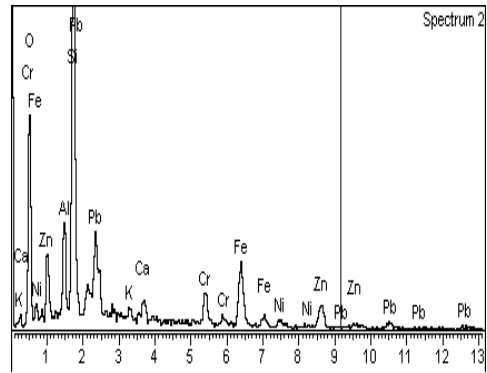
Şekil 33 'te 3 ile işaretli fazın kurşun silikat olduğu, 4 ve 5 ile işaretli bölgenin nikel, çinko, krom ve demirden meydana kristal faz olduğu belirlenmiştir.



Şekil 33 – R 2 kodlu sırdan EDX alınan bölgeler



Şekil 33 a – R 2 EDX (3)

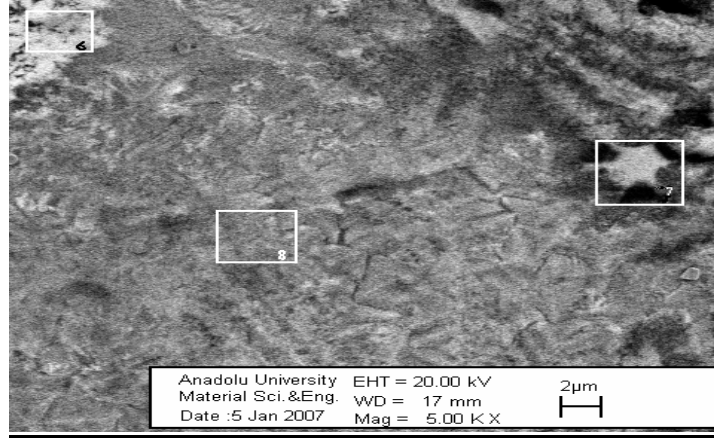


Şekil 33 b – R 2 EDX (4)

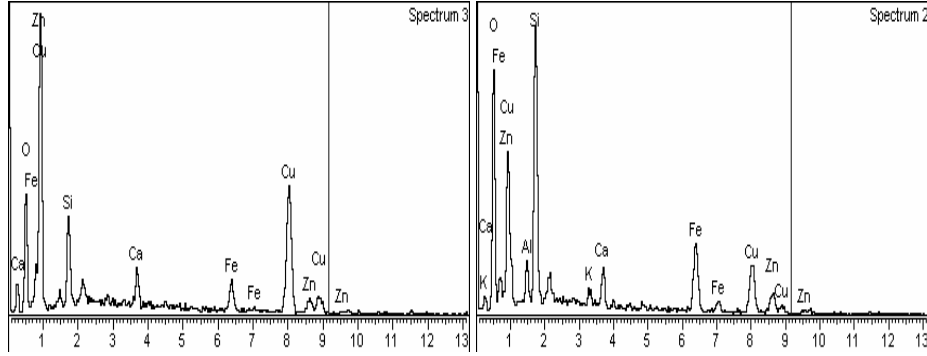


Şekil 33 c – R 2 EDX (5)

Şekil 34 'te 7 ve 8 ile işaretli kristal fazların bakır, demir ve çinkodan meydana geldiği, demir ve bakır oranlarının farklılık gösterdiği görülmüştür. 6 ile işaretli çok açık renkli kristallerin ise yüksek oranda bakırın beraberinde demir ve çinko tespit edilmiştir.

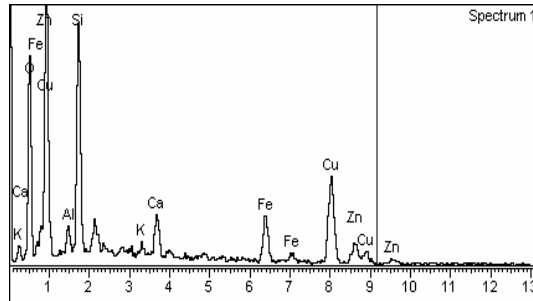


Şekil 34 – R 3 kodlu sırdan EDX alınan bölgeler



Şekil 34 a – R 3 EDX (6)

Şekil 34 b – R 3 EDX (7)



Şekil 34 c – R 3 EDX (8)

9.4.2 Yan kesit incelemesi

Referans ve reçete numunelerinden SEM 'de yan kesit incelemek üzere parçalar kırılmış, % 5 'lik seyreltik hidroflorik asit (HF) ile dağlanmıştır. Kaplanan numuneler SEM 'de incelenmiştir.

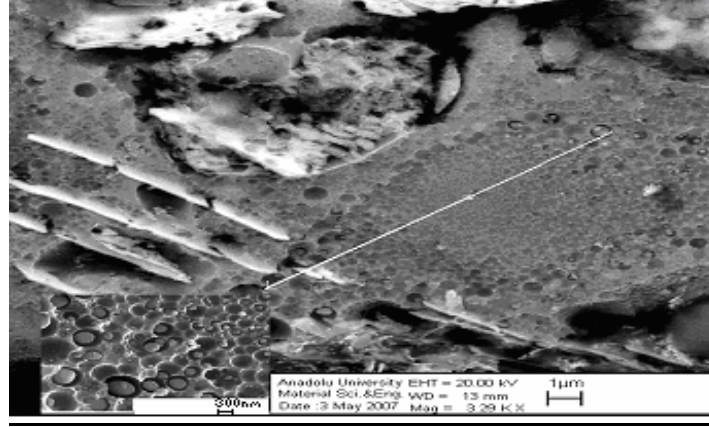
Referans 1 kodlu numunenin yan kesitinden elde edilen görüntüler Şekil 35 ve 36 'da verilmiştir. Molekül ağırlığı yüksek olan Fe₂O₃ beyaz renkte kristaller Şeklinde ayırt edilmektedir. Erimeyen kuvars taneleri ile Ca, Fe, Al, P içerikli dentritik kristaller Na, Ca, Fe, Al, P içerikli matriste dağılmıştır.



Şekil 35 - Referans 1 yan kesitinden geri yansıyan elektron modunda alınmış genel SEM görüntüsü

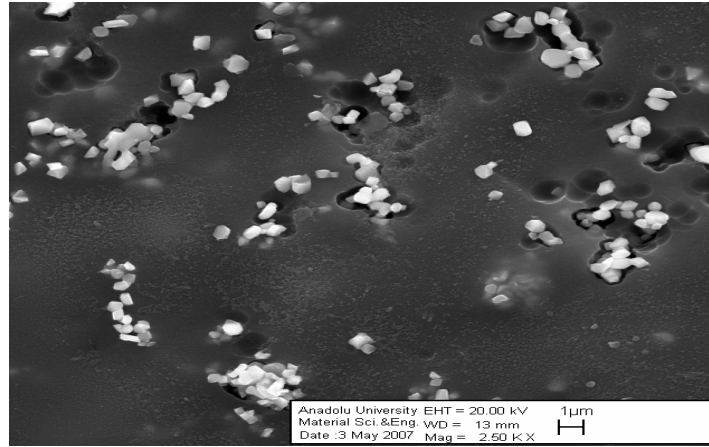
Şekil 36 içerisinde, 45 000 büyütmede alınmış görüntüde, faz ayrışması gerçekleştiği, uygulanan dağlama işlemi ile kristal fazın bir kısmının uzaklaştığı görülmektedir.

Faz ayrışmasının camsı fazın tam olarak ergimemesinden kaynaklandığı, daha yüksek sıcaklık Şartlarında pişirilmesi gerektiği düşünülmüştür.



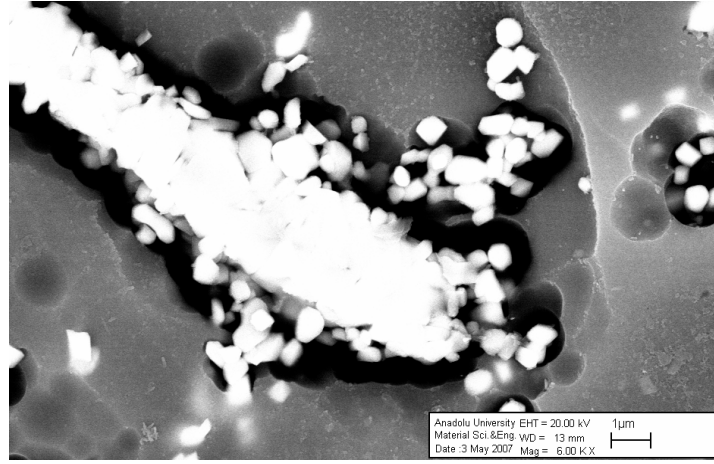
Şekil 36 - Referans 1 'den ikincil elektron modunda alınmış SEM görüntüsü

Referans 2 kodlu numunenin yan kesitinden elde edilen görüntüler Şekil 37, 38 ve 39 'da verilmiştir. Beyaz renkli kristaller magnetit (Fe_3O_4) olup, Ca, Fe, Al, P esaslı matris içinde dağıldıkları görülmüştür.

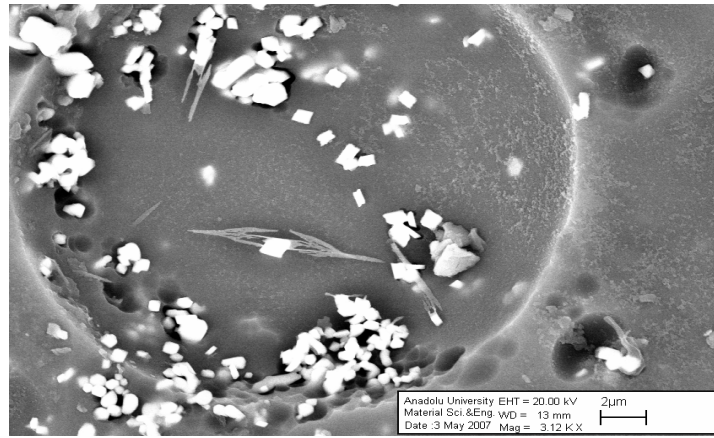


Şekil 37 - Referans 2 'nin ikincil elektron modunda alınmış genel SEM görüntüsü

Şekil 37 'de görülen beyaz renkli kristaller 36 000 büyütme ile incelenmiştir. EDX ve XRD sonuçları değerlendirildiğinde, birbirine eklenerek uzayan kristallerin magnetit (Fe_3O_4), bu örgünün yanında yer alan kristal kümelerinin kromit (FeCr_2O_4) olduğu belirlenmiştir. Şekil 39 'da gözenek içerisinde gerçekleşmiş kristal gelişimi görülmektedir.

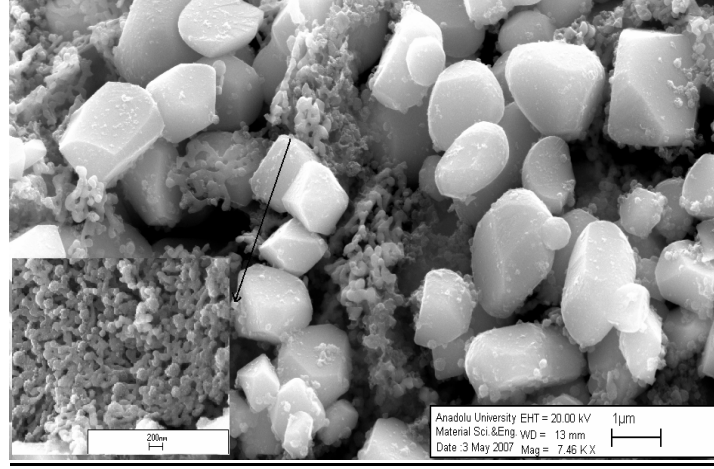


Şekil 38 - Referans 2 'nin geri yansıyan elektron modunda alınmış SEM görüntüsü



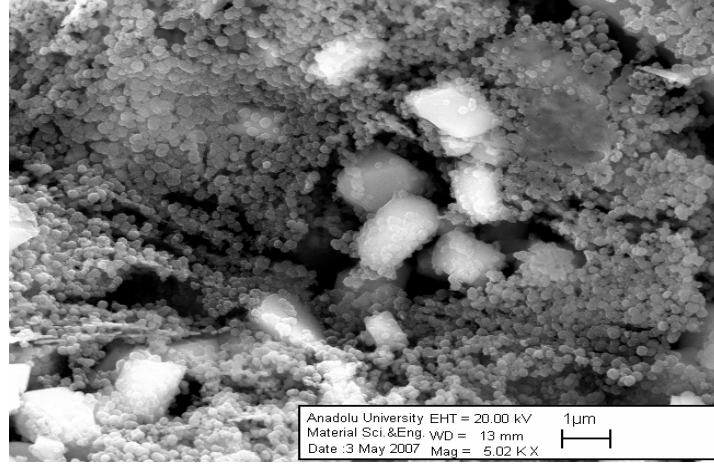
Şekil 39 - Referans 2 'de geri yansıyan elektronlar ile alınmış görüntü

Referans 3 kodlu numunenin yan kesitinden elde edilen görüntüler Şekil 40 ve 41 'de verilmiştir. Fe, Ca, Al, P 'tan oluşan matrisin içerisinde Fe, Ca, Al, P, Si esaslı dentritik kristallerin yanı sıra, hematit (Fe_2O_3) olarak saptanan küçük beyaz kristaller görülmektedir.



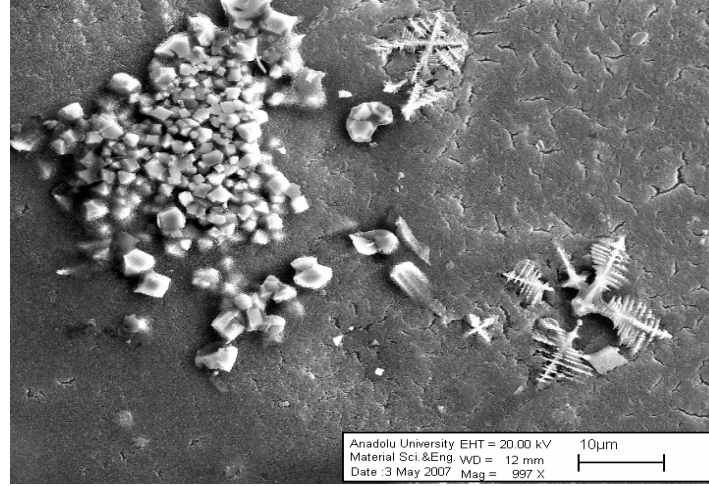
Şekil 40 - Referans 3 'e ait ikincil elektron modunda alınmış genel SEM görüntüsü

Şekil 41 'de verilen görüntü 60 000 büyütme ile alınmıştır. 200 nm ebadındaki küçük kristallerin bir araya gelerek örgü oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 41 - Referans 3 'ten geri yansıyan elektron modunda alınmış SEM görüntüsü

R 3 kodlu numunenin yan kesitinden elde edilen görüntü Şekil 42 'de verilmiştir. Eş eksenli büyüyen dentritik kristallerin franklinit ($ZnFe_2O_4$) olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 42 - R 3 kodlu numune yan yüzeyinden ikincil elektron modunda alınan görüntü

9.5 Tane Boyutu Dağılımının Karşılaştırılması

Çizelge 7 'de referans sırların ve geliştirilen reçetelerin tane boyutu karşılaştırması verilmektedir. Ref 1 ve Ref 2 kodlu referansların 45µm üstü tane olmadığı, çok ince öğütüldüğü, R1, R2, R3 ve R4 tane iriliğinin benzer olduğu görülmüştür.

Çizelge 7 – Geliştirilen R1, R2, R3 ve R4 reçetelerinin referanslarla tane boyutu dağılım sonuçlarının karşılaştırması

Tane Boyutu(µm)	Ref 1	Ref 2	Ref 3	R1	R2	R 3	R4
D(v,0.1)	1.54	1.78	0.87	1.84	1.39	1.54	3.21
D(v,0.5)	6.14	7.57	7.24	8.93	6.35	8.71	12.79
D(v,0.9)	17.75	20.94	34.90	28.46	19.66	27.76	28.59
45µm üstü (Hacim%)	0	0.14	7.41	3.07	1.65	2.92	2.30

9.6 Doğrusal Genleşme Katsayısı Tayini

Her üç referans ve oluşturulan üç adet reçetenin doğrusal genleşme katsayısı ölçülmüş, Çizelge 8’de verilmiştir.

Çizelge 8 - Geliştirilen R1, R2, R3 ve R4 reçetelerinin referanslarla doğrusal genleşme katsayısı sonuçlarının karşılaştırması

($\times 10^{-7} K^{-1}$)	Ref 1	Ref 2	Ref 3	R1	R2	R 3	R4
A	58,23	57,26	62,15	78,97	75,34	62,78	59,35

Endüstriyel kullanıma uygun bir sırda olması gereken doğrusal genleşme katsayısı $61 \times 10^{-7} K^{-1}$ olduğu düşünülürse, en uygun ekspansiyon değeri Referans 3 ve Reçete 3 te ölçülmüştür.

9.7 Bitmiş Ürün Test Sonuçları

TS EN 14411 kapsamında uygulanan testlerin sonuçları Çizelge 9 da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Yapılan testler sonucunda referans metalik sırlarda kimyasal direncin düşük olduğu, geliştirilen R1 ve R2 reçetelerinde metalik etkinin tam olarak gelişmemesine bağlı olarak bu değerlerin nispeten daha iyi olduğu görülmüştür. R3 ve R4 reçete yüzeylerinin asitten etkilendiği görülmektedir.

R2 kodlu geliştirilen reçete yüzeyi diğerlerine göre daha sert olduğundan en iyi sertlik değeri elde edilmiştir. Yüzeydeki küçük gözeneklerden dolayı lekelenme problemi oluşmuştur.

Reçetelerde masse-angop-sır uyumsuzluğuna veya pişirim şartına bağlı gelişen herhangi bir şok çatlağına rastlanmamıştır.

Aşınma direnci açısından gerek referans, gerekse deneme sırlarda zafiyet görülmektedir.

Çizelge 9 – Bitmiş ürüne uygulanan test sonuçlarının karşılaştırılması

Test Cinsi	Ref 1	Ref 2	Ref 3	R 1	R 2	R 3	R 4
Asit Alkali Direnci	GLB	GLB	GLC	GLA	GLA	GLB	GLC
Ev Kimyasalları Testi	GLC	GLC	GLC	GLB	GLB	GLB	GLB
Aşınma Direnci (PED)	2	2	2	1	3	1	1
Lekelenme Testi	5	5	5	5	3	4	5
Isıl Şoka Dayanım	+	+	+	+	+	+	+
Basınçlı Buhara Dayanım	+	+	+	+	+	+	+
Mohs Sertlik Tayini	5	5	5	4	6	5	4

9.8 Sırların Optik Davranışı

Referans yüzeylerin ve oluşturulan reçetelerin L, a, b değerleri ile parlaklık derecesi (G) ölçülmüştür. Çizelge 10 da ölçüm sonuçları verilmektedir.

Çizelge 10 – Referans yüzey ve geliştirilen reçetelere ait renk ölçüm ve parlaklık değerleri

	Ref 1	Ref 2	Ref 3	R 1	R 2	R 3	R 4
L	62,23	51,17	54,92	27,05	30,97	36,36	45,59
A	+6,78	-4,06	+5,92	+1,12	+3,14	+0,67	+0,31
B	+15,0	-1,68	+7,51	+1,29	+2,56	+1,35	+3,10
G	165	170	70	115	55	120	185

Hedeflenen metalik parlaklık değerlerine yaklaşılmış, R1 ve R3 kodlu reçetelerde siyah renk, R2 kodlu reçetede kahve renk elde edilmiştir. R4 kodlu reçetede metalik etkiye benzer yansımalar olduğu gözlenmiş, oldukça yüksek parlaklık değeri ölçülmüştür.

Reçete 1 ve 2 de renk gelişimi reğeteye dahil edilen siyah ve kahve boyayla sağlanmış, Reçete 3 ve 4 te ise reçete bileşenleri sayesinde siyah renk elde edilmiştir.

9.9 Reçete Maliyetleri

Reçete bileşenleri fiyatlandırılarak maliyetler hesaplanmış, Çizelge 11’de karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir. İthal olarak satın alınan referans sırların ortalama 5,5 € / kg fiyata sahip olduğu dikkate alındığında metalik etkinin elde edildiği R 4 reçetesi maliyet açısından da tercih edilebilir niteliktedir.

Çizelge 11 – Reçete maliyet karşılaştırması

	YTL / kg	R 1	Maliyet R1	R 2	Maliyet R2	R 3	Maliyet R3	R4	Maliyet R4
Kurşunlu Frit	8,750	50	4,375	50	4,375	30	2,625	30	2,625
Kalsiyum ve Çinkolu Frit	0,596	20	0,119	15	0,089	15	0,089	15	0,089
Yüksek Sıc.Trans.Frit	0,620	10	0,062	-	-	-	-	-	-
Yüksek Sıc.Opak Frit	0,800	-	-	10	0,08	-	-	-	-
Kaolen	0,059	10	0,006	10	0,006	10	0,006	10	0,006
Kuvars	0,150	-	-	-	-	15	0,023	15	0,023
Alumina	0,600	-	-	2	0,012	-	-	-	-
Bentonit	0,120	1	0,001	1	0,001	1	0,001	1	0,001
Çinko Oksit	4,540	5	0,227	4	0,182	5	0,227	5	0,227
Demir Oksit	4,850	-	-	5	0,243	10	0,485	-	-
Bakır Oksit	30,000	-	-	-	-	15	4,500	15	4,500
Siyah Boya	10,890	3	0,327	-	-	-	-	-	-
Kahve Boya	8,910	-	-	3	0,267	-	-	-	-
Toplam Maliyet YTL / kg			5,117		5,255		7,956		7,471
Toplam Maliyet € / kg			2,584		2,650		4,018		3,77

10. SONUÇ ve ÖNERİLER

Çalışmalar sonucunda en başarılı sonuç R3 ve R4 kodlu reçetelerde alınmıştır. Diğer reçetelerde alınan olumsuz sonuçta

- Yüksek sıcaklık şartlarında çalışmaktan kaynaklanan kararsızlığın etkili olduğu,
- Yapıda oluşması beklenen kristal yapının homojen dağılmadığı,
- Yapıda oluşan kontrolsüz kristalleşmeye bağlı olarak yüzey düzgünlüğünün bozulduğu düşünülmüştür.

Çalışmanın devamında renk skalasının daha geniş kullanımını sağlamak için çalışma yapılabilir. İşletme şartlarında deneme yapılarak kompozisyonun üretimde, tek pişirim karo şartlarında kullanılabilirliği sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Skillen A., 'Ceramic Glazes-Lead To The Brink', *Industrial Minerals*, **7**, sy. 39-49, 1994
- [2] Smith A.D., 2006
<http://www-als.lbl.gov/als/compendium/AbstractManager/uploads/01128.pdf>
- [3] Rogue J., Pradell T., Molera J., Vendrell M., *J. of Non-Crystalline Solids*, **351**, sy.568-575, 2005
- [4] Sevim S., *Seramik Dekorları*, Anadolu Üniversitesi GSF Yayınları, Eskişehir, sy.59-64, 2003
- [5] Tau Ceramic, Resmi Internet Sitesi, 2006
<http://www.tau.com>
- [6] Hopper R., *The Ceramic Spectrum*, Krause Publications, Washington, A.B.D., sy.136, 2001
- [7] Eppler R&D, *Glazes and Glass Coatings*, American Industrial Minerals Ceramic Society, Ohio, A.B.D., sy.33-43, 2000
- [8] Arslan N., *Seramik Sırları ve Boyaları Semineri Bildiriler Kitapçığı*, Türk Seramik Derneği, İstanbul, No:18, 1993
- [9] Şölenay E., *1000C de Gelişebilen Redüksiyonlu Lüsterli Sırlar*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Eskişehir, 1995
- [10] Kingery W.D., *Introduction to Ceramics*, Wiley-Interscience Publication, New York, A.B.D., sy. 320-375, 1976
- [11] Lewis M.H., *Glasses and Glass-Ceramics*, Chapman and Hall, A.B.D., sy. 59-67, 1989
- [12] Gozalbo A., Orts M.J., Mestre S., Gomez P., Agut P., Lucas F., Belda A., Blanco C., *Qualicer 2006*, **1**, P.GI 189-202, 2006
- [13] Shelby J.E., *Introduction to Glass Science and Technology*, RSC Paperbacks, Cambridge, İngiltere, sy. 10-24, 1997
- [14] Sorli S., Tena M., Mestre A., *Qualicer 2004*, **1**, P.GI 99-110, 2004
- [15] Belda A., Marco J., Salas J.J., *Qualicer 2000*, **1**, P.GI 93-109, 2000
- [16] Malins J., Tonge K., *Thermochimica Acta*, 340-341, sy.395-405, 1999
- [17] Pradell T., Molera J., Crespo D., *J.Am.Ceram.Soc.*, **88(5)**, sy.1281-1289, 2005

- [18] Fredrick P., *Appl.Phys.*, **A 79**, sy.283-288, 2004
- [19] Sanmiguela F., *Qualicer 2004*, **3**, P.GI 111-126, 2004
- [20] Remmey B., *Firing Ceramics*, Advanced Series in Ceramics, A.B.D., sy.19, 1994
- [21] Zakin R., *Ceramics:Mastering the Craft*, Krause Publications, A.B.D., sy.142, 2001
- [22] Cabrera M.J., V.Mortins, A.Foo, P. Balfagon, *Qualicer 2006*, **1**, P.GI 253-264, 2006
- [23] Froberg L., T.Kronberg, L.Hupa, M.Hupa, *J. of the Eur. Cer. Soc.*, **27**, sy.1671-1675, 2007
- [24] Rasterio M.G. ve ark., *Ceramics International*, sy.285-296, 2006