

**LİMONİTİN SATEN VE OPAK DUVAR KAROSU SIRLARINDA
RENKLENDİRİCİ OLARAK KULLANIMI**

Levent TOSUNER
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği
Anabilim Dalı
Şubat - 2001

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Levent TOSUNER.....'in Limanita Saker ve Ayak Diner
Karasi Sirtarinda.....Reskondrasi.....Olard.....Kullarını
..... başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki,
Yüksek Lisans Tezi 20.02.2001..... tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu
Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri
uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: <u>Yrd. Doç. Dr. Bekir KARASU</u>	
Üye	: <u>Prof. Dr. Hüseyin Ay</u>	
Üye	: <u>Yrd. Doç. Dr. Nurettin ÇAKI</u>	
Üye	:	
Üye	:	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
21.02.2001... tarih ve 7/4..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

LİMONİTİN SATEN VE OPAK DUVAR KAROSU SIRLARINDA RENKLENDİRİCİ OLARAK KULLANIMI

LEVENT TOSUNER

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman : Yard. Doç. Dr. Bekir KARASU

2001

Bu çalışmayla Eskişehir Mihalıççık yöresinde çıkarılmakta olan limonitin saten ve opak duvar karosu sırlarında renklendirici olarak kullanım kapasitesi araştırılmıştır. Çeşitli kalsinasyon sıcaklıklarının hem sır olgunlaşması hem de sır renklendirilmesi üzerine yapabileceği etkiler incelenmiştir. Elde edilen verilere göre kalsine edilip standart boya hazırlama sürecinden geçirilen limonitin her iki tip sırda da problem teşkil etmeden kolaylıkla kullanılabilceği görülmüştür. Özellikle 700-900 °C'lerde kalsine edilen limonitin ilgili sırlara % 5'e kadar ilâvesinin yapılmış olması doğal limonitten hareketle maliyeti düşük bir boyanın elde edilebildiğini ortaya çıkarmıştır.

Anahtar kelimeler : Limonit, Renklendirici, Saten ve Opak Sır, Duvar Karosu.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF THE CAPACITY OF LIMONITE AS A COLORANT IN BOTH OPAQUE AND SATIN GLAZES FOR WALL TILES

LEVENT TOSUNER

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Programme**

Supervisor : Yard. Doç. Dr. Bekir KARASU

2001

In this study, the capacity of limonite, that is mined in Mihalıççık region of Eskişehir, as a colorant in both opaque and satin wall tile glazes was investigated. The possible effects of various calcination temperatures of limonite on both glaze maturing and colouring were also searched. According to the results, it was seen that the limonite calcined and undergone standard pigment preparation procedures can easily be used in relevant glazes without causing any problem. Since it was so clear that especially the limonite which has been calcined within the temperature range of 700 to 900 °C can be employed in the regarding glazes up to 5 weight % it was concluded that with natural limonite, pigment production at lower cost and its usage in some wall tile glazes are possible.

Keywords : Limonite, Colouring, Satin and Opaque Glazes, Wall Tile.

TEŞEKKÜR

Başta, tez çalışmam süresince hoşgörü ve güvenini esirgemeyen,engin tecrübesinden faydalandığım değerli hocam Sn. Yard. Doç.Dr. Bekir KARASU olmak üzere, mikroanaliz çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer arkadaşım Araştırma Görevlisi Sn. Güray KAYA'ya, özellikle deney çalışmalarında gösterdikleri ilgi ve yardımlarından dolayı emeği geçen tüm Toprak Seramik Bozüyük Karo Fabrikası çalışanlarına ve bu günlere gelişimde bana her türlü desteği ve ilgiyi sağlayan aileme içtenliğimle teşekkür ederim.

Levent TOSUNER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. DUVAR KAROSU ÜRETİMİ.....	2
3. SERAMİK SIRLAR.....	7
3.1. Tanım.....	7
3.2. Sır Çeşitleri.....	7
3.2.1. Üretim Yöntemlerine Göre.....	7
3.2.2. Bileşimlerine Göre.....	7
3.2.3. Ürün Cinsine Göre.....	7
3.2.4. Ürün Atmosferine Göre.....	7
3.2.5. Yüzey Görüntüsüne Göre.....	8
3.2.6. Sır Hammaddelerine Göre.....	8
3.3. Sırın Faydaları.....	8
3.4. Sırı Etkileyen Faktörler.....	8
4. DUVAR KAROSU SIRLARI.....	9
4.1. Opak Sırlar.....	9
4.2. Saten Sırlar.....	10
5. SIRLARIN RENKLENDİRİLMESİ.....	12
5.1. Seramik Boyalar.....	12
5.1.1. Sır İçerisine Karışan Boyalar.....	14
5.1.2. Sır Altı Dekor Boyaları.....	14
5.1.3. Sır Üstü Dekor Boyaları.....	15
5.2. Seramik Boyaların Üretimi.....	15
6. BAZI DEMİR MİNERALLERİ.....	18
6.1. Limonit.....	19
6.2. Demir Oksidin Sır İçindeki Etkileri.....	20
6.3. Sırların Demir Oksit İle Doyurulması.....	20
6.4. Diğer Sır Bileşenlerinin Demir Oksit Üzerindeki Etkileri.....	22

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	23
7.1. Kullanılan Hammaddeler.....	23
7.2. Boya Hazırlama.....	23
7.3. Sırların Hazırlanıp Uygulanması.....	24
7.4. Karakterizasyon.....	24
7.5. Uygulanan Testler.....	24
7.5.1. Harkort Testi (Isı Şokuna Dayanım Testi).....	24
7.5.2. Otoklav Testi (Basıncılı Buhara Dayanım Testi).....	25
7.5.3. Lekelenme Testi.....	25
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	26
9. GENEL SONUÇLAR.....	43
10. KAYNAKLAR.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.	Duvar karosu üretim akış şeması.	3
2.	Duvar karosu sırlama hattı akış şeması.	6
3.	Boya üretimi akış şeması.	16
4.	700-1050 °C sıcaklıklarında kalsine edilen limonitte Fe_2O_3 oluşumunun nasıl arttığını gösteren X-ışını paternleri.	26
5.	1100-1250 °C sıcaklıklarında kalsine edilen limonitte Fe_2O_3 oluşumunun nasıl arttığını gösteren X-ışını paternleri.	27
6.	700-1050 °C kalsinasyon serilerinin saten sırlarına verdiği krem ve koyu sarı renk değişimleri.	28
7.	700-1050 °C kalsinasyon serilerinin opak sırlara verdiği sütü kahve ve koyu kahve renk değişimleri.	29
8.	1100 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda kalsine edilen limonitin opak sırların rengini kahverenginden ziyâde metalik gri tonlarına doğru değiştirmesi.	31
9.	1000 °C ve üzeri kalsinasyon ürünlerinin kalsinasyon sıcaklığındaki artışa paralel olarak saten sır yüzeylerinde belirgin bir fûme dokusu oluşturmaları.	32
10.	Opak serisi XRD sonuçları.	33
11.	Saten serisi XRD sonuçları.	33
12.	Orijinal opak sırn SEM görüntüsü.	35
13.	Opak 700 sırnın SEM görüntüsü.	35
14.	Opak 1100 sırnın SEM görüntüsü.	35
15.	Opak 1250 sırnın SEM görüntüsü.	35
16.	Orijinal opak sırn SEM görüntüsü.	36
17.	Opak 700 sırnın SEM görüntüsü.	36
18.	Opak 1100 sırnın SEM görüntüsü.	36
19.	Opak 1250 sırnın SEM görüntüsü.	36
20.a.	Şekil 13' te görülen sol alt köşedeki beyaz taneden alınan EDX sonucu.	36
20.b.	Şekil 13' te görülen sağ alt köşedeki beyaz taneden alınan EDX sonucu.	36
21.	Şekil 14' te sağ üst köşedeki beyaz taneye ait EDX sonucu.	37
22.a.	700 °C' de kalsine edilmiş limonit ilâveli opak sır.	37
22.b.	Şekil 22.a.' daki sır dokusunun sağ alt köşesindeki koyu bölgenin $CaSiO_3$ ' e ait olduğunu gösteren EDX sonucu.	37
23.	Orijinal saten sırnın SEM görüntüsü.	38
24.	Saten 700 sırnın SEM görüntüsü.	38

25.	Saten 1100 sırnın SEM görüntüsü.	38
26.	Saten 1250 sırnın SEM görüntüsü.	38
27.	Orijinal saten sırnı SEM görüntüsü.	39
28.	Saten 700 sırnın SEM görüntüsü.	39
29.	Saten 1100 sırnın SEM görüntüsü.	39
30.	Saten 1250 sırnın SEM görüntüsü.	39
31.a.	700 °C' de kalsine edilmiş limonit ilâveli saten sırn dokusu.	39
31.b.	Şekil 31.a.'daki sırn dokusunun ortasındaki koyu gri bölgelerin CaSiO_3 'e ait olduğunu gösteren EDX sonucu.	39
32.a.	700 °C' de kalsine edilmiş limonit ilâveli saten sırn dokusu.	40
32.b.	Şekil 32.a.'da üstteki beyaz tanelere (zirkon) ait EDX sonucu.	40
32.c.	Şekil 32.a.'da ortadaki koyu bölgeye ait (CaSiO_3) EDX sonucu.	40
33.a.	1100 °C' de kalsine edilmiş limonit ilâveli saten sırn dokusu.	41
33.b.	Şekil 33.a.'da küçük siyah noktalara (SiO_2) ait EDX sonucu.	41
33.c.	Şekil 33.a.'da ortadaki iri siyah taneye (alkali-feldispat) ait EDX sonucu.	41
33.d.	Şekil 33.a.'da gri geniş tanelere (CaSiO_3) ait EDX sonucu.	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.	Boyaların oluşumunda kullanılan temel bileşikler.	13
2.	Temel demir mineralleri.	18
3.	Diğer demir mineralleri.	19
4.	Saten ve opak sırlı karolara uygulanan Harkort testi sonuçları.	42
5.	Saten ve opak sırlı karolara uygulanan otoklav testi sonuçları.	42
6.	Saten ve opak sırlı karolara uygulanan lekelenme testi sonuçları.	42

1. GİRİŞ

Metal oksitlerin seramik ürünlerin dekoratif görünümlerini daha da arttırmak amacıyla çok eskiden beri kullanıldıkları bilinmektedir [1-3]. Ancak oksitlerden hareketle elde edilen boya karışımları başlangıç boya maliyetini yükseltmektedir.

Limonit yaygın bulunan bir hidrate demir oksit mineralidir. $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülünde olup yumuşak, kolay ufalanır bir yapıdadır. Limonit % 58-59 oranında demir oksit içerir [4]. Mikroskop altında, kristallerinin küçüklüğü nedeniyle izotropik bir görünüm verir [5]. Türlü renklerde ve bunlar sarıdan turuncu ve koyu kızıla kadar değişebilmektedir. Küba, Venezuela, Brezilya, Angola, Zaire, Kanada ve Hindistan'da geniş limonit yatakları mevcuttur [6].

Potansiyel renk verici olan limonitin ülkemizde boya malzemesi şeklinde kullanımı yaygın değildir. Bu çalışmayla doğal limonit, 700, 800, 900, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200 ve 1250 °C' lerde kalsine edilip duvar karosu saten ve opak sırlarına % 1'den % 5'e varan oranlarda ilâve edilerek sırdaki gelişmeler ve renk değişimi incelenmiştir.

2. DUVAR KAROSU ÜRETİMİ

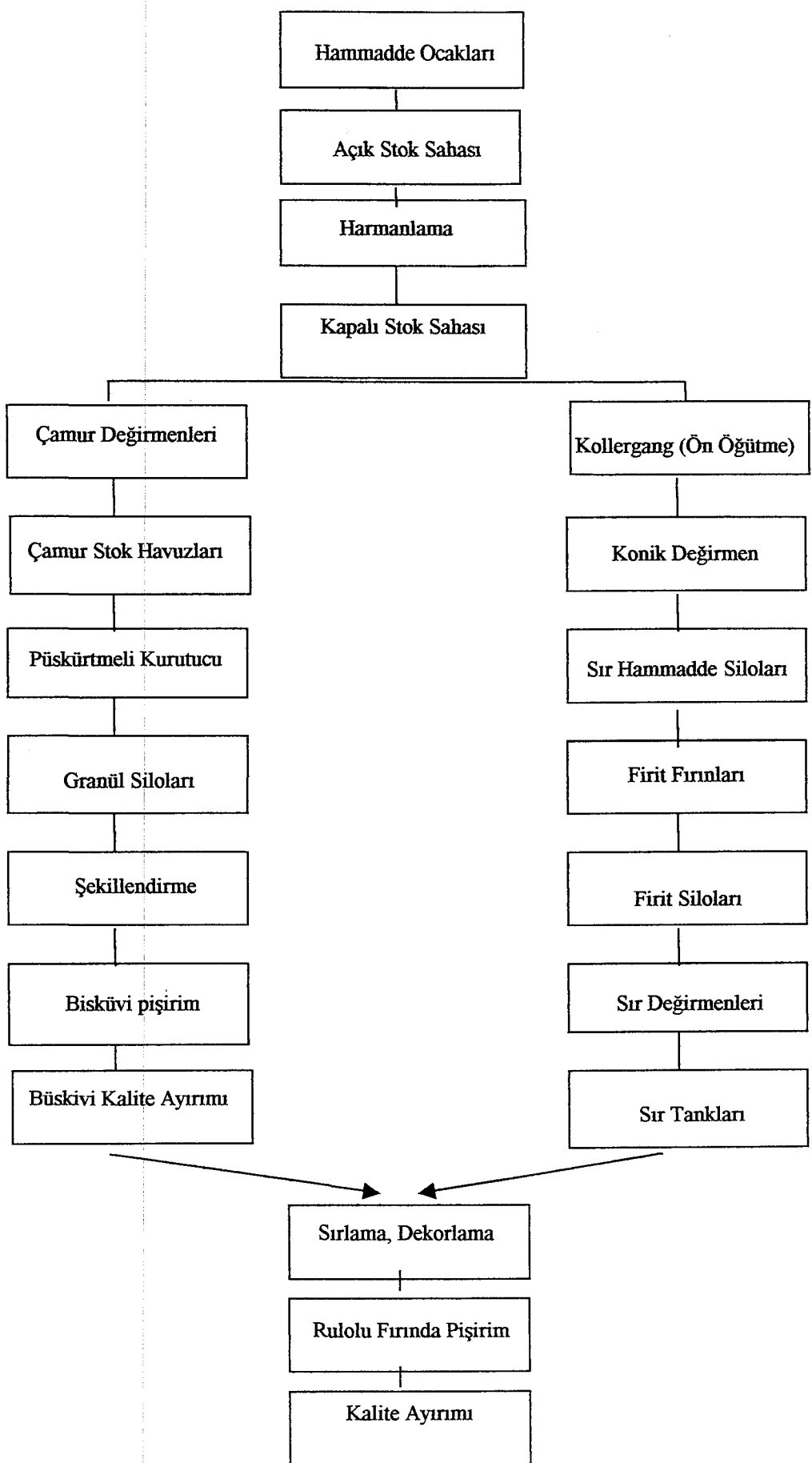
Bilindiği üzere hammadde ocaklarından gelen ve istenilen özelliklere haiz başlangıç maddeleri, hammadde stok sahasında üretim için hazırlanıp stoklanır. Seramik karo üretiminin ana hammaddelerini kil, kaolen, feldispat ve kuvars oluşturmaktadır. Yardımcı madde olarak da; frit, pegmatit, korund, çinko oksit, mermer, boraks, zirkon, asit borik, talk, vollastonit, renk verici metal oksitler ve sır boyası kullanılmaktadır [7]. Şekil 1 duvar karosu üretim süreci akım şemasını göstermektedir.

Duvar karosu çamurunun hazırlanmasında kil, kaolen ve mermer ağırlıklı olarak kullanılır. Ayrıca çamur reçetesine yaklaşık % 12 oranında pişmiş bisküi kırığı da ilâve edilir.

Reçetede ki oranlara uygun olarak, 13,5 ton kuru malzeme çamur değirmenlerine şarj yapılır. Değirmenlerin iç yüzeyi 15 cm kalınlıklı sileks taşı ile örülüdür. Öğütücü olarak filint taşı kullanılır. Bunların çapı 4 ile 10 cm arasında seçilir. Reçeteye uygun olarak yapılan değirmen şarjının yanı sıra elektrolit (sodyum silikat ve su) ilâvesi de gerçekleştirilir. 1600 gr/lt lik bir çamur elde etmek için değirmene 170 kg sodyum silikat ve 6400 kg su ilâve edilmektedir.

Hammadde şarjı, su ve diğer katkılar sonrası değirmen iç hacminin % 25'i boş kalmalıdır. Böylece verimli bir öğütme gerçekleşmiş olacaktır. Değirmen yaklaşık olarak 800-850 devir/saat hızla döner. Öğütme süresi ise takriben 8 saattir. Öğütmenin yeterli olup olmadığını anlamak için bu süre sonunda değirmenden numune alınır. Elek bakiyesi ve litre ağırlığı kontrol edilir. Sistemde değirmen dönmeye devam ettikçe elek bakiyesi düşer. Değirmene her 100 kg su ilâvesi ile litre ağırlığı 7 gr düşürülmüş olur. Ayrıca her 1 saatlik döndürme ile elek bakiyesi 1 gr aşağı iner. Çamur istenilen litre ağırlığı ve elek bakiyesine ulaştığında değirmen durdurulup boşaltma işlemine geçilir. Duvar karosu için çamur litre ağırlığının minimum 1680–1700 gr/lt elek bakiyesinin ise % 5,5–6,5 olması gerekir.

Çamur uygun ise değirmenden aktarma havuzuna sevk edilir. Burada çamurun homojenliği sağlanır ve sürekli karıştırılarak çökmesi engellenir. Havuzlar paletli karıştırıcılar ile karıştırılmakta olup dairesel şekillidirler.



Şekil 1 : Duvar Karosu Üretim Akış Şeması.

Aktarma havuzundaki çamur 200 mikronluk titreşimli elekten geçirilip pompalar vasıtası ile stok havuzlarına sevk edilir. Ayrıca 200 mikronluk eleğin altında emniyet açısından 315 mikronluk bir başka elek de mevcuttur. Elips şeklindeki stok havuzları sürekli karışım halindedir.

Stok havuzlarında bulunan çamur pistonlu pompalar yardımıyla püskürtmeli kurutucuya gönderilir. Püskürtmeli kurutucunun kullanım amacı yüksek sıcaklıktan faydalanarak bileşimi % 65 kuru madde % 35 su olan karışımdan su miktarı % 5-6 seviyelerine düşürülmüş, belirli tane boyutunda granül masse elde etmektir.

Püskürtmeli kurutucudaki kurutma işlemi, cehennem adı verilen, yüksek alümina tuğla ile kaplı fırında, doğalgaz ve hava karışımının yakılması sonucu 500 °C ısınn elde edilmesi ve bu havanın püskürtülen çamura verilmesi ile gerçekleştirilir. Püskürtme kulesi içinde, çamur enjektörlerden yaklaşık 20 bar basınçla yukarı doğru püskürtülür. Püskürtmeye ters istikamette sıcak hava akışı verilir. Yaklaşık 500 °C sıcak hava ile karşılaşan pülverize olmuş çamur toz granüller halinde püskürtmeli kurutucunun altında bulunan taşıyıcı banda düşer. Massenin bu noktadaki sıcaklığı ~50-55 °C dir.

Massenin boyut aralığı üretim açısından önemlidir. 800 mikron üzeri ile 125 mikronun altında kalan massenin toplamı, toplam masse ağırlığının % 10' unu aşmamalıdır. Massenin tane boyutu çamurun viskozitesine, litre ağırlığına, pompa basıncına ve enjektör çapına bağlıdır. İstenilen rutubet değeri ise % 5-6 olmalıdır.

Karoların şekillendirilmesi kuru presleme ile yapılmaktadır. Presleme esnasında preslenen masse üzerine üç farklı işlem aynı anda uygulanır. Bunlar:

- Başlangıçta şekilsiz olan masseye belirlenen geometrik şekil kazandırma,
- Masseye, pişme öncesi ve pişme sonrası gerekli olan bütün mekanik ve kimyasal etkenlere karşı dayanım özelliği kazandırma,
- Masse tanecikleri arasında mevcut olan boşlukların gerçek özgül ağırlığına gelecek şekilde giderilmesidir.

Şekillendirmede hidrolik presler ve değişik kalıp türleri kullanılır. Pres basıncı 200–250 bar arasında değişmektedir. Presten çıkan yarı mamülün mukavemeti minimum 4 kg/cm² olmaktadır.

Presleme işlemi tamamlanmış yarı mamül, duvar karosu tünel kurutucuda ya da hızlı, rulolu kurutucularda kurutularak bisküvi neminin maksimum % 0,3 ve mukavemetinin en az 10 kg/cm² olması sağlanır.

Rutubeti uzaklaştırılan bisküvi tünel veya roller bisküvi fırınlarında pişirim işlemine tabi tutulur. Bunun sonucunda bisküvi mukavemeti minimum 130 kg/cm², ve su emme değeri de en fazla % 20 olur.

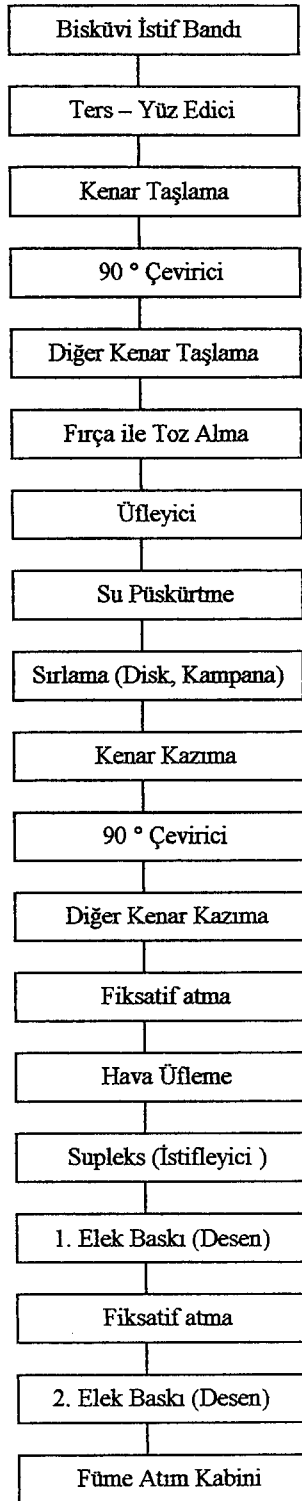
Yukarıda anlatılan süreçten geçmiş bisküvi sırlanmak üzere sırlama hattına sevk edilir. Sırlama hattı sırtın bir tabaka şeklinde masse üzerine yayılması amacıyla uygun cihazların yerleştirildiği bir mekanik sistemdir. Sırlama hattının ana taşıyıcı unsuru uygun ayaklar üzerine yerleştirilen kayış-kasnak ikilisi ile bunları hareketlendiren varyatörlerdir. Şekil 2 duvar karosu sırlama hattı akış şemasını göstermektedir.

Sırlama bandında, ürüne sahip olduğu dekoratif özellikler kazandırılır. Astarlama, sırlama desen ve fûme atma işlemleri gerçekleştirilir. Band sonunda yarı mamül otomatik olarak stokerlere yüklenir ve roller fırına sevk edilir.

Roller fırınlar bir çelik konstrüksiyonun iç yüzeyinin uygun refrakter, izolasyon ve seramik fiber malzemeler ile kaplanması sonucu oluşmuş ünitelerdir. Bu refrakter malzemelerin cinsi ve miktarlarını fırın bölgelerinin sıcaklıkları belirlemektedir. Fırın içinde karo hareketi seramik rulolar vasıtası ile gerçekleştirilir. Yakıt olarak doğalgaz kullanılmaktadır. Uygun brülör gurupları karşılıklı olarak fırın içine yerleştirilmiştir.

Roller fırınlar 5 ayrı bölümden oluşur: kurutma, ön ısıtma, ateş bölgesi, kritik (ani) soğutma ve son soğutma. Fırında pişirim süresi ~ 36-38 dk dır.

Fırın çıkışı nihai ürünün mukavemeti minimum 155 kg/cm², su emmesi ise en fazla % 15 olmalıdır. Nihai ürünün istenilen kalite ve standartlarda olup olmadığı laboratuarlarda uygulanan bir dizi test ile kontrol edilir. Isıl şoklara dayanıklılık (Harkort), basınçlı buhara dayanım (Otoklav), lekelenme, kimyasal maddelere direnç, kurşun kalem ve dona dayanım testi uygulanan önemli testlerden bazılarıdır.



Şekil 2 : Duvar Karosu Sırlama Hattı Akış Şeması.

3. SERAMİK SIRLAR

3.1. Tanım

Sır seramik ürünlerin kullanım yüzeylerinin dış etkenlere karşı daha dayanıklı hâle getirilmesi ve yüzeye renk, estetik kazandırılması amacı ile kaplanan mat veya parlak ince bir cam tabakasıdır.

3.2. Sır Çeşitleri

3.2.1 Üretim Yöntemlerine Göre

- Ham sırlar
- Sırçalı (firitli) sırlar
- Tuz Sırları

3.2.2 Bileşimlerine Göre

- Kurşunlu sırlar
- Borlu sırlar
- Alkalili sırlar
- Kurşunlu -alkalili sırlar
- Borlu - alkalili sırlar
- Kurşunlu - borlu sırlar

3.2.3 Ürün Cinsine Göre

- Fayans sırları (Akçini)
- Sağlık gereci sırları
- Porselen sırları

3.2.4 Ürün Atmosferine Göre

- Oksidasyon sırları
- Redüksiyon sırları

3.2.5 Yüzey Görüntüsüne Göre

- Mat sırlar
- Opak sırlar
- Kristal sırlar
- Aventürin sırlar
- İnce çatlaklı (krakle) sırlar

3.2.6 Sır Hammaddelerine Göre

- Camlaşanlar
- Camlaştıranlar
- Hem camlaşan hem de camlaştıranlar

3.3. Sırın Faydaları

- Parlak ve düzgün bir yüzey üretir.
- Geçirgensizlik oluşturduğu için bünyeyi sıvı ve gazlardan koruyup yalıtır.
- Mekanik mukavemet ve elektriksel yalıtkanlık sağlar.
- Asitlere, bazlara, çizme-çarpma ve darbelere karşı bünyeyi korur.
- Hijyenik olarak mikroorganizma oluşumunu engeller ve bu tip mikroorganizmaların hareketlerini sınırlandırır, kirlenmeleri önler, kolay temizlik sağlar.
- Estetik görünüm açısından ürün yüzeylerinde ürettiği mat, parlak ve kristal doku ile dekoratif çekicilik sayesinde ürün albenisini artırır.

3.4. Sırın Etkileyen Faktörler

- Bileşimindeki hammaddeler
- Pişirme süresi
- Tane boyutu
- Sırın uygulanma şekli
- Masse ile sırın uyumu

4. DUVAR KAROSU SIRLARI

Duvar karosuna ait birçok sır çeşidi mevcuttur. Ancak burada sadece, yapılan tez çalışmasıyla üzerinde durulan opak ve saten sırlarından detaylıca bahsedilecektir.

4.1. Opak Sırlar

Sırda opaklık, cam fazında erimeyen ve değişik kırınım indisine sahip maddelerin mevcudiyetinden kaynaklanır. Aksi durumda sır saydam olur.

Opaklaşma nedenleri:

- Sır bileşenlerinin ışığı adsorplaması veya ışığın sır bünyesine etkisinin engellenmesi
- Sır yüzeyinde veya içinde dağılmış bulunan malzemelerin gelen ışını yaymaları
- Opaklaştırıcı madde ve cam faz arasındaki kırınım indisi farkı
- Opaklaştırıcı oksitlerin tane büyüklüğü. İncelik arttıkça opasite (örtücülük) artmaktadır. Ancak 0,4 mikrondan daha küçük boyutlarda ışığın dalga boyuna yaklaştığından opaklaştırıcı etki azalmaktadır.

Opaklaşma camsı ortamlarda;

- Kristalizasyon yüzeyinin matlaşması
- Çözünmeyen element ilâvesi
- Sır içinde ince gaz taneciklerinin bulunması
- Katı/katı fazın soğuma esnasında camsı fazdan ayrılması yöntemleriyle sağlanır.

Pratik olarak en çok kullanılan yöntem, şeffaf sırlara çözünmeyen element yani opaklaştırıcı ilâvesidir.

- $ZrSiO_4$
- ZrO_2
- SnO_2
- TiO_2 (Anatas)
- TiO_2 (Rutil)
- CeO_2 bilinen opaklaştırıcılardandır.

Bu oksitlerden opaklaştırıcı olarak en fazla kullanılan SnO_2 ve ZrSiO_4 'tür. SnO_2 uzun süre opaklaştırıcı olarak kullanılmıştır. Birinci Dünya Savaşı sırasında fiyatının yükselmesi, daha ucuz seçeneklerin araştırılmasını gerektirmiştir. Önce Amerika'da zirkonya, daha sonra zirkonyum silikat (zirkon) opaklaştırıcı olarak kullanılmıştır. 1950 yılında İngiltere'de zirkon öğütme tesisinin kurulmasıyla Avrupa'da da zirkon kullanımı başlamıştır.

Sır bileşiminde yaklaşık olarak % 4-5 SnO_2 kullanımı yeterli opaklığı yaratmaktadır. Zirkon kullanımında yeterli opaklık pişirme sıcaklığına ve bileşimine göre değişmekle birlikte ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) mol oranının 10/1 ve SiO_2 miktarının 2,5-3,5 mol olması gerekir. Ayrıca zirkonlu sırlarda ZnO , beyazlığı ve opaklığı arttırmaktadır.

4.2. Saten Sırlar

Saten sırlarda camsı matris (cam faz) içinde gömülü ince kristaller mevcuttur. Bu yönleriyle saydam sırlardan ayrılırlar. Tamamen ergimiş bir sırn soğuma sırasında kısmen kristalleşmesiyle oluşurlar. Kristaller o kadar ince (gözle görülmeyecek kadar küçük) ve homojen dağılmıştır ki ışığı çok iyi dağıtırlar. Sır yüzeyi çok düzgün olup dokunulduğunda belli bir yumuşaklık hissi verir. Saten sır üzerine normal bir kurşun kalemle yazı yazılabilmeli ve kolayca çıkabilmelidir.

Böylesi bir sırdaki kristaller ışığı kırıkları için az veya çok oranda opaklık da görülebilir. Sırı saydamlaştırmak için küçük katkı maddeleri kullanılabilir, malzemelerin yüzdeleri değiştirilebilir, kuvars miktarı azaltılıp yerine alümina kullanılabilir. Eğer bu karışım hâlâ refrakter özellikteyse, yani erime derecesi yüksekse borik asit katkısı yapılabilir.

Saten sırlar yüzeyde mat ve örtücü bir özellik oluşturan sırlardır. Ürün kalitesi açısından avantajları oldukça fazladır. Akıcı değildirler, pişme sıcaklıklarının üzerinde parlaktırlar. Saten sır oluşturmak için en çok kullanılan yöntem şeffaf bir sırn katkı maddeleri ile matlaştırılması yöntemidir. Her katkı malzemesi sıra farklı bir yüzey dokusu ve farklı renk özellikleri kazandırır. Bu farklılıklar sırn türüne de bağlıdır.

Matlaştırıcı olarak sırlarda ZnO, TiO₂, ZrO₂ ve CaO kullanılmaktadır. % 5-25 ZnO katkısı camsı ve az ışık geçirgenliği olan bir matlık verir. Mat sırlarda mermer (CaO) mevcutsa matlığa neden olan kristaller anortit veya vollastonit kristalleri olabilir.

İyi bir saten sırn eldesi soğuma hızına da bağlıdır. Hızlı bir soğutma ile saydam sır oluşturulur. Silika miktarı yüksek ise soğutma daha yavaş olmalıdır. Renkli saten sırlarda renk maddesi kristaller veya cam faz tarafından alınarak çok geniş bir renk paleti oluşturulur.

5. SIRLARIN RENKLENDİRİLMESİ

Sırların renklendirilmesi genellikle sıra renk veren basit metal oksitlerin veya birkaç metal oksitin birleştirilmesi ile elde edilen seramik boyaların sıra ilâve edilerek sırda çözünmesi veya dağılması ile gerçekleştirilir [8].

- Renklendiricinin cinsi ve miktarı
- Sırın türü ve bileşimi
- Sırın uygulandığı bünye bileşimi
- Pişme sıcaklığı ve hızı
- Fırın atmosferi (Oksidasyon, redüksiyon)

renklendirme olayını ve sonuçlarını etkileyen faktörlerdir.

Renklendiriciler ayrıca sırın özelliklerini değiştirecek kadar etkili olabilir (örtücülük, matlık, toplanma, erime, sıcaklığın düşmesi gibi). Ayrıca, yumuşak sırlarda renklendiriciler daha iyi çözündükleri için daha iyi renkler verirler. Oksitler sırda çözünerek (yalnızca SnO_2 ve Cr_2O_3 dağılır), boyalar ise homojen bir biçimde dağılarak renk oluşumunu sağlarlar.

5.1. Seramik Boyalar

SiO_2 , Al_2O_3 , silikat, alüminat ve boratların, sır içi, sır altı ve sır üstü renklendirme görevi yapan çeşitli metal oksitlerle yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi sonucu elde edilen renkli bileşiklere seramik boyalar adı verilmektedir.

Metal oksitler (birkaçı hariç) sırda çözünerek veya sır bileşiminde mevcut SiO_2 ve Al_2O_3 ile reaksiyona girerek renk verdikleri hâlde, seramik boyalarda renk, boyanın yapılmasında meydana gelen reaksiyonlarla sıra katılmadan önce oluşturulur. Bu boyalar sırda çözünmeyip sır içinde çok ince dağılarak kendi renklerini verirler. Oluşturulmak istenen renkler için çok sayıda metal oksit ve çeşitli bileşiklerden yararlanılır (Çizelge 1).

Çizelge 1: Boyaların oluşumunda kullanılan temel bileşikler ve oluşan renkler [9].

Cr_2O_3	Yeşil, Sarı, Pembe
CuO	Yeşil, Mavi - Yeşil
MnO	Kahverengi - Mor
CoO	Mavi, Lacivert, Siyah, Turkuaz
Fe_2O_3	Kahverengi, Sarı, Kırmızı, Siyah
Sb_2O_3	Sarı, Mavi – Gri
NiO	Mavi, Yeşil, Pembe, Gri, Kahve
Altın Bileşikleri	Kırmızı, Pembe
Plâtin Bileşikleri	Gri
İridyum Bileşikleri	Siyah, Gri

Alkali oksitler, çinko oksit, kalay oksit, bor oksit, kalsiyum oksit gibi oksitlerde boyanın renk özelliklerini kontrol etmek ve renk dışında boyaya farklı özellikler kazandırmak amacıyla ilâve edilirler.

Seramik boyalar çok çeşitli amaçlarla kullanılabilirler:

- Sır içi renklendirmeler
- Firit katkısıyla sır üstü boya yapımı
- Renksiz şeffaf sır ve kaolen, kuvars veya çamur ilâvesiyle sır altı boya olarak
- Çamur veya astar boyamalarında.

Seramik boyalar farklı sıcaklıklarda farklı kararlılık ve dayanıklılık gösterirler. Kararlı oldukları maksimum sıcaklığın üzerinde ayrışır.

5.1.1. Sır İçerisine Karışan Boyalar

Boyaların birçok tipi mevcuttur. Bunlardan zirkon boyaları en önemli gurubu oluştururlar. Bu boyalar kararlı oluşları nedeni ile ayrı bir önem taşırlar. Praseodmiyum sarısı, vanadyum mavisi ve demir pembesi (koral) bu grup içinde diğer renklerin türetilmesinde ana pigmentlerdir. Sarı, mavi ve pembe pigmentlerin belirli oranlarda karışmaları neticesinde bir çok renk tonları elde edilebilir [8].

Sır içerisine karışan boyalarla renkli sır hazırlanırken sır içerisinde bulunan Zr, B, Pb ve Zn gibi bileşenlerin varlığı da göz önüne alınır. Bu elementler pigmentlere etki ederek istenilenin dışında bir renk oluşumuna sebebiyet verirler. Meselâ, Zr içermeyen bir sırda Co-Si çok iyi lacivert rengi sağladığı hâlde, Zr içeren bir sırda renk dumanlı menekşedir. Aynı şekilde Cr içeren pigmentler Zn içermeyen sırlarda yeşil renk üretirken, ortamda Zn'nun varlığı hâlinde renk açık kremden koyu kahverengiye kadar değişen bir hâl alır. Bu nedenle boya kullanırken sır kompozisyonunu da çok iyi bilmek gerekir [8].

5.1.2. Sır Altı Dekor Boyaları

Dekor boyaları, eriticilerle pigmentlerin karışımından oluşmuşlardır. Sır altı dekor boyalarında sıcaklık aralığı 900–1100 °C dir. Bunlar sır ile bisküvi arasında kalır ve üzerleri daima transparant bir sır ile kaplanır. Kendi başlarına parlaklıkları olmayıp üzerlerine gelen sır nedeniyle parlak bir görünüm kazanıyorlarsada, bu boyalar saf pigment değildirler ve bazı katkı maddelerini içerirler. Pigmentlerin tek başına sır altı boyası olarak kullanılmaları imkânsızdır. Çünkü sır ile bisküvi arasında erimeyen bir toz tabakası meydana getirip sır hatalarına sebep olurlar. Genellikle % 10–20 arasında kurşunlu ve borlu sır ile karıştırılarak kullanılırlar. Bisküvi üzerine uygulanmaları ya fırça ile ya da elek baskı yöntemiyle gerçekleştirilir [8].

5.1.3. Sır Üstü Dekor Boyaları

Sır üstü dekor boyaları isminden de anlaşılacağı gibi pişmiş sır üzerine uygulanır. Bu da üçüncü pişirimi gerektirir.

Sır üstü boyalarını sıcaklık sırasına göre inceleyecek olursak;

550–600 °C arası boyalar için kullanılan eriticiler kolayca eriyebilen kurşun-bor silikatlarıdır. Bu tür dekor boyaları ya direkt baskı yada çıkartma kağıdı yöntemi ile cam ürün üzerine tatbik edilir.

800–850 °C sıcaklık aralığı dekor boyaları diğer bir gurubu oluştururlar. Bu gruptaki sır üstü boyalardan hem emaye hem de porselen eşya için faydalanılabilir. Kullanılan boya deterjana ve asetik asite dayanıklı olmalıdır. Aynı zamanda zehirli olduğundan kurşun ihtiva etmemelidirler. Genellikle çıkartma kağıdı yöntemi ile uygulanırlar. Ancak düzgün bir yüzeye sahip olan fayans ve yer karolarında elek baskı sistemi uygulanır.

980–1100 °C aralığında reaktif olan sır üstü boyaları fayans ve yer karosuna direkt baskı yöntemi ile tatbik edilirler. İçerisinde kolay eriyen eriticileri fazla miktarda ihtiva ettiklerinden bu eriticiler sıra da etki ederek tatbik edildikleri kısımları eritip çukurlar oluştururlar ve içindeki pigment değişik renkler aldığından desen güzel bir görünüm arz eder [8].

5.2. Seramik Boyaların Üretimi

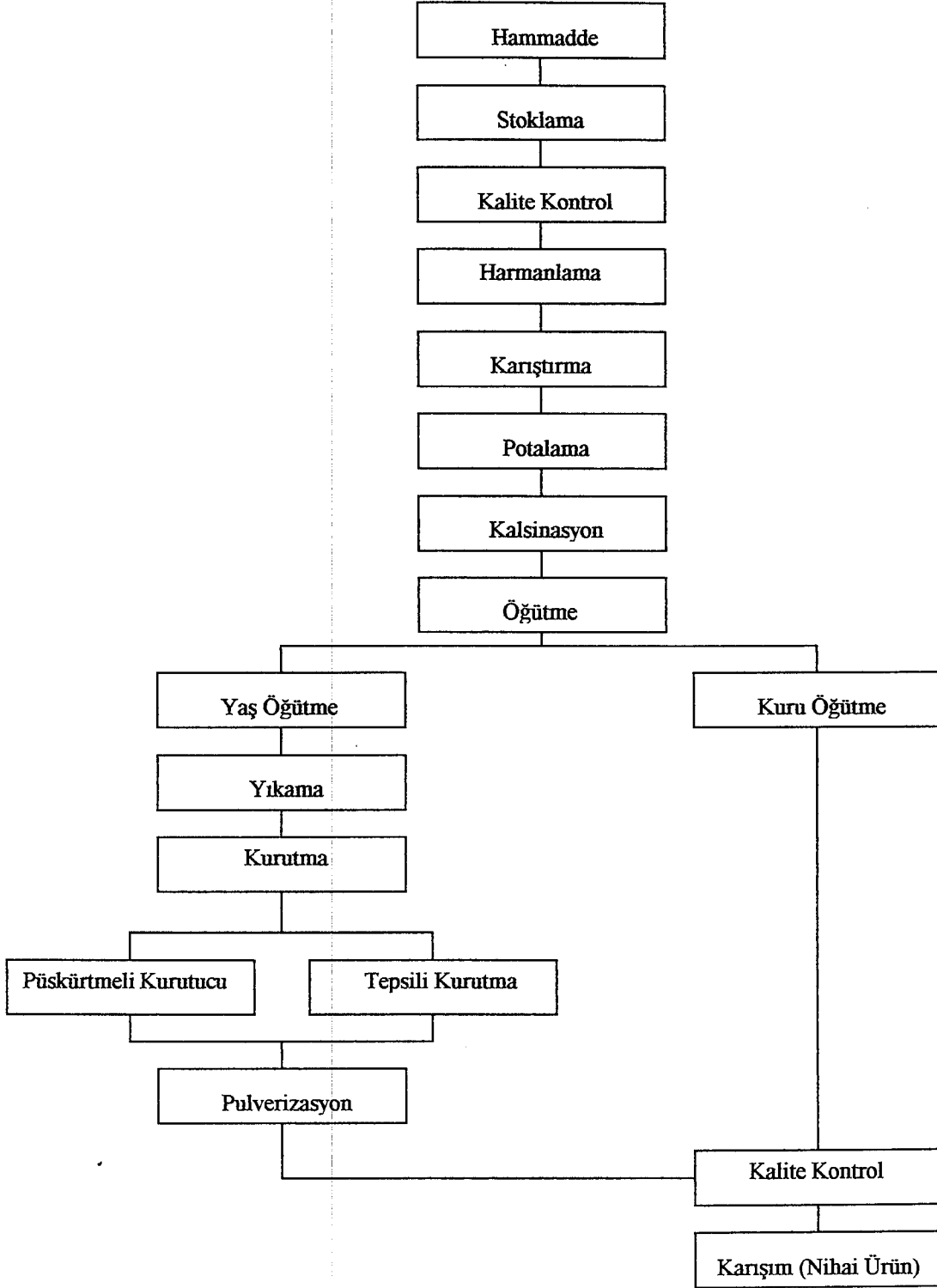
Boya üretiminin amacı basit metal oksitleri kimyasal bir reaksiyonla istenilen kristal yapısına dönüştürmektir.

Bir boya üretiminde önce formülasyon üzerinde durmak gerekir. Boya, doğru şekilde bir araya getirilmiş, formüle edilmiş hammaddelerin bir ürünüdür. Fakat bileşenleri doğru miktarlarda karıştırmak tek başına yeterli değildir, bu aynı zamanda spesifik bir formda olmalıdır.

Üretim üç ana işlemde sonuçlanır:

- Karıştırma
- Kalsinasyon
- Partikül boyutunu küçültme

Bu üç kademeye kadar uygulanan kalite ve proses kontrol işlemleri de, çıkacak ürün kararlılığının korunabilmesi için önemlidir. Şekil 3 'de boya üretimi akım şeması verilmiştir [10].



Şekil 3 : Boya Üretimi Akış Şeması.

Seramik boyalarda renk özelliği öncelikle ve büyük ölçüde bileşime bağlıdır. Üretimi yapılan boyanın her zaman aynı renk ve kalitede olabilmesi için üretim koşulları değişmemelidir [10].

Öncelikle doğru tartım yapılmalıdır. Boya yapımında kullanılan hammaddelerin değişmeyen kalitede olmasına dikkat edilmeli ve öğütme süresi ile öğütme koşullarının sabitliği sağlanmalıdır. Yıkanması gereken boyalar çok iyi yıkanmalı ve suda çözünen maddeler tamamen uzaklaştırılmalıdır. Pişirim sürecinde, pişirim sıcaklığı ve fırın atmosferinin değişmemesi de dikkat edilmesi gereken diğer bir husustur [10].

Boya reçetesi hazırlandıktan sonra, reçetede belirlenmiş oranlara göre tartım yapılır ve öğütme işlemine geçilir. Öğütme kuru ya da yaşı olarak yapılabilir. Her iki öğütme tipi için de bilyeli porselen değirmenler kullanılır. Öğütmeden sonra kurutma ve tozlaştırma işlemine geçilir. Kurutulup toz hâline getirilmiş boya belirlenmiş sıcaklıklarda pişirilir.

Fırındaki pişirme işlemi seramik boyanın kalıcı özellikler kazanmasını sağlar. Bu süreçte bileşime bağlı olarak bir seri reaksiyon meydana gelir. Pişirim sıcaklığı boyanın kullanım sıcaklığından yüksek olmalıdır. Boyanın pişirilmesi sırasında bazı maddelerden kristal su ayrışır, karbonat, sülfat ve nitrat esaslı bileşenlerden gaz çıkışları olur. Bileşime bağlı olarak silikat, alüminat vs. oluşumları gerçekleşir [10].

Pişirme işlemi yıkama takip eder. Yıkamayla boya içinde bulunabilecek, suda çözünebilir maddeler tamamen uzaklaştırılmış olur. Son olarak tekrar öğütme işlemine tabi tutulan tozun 50 mikronun altına inmesi sağlanır. Yeterli tane inceliği elde edilmez ise boya iyi bir dağılım göstermez.

6. BAZI DEMİR MİNERALLERİ

Doğada nadiren saf halde bulunmasına rağmen demir, alüminyumdan sonra yeryüzünde en çok rastlanan metalik elementtir. Demirin bileşik şeklinde bulunduğu minerallerin sayısı çok fazladır. Birçok mineral az ya da çok oranda demir içerir. Bu mineraller demirin, oksijen, karbon, kükürt ve hidrojen ile yaptığı bileşiklerdir. Manyetit ve hematit demirin oksitleri, limonit hidroksiti, prit ve markazit demirin sülfatlarıdır. Bunun yanında, silikat, fosfat, arsenat gibi birçok bileşik demir içerir. Ancak demir içeriği bakımından demir silikatları, manyetit, hematit ve limonit kadar önemli değildir. Sülfatları ise demir içeriğinden çok kükürt içeriği açısından önemlidir. Demir içeriği açısından önem verilen mineraller Çizelge 2’de, demir içeren diğer mineraller ise Çizelge 3’de verilmiştir [4].

Çizelge 2: Bazı demir mineralleri.

Ad	Formül	Sınıf	Teorik Demir İçeriği (%)
Manyetit	Fe_3O_4	Ferro-ferrik oksit	72,4
Hematit	Fe_2O_3	Ferrik oksit	70,0
Limonit	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Hidrate demir oksit	59,8
Jötit	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Hidrate demir oksit	62,9
Siderit	FeCO_3	Demir karbonat	48,2

Çizelge 3. Diğer demir mineralleri.

Ad	Formül	Sınıf	Teorik Demir İçeriği (%)
Franklinit	$(\text{Fe}, \text{Zn}, \text{Mn})\text{O} \cdot (\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$	Oksitler	21,0
İlmenit	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$	Titan-demir mineralleri	değişken
Kromit	$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	Demir-krom oksit	değişken
Priotit	Fe_5S_6 'dan $\text{Fe}_{16}\text{S}_{17}$ 'ye	Manyetik piritler	değişken
Kalkopirit	CuFeS_2	Bakır-demir sülfür	30,4
Pirit (markazit)	FeS_2	Demir piriti	46,7

Çizelge 3'de verilen minerallerde, demir yine diğer elementlerle bileşik halindedir ve bu elementler ayrıştırıldığında demir bir yan ürün olarak kabul edilir.

6.1. Limonit

Yaygın bulunan bir hidrate demir oksit minerali olan limonit, okr ve amber pigmentlerinin kaynağıdır. Kristal formu olmayan ve oldukça değişken miktarlarda su içeren limonit, sarımsı toprak tabakaları veya kahverengi-siyah arası bir renkte, sarkıtımsı, üzüm biçimli ya da lifli kütleler meydana getirir [11-12]. Çoğunlukla demir ve diğer metal cevher yatakları civarında ve sedimanter (tortul) maden yataklarında şekillenir [11].

$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kimyasal formülündeki limonit yumuşak, kolay ufalanır bir yapıdadır. Sarıdan turuncu ve koyu kırmızı kadar renkleri vardır. Sarı formu "sarı okr" olarak adlandırılır. Kırmızı formu ise daha az miktarda su içerir ve "kırmızı okr" ya da "reddle" olarak isimlendirilir. Kırmızı okr, sarı okrdan daha serttir ama yine de kolayca ezilebilir. Limonitin tüm formları kil ve sır renklendirilmesinde kullanılabilir [4-6].

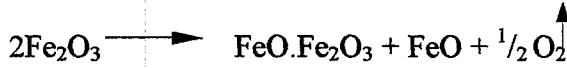
Limonit % 58-59 oranında demir oksit içerir. Özgül ağırlığı 3,6-4,0 gr/cm^3 , sertliği Mohs skalasına göre 5-5,5 değerindedir. Amorf yapıdadır [11-13].

6.2. Demir Oksidin Sır İçindeki Etkileri

Demir oksit, kırmızı, turuncu, sarı, yeşil, mavi ve mor içerisinde değişen geniş bir renk yelpazesinin temelini oluşturur. Yeşil ve mavi renkler indirgen, diğerleri ise yükseltgen bir atmosferde elde edilirler [4].

Demir oksit normalde kırmızıdır ve bir sır içinde çözünmesi engellenerek tutulursa sıranın rengi kırmızı olarak kalır. Ama oksit kurşunlu sır içerisinde çözünürse basit yada kompleks bir demir-kurşun-silikat oluşturacaktır.

Yükseltgen ortamlı pişirimlerde, sırlara % 4 oranındaki kırmızı demir oksit ilâvesi sarı, % 4 ile % 6 oranındaki kırmızı demir oksit ilâvesi sarımsı kahverengi, % 10 ile % 25 oranındaki kırmızı demir oksit ilâvesi ise koyu kahverengi verir. Ayrıca, bir sıranın rengi renklendiricisinin tane iriliğine ve eğer varsa bileşimindeki diğer renk veren oksitlerin miktarına göre de değişir. Fırın sıcaklığı 1220 °C iken sır içindeki demir oksit miktarı biraz fazla ise, demir oksit yavaşça bozunur ve kendisini indirgemeye başlar; bu da renk değişimine neden olur [4].



Kırmızı demir oksidin indirgenmesiyle oluşan demir oksidin spinel yapısı ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) siyah demir oksit kadar koyu ve eritici değildir ve aynı zamanda indirgenmeye daha fazla direnç gösterir. Bu yüzden kırmızı demir oksidin tamamının siyah demir okside indirgenmesi için kendisini indirgemeye başladığı 1220 °C' den önce kontrollü bir indirgeme işleminin yapılması gerekmektedir [4].

6.3. Sırların Demir Oksit İle Doyurulması

Pişme sırasında demir oksit sır içerisinde çözünür. Soğuma sırasında ise bir kısmı çöker. Erimiş cam aktif konumdayken soğumuş konumdaki durumuna oranla daha fazla demir oksit emer. Aradaki fark soğuma sırasında çöken ve kendi kristallerini oluşturan demir oksit miktarıdır. Bu çökme yüzeyde, soğumanın ilk basamağında başlar ve diğer demir oksit moleküllerinin bir kısmını da içerecek şekilde sır içine yayılır. Böylece demir oksidin çok güzel renkleri oluşur. Bunlardan en çok tanınanı pas rengidir. Yine düşük ısılarda bor oksit kullanımı ile

metalik pas rengi elde etmek mümkündür. Kurşunlu sırlarda ise demir oksit parlak tuğla rengini ve kestane renginin tonlarını verir [4].

Yükseltgen ortamda demir oksit alkalilerle bileşik oluşturur. Dolayısıyla yüksek alkali içeren sırlarda az alkalili sırlara oranla demir oksidin emilme miktarı daha fazladır.

Kırmızı demir oksit anfoterdir, yani asit yada alkali gibi davranabilir. Alkalili sırlarda asit gibi davranarak çözeltiye, bağ kurmamış olan alkali oksitlere bağlanarak girer. Yüksek asidik sırlarda ise kırmızı demir oksit kısmen alkali gibi davranır ve silikatlar ile bileşik oluşturur. Buna zıt bir şekilde siyah demir oksit her zaman alkali karakterlidir ve sırdaki asidik kısımlarla bileşik oluşturur. Genel kural olarak indirgenmiş sırlarda, yükseltgenmiş sırlara oranla daha fazla demir oksidin çözüldüğü söylenebilir. Bazı düşük sıcaklık sırlarında demir oksit % 17 oranına kadar çözünür. Bu orandan biraz daha fazlası, pişme sırasında çözünür ve soğuma sırasında yüzeyde toplanır. Ancak çok fazla pürüzlü olan yüzey, istenmeyen bir şeydir [4].

Yüksek sıcaklıkta oluşan, alkali sırlarında ise % 8-12 oranında kullanılan demir oksit, kahverengi-sarı renkteki toplanma ve kristal efektlerini verir.

Demir oksit, yüksek ısılarda, sır eriyiği içinde daha fazla bulunur. Pişirim sırasında çözünmeden kalan demir oksit sıra örtücü ve mat bir yüzey görünümü kazandırır. Bu demir oksit, içinde bulunduğu sırdaki diğer elemanlarla bileşik oluşturmamış ve kristaller halinde kalmıştır. Kristaller, erimiş sırn içinden yüzeye doğru hareket ederek, yüzeyde bir deri ya da mat görünümü oluşturur. Renk, genelde siyah ya da kirli kahverengidir.

Demir oksidin metalik görüntü oluşturduğu bir aşırı doyma noktası vardır. İndirgen pişirimin uygulandığı, yüksek sıcaklık sırlarında metalik yüzeyi elde etmek oldukça kolaydır. Bu sırlarda lüster etkisi de gözlenebilir [4].

6.4. Diğer Sır Bileşenlerinin Demir Oksit Üzerindeki Etkileri

Yükseltgen pişirime tabi tutulan sırlarda demir oksidin rengi, sodyum ve bor oksidin varlığında maviye, kalsiyum oksidin varlığında ise sarıya dönüşür. Demire doyurulmuş, kurşunca zengin olan sırlarda potasyum oksit ve sodyum oksit kırmızı rengi artırır.

İndirgenme sırlarında ise, sır siyah demir okside doyurulmuşsa ve alüminyum oranı yüksekse kahverengi oluşur. Eğer alüminyum oranı düşükse bu renk maviye dönüşür. Siyah demir oksit lityum oksit ve sodyum oksit ile mavi; kalsiyum, baryum ve potasyum oksitleri ile yeşil rengi oluşturur.

Örtücülük elde etmek amacıyla kullanılan bazı renksiz oksitlerin de renk üzerinde etkisi vardır. Çinko oksit istenmeyen yeşil lekeler oluşturur. Zirkonyum oksidin de benzer bir etkisi vardır ancak, çinko oksitten daha iyi bir sonuç verdiği söylenebilir. Kalay oksit güzel kahverengi tonlarının, titan oksit ise en güzel sarı ve turuncu renklerin oluşmasına neden olur [4].

Diğer renk veren oksitlerden mangan oksidin demir oksit ile aynı oranda kullanımıyla kahve-mor renkleri ve ilginç lekelenmeler elde edilir. Demir oksidin kobalt oksitle mavi, bakır oksitle birlikte ise yeşil renkleri sağladığı bilinmektedir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Kullanılan Hammaddeler

Saten sırların üretiminde % 70 oranında mat firit ve ilâve olarak kaolen, zirkon ve çinko oksit; Opak sırlarda ise % 95 oranında opak firit ile % 5 kaolen kullanılmıştır.

Saten sırlarda kullanılan mat firitin bileşiminde yaklaşık olarak % 50 SiO_2 , % 30 CaO , % 4 Al_2O_3 ile farklı oranlarda, K_2O , Na_2O , MgO , ZnO ve B_2O_3 bulunmaktadır. Opak sırlarda kullanılan opak firit bileşiminde ise % 50 SiO_2 , % 7 Al_2O_3 , % 10 ZnO , % 8 CaO ile MgO , K_2O , Na_2O , ZrO_2 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 mevcuttur.

Eskişehir Mihaliççık yöresinden temin edilen limonit bileşiminde ağırlıklı olarak % 48-50 Fe_2O_3 , % 30-33 SiO_2 , % 6-7 NiO , % 8 Al_2O_3 ile Na_2O , MgO , K_2O , CaO , Cr_2O_3 mevcuttur.

7.2. Boya Hazırlama

Eskişehir Mihaliççık limoniti öncelikle etüvde 110 °C 'de 2 saat kurutmaya tabi tutularak bünyesindeki nem uzaklaştırılmıştır. Kuru limonit alümina bilyeli değirmenlerde öğütölüp tane boyutu 63 mikronun altına indirilmiştir. Öğütme işlemi kuru ve yaş olarak yapılmıştır. Kuru öğütölmüş limonite % 30 damıtık su ilâve edilmiş ve bu hâliyle bilyeli öğütücüde tekrar öğütölmüştür. Yapışmaların engellenmesi için değirmene ara ara müdahale edilmiş, cidara yapışan malzemeler kazınmıştır. Daha sonra etüvde kurutma işlemine tabi tutulup tekrar kuru öğütme uygulanmıştır. Kuru ve yaş prosesle öğütölen yığınardan alınan numunelerin X-ışınları difraksiyon (XRD) analizleri incelendiğinde farklı öğütme ortamlarının Fe_2O_3 pik şiddetlerini değiştirmedeği görölmüştür. Bu nedenle çalışmalara kuru prosesle devam edilmesinin daha uygun olacağı kanısına varılmıştır.

Öğütölen limonit sırasıyla 700, 800, 900, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200 ve 1250 °C 'lerde kalsine edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen kalsine limonit standart boya hazırlama prosedürlerinden geçirilerek 63 mikrondan daha küçük tane boyutuna sahip renklendirici boyalar elde edilmiştir.

7.3. Sırların Hazırlanıp Uygulanması

Değişik sıcaklıklarda üretilen renklendiriciler % 1 den % 5 'e kadar duvar karosu saten ve opak sırlarına ilâve edilerek geleneksel duvar karosu bünyelerine (147x147 mm ve 150x150 mm) elde çekme metoduyla uygulanmışlardır.

Sırlı ürünlerin pişirimleri endüstriyel roller fırınlarda 1075 °C sıcaklığında ve 37 dakikada gerçekleştirilmiştir.

Roller fırında pişirilen duvar karolarına Harkort, otoklav ve lekelenme testleri uygulanmış standartlara uygunluğu araştırılmıştır.

7.4. Karakterizasyon

Kalsinasyon sıcaklıklarının renklenmeyi sağlayan kristal fazın konsantrasyonuna nasıl etkide bulunduklarını belirlemek için her bir kalsinasyon ürününden X-ışını difraksiyonu (XRD) paternleri alınmıştır. Pişmiş sır numunelerinin kristal fazları da CuK α radyasyonlu Rigaku Rint 2000 Serisi X-ışınları cihazı ile belirlenmiştir.

Daha sonra numunelerin yüzeyi ince bir altın-palladium tabakası ile kaplanarak taramalı elektron mikroskopunda (SEM-Cam Scan S4 20kV) incelenmiştir. Ayrıca enerji saçılımlı X-ışını spektrometresiyle de (EDX-LINK ISIS 300) elementel analiz yapılmıştır.

7.5. Uygulanan Testler

Roller fırında pişirilen duvar karolarına Harkort, otoklav ve lekelenme testleri uygulanarak, standartlara uygunlukları araştırılmıştır.

7.5.1. Harkort Testi (Isıl Şoka Dayanım Testi)

Numuneler etüv içinde 125 °C' den 15 °C set değerinde, 185 °C' ye kadar test edilmiştir (TS EN ISO 10545-9). Her set değerinde fayanslar etüvden çıkartılmış, oda sıcaklığındaki su içinde şoklanmıştır. Daha sonra yüzeye malahit yeşili sürülerek çatlama olup olmadığı gözlenmiştir. Çatlama yok ise etüve tekrar beslenip bir sonraki sıcaklığa çıkartılmıştır. Test edilen sıcaklık için etüv içerisinde 45 dakika bekletilmiştir [14].

7.5.2. Otoklav Testi (Basınçlı Buhara Dayanım Testi)

Karolar önce çıplak gözle, 25-30 cm uzaklıktan, görünür kusurları bakımından incelenmiştir (Deneyden önce bütün deney numunelerinin sırları çatlaksız olmalıdır). Numuneler otoklavda 6 atm basınç altında 2 saat bekletilmiş, daha sonra yüzeyde çatlama olup olmadığı malahit yeşili sürülerek kontrol edilmiştir (TS EN ISO 10545-11) [15].

7.5.3. Lekelenme Testi

Bu testte lekeye karşı yüzeyin mukavemetini ölçmek için fayans yüzeylerine deney çözeltileri damlatılır ve kurulama sonrası gözle görülebilir değişikliklerin incelenmesi yapılır (TS EN 122).

Numune üzerine potasyum permanganat ve metilen mavisi damlatılarak yaklaşık 3 cm çapında bir daire elde edilir. Üstleri saat camı ile kapatılarak 24 saat bekletilir. 24 saat sonunda;

Yüzey su ile yıkanır:

Leke çıkıyor ise.....(1)

Yüzey deterjan ile yıkanır :

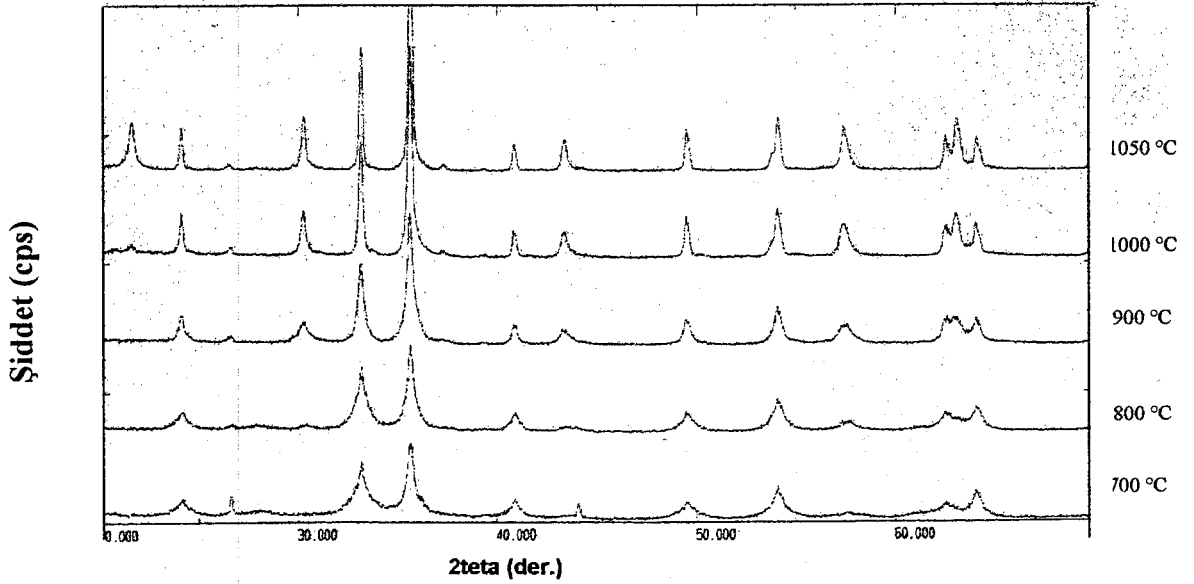
Leke çıkıyor ise.....(2)

Leke çıkmıyor ise.....(3) şeklinde numara verilir [16].

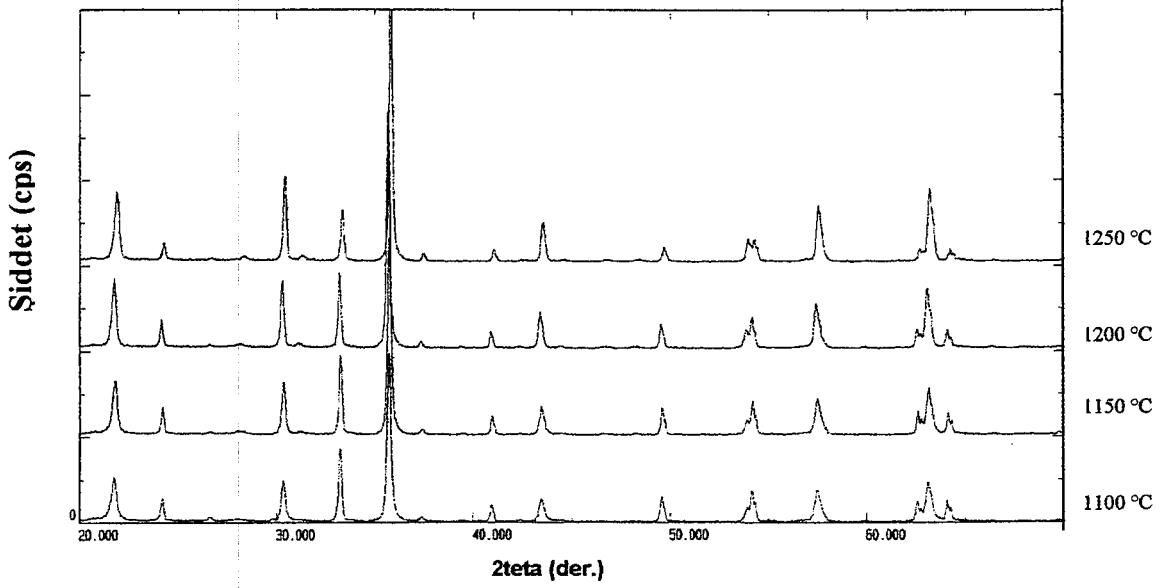
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Eskişehir Mihaliççık yöresi limonitinin boya üretiminde [17] ve bizzat kalsinasyon ürünü olarak çeşitli seramik sır sistemlerinde renklendirici şeklinde kullanım kapasitesi araştırılmıştır [18-21]. Yapılan bu çalışmalarda da Mihaliççık yöresi limonitinin saten ve opak duvar karosu sırlarında değerlendirilmesi araştırılmıştır.

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında pişirime tabi tutulan limonit tozlarından alınan XRD grafikleri sıcaklık artışıyla birlikte ortaya çıkan Fe_2O_3 faz konsantrasyonunun da arttığını göstermektedir (Şekil 4 ve Şekil 5). Ayrıca görsel incelemeler kalsinasyon öncesi başlangıç kına yeşili renginin oluşan Fe_2O_3 konsantrasyonu ile bağlantılı olarak açık sarıdan (düşük sıcaklıklarda) koyu kahveye (yüksek sıcaklıklarda) doğru değiştiğini göstermiştir.

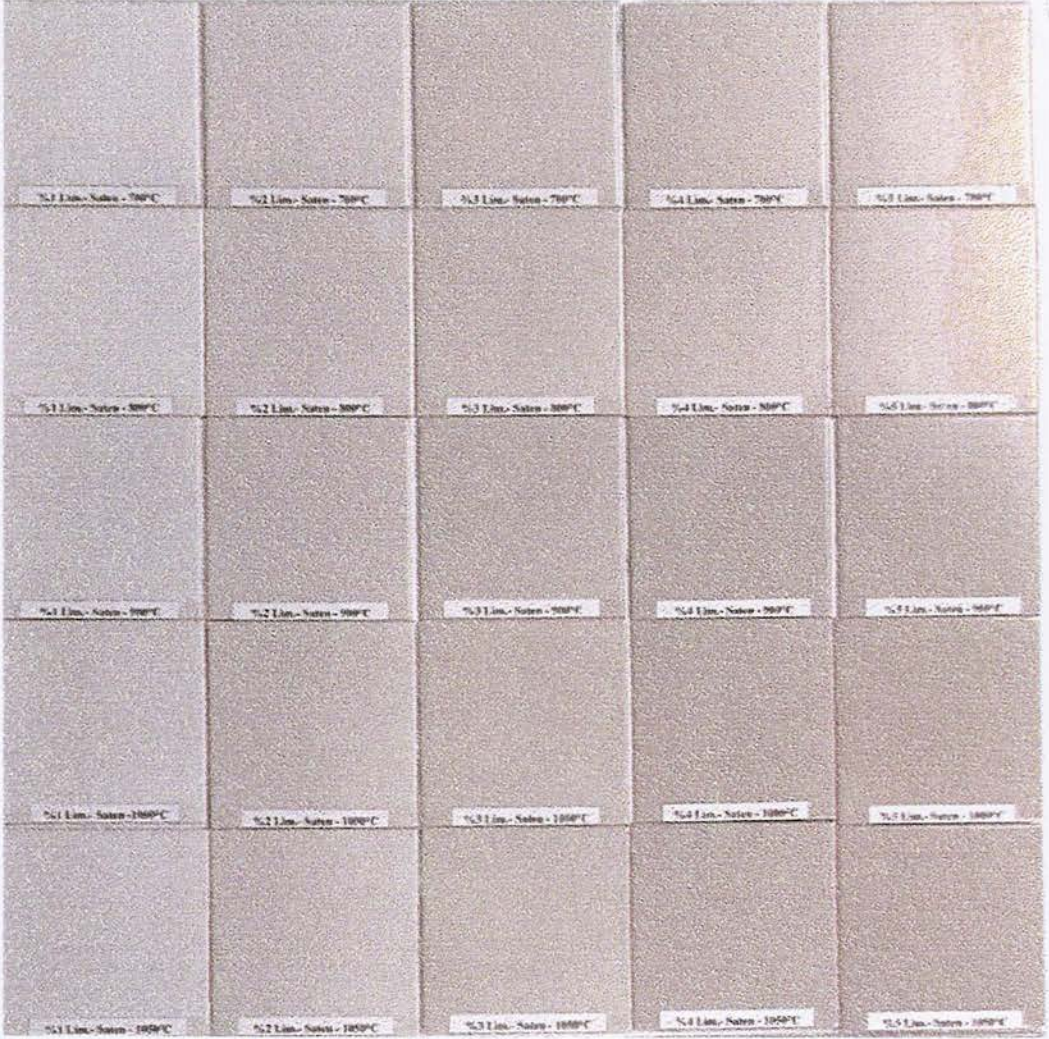


Şekil 4 : 700-1050 °C sıcaklıklarında kalsine edilen limonitte Fe_2O_3 oluşumunun nasıl arttığını gösteren X-ışını paternleri (Bütün pikler Fe_2O_3 'e aittir).

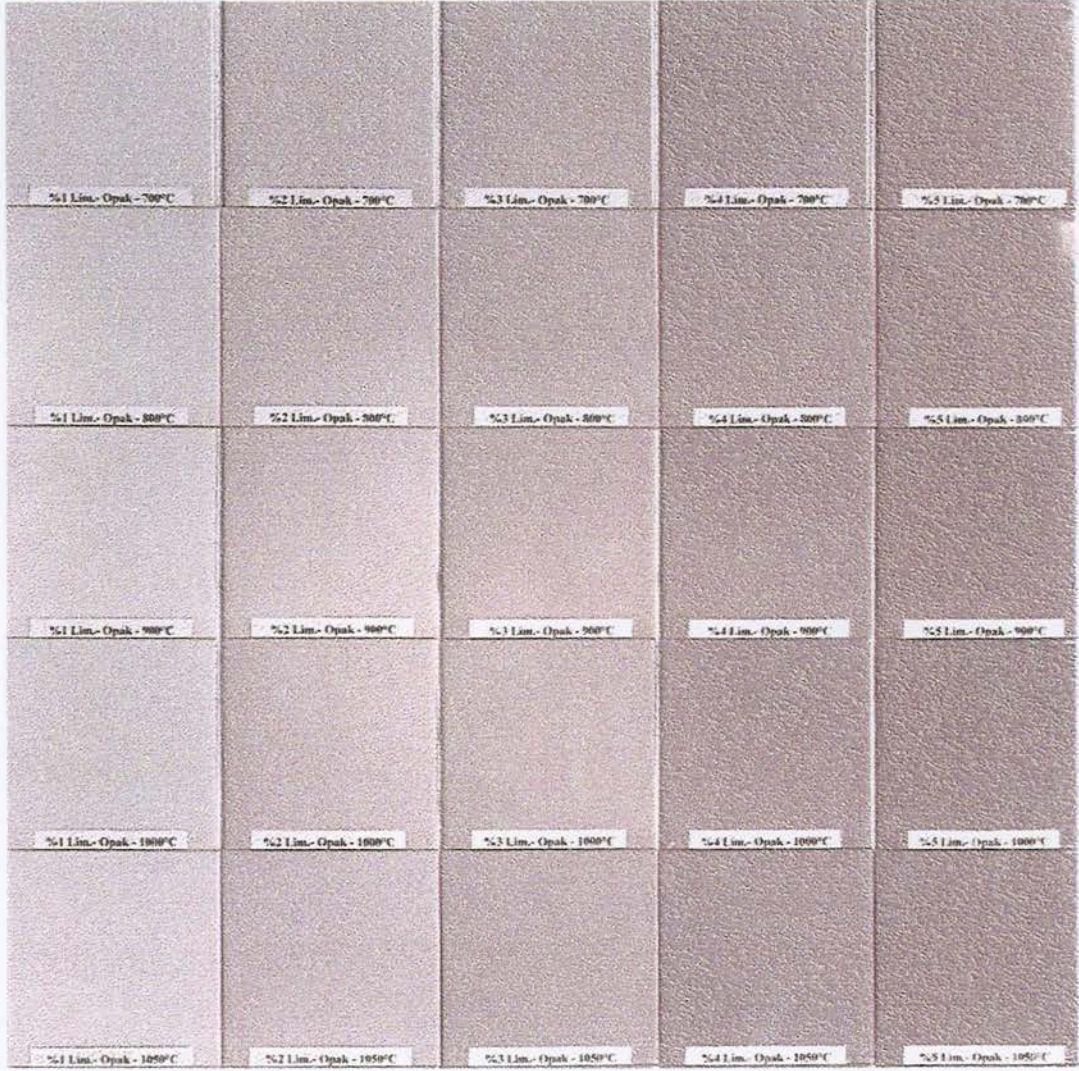


Şekil 5 : 1100–1250 °C sıcaklıklarında kalsine edilen limonitte Fe₂O₃ oluşumunun nasıl arttığını gösteren X- ışınları paternleri (Bütün pikler Fe₂O₃’e aittir).

700–1050 °C sıcaklık aralığı, saten sırlarda kremden (% 1 limonit ilâvesi) koyu sarıya (% 5 limonit ilâvesi) doğru değişen bir renk gelişimi vermektedir (Şekil 6). Opak sırlarda ise renk sütlü kahveden (% 1 limonit ilâvesi) koyu kahveye (% 5 limonit ilâvesi) doğru bir değişiklik göstermektedir (Şekil 7).



Şekil 6 : 700–1050 °C kalsinasyon serilerinin saten sırlarına verdiği krem ve koyu sarı renk değişimleri.



Şekil 7: 700-1050 °C kalsinasyon serilerinin opak sırlara verdiği sütlü kahve ve koyu kahve renk değişimleri.

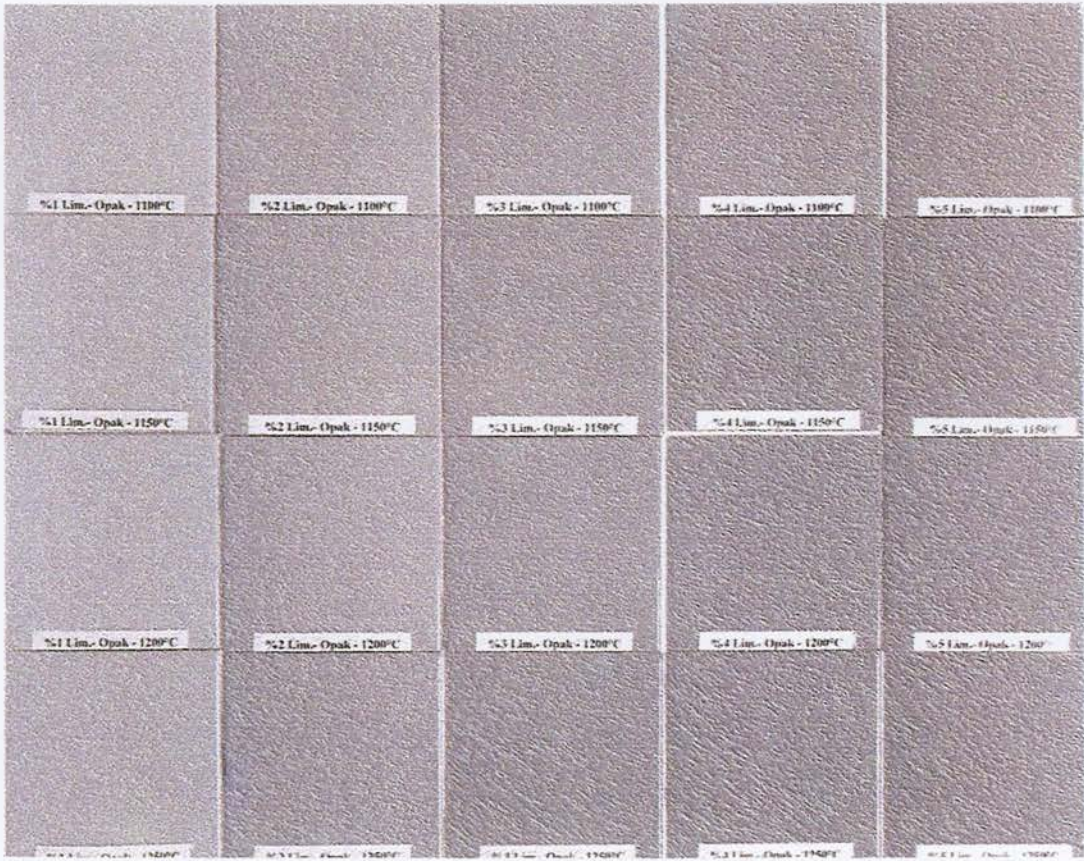
Saten sırlarında bütün kalsinasyon ürünlerinin % 1-3 ilâvelerinde herhangi bir sır hatasına neden olmaksızın kullanılabileceğinin görülmesinin yanı sıra sadece 1000–1100 °C’ lerde kalsine edilmiş limonitin % 4’ün üzerindeki ilâvelerinin yüzeyde iğne başı ve ondülasyon hatalarına sebep olduğu ortaya çıkmıştır. Opak sırlarda ise bütün kalsinasyon ürünleri % 1–5 oranlarında rahatlıkla sıra ilâve edilebilmektedir.

1100 °C'den başlamak üzere daha yüksek kalsinasyon sıcaklıkları limonitin verdiği renkte belirgin bir değişime yol açmaktadır. Saten sırlarında yukarıda belirtilen renklere koyu tonlara doğru bir geçiş gözlenirken opak sırlarda renk artık kahve değil metalik gri tonlarında kendini göstermektedir (Şekil 8).

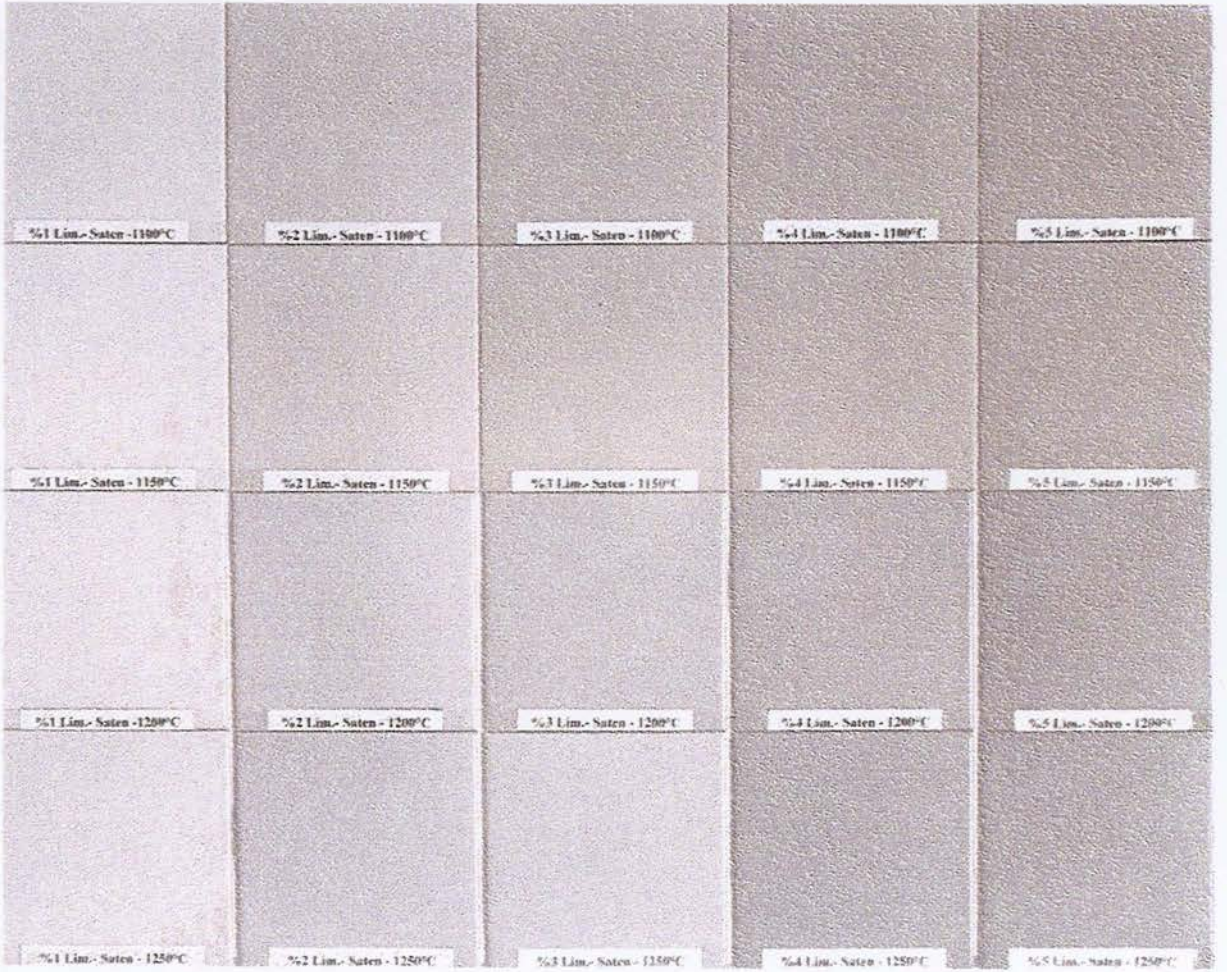
Ayrıca 1000 °C ve üzeri sıcaklıklardaki kalsinasyon ürünlerinde düşük sıcaklık kalsine ürünlerinden farklı bir biçimde, kalsinasyon sıcaklığındaki artışa paralel olarak, yüzeyde belirgin bir fûme dokusu ortaya çıkmaktadır (Şekil 9).

Kalsinasyon sıcaklığının alt sınırının 700 °C'lere kadar çekiliyor olması boya maliyetini de büyük oranda düşürmektedir. Bilindiği gibi seramik ve cam sektöründe kullanılan renklendiriciler metal oksit esaslı olup bulundukları sistemlerde tamamen çözünmeleri sonucu renklenmelere sebebiyet vermektedirler [1-3]. Ülkemizde yerli ve geniş çaplı bir boya sektörü henüz gelişmemiş olup sözü edilen renk vericiler ya patentli olarak üretilmekte ya da doğrudan yurt dışından ithâl edilmektedirler. Maliyet açısından da küçümsenemeyecek rakamlar gösteren bu boyaların bizzat yerli teknolojiyle üretilmeleri gerekmekte hatta direkt uygun yerli minerallerden hareketle renklendiricilerin geliştirilmesi zorunluluğu ortaya çıkmaktadır.

Yapılan bu çalışmayla Eskişehir Mihaliçcik yöresi limonitinin kolaylıkla saten ve opak duvar karosu sırlarında renk verici olarak kullanılabileceği görülmüştür.



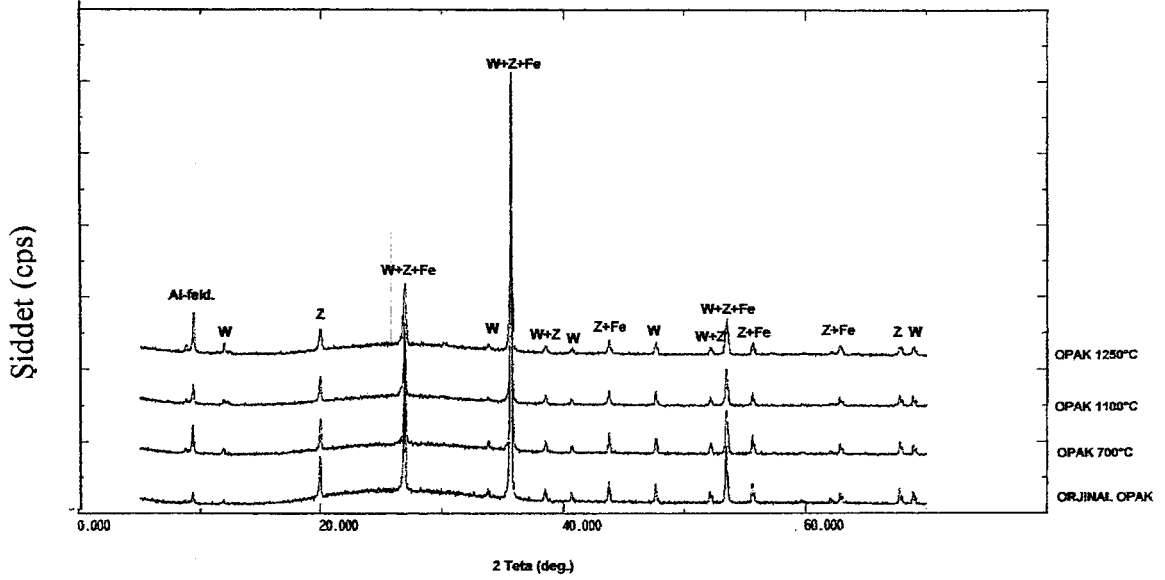
Şekil 8: 1100 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda kalsine edilen limonitin opak sırların rengini kahverenginden ziyade metalik gri tonlarına doğru değiştirmesi.



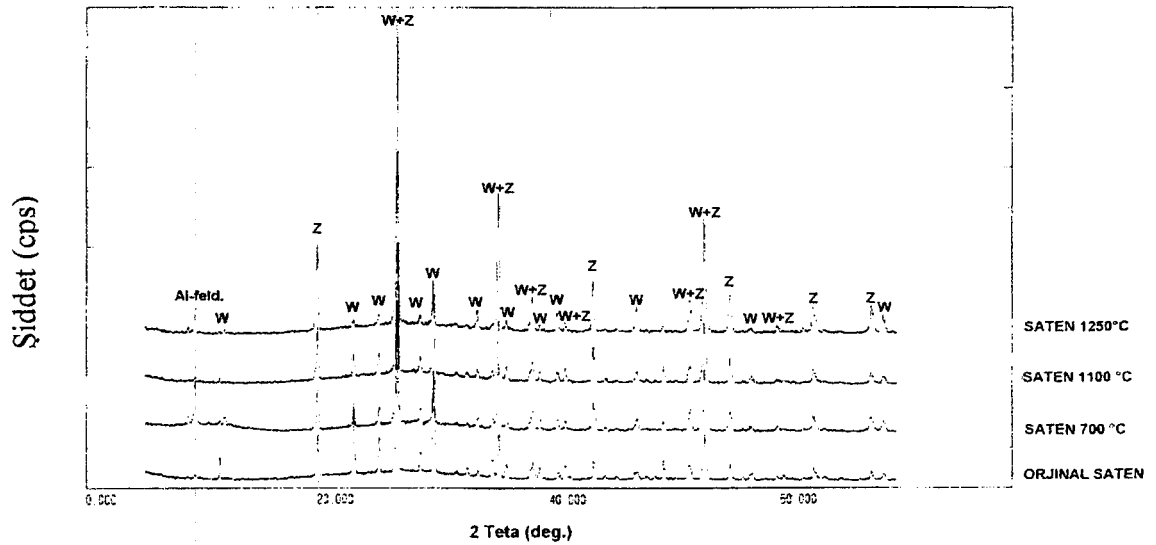
Şekil 9: 1000 °C ve üzeri kalsinasyon ürünlerinin kalsinasyon sıcaklığındaki artışa paralel olarak saten sır yüzeylerinde belirgin bir fûme dokusu oluşturmaları.

Saten ve opak duvar karosu sırlarının XRD, SEM ve EDX incelemeleri orijinal sırdan başlayarak, 700, 1100 ve 1250 °C 'de kalsine edilmiş limonit ilâveli sırlara doğru, seri halde yapılmıştır.

Aşağıda opak ve saten sırlı duvar karosu numunelerine ait XRD sonuçları verilmiştir.



Şekil 10: Opak serisi XRD sonuçları [Al-feld: (Na,K)-feldispat, w: vollastonit (CaSiO_3), z: zirkon (ZrSiO_4) ve Fe: Fe_2O_3].



Şekil 11: Saten serisi XRD sonuçları [Al-feld: (Na,K)-feldispat, w: vollastonit (CaSiO_3), z: zirkon (ZrSiO_4)].

Şekil 10' da görüldüğü üzere, orijinal opak sırandan 1250 °C' de kalsine edilmiş limonit ilâvesiyle hazırlanmış sıra doğru gidildikçe piklerde anormal bir değişim gözlenmemektedir.

Ancak vollastonit miktarı sırdaki limonitin artan kalsinasyon sıcaklığından etkilenmezken orijinal sırda daha önce çok zayıf şiddette görülen alkali feldispat [(Na-K)-feldispat] pikinin şiddeti artmaktadır.

Piklerden de görüleceği gibi temel kristal fazları vollastonit ve zirkon iken yer yer Fe_2O_3 'e de rastlanmaktadır. Demir ve zirkonyumun iyon çaplarının birbirlerine yakın olmasından (Fe: 0,83-0,67 Å, Zr: 0,87 Å) [22] dolayı demirin zirkonyum ile yer yer katı eriyik oluşturduğu da söylenebilir.

Şekil 11' deki saten sırlara ait XRD sonuçları bu grupta zirkon ve vollastonitin hakim kristal fazlar olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda, opak sırlarda olduğu gibi alkali feldispata da rastlanmaktadır. Orijinal saten sırandaki vollastonit konsantrasyonunda limonitin artan kalsinasyon sıcaklığıyla birlikte bir azalış gözlenirken alkali feldispat pik şiddeti artmaktadır.

Opak serisi sırların SEM görüntüleri, sıra ilâve edilen farklı sıcaklıktaki kalsinasyon ürünü limonitin genel dokuyu pek değiştirmediğini göstermektedir (Şekil 12-15).

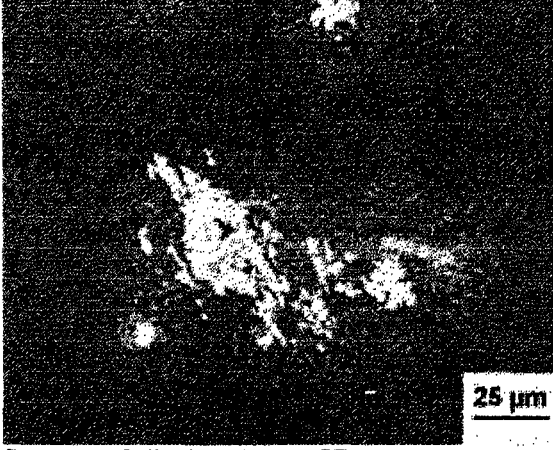
Şekil 16-19 daha yüksek büyütmede orijinal opak sırası ve bu sıra ilâve edilen çeşitli kalsinasyon sıcaklık ürünü limonitin etkili olduğunu göstermektedir.

Şekil 20 ve 21 renklendirme etkisine sahip krom ve demirin zirkon birim ünitesi tarafından absorplanmakta olabileceğini göstermektedir.

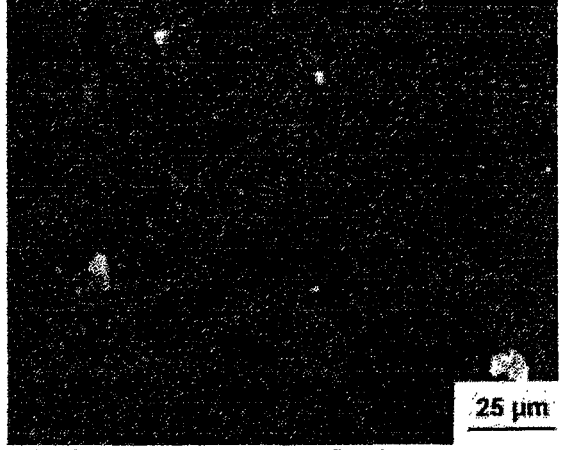
Şekil 23-26 orijinal saten sırası ve bu sıra ilâve edilmiş farklı kalsinasyon sıcaklık ürünü limonitin genel sır dokusunu nasıl etkilediğini göstermektedir.

Şekil 27-30 daha yüksek büyütmede orijinal saten sırası ve bu sıra ilâve edilmiş farklı kalsinasyon ürünü limonitin yapısal etkisini vermektedir.

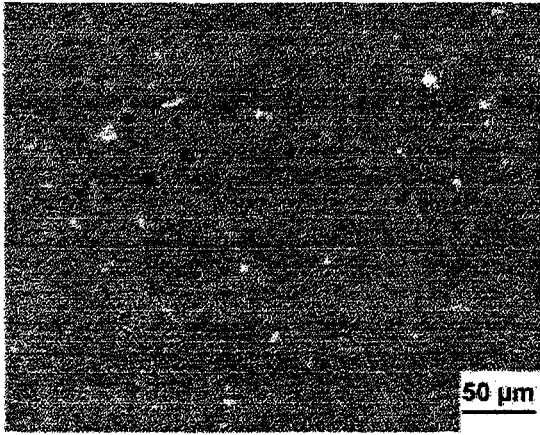
XRD ve EDX analizleri sonuçlarına bakılarak opak ve saten sırlarda ana fazların zirkon, vollastonit ve alkali feldispat olduğu gözlenmiştir.



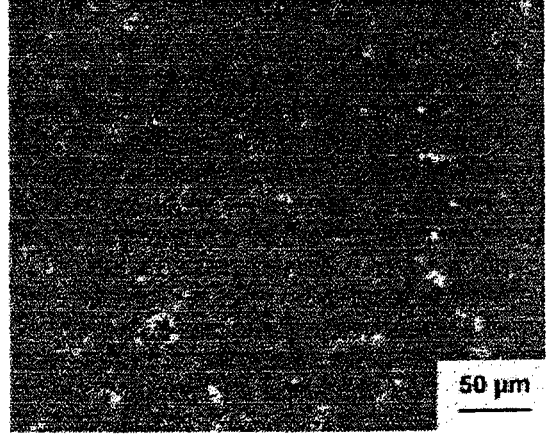
Şekil 12: Orjinal opak sırn SEM görüntüsü.



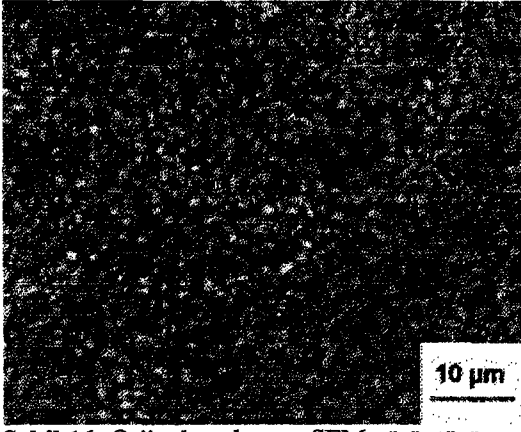
Şekil 13: Opak 700 sırnın SEM görüntüsü.



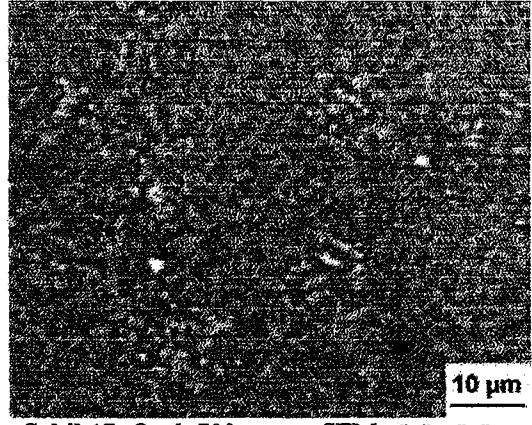
Şekil 14: Opak 1100 sırnın SEM görüntüsü.



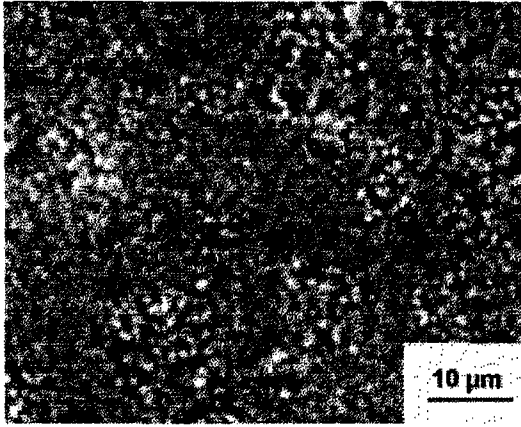
Şekil 15: Opak 1250 sırnın SEM görüntüsü.



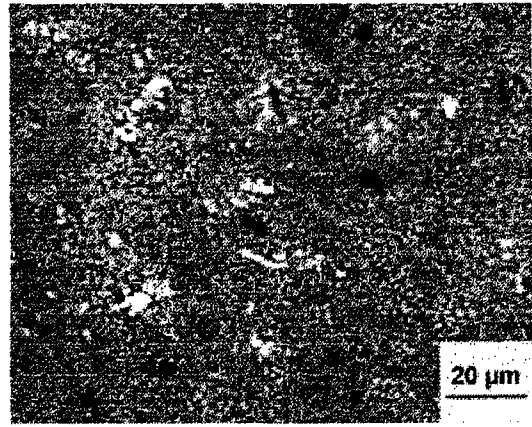
Şekil 16: Orjinal opak sınırın SEM görüntüsü.



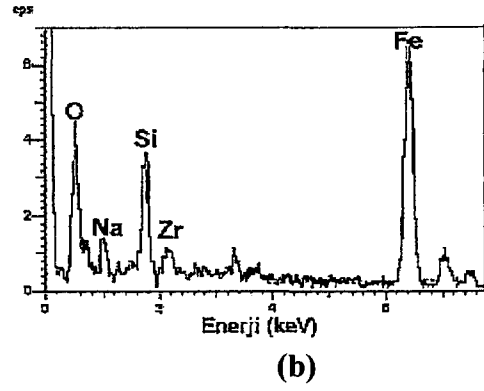
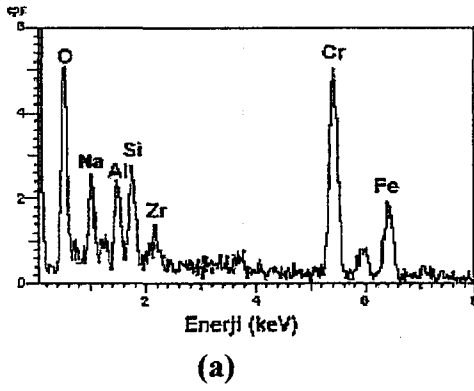
Şekil 17: Opak 700 sınırının SEM görüntüsü.



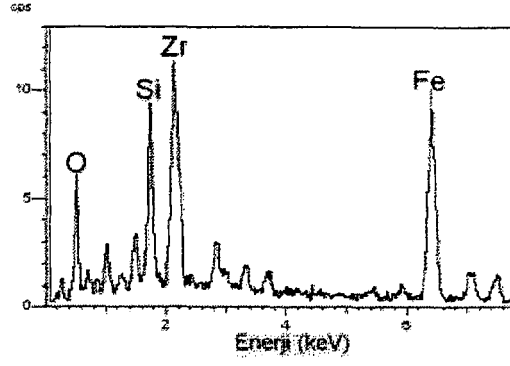
Şekil 18: Opak 1100 sınırının SEM görüntüsü.



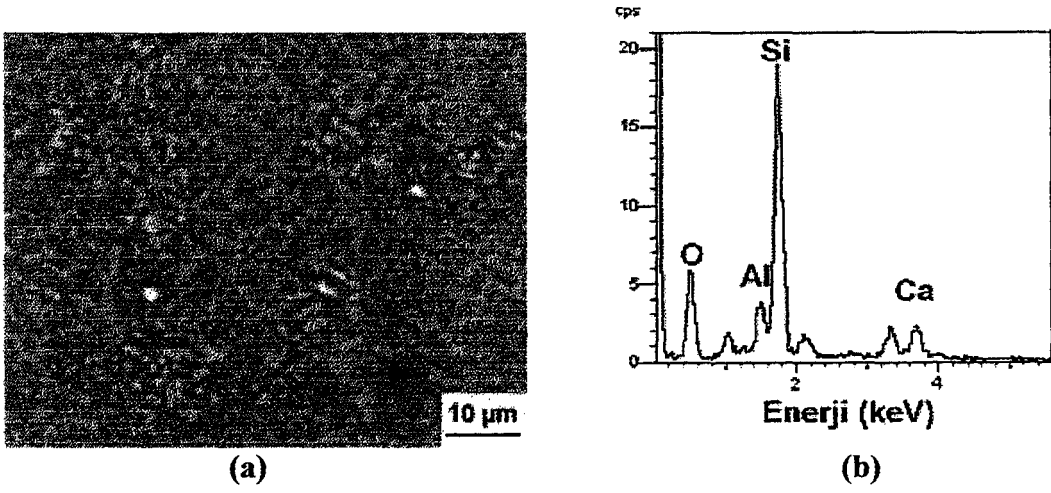
Şekil 19: Opak 1250 sınırının SEM görüntüsü.



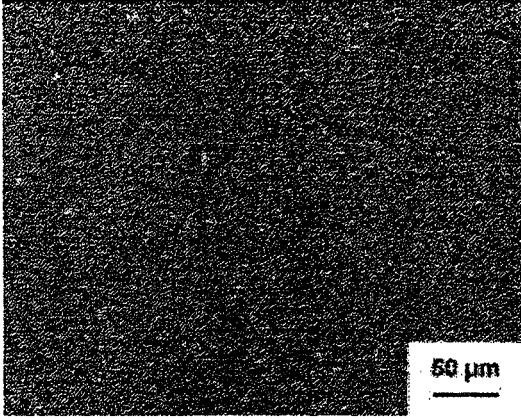
Şekil 20: (a) Şekil 13'te görülen sol alt köşedeki, (b) sağ alt köşedeki beyaz tanelerden alınan EDX sonuçları.



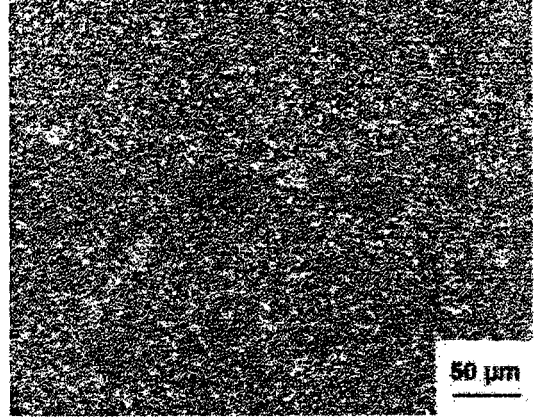
Şekil 21: Şekil 14'te sağ üst köşedeki beyaz taneye ait EDX sonucu.



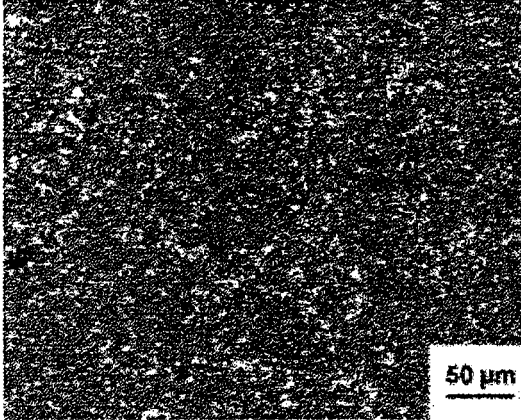
Şekil 22: 700 °C' de kalsine edilmiş limonit ilâveli opak sır (a) dokusunun sağ alt köşesindeki koyu bölgenin CaSiO_3 'e ait olduğunu gösteren EDX sonucu (b).



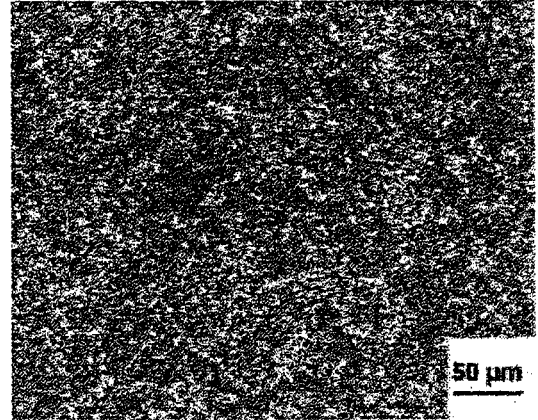
Şekil 23: Orijinal saten sırnının SEM görüntüsü.



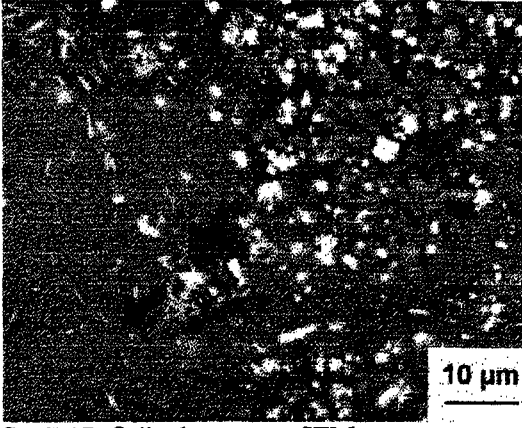
Şekil 24: Saten 700 sırnının SEM görüntüsü.



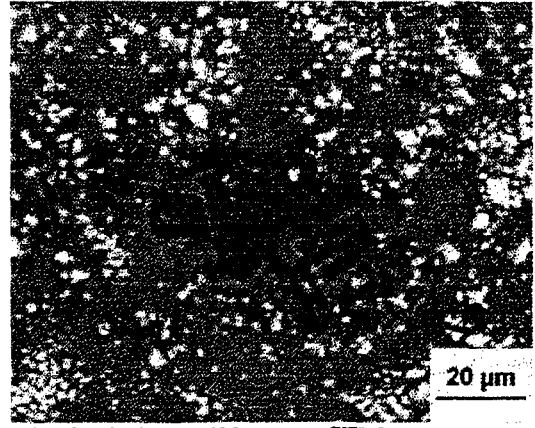
Şekil 25: Saten 1100 sırnının SEM görüntüsü.



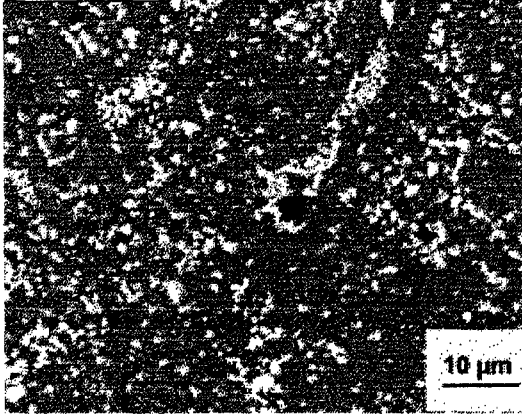
Şekil 26: Saten 1250 sırnının SEM görüntüsü.



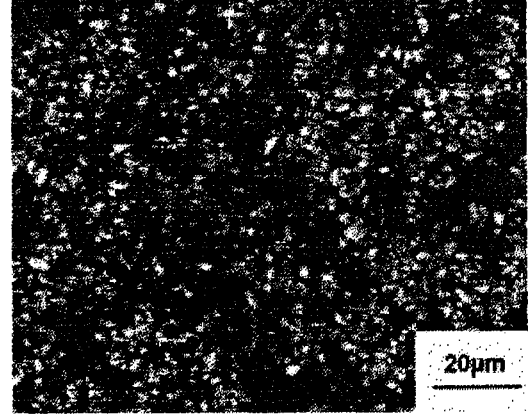
Şekil 27: Orjinal saten sırtı SEM görüntüsü.



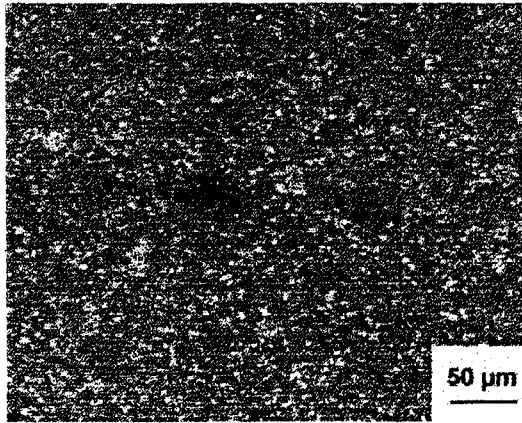
Şekil 28: Saten 700 sırtının SEM görüntüsü.



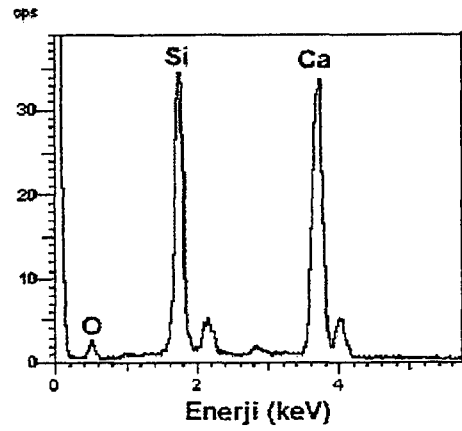
Şekil 29: Saten 1100 sırtının SEM görüntüsü.



Şekil 30: Saten 1250 sırtının SEM görüntüsü.

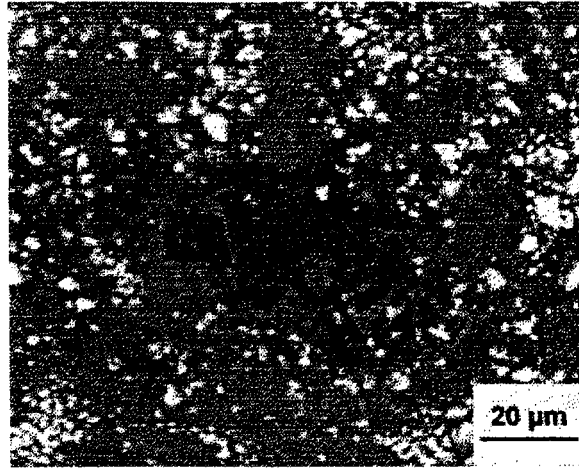


(a)

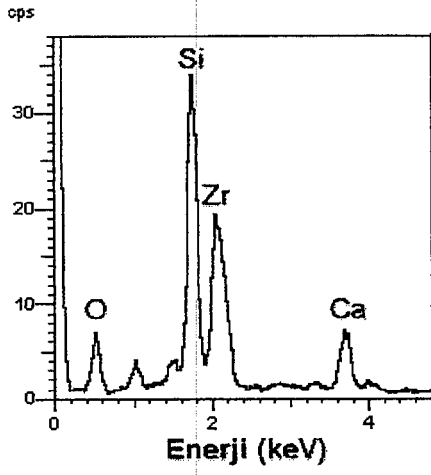


(b)

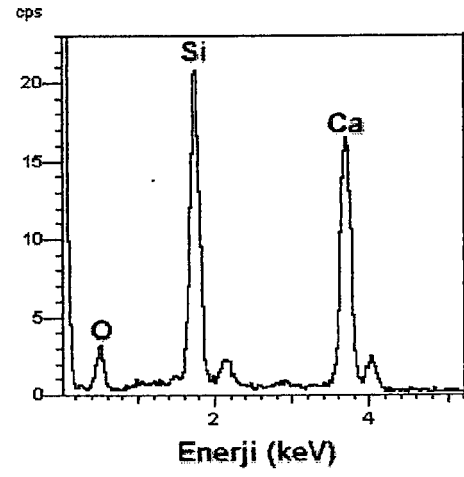
Şekil 31: 700 °C' de kalsine edilmiş limonit ilâveli saten sırtı dokusunun (a) ortasındaki koyu gri bölgelerin CaSiO_3 'e ait olduğunu gösteren EDX sonucu (b).



(a)

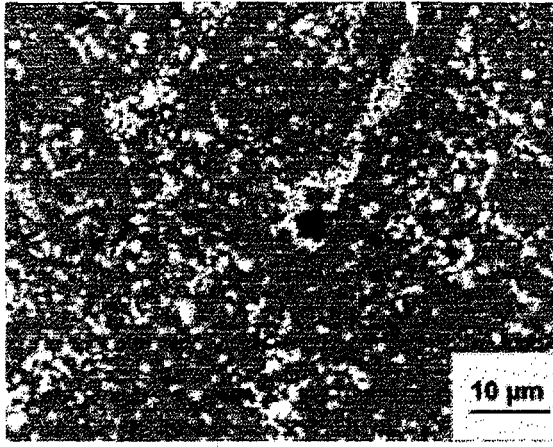


(b)

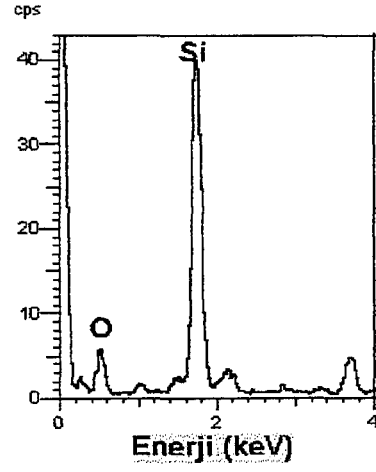


(c)

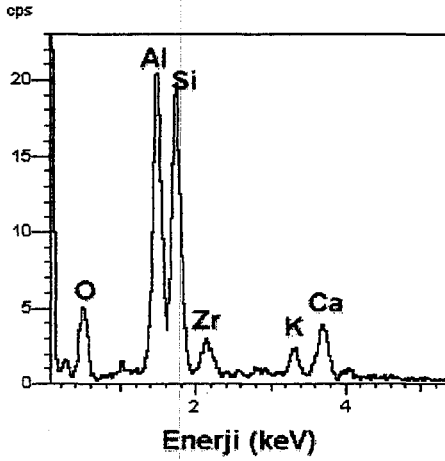
Şekil 32: 700 °C' de kalsine edilmiş limonit ilâveli saten sıı dokusunun (a) üstteki beyaz tanelerine ait (zirkon) (b) ve ortadaki koyu bölgeye ait (CaSiO₃) (c) EDX sonucu.



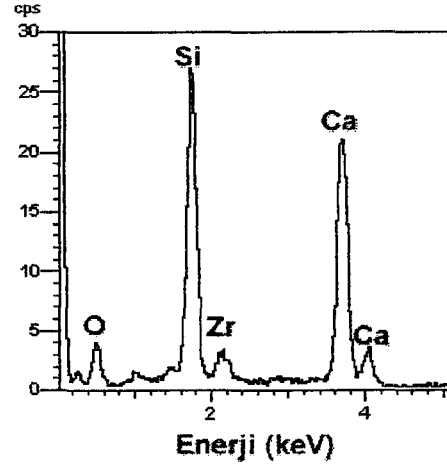
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 33: 1100 °C’ de kalsine edilmiş limonit ilâveli saten sırtı dokusunun (a) küçük siyah noktalarına ait (SiO_2) (b), ortadaki iri siyah taneye (alkali-feldispat) ait (c) ve gri geniş tanelere ait (CaSiO_3) (d) EDX sonucu.

Saten ve opak sırlı karolara Harkort, otoklav ve lekelenme testleri uygulanmış ve aşağıdaki sonuçlar tespit edilmiştir.

Çizelge 4 : Saten ve opak sırlı karolara uygulanan Harkort testi sonuçları

NUMUNE	125 °C	140 °C	155 °C	170 °C	185 °C
700 °C – Opak - %5	+	+	+	+	+
700 °C – Saten - %5	+	+	+	+	+
1200 °C – Saten - %5	+	+	+	+	+
1250 °C – Opak - %5	+	+	+	+	+

Çizelge 5 : Saten ve opak sırlı karolara uygulanan otoklav testi sonuçları

NUMUNE	6 Atm' de 2 saat
700 ° C – Opak - %3	+
700 ° C – Saten - %4	+
1250 °C – Opak - %3	+
1250 °C– Saten - %4	+

Çizelge 6 : Saten ve opak sırlı karolara uygulanan lekelenme testi sonuçları

NUMUNE	DEĞER
700 °C – Opak - %4	1 , 2
700 °C – Saten - %3	1 , 2
1250 °C – Opak - %4	1 , 2
1250 °C – Saten - %3	1 , 2

9. GENEL SONUÇLAR

- Limonitin kuru öğütülmesi, yaş öğütmeye göre değirmen duvarlarına yapışmama açısından kolaylık sağlamakta ve kurutma gereksiniminden kaynaklanacak maliyet artışını engellemektedir.
- Limonitin artan kalsinasyon sıcaklıkları renklendirici Fe_2O_3 konsantrasyonunu da arttırmaktadır.
- Limonit, kullanılan miktara bağlı olarak duvar karosu saten sırlarında krem renginden koyu sarıya, opak sırlarda ise sütlü kahveden koyu kahve ve metalik gri tonlarına doğru bir renk yelpazesi vermektedir.
- Opak sırlarda % 1-5 oranında rahatlıkla kullanılabilen limonit, saten sırlarında sadece 1000-1100 °C kalsinasyon serilerinde % 4-5 oranlarında sır yüzeyinde iğne başı ve ondülasyon hatalarına sebep olmaktadır.
- 1100 °C ve üzeri sıcaklıklarda kalsine edilen limonit belirgin bir renk değişimine yol açmaktadır.
- Opak serisi sırlardaki kristal fazları sırasıyla zirkon, vollastonit ve alkali feldispat olarak belirlenmiştir. Limonitin artan kalsinasyon sıcaklığı sadece alkali-feldispat miktarında bir yükselmeye neden olmuştur.
- Saten serisi sırlardaki kristal fazları opak serisiyle aynı olmakla birlikte limonitin artan kalsinasyon sıcaklığı orijinal sırdaki vollastonit konsantrasyonunu düşürürken zirkon ve alkali feldispatta artışa yol açmaktadır.
- Gerek limonit ilâveli opak gerekse saten sırlar standart testlerden başarıyla çıkarak kullanılabilirliklerini teyit etmişlerdir.
- Kalsinasyon sıcaklığının alt sınırının 700 °C'lere kadar çekiliyor olması boya maliyetini de büyük oranda düşürmektedir.

KAYNAKLAR

1. RADO, P., *An Introduction to the Technology of Pottery*, The Institute of Ceramics, Pergamon Press, 1988.
2. RYAN, W., and RADFORD C., *Whitewares: Production, Testing and Quality Control*, Pergamon Press, 1987.
3. TAYLOR, J. R., and BULL A. C., *Ceramics Glaze Technology*, Pergamon Press, 1980.
4. METE, Z., ve ÖZÇALIK G., *Seramikte Kullanılan Doğal Demir Renklendiricileri*, Seramik Sırları Semineri, Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları No:18, Mart 1998.
5. KİPER, B., *Killerin Jeolojik Özellikleri*, Millot (1970) ve Grim (1968)'den Derleme, MTA Endüstriyel Hammaddeler Dairesi Yayını, Ankara, Şubat 1977.
6. MOTTANA, A., CRESPI, R. and LIBORIO, G., *Simon & Schuster's Guide to Rocks and Minerals*, A Fireside Book published by Simon & Schuster Inc, p. 88., 1977.
7. KAFALI, M. A., *Seramik Yer ve Duvar Kaplamaları Araştırma Raporu*, Türkiye Kalkınma Bankası Araştırma Müdürlüğü, SA-00-4-7, Ankara, 2000.
8. TANIŞAN, H. H. ve METE, Z., *Seramik Teknolojisi ve Uygulaması*, Birlik Matbaası, Söğüt, 1988.
9. ÇAKI, M., *Seramik Sırlar Dersi Eğitim Notları (Basılı değil)*.
10. KALAFAT, Z., *Seramik Boyalar : Üretim ve Sırlar İle Uyumu*, Seramik Sırları Semineri, Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları No:7, 1993.
11. <http://www.mineral.galleries.com/minerals/oxides/limonite/limonite.htm>
12. <http://www.geology.wisc.edu/~jill/limonite.html>
13. AY, N., KARASU, B., ERKMEN, Z. E., KURAMA, S. ve ÖZEL E., *İngilizce-Türkçe Seramik Terimleri Sözlüğü*, Eskişehir, Haziran 1999.
14. Türk Standartları Enstitüsü, ICS 91.100.20, Bölüm 9 : Isı Şokuna Dayanıklılık Tayini, TS EN ISO 10545-9/Aralık 1997, Ankara.

15. Türk Standartları Enstitüsü, ICS 91.100.20, Bölüm 11: Sırlı Karolar-Sırlı Çatlama Dayanımının Tayini, TS EN ISO 10545-11/Aralık 1997, Ankara.
16. Türk Standartları Enstitüsü, ICS 91.100.20;81.060.20, Sırlı Karolar-Kimyasallara Dayanıklılık Tayini, TS EN 122/Nisan 1995, Ankara.
17. KÜÇÜK, İ., *Kromit ve Limonit Cevherinden Pigment Üretimi, Karakterizasyonu ve Uygulanması*, Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Şubat 2001.
18. KARASU, B., ÇAKI, M. and YEŞİLBAŞ, Y. G., *The Effects of Albite Wastes in Some Soft Porcelain Zinc Crystal Glazes on Glaze Properties and Microstructure*, Journal of the European Ceramic Society Bulletin 2001, (Basımda).
19. KARASU, B., ÇAKI, M. and TOSUNER, L., *The Characterization of Some Limonite Containing Opaque and Satin Wall Tile Glazes*, The American Ceramic Society Bulletin 2001, (Basımda).
20. KARASU, B., ÇAKI, M. ve KILIÇ, A., *Limonitin Yumuşak Porselen Transparan ve Çinko Kristal Sırlarında Kullanımı*, 8. Denizli Malzeme Sempozyumu Bildiriler Kitabı, syf. 459-464, 26-27-28 Nisan 2000.
21. KARASU, B., ÇAKI, M. ve TOSUNER, L., *Limonitin Duvar Karosu Saten ve Opak Sırlarında Renklendirici Olarak Kullanımı*, 8. Denizli Malzeme Sempozyumu Bildiriler Kitabı, syf. 465-470, 26-27-28 Nisan 2000.
22. SAFOĞLU, A., *Malzeme Bilimine Giriş*, syf. 259-260. Birsen Yayınevi, 1990.