

**ZnO İÇEREN ATIKLARIN KRİSTAL SIRLARDA
KULLANIMININ İNCELENMESİ**

Yapımcak GÖNCÜ
Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Ağustos-2006

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Yapıncak GÖNCÜ'nün “ZnO İçeren Atıkların Kristal Sırlarda Kullanımının İncelenmesi” başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 25.06.2006 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. NURAN AY	
Üye	: Doç. Dr. BEKİR KARASU	
Üye	: Yard. Doç. Dr. MÜNEVVER ÇAKI	

**Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.**

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZnO İÇEREN ATIKLARIN KRİSTAL SIRLARDA KULLANIMININ İNCELENMESİ

Yapıncak GÖNCÜ

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

**Danışman: Prof. Dr. Nuran AY
2006, 71 sayfa**

Bu çalışmada, kristal sirlarda kristalleştirici eleman olan çinko oksidin yerine alternatif olarak çinko içerikli endüstri atıkları kullanılarak, endüstriyel atıkların geri kazanımının yanı sıra sanatsal açıdan bakıldığında önemli bir yere sahip olan kristal sırların, endüstriyel anlamda da değerlendirilmesi amaçlanmaktadır. Çinko kristal sırlarında, saf çinko oksit yerine tamamen endüstri atığı kullanılarak, işletmelere uygun mümkün olan en iyi pişirim koşulları sağlanarak, stoneware ve granit bünyeler üzerinde oluşturdıkları dekoratif etkinin incelenmesinin yanı sıra, atığın sır içindeki mikro yapı ve kimyasal analizleri yapılmış ve elde edilen veriler değerlendirilmiştir. Sır reçetesinde bulunan endüstri atığının kristal sirlarda çinko oksit yerine kullanılabileceği, atığın çinko okside göre çekirdekleşme yeteneğinin fazla ve örtücülüğünün daha iyi olduğu, içerisinde barındırdığı bakırın sıra herhangi bir renklendirici oksit ilavesi olmaksızın yeşil rengini verdiği sonuçlarına varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kristal Sır, Çinko oksit, ZnO, Atık, Değerlendirme

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF THE USAGE OF WASTES CONTAINING ZnO IN CRYSTAL GLAZES

Yapıncak GÖNCÜ

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Prof. Dr. Nuran AY
2006, 71 pages**

The aim of this study is to investigate the possible usage of industrial wastes containing zinc as a substitute for zinc oxide which is used as the nucleation element in crystalline glazes. Industrial evaluation of crystalline glazes, which are very valuable from the artistic point of view, is also aimed. Industrial waste was used instead of zinc oxide in zinc crystalline glazes and its decorative effect on granite and stoneware body was investigated after having obtained the most suitable heat treatment conditions. Microstructure and chemical analyses of the waste in the glaze were conducted and obtained data were evaluated. In conclusion, it was seen that the nucleation and covering abilities of industrial waste are better than pure zinc oxide, the waste which contains copper gives green color to the glaze without needing any coloring agent and therefore the industrial waste can be used in zinc crystalline glaze recipes as a substitute of zinc oxide.

Keywords:Crystal glaze, Zinc oxide, ZnO, Waste, Evaluation

TEŞEKKÜRLER

Çalışmalarımın başından beri, sürekli bilgi, hoşgörü, anlayış ve yardımlarını esirgemeyerek beni her zaman destekleyen, bilimselliğe verdiği önemi ve iş disiplini her zaman kendime örnek alacağım, önerileriyle çalışmamı yönlendiren danışman hocam Sn. Prof Dr. Nuran AY'a, başım sıkıştığında kapısını açık bulup fikirlerini aldığım, başta Doç. Dr. Bekir KARASU'ya olmak üzere tüm hocalarıma, çalışmanın oluşum aşamalarında değerli zamanını bana ayıran, önerileriyle beni yönlendiren ve tanımakta geç kaldığımı düşündüğüm güzel insan Yard. Doç. Dr. Münevver ÇAKI'ya, deneysel çalışmalarda bilgilerini ve zamanlarını benimle paylaşan Araş Gör. H.Boğaç POYRAZ, Araş. Gör. Özgür ÖZER'e, Araş. Gör. Dr. Ebru ÖNDER, Araş Gör. Dr. Semra MALKOÇ, Araş. Gör. Aysun ÖZKAN, Güneş ÇİĞDEMİR, Mustafa ÇOBANCI, Havva ÜNLÜCE'ye, molaların vazgeçilmez ortakları Çevre Mühendisliği Bölümü asistanlarına ve merkez çalışanlarına, bugüne kadar maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen tüm aileme, varlığını, yokluğunda da hissettirmeyi başaran, eşime teşekkür ediyorum.

Yapıncak GÖNCÜ

Ağustos -2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Sırların Sınıflandırılması	2
1.1.1. Şeffaf sırlar	2
1.1.2. Opak sırlar	2
1.1.3. Mat sırlar	4
1.1.4. Kristal sırlar	4
2. KRİSTAL SIRLAR.....	5
2.1. Çinko İçerikli Kristal Sırların Kimyasal Kompozisyonu	7
2.2. Kristal Sır Bileşimini Oluşturan Oksitler	10
2.3. Kristal Sırların Renklendirilmesinde Kullanılan Oksitler	14
2.4. Pigmentler	17
2.5. Kristal Sırların Hazırlanması ve Uygulanması	18
2.6. Kristal Sırların Pişirilmesi	19
2.7. Kristalin Oluşum Süreci	20
2.7.1. Kristalizasyon	20
2.7.2. Sır İçinde Kristal Çekirdeklerin Büyümesi ve Geliştirilmesi	26
2.8. Kristal Sırların Kalitesine Etki Eden Faktörler	32
2.8.1. Kristal sırlarda karşılaşılan hatalar	32
3. ÇİNKO İÇERİKLİ ENDÜSTRİ ATIĞI.....	35

	<u>Sayfa</u>
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	36
4.1. Kullanılan Hammaddeler	36
4.2. Kullanılan Cihazlar	37
4.3. Sır Hazırlama	38
4.4. Sırın Uygulanması ve Pişirilmesi.....	38
5. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMALAR.....	40
5.1. Isıl İşlem Sonuçları	40
5.2. Kristallerin Faz Analiz Sonuçları.....	47
5.3. Mikroyapı Analiz Sonuçları.....	49
5.4. Öğütme ve Eleme Sonuçları.....	55
5.5. Renklendirici Oksitlerin Etkileri	59
5.6. Rutilin Etkisi	63
6. GENEL SONUÇLAR	65
KAYNAKLAR	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Küresel çekirdek için serbest enerji diyagramı	22
2.2. Heterojen çekirdeklenmenin küresel modellemesi	25
2.3. Çekirdekleşme ve kristal büyümesi ve aşırı soğumayla oluşan viskozitedeki değişim arasındaki ilişki; 1= Kristal büyüme hızı, 2=Çekirdek sayısı, 3 = Viskozite	27
2.4. Sıcaklık ve zamanın kristalizasyon oranına olan etkisi	28
2.5. a) Bir grup kristalin fotoğrafı ve b) Fotoğrafın detaylı diyagramı	31
4.1. Atık için XRD sonuçları: q = Silisyum dioksit (SiO ₂), p = plattnerit (PbO ₂), ı = demir oksit (Fe ₃ O ₄), z = zinkit (ZnO), t = Tenorit (CuO)	37
5.1. KS Std CoO, KS Atık, KS Atık CoO sırlarının ısı davranışları	41
5.2. KS Std CoO ve KS Atık CoO sırlarına yapılan TG-DTA analiz sonuçları	42
5.3. Farklı soğuma hızı uygulanmış stoneware karolar a)2 °C/dak, b)1°C/dak, c)Kendiliğinden.....	44
5.4. 2 °C/dak ile soğuma hızı uygulanmış KS Atık CoO uygulanmış olan karonun stereo mikroskopta çekilmiş fotoğrafları	44
5.5. 1 °C/dak ile soğutulmuş KS Atık CoO sır numunesi	45
5.6. KS Atık CoO kendiliğinden soğutma hızı ile elde edilen kristaller.....	46
5.7. a) KS Std. CoO b) KS Atık CoO c)KS Atık d)KS Atık CuO stereo mikroskop görüntüleri	47
5.8. KS Std CoO sırlarının x ışınları difraktogramı	48
5.9. KS Atık CoO numunesinin x ışınları difraktogramı	49
5.10. KS Std. CoO ısı işlem No:4 standart pişirim sonucu oluşan kristallerin mikroyapı görüntüsü	50
5.11. KS Std. CoO bileşimin standart pişirim sonucu oluşan sırın (Bölge 1) EDX analiz sonuç grafiği.....	50
5.12. KS Std. CoO bileşiminin ısı işlem No:4 standart pişirim sonucu oluşan kristalin (Bölge 2) EDX analiz sonuç grafiği.....	51

5.13. KS Atık CoO bileşiminin ısıtıl işlem No:4 standart pişirim sonucu oluşan kristallerin mikroyapı görüntüsü.....	52
5.14. KS Atık CoO bileşiminin ısıtıl işlem No:4 standart pişirim sonucu oluşan kristalin (Bölge 1) EDX analiz sonuç grafiği.....	52
5.15. KS Atık CoO bileşiminin ısıtıl işlem No:4 standart pişirim sonucu oluşan kristalin (Bölge 2) EDX analiz sonuç grafiği.....	53
5.16. KS Atık CoO bileşiminin ısıtıl işlem No: 4 standart pişirim sonucu oluşan sırtın EDX analiz sonuç grafiği	53
5.17. KS Atık CoO sırtının ara kesitinin mikroyapı görüntüsü.....	55
5.18. Elenmemiş sırt numunesi stereo mikroskop görüntüsü.....	56
5.19. KS Atık CuO içerikli elenmemiş numunenin dijital fotoğraf görüntüsü	58
5.20. KS Atık CuO içerikli elenmemiş numunenin stereo mikroskop görüntüsü.....	58
5.21. KS Atık CuO elenmemiş numunenin mikroyapı görüntüsü	59
5.22. a) KS Atık, b) KS Atık CoO.....	60
5.23. KS Atık numunesinin ısıtıl işlem No:4 uygulanması sonucunda oluşan kristallerin mikroyapı görüntüsü	61
5.24. KS Atık bileşiminin ısıtıl işlem No:4 uygulanması sonucu sırtın EDX analiz sonuç grafiği (Bölge1)	61
5.25. KS Atık bileşiminin ısıtıl işlem No:3 uygulanması sonucu oluşan kristallerin EDX analiz sonuç grafiği (Bölge 2).....	62
5.26. a) KS Atık CoO Rutil kodlu sırt numunesinin stereo mikroskop görüntüsü	64
6.26. b)KS Atık CoO sırt numunesinin stereo mikroskop görüntüsü	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Opaklaştırıcı malzemelerin kırınım indisleri	3
2.2. Bazı çinko içerikli kristal sır kompozisyonları	9
2.3. Bazı pigmentlerin mineralojik bileşimleri ve oluşturdıkları renkler	18
2.4. Deneysel çekirdeklenme sıcaklıkları	24
4.1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimi	36
4.2. Uygulanan kristal sırlarda takip edilen ısı işlem çevrimleri	39
5. 1. KS Std. CoO numunesinin EDX kullanılarak sır ve villemite kristallerine yapılan kimyasal bileşim analizi	51
5.2. KS Atık CoO numunesinin EDX kullanılarak sır ve kristale yapılan kompozisyon analizi	54
5.3. Öğütme süresinin kristal sır oluşumuna olan etkileri	57
5.4. KS Atık CuO elenmemiş numunenin kimyasal analizi	59
5.5. KS Atık numunesinin EDX kullanılarak sır ve kristallere yapılan kompozisyon analizi	62
5.6. KS Atık CoO Rutil numunesinin kimyasal analizi	63

1. GİRİŞ

Toz yada sıvı süspansiyon halinde hazırlanabilen, daldırma, püskürtme yada serpmeye metotlarıyla seramik bünyelere uygulanan ve söz konusu altlığa yapışarak, geçirgenlik, yarı geçirgenlik, opaklık, mat görünüş verip, gerekli ısı genleşme, kimyasal dayanım gibi belli başlı özellikleri sağlayan camsı yüzeye sır denir. Seramik bünye ile birlikte ham veya firitleştirilerek, sulu veya kuru olarak uygulanabilen sırlar kullanım amacına bağlı olarak farklı bileşimler içerirler [1]. Sırlar uygulandığı bünyeye parlak ve düzgün yüzey sağlar, gaz geçirgenlikleri yoktur, mekaniksel dayanımları yüksektir, aşınmaya, çizilmeye karşı dayanıklıdır, kimyasallara karşı tesirsizdirler, daha kolay temizlenir. Estetik olarak ürünlerin yüzeyinde mat, parlak ve kristal özellik göstererek dekoratif etki sağlarlar [2].

Pişirme sürecini takiben, içeriğinde bulunan çekirdekleştirici elemanların soğuma esnasında kristalleşerek büyümesiyle elde edilen ve uygulanan altlığa eşsiz dekoratif özellik kazandıran sırlara kristal sırlar denir. Sır bileşiminde çinko oksidin fazla miktarda olması halinde, soğuma sürecinde kristalleşme gerçekleşir. Uygun pişirim koşullarında çinko oksit, kristalleştirici özellik göstererek çubuk şeklinde bazen çapraz ve birbiri üzerinde olmak üzere yüzeyde göz alıcı etkiler oluştururlar.

Bu çalışmada, kristal sırlarda kristalleştirici eleman olarak kullanılan çinko oksidin yerine alternatif olarak çinko içerikli endüstri atıklarının kullanılabilirliği ve sanatsal açıdan bakıldığında değeri yüksek olan kristal sırların endüstriyel anlamda da değerlendirilmesi amaçlanmaktadır. Literatürde kristal sırların kimyası, kullanılan oksitlerin önemi, etkisi, renklendirilmesi, pişirim koşulları, oluşan kristallerin tür, boyut, şekil ve mikroyapısı konularında çeşitli çalışmalara rastlamak mümkündür ancak atıkların kristal sırlarda değerlendirilmesi konusunda literatürde çok az çalışmaya rastlanmaktadır [3-12]. Bu nedenle, bu çalışma, endüstriden gelen çinko içerikli atıkların mümkün olduğunca düşük maliyetlerle geri kazanılması, bunun yanında seramik sektörüne getireceği yenilik düşünülecek olursa oldukça önem taşımaktadır.

1.1. Sırların Sınıflandırılması

Seramik sırların sınıflandırılması çok farklı şekillerde yapılabilmektedir. Sırda bulunan özel bir elemente göre, kurşunlu ve kurşunsuz sırlar, bileşimindeki hammaddelerin kullanım şekline göre ham ve fritli sırlar, kullanıldığı altlığa göre porselen yada mutfak gereçleri sırları, pişirim sıcaklığına göre;

- 600-900 °C arasında olgunlaşan düşük ergimeli elektro seramik,
- 900-1050 °C’de olgunlaşan mayolika,
- 1000-1150 °C’de olgunlaşan kurşunlu veya kurşunsuz olabilen düşük çözünürlüklü mutfak gereçleri,
- 1180-1250 °C olgunlaşan sağlık gereçleri sırları,
- 1300 °C ve üzerinde olgunlaşan porselen sırlar,

pişirim sonrası gösterdikleri karakteristik yüzey özelliklerine göre şeffaf, opak, mat veya kristal sırlardır [13]. Bu çalışmada nihai yüzey görünüşü üzerinde çalışıldığı için pişirim sonrası yüzey özelliklerine göre sırlar sınıflandırılmıştır.

1.1.1. Şeffaf sırlar

Sadece camsı fazı olan homojen yapıya sahip sırlar, şeffaf sır olarak adlandırılır. Şeffaf bir sır tabakası oluşabilmesi için seçilen bileşimin, üretim pişirim sıcaklıklarında tamamen eriyebilmesi, düşük bir viskoziteye ve düşük bir yüzey gerilimine sahip olması, kabarcıkların bünyeyi tamamen terk etmesine uygun olması ve soğutma esnasında hiçbir şekilde kristalleşmemesi gerekir. Bor oksit ve kurşun oksit şeffaf sır için en uygun oksitlerdir [14].

1.1.2. Opak sırlar

Opaklık, sır içindeki katı taneler yada gaz kabarcıklarına gelen ışığın yansımalarının bir sonucudur. Bu saçınım, camsı faz ile sarılmış katı tanelerin düşük yada yüksek farklı kırılma indisine sahip olmalarından kaynaklanır. Sır yapısında bulunan kristallerin belirli bir boyutu aşması durumunda opak bir yüzey görüntüsü elde edilir [2]. Dağıtılmış faz her zaman kristal olmak zorunda değildir.

Gaz kabarcıkları da opaklığın oluşmasına katkıda bulunabilir [13]. Pişmiş sırın opaklığı, opaklaştırıcı fazın konsantrasyonuna, katı tanenin boyutuna, katı tane ve camsı faz arasındaki kırınım indisi farklılığına ve sırın kalınlığına bağlıdır [2].

Opak yüzeyi elde etmede kullanılan en önemli yöntem, bileşimin soğuma esnasında kristalleşmeye uygun bir şekilde ayarlanmasına dayanır. Erimeyen bileşenler kullanılarak da opak yüzeyler elde edilebilir ama genelde bu tür yüzeyler donuk bir görüntü sergiler ve aşırı pürüzlülük gösterir [14].

Opaklık;

- Kristallerin ısıtılma işlemin kontrolünden sonra oluşması (vollaştonit)
 - Sır bileşimine ilave edilen çözünmeyen bileşikler (titanyum dioksit, zirkonyum oksit, kalay oksit)
 - Sır içerisinde gaz kabarcıklarının bulunması
 - Camsı faz içerisinde sıvı/sıvı faz ayrışması,
- ile sağlanır [13].

Sırda kullanılan opaklaştırıcı malzemeler ve kırınım indisleri Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Opaklaştırıcı malzemelerin kırınım indisleri [13]

Opaklaştırıcı Malzeme	Kırınım İndisi
Zirkonyum silikat, zirkon	1,96
Zirkonyum oksit	2,35
Kalay oksit	2,04
Titanyum di oksit-anataz	2,52
Titanyum di oksit- rutil	2,76
Seryum oksit	2,30
Antimuan oksit	2,25
Kalsiyum fosfat	1,63
Kalsiyum florit	1,43
Hava	1,00029

1.1.3. Mat sırlar

Mat sırlar, içinde çok ince kristalleri bulunduran camsı matrise sahip sırlardır. Tamamen ergimiş sırnın bir kısmı, soğuma sırasında kristalleşir ve mat sır oluşturur. Mat sırlar şeffaf sırlarla karşılaştırıldığında daha pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Mat sırlardaki kristal oluşumu iki sebepten kaynaklanabilir.

- Pişirme sırasında çözünmeden kalan hammadde ilavesi,
- Pişirme sırasında camsı yapıda oluşan kristalin fazlar.

Kontrollü olarak soğutulmuş bir mat sırda, kristaller çok küçüktür ve homojen olarak dağılmıştır. Mat sırlarda meydana gelen kristaller anortit, vollastonit (CaSiO_3), villemmit (Zn_2SiO_4), selsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ve en önemlisi müllittir. Çok hızlı soğutma sırnın parlamasına neden olabilir. Pek çok sırı matlaştırmak için matlaştırmacı ilaveler yapılır. Kalsine edilmiş çinko oksit ile kaolen karışımı çinko matı sırların hazırlanması için sıklıkla kullanılır. Kilin kullanım amacı alüminyum oksidin sıra girmesi ve böylece büyüme eğilimi olan çinko silikat kristallerinin boyutunu küçültmektir. Karışımın kalsine edilmesinin sebebi plastik kilin sırda çatlama ve kavlama yaratmasına engel olmaktır [15,16].

1.1.4. Kristal sırlar

Kristal sırların başlıca özelliği cam fazı içerisinde veya yüzeyinde mikro veya makro kristaller içermesidir. Bu kristaller cam fazı ile aynı veya başka renkte olurlar. Başlangıç harmanında kristalleşmeyi sağlayıcı elemanlar içeren sır, olgunlaştıktan sonra yavaş yavaş soğurken kristalleşir. Kristal oluşturmaya yatkın çeşitli bileşikler; TiO_2 , ZnO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , UO_3 , BeO , vb. bileşikleri, kalsiyum, magnezyum silikatlar ve müllittir.

2. KRİSTAL SIRLAR

Piştirme sürecini takiben, soğuma esnasında büyüyen kristaller içeren sırlara “kristal sırlar” denir [17]. “Kristal sırlar”, aşırı çözünmüş bir maddenin çözeltiliden kristalleşerek ayrılması esasına dayanır. Kristali oluşturacak maddeler (TiO_2 , ZnO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , UO_3 , BeO , vb.), sır içinde sıcaklık arttıkça daha fazla çözünür. Sırın gelişme sıcaklığında bu madde ile doymuş hale gelen sır soğumaya geçince sıcaklık düşerken aşırı doygunluk hali ortadan kalkar. Soğumanın hızına göre irili ufaklı kristaller oluşur [18].

Kristal sırlar, ham yada firitli sır olarak hazırlanabilirler. Eğer sır suda çözülebilen maddeler içermiyorsa, firitli sırlar ham sırlara göre daha kısa sürede olgunlaşacağından düşük maliyetlidirler [3-5]. Sırda kristalleşmenin ortaya çıkmasında, çeşitli faktörler rol oynar. Bu faktörlerin başında sırnın akışkanlığının olabildiğince fazla olması, yani viskozitenin düşük olması gelir [1]. Yüksek viskoziteye sahip bir sırda bileşenler rahat hareket edemediğinden düzenli bir yapı (kristalleşme), oluşması zorlaşır ve cam halinde katılaşma gerçekleşir [14]. Kristalleşme hızı, başka bir deyişle kristallerin birim süre içerisinde büyüme hızı, kristal sırların oluşmasında diğer bir önemli faktördür. Her maddenin kristalleri farklı oluşum ve büyüme eğilimleri gösterir. Çinko ile çubuk şeklinde bazen çapraz ve birbiri üzerinde, rutil ile çubuklardan oluşan demetler şeklinde, molibden ile çiçek görünümünde, çoğunlukla camda oluşan buz kristalleri gibi, bazen de yıldız formunda, volfram ve vanadyum bileşikleriyle gökkuşağı renginde, krom oksitle kırmızı, buz kristalleri şeklinde, $960\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar dayanıklı, demir oksit ile aventürün türünde, kırmızı-altın renginde, özellikle güneş ışığında parlayan kristaller elde edilir [1].

Kristal sırları oluştururken araştırılması gereken nokta, kristal nüvelerin (en küçük oluşum birimlerinin) oluştuğu ve kristalizasyon hızının en fazla olduğu sıcaklığın saptanmasıdır. Büyük bir kristalleşme yeteneğine sahip olan sır, düşük bir kristalleşme hızına sahipse sonsuz sayıda küçük kristallerden oluşan mat sır ortaya çıkabilir.

Bir sırnın kristallerinin oluşması ve büyüklüğü, sırnın soğuma hızı ile de yakından ilgilidir. Oluşmakta olan kristal nüveleri için sırnın belirli bir akışkanlıkta

belirli bir süre kalması ile ancak kristaller iki boyutta büyüyebilir. Kristal nüvelerin oluşması için, sırn olgunlaşmasını tamamladıktan sonra soğutulması esnasında sıcaklığın, ergime noktasının biraz altına kadar tekrar yükseltilerek mümkün olduğu kadar yavaş soğutulmalıdır [1,3]. Diğer bir yöntem ise başlangıç harmanında kristalleşmeyi sağlayıcı elemanlar içeren sırn, olgunlaştıktan sonra yavaş yavaş soğutulurken kristalleşmesidir. Sır bileşiminde bazı oksitlerin yeterli miktarda olması halinde soğuma sürecinde kristalizasyon gerçekleşir. Uygun pişirim tekniği ve çekirdeklendirici elemanların kombinasyonu sonucu göz alıcı, doğal, karmaşık kristal efektleri elde edilebilir. Kristal sırların geliştirilmesi standart parlak ve mat yüzeylerin elde edilmesinin yanında yüzeysel değişkenliklerin elde edilmesine de olanak sağlar. Dışbükey şekle sahip vazolar ve şişeler böylesine çekici bir sırn göstermek açısından en uygun yüzeye sahiptir [1,19, 20].

Kristal sırlar oluşturdıkları kristalin boyutuna göre makro ve mikro kristalin sırn olmak üzere ikiye ayrılırlar. Makro kristal sırlar, ergiyen sırn yüzeyinde toplanarak değişik göz alıcı şekiller oluştururlar. Bu tür sırların soğuma süresi daha uzundur. Çünkü soğumanın uzamasıyla kristal çekirdekleri ergiyen sırn yüzeyinde birikirler ve demetler şeklinde kristal görüntüsü üretirler. Kristal oluşturan elemanlar (Zn, Ti, Fe) sıcaklık arttıkça sırn içerisinde çözünürler ve soğuma esnasında büyük boyutlu kristaller ortaya çıkar [19-21]. Kristaller çıplak gözle görülebilir ve ürün üzerinde sadece birkaç tek kristal olabildiği gibi tüm yüzey tamamen kristallerle de kaplanabilir [13]. Geriye kalan camsı faz şeffaf yada opak olabilir [6]. Makrokristal sırlar; düşük sıcaklık kristalin sırları, aventürin sırları, büyük tek kristalli sırlar olarak incelenebilmektedir.

Mikrokristalin sırlarda kristaller camsı faz içerisinde çıplak gözle görülemeyecek kadar küçük kristaller içerir. Kristaller iğnemsî yada yuvarlak taneli olup yüzey genellikle yumuşak saten mattır. Redükleyici yada oksitleyici atmosferde pişirilebilirler ve yavaş soğutmaya ihtiyaçları yoktur. Çinko oksit, rutil ve titanyum oksit ilavesi ile kristal oluşumu meydana gelir. Kristaller ışığı değişik yönlerde kırtdığı için sırn yer yer opak görünümlü olmasına yol açarlar. Yavaş soğutulmuş bir mat sırdaki kristaller, sırn içerisinde homojen olarak dağılırlar [6, 19].

Kristal sırların gelişmesi ;

- Sırın fiziksel özellikleri ve kimyasal karakterine
 - Soğuma sırasında kristalin bileşikler şeklinde görülen silikatları oluşturmak için kullanılan bazik okside,
 - Sıcaklık ve pişirim süresine,
 - Sıcaklık-zaman soğuma periyoduna
- bağlıdır [13, 19].

2.1. Çinko İçerikli Kristal Sırların Kimyasal Kompozisyonu

Çinko içerikli kristal sırların bileşimi kural olarak çok bileşenli olup SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , ZnO , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , gibi oksitleri içerebilir (Çizelge 2.2.). Üç bileşenli sisteme dönüştürecek olursa sistem $\text{SiO}_2 - \text{ZnO} - \text{K}_2\text{O}$ sistemine doğru gidecektir. Bu tür sırlarda kristalleşmeyi sağlayan asıl bileşen ZnO 'dir. Bununla beraber, ZnO sır eriyiğinin viskozitesini ve yüzey gerilimini düşürür, böylece eriyiğin altlık üzerine tamamen yayılması ile yüksek kalitede sır kaplaması elde edilmiş olur. ZnO 'in kimyasal dayanım ve lüster sırlarındaki olumlu etkileri de göz ardı edilmemelidir. Yüksek konsantrasyonlarda Al_2O_3 , kristal oluşum sürecine olumsuz yönde etkide bulunur. Bu nedenle Al_2O_3 konsantrasyonu %10'un üzerinde olmamalıdır [6].

Archer ve Shneider [20] yaptıkları kristal sır çalışmalarında, sır bileşimine Al_2O_3 kaynağı olarak ilave edilen bentonit ve kaolenin sırın viskozitesine, kristal oluşumuna olan etkisi incelenmiş ve artan miktarlarda ilave edilen kaolen ve bentonitin sırda viskoziteyi artırdığı ve kristal oluşumuna olumsuz yönde etki ettiği saptanmıştır. Aynı çalışmada, kalsiyumun, titanat kristallerinin büyümesine olan etkileri incelenmiş ve kalsiyum içeren sırın, içermeyen sıra göre çok sayıda titanat kristallerine sahip mat sır elde edildiği görülmüştür. CaO ve özellikle MgO , eriyiğin yüzey gerilimini artırmasından dolayı belirli sınırlar içinde kullanılmalıdır. [6].

Kristal sırlardaki alkali bileşikler sodyum ve potasyum oksit olarak belirtilebilirler. Çinkolu sırlarda Na_2O viskoziteyi K_2O 'ya göre daha çok düşürür.

Bununla beraber K_2O , Na_2O 'ya göre düşük yüzey gerilimine sahiptir. ($\sigma_{K_2O}=0,1$ N/m , $\sigma_{Na_2O}=1,5$ N/m) Bu nedenle bazı durumlarda K_2O tercih edilebilir [6].

Viskozite ve yüzey gerilimini düşürmek için sır bileşimine B_2O_3 ilave edilebilir. Yüksek bor içerikli sırlarda toplam alkali miktarı azaltılabilir. Toplam alkali bileşikleri ve bor miktarı ($\Sigma R_2O + B_2O_3$) ve $\Sigma R_2O / B_2O_3$ oranı sırnın pişirim sıcaklığını ve viskozite, yüzey gerilimi gibi diğer teknolojik özelliklerinin hesaplanmasına yardımcı olur [6].

Çizelge 2.1. Bazı çinko içerikli kristal sır bileşimleri [6]

Bileşim	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O,	Na ₂ O	ZnO,	BaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Maks. Pişirim Sıcaklığı, °C
1	46,28	8,22	0,44	-	2,72	2,57	12,12	-	0,41	-	27,24	-	1200-1250
2	27,77	4,94	0,26	-	1,63	1,58	36,32	-	0,24	-	27,24	-	1200-1250
3	48,43	0,98	6,12	0,66	6,60	5,44	23,20	0,23	0,08	-	8,40	-	1150-1200
4	46,86	0,81	7,02	0,36	7,63	4,77	22,31	-	0,04	-	9,90	0,24CoO	1150-1200
5	54,80	0,92	2,74	1,01	2,91	4,36	25,00	0,05	0,35	0,03	-	0,01	1200-1280
6	49,42	7,97	4,05	1,94	1,33	7,48	25,56	0,11	0,32	-	3,08MnO	0,02	1200-1280
7	44,19	5,73	4,90	2,78	5,64	4,31	25,50	0,04	0,18	-	1,00NiO	0,01	1200-1250
8	55,17	8,79	3,98	2,56	1,75	7,44	24,92	-	0,29	0,03	1,00NiO	-	1250-1300
9	55,40	6,00	3,10	2,40	2,30	5,55	25,00	-	0,20	-	-	-	1250-1320
10	47,80	-	-	-	14,60	1,90	30,60	5,10	-	-	-	-	1250-1300
11	44,20	6,80	2,30	-	10,0	1,20	21,10	3,40	-	8,00	-	3,00ZrO ₂	1250-1300
12	49,10	9,20	3,50	-	5,60	1,90	19,80	8,30	-	2,60	-	-	1150-1200
13	44,26	9,06	1,30	-	6,51	2,00	32,34	4,00	-	0,53	-	-	1250-1300
14	49,17	9,61	3,26	-	6,15	1,90	20,90	9,03	-	-	-	-	1250-1300
15	69,80	4,47	-	-	1,66	5,75	8,00	-	-	7,01	3,33,	-	1250-1300
16	55,85	3,57	-	-	1,34	4,60	25,01	-	-	7,00	2,64	-	1250-1300
17	41,50	-	4,90	-	-	8,40	31,60	-	-	-	13,60	-	1200-1250

2.2. Kristal Sır Bileşimini Oluşturan Oksitler

Sır kompozisyonunu oluşturan hammadde ve oksitlerin seçimi kristal sır uygulamalarında önem kazanır. Sodyum, potasyum, kalsiyum, mangan, çinko vb. oksitler, sırlara güçlü kristalleşme eğilimi sağlar [22]. Kullanılan hammaddelerle bileşime giren metal oksitler sıcaklıkla birlikte sırn olgunlaşması esnasında sır içerisinde farklı görevlerde bulunabilirler.

Camlaştırıcı olarak	:	SiO ₂ , B ₂ O ₃ ,
Ergitici olarak	:	Na ₂ O, K ₂ O, Li ₂ O, PbO, B ₂ O ₃
Kararlılık sağlayıcı olarak	:	CaO, MgO, BaO, Al ₂ O ₃ , PbO, ZnO
Matlaştırıcı olarak	:	ZnO, TiO ₂ , CaO, BaO
Opaklaştırıcı olarak	:	SnO ₂ , ZrSiO ₄ , ZrO ₂ , TiO ₂
Kristallendirici olarak	:	ZnO, TiO ₂ , CoO, Cr ₂ O ₃

şeklindedir.

Silisyum Dioksit (SiO₂); Sır bileşiminde temel cam yapıcı eleman olarak % 45-80 arasında bulunur. Yüksek oranlarda kullanılan silika, sırn ergime sıcaklığını yükseltir. Bu dezavantajının yanı sıra silikanın düşük genleşme katsayısından, sırlarda oluşan çatlakların giderilmesinde faydalanılır. Sırın; refrakterliğini artırır, akışkanlığını azaltır, belli başlı kimyasallara karşı dirençli olmasını sağlar, sertliği ve mukavemetini artırır [18]. Kuvars, kuvars kumu, feldispat ve kil mineralleriyle sır bileşimine girer ve sır bileşimindeki diğer oksitlerin miktarına bağlı olmakla beraber fazla miktarda kullanılması matlık yaratırken, az kullanımı da kaynama problemine yol açar. Düşük sıcaklık sırlarında silisin ergitici oksitlere oranı 2:1(mol), yüksek sıcaklık sırlarında ise 10:1(mol) olmaktadır [23].

Bor Oksit (B₂O₃); Sırlarda kendi başına cam yapıcı özellik gösterebilen ve SiO₂'nin yerine kullanılabilen tek oksittir. Kuvvetli bir ergitici ve SiO₂'den sonra en önemli ağ yapıcı oksittir. Yüksek oranlarda kullanıldığında “bor tülü” adı verilen beyaz örtücülük yapar. Düşük genleşme katsayısına sahip olduğu için sırlarda çatlakları engelleyici rol oynar. CaO ile birlikte çizilmelere karşı direnci artırır. Parlak yüzeyli ve geniş ergime aralığına sahip sırlar üretilir. B₂O₃ ihtiyacı borik asit (B₂O₃.3H₂O), kalsiyum borat (CaO.B₂O₃.6H₂O), çinko borat

($\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$), üleksit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), pandemit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), kristal boraks ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) gibi hammaddelerinden sağlanır.

Alkali Metal Oksitler (Li_2O , Na_2O , K_2O); Hemen hemen her zaman sır bileşiminde, ergime sıcaklıkları ve viskoziteyi düşürmelerinden dolayı yer alırlar. Kimyasal dayanımı düşürme eğilimlerinden dolayı asla yüksek miktarlarda kullanılmazlar. Isıl genleşme katsayısını yükseltirler ve bu nedenle sırlarda çatlama hatasına yol açmaya yatkınlardır. Sırda, sodyum oksit oranı arttıkça sırn çekme dayanımı, elastiklik azalır ve yumuşama noktası düşer. Potasyum içeren sırların sodyum içeren sırlara göre en önemli özelliği, erime noktasının yüksekliğidir. Na_2O ve K_2O düşük viskoziteli akışkan sırlar oluşturabilirler. Bu nedenle alkalice zengin sırların ergime aralıklarının dar olduğu söylenebilir. Sır bileşiminde bulunan PbO , Na_2O ve K_2O 'ın Li_2O ile yer değiştirmesi durumunda sırn yüzey sertliğinin % 20 oranında arttığı tespit edilmiştir. Çözünürlük ve ergiticilik gücü en fazla olan lityum oksit, en düşük olan ise potasyum oksittir [24]. Potasyum ve sodyum oksit yüzey gerilimini düşürürken, lityum oksit artırır. Lityum oksidin genleşme katsayısı sodyum ve potasyum okside göre daha düşüktür. Aynı alkalilere göre sırlarda daha fazla parlaklık oluşturur, hava koşulları ve asitlere karşı direnci daha az düşürme eğilimindedir. Ayrıca alkali sırlarda lityum oksit oranının çok artmasıyla büyük kristaller elde edilir [13]. Alkali metal oksit kaynağı olarak feldispatlar kullanılır.

Magnezyum Oksit (MgO); %10 mole kadar magnezyum oksit, sıra parlaklık, %10-20 mol arasında matlık verir. Viskoziteyi düşürür. Isısal genleşme katsayısı düşük, yüzey gerilimi büyüktür. Bu özelliği ile çatlama önler. Magnezyum oksit katkılı sırlar, atmosferik koşullara, asitlere ve bazlara karşı dirençlidirler. Bileşime magnezit, dolomit ve diopsit ile girer [14].

Kalsiyum Oksit (CaO); Sırın mekanik sertliğini artırır, yüksek sıcaklıklarda pişen sırlarda viskozite değerini düşürür, asidik, zayıf asidik ve inorganik asitlere karşı direnç sağlar, alkalilere oranla çekme dayanımını arttırırken, genleşme katsayısını daha çok düşürür [25]. Bileşimde yüksek miktarlarda CaO 'ın yer alması kristalleşme neticesinde matlaşmaya sebep olur [14]. Diğer toprak alkalilere göre en önemli farkı, ışık kırınımını arttırmadığı için parlaklık üzerinde

fazla etkili olmamasıdır. Bileşime CaCO_3 yapısındaki mermer, tebeşir ve kalkerden girer. Doğal bir silikat olan vollastonit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) sıklıkla kullanılır.

Baryum Oksit (BaO); CaO ve MgO 'in sır tabakasına kazandırdığı özelliklere benzer özellikler yani erime sıcaklığını düşürmesi, ısısal genleşme katsayısının azaltılması, mekanik özelliklerin ve elastikliğin iyileştirilmesi, BaO tarafından sağlanır. BaO 'in ergiticilik özelliği daha iyidir [14]. Mat sırların en önemli bileşenidir, yüksek oranda kullanımı ile çok ince kristalli mat sır elde edilebilir (zelsian, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Alkalice zengin sırlarda BaO ile yapılan matlaştırmalarda, sırlı yüzeyde kabarcık veya krater oluşumuna neden olabilir. SiO_2 ve PbO içeriği düşük sırlarda (alkali oranı toplam 0.30'u geçmemek koşulu ile) BaO ile mat sırlar oluşturulabilir [1]. Baryum oksit, toksik olması sebebiyle firtleştirilerek kullanılır. Kullanılan en önemli hammadde BaCO_3 'dür. BaSO_4 ve BaNO_3 teorik olarak kullanılabilirler, fakat reaksiyonlar neticesinde açığa çıkacak gazlar sırda hatalara yol açabilir [14].

Stronsiyum Oksit (SrO); 800-1300 °C sıcaklık aralığında gelişen pek çok sır bileşiminde kullanılır. Sırın viskozitesini yükselterek matlık kazandırır. Parlak sırların mat sırlara dönüştürülmesinde kullanılır. Düşük sıcaklık sırlarında kristalizasyon kontrolü istendiğinde, BaO 'e göre daha fazla beyazlık ve akıcılık istendiğinde kullanılmaktadır. Sırlara stronsiyum karbonattan (SrCO_3) alınır.

Alüminyum Oksit (Al_2O_3); Temel kararlaştırıcıdır. Silika ve alkali oksitlerle birleşebilme yeteneğine sahiptir. Ergime sıcaklığı 2050 °C olup sırlarda ergime noktasını belirgin bir şekilde yükseltir. Sır bileşimine göre değişmekle beraber alümina sırda; kimyasal dayanımı ve mekanik mukavemeti iyileştirir, ısısal genleşme katsayısını düşürür; matlığı artırır. Sıra geniş bir erime aralığı kazandırır, viskoziteyi yükseltir. Al_2O_3 sır bileşimine kil ve kaolen hammaddesi ile girdiyse sırların ham veya bisküvi ürün üzerine daha iyi yapışmasını sağlar. Alüminanın sır ilavesi olarak kullanımının sırların estetik ve teknik özellikleri üzerine önemli etkileri vardır. Alüminanın etkisinin, temelde kalsinasyon derecesine bağlı olarak değişen fiziksel özelliklerine (spesifik yüzey alanı, partikül boyutu vb.) bağlı olduğu bilinmektedir [26]. % 4'ün üzerinde kendi kristallerini oluşturma eğilimindedir. Kristal sır bünyesinde mümkün olduğunca az alüminyum oksit kullanılmalıdır. Al^{+3} katyonu şebekenin köprü görevi görmeyen oksijen iyonları ile AlO_4

koordinasyonunu oluşturur ve şebeke oluşturan oksit şeklinde görev yapar. AlO_4 ve SiO_4 aynı koordinasyona sahip olmalarına rağmen, farklı değerlidir. Değerlik dengesini burada toprak alkali iyonlar tamamlar. $2SiO_2$ bir Al_2O_3 ile yer değiştirirse, her Al^{+3} iyonuna bir Na^+ iyonu ile komşu olur. Neticede şebekedeki ayrılma yerleri kapanır böylece camın viskozitesi artar [22]. Eriyik halde iken dikey yüzeylerde tutunmasını zorlaştırır. Bu dezavantaj kristallerin oluşması için gerekli kalınlığın elde edilememesini sağlar [21, 27].

Çinko Oksit (ZnO); Sırlarda matlaştırıcı, kararlılık sağlayıcı, kristallendirici ve kimyasal reaktiflere direnci artırıcı rol oynar. $1100\text{ }^{\circ}C$ 'nin altında 0,05-0,2 mol oranlarında parlaklığı artırır, 0,3 mol'den başlayarak artan oranlarındaki ilavelerinde matlığı artırmaya, erime derecesini geciktirmeye başlar. Sırın elastiklik özelliğini artırarak, düşük genleşme katsayısına sahip olduğu için çatlamaları engelleyici rol oynar. Sır bileşiminde az oranda özellikle mavi ve yeşil renklerin gelişimini sağlar. Beyazlığı artırır. Özellikle Al_2O_3 ile birlikte, borsuz ve CaO içeriği az olan (alkalili sırlar) sırlarda beyazlık ve opasiteyi düzenler. Fazla miktarda özellikle bazik sırlarda sır devitrifikasyon eğilimini güçlendirerek yüzeye mat bir görünüm verir. Sırın soğuma aşamasında çinko silikat (villemite- Zn_2SiO_4) kristalleri oluşur. Çinko silikat kristalleri oluşurken sır bünyesinde bulunan pigment veya renk verici oksitleri bünyesinde toplayarak yüzeye dekoratif özellikler kazandırır. Kristalleşme, kimyasal bileşime ve pişme sıcaklığından soğutulması esnasındaki ısı işleme bağlıdır. Borlu sırlarda, bor tülü oluşumunu hızlandırır. Çinko matı sırlarda ZnO oranının daha fazla artırılmasıyla artistik sır türü olan “deri kraklesi” sırlar elde etmek mümkündür [1, 3-5, 7-12, 28].

Kurşun Oksit (PbO); Kurşun oksit çok güçlü bir ergitici olmasının yanında sıra yüksek parlaklık vermektedir. Kristal sırlarda kullanılır fakat fazla miktarı kristal oluşumunu azaltır. Sırın viskozitesini düşürür ve renk veren oksitlerin sır bünyesinde daha iyi dağılmasını sağlar. Kurşun oksit sırlara, sülyen (Pb_3O_4), PbO , kurşun karbonat ($PbCO_3$) dan alınır.

Titanyum Oksit (TiO_2); Titanyum oksidin fırın ve sır bünyesindeki birinci rolü, asitlere karşı dayanımı artırmasıdır. Düşük sıcaklık sırlarının opaklaştırıcı elemanıdır. Fakat $800\text{ }^{\circ}C$ 'nin üzerinde beyazlık derecesini kontrol etmek zordur. Titanyum oksidin sıra ilave edilmesiyle çok değişik kristal etkiler görmek

mümkündür (rutil break-up gibi). Titanyum kristal sırların çekirdekleştirici elemanıdır. Titanyumlu sırlar ışığa duyarlıdır. Sır içinde yeterli miktarda bulunduğu zaman, kırınım indisini artırır, aynı zamanda rengi geliştirir. Az miktarlarda ilavesi ile çatlamalara karşı mukavemet sağlar. Sıra ilmenit (FeTiO_3), rutil (TiO_2) ve sfen (CaTiSiO_5) hammaddeleri ile girer. Rutil, sırlara % 8-9 oranında ilave edilir. Bu miktarın artması (% 12'nin üzerine çıkması) durumunda ağır kahverengi lekeler meydana gelir. % 5'in altında bazen mayolika sırlarında kullanılır [13,15].

Zirkonyum Dioksit (ZrO_2); Zironyum dioksit şeffaf sırdan opak sıra kadar bütün sır reçetelerinde, beyaz renk veren örtücü madde olarak kullanılır. Tane inceliğinin 5 μm altında olması gerekir. Sert ve mekanik dirence sahip mat beyaz sırların elde edilmesinde zirkonlu sırlara % 30'un üzerinde talk ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) katkısından yararlanır. Zirkonun refrakter karakterli olması nedeniyle, sırn viskozitesini ve ergime noktasını arttırır. Kristal sırlarda zaman zaman kullanılmasına karşın artan oranlarda kristal oluşumuna ters etkide bulunur [13].

2.3 Kristal Sırların Renklendirilmesinde Kullanılan Oksitler

Sırların renklendirilmesinde renk veren oksitle ve onların özel şekilde hazırlanmış boyalarından yararlanır. Genelde renk veren oksitler sır içerisinde çözünerek, seramik boyaları ise çözünmeden homojen olarak dağılarak renk verirler. Bir sırn renklendirilmesinde çeşitli faktörler vardır. Bunların en önemlileri şunlardır;

- Renklendirici elemanın türü ve kullanım oranı,
- Renklendirilecek sırn bileşimi,
- Fırın atmosferi,
- Sırn pişirim sıcaklığı.

İyi bir renklendirme için renk verici oksidin sır içerisinde homojen dağılım göstermesi gerekir [5].

Kobalt Oksit (CoO); Kobalt içinde bulunduğu sistemde alüminayla reaksiyona girerek spinel kobalt alüminatı, silikayla da olivin yapılı kobalt silikatu oluşturabilmektedir [2]. Sırlarda % 1-2 oranındaki CoO ilavesi ise koyu mavi ve siyah renk oluşturur. Kurşunlu ve alkali sırlarda canlı ve parlak bir görüntü verir. CoO'in dezavantajı yüksek renk yoğunluğundan dolayı pişmiş ürünlerde ufak lekeler oluşturmastır. Bu problemi gidermenin bir yolu CoO yerine ince taneli kobalt karbonat kullanmaktır. Zafir % 7-10 CoO içeren kobalt cevherinin kalsine edilmiş şeklidir. Kobaltlı sırlar diğer oksitlerde olduğu gibi pişirme sıcaklığı ve fırın atmosferine karşı çok hassas değildir. Bileşimine girdiği siyah sırların daha koyu ve parlak olmasını sağlarlar. Titanyum oksit ile belli ölçülerde matlaştırılmış sırlar, CoO ile renklendirildiklerinde, gri-maviden yeşile kadar değişik renkler ortaya çıkar. Kadmiyum sarısında, sırlara % 0,5'e kadar CoO katkısı, rengin sarıdan parlak yeşile dönüşmesini sağlar. Kobalt oksitlerinin sır içinde uğradıkları değer değişikliklerinin neden olduğu oksijen çıkışı, sır yüzeyinde iğne deliklerine yol açar. Ancak parlak bir mavi veya siyah, kobalt oksit kullanılmadan elde edilemez [29].

Antimuan Oksit (Sb₂O₃); Sırdaki kurşun oksit ve titan oksit ile birleşerek kristal oluşturma hızını artırır. Ayrıca sırn rengini sarıya dönüştürmede kullanılır [5].

Bakır Oksit (CuO); Oksitleyici pişirim şartlarında yeşilin değişik renklerini veren bakır oksit, kristal oluşumuna olumlu yönde katkıda bulunur. Artan oranlarda kullanıldığında sırn içerisinde yer yer metalik kristaller oluşur [5]. Bakır bileşiklerinin kullanımı endüstriyel üreticiler için pek fazla önem arz etmezken porselen sanatçıları açısından bakırla farklı tonlar elde edilebiliyor olması sebebi ile büyük öneme sahiptir. Bu, sırn pH'nın bakırın verdiği renkler üzerindeki etkisinden kaynaklanır. Eğer sır alkali karakterdeyse turkuvaz mavi renkleri elde edilir [2]. İçerisinde % 1 oranında bakırın çözündüğü, çinko ve kalsiyum oksit miktarları yüksek sırların yavaş soğutulmalarıyla renkli kristaller gelişebilmektedir. % 1'den fazla bakır ile (yaklaşık % 5) gri metalik yüzeyler ortaya çıkmaktadır [13]. Bakır sırda gayet kolay çözünür ancak 1000 °C'nin üzerinde buharlaşır. Bakırın bir diğer dezavantajı ise sırn yiyecek ve içeceklerle

muhtemel teması sonucu çözünüyor olmasıdır. Dolayısıyla, bakır esaslı renklendiricilerin fonksiyonel sırlarda kullanılmaması gerekmektedir [2].

Berilyum Oksit (BeO); Matlaştırıcı özelliğe sahiptir ve renk verici özelliğe sahip değildir. Ancak, indirgen atmosferde renk verir. Kristal oluşumunu hızlandırır ve diğer renk veren oksitlerin sırn içerisinde daha homojen dağılmasını sağlar [5].

Bizmut Oksit (Bi_2O_3); Sır içinde ergitici özelliğe sahiptir ve altın sarısı kristallerin eldesini sağlar [1].

Demir Oksit (FeO); Kristal oluşturmaya yatkındır ve sırn rengini oksidan ortamlarda kıvıll kahveden koyu kahveye varan değişik tonlara değiştirir. Artan oranlarda sırn yapısını da etkiler ve kristalleri sırn içine gömülü olan, aventürin sırn oluşturur [1].

Kadmiyum Oksit (CdO); Kristal sırlarda sıkça kullanılır. Katıldığı sıra sarı ve kahverengi tonları verir. Kristal oluşumunu hızlandırır [5].

Krom (III) Oksit (Cr_2O_3); Yüksek oranlarda kurşun oksit içeren sırlara katıldığında düşük sıcaklıkta krom kırmızısı kristaller elde edilir. Yüksek sıcaklık kristal sırlarında ise sıra yeşil renk verir [5].

Mangan Oksit (Mn_3O_4); Kristal yapıcı ve renklendirici özelliğinden dolayı sırlarda sıkça kullanılır. Kahverenginin tüm tonlarını elde etmek mümkündür. Yüksek oranlarda kullanıldığında sırn matlaştırırken kendine özgü mangan kristalleri oluşturur [5]. Manganın farklı valans değerleri mevcut olup bu sayede sıra değişik renkler sağlar. Ürettiği zayıf renk tonları gerek firit gerekse sır bileşiminin düzenlenmesinde kuvvetlendirilebilir. Genel olarak mangan, oksitleyici koşullarda pembe, redükleyici pişirim koşullarında ise koyu yeşilimsi kahve renkleri verir. Oksit olarak % 4 oranına kadar pek çok sırda kolayca çözünür. Fakat bu seviyeden sonra çökerek sır yüzeyinde kristal oluşumuna sebebiyet verir [13].

Molibden Oksit (MoO_3); Katıldığı sırn viskozitesini düşürür ve kristal oluşumunu hızlandırılır. Genelde sarı renk tonları verirken, yüksek çinko oksitli, silisli sırlarda yıldız çiçek efektli kristaller oluşturur [5].

Uranyum Oksit (UO₂); Yüksek çinkolu ve borlu sırın içine katıldığında zeytin yeşili renk verirken çinko oksidin sırdan çekilmesi sonucunda kırmızı ve sarı tonlarında renkler elde edilir. Pahalı olmasına rağmen kristal sırlarda tercih edilen bir oksittir [5].

Vanadyum Oksit (VO₂); Kristal sırların renklendirilmesinde sıkça kullanılan bir oksittir. Katıldığı oranlara göre açık ve koyu sarı arasında renk tonları verir ve kristalleştirmeyi artırır [5].

Volfram Oksit (WO₂); Kristal oluşumunu artırırken, bir yandan da sırın rengini, katılan diğer renk verici oksitlere göre boyar. Çiçek şeklinde kristal efektlerin oluşumunu sağlar [5].

2.4. Pigmentler

Seramik pigmentler, metal oksitler veya metal oksit içeren hammaddelerin karıştırılarak ve yüksek sıcaklıklarda (800-1500 °C) ısıtılmalardan geçirilmesi sonucu oluşan renkli minerallerdir. Değişik metal oksitlerin sadece belli dalga boylarına sahip ışınları absorbe etmesi neticesinde değişik renkler oluşur. Bu olay metalin sahip olduğu değerlik durumuna da bağlıdır. Rengi etkileyen diğer parametreler; sır bileşimi, fırın sıcaklığı ve fırın atmosferidir. Ağır metal oksitler ergime sırasında sır bileşimi içerisinde çözünerek cam yapının oluşumunda yer alırlar. Pigmentler ise sır bileşimi içerisinde erimez ve kristal yapılarını koruyarak küçük taneler halinde sır tabakası içinde yer alırlar.

Önemli bazı pigmentlerin mineralojik bileşimleri ve oluşturdıkları renkler aşağıdaki Çizelge 2.3’de verilmiştir [30].

Çizelge 2.3. Bazı pigmentlerin mineralojik bileşimleri ve oluşturdıkları renkler [30]

Mineral	Formül	Renklendirici iyon	Renklenme
Baddeleyit	(ZrV)O ₂	Zr, V	Sarı
Korund-hemolit	(AlCr) ₂ O ₃	Cr	Pembe
	(MnAl) ₂ O ₃	Mn	Pembe
	3CaO.Cr ₂ O ₃ .3SiO ₂	Cr	Viktorya yeşili
Granat	3CaO.Cr ₂ O ₃ .3SiO ₂	Cr	Viktorya yeşili
Olivin	Co ₂ SiO ₄	Co	Mavi
Fosfat	Co(PO ₄) ₂	Co	Menekşe rengi
Rutil-kasiderit	(NiSbTi)O ₂	Ni, Sb, Ti	Yeşil
	(CrSbTi)O ₂	Cr, Sb, Ti	Kahverengi
	CaO.SnO ₂ .SiO ₂ .Cr ₂ O ₃	Cr	Pembe
Sifen	CaO.TiO ₂ .SiO ₂ .Cr ₂ O ₃	Cr, Ti	Kahverengi
Spinel	CoAl ₂ O ₄	Co	Mavi
	CoCrO ₄	Co, Cr	Yeşil
	Zn(AlCr) ₂ O ₄	Cr	Pembe
Zirkon	(ZrV)SiO ₄	V	Mavi
	(ZrPr)SiO ₄	Pr	Sarı
	(ZrFe)SiO ₄	Fe	Pembe, kırmızı
	(ZrCr)SiO ₄	Cr	Yeşil
	(ZrMn)SiO ₄	Mn	Pembe

2.5. Kristal Sırların Hazırlanması ve Uygulanması

Kristal sırlar standart sır hazırlama yöntemleri ile hazırlanır ancak uygulamada kolaylık açısından dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır. Kristal sırlar, fırça, akıtma, daldırma yada püskürtme yöntemleri için uygun sırlardır ve kalın uygulanmalıdırlar. % 0,5-1 oranında suda çözülebilen PVA bağlayıcı ilave edilmesiyle fırça uygulamalarında uygun kalınlık elde edilebilir. Kristal sırlar oldukça az kil içerirler ve çökme eğilimindedirler, bunu önlemek için uygun flokulantın kullanılması gerekir. Flokulant sır süspansiyonunun kremi bir hale gelmesine ve fırça ile daha kolay çalışılmasını sağlar [31]. Sırı oluşturan hammadde ve renklendiriciler tane boyutu en az 100 meşlik elekten geçebilecek boyutta öğütülmelidir [5]. Tercih edilen renklendiricinin optimum tane boyutunda bulunması ve homojen bir şekilde dağılıyor olması gerekmektedir. Renklendiricinin sır harmanına çok erken ilave edilmesi ve dolayısıyla aşırı öğütülerek tane boyutunun optimum değerine çok altına indirilmesi renk şiddetini düşürür [10].

Kristal sırların uygulanması öncesinde, içeriğinde bulunan ağır elementlerin homojen bir şekilde süspansiyonda dağılması için sır çok iyi karıştırılmalıdır.

Kristal sırlar en iyi performansı pürüzsüz ve tercihen beyaz pişen bünyelerde göstermektedirler. Özellikle porselen ve yarı-porselenler için uygundur. Bunun yanında pürüzlü yüzeylere uygulandığında farklı efektler elde etmek mümkündür. Çünkü kristallerin çekirdeklenmelerinde, yüzeyin pürüzlü olmasının etkisi vardır ve elde edilen kristaller zor elde edilebilir olan iğnemsî kristallerdir [31]. Uygulamada daldırma, püskürtme, akıtma gibi farklı yöntemler kullanılabilir.

2.6. Kristal Sırların Pişirilmesi

Kristal sırlar, oksitleyici yada nötr atmosfere sahip elektrikli fırınlarda çok hassas bir pişirim çevrimi sonucu elde edilirler. Sır bileşiminin olduğu kadar ısıl işleminde, kristallerin konsantrasyon, şekil ve boyutuna olan etkisi oldukça güçlüdür.

Kristal sırların pişirilmesinde çok farklı fırın rejimleri kullanılmıştır. Uygulanan her bir fırın rejimi sonucunda elde edilen kristaller şekil, boyut ve dağılım özelliklerinin farklı olduğu tespit edilmiştir. Burada dikkat edilmesi gereken en önemli husus sırn uygulanan yüzeyden akmamasıdır. Bunun olması sonucunda kristal sır oluşumu için gerekli kalınlık elde edilemez [8, 10, 21]. Oluşan kristallerin şekli sır bileşiminde bulunan elemanlar, ısıl işlemin sıcaklık ve süresine bağlı olarak değişmektedir. Kristaller küresel, çubuk, yıldız, çift balta başı gibi şekillerde görülebilirler [2,5].

Kristal sırlar taşıdıkları gerilmeler nedeni ile soğumanın yavaş yapılmadığı durumlarda soğuma çatlağı hatasına neden olabilirler. Fırın, soğuma sırasında ergime derecesinin altında bir sıcaklığa yükseltip soğutulursa hem çatlaklar ortadan kalkar hem de iyi bir soğutma ile kristal nüvelerin büyümeleri için gerekli ortam yaratılmış olur [5]. Sıcaklığın düşürülmesi esnasında sıcaklıkta meydana getirilebilecek dalgalanmalar ile kristaller içinde haleler meydana getirmek mümkündür. Çoklu halelerin elde edilebilmesi için çoklu sıcaklık değişimleri uygulanmalıdır [31].

Her ne kadar kristal sırların elektrik fırınlarında, oksitleyici atmosferde pişirildikleri belirtilse de, birçok çekici renk etkileri, soğutma işlemi esnasında indirgen atmosfer uygulanarak elde edilmektedir. Oksitleyici atmosferde

kristal büyüme aralığında kontrollü soğutma ve sadece kristal büyüme tamamlandıktan sonra indirgen atmosferin uygulanması ile nane yeşili, turkuvaz tonları, yeşilin pastel tonu v.b. renkler elde edilebilir [31].

2.7. Kristalin Oluşum Süreci

2.7.1. Kristalizasyon

Kristalizasyon; cam fazından bir veya daha fazla sayıda kristal fazın çekirdeklenip büyümesi olup, oluşan bu fazlar camın başlangıç bileşimi ile aynı veya farklı bileşimde olabilir. Cam-atmosfer arayüzeyinde çekirdeklenen fazların büyümeleri sonucu yüzeyde kristalleşme meydana gelir. Yüzey kristalleşmesinde kristalleşen fazlar, genellikle arayüzeye dik yönde büyürler. Hacim kristalleşmelerinde, kristal büyümesi malzeme içerisindeki çekirdeklenme merkezinde başlar ve bütün hacimde kristalleşme meydana gelir. Çekirdeklenme homojen fazdan meydana geliyorsa *homojen çekirdeklenme*, yüzeyler, tane sınırları, ikinci faz partikülleri, ve yapıdaki diğer süreksizlikler çekirdeklenmeyi hızlandırıyorsa sürece *heterojen çekirdeklenme* denir.

Homojen Çekirdeklenme:

Kristalizasyon, çekirdeklerin oluşumu ve oluşan çekirdeklerin büyümesi aşamalarından oluşmaktadır. Homojen çekirdeklenmenin meydana gelebilmesi için bu çekirdeklerin belirli bir “kritik boyuta” ulaşmaları gerekir. Bu kritik boyuta ulaşan çekirdekler kararlılık kazanırlar ve kristal büyümesi bu çekirdekler üzerine taşınım sonucu gerçekleşir. Eğer çekirdekler kritik boyutun altında kalırsa “embriyo” olarak isimlendirilir ve embriyolar kararsız olup tekrar çözünürler [32].

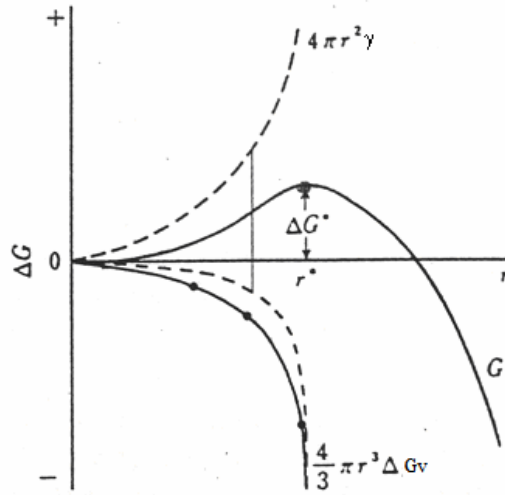
Çekirdeklerin oluşumu, iki faz arasında arayüzeyin oluşmasını gerektirir. Bu nedenle çok küçük partiküllerin oluşması genellikle sistemin serbest enerjisindeki bir artışı gerektirir. Partikül yeterli büyüklüğe eriştiği zaman, hacim enerjisi ile karşılaştırıldığında küçük olan arayüzey enerjisi azalır böylece yeni faz oluşurken serbest enerjideki tüm değişim negatif olacaktır. Yeni fazın küçük bölgelerinin

oluşmasına neden olan serbest enerjideki bölgesel artış, homojen sistemdeki dalgalanmalardan ileri gelmelidir. Çekirdek oluşumunun kinetiği, küçük bölgelerin oluşumunun, yüzey enerjisini de içeren serbest enerjisi ve arayüzey sınırlarında atom taşınım hızlarının her ikisini de içerir.

Dönüşüm sıcaklığı T_0 'ın üzerinde α ve bu sıcaklığın altındaki β kararlı fazlarından oluşan bir sistem düşünelim. Dönüşüm, katılaşma, çökeltme yada daha başka faz dönüşümü olabilir. α Homojen fazının içerisinde, β fazının küçük bölgelerinin oluştuğunu varsayarsak serbest enerjideki tüm değişimin iki kısımdan oluştuğu düşünülebilir. Bir tanesi arayüzeylerin oluşumundan kaynaklanan yükselme ve diğeri, α - β faz dönüşümü ile bağlantılı hacim serbest enerjisindeki değişimdir. Basite indirgersek, β fazının r yarıçaplı küresel bir bölge oluşturduğu kabul edilirse, sıvı katı faz dönüşümünde serbest enerjideki değişim,

$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \gamma - (4/3) \pi r^3 \Delta G_v \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir. γ , arayüzey enerjisi ve ΔG_v , birim hacimdeki serbest enerji değişimidir [33]. Çok küçük partiküller için, (2.1)'deki birinci terim baskın gelir; embriyonun boyutu arttığında oluşum için gerekli olan serbest enerjide artar. Daha fazla büyüme ile embriyolar kritik boyuta gelince ikinci terim (hacimsel terim) baskın gelecek ve serbest enerji hızla düşerek sistem kararlı hale gelecektir (Şekil 2.1). Başka bir ifadeyle, (2.1)'de ikinci terimle sağlanan serbest enerjideki azalma birinci terime göre sağlanan artıştan daha büyük olduğunda (sonuç negatif çıktığında) toplam serbest enerji azalacağından kristalleşme gerçekleşecektir.



Şekil 2.1. Küresel çekirdek için serbest enerji diyagramı

Embriyoların sayısına nazaran sistemin serbest enerjisinin azaltılmasıyla r yarıçaplı embriyonun denge konsantrasyonu;

$$\frac{n_r}{n_o} = \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{kT}\right) \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir. Ve çekirdeğin kritik boyut konsantrasyonu;

$$\frac{n^*}{n_o} = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (2.3)$$

burada n_r , n^* ve n_o , r boyutundaki embriyonun, kritik çekirdeğin ve birim hacimdeki molekülün sayısı, ΔG_r ve ΔG^* r yarıçaplı embriyonun ve kritik boyutun oluşturduğu serbest enerjidir. Serbest enerjideki değişim r yarıçapındaki çekirdeğin boyutuna bağlıdır. Maksimum serbest enerjiye sahip olan ve daha fazla büyümesi ile serbest enerjide devamlı düşüşe neden olacak olan r^* yarıçapındaki kritik çekirdek boyutu (2.1)'deki denklemin ΔG_r 'nin r 'ye göre türevi alınarak sıfıra eşitlenmesiyle bulunabilir.

$$d(\Delta G_r)/dr = 8\pi r \gamma - (12/3) \pi r^2 \Delta G_v = 0 \quad (2.4)$$

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.5)$$

Yeni β fazının yarıçapı kritik yarıçaptan (r^*) küçük ise embriyo, kritik çapa eşit ise çekirdek denir. Yarıçapı kritik yarıçaptan (r^*) küçük olan embriyolar ($r < r^*$), kararsızdırlar ve tekrar çözünürler. Çekirdeğin çapı kritik çaptan büyük ise kararlı çekirdekler oluşacak çekirdek büyümesi gerçekleşecektir. Kritik boyutta (r^* yarıçapında) çekirdekler mevcut olduğunda çekirdeklenmenin olması için aşılması gereken enerji engeli (sistemin toplam serbest enerjisinde meydana gelecek düşme) ΔG^* ile gösterilirse, bu değer (2.5)'de bulunan kritik boyut değerinin (2.1)'de yerine konulmasıyla bulunabilir.

$$\Delta G^* = 4\pi \left(-\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \right)^2 \gamma - (4/3) \pi \left(\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \right)^3 \Delta G_v \quad (2.6)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (2.7)$$

Kritik boyuttaki çekirdeklerin molekül sayısı genellikle 100 civarındadır. Bu moleküllerin boyutları tekli dalgalanma sonucunda çok büyür ve çekirdekleşme süreci bir embriyonun diğerine teker teker eklenmesi şeklinde gerçekleştiği kabul edilir. Bu varsayıma göre, kritik boyuttaki çekirdeğin konsantrasyonu bu dengenin karakteristiğidir ve henüz süper kritik büyüme ile büyük boyutlara gelen tüm çekirdeklerin, birim hacimdeki çekirdeklenmenin denge hızı, $(I_v)_{eq}$,

$$(I_v)_{eq} = \nu n_s n^* \quad (2.8)$$

eşitliği ile yazılabilir. Burada ν , tek bir atomun çekirdekle çarpışma frekansı ve n_s , kritik boyuttaki çekirdeğin komşu molekül sayısıdır. Birim hacimdeki çekirdeklenme hızı, birim hacimde kritik boyuttaki kümeler ile çekirdeklerle temas eden moleküllerin sayısı ve tek bir atomun hareketinin frekansının çarpımlarına eşittir. Katılma hızı kaç adet β çekirdeği bulunduğu ve β 'nın ne

kadar hızlı büyüdüğüne bağlıdır. Dönüşüm bu bakımdan zaman alır. Difüzyon kontrollü olup sıcaklığa yakından bağlıdır. Deneysel çalışmalar sonucunda, bazı malzemelerin homojen çekirdeklenme sıcaklıkları Çizelge 2.4’de verilmiştir [12].

Çizelge 2.4. Deneysel çekirdeklenme sıcaklıkları [12]

Malzeme Adı	$T_o(K)$	$T^* (K)$	$\Delta T^*/T_o$
Cıva	234,3	176,3	0,247
Kalay	505,7	400,7	0,208
Kurşun	600,7	520,7	0,133
Alüminyum	931,7	801,7	0,140
Germanyum	1231,7	1004,7	0,184
Gümüş	1233,7	1006,7	0,184
Altın	1336	1106	0,172
Bakır	1356	1120	0,174
Platinyum	2004	1673	0,181
Bor triflorit	144,5	126,7	0,123
Kükürt dioksit	197,6	164,6	0,167
CCl_4	250,2	200,2±2	0,202
LiF	1121	889	0,21
NaF	1265	984	0,22
NaCl	1074	905	0,16
KCl	1045	874	0,16
KI	958	799	0,15
CsCl	918	766	0,17

$T_o (K)$ ergime noktası, $T^* (K)$ sıvının aşırı soğutulduğu en düşük sıcaklık, $\Delta T^*/T_o$, yaklaşık olarak sabittir.

Heterojen Çekirdeklenme:

Bazı yabancı kristalin çekirdeklerin bileşimde hazır bulunması çekirdekleşme sürecini kolaylaştırır. Empürite partikül ve yapısal hatalar birer çekirdekleşme noktasıdır [33, 34].

Heterojen çekirdekleşmenin önemli özelliği, heterojenlik ve çekirdeklenmiş faz arasında düşük arayüzey gerilmesinin mevcut olmasıdır ve burada, çekirdeklenmiş yüzey ve sıvı matris fazı arasındaki atomlar arası etkileşimin mukavemeti $f(\theta)$, (2.9) ile ifade edilmiştir.

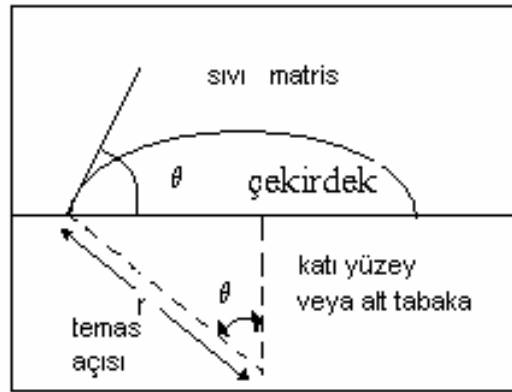
$$f(\theta)=[(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2]/4 \quad (2.9)$$

β fazının bir çekirdeği, altlık üzerinde θ açısı yapacak şekilde ise (Şekil 2.2), çekirdeğin, kritik küme boyutuna gelebilmesi için gerekli serbest enerji

$$\Delta G_s^* = \Delta G^* f(\theta) \quad (2.10)$$

şeklindedir.

Denklem (2.6)'da verilen homojen çekirdeklenme için serbest enerjidir. (2.10), θ 'nın azalmasıyla azalan ve θ sifıra yaklaştıkça sifıra yaklaşan altlık üzerindeki çekirdeğin termodinamik bariyerini göstermektedir.



Şekil 2.2. Heterojen çekirdeklenmenin küresel modellenmesi [28]

$$\gamma_{SL} = \gamma_{XS} + \gamma_{LX} \cos \theta \quad (2.11)$$

γ_{SL} , γ_{XS} ve γ_{LX} ; sırasıyla, eriyikle-altlık, kristal-altlık ve eriyikle-kristal arasındaki arayüzey enerjisidir. Heterojen çekirdeklenmenin termodinamik bariyeri;

$$\Delta G_{HET}^* = \Delta G_{HOM}^* [(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2]/4 \quad (2.12)$$

şeklinde yazılabilir. Burada ΔG_{HOM}^* , homojen çekirdeklenmenin termodinamik bariyerini göstermektedir.

$\theta = 0^\circ$ (tamamıyla ıslattığı koşulda)	$\rightarrow \Delta G_s^* = 0,$
$\theta = 90^\circ$	$\rightarrow \Delta G_s^* = \Delta G^*/2,$
$\theta = 180^\circ$ (tamamıyla ıslatmayan koşulda)	$\rightarrow \Delta G_s^* = \Delta G^*$

$\theta = 180^\circ$ koşulu, yabancı kristal çekirdeklerin ortamda bulunmadığı anlamına gelir.

$\theta = 0^\circ$ için çekirdekleşme için termodinamik bariyerin olmadığı yani herhangi bir boyuttaki embriyonun büyüyebileceği anlamına gelmektedir. Bu durumda, sadece atomik taşınım için kinetik bariyer vardır [34].

Yoğunlaşmış fazda, altlığın birim alanındaki durgun hal heterojen çekirdekleşme hızı şu şekilde yazılabilir.

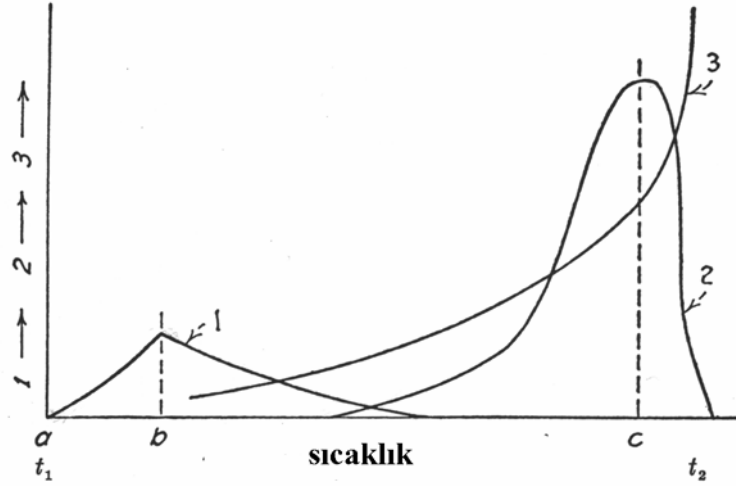
$$I_s = K_s \exp\left(\frac{-\Delta G_s^*}{kT}\right) \quad (2.13)$$

$$K_s \approx N_s^o \nu_o \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{kT}\right) \quad (2.14)$$

Bu ifade homojen çekirdeklenmenin hız ifadesi ile benzerdir fakat ΔG_s^* , ΔG^* ile ve altlıkla temas eden yüzeyin birim alandaki molekül sayısı, N_s^o , matrisin içindeki birim hacimdeki molekül sayısı ile yer değiştirmiştir [33].

2.7.2. Sır İçinde Kristal Çekirdeklerin Büyümesi ve Geliştirilmesi

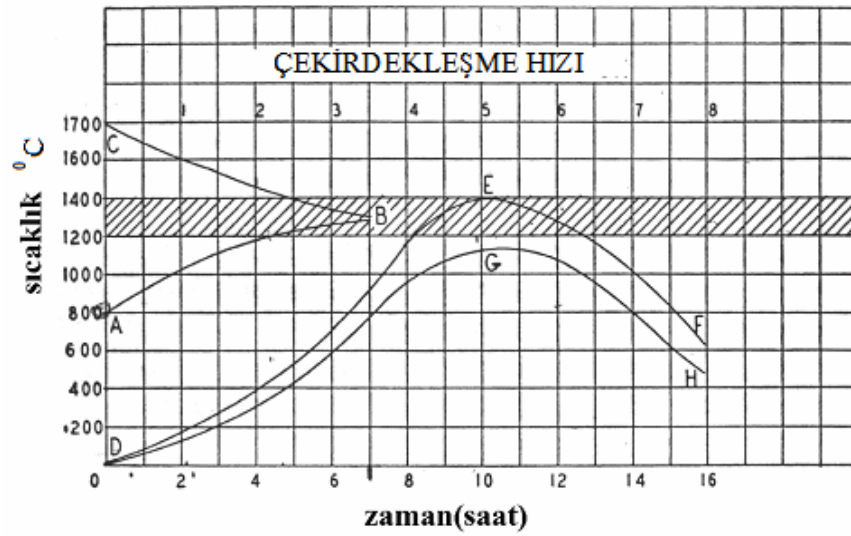
Görülebilir kristallerin oluşumu üç koşula bağlıdır. Bunlar; oluşan çekirdek sayısı, kristallerin büyüme hızı, eriyiğin viskozitesidir. Bu üç koşul ve onlar arasındaki ilişki Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Çekirdeklenme ve kristal büyümesi ve aşırı soğumayla oluşan viskozitedeki değişim arasındaki ilişki; 1= Kristal büyüme hızı, 2=Çekirdek sayısı, 3= Viskozite [19, 32]

Sıcaklık değişimi yatay ekseninde t_1 ve t_2 ile belirtilmiştir ve $t_1 > t_2$ dir. 1. eğri kristal büyüme hızını, 2. eğri, çekirdeklerin oluşma hızını ve 3. eğri viskozite değişimini göstermektedir. Bu özellikler ordinatta ölçülmüştür. Düşük sıcaklıklardaki yüksek viskozite çekirdeklenme ve kristal büyümesi için gerekli olan difüzyon süreçlerini ve atomun düzenlenmesini engeller. Bu nedenle çekirdeklerin büyüme ve oluşum sayısında azalma meydana gelmektedir [19, 32].

Şekil 2.4’de sıcaklık ve zamanın kristalizasyon oranına olan etkisi verilmiştir. Burada ABC eğrisi artan sıcaklıkla oluşan kristalizasyon oranını gösterir. Buna göre kristal nüvelerin oluşumu 800 °C’de başlar ve 1200 °C’ye kadar artarak devam eder. B noktasında yaklaşık 1350 °C sıcaklıkta kristal nüvelerin oluşumu maksimuma ulaşır. Bu sıcaklığın üzerinde ısıl hareketlilik ve atomlar arasındaki bağların zayıflaması nedeniyle kristal çekirdeklerin oluşumu azalır [19].



Şekil 2.4. Sıcaklık ve zamanın kristalizasyon oranına olan etkisi [19]

Taralı alan “kristalizasyon bölgesi” olarak tanımlanır. DEF, sırlanmış numunenin pişirim eğrisidir. Numunenin kristalizasyon bölgesine girmesi yaklaşık 8 saatte gerçekleşir. Bölge içerisinde tepe noktasına ulaşması ise 10 saattir. DGH eğrisi ise aynı sır ile sırlanmış parçanın kristalizasyon bölgesine girmeden pişirilmesine ait olup kristalizasyon görülmemiştir [19].

Sistemin toplam serbest enerjisi, çekirdeğin büyümesiyle azalır ve dengeye doğru kayar. Çekirdeklerin büyümesi atomların difüzyonu tarafından sağlanır. Yeni kristal fazın yarıçapının zamanla arttığını düşünecek olursak önce çekirdek oluşur ardından belirli bir sıcaklıkta bekletilerek yeni kristallerin büyümesi sağlanır. Yeni kristal faz büyüdükçe, aynı hızda faz sınırları da artacak ve nihayet birbirlerine dokunacaklardır. Bu noktada büyüme hızı azalmaya başlayacaktır [30].

Seramik sırlarında kullanılan her oksit ve elementin bir kristalleşme biçimi vardır. Kristal sırların dolayısıyla kristal nüvelerin elde edilmeleri son derece güç bir iş olduğundan endüstriyel anlamda kullanılmamaktadır. Bu nedenle artistik sır olarak özgün çalışmalarda kullanılabilirler.

Kristal çekirdeklerin oluşması için sırların viskozitesinin düşük olması gerekir. Oluşan kristal çekirdeklerin yoğunluğu, içinde bulundukları sırların yoğunluğundan daha fazladır. Çekirdeklerin rahatça gelişmeleri için sır kalınlığının yaklaşık 2 mm olması gerekir.

Kristal nüvelerin geliştiği en iyi sırlar alkali sırlardır. Seger formülünde 0,4-0,7 mol Na_2O yada K_2O içeren sırlar demet şeklinde kristaller oluşturur. Fakat alkali oranının yüksek olduğu durumlarda sırn firtlenmesi gerekir. Aksi taktirde alkalilerin bir kısmı suda çözünebilir [5].

Kristal sırların çekirdekleri oluşturmaları için Seger formülünde 0,3-0,6 mol ZnO kullanılmalıdır. Yüksek çinko içeriği kristallerin gelişiminde kolaylık sağlar. Çinko oksidin titanyum dioksitle birleşmesi sonucu kristal çekirdeklerin gelişimi hızlanır [5]. Büyük miktarda çinko oksit ve rutil kullanımı kristal sırlarda opaklık yapabilir. Baryum oksit, kurşun oksit gibi yüksek atom ağırlığına sahip oksitler kristalleşmeye negatif etkide bulunmakla birlikte sınırlı miktarlarda kullanıldıklarında silisle birlikte camsı yapıyı oluştururlar [5, 19]. Titanyum dioksidi yüksek kristal sırda, kristal nüveleri oluşurken aynı zamanda da titanyum diokside özgü titanat dalgaları oluşur. Ayrıca titanyum dioksit çok ince öğütülürse oluşan kristallerin boyutu da küçülür. Seger formülünde bu oksit 0,3 mol civarında kullanılmalıdır. Suyun asidik karakterini oluşturan titanyum dioksit, silisyum dioksit en iyi kristalleşen çekirdekleri üretirken, daha düşük atom ağırlığına sahip bor oksidin kristalleşmeye katkısı olmaz ve sıra parlaklık kazandırır [1, 5, 19].

Çok akışkan sırları çabuk kristalleştirebilen kristal nüveleri ile aşılama yöntemi ile her zaman kristal elde etme olanağı vardır. Aşı olarak kullanılan madde, çinko filizinin ($\text{ZnO} \cdot 0,5\text{SiO}_2$) yapay olarak üretilmesi ile elde edilebilir. Bu filizin yapısına yakın bir bileşik oluşturup buna bazı ergiticiler (alkali sırça ve boraks gibi) katılıp sırçalaştırılırsa bir kristal aşı sırçası elde edilir. Öğütülen bu sırça, yeni sırlanmış parça üzerine bir fırça aracılığı ile aşılır. Parça pişirildikten sonra aşının büyüklüğüne göre, istenen bölgelerde büyük veya küçük kristaller oluşturulur [1].

Şekil 2.5a'daki fotoğraf bir grup kristalin görüntüsü ve Şekil 2.5b, görüntünün daha iyi anlaşılabilmesi için işaretlenmiş noktalardan oluşan diyagramıdır.

A. *ZEMİN*: Zemin kristallerin olmadığı herhangi bir yerdir. Sırın kalınlığına bağlı olarak şeffaf, yarı şeffaf, opak olabilir. Zemin, özel bir kil kullanılmadığı sürece hemen hemen her zaman çatlaklar içerir.

B. *ÇİÇEK YAPRAĞI ŞEKLİNDEKİ KRİSTALLER*: Yüzlerce yada binlerce çinko-silikat kristallerinin bir araya gelerek oluşturduğu makro kristalin ana gövdesidir.

C. *BÜYÜME HALKALARI*: Büyüme halkaları bekleme sıcaklığında ve birçok renklendirici ile değişirler.

D. *SPOKES (İĞNEMSİ YAPILAR)*: Birçok çinko kristal sırn oluşturduğu makro kristaller. Bu iğnemi yapı çoğunlukla ince sırlanmış yüzeylerin yüksek sıcaklıklarda bekletilmesi ile oluşur.

E. *ÇEKİRDEKLEŞME NOKTASI*: İğnemi yapıların ve makro kristallerin merkezidir. Kristal büyümenin başladığı noktadır.

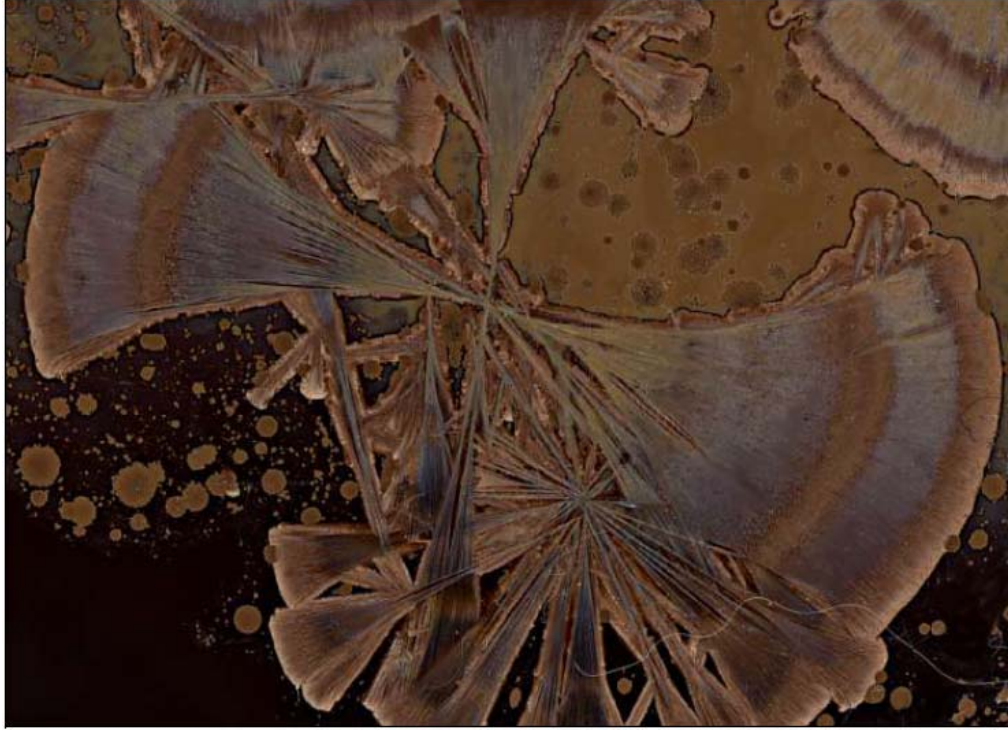
G. *YARDIMCLAR*: Bu formlar bekleme sıcaklığının sonlarında oluşurlar ve mangan, demir, nikel içeren sırlarda oldukça sık bulunurlar. Genellikle dairesel bulut içerisinde küçük noktalar şeklinde görülürler.

H. *GALAKTİK YARDIMCILAR*: G gibi fakat görülebilir “bulut”lardır. Çinko silikat kristalleri kısmen yada tamamen bunların içinde büyüyebilir.

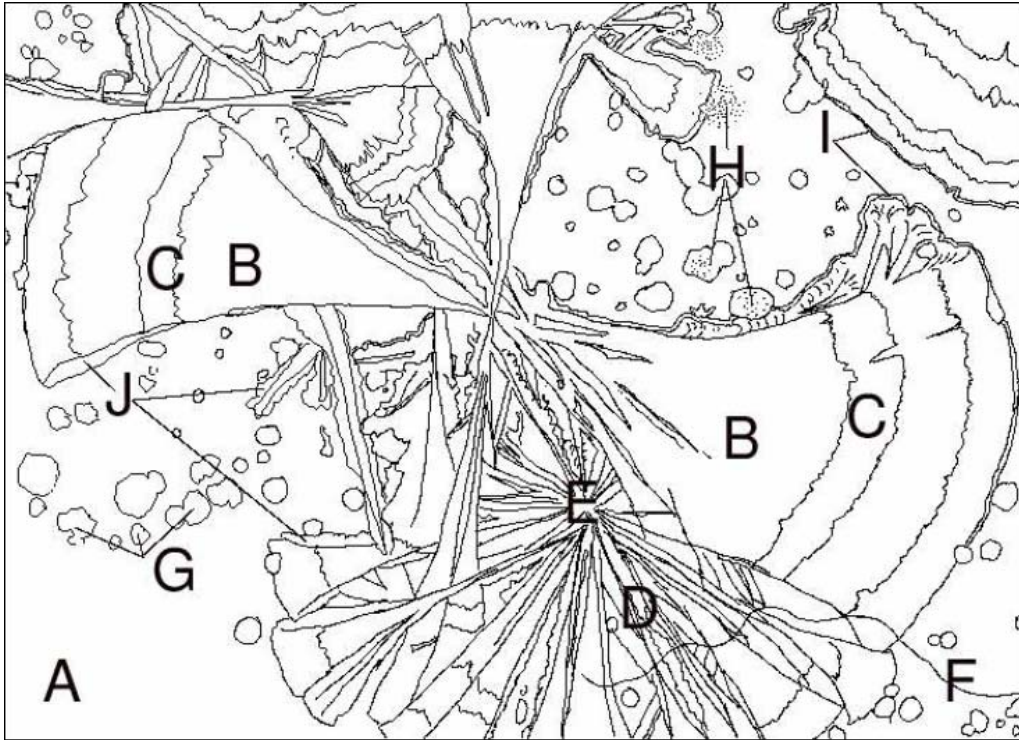
I. *HALELER*: Kristalin çevresini saran koyu bant halka şeklinde tanımlanmıştır. Sadece opak zemin üzerinde belirgin olurlar. Özellikle bakır içeren sırlarda haleler oldukça genişirler.

J. *KIVRIMLAR*: Kristalin kıvrımlı bölgesidir. Kenarlarda ve iğnemi ve çiçek yaprağı şeklindeki kristallerin sonunda, bekleme periyodunun bitiminde oluşurlar [35].

Bu oluşumlar her kristal oluşum için geçerli değildir.



a)



b)

Şekil 2.5. a) Bir grup kristalin fotoğrafı ve b) Fotoğrafın detaylı diyagramı [35]

2.8. Kristal Sırların Kalitesine Etki Eden Faktörler

Sırın kalitesi onun estetik ve teknik özellikleri tarafından tanımlanır. Bunun yanı sıra yer yada duvar kaplamalarında kullanılması gibi servis özellikleri de sırların kalitesini belirlemektedir. En önemli estetik özellikleri, beyazlığı yada rengi, pürüzlü yada pürüzsüz olması gibi yüzey özellikleri ve parlaklığıdır. Teknik özellikler ele alındığında sırda temel olarak mekanik ve kimyasal özelliklerin varlığı düşünülmelidir. Örnek olarak aşınma direnci, çizilme sertliği, mikrosertlik, çarpma dayanımı ve tokluk, kimyasallara karşı dayanım ve lekelenme dayanımı verilebilir [36].

2.8.1 Kristal sırlarda karşılaşılan hatalar

Küçük Pürüzlü Kristaller yada Matlık Eldesi

Mat noktalar ve parlaklığın kaybolması gibi hatalarla aşağıdaki sebeplerden dolayı karşılaşılır.

1. Sırın tamamen karıştırılmamış ve elenmemiş yada sırın çökmüş olması,
2. Sırın bünye içine absorblanması,
3. Sırın çok ince uygulanması,
4. Soğumanın başlatıldığı en üst sıcaklığın düşük olması,
5. Uygun olgunlaşma sıcaklığına ulaşamaması yani ürünün pişmemesi,

Kristalizasyon Gerçekleşmemesi (Parlak Sır)

1. Sıcaklığın düşürülmeye başlandığı sıcaklığın çok düşük olması
2. Soğuma çevriminin çok hızlı yapılması
3. Sırın çökmüş olması yada çok iyi karıştırılmamış olması

Deliklenme (İğne Deliği) Oluşması

Pişirim sırasında oluşan gazlar, sır yüzeyine kadar yükselerek patlar ve yüzeyde kapanmayan ince delikler oluşturur. Sır yüzeyi yumurta kabuğu gibi bir görünüm alır özellikle kristal sır uygulamalarında olduğu gibi her tarafı sırlı ve kalın uygulanan seramik ürünlerde daha belirgin olarak görülür.

1. Sır bünye arasındaki reaksiyonlar
2. Sırda veya bünyede karbonun yanması
3. Kimyasal bağlı suyun atılması
4. Sır içinde bulunan bazı bileşiklerin bozunması
5. Kalın sırlama
6. Kirlilikler (ürün üzerine yapışan toz)
7. Hızlı pişirim

Kristal sırlarda istenmeyen deliklenmelerin kaynağı olarak gösterilebilir. Çözüm, ön ısıtmanın mümkün olduğunca yavaş geçilmesi, sırn mümkün olduğunca yüksek sıcaklıklarda ergimeye başlaması, sır ve bünyede karbon ve diğer safsızlıkların minimum sınırdaki veya hiç olmayan temiz hammadde kullanımı, indirgen atmosfer kullanılıyorsa fırın atmosferinin temiz olması, fırındaki sirkülasyonun iyi olması şeklinde sıralanabilir.

Sır Çatlakları yada Kururken Kavlama

1. Aşırı Kalın Sır Uygulanması
2. Aşırı Hızlı, Zorlanmış Kuruma
3. Zayıf Yapışma

Kristal sırlarda, kil içeriğinin az olması sırn bünye ile yapışmasının zorlaşmasına neden olmaktadır. Birçok sıra göre kuruma çekmesinin fazla olması kristal sırların farklı kompozisyona sahip olmaları ile açıklanır. Bu konudaki birkaç yaklaşım aşağıda maddeler halinde verilmiştir;

1. Büyük kuruma çatlaklarının oluşmasının sakıncası yoktur çünkü kristal sırlar oldukça akışkandır ve pişirim esnasında kendilerini kapatırlar.
2. Çok büyük çatlaklar parmak darbeleri veya sünger yardımı ile yumuşatılabilir.
3. Serigrafi uygulamalarında sıra % 3-5 akrilik medyum ilave edilmesi yapışma problemlerini önlemektedir. PVA kullanılması ise, yalnızca fırça uygulamaları için uygundur.
4. Sırın uygulanmadan önce bisküvinin nemlendirilmesi de sırın yapışmasını sağlamak açısından önemlidir [31].

3. ÇİNKO İÇERİKLİ ENDÜSTRİ ATIĞI

Günümüzde çinko, çelik, alüminyum ve bakırdan sonra Dünyada miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Kimyasal yönden aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride birçok alaşımın ve bileşiğin üretiminde kullanılmaktadır. Güçlü elektropozitif özelliğinden dolayı diğer metallerin özellikle demir-çelik ürünlerinin aşınmaya karşı korunmasında kullanılmaktadır.

Çinko, en çok metallerin üzerini, (galvanizleme olarak isimlendirilen) kaplamada, basınçlı dökümde kullanılan alaşımlarda, pigment olarak boya sanayinde ve çeşitli ürünlerinin yapımında kullanılmaktadır. Toplam çinko tüketiminin yaklaşık % 50'si galvanizli çelik, % 20'si pirinç, % 15'i döküm, % 8'i çinko oksit üretiminde, % 7' si yarı mamul ürünlerde kullanılmaktadır.

Pirinç üretilen fabrikalarda, ergitme tanklarında içeriğinde büyük miktarlarda çinko ve bakır ihtiva eden ve ekonomik açıdan bakıldığında önemli miktarlarda fırın emisyon tozları, cüruf ve diğer yan ürünler meydana gelmektedir. Bunlar metalik ve metalik olmayan kısımlara ayrılır, cüruf kırılır, yaş öğütme ve ardından eleme yapılır. Metalik kısım ergitme fırınlarına geri gönderilirken “pirinç külü” olarak adlandırılan metal olmayan bölümler hidrometalurjik yada pirometalurjik süreçler yardımı ile geri dönüştürülmektedir. Bu tür atıklardan hidrometalurjik yolla çinkonun geri dönüştürülmesi ile ilgili birçok yayın yayımlanmış olsa bile bu işlem, su kirliliği açısından çevre dostu olmayan asidik ve bazik işlemler içermektedir. Bununla yanı sıra, metal fiyatlarının artması ile bu tip atıkların mutlaka geri kazanılması gerekmektedir [37].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

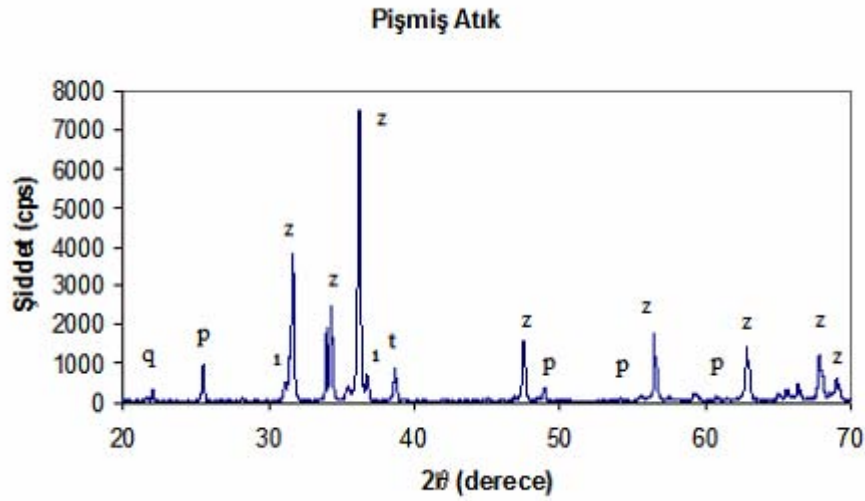
Bu çalışmada, kristal sırlarda kristalleştirici eleman olarak kullanılan çinko oksidin yerine alternatif olarak çinko içerikli endüstri atıkları kullanarak endüstriyel atıkların geri kazanımın yanı sıra sanatsal açıdan bakıldığında değeri yüksek olan kristal sırların, endüstriyel anlamda da değerlendirilmesi amaçlanmaktadır.

4.1. Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada, standart bir kristal sır reçetesi için potasyum feldispat (KAlSi_3O_8), dolomit ($\text{MgO} \cdot \text{CaO}$), çinko oksit (ZnO), kristallendirici olarak TiO_2 ve renklendirici olarak CoO , CuO hammaddeleri kullanılmıştır. Çizelge 4.1’de kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimleri görülmektedir. Stoneware bünye ve granit bünye Eczacıbaşı Vitra A.Ş. ve Eczacıbaşı Karo Seramik A.Ş. tarafından karşılanmıştır. Çinko oksit yerine Eczacıbaşı Artema A.Ş.’den temin edilen endüstri atıkları kullanılmıştır. Kullanılan endüstri atığının x ışınları analiz sonucu Şekil 4.1’dedir.

Çizelge 4.1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimi

Oksit	K-Feld.	Dolomit	ZnO	Ham Atık
Al_2O_3	17,25	-	-	7,52
SiO_2	68,63	-	-	0,78
CuO	-	-	-	1,28
ZnO	-	-	100	88,22
MgO	0,10	36,24	-	-
CaO	0,88	63,76	-	-
FeO	0,11	-	-	-
Au_2O_3	-	-	-	2,20
TiO_2	0,15	-	-	-
Na_2O	2,34	-	-	-
K_2O	10,44	-	-	-



4.2. Kullanılan Cihazlar

Ham madde tartımında Sartorius BL 1500S hassas terazi, öğütme işlemlerinde 500 gr kuru madde kapasiteli Laboratuvar tipi alümina bilyeli porselen değirmen, öğütücü olarak Ceramic Instrument marka jet sır değirmeni kullanılmıştır. Süreç kontrolünde, Sartorius rutubet ölçüm cihazı, piknometre, 100 meşlik elek kullanılmıştır. Masse en yüksek 510 kg/ cm² basınçla çalışabilen Gabbrielli L4/110 marka laboratuvar tipi pres ile şekillendirilmiştir. Hazırlanan sır pistole ile uygulanmış ve 250 °C'ye çıkabilen NÜVE FN 500 Etüvde kurutulmuştur. Maksimum sıcaklığı 1300 °C olan Naberthem laboratuvar tipi yüksek sıcaklık fırını kullanılarak pişirilmiştir. Geprefte Sicherheit kesici kullanılarak uygun boyuta indirilmiştir. Isıl davranışlar Linseis Termowaage L81 marka TG-DTA ve MISURA 3.32 ODHT-HSM marka 1600/80 model optik dilatometre cihazı ile belirlenmiştir. MEIJI EM2-TR marka TrinoStereo mikroskop, numunelerin görsel olarak incelenmesinde kullanılmıştır. Rigaku Rint 2000 serisi x ışınları difraktometre cihazı ile faz analizi, ZEISS SUPRA 50VP marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve ona bağlı olarak bulunan Oxford Instrument marka enerji saçılımlı x ışınları spektrometresi (EDX) kullanılarak mikro yapı ve kimyasal analiz yapılmıştır. SEM incelemesi için gerekli olan altın kaplama işlemi Agar Scientific B 7340 model kaplama cihazı ile yapılmıştır.

Varian Spectra AA 250 Plus marka cihaz kullanılarak endüstri atığına ve elek üstü sıra ağır metal analizi yapılmıştır.

4.3. Sır Hazırlama

Kristal sırların laboratuvar şartlarında hazırlanmasında potasyum feldispat, dolomit, çinko oksit ve renklendirici oksitler kullanılmıştır. Atık, kullanılmadan önce homojen bir tane boyut dağılımı sağlamak amacıyla halkalı değirmen kullanılarak, 300 mikron altı tane boyutuna düşürülmüştür.

Reçeteye göre hassas teraziyle tartımları yapılan hammaddeler ağırlıkça yüzdeleri fazla olanlar öncelikli olmak üzere 500 gr'lık porselen bilyeli değirmene şarj edilmiştir. % 66 katı oranı ile çalışılmış olup sır çamurunun akışkanlığını sağlamak ve çökmesini engellemek amacı ile % 0,6 STPP (sodyum tripolifosfat) ilave edilmiştir. Hazırlanan harman 50 dakika süre ile öğütülmüştür. Renklendirici oksit ilavesi toplam yaş öğütme süresinin son 20 dakikasında ilave edilmiştir. Öğütülmemiş hammaddelerin ve yabancı maddelerin uzaklaştırılması için 100 meşlik elekten geçirildikten sonra her bir sır çamurunun litre ağırlığı piknometre ile ölçülmüştür. Standart kristal sır reçetesi oluşturabilmek amacıyla 10 ayrı reçete hazırlanmış ve içeriğinde yüksek çinko oksit barındıran, pişme rejimi en ekonomik olan ve kristal dağılımı en düzgün olan sır reçetesi standart olarak belirlenmiştir. Hazırlanan standart reçeteden ZnO tamamen çıkarılmış ve yerine ZnO içerikli endüstri atığı ilave edilmiştir.

4.4. Sırın Uygulanması ve Pişirilmesi

Sırlar öğütüldükten sonra olgunlaşmaları için 24 saat bekletilmiş ardından stoneware bünyelere akıtma, granit bünyelere püskürtme yöntemi ile uygulanmıştır. Numuneler 150 °C'ye ayarlanmış etüvde en az 1 saat bekletilmiş ve akabinde farklı ısı işlemlere tabi tutularak oksitleyici atmosferde pişirilmiştir. Uygulanan ısı işlemler Çizelge 4.2'dedir.

Çizelge 4.2. Uygulanan kristal sırlarda takip edilen ısı işlem çevrimleri

Sır	Isıl İşlem					No
	Sır Pişirim Sıcaklığı(°C)	Tutma Süresi(dak)	Kristal Büyüme Sıcaklığı(°C)	Tutma Süresi(dak)	Soğutma(°C/dak)	
KS Std CoO	1260	30	1150	0	Kendiliğinden	1
KS Std CoO	1260	60	1150	60	Kendiliğinden	2
KS Std. CoO KS Atık CoO	1260	0	1170-1150	60	Kendiliğinden	3
KS Std. CoO KS Atık CoO KS Atık CoO KS Atık CoO Rutil KS Atık CuO	1260	0	1150	0	Kendiliğinden	4
KS Atık CoO	1260	0	0	0	Kendiliğinden	5
KS Atık CoO	1260	0	1150	0	Kendiliğinden 1 2	6

KS Std CoO. : %1 CoO ile renklendirilmiş standart kristal sır reçetesi
KS Atık : Standart reçetede ZnO yerine tamamen atık ilave edilmiş sır
KS Atık CoO : %1 CoO ile renklendirilmiş KS Atık numunesi
KS Atık CoO Rutil : %2 rutil ilave edilmiş KS Atık CoO numunesi
KS Atık CuO : %1 CuO ile renklendirilmiş KS Atık numunesi

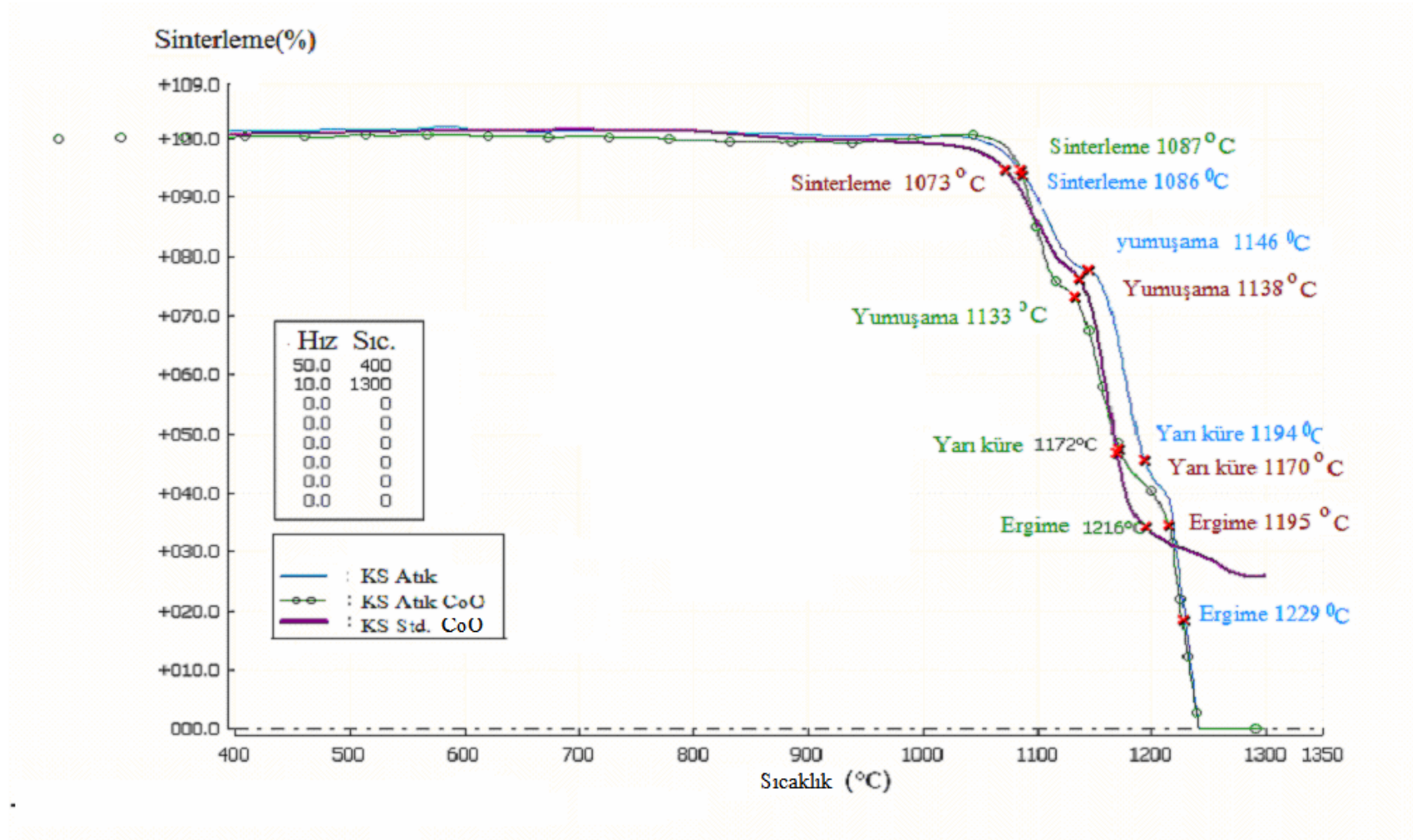
5. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMALAR

5.1. Isıl İşlem Sonuçları

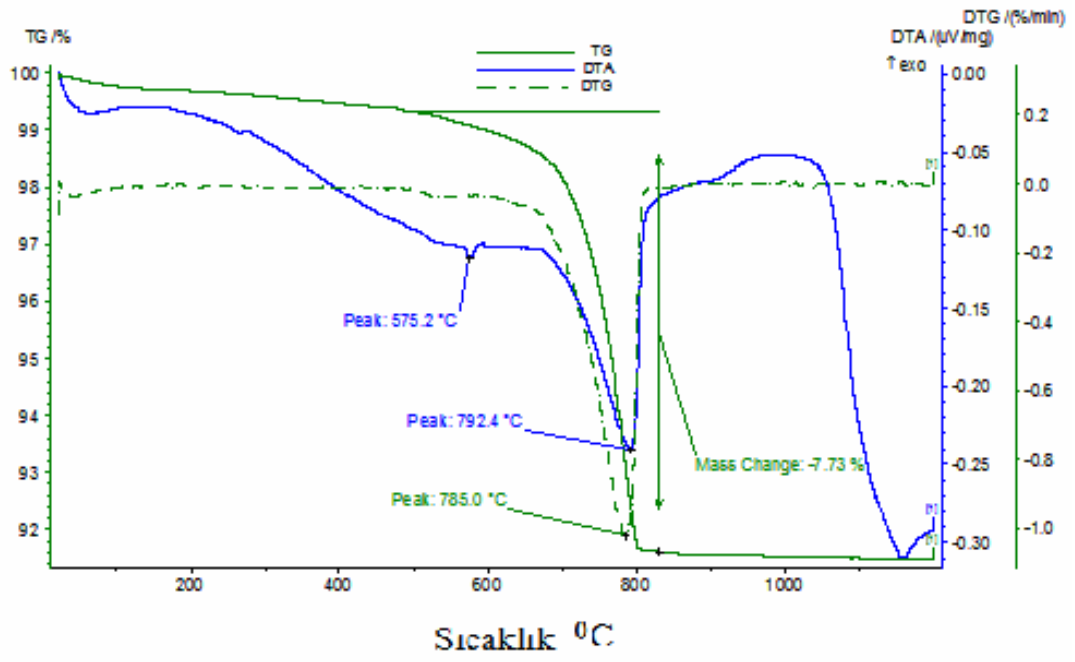
Potasyum feldispat, dolomit, çinko oksit hammaddeleri kullanılarak standart çinko kristal sıırı hazırlanmış ve aynı bileşimde çinko oksit yerine tamamen çinko içeren endüstriyel atık kullanılarak sırlar hazırlanmıştır. Hazırlanan sırların ısı davranışlarını, 400 °C'ye kadar 50 °C/dak 1300 °C'ye kadar 10 °C/dak'lı ısıtma hızında, optik dilatometre cihazı kullanılarak incelenmiştir. KS Std. CoO, KS Atık, KS Atık CoO kodlu sırlara ait sinterlenme, yumuşama, yarı küre ve ergime sıcaklıkları incelendiğinde (Şekil 5.1) çinko oksit yerine kullanılan atığın standart sıırın, sinterleme sıcaklığını 1073 °C'den 1087 °C'ye çıkardığı yumuşama ve yarıküre sıcaklığında önemli bir değişimin olmadığı, sıırın ergime sıcaklığını 1195°C'den 1216 °C'ye yükselttiği tespit edilmiştir. Kullanılan renklendirici oksidin ergime sıcaklığını önemli ölçüde düşürdüğü teyit edilmiştir.

Kristal sırlarda tavsiye edilen kristal oluşum süreleri 4 ile 7 saat arasında değişmektedir. Yapılan çalışmalarda, kristallerin büyümesi için kristallerin büyüme sıcaklığında bekletilmesi ile daha büyük ve göz alıcı kristallerin elde edildiği belirtilmektedir [3,20]. Geliştirilen sırların kristalizasyon, sıcaklıklarının tespiti için 10 °C/dak ısıtma hızında TG-DTA analizi yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre, 1200 °C'ye kadar 575,2 ve 576 °C'de kuvars dönüşümü, 792,4 ve 787,9 °C'de dolomitin kalsinasyonu işlemine ait piklerin tespit edildiği Şekil 5.2'da görülmektedir. Isıtma hızında herhangi bir kristalin oluşmadığı grafikten söylenebilir.

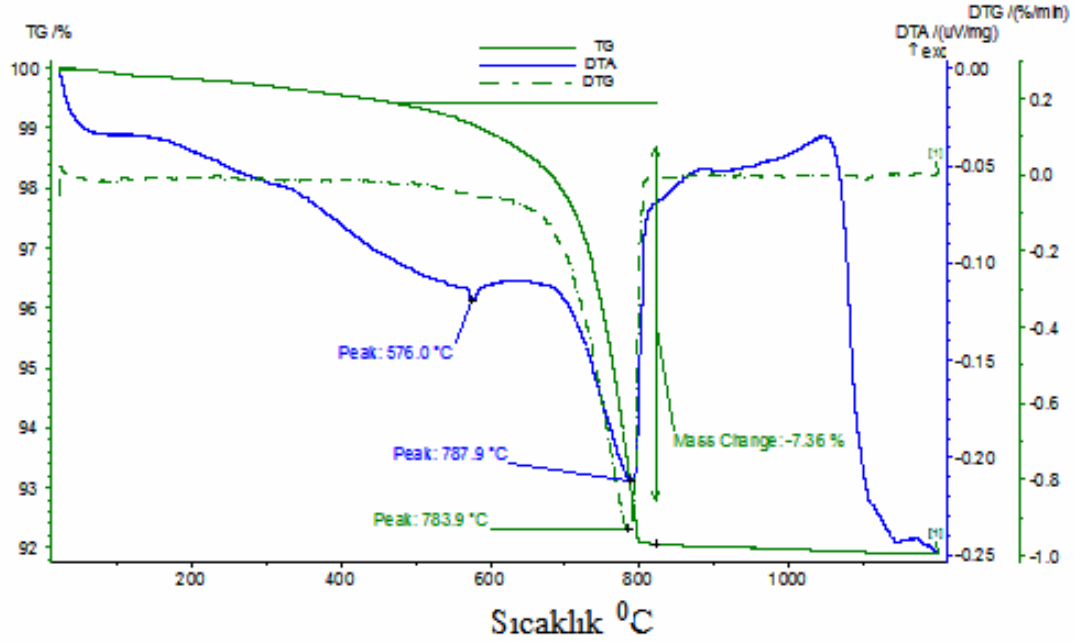
Çizelge 4.2'de verilen ısı çevrimler hazırlanan numunelere uygulanmıştır. Isıtma işlemi 10 °C/dak ve 50 °C/dak'lık hızlarıyla gerçekleştirilmiş ve bunun sonucunda ısıtma hızlarının kristalleşmeye herhangi bir etkisinin olmadığı her iki ısıtma hızı sonucunda kristallerin oluştuğu tespit edilmiştir. Pişirim süresinin kısaltılması istenirse ısıtma hızının artırılacağı söylenebilir. Bu çalışmada, kullanılan elektrikli fırının kapasitesine bağlı olarak numuneler 10 °C/dak'lık hızlarla ısıtılmıştır.



Şekil 5.1. KS Std,CoO.KS Atık, KS Atık CoO sırlarının ısı davranışları



a)KS Std. CoO



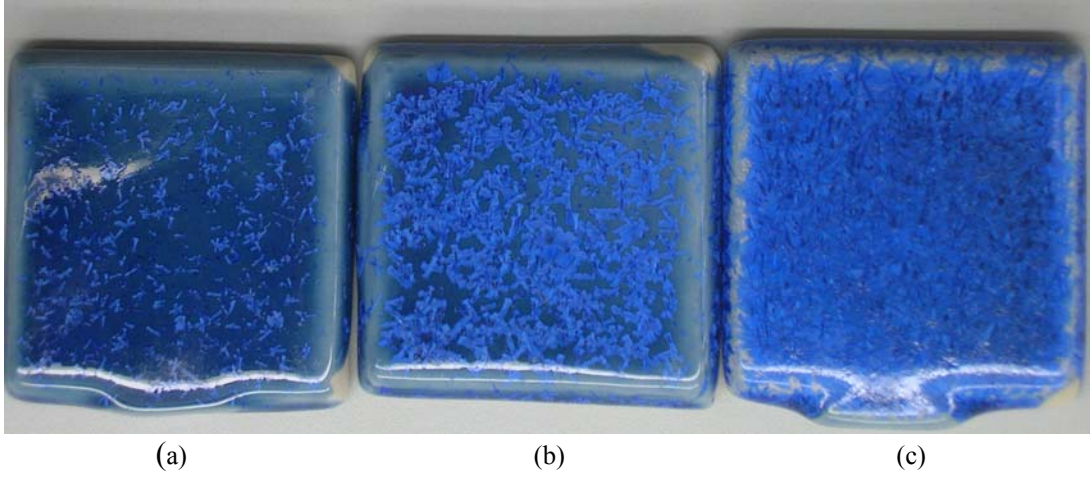
b) KS Atık CoO

Şekil 5.2 KS Std CoO ve KS Atık CoO sırlarına yapılan TG-DTA analiz sonuçları

Karasu ve ark. [4] yapmış oldukları çalışmada, albit triyaj atığı çinko kristal sırlarında feldispat yerine kullanılmıştır. Uygulanılan ısı işlemlerde en yüksek sıcaklıklar olan 1280 °C' ve 1250 °C'de 3 saat, kristallerin büyüme sıcaklığı 1180 °C'de 5 saat bekletilmiştir. Denemeler sonucunda albit içerikli sırlarda yaprak şeklinde oldukça büyük villemite kristalleri oluşturulmuştur. Soğuma sırasında, uygulanan beklemler kristallerin gelişimini olumlu yönde etkilemektedir. Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi, ısı işlem No:1'de en yüksek sıcaklıkta 30 dakika bekletildiğinde oluşan kristallerin sayısının az ancak boyutunun büyük olduğu görülmüştür. Kullanılan altlığın bu ısı çevrime uyumlu olmamasından dolayı bu çevrim uygulanamamıştır. Isıl işlem No:2 uygulanan karolarda 1cm'ye kadar kristalleşmenin görüldüğü ancak miktar ve dağılım bakımından yetersiz olduğu görülmüştür. Isıl işlem No:3'de kristallerin büyüme sıcaklığı 1170 ve 1150 °C'de yapılan 60 dakikalık bekleminin, kristallerin büyümelerinde herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Isıl işlem No:4'de en yüksek sıcaklık ve kristal büyüme sıcaklıklarında bekleme yapılmaksızın da kristallerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Isıl işlem No: 5 uygulanan karolarda, herhangi bir kristalleşmeye rastlanmamıştır.

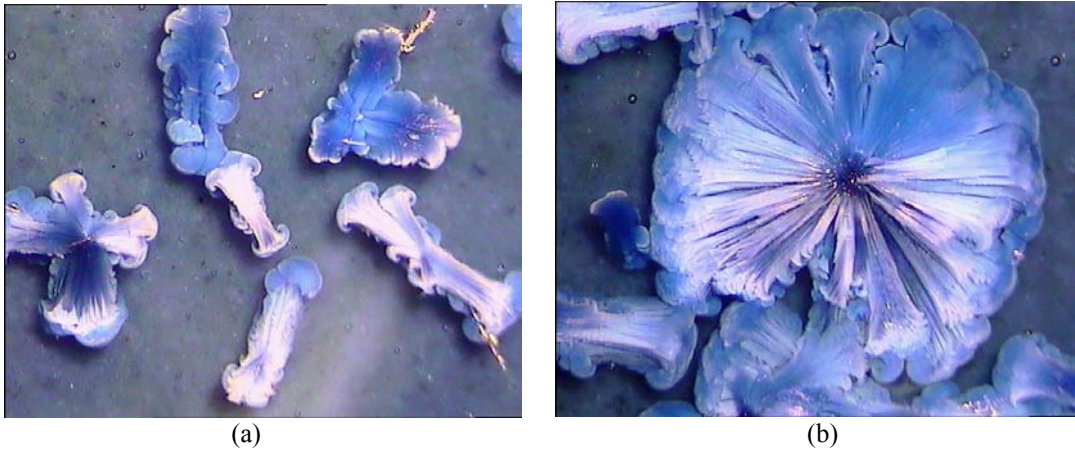
Sırın olgunlaşma ve bekleme sıcaklıklarının kristal oluşumuna etkisi olduğu kadar soğutma sürelerinin de oldukça önemli bir etkisi olduğu literatürde ifade edilmektedir [1,3]. Bu nedenle hazırlanan numuneler Çizelge 4.2'deki ısı işlem No:6'da görülen soğutma hızlarında soğutulmuştur.

Stoneware bünyeler üzerine uygulanmış olan atık içerikli kristal sırnın değişik soğuma hızlarında oluşturdukları kristaller Şekil 5.3'deki dijital fotoğrafta görülmektedir. Villemite kristallerinin karakteristik iğnemsî yapısı her üç karoda da mevcut olup soğuma hızına bağlı olarak dağılım ve miktarlarının değiştiği görülmüştür. 2 °C/dak. ile soğutulmuş olan sırnın şeffaf sır tabakası üzerinde homojen olarak dağılmış gözle görülebilen ortalama 1 mm çapa sahip çok sayıda çekirdek, en küçüğü 1,5 mm en büyüğü 3,66 mm uzunluğunda olan çubuk şeklinde uzamış kristaller ve en küçüğü 2,39 mm, en büyüğü 4,66 mm çap uzunluklarına sahip az sayıda çiçek şeklinde büyümüş kristaller içermektedir.



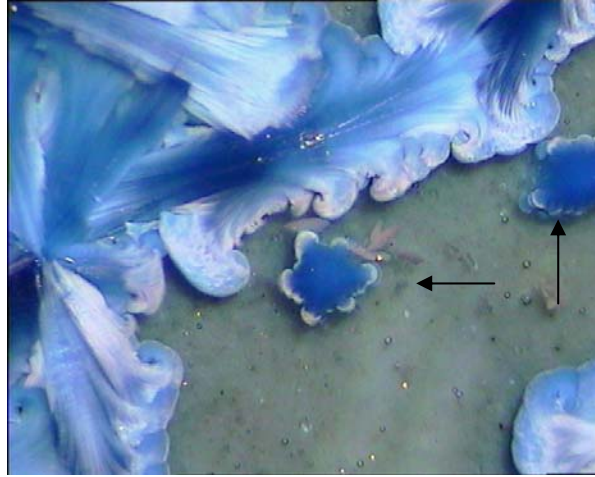
Şekil 5.3. Farklı soğuma hızı uygulanmış stoneware karolar. a) 2 °C/dak, b) 1°C/dak, c) Kendiliğinden

Şekil 5.4(a) ve Şekil 5.4(b)'de, 2 °C/dak ile soğuma hızı uygulanmış olan karonun stereo mikroskopla çekilmiş fotoğrafları görülmektedir. Şekil 5.4(a) incelendiğinde büyümek için zaman bulamamış uçları yuvarlaklaşmış çubuksu kristaller, Şekil 5.4(b) incelendiğinde şeffaf sır tabakasının üzerinde uçları yuvarlatılmış ve her yöne doğru büyümüş çubuklardan oluşan ve çiçeği andıran kristaller görülmektedir.



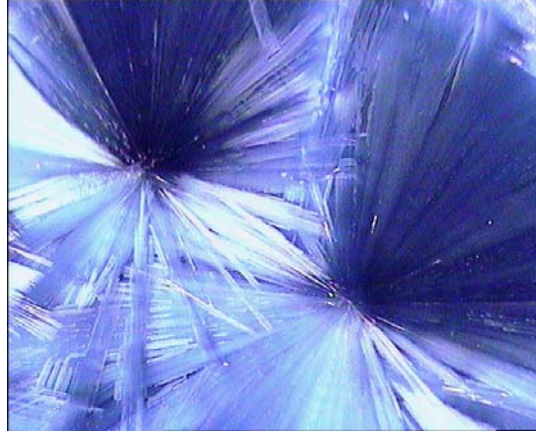
Şekil 5.4. 2°C/dak ile soğuma hızı uygulanmış KS Atık CoO uygulanmış olan karonun stereo mikroskopta çekilmiş fotoğrafları

1 °C/dak soğuma hızı uygulanmış olan karolarda şeffaf sır tabakası üzerinde oluşmuş gözle görülebilen, boyutları 1 mm'den büyük olan yıldız şeklinde çok sayıda çekirdek, en küçüğü 2,89 mm, en büyüğü 5,65 mm uzunluğunda olan çubuk şeklinde uzamış kristaller ve 6 mm'ye kadar büyümüş olan çiçek şeklinde kristaller görülmektedir. Şekil 5.5'de rozet şeklinde büyümemiş kristal ve etrafında iğnemi çiçek şeklinde yayılarak büyümüş olan kristaller görülmektedir.



Şekil 5.5. 1 °C/dak ile soğutulmuş KS Atık CoO sır numunesi

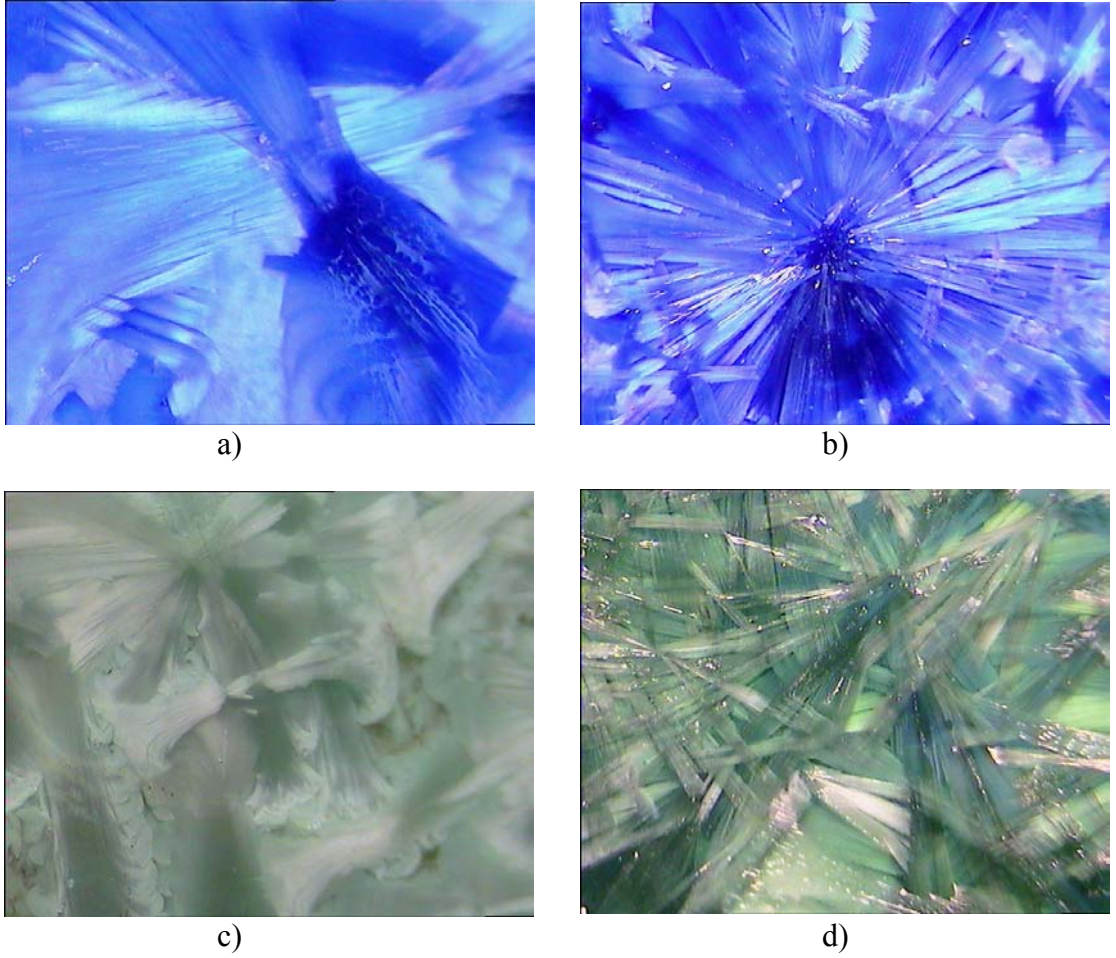
Kendiliğinden soğuma hızı uygulanmış olan karolarda camsı faz görülmemiş ve yüzey tamamıyla birbiri içerisine geçmiş, uçları yuvarlaklaşmanın görülmediği iğnemi uzantıları olan çiçek şeklinde gözle görülebilir kristallerle kaplanmıştır. Kristallerin birbiri içerisine geçmiş durumda olmasından dolayı kristallerin boyutu yeterince hassas ölçülememiştir. Yaklaşık 8 mm çapa sahip olan kristallerden oluşan sır tabakası diğerleriyle karşılaştırıldığında yüzeyinin daha pürüzlü olduğu tespit edilmiştir. Şekil 5.6'da kendiliğinden soğuma hızı uygulanmış olan karoların stereo mikroskopta çekilmiş fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 5.6. KS Atık CoO kendiliğinden soğutma hızı ile elde edilen kristaller

Elde edilen verilere dayanarak soğuma hızının azalmasıyla oluşan kristallerin sayısının arttığı gözlenmiştir. Kullanılan çinko içerikli atığın kristalleşme yeteneği oldukça güçlüdür ve uygulanan soğuma hızına bağlı olarak farklı dekoratif etkiler göstermektedir. Oluşan kristallerin boyutuna ve dağılımına bağlı olarak yüzey özelliklerinin değiştiği izlenmiştir. Camsı faz içerisinde üç boyutlu olarak büyüyen kristallerin yüzeye doğru çıkmalarından dolayı kristaller büyüdükçe yüzey daha pürüzlü hale gelmektedir. 1 ve 2 °C/dak soğuma hızlarına sahip olan karoların yüzeyi tamamen pürüzsüzdür.

Kendiliğinden soğutma uygulanan sırların yüksek kristalleşme yeteneğine sahip olmasından dolayı ısıtma işlem No:4 standart ısıtma çevrim olarak kabul edilmiş ve bundan sonraki tüm numuneler bu çevrime göre pişirilmiştir. Isıtma işlem No:4 kullanılarak pişirilen sırların stereo mikroskop görüntüleri Şekil 5.7’dedir. Her bir sır numunesinde, daha önce belirtilen kristallere benzer çok sayıda kristal yapı olduğu görülmektedir.



Şekil 5.7. a) KS Std. CoO b) KS Atık CoO c)KS Atık d)KS Atık CuO stereo mikroskop görüntüleri

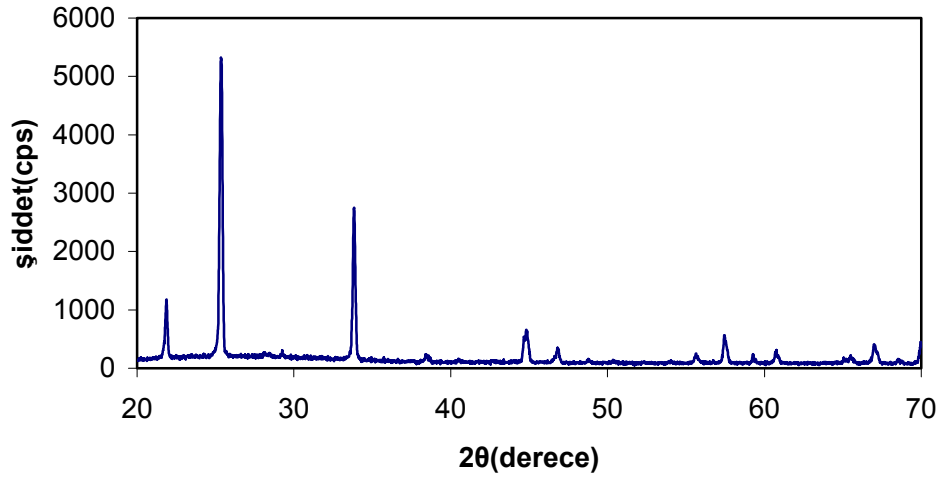
KS Std. CoO ve KS Atık CoO numuneleri görsel olarak karşılaştırıldığında standart reçetede oluşan kristallerin yaprakçıklar şeklinde uzayarak birbiri içersinde kaybolduğu çinko oksit yerine atık ilave edilen sırda ise kristallerin daha keskin, iğne şeklinde uzadığı görülmüştür. KS Atık ve KS Atık CuO numuneleri karşılaştırıldığında ilave edilen bakırın kristallerin oluşum şeklini, levha şekilde çubuksu uzamalardan, daha keskin çubuk uzamalara dönüştürdüğü tespit edilmiştir.

5.2. Kristallerin Faz Analiz Sonuçları

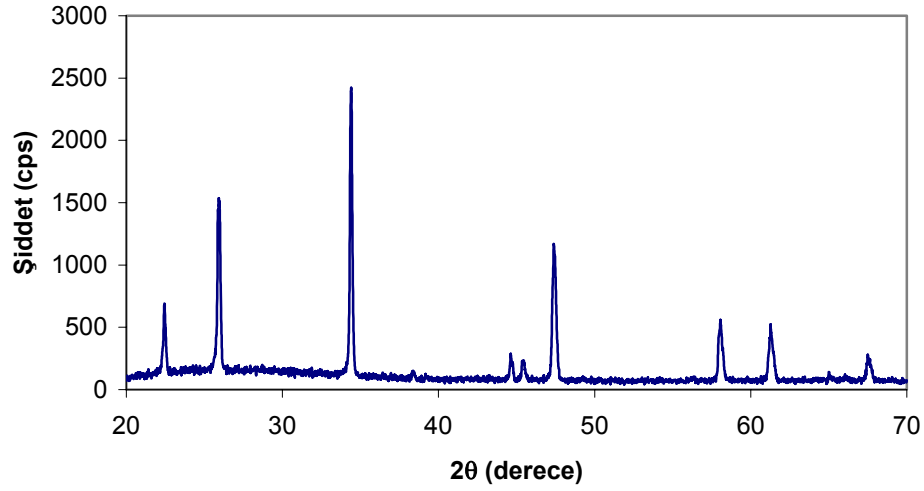
CuK_α radyasyonlu x-ışını difraksiyon cihazı ile step modda, step zamanı her 0,05° için 5 saniye, goniometre hızı 2 °C/dak.ve 2θ açısı aralığı 20-70° olacak

şekilde her bir sır numunesinin içerisindeki kristallerin tanımlanabilmesi için kullanılmıştır. Numuneler mümkün olabildiğince homojen dağılımın görüldüğü yerlerden alınmıştır. Kristal sır eldesi için gerekli olan sır kalınlığının fazla olması ve x ışınlarının sadece 100-150 µm'lik derinliğe işleyebileceği göz önünde bulundurularak, elde edilen veriler tamamen sırdan kaynaklanmaktadır

Çinko oksit, kristalin sırlarda silika ile etkileşerek kendine özgü villemite (çinko silikat, Zn_2SiO_4) kristallerini oluşturmaktadır. Isıl işlem No:4'e göre hazırlanan KS Std. CoO ve KS Atık CoO numunelerinin pişirildikten sonra alınan x ışınları difraktogramı Şekil 5.8 ve 5.9'da görülmektedir. Amorf fazın karakteristiği olan tümsek her iki sırda da 2θ aralığında $20-40^\circ$ arasında görülmekte ve en keskin difraksiyon piki bu aralıkta yer almaktadır. $\theta < 70^\circ$ için görülen tüm pikler villemite kristalinin karakteristik pikleridir. (JCPDS Kart No: 037-1485)



Şekil 5.8. KS Std. CoO sırnın x ışınları difraktogramı

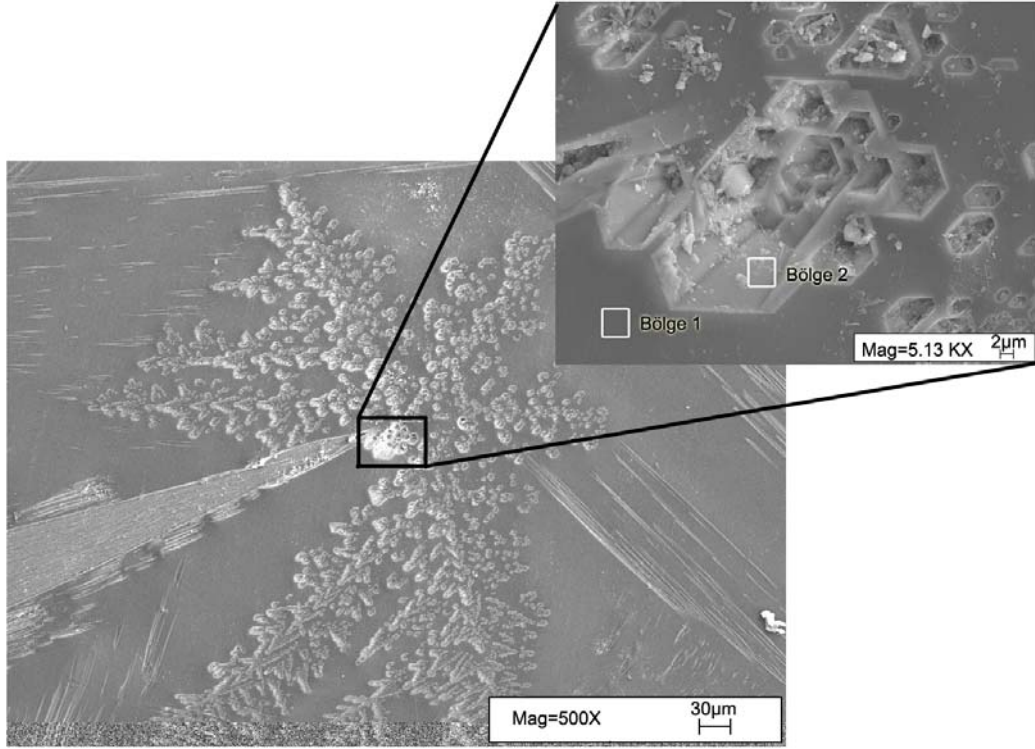


Şekil 5.9. KS Atık CoO numunesinin x ışınları difraktogramı

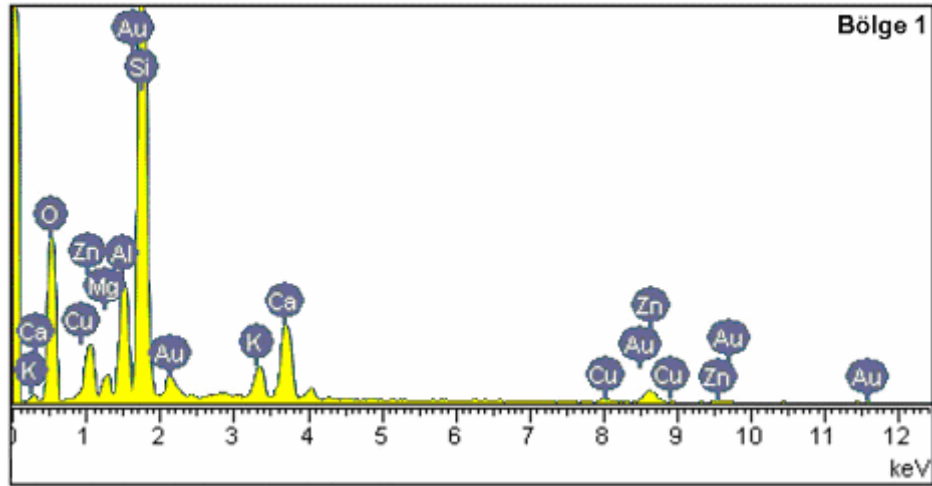
5.3. Mikroyapı Analiz Sonuçları

Kristal sırların mikroyapı karakterizasyonu ve kimyasal analiz için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve buna bağlı olarak bulunan enerji saçınımlı x ışınları spektrometresi (EDX) kullanılmıştır. Arakesit görüntüsü incelenecek olan numuneler kırılmış ve soğuk kalıba alınmış ve parlatılmıştır. Numuneler 20kV altında 30 saniye süre ile altın-paladyum film ile kaplanmıştır.

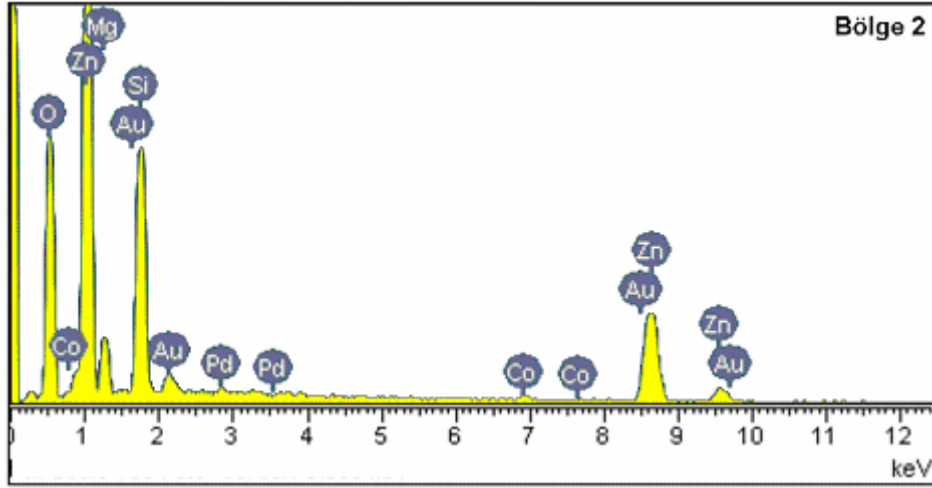
Taramalı elektron mikroskobunda numunelere yapılan görsel incelemede, stereo mikroskop görüntülerini doğrular nitelikte kristal yapıların iğnesel olarak geliştiği görülmüştür (Şekil 5.10). Sır ve Villemite kristallerinin bileşiminin belirlenmesi için her bir numuneye EDX kullanılarak belirli bir alanda analiz yapılmıştır. Şekil 5.10, Şekil 5.11 ve Çizelge 5.1'de KS Std. CoO standart reçetesine ait olan EDX sonuçları verilmiştir. Özellikle Villemite kristallerinin analizi yapılırken, elektron ışınları tarafından numunenin etkileşim hacmi içerisinde olabilecek sır bileşimleri gibi deneysel hatalar göz ardı edilmiştir.



Şekil 5.10 KS Std. CoO ısıt işlemleri No:4 standart pişirme sonucu oluşan kristallerin mikroyapı görüntüsü



Şekil 5.11. KS Std. CoO. bileşimin ısıt işlemleri No:4 standart pişirme sonucu oluşan sınır (Bölge 1) EDX analiz sonuç grafiği

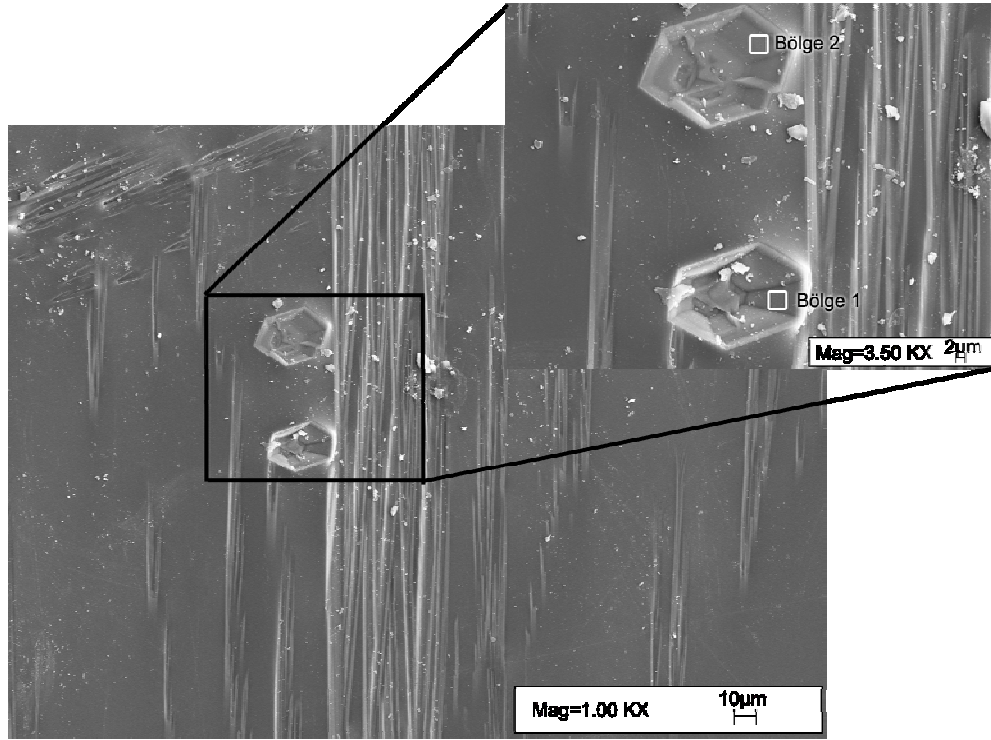


Şekil 5.12. KS Std CoO. standart kompozisyonunun standart pışırım sonucu oluşan kristalin (Bölge 2) EDX analiz sonuç grafiği

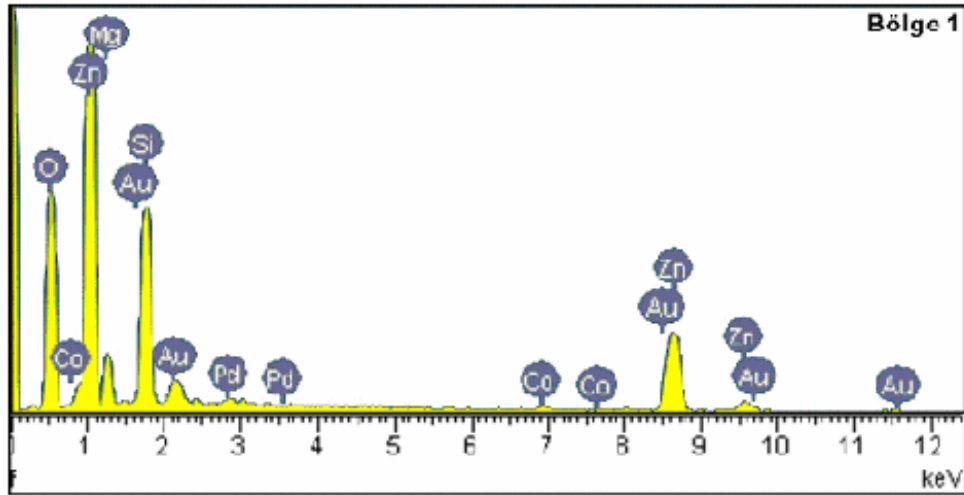
Çizelge 5.1. KS Std CoO. numunesinin EDX kullanılarak sır ve villemite kristallerine yapılan kimyasal bileşim analizi

Element	Kristal	Sır
	Kompozisyon (%atomik)	Kompozisyon (%atomik)
O	59,40	59,59
Mg	6,27	1,40
Si	15,64	24,58
Co	0,36	-
Zn	18,34	2,63
Cu	-	0,57
Ca	-	4,13
K	-	1,59

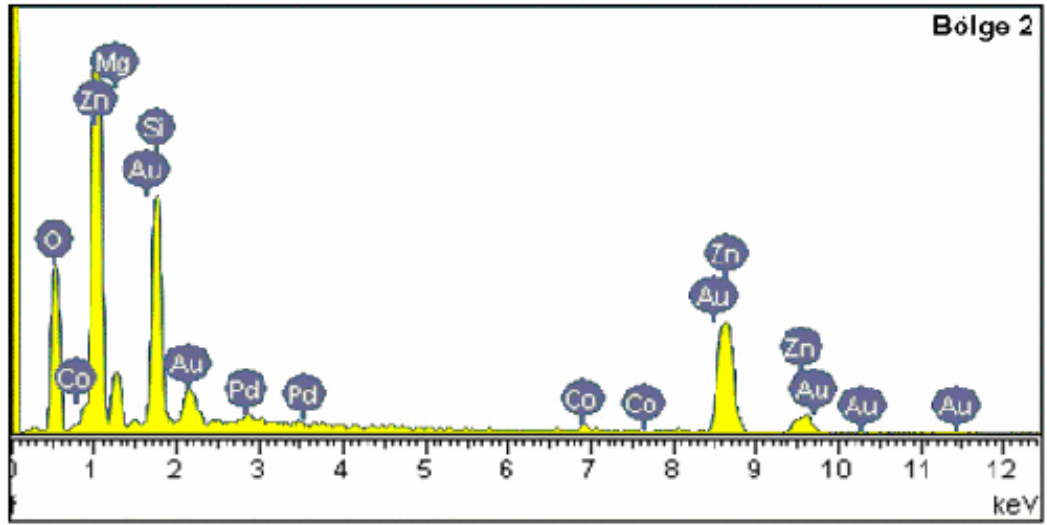
Taramalı elektron mikroskobunda numunelere yapılan görsel incelemede standart reçetede elde edilen verilerde olduğu gibi kristal yapıların iğnesel olarak geliştiği görülmüştür. (Şekil 5.13) Sır ve villemite kristallerinin bileşiminin belirlenmesi için her bir numuneye EDX kullanılarak belirli bir alanda analiz yapılmıştır. Şekil 5.14, Şekil 5.15, Şekil 5.16 ve Çizelge 5.2’de KS Atık CoO reçetesine ait olan EDX sonuçları verilmiştir.



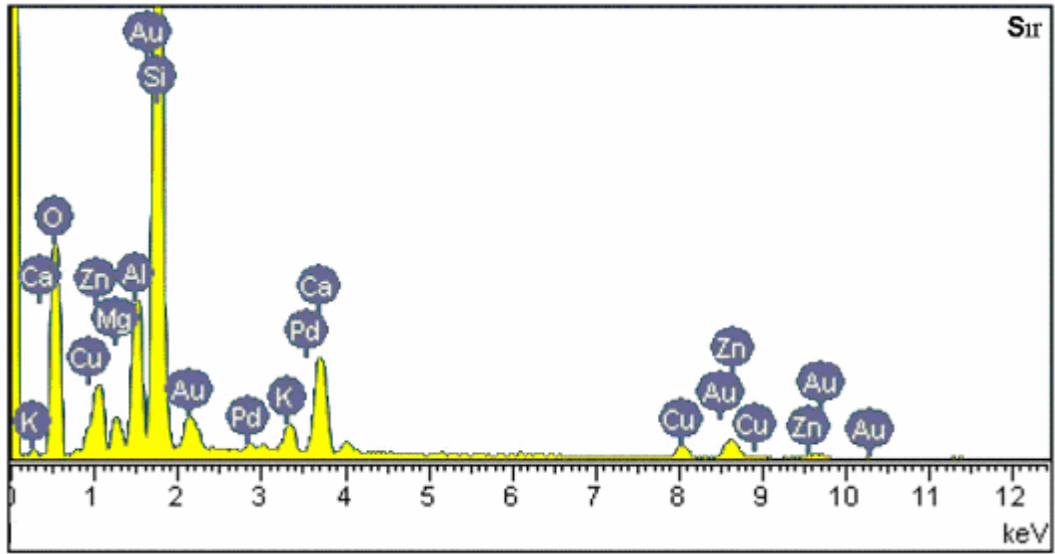
Şekil 5.13. KS Atık CoO bileşiminin ısıtıl işlem No:4 standart pişirim sonucu oluşan kristallerin mikroyapı görüntüsü



Şekil 5.14. KS Atık CoO bileşiminin ısıtıl işlem No:4 standart pişirim sonucu oluşan kristalin (Bölge 1) EDX analiz sonuç grafiği



Şekil 5.15. KS Atık CoO bileşiminin ısıtıl işlem No:4 standart pişirim sonucu oluşan kristalin (Bölge 2) EDX analiz sonuç grafiği

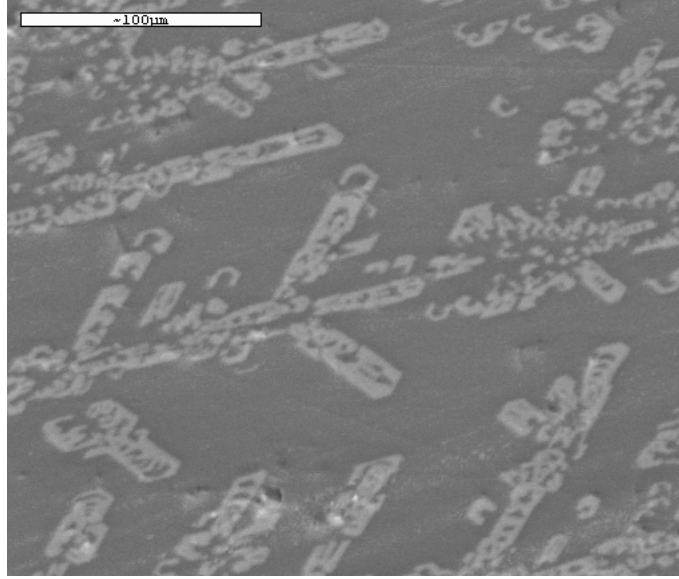


Şekil 5.16. KS Atık CoO bileşiminin ısıtıl işlem No: 4 standart pişirim sonucu oluşan sırtın EDX analiz sonuç grafiği

Çizelge 5.2. KS Atık CoO numunesinin EDX kullanılarak sır ve kristale yapılan kompozisyon analizi

Element	Kristal		Sır
	Kompozisyon (% atomik)		Kompozisyon (% atomik)
	Bölge1	Bölge 2	
O	58,98	48,22	58,25
Mg	7,26	7,33	1,75
Si	15,42	18,17	25,01
Co	0,38	0,51	-
Zn	17,95	25,76	3,00
Cu	-	-	1,60
Ca	-	-	3,83
K	-	-	1,05

Knowles ve ark. [38] piyasada bulunan çeşitli kristal sırların mikro yapılarını incelemişler ve oluşan kristallerin villemite kristalleri olabilmeleri için EDX analizinde stokiometrik olarak % atomik 28.6 Zn, % atomik 14,3 Si ve % atomik 57,1 O içermesi gerektiğini belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, kristalden 5, sırdan 4 ayrı noktadan veri almış ve standart sapmalarını hesaplamışlardır. Elde ettikleri verileri stokiometrik oranla karşılaştırmışlar ve standart sapmaların yüksek olmasına rağmen oluşan kristallerin Villemite kristalleri olduğunu belirtmişlerdir. Aynı yaklaşım kullanılarak yapılan kimyasal analiz sonucunda elde edilen veriler, oluşan kristallerin villemite kristalleri olduğunu, x ışınları difraktometre sonuçlarını destekler nitelikte doğrulamaktadır. Sır kompozisyonu içerisinde kobalta rastlanmaması kobaltın sadece kristal yapı içerisinde yer aldığı anlamına gelmemelidir. Kristal içerisindeki kobalt miktarının azlığı, kristal içerisinde segrage olmuş olmasından kaynaklanabilir. Şekil 5.17’de KS Atık. CoO sırnın SEM’de ara kesit görüntüsü verilmiş buna göre kristallerin üç boyutlu olarak sır içerisinde geliştiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.17. KS Atık CoO sırnın ara kesitinin mikroyapı görüntüsü

5.4. Öğütme ve Eleme Sonuçları

Standart sır hazırlanırken reçete tartılmış 50 dakika yaş öğütülmüş 100 meşlik elekten elenerek hazırlanan sırlar uygulanmış ve pişirilmiştir. Sır bileşimi kadar tanelerin boyut ve dağılımlarının da kristalleşme için önemli olduğu bilinmektedir. Bu nedenle kullanılan sır hazırlama metodunun uygun olup olmadığı öğütme süreleri değiştirilerek incelenmeye çalışılmıştır. Hazırlanan harman 40, 60, 70 dakika süreler ile öğütülmüş ve renklendirici oksit toplam yaş öğütme süresinin son 20 dakikasında sisteme ilave edilmiştir.

Sırın aşırı öğütülmesi tane boyutunu küçültüp ergime derecesini düşürür. Sırın daha akışkan olmasını sağlar. İlk etapta kristal sırlar için avantaj olarak gözüксе de sırın, altlık üzerinde toplanmasına veya yaprakçıklar şeklinde kalkmasına sebep olabilir. Aşınmış değirmen malzemelerinin sıra karışabileceği gibi öğünme esnasında sırda çökelmeler de meydana gelebilir. 70 dakikalık öğütme işlemi sonucunda elde edilen sırda aşırı öğünmeden dolayı çökme meydana gelmiş ve uygulama yapılamamıştır. 40 dakikalık öğünme sonucunda sır elenmeden önce ve sonra karolar üzerine uygulanmıştır. Öğünmenin yetersiz olmasından dolayı kısmi çökme meydana gelmiş ancak uygulama yapılmasına engel teşkil etmemiştir. Elenmemiş sırda kristalleşmenin yüksek olduğu,

öğünmemiş tanelerin kristallerin merkezine yerleştiği ve merkezi metalik mat olmak üzere renk şiddeti yüksek kristaller elde edildiği görülmüştür (Şekil 5.18). Elenen sır numunesi uygulama sonucunda, nihai üründe kristalleşmenin azaldığı, renk şiddetinde önemli ölçüde azalma meydana geldiği görülmüştür. 50 ve 60 dakikalık öğütmeler sonucunda, en iyi kristalleşmenin bu öğütme sürelerinde sağlandığı görülmüş ve deneysel çalışmalarda öğütme işlemi 50 dakika olarak seçilmiş olmasının doğru olduğu teyit edilmiştir. Öğütme süresinin kristal sır oluşumuna olan etkileri Çizelge 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.18. Elenmemiş sır numunesi stereo mikroskop görüntüsü

Kristal sırlardan beklenen kristalleşmenin gerçekleşebilmesi için gerekli olan çekirdekleştiricilerin sistemden uzaklaştırılmaması gerekmektedir. Bununla beraber sistemde bulunabilecek yabancı maddeler nihai ürünün kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir. Yapılan denemeler sonucunda öğütme işlemi ile kullanılan atığın tane boyutunun, bir ölçüde düşürülebildiği görülmüştür. Bu nedenle hazırlanan reçetelerin elek bakiye değerleri standartlarla karşılaştırıldığında yanıltıcı olmaktadır.

Çizelge 5.3. Öğütme süresinin kristal sır oluşumuna olan etkileri

Öğütme süresi (dak.)	Uygulama öncesi	Kristalleşme	Sonuç
40(elenmemiş)	Kısmi çökme	Kristalleşme yüksek, renk şiddeti yüksek	Öğünmemiş atık taneleri kristallerin merkezine yerleşmiş, merkezi metalik mat olmak üzere renk şiddeti yüksek kristaller
40(100meş)	Kısmi çökme	Kristalleşme zayıf, renk şiddeti zayıf	Kristalleştirici elemanların sistemde elenerek uzaklaşması kristalleşmeyi olumsuz yönde etkilemiş ve yetersiz öğütme sonucunda atık içerisinde bulunan renklendirici oksidin sistemden uzaklaştırılmasıyla renk şiddetinde azalma
50		Kristalleşme güçlü	Büyüeyebilen birbiri içerisine geçmiş sayısız kristaller
60		Kristalleşme güçlü	Büyüyemeyen birbiri içine geçmiş sayısız kristal
70	Çökme	Uygulama yok	Aşırı öğünme

KS Atık CoO numunesinden CoO çıkarılıp % 1 CuO ilave edilmiş, diğer reçetelerde yapıldığı gibi 100 meşlik elekten geçirilmeden, stoneware karolar üzerine uygulanmış ve ısıtma işlem No:4 uygulanmıştır. Elde edilen karoya ait dijital fotoğraf Şekil 5.19’de görülmektedir. Reçete içerisinde öğünmeden kalan partiküller kristallerin merkezlerine yerleşerek metalik etkiler oluşturmuş ve o bölgelerde matlık meydana getirdiği ve yüzeyde sonsuz sayıda birbiri içerisine geçmiş iğnemsiz uzantıları olan çiçek şeklinde kristallerin oluştuğu görülmüştür (Şekil 5.20).

Atık içerisinde bulunan ve öğünmeden kalan partiküllerin kristallerin oluşumuna olumlu etkide bulundukları tespit edilmiştir. Elde edilen sıranın yüzeyinin pürüzlü olması karoların lekelenme dayanımlarını olumsuz yönde etkileyecektir. Bu nedenle oluşan kristallerin boyutunun büyüklüğünün yanı sıra ticari anlamda kullanılabilirliği daha önem taşıdığından bu etkinin yalnızca dekoratif ürünlerde kullanılması tercih edilmelidir.

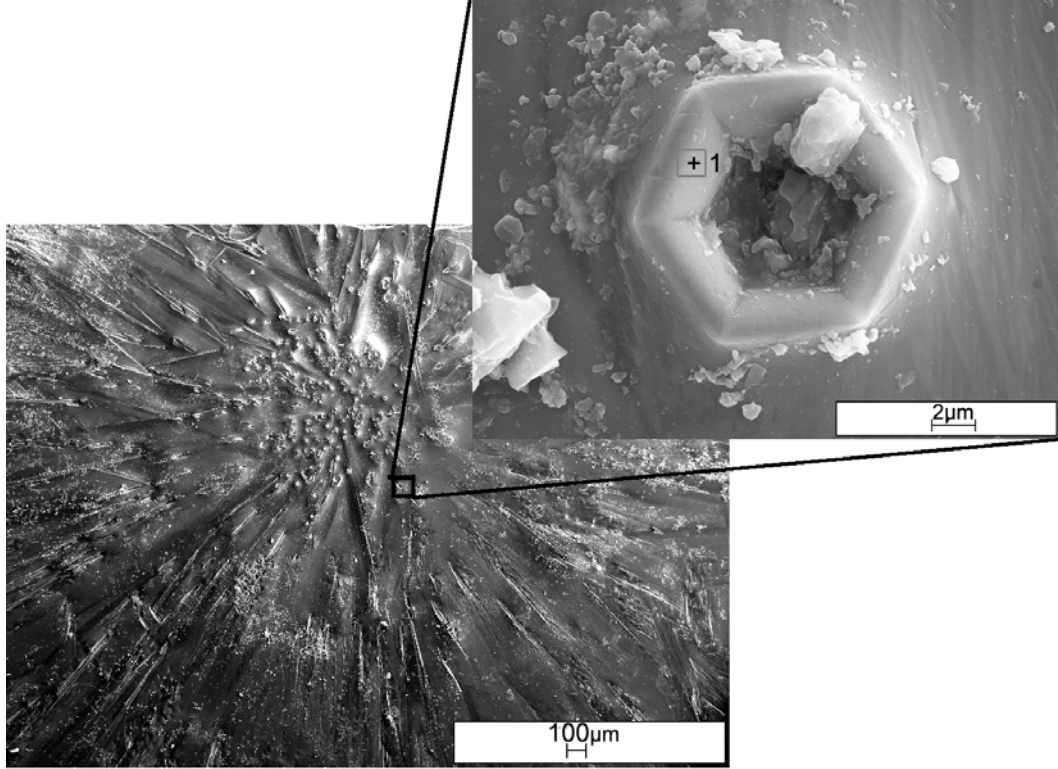


Şekil 5.19. KS Atık CuO içerikli elenmemiş numunenin dijital fotoğraf görüntüsü



Şekil 5.20. KS Atık CuO içerikli elenmemiş numunenin stereo mikroskop görüntüsü

Numunelerin stereo mikroskop görüntüleri incelendiğinde, kristallerin başlangıç noktalarında toplanan metalik renkte kristaller görülmektedir. Bu bölgede taramalı elektron mikroskopunda yapılan mikroyapı incelemesinde krater görünümlü hegzagonal oluşumlara rastlanmıştır (Şekil 5.21). Yapılan kimyasal analiz sonucunda elde edilen veriler Çizelge 5.4’de görülmektedir. Bu hegzagonal yapıların villemite olabilmeleri için gerekli stokiometriyi sağlamadıkları tespit edilmiştir. % 1’den fazla bakır oksit kullanarak gri metalik yüzeylerin oluşabileceğine ait bilgiye literatürde rastlanmaktadır [13]. Pişmiş atık için yapılan x ışınları difraktogramına bakıldığında bu oluşumların tenorit (CuO) olabileceği söylenebilir.



Şekil 5.21. KS Atık CuO elenmemiş numunenin mikroyapı görüntüsü

Çizelge 5.4. KS Atık CuO elenmemiş numunenin kimyasal analizi

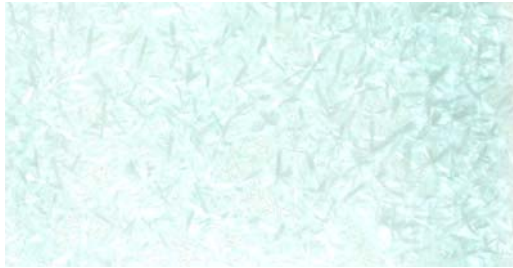
Element	Kristal Kompozisyon (atomik %)
O	52,47
Mg	3,48
Al	4,88
Si	22,10
K	0,84
Ca	0,76
Cu	1,12
Zn	14,35

5.5. Renklendirici Oksitlerin Etkileri

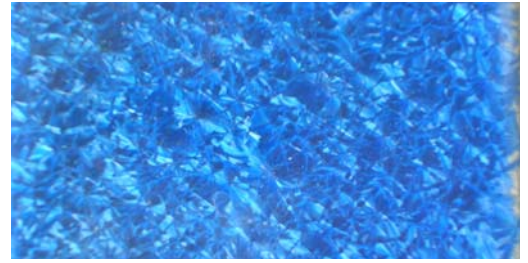
Karasu ve ark. [3, 4, 11] yapmış oldukları çalışmalarda, ısıtma işlem parametreleri ile sır bileşimine ilave edilen farklı renklendirici oksitlerin ürünün makro ve mikro yapılarına olan etkilerini araştırmışlardır. Renklendirici oksit ilavesi sıranın olgunlaşma sıcaklığını düşürmektedir. Böylece, renklendirilmiş sırlarda, yüksek akışkanlığa sahip olmalarından dolayı soğuma sırasında

kristalleşme hızlanır. Renklendiricinin ne olduğuna bakılmaksızın yüksek kristalleşme sıcaklıklarında (1180 °C) levha şeklinde, düşük sıcaklıklarda (1080 °C) küresel şekilde çinko kristalleri oluşturduğu, 1080 °C’de ısıtılma tabi tutulan sırda sadece villemite kristallerinin olduğu, 1180 °C’de ise gahnit ve villemite kristallerinin her ikisinin de bulunduğu ve yüksek sıcaklıkta elde edilen villemite kristallerin çubuksu, gahnit kristallerinin yüzeysel şekilde geliştiği belirtilmiştir.

Atık içerisinde bulunan bakırın sıra olan etkilerinin belirlenmesi amacı ile renklendirici herhangi bir oksit ilave edilmeden reçete hazırlanmıştır. Hazırlanan sır reçetesi karolar üzerine uygulanıp, standart olarak belirlenen ısıtılma işlem No:4 fırın rejimine uygun olarak pişirilmiştir. Elde edilen karolar görsel olarak incelendiğinde, yarı şeffaf camsı tabaka üzerinde birbiri içerisine geçmiş sayısız kristallerin olduğu görülmüştür (Şekil 5.22a). Kristallerin birbiri içerisine geçmiş durumda olmasından dolayı yeterli hassasiyette ölçüm yapılamamıştır. Ancak % 1 CoO ilave edilmiş sır reçetesi ile görsel olarak karşılaştırıldığında elde edilen kristallerin boyutunun daha küçük olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.22b).



(a)

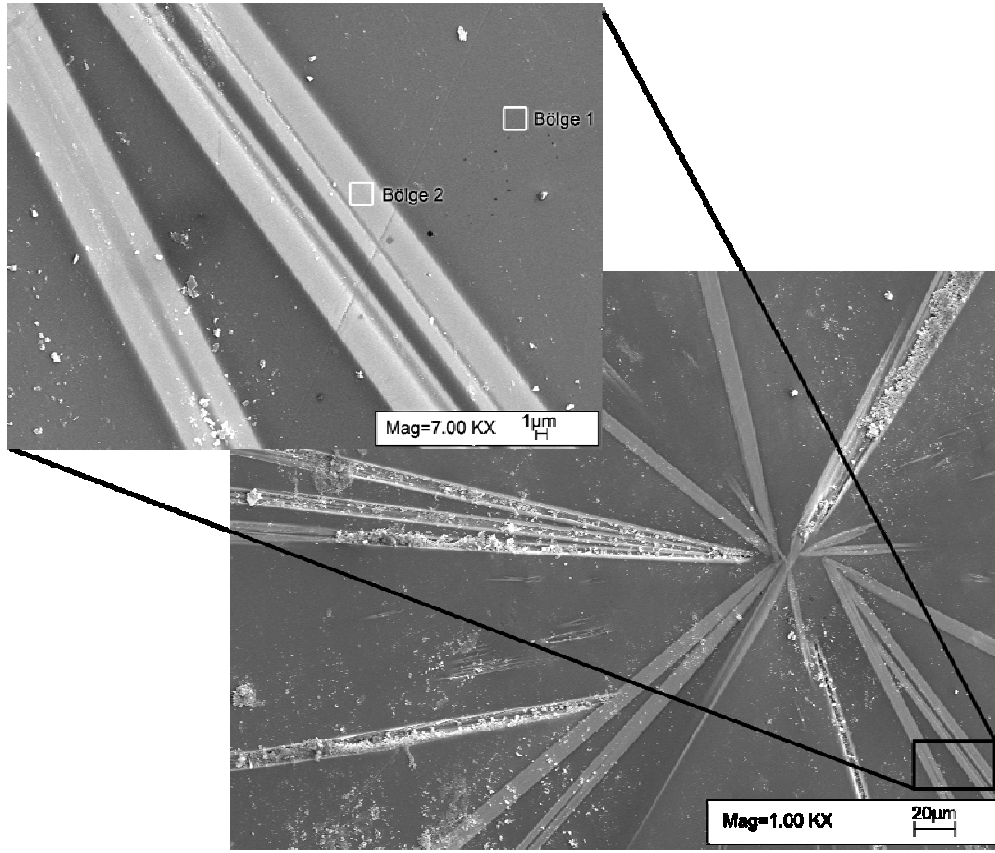


(b)

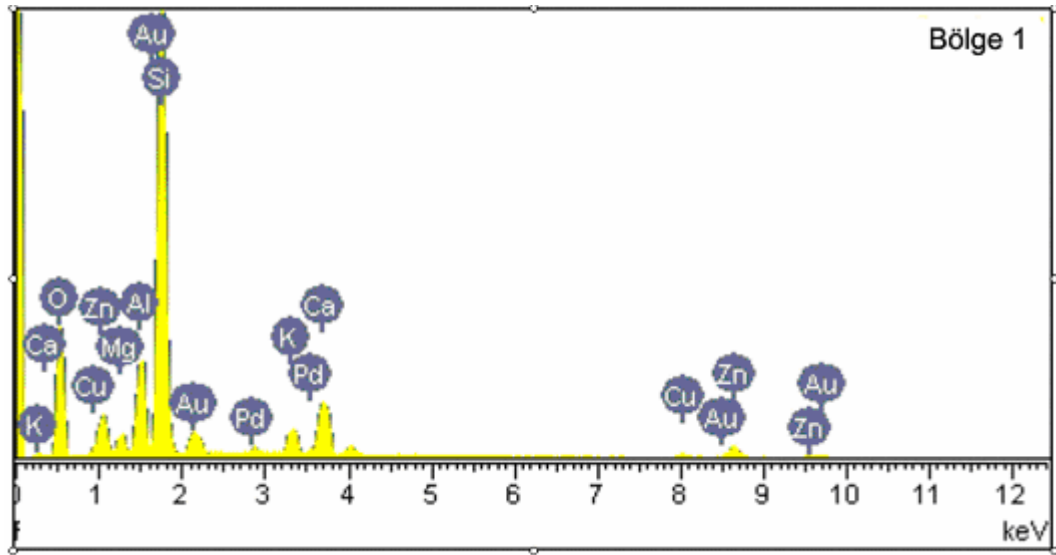
Şekil 5.22 a) KS Atık, b) KS Atık CoO

Atık içerisinde bulunan bakırın sıra su yeşili rengi verdiği ancak bu rengin tekrarlanabilirliğinin kötü olduğu görülmüştür. Bunun nedeni, atık içerisinde bulunan bakırın homojen bir dağılım göstermemesi veya fırın atmosfer koşullarının laboratuvar şartlarında kontrol edilememesi olarak söylenebilir.

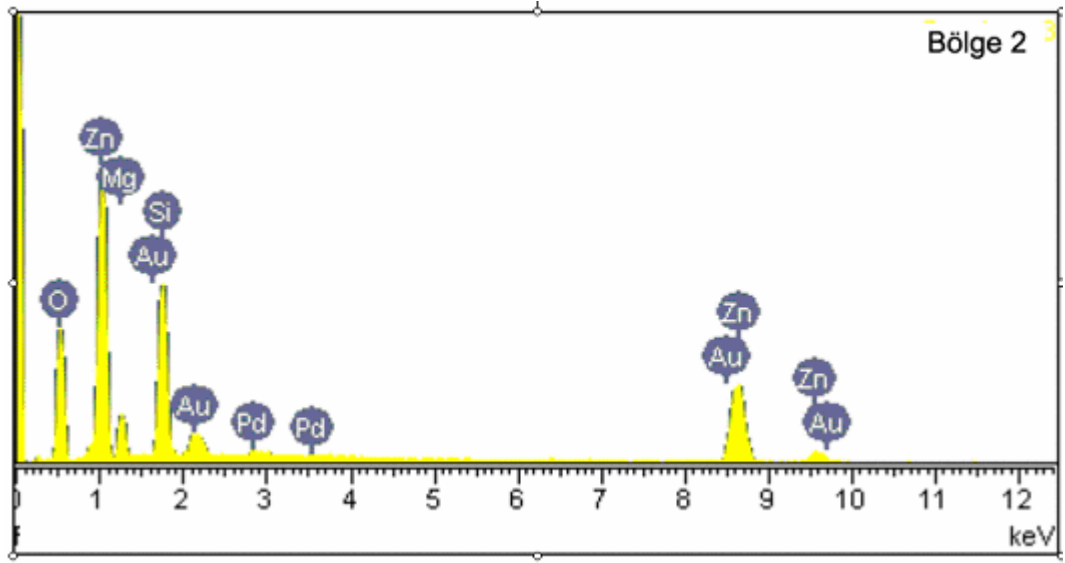
Isıl işlem No:4 uygulanarak pişirilmiş KS Atık numunesinde oluşan kristallerin mikroyapı görüntüsü ve kompozisyonun kimyasal analizi Şekil 5.23, Şekil 5.24, Şekil 5.25 ve Çizelge 5.5’de verilmiştir.



Şekil 5.23. KS Atık numunesinin ısıtıl işlem No:4 uygulanması sonucunda oluşan kristallerin mikroyapı görüntüsü



Şekil 5.24. KS Atık bileşiminin ısıtıl işlem No:4 uygulanması sonucu sınır EDX analiz sonuç grafiği (Bölge 1)



Şekil 5.25 KS Atık bileşiminin ısıtıl işlem No:3 uygulanması sonucu oluşan kristallerin EDX analiz sonuç grafiği(Bölge 2)

Çizelge 5.5. KS Atık numunesinin EDX kullanılarak sıvı ve kristallere yapılan kimyasal analizi

Element	Kristal	Sıvı
	Kompozisyon (% atomik)	Kompozisyon (% atomik)
O	49,88	56,79
Mg	8,05	1,50
Al	-	5,39
Si	17,86	27,57
K	-	1,67
Ca	-	3,76
Cu	-	0,67
Zn	24,22	2,65

Çizelge 5.2 ile Çizelge 5.5 karşılaştırıldığında atık içerisinde bulunan bakırın, sıvı kompozisyonunda bulunmasına rağmen oluşan kristallerin içerisinde yer almadığı görülmektedir. Kobaltın ise içeriğinde bulunduğu numunelerde kristalin yapıda yer aldığı tespit edilmiştir. Camsı yapı içerisinde kobalt oksidin olmaması kobaltın sadece kristal yapı içerisinde yer aldığı anlamına gelmediği gibi kobalt oksidin, % atomik 0,51 gibi düşük bir yüzdeye sahip olması, villemite kristallerinin içerisinde seğrege olmuş olmasından kaynaklanabilir. Aynı fırın rejimi

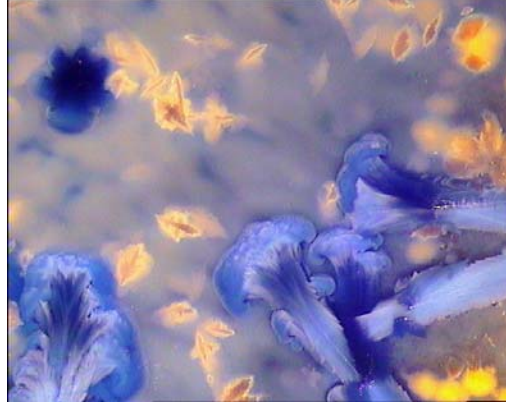
uygulanarak hazırlanan KS Atık CoO ve KS Atık kodlu sırlarının kristalleşme yetenekleri ilave edilen renklendirici okside bağlı olarak farklılık göstermektedir. Kobalt oksidin renklendirici olarak ilavesi ile elde edilen villemite kristallerinin daha belirgin ve büyük olduğu görülmüştür.

5.6. Rutilin Etkisi

Rutilin kristal sırlarda çekirdekleştirici eleman olarak kullanılır. KS Atık CoO numunesine sır hazırlık aşamasında % 2 rutil ilave edilmiş ısıtma işlem No:4 uygulanarak pişirilen sırlarda çekirdeklenmenin fazla olduğu ancak kristallerin yeteri kadar büyümediği bulunmuştur. Knowless ve ark. [38] yapmış olduğu çalışmada ticari ürünlere EDX analizi yapılmış ve bunun sonucunda titanyum iyonlarının hem villemite kristallerinin içerisinde hem de sır yapısı içerisinde yer aldığı belirtilmiştir. Bu çalışmada ise rutil içeren sır yapılan EDX analizi sonucunda ise titanyumun kristal yapı içinde değil yalnızca camsı faz içerisinde yer aldığı tespit edilmiştir (Çizelge 5.6). Kristallerin yeteri kadar büyümemesinin nedeni çok sayıda kristal oluşumuna ait başlangıç noktasının oluşması yanında rutilin opaklık sağlayarak sıran rengini birkaç ton açtığı ve yüzeyde iyi bir kapaticılık sağladığı gözlemlenmiştir. Atık içeren sırda ise çekirdeklerin olduğu bölgenin şeffaf olduğu görülmüştür. Sırların stereo mikroskop görüntüleri Şekil 5.26'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. KS Atık CoO Rutil numunesinin kimyasal analizi

Element	Villemite Kristalleri	Sır
	Kompozisyon (% atomik)	Kompozisyon (% atomik)
O	53,03	59,84
Mg	7,50	1,04
Al	-	5,35
Si	17,60	26,87
K	-	1,41
Ca	0,27	2,86
Ti	-	0,47
Cu	-	0,38
Zn	20,82	1,78



(a)



(b)

Şekil 5.26. a) KS Atık CoO Rutil kodlu sır numunesinin stereo mikroskop görüntüsü b)KS Atık CoO sır numunesinin stereo mikroskop görüntüsü

6. GENEL SONUÇLAR

Dünya ve ülkemiz endüstrisinde çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılan çinko içeren alaşımların döküm atıklarının, kristal sırlarda kristalleştirici eleman olarak kullanılması ve kristal oluşumu üzerine olan etkilerinin incelenmesinin yanında dekoratif amaçlı kullanılan kristal sırların endüstride değerlendirilmesi bu çalışmanın konusunu oluşturmaktadır.

Yüksek çinko içerikli hazırlanan standart kristal sırlarda saf çinko oksit yerine endüstriden kaynaklanan çinko içerikli atıklar kullanılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

➤ KS Std CoO ve KS Atık CoO sırlarının ısı davranışları incelendiğinde çinko oksit yerine kullanılan atığın standart sırnın, sinterleme sıcaklığını 1073 °C'den 1087 °C'ye çıkardığı yumuşama ve yarıküre sıcaklığında önemli bir değişimin olmadığı, sırnın ergime sıcaklığını 1195 °C'den 1216 °C'ye yükselttiği tespit edilmiştir.

➤ Sırlara uygulanan ısı işlemlerde, en yüksek sıcaklıkta 30 dakika bekletildiğinde oluşan kristallerin sayısının az ancak boyutunun büyük olduğu görülmüştür.

➤ En yüksek sıcaklık ve kristal büyüme sıcaklığında 60 dakika bekletilen sırlarda 1cm'ye kadar büyüyen kristallerin var olduğu ancak miktar ve dağılım bakımından yetersiz olduğu görülmüştür. Kristallerin büyüme sıcaklığı 1170 ve 1150 °C'de yapılan 60 dakikalık beklemenin, kristallerin büyümelerinde herhangi bir etkisi yoktur.

➤ En yüksek sıcaklık ve kristal büyüme sıcaklıklarında bekleme yapılmaksızın da kristallerin oluştuğu gözlemlenmiştir.

➤ En yüksek sıcaklıktan oda sıcaklığına kendiliğinden soğutularak pişirilen sırlarda, herhangi bir kristalleşmeye rastlanmamıştır.

➤ Farklı soğuma hızları uygulanan sırlarda, soğuma hızının azalmasıyla oluşan kristallerin sayısının arttığı gözlenmiştir. Kullanılan çinko içerikli atığın kristalleşme yeteneği oldukça güçlüdür ve uygulanan soğuma hızına bağlı olarak farklı dekoratif etkiler göstermektedir. Oluşan kristallerin boyutuna ve dağılımına bağlı olarak yüzey özelliklerinin değiştiği izlenmiştir. Camsı faz içerisinde üç

boyutlu olarak büyüyen kristallerin yüzeye doğru çıkmalarından dolayı kristaller büyüdükçe yüzey daha pürüzlü hale gelmektedir. 1 ve 2 °C/dak soğuma hızlarına sahip olan karoların yüzeyinin tamamen pürüzsüzdür.

➤ KS Std. CoO ve KS Atık CoO numuneleri görsel olarak karşılaştırıldığında standart reçetede oluşan kristallerin yaprakçıklar şeklinde uzayarak birbiri içersinde kaybolduğu çinko oksit yerine atık ilave edilen sırda ise kristallerin daha keskin, iğne şeklinde uzadığı görülmüştür.

➤ KS Atık ve KS Atık CuO numuneleri görsel olarak karşılaştırıldığında ilave edilen bakırın kristallerin oluşum şeklini, levha şekilde çubuksu uzamalardan, daha keskin çubuk uzamalara dönüştürdüğü tespit edilmiştir.

➤ KS Std. CoO ve KS Atık CoO numunelerinin pişirildikten sonra alınan x ışınları difraktogramı sonuçlarına göre amorf fazın karakteristiği olan tümsek her iki sırda da 20-40° arasında görülmekte ve en keskin difraksiyon piki bu aralıkta yer almaktadır. $\theta < 70^\circ$ için görülen tüm pikler villemite kristalinin karakteristik pikleridir.

➤ KS Atık CoO yapılan taramalı elektron mikroskopunda yapılan görsel incelemede standart reçetede elde edilen verilerde olduğu gibi kristal yapıların iğnesel olarak geliştiği görülmüştür.

➤ Standart ve atık içerikli sırlara yapılan kimyasal analiz sonucunda elde edilen veriler, oluşan kristallerin villemite kristalleri olduğunu, x ışınları difraktometre sonuçlarını destekler nitelikte doğrulamaktadır.

➤ Sır hazırlık aşamasında hazırlanan harman 40, 50, 60, 70 dakika süreler ile öğütülmüş ve en iyi kristalleşmenin görüldüğü öğütme sürelerinin 50 ve 60 dakikalık öğütme süreleri olduğu tespit edilmiştir.

➤ KS Atık CoO numunesinden CoO çıkarılıp %1 CuO ilave edilmiş, diğer reçetelerde yapıldığı gibi 100 meşlik elekten geçirilmeden, stoneware karolar üzerine uygulanmış ve standart olarak kabul edilen ısı işlem No:4 uygulanmıştır. Reçete içerisinde öğünmeden kalan partiküller kristallerin merkezlerine yerleşerek metalik etkiler oluşturmuş ve o bölgelerde matlık meydana getirdiği ve yüzeyde sonsuz sayıda birbiri içersine geçmiş iğnemsiz uzantıları olan çiçek şeklinde kristallerin oluştuğu görülmüştür. Atık içerisinde bulunan ve öğünmeden kalan partiküllerin kristallerin oluşumuna olumlu etkide

bulundukları tespit edilmiştir. Elde edilen sıranın yüzeyinin pürüzlü olması karoların lekelenme dayanımlarını olumsuz yönde etkileyecektir. Bu nedenle oluşan kristallerin boyutunun büyüklüğünün yanı sıra ticari anlamda kullanılabilirliği daha önem taşıdığından bu etkinin yalnızca dekoratif ürünlerde kullanılması tercih edilmelidir.

➤ Atık içerisinde bulunan bakırın sıra olan etkilerinin belirlenmesi amacı ile renklendirici herhangi bir oksit ilave edilmeden reçete hazırlanmıştır. Hazırlanan sır reçetesi karolar üzerine uygulanıp, standart olarak belirlenen ısı işlem No:4 fırın rejimine uygun olarak pişirilmiştir. Elde edilen karolar görsel olarak incelendiğinde, yarı şeffaf camı tabaka üzerinde birbiri içerisine geçmiş sayısız kristallerin olduğu görülmüştür. Ancak %1CoO ilave edilmiş sır reçetesi ile görsel olarak karşılaştırıldığında elde edilen kristallerin boyutunun daha küçük olduğu belirlenmiştir.

➤ Atık içerisinde bulunan bakırın sıra su yeşili rengi verdiği ancak bu rengin tekrarlanabilirliğinin kötü olduğu görülmüştür.

➤ KS Atık CoO ve Ks Atık kodlu sırlarının kristalleşme yetenekleri ilave edilen renklendirici okside bağlı olarak farklılık göstermektedir. Kobalt oksidin renklendirici olarak ilavesi ile elde edilen vitremit kristallerinin daha belirgin ve büyüktür.

➤ KS Atık CoO numunesine sır hazırlık aşamasında % 2 rutil ilave edilmiş ısı işlem No:4 uygulanarak pişirilen sırlarda çekirdeklenmenin fazla olduğu ancak kristallerin yeteri kadar büyümediği bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Arcasoy, A., *Seramik Teknolojisi*, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Ana Sanat Dalı Yayınları, İstanbul, 234, 1983.
- [2] Eppler, R., A., *Glazes and Glass Coatings*, Am. Cer. Soc., Ohio, 2000.
- [3] Karasu, B., Çakı, M. ve Turan, S., “The Development and Characterization of Zinc Crystal Glazes, Used for Amakusa-like Soft Porcelains”, *Journal of the European Ceramic Society*, **20(12)**, 2225-2231, 2000.
- [4] Karasu, B., Çakı, M. ve Yeşilbaş, Y.,G., “The Effects Albite Wastes in Some Soft Porcelain Zinc Crystal Glazes on Glaze Properties and Microstructure”, *The Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 1131-1138, 2001.
- [5] Genç, S., *Kristal Sırların Araştırılması ve Sır İçinde Kristal Nüvelerin Geliştirilmesi, (1200°C)*, Sanatta Yeterlilik Tezi, Anadolu Üniversitesi, Sos. Bil. Ens., Eskişehir, 1993.
- [6] Rudkovskaya, N.V., Mikhailenko, N., “Decorative Zinc containing Crystalline Glazes for Ornamental Ceramics (A Review)”, *Science for Ceramic Production, Glass and Ceramics*, **58**, Nos. 11-12, 387-390, 2001.
- [7] Karasu, B. ve Turan, S., “Effects of Cobalt, Copper, Manganese and Titanium Additions on the Microstructures of Zinc Containing Soft Porcelain Glazes”, *Journal of the European Ceramic Society*, **22**, 1447-1455, 2002.
- [8] Karasu, B. ve Çakı, M., “Oksitleyici Atmosfer Şartlarında Üretilen Porselenlere Çinko Kristal Sırı Uygulamaları”, *4. Ulusal Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı*, Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, No: **20**, 287-293, 1999.
- [9] Karasu, B., Turan, S., ve Çakı, M., “Scanning Electron Microscopy Studies on the Crystallization Effects of Zinc in the Soft Porcelain Glazes”, *14. National Congress on Electron Microscopy Studies on Electron Microscopy with International Participation*, Bursa, **77**, 1999.

- [10] Karasu B., “Çeşitli Renklendirici Oksitlerin Yumuşak Porselen Çinko Kristal Sırlarında Makroyapı Harmonisi”, *Seramik, Sanat, Bilim ve Teknoloji Dergisi, Türk Seramik Derneği*, No: **14**, 33-35, 2001.
- [11] Turan, S.ve Karasu, B., “The Effect of Copper Oxide Addition and the Heat Treatment Temperature on the Microstructure of Zinc Containing Soft Porcelain Crystal Glazes”, *Ins. Phys. Conf.*, **168**, 315-318, 2001.
- [12] Karasu, B., Çakı, M. ve Kılıç, A., “Limonitin Yumuşak Porselen Transparan ve Çinko Kristal Sırlarında Kullanımı”, *8. Denizli Malzeme Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Denizli, 459-465, 2000.
- [13] Taylor, J.R. ve Bull, A.C., *Ceramic Glaze Technology*, Pergamon Press, 29,35,43,44,1980., 9-11,111, 1987.
- [14] Kartal, A., *Sır ve Sırlama Tekniği*, Çizgi Matbaacılık, Ankara, 1998.
- [15] Singer, F. ve German, W.L., *Ceramic Glazes*, Borax Consolidated Limited, England, 1960.
- [16] Zakin, R., *Ceramics, Mastering The Craft*, 2nd. Edition, 80, 2001.
- [17] O'Banon, L. S., *Dictionary of Ceramic Science and Engineering*, Plenum Pres, New York, 1984.
- [18] Çakı, M. *Seramik Sır Bünye Ders Notları*, 2005.
- [19] Parmelee, C.M., *Ceramic Glazes*, Cahn's Books, Boston, 114-119, 189-191, 1975.
- [20] Archer, J., Shineider, D., “Development of Crystalline Glaze”, *Ceramic Engineering Science Proceedings*, **25**. 2, ABI/INFORM Trade&Ind., 93, 2003.
- [21] Fraser, H., *Glazes For The Craft Potter*, New Addition, 66, 1998.
- [22] Yaparlar, H. “Sıcaklık Zaman ve Kimyasal Kompozisyona Bağlı olarak Camların, Erime Davranışları”, *Seramik Sırları Semineri Bildiriler Kitabı*, Türk Seramik Derneği Yayınları, No: 1, 67-76, 1993.

- [23] Bozdoğan,İ., “Sır Hammaddeleri ve Sır Kompozisyonu”, *Seramik Sırları Semineri Bildiri Kitapçığı*, Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, No:7, 208-213, 1993.
- [24] Anonim, *Glazing & Decoration of Ceramic Tiles*, ACIMAC, copyrigh: SALA.
- [25] Akay. T. *Sır Renklendirme Çalışmaları*, Seramik Tez Tasarımı Lisans Bitirme Ödevi, Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi, Eskişehir, 2000.
- [26] Campa et al. *Matting of a Transparent Porous Wall Tile Glaze by Adding Alumina*, VI. World Congress on Ceramic Tile Quality, Pos-15,Castellon, Spain, QUALICER, 2000.
- [27] Chappel, J., *The Potter's Complete Book Of Clay And Glazes*, Revised Edition, Watson Guptil Publication, 207, New York, 1991.
- [28] Lee. S. M., “Crystalization Behaviour and Mechanical Properties of Zinc Oxide Added Porcelain Bodies”, *J. Am. Cer. Soc.*, 2006. (Article in Press)
- [29] Anbonim, 2006. http://www.madencilik.org/hm_boya/oksitler.doc
- [30] Anbonim, 2006.http://www.madencilik.org/hm_boya/pigmentler.doc
- [31] Anonim, <http://www.dawnmist.demon.co.uk/xtlstsupp.htm>, Dawnmist Studio, February 2002.
- [32] Yılmaz, Ş., *Volkanik Bazalt Kayaçların Cam-seramik Malzeme Üretim koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, İTÜ, Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi, İstanbul, 2003.
- [33] Kingery, W. D., Bowen, H.K. ve Uhlman, D.R., *Introduction to Ceramics*, Second Edition, John Wiley and Sons, New York, 328-337, 1976.
- [34] Likitvanichkul, S., *Nucleation and Crystallization of Apatite-Wollastonite (A-W) Bioglass-Ceramics*, Doktora Tezi, Alfred Üniversitesi, NewYork, 1996.
- [35] Shimbo, F., *Crystal Glaze Understanding the Process and Material*, Edition 2.0, Digitalfire Corporation, Copyright © 2001, 2003.

- [36] Benlock, A.E., *Crystalline Glazes*, Qualicer, 1996.
- [37] Kahvecioğlu, Ö., Derin, B. ve Yücel, O., “Carbothermal Recovery, of Zinc From Brlass Ash”, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metal. C)*, **112** August 2003.
- [38] Knowless, K. M., Freeman F., S., H., B., “*Microscopy and Microanalysis of Crystalline Glazes*”, *J. of Microscopy*, **215(3)**, 257-270, 2004.