

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK KUVARS ESASLI ÇİNİ VE SERAMİK
YÜZEYLERDE NANOYAPILI İNCE FİLM TABAKASININ
OLUŞTURULMASI VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Meryem SARIGÜZEL

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Şenol YILMAZ

Ortak Danışman : Dr. Esin GÜNAY

Haziran 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK KUVARSLAR ESASLI ÇİNİ VE SERAMİK
YÜZEYLERDE NANOYAPILI İNCE FİLM TABAKASININ
OLUŞTURULMASI VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

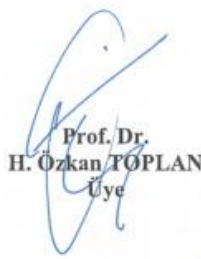
Meryem SARIGÜZEL

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 09 / 06 /2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Cuma BİNDAL
Jüri Başkanı



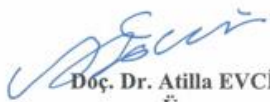
Prof. Dr.
H. Ozkan TOPLAN
Üye



Doç. Dr.
Münevver ÇAKI
Üye



Doç. Dr. Taner KAVAS
Üye



Doç. Dr. Atilla EVCİN
Üye



Prof. Dr. Şenol YILMAZ
Üye



Dr. Esin GÜNAY
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Meryem SARIGÜZEL

09.06.2015

ÖNSÖZ

Tezin hazırlanmasında yol gösteren ve yardımlarını esigemeyen, fikirleriyle katkı sağlayan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Şenol YILMAZ'a çok teşekkür ederim. Bu projenin içinde yer almamı sağlayan, her zaman bilgi, fikir, öneri ve tecrübeleriyle yol gösterici olan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, kendisi ile birlikte çalışmaktan büyük zevk aldığım, projenin yürütücüsü ve aynı zamanda ikinci danışmanım Sayın Dr. Esin GÜNAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Projede yer alan araştırmacılardan, her zaman destek ve yardımlarını gördüğüm, fikir ve önerilerinden faydalandığım Sayın Prof. Dr. Volkan GÜNAY'a şükranlarımı sunarım.

Doktora tez izleme komitesinde yer alan, fikir ve önerilerinden faydalandığım Sayın Prof. Dr. Cuma BİNDAL'a ve Sayın Doç Dr. Zafer TATLI'ya teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarda gereksinim duyduğum malzeme ve ekipmanların sağlanması ve laboratuvar olanaklarından yararlandığım TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'ne ve deneysel çalışmalardaki yardımlarından dolayı Sayın Dr. Yusuf ÖZTÜRK'e, Sayın Cemalettin ÇAMYURDU'na, Sayın EMRE KARABEYOĞLU'na, Sayın Bilal ALCAN'a teşekkür ederim. Projede bursiyer olarak yer alan araştırmacılar Sayın Ceren İMER'e ve Sayın Murat YILMAZ'a her aşamadaki katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, "Nanobilim ve İleri Nano-Yapılı Malzeme Sistemleriyle İznik Çinileri Kültür Mirasımızın 21. Yüzyıla Taşınması" isimli TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında hazırlanmıştır. Proje ortağı İznik Eğitim ve Öğretim Vakfı'na ve finansal desteğinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

BEYAN.....	i
ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY.....	xxiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2.	
İZNİK ÇİNİLERİ.....	3
2.1. Giriş.....	3
2.2. İznik Çinilerinin Özellikleri.....	4
2.3. İznik Çinileri Konusunda Yapılan Çalışmalar.....	6
2.4. İznik Çinilerinin Üretimi.....	9
2.5. İznik Çinileri Katmanlarının Özellikleri.....	10
2.5.1. Masse.....	10
2.5.2. Astar.....	11
2.5.3. Dekor uygulama ve boyalar.....	13
2.5.4. Frit ve sır.....	14
BÖLÜM 3.	
LÜSTER (NANOYAPILI İNCE FİLM TABAKASI).....	19

3.1. Giriş.....	19
3.2. Lüster İnce Film Tabakasının Teknolojik Özellikleri.....	20
3.3. Lüsterin Tarihsel Gelişimi.....	23
3.3.1. İlk lüster ince film tabakası içeren seramikler.....	23
3.3.2. Irak'ta Abbasiler döneminde lüster.....	23
3.3.3. Mısır'da Fatimiler döneminde lüster.....	24
3.3.4. Suriye'de lüster.....	25
3.3.5. İran'da lüster.....	27
3.3.5.1. Selçuklu döneminde lüster.....	27
3.3.5.2. İlhanlılar döneminde lüster.....	28
3.3.5.3. Safaviler döneminde lüster.....	28
3.3.6. Anadolu'da Selçuklu döneminde lüster.....	29
3.3.7. İspanya'da lüster.....	30
3.3.7.1. Endüslüs Mağribi lüsteri.....	30
3.3.7.2. İspanyol Mağribi (Hispano-Moresque) lüsteri.....	30
3.3.8. İtalya'da lüster.....	32
3.3.8.1. Deruta'da lüster.....	32
3.3.8.2. Caraggiolo ve Gubbio'da lüster.....	33
3.4. İnce Film Tabakası Lüsterlerin Sınıflandırılması.....	33
3.4.1. İndirgen ortam lüsterleri.....	33
3.4.2. Yükseltgen ortam lüsterleri.....	34
3.5. Sır Üzeri Lüster Zemininde Kullanılan Sırlar ve Özellikleri.....	34
3.6. Sır Üzeri İnce Film Tabakası Lüster Yapısında Yer Alan Bileşikler ve Yardımcı Malzemeler.....	35
3.7. İnce Film Tabakası Lüster Konusunda Yapılan Çalışmalar.....	36
3.8. Lüster Oluşum Mekanizması/İyon Yer Değiştirme.....	55

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	57
4.1. Hammaddeler.....	57
4.2. Çini ve Çini Yüzeylerinde Lüster İnce Film Tabakası Geliştirilmesi.....	58
4.2.1. Masse hazırlama.....	59
4.2.2. Astar hazırlama.....	61

4.2.3. Sır hazırlama.....	62
4.2.4. Sır üzeri lüster hazırlama.....	64
4.3. Karakterizasyon ve Analiz.....	66
4.3.1. Su emme ve yoğunluk ölçümleri.....	66
4.3.2. Yüzde boyutsal küçülme.....	66
4.3.3. Eğilme ve kırılma dayanımları.....	67
4.3.4. Sertlik ölçümleri.....	68
4.3.5. Tane boyut analizleri.....	68
4.3.6. Reolojik özelliklerin belirlenmesi.....	69
4.3.7. Elektrokinetik davranışların (zetapotansiyel) belirlenmesi.....	69
4.3.8. Termal genleşme katsayısı ölçümleri.....	70
4.3.9. Isıtmalı mikroskop ve optik dilatometre ölçümleri.....	71
4.3.10. X-ışını floresan spektrometre ile element analizleri.....	72
4.3.11. X-ışını difraktometre ile mineralojik analizleri.....	72
4.3.12. X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) ile kimyasal analizler.....	73
4.3.13. Mikroyapı incelemeleri.....	74
4.3.14. Raman spektrometresi analizleri.....	75
4.3.15. Atomik kuvvet mikroskobu (AKM) ve profilometre ile yüzey pürüzlülük ölçümleri.....	76
4.3.16. UV-visible spektrometre analizleri.....	77
4.3.17. Islatma (temas) açısının belirlenmesi.....	77
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ.....	78
5.1. Hammadde Karakterizasyonu.....	78
5.1.1. Hammaddelerin yarı kantitatif element (kimyasal) analizi.....	78
5.1.2. Hammaddelerin kalitatif faz (mineralojik)analizi.....	81
5.1.3. Hammaddelerin tane boyutu.....	83
5.2. Masse Karakterizasyon.....	83
5.3. Astar Karakterizasyon.....	85
5.4. Bisküvi Pişirimi Yapılmış Numunelerin Karakterizasyonu.....	89

5.4.1. Yüzde boyutsal küçülme-su emme-gözeneklilik ve yoğunluk ölçümleri.....	89
5.4.2. Eğilme ve kırılma dayanımı.....	91
5.4.3. Kalitatif faz (mineralojik) analizi.....	93
5.4.4. Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerde ara yüzey incelemesi...	95
5.5. Sır Karakterizasyon.....	99
5.5.1. Sırların termal genleşme katsayısı tayini ve altyapı ile uyumun belirlenmesi.....	100
5.5.2. Sırların reolojisinin incelenmesi.....	101
5.5.3. Sırların (fritlerin) ısıl mikroskop ile ergime davranışının incelenmesi.....	104
5.6. Sırlanmış Ürünlerin Karakterizasyonu.....	110
5.6.1. Eğilme ve kırılma dayanımı.....	112
5.6.2. Sertlik ölçümü.....	114
5.6.3. Yüzde su emme ve yoğunluk ölçümleri.....	115
5.6.4. Mikroyapı inceleme.....	116
5.6.5. İznik sırlarının Raman spektrometre ile incelenmesi.....	118
5.7. Lüster Karakterizasyon.....	120
5.7.1. Lüster macun reçetelerinin hazırlanması.....	120
5.7.2. Lüster macun reçetelerinin karakterizasyonu.....	121
5.7.3. Lüster ince film tabakası pişirim ve redükleme sıcaklığının belirlenmesi.....	123
5.7.4. Redükleyici cinsi ve miktarının belirlenmesi.....	124
5.8. Lüster Pişirimi ve Lüster İnce Film Tabakası İçeren Numunelerin Karakterizasyonu.....	126
5.8.1. Lüster ince film tabakası içeren numunelerin kimyasal özellikleri.....	131
5.8.2. Lüster ince film tabakası içeren numunelerin mineralojik analizleri.....	152
5.8.3. Lüster ince film tabakası içeren numunelerin mikroyapı incelemeleri.....	156
5.8.4. Lüster ince film tabakası içeren numunelerin optik özellikleri ve tane boyutlarının UV-visible spektrometre ile belirlenmesi	178

5.8.5. Lüster ince film tabakası içeren numunelerin fiziksel özellikleri.....	187
5.8.6. Lüster ince film tabakası içeren numunelerin atmosferik koşullara dayanımının belirlenmesi.....	190
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	194
6.1. Sonuçlar.....	194
6.2. Öneriler.....	202
KAYNAKLAR.....	203
ÖZGEÇMİŞ.....	210

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometre
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
CIE Lab*	: Uluslararası Aydınlatma Komisyonu
DEÜ GSF	: Dokuz Eylül Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi
EDS	: Enerji dağılımlı spektrometre
EIBS	: Elastik iyon backscattering spektrometre
EXAFS	: X-ışını absorpsiyon iç yapı spektroskopisi
FIB	: Odaklanmış iyon ışını
MPa	: Mega paskal
PIXE	: Tane uyarılmış X-ışını emisyonu
RBS	: Rutherford geri saçılım spektrometre
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SPM	: Taramalı prob mikroskop
SPR	: Yüzey plazmon rezonansı
Sr-Micro-	: Sinkrotron radyasyonu mikro X-ışını difraksiyonu
XRD	
TEM	: Geçirimli electron mikroskobu
UV-Vis. spekt.	: Ultraviyole görünür spektrometre
WDXRF	: Dalgaboyu dağılımlı X-ışını floresan spektrometre
WLI	: Beyaz ışık interferometre
XANES	: X-ışını absorpsiyon yakın-kenar spektroskopisi
XPS	: X-ışını fotoelektron spektrometre
XRD	: X-ışını difraksiyonu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. İznik çinisi üretim akış şeması.....	10
Şekil 2.2. Firit ve sır genel üretim akış şeması	16
Şekil 3.1. Doğada lüster yansımaları.....	19
Şekil 3.2. Maşrapa, Irak, 9. yüzyıl, gözenekli bünye, kalay sırası üzerinde lüster bezeme, British Müzesi.....	24
Şekil 3.3. Kavanoz, Fatimi dönemi, 11. yüzyıl, gözenekli hamur, kalay sırası üzerinde yeşilimsi ince film tabakası lüster, Kahire İslam Seramiği Müzesi.....	25
Şekil 3.4. Çok gözlü kap, 1175-1225, gözenekli hamur, kalay sırası üzerine ince film tabakası lüster, Victoria ve Albert Müzesi.....	26
Şekil 3.5. Kavanoz, Şam, 14. yüzyıl, fritli hamur, örtücü kobalt sırası üzerinde ince film tabakası lüster, Victoria ve Albert Müzesi.....	26
Şekil 3.6. Kavanoz, Selçuklu Dönemi, Rey, 1175-1200, fritli hamur, kalaylı sırası üzerinde ince film tabakası lüster, British Müzesi.....	27
Şekil 3.7. Kase, Kaşan, 13. yüzyıl, fritli hamur üzerinde kobalt sıralı bezeme, saydam sırası üzerine ince film tabakası lüster, British Müzesi.....	28
Şekil 3.8. Şişe, 17. yüzyıl, fritli hamur, saydam sırası üzerine ince film tabakası lüster, British Müzesi.....	29
Şekil 3.9. Beyşehir Kubad Abad Sarayı duvar kaplaması, saydam sırası üzerinde ince film tabakası lüster, Konya Karatay Müzesi.....	29
Şekil3.10. Malaga, 1300-1350, gözenekli hamur, kalay sırası üzerinde, Endülüs-Mağribi lüsteri, Victoria ve Albert Müzesi.....	30
Şekil 3.11. Manises-Valencia, 1470-1500, gözenekli hamur, kalaylı sırası üzerinde kobalt ve bakır lüster ince film tabakası, Victoria ve Albert Müzesi.....	31

Şekil 3.12. Kavanoz, Valencia, 17. yüzyıl, gözenekli hamur, kalaylı sır üzerinde kahve altın lüster ince film tabakası, Victoria ve Albert Müzesi.....	31
Şekil 3.13. Deruta, 1515-1520, gözenekli hamur, kalaylı sır, sıriçi mayolika ve altın lüster, Victoria ve Albert Müzesi.....	32
Şekil 3.14. Vazo, Gubbio, 1500-1510, Usta Giorgio Atölyesi, gözenekli hamur, kalaylı sır üzerine mayolika ve yakut kırmızısı lüster ince film tabakası, Victoria ve Albert Müzesi.....	33
Şekil 3.15. Fırın ortamına göre lüsterlerin sınıflandırılması.....	34
Şekil 3.16. Lüster ince film tabakasının şematik gösterimi.....	38
Şekil 3.17. Bakırsız renkli lüster ince film tabakası içeren örneklerin TEM görüntüsü.....	39
Şekil 3.18. Modern lüster ince film tabakaları replikasyon numunelerinin WLI görüntüleri.....	43
Şekil 3.19. Lüster ince film tabakası içeren örneklere ait UV-Vis. grafikleri (solda), UV-Vis. grafiklerinden Mie teorisi ile hesaplanan nanotane boyutları (sağda).....	51
Şekil 3.20. r254, j126 ve k17 kodlu numunelere ait SEM (solda) ve TEM (ortada ve sağda) görüntüleri.....	54
Şekil 4.1. Sır üzeri lüster hazırlama akım şeması.....	59
Şekil 4.2. Masse üretim akım şeması.....	60
Şekil 4.3. Astar hazırlama akım şeması.....	61
Şekil 4.4. Sır hazırlama akım şeması.....	63
Şekil 4.5. Macun hazırlama akım şeması.....	65
Şekil 4.6. a. Agat havanda öğütme işlemi, b. Hazırlanan macun.....	65
Şekil 4.7. ZWICK/Z250 Universal Test cihazı.....	67
Şekil 4.8. ZWICK/ ZHV10 Sertlik cihazı.....	68
Şekil 4.9. MALVERN mastersizer-X tane boyut analiz cihazı.....	68
Şekil 4.10. Brookfield marka RV DV-III model reometre.....	69
Şekil 4.11. Malvern Zetasizer Nano ZS 3600 zetasizer cihazı.....	70
Şekil 4.12. Netzsch marka 402C model Dilatometre cihazı.....	70

Şekil 4.13. MISURA HSM ODHT 1400-50 model Isıtmalı mikroskop ve optik dilatometre cihazı.....	71
Şekil 4.14. Panalytical PW2404 model WDXRF cihazı.....	72
Şekil 4.15. Shimadzu XRD-6000 X-ışını difraktmetre cihazı.....	73
Şekil 4.16. Jeol 6335F model FEG-SEM.....	74
Şekil 4.17. JEOL 2100 HRTEM model HRTEM.....	75
Şekil 4.18. Konfokal Lazer Raman ve Fotoluminesans Mikrospektrometre cihazı.....	76
Şekil 4.19. Qusant Q-Scope model AFM ve Universal SPM cihazı.....	76
Şekil 5.1. Farklı sürelerde öğütülmüş ve karıştırılmış astar karışımlarına ait tane boyut dağılım grafiği.....	87
Şekil 5.2. Farklı sürelerde öğütülmüş ve karıştırılmış astar karışımlarına ait kümülatif elek altı grafiği.....	87
Şekil 5.3. Astar karışımlarına ait zeta potansiyel eğrileri.....	88
Şekil 5.4. Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin sıcaklığa göre değişen su emme değerleri (%)......	90
Şekil 5.5. Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin sıcaklığa göre değişen gözeneklilik değerleri (%)......	90
Şekil 5.6. Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin numunelerin sıcaklığa göre değişen yoğunluk değerleri (%)......	91
Şekil 5.7. Bisküvi pişiriminde farklı sıcaklıklara bağlı olarak değişen eğilme dayanımları.....	92
Şekil 5.8. Bisküvi pişiriminde farklı sıcaklıklara bağlı olarak değişen kırılma dayanımları.....	93
Şekil 5.9. 950°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, masseye ait mikroyapı görüntüsü ve analizi.....	96
Şekil 5.10. 950°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, astara ait mikroyapı görüntüsü ve analizi.....	96
Şekil 5.11. 1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, masseye ait mikroyapı görüntüsü ve analizi.....	97
Şekil 5.12. 1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, astara ait mikroyapı görüntüsü ve analizi.....	97

Şekil 5.13. 1050°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, masseye ait mikroyapı görüntüsü ve analizi.....	98
Şekil 5.14. 1050°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, astara ait mikroyapı görüntüsü ve analizi.....	98
Şekil 5.15. Sabit karıştırma hızında (200 rpm), karıştırma süresine bağlı olarak sırların viskozite değerlerinin değişimi.....	102
Şekil 5.16. Sabit karıştırma süresinde (5 dk.), karıştırma hızına bağlı olarak sırların viskozite değerlerinin değişimi.....	102
Şekil 5.17. Sırların pH'ya göre zetapotansiyel değerlerinin değişimleri.....	104
Şekil 5.18. a.A kodlu frit camının ısıl mikroskop ile elde edilen sinterleme sıcaklığı, b.yumuşama sıcaklığı, c.küre sıcaklığı, d.yarım küre sıcaklığı, e.ergime sıcaklığı.....	106
Şekil 5.19. a.K1 kodlu frit camının ısı mikroskobu ile elde edilen sinterleme sıcaklığı, b.yumuşama sıcaklığı, c.küre sıcaklığı, d.yarım küre sıcaklığı, e.ergime sıcaklığı.....	107
Şekil 5.20. a.K2 kodlu frit camının ısıl mikroskop ile elde edilen sinterleme sıcaklığı, b.yumuşama sıcaklığı, c.küre sıcaklığı, d.yarım küre sıcaklığı, e.ergime sıcaklığı.....	108
Şekil 5.21. a.K3 kodlu frit camının ısıl mikroskop ile elde edilen sinterleme sıcaklığı, b.yumuşama sıcaklığı, c.küre sıcaklığı, d.yarım küre sıcaklığı, e.ergime sıcaklığı.....	109
Şekil 5.22. 35 ve 45 bar basınç uygulanmış, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış çini numunelerinin sırlı pişirim sonrası eğilme dayanımları.....	112
Şekil 5.23. 35 ve 45 bar basınç uygulanmış, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış çini numunelerinin sırlı pişirim sonrası kırılma dayanımları.....	113
Şekil 5.24. 950°C bisküvi pişirimi yapılmış ve sırlanmış çini örneği SEM görüntüsü (x25).....	116
Şekil 5.25. 1000°C bisküvi pişirimi yapılmış ve sırlanmış çini numunesine ait SEM görüntüsü (x50).....	117
Şekil 5.26. 1050°C bisküvi pişirimi yapılmış ve sırlanmış çini numunesine ait SEM görüntüsü (x25).....	117

Şekil 5.27. Sévres Müzesi koleksiyonunda bulunan, 1585 yılına ait, lale desenli İznik çinisi.....	118
Şekil 5.28. Sévres Müzesi koleksiyonunda bulunan, 1585 yılına ait, lale desenli İznik çinisi Raman spekturumu.....	119
Şekil 5.29. İznik Vakfı'nda üretilen Yeni Dönem İznik Çinisi desensiz (beyaz bölge) Raman spekturumu.....	120
Şekil 5.30. ME'de geliştirilen desen uygulanmamış İznik Çinisi Raman spekturumu.....	120
Şekil 5.31. a.Redükleyici olarak kullanılan gül ağacı çıraları, b.Gül ağacı ile yapılan redükleme işlemi, c.Fırın içi görüntüsü.....	124
Şekil 5.32. İznik çini altyapılı ve sır üzeri lüster tabakası içeren numune fotoğrafları.....	129
Şekil 5.33. K2-6 550°C 5 dk. 100 gr. gül ağacı geniş spektrum XPS analizi.....	142
Şekil 5.34. K2-6 550°C 5 dk. 100 gr. gül ağacı dar alan spekturumu (bakır).....	142
Şekil 5.35. K2-6 550°C 5 dk. 100 gr. gül ağacı dar alan spekturumu (gümüş).....	143
Şekil 5.36. K2-10 550°C 5dk. 100 gr. gül ağacı geniş spektrum XPS analiz sonucu.....	144
Şekil 5.37. K2-10 550°C 5dk. 100 gr. gül ağacı dar alan spekturumu (bakır).....	144
Şekil 5.38. K2-10 550°C 5dk. 100 gr. gül ağacı dar alan spekturumu (gümüş).....	145
Şekil 5.39. K2-11 550°C 5 dk. 35 gr. gül ağacı geniş spektrum XPS analiz sonucu.....	146
Şekil 5.40. K2-11 550°C 5 dk. 35 gr. gül ağacı dar alan XPS spekturumu (bakır).....	147
Şekil 5.41. K2-11 550°C 5 dk. 35 gr. gül ağacı dar alan XPS spekturumu (gümüş).....	147
Şekil 5.42. K1-4 650°C 5 dk. 45 gr. gül ağacı XPS geniş spekturumu.....	149
Şekil 5.43. K1-4 650°C 5 dk. 45 gr. gül ağacı XPS dar alan spekturumu (bakır).....	149

Şekil 5.44. A-7 614°C geniş spektrum XPS analiz sonucu.....	150
Şekil 5.45. A-7 614°C geniş spektrum XPS analiz sonucu (bakır).....	151
Şekil 5.46. K3-10 670°C 45 gr. gül ağacı geniş alan XPS spektrumu.....	152
Şekil 5.47. K1-6 614°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi.....	157
Şekil 5.48. K1-7 614°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numuneye ait SEM görüntüleri ve EDS analizi.....	158
Şekil 5.49. K1-9 614°C 5 dk. 12 naftalin kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numuneye ait SEM görüntüleri ve EDS analizi.....	159
Şekil 5.50. K1-9 625°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi.....	160
Şekil 5.51. K2-4 550°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numuneye ait SEM görüntüleri ve EDS analizi.....	161
Şekil 5.52. K2-6 530°C 5 dk. 70 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi.....	162
Şekil 5.53. K2-8 550°C 5dk. 35 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numuneye ait SEM görüntüleri ve EDS analizi.....	163
Şekil 5.54. K2-9 550°C 15 dk. 70 gr çıra + 2 naftalin kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi.....	164
Şekil 5.55. K2-10 550°C 5 dk. 100 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi.....	165
Şekil 5.56. K2-13 530°C 15 dk. 70 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numune SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	166
Şekil 5.57. K2-16 550°C 5 dk. 100 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	167
Şekil 5.58. A-6 605°C 5 dk. 12 naftalin kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizleri.....	168
Şekil 5.59. A-16 650°C 5 dk. 100 gr çıra kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numuneye ait SEM görüntüleri, EDS analizleri ve elementel haritalama.....	169
Şekil 5.60. A sırası üzerinde 16. Reçete ile elde edilen sır üzeri lüster tabakasını oluşturan nano tanelerin HRTEM görüntüleri.....	170

Şekil 5.61. K2-10 550°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numuneye ait TEM görüntüleri.....	173
Şekil 5.62. K1-6 625°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numuneye ait TEM görüntüleri.....	174
Şekil 5.63. K1-6 625°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numuneye ait elementel haritalama ve EDS spektrumu.....	175
Şekil 5.64. K1-6 625°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numuneye ait elementel haritalama ve EDS spektrumu.....	176
Şekil 5.65. FA1-6 615°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numuneye ait HRTEM görüntüleri ve EDS analizi...	177
Şekil 5.66. K-1 (kurşun alkali) sırası üzerine uygulanmış farklı macun reçeteleri ile oluşturulmuş lüster ince film tabakası içeren numunelere ait soğurma grafikleri.....	178
Şekil 5.67. K-2 (kurşun alkali) sırası üzerine uygulanmış farklı macun reçeteleri ile oluşturulmuş lüster ince film tabakası içeren numunelere ait soğurma grafikleri.....	178
Şekil 5.68. K2 (kurşun alkali) sır üzerine uygulanmış 10. reçete ile farklı sıcaklık ve redükleme sürelerinde elde edilen lüster ince film tabakası içeren numunelere ait soğurma grafikleri.....	179
Şekil 5.69. K2 (kurşun alkali) sır üzerine uygulanmış 11. reçete ile farklı sıcaklık ve redükleme sürelerinde elde edilen lüster ince film tabakası içeren numunelere ait soğurma grafikleri.....	179
Şekil 5.70. A (alkali) sırası üzerine uygulanmış farklı macun reçeteleri ile oluşturulmuş lüster ince film tabakası içeren numunelere ait soğurma grafikleri.....	180
Şekil 5.71. İslatma açısının gösterilişi a.ıslatan ve b.ıslatmayan.....	189
Şekil 5.72. Sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunenin farklı bölgelerden elde edilmiş ıslatma açısı değerleri a.85.5°, b.90.23°.....	190
Şekil 5.73. İklimlendirme kabinindeki numuneler.....	191

Şekil 5.74. a.K1-6.Reçete 650°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu numuneye ait iklimlendirme testi öncesi , b.sonrası soğurma grafiği.....	192
Şekil 5.75. a.K2-6.Reçete 550°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu numuneye ait iklimlendirme testi öncesi, b.sonrası soğurma grafiği.....	192
Şekil 5.76. a.K3-6.Reçete 550°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu numuneye ait iklimlendirme testi öncesi, b.sonrası soğurma grafiği.....	192
Şekil 5.77. a.A1-6.Reçete 590°C 5 dk. 35 gr gül ağacı kodlu numuneye ait iklimlendirme testi öncesi, b.sonrası soğurma grafiği.....	193

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Seramik boyaların üretiminde tercih edilen metal oksitler.....	14
Tablo 3.1. Lüster ince film tabakası içeren numunelerinin yeniden üretimi.....	41
Tablo 3.2. Lüster ince film tabakasının nötr, nötr-indirgeyici ortamda alkali/kurşun esaslı sır üzerinde görünümü.....	46
Tablo 3.3. Karışım alkali sırlarda farklı pişirme sıcaklıklarında ve nötr-indirgeyici ortamda elde edilen lüster ince film tabakasının görünümü.....	47
Tablo 3.4. İncelenen İslami Dönem gümüş lüster ince film tabakası içeren örnekler.....	49
Tablo 3.5. RBS analizi ile belirlenen lüster ince film tabakası kompozisyon ve profilleri.....	52
Tablo 3.6. Elde edilen ince film tabakası lüster içeren seramikler ve CIE Lab* renk koordinatları.....	53
Tablo 4.1. Fritlerin Seger formülleri.....	57
Tablo 4.2. Sırların optimum su-frit oranları.....	62
Tablo 4.3. Sırların pişirim rejimleri.....	64
Tablo 5.1. İznik çini hammaddelerinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	78
Tablo 5.2. Bakır hammaddelerinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	79
Tablo 5.3. Gümüş hammaddelerinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi...	80
Tablo 5.4. Kalsinasyon öncesi ve sonrası kaolen hammaddesine ait XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	80
Tablo 5.5. Kalsinasyon öncesi ve sonrası okr hammaddesine ait XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	81
Tablo 5.6. Hammadde kalitatif faz (mineralojik) analizleri.....	81

Tablo 5.7. Lüster hammaddelerinin kalitatif faz (mineralojik) analizleri.....	82
Tablo 5.8. Hammaddelerin tane boyut ölçüm sonuçları.....	83
Tablo 5.9. Lüster hammaddelerinin tane boyut ölçüm sonuçları.....	83
Tablo 5.10. Masse reçetesi.....	84
Tablo 5.11. Masse karışımların tane boyut ölçüm sonuçları.....	84
Tablo 5.12. Masseye ait XRF Spektrometre ile kimyasal analiz (% ağırlık).....	84
Tablo 5.13. Astar reçetesi.....	85
Tablo 5.14. Astara ait XRF Spektrometre ile kimyasal analizi (% ağırlık).....	86
Tablo 5.15. Farklı sürelerde öğütülmüş ve karıştırılmış astar karışımlarına ait tane boyutlar.....	86
Tablo 5.16. Farklı sürelerde karıştırılmış astar numunelerine ait pH ve viskozite değerleri.....	88
Tablo 5.17. 35 ve 45 barda preslenmiş bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin farklı sıcaklıklara bağlı olarak değişen pişme küçülmeleri (%)......	89
Tablo 5.18. 35 ve 45 barda preslenmiş, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirim yapılmış numunelerin yoğunluk, gözeneklilik ve su emme değerleri	91
Tablo 5.19. 35 bar basınç uygulanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak değişen eğilme dayanımı testleri.....	92
Tablo 5.20. 35 ve 45 bar basınç uygulanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak değişen kırılma dayanım testleri.....	92
Tablo 5.21. Farklı sıcaklıkta astar pişirimi yapılmış numunelere ait kalitatif faz (mineralojik) analizler.....	94
Tablo 5.22. Tek başına masse reçetesi kullanılarak farklı sıcaklıklarda pişirilmiş masselere ait kalitatif faz (mineralojik) analiz sonuçları...	94
Tablo 5.23. Tek başına astar reçetesi kullanılarak preslenmiş ve farklı sıcaklıklarda pişirilmiş astarlara ait kalitatif faz (mineralojik) analiz sonuçları.....	95
Tablo 5.24. Frit kodları, türleri ve % ağırlıkça bileşimleri.....	99
Tablo 5.25. Fritlerin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi (% ağırlık).....	100
Tablo 5.26. Fritler, masse ve astara ait termal genişleme katsayıları ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)..	100
Tablo 5.27. Ölçüm yapılan sırların sıcaklık, pH ve yoğunluk değerleri.....	102
Tablo 5.28. Sabit karıştırma hızında (200 rpm), karıştırma süresine bağlı olarak sırların viskozite değerlerinin değişimi.....	103

Tablo 5.29. Sabit karıştırma süresinde (5 dk.), karıştırma hızına bağlı olarak sırların viskozite değerlerinin değişimi.....	103
Tablo 5.30. Fritlere ait kritik sıcaklıklar.....	110
Tablo 5.31. Geliştirilen çini numuneleri ve sırlı duvar karosunun fiziksel özelliklerin karşılaştırılması (TS 202 Nisan 2004 “Seramik Karolar-Çini Karolar).....	111
Tablo 5.32. 35 ve 45 bar basınç uygulanmış, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış çini numunelerinin sırlı pişirim sonrası eğilme sonuçları.....	112
Tablo 5.33. 35 ve 45 bar basınç uygulanmış, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış çini numunelerinin sırlı pişirim sonrası kırılma dayanımı sonuçları.....	113
Tablo 5.34. Çini numunelerinin Knoop sertlik değerleri (Hardness Knoop-HK).....	114
Tablo 5.35. 35 ve 45 barda preslenmiş, sırlı pişirimi yapılmış çini numunelerinin farklı sıcaklıklara bağlı olarak değişen yoğunluk, gözeneklilik ve su emme değerleri.....	115
Tablo 5.36. Sır üzeri lüster ince film tabakası çalışmalarında kullanılan pigment macun reçete bileşimleri.....	121
Tablo 5.37. Sır üzeri lüster macun reçetelerinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi (% Ağırlık).....	122
Tablo 5.38. Sır üzeri lüster ince film tabakası pişirim sıcaklıkları, bekleme süreleri ve redükleme sıcaklık aralıkları.....	123
Tablo 5.39. Gül ağacı külünün mineralojik analizi.....	126
Tablo 5.40. Gül ağacı külünün kimyasal analizi (% Ağırlık).....	126
Tablo 5.41. K2 (alkali-kurşunlu) sırlı üzerine uygulanan reçetelerde lüster oluşum durumu.....	127
Tablo 5.42. K1 (alkali kurşunlu) sırlı üzerine uygulanan reçetelerde lüster oluşum durumu.....	127
Tablo 5.43. K2 sırlı üzerine uygulanmış 4.reçetede ki (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	132

Tablo 5.44. K2 sırtı üzerine uygulanmış 5.reçetedeki (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 okr) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	132
Tablo 5.45. K2 sırtı üzerine uygulanmış 6.reçetedeki (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	133
Tablo 5.46. K2 sırtı üzerine uygulanmış 7.reçetedeki (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	133
Tablo 5.47. K2 sırtı üzerine uygulanmış 8.reçetedeki (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	133
Tablo 5.48. K2 sırtı üzerine uygulanmış 9.reçetedeki (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 okr) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	134
Tablo 5.49. K2 sırtı üzerine uygulanmış 12.reçetedeki (% 32 bakır karbonat, % 3 gümüş karbonat, % 35 okr, % 30 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	134
Tablo 5.50. K2 sırtı üzerine uygulanmış 13.reçetedeki (% 32 bakır sülfat, % 3 gümüş karbonat, % 35 okr, % 30 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	134
Tablo 5.51. K2 sırtı üzerine uygulanmış 10.reçetedeki (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 kaolen) lüster macununun farklı sıcaklıklardaki pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	135
Tablo 5.52. K2 sırtı üzerine uygulanmış 11.reçetedeki (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 okr) lüster macununun farklı sıcaklıklardaki pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	135
Tablo 5.53. K2 sırtı üzerine uygulanmış 16.reçetedeki (% 6 gümüş sülfat, % 22 bakır sülfat, % 42 okr, % 30 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	136

Tablo 5.54. K1 sırası üzerine uygulanmış 4. reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası elde edilen plakaların yüzeyden XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	136
Tablo 5.55. K1 sırası üzerine uygulanmış 5.reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 okr) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	137
Tablo 5.56. K1 sırası üzerine uygulanmış 6.reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	137
Tablo 5.57. K1 sırası üzerine uygulanmış 7.reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 okr) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	138
Tablo 5.58. K1 sırası üzerine uygulanmış 8.reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	138
Tablo 5.59. K1 sırası üzerine uygulanmış 9.reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 okr) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	139
Tablo 5.60. K1 sırası üzerine uygulanmış 10.reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	139
Tablo 5.61. K1 sırası üzerine uygulanmış 11.reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 okr) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	140
Tablo 5.62. A sırası üzerine uygulanmış 6.reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	140
Tablo 5.63. A sırası üzerine uygulanmış 12.reçetede (% 32 bakır karbonat, % 3 gümüş karbonat, % 35 okr, % 30 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	141

Tablo 5.64. A sırası üzerine uygulanmış 16.reçetedeeki (% 6 gümüş sülfat, % 22 bakır sülfat, % 42 okr, % 30 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi.....	141
Tablo 5.65. K2 sırası üzerine uygulanmış lüster ince film tabakası içeren numunelerin yüzeyinden kalitatif faz (mineralojik) analizleri.....	154
Tablo 5.66. K1 sırası üzerine uygulanmış lüster sırası üzeri ince film tabakası içeren numunelerin yüzeyinden kalitatif faz (mineralojik) analizleri.....	155
Tablo 5.67. A sırası üzerine uygulanmış lüster ince film tabakası içeren numunelerin yüzeyinden kalitatif faz (mineralojik) analizleri.....	155
Tablo 5.68. K1 sırası üzerindeki farklı lüster macunları ve pişirim koşulları ile elde edilmiş sırası üzeri lüster tabakalarının özellikleri.....	181
Tablo 5.69. A sırası üzerindeki lüster macunları ve pişirim koşulları ile elde edilmiş sırası üzeri lüster tabakalarının özellikleri.....	181
Tablo 5.70. K2 sırası üzerindeki farklı lüster macunları ve pişirim koşulları ile elde edilmiş sırası üzeri lüster tabakalarının özellikleri.....	182
Tablo 5.71. AKM sonucu elde edilen ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri (Ra) (nm).....	188
Tablo 5.72. İklimlendirme testi öncesi ve sonrasında sırası üzeri lüster tabakalarının soğurma grafiklerinden hesaplanarak elde edilen özellikleri.....	193

ÖZET

Anahtar kelimeler: İznik Çinileri, Lüster, Metal Nanotaneler

Bu tez çalışmasında, yüksek kuvars esaslı çinilerin (İznik çinileri) üretim süreçleri incelenerek, çini yüzeyinde tarihteki ilk nanoteknoloji uygulamalarından biri sayılan lüster ince film tabakası iyon yer değiştirme yöntemiyle oluşturulmuştur.

Öncelikle yüksek kuvars esaslı çinilerin masse, astar ve sır tabakalarını oluşturan hammaddelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri ve optimum bileşimleri belirlenmiştir. Masse şekillendirilmesinde kuru presleme, masse yüzeyine astar ve bisküvi üzerine sır uygulamaları için akıtma tekniği kullanılmıştır. İznik çini sırları üzerinde metal nanotaneler içeren ve iyon yer değiştirme mekanizmasını takip eden redükleyici atmosferde gerçekleştirilen ısı işlem ile lüster adı verilen ince film tabakası oluşturulmuştur. İznik çinilerinde; alkali ve kurşun alkali sır kullanımının lüster tabakası oluşumu üzerine etkileri incelenmiştir. Sır, lüster ve lüster/sır ara yüzeylerinin fiziksel, kimyasal, optik ve morfolojik özellikleri ileri test ve karakterizasyon teknikleri kullanılarak belirlenmiş ve lüster ince film tabakasının çini performansına etkileri değerlendirilmiştir.

NANOSTRUCTURED THIN FILM LAYER FORMATION AND CHARACTERIZATION ON HIGH QUARTZ CONTENT CERAMIC SURFACES

SUMMARY

Keywords: Iznik Ceramics, Lustre, Metallic Nanoparticles

In this thesis study, by investigating the production processes of high quartz content ceramics (Iznik ceramics), lustre thin film layer which counted as one of the first nanotechnology applications in history was generated on the ceramic surface by ion exchange technique.

Primarily, the chemical and physical properties and optimum compositions of raw materials that compose the body, slip and glaze layers of high quartz content ceramics were detected. Dry press was used for forming the body, pouring technique was conducted in slip and glaze applications. Metallic nanoparticles containing lustre thin film layer was formed on Iznik ceramic glazes by ion exchange mechanism followed by heat treatment in reducing atmosphere. The effects of alkali and lead alkali glaze species on lustre thin film layer formation on Iznik ceramics were investigated. Glaze, lustre and glaze/lustre interfaces physical, chemical, optic and morphological properties were determined by advanced test and characterization techniques and the effect of lustre thin film layer on the end product quality was investigated.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünyada son yıllarda yapılan araştırmalar, nanotaneler ve nanoteknoloji uygulamalarının bilinenin aksine ilk defa 9. yüzyılda Mezopotamya'da sanatçılar tarafından çini ve seramik eşyaların yüzeylerinde uygulanan ince film tabakası olan lüster uygulaması ile başladığını kanıtlamıştır. Lüster; seramik üzerine renkli bir yüzey efekti veren dekorasyon tabakası olup, sır bileşimine göre yanardöner metalik ışıltısı ile uygulandığı seramiğe bir hareket boyutu eklemektedir. Lüsterli sırlar; sır içerisinde nanoboyutlu metal taneler içerirken, sır üzeri lüster tabakası, tarihte üretilebilen ilk nanoyapılı ince metalik film olarak bilimsel literatüre geçmiştir. İnce film metalik tabakası-lüsterin rengi ve geçirgenliği, ışığı absorpsiyonuna ve yansıtmasına bağlı olup, sır üzeri lüster uygulamalarında ince film tabakasının içerdiği nanotanelerden kaynaklanan, yüzeye gelen ışığın açısına göre gökkuşağı gibi renk geçişleri elde edilmektedir. Diğer taraftan sır içi lüster uygulanmış seramikler ise, altın ya da bakırmısı metalik bir görüntü sergileyebilmektedir.

9. yüzyıldan başlayarak, tarihsel seramiklerde bezeme amaçlı olarak sıklıkla kullanılan lüster, günümüz nanoteknoloji uygulamalarının başlangıcını işaret etmektedir. Lüster ince film tabakası içerdiği nanotaneler ile günümüz teknolojisinde farklı sentezleme teknikleriyle üretilen metal-cam nanokompozitleri ile benzer olduğundan; yapılarının ve oluşum mekanizmalarının anlaşılabilmesi için özellikle Avrupa'da lüster ince film tabakası içeren seramikler konusundaki çalışmalar son yıllarda artmıştır. Bu çalışmaların büyük kısmında, müzelerden toplanan seramik ve çinilerin karakterizasyonları yapılmış ve üretim mekanizmaları tersine mühendislikle ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır. Ülkemizde; farklı seramik altyapı ve sırlı yüzeylerde lüster uygulama çalışmaları, 9 Eylül Üniversitesi ve Anadolu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültelerinde sanatsal seramikler için sürdürülmektedir.

Ancak, ulusal ve uluslararası çalışma sonuçları; özellikle Selçuklu dönemi eserlerinde sıklıkla rastlanan lüster uygulamalarının, 14.-17. yüzyıllar arasındaki İznik çinilerinin sır içi ve sır yüzeylerinde olduğu gibi günümüz İznik çinilerinde de kullanılmadığını ortaya koymuştur.

Bu tez çalışmasının amacı; ülkemizin en önemli kültürel miras eserlerinden biri olan “İznik çinileri”nin, günümüz teknolojik imkanlarıyla üretim süreç ve parametrelerinin incelenmesi ve yeniden üretiminin yanı sıra, bilimsel literatürdeki ilk nanoteknoloji uygulamalarından biri olan nanoyapılı ince film tabakası lüsterin, İznik çinileri yüzeyine uygulanmasıdır.

Tez çalışması sırasında; İznik çinilerinin masse, astar ve sır tabakalarında kullanılan hammaddelerinin fiziksel, kimyasal ve teknolojik özellikleri belirlenmiş, optimum kompozisyonlar ve pişirme sıcaklıkları saptanmıştır. Farklı bileşimlerdeki sırlar üzerinde, ince film tabakası lüsterin oluşturulabilmesi için iyon yer değiştirme yöntemi ve macun tekniği kullanılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, yüksek kuvars esaslı İznik çinilerinin sırlı yüzeylerinde gümüş nanotaneler içeren ince film tabakası lüster elde edilmiştir. Sır, lüster ve lüster/sır ara yüzeylerinin fiziksel, kimyasal, optik ve morfolojik özellikleri ileri test ve karakterizasyon teknikleri ile karakterize edilmiş ve lüster tabakasının İznik çinisine etkileri incelenmiştir.

Tez çalışması sonucunda; İznik çinilerinde altyapı ile uyumlu olarak kullanılacak 4 adet sır bileşimi belirlenmiş, bu sırlar üzerinde oluşturulan nanotaneli, 300-750 nm kalınlıklarındaki ince film tabakası lüsterin renginin ve özelliklerinin sır bileşimi, nanotane cinsi ve boyutları ile pişirme şartlarına bağlı olduğu saptanmıştır.

BÖLÜM 2. İZNIK ÇİNİLERİ

2.1. Giriş

Geleneksel Türk sanatlarından olan çini, genellikle mimari cami, köşk, saray ve benzeri yapıların iç ve dış süslemelerinde kullanılmış bir seramik türüdür. Terminoloji açısından, sırlı duvar kaplamasına "çini," mutfak eşyaları için "seramik" terimi kullanılabilirken; çiniler ayrıca;

- 1- Duvar çinileri (kaşi)
- 2- Evani (tabak, vazo, kupa, kase, sürahi, bardak ve benzeri seramik türleri)

olarak isimlendirilebilmektedir.

Çini ortaya koyduğu çok renkli görünüm, geniş yüzey alanlarını kaplama özelliği ve kalıcılığı ile Türk süsleme sanatında önemli bir malzemedir. Çini süslemenin önemi, 3 ana özelliği ile açıklanmaktadır:

1- Çok renklilik: Çini süsleme ile renk unsuru çok renkli olarak mimari ifadeye katılan bir boyuttur.

2- Geniş yüzey alanlarını kaplama özelliği: Genellikle kare levhalar halinde yapılan çiniler, süsleme amaçlı kullanılmaktadır. Birkaç metrelik panolar halinde yapılan düzenlemeler yanında, özellikle tekrarlanan süslemeler geniş yüzey alanlarını kaplamaktadır.

3- Kalıcılık: 900°C civarında bir ısıda fırınlarda pişirilen çini levhalar üzerindeki desen çiniye süreklilik kazandırmaktadır [1].

Günümüzde çok nadir olarak Avrupa ve Amerika'daki müzayedelerde ortaya çıkan eski İznik Çinileri, oldukça yüksek değerlerle el değiştirmektedir. İznik'te üretilen tabak, vazo, kase, gözyaşı, kandil gibi obje çinilerin az bir kısmı, bugün Türkiye'de bulunurken, büyük bir bölümü dünyanın çeşitli müzelerinde ve özel koleksiyonlarda yer almaktadır.

Osmanlı sanatında özel bir konu olan "İznik", Marmara Bölgesi'nde, Bursa İli'ne bağlı aynı adı taşıyan İznik Gölü'nün doğu kıyısında yer almaktadır. Roma Çağı'nda surlarla çevrili, çevresi zeytinlikler ve bağlarla yeşil bir doku içindeki bu küçük kentin geçmişini MÖ VI. yüzyıldan bu yana izlemek mümkündür. 1331 yılında Orhan Gazi eliyle Osmanlı toprağı olduktan sonra önemli bir kültür merkezi haline gelmiş, erken Osmanlı Çağı'nın temel mimari eserleriyle bayındırlık faaliyeti gelişmesini etkilemiştir. 1071 Malazgirt Zaferi'nden hemen sonra Anadolu'da ilk Türk başkenti olan İznik, Osmanlı Çağı'nın kültür merkezi durumunu, XV. yüzyıldan sonra çini üretimindeki ünü ile pekiştirmiştir.

İznik çini ve seramiğine ününü sağlayan kendinden kabarık parlak kırmızı rengin, kısa süreli olarak izlenebilmesi çeşitli nedenlere bağlanmakla birlikte, İznik Kazıları'ndan varılan sonuç, bu rengin elde edilmesi için kullanılan maden rezervinin tükenmesi ile açıklanabileceğini ortaya koymaktadır [2].

2.2. İznik Çinilerinin Özellikleri

Geleneksel İznik çini altyapısı, % 85-95 oranında kuvars içermektedir. Pişirme sıcaklığı yaklaşık 900-1050°C'dir.

İznik bünyesinin torna ile çalışılması mümkün olmayan bir yapısı vardır. Plastikliği düşüktür ve bu nedenle tek parça olarak, tornadan çıkartmak mümkün olmamaktadır.

Bisküvi pişirimi öncesi beyaz astar ile kaplanır ve böylece pişme sonrası dekorasyon için temiz bir zemin elde edilir. Sır altı dekorasyonu için önce desenin kopyası çıkartılarak boya uygulanır. Geleneksel İznik tasarımlarında 7 renk kombinasyonu

vardır. Daha az renk içeren örneklerine de rastlanmıştır. İznik çömleklerinde en çok rastlanan renkler; mavi, mor, kırmızı, yeşil, turkuaz, gri ve siyahtır. 1520 yılına kadar tüm İznik tasarımları mavidir. Bundan sonra eklenen ilk renk turkuazdır. 1540 yıllarında ise çok renkli palet keşfedilmiş ve kullanılmaya başlanmıştır [3].

İznik karolarında görülen renklerin yarı kıymetli taşları andırdığı düşünülmektedir. Bunlar lacivert (lapis lazuli) koyu mavi, turkuaz mavisi, mercan kırmızısı, zümrüt (emerald) yeşilidir. Karo ve evanilerde görülen bazı renkler, özellikle de mercan kırmızısı, yapımı ve uygulaması oldukça zor bir renktir. Tüm bu renkleri elde etmek için beyaz bünyeye, opak parlak sırlara ihtiyaç vardır. Karolardaki opak kalitedeki sır ışığı absorblar ve gözdeki zorlanmayı azaltır. Bu, karoyu korumakla kalmayıp, nefes almasını da sağlar.

Karo ve evanilerdeki figürler, mecazi (allegorical), sembolik karakteristikler ile çiçek ve bölgesel faunayı yansıtacak simgelerden oluşmaktadır. Geometrik tasarımlar, dünya veya uzayın tasvir ve tanımlaması gibi kozmolojik semboller olarak tanımlanabilir. Bunlar, buldukları mimari yapılar ile muhteşem biçimde uyumludur. Hiçbir şekilde abartılı ve baskın olmayıp, sonsuz incelik ve denge unsurları taşımaktadır [4].

Sır tabakasının parlaklığı ışığı bir miktar emerek sır altındaki renklerin canlı ve parlak görünmesini, ışığın doğru yansımını sağlamaktadır. Bu sayede mekanları olduğundan daha geniş ve ferah göstermektedirler.

İznik çinileri, dona dayanıklıdır. Parlak sır tabakası nedeniyle yüzeyinde su tutmaz, bakteri ve küf oluşumunu engellemektedirler. Böylece dış cephelerde ve ıslak hacimlerde uzun yıllar boyu rahatlıkla kullanılabilirler. İznik yapısındaki malzeme suya ve neme dayanıklıdır. Bu yönü ile geçmişte olduğu gibi günümüzde de iç ve dış dekorasyonda rahatlıkla kullanılmaktadır. İznik çini altyapısı; süngerimsi özellik göstermekte, suyu emme ve bırakma özelliği ile uygulanan yerlerde yüzyıllarca dayanabilmektedir. İznik çini desenleri sıraltına uygulandığından zamanla renklerinde bir bozulma olmamaktadır [5].

2.3. İznik Çinileri Konusunda Yapılan Çalışmalar

Beyaz, şeffaf, yüksek sıcaklıkta pişirilmiş seramikler Osmanlı Sultanları ve Avrupa'daki krallar tarafından en çok aranan ürünler arasında yer almıştır. Osmanlı seramiklerine benzer ürünlerin ilk defa 1575-1587 yılları arasında İtalya'da yapılması denenmiş, ancak ünlü İznik seramiklerinin benzeri hiçbir zaman elde edilememiştir [6-11]. İznik fritli malzemelerinin analizleri çok seyrek olup, genellikle ana gövdenin kompozisyonu ve mikroyapısı üzerinde yoğunlaşmıştır [12]. Colomban [10] ve Şimşek [13] tarafından yapılan çalışmalar ile Raman Spektrometresinin İznik seramiklerinin üretim teknolojisinin anlaşılmasında kullanılabileceği ortaya konmuştur. Bu nedenle özellikle 15-17. yüzyıllardaki İznik seramik örnekleri müzelerde incelemeye tabi tutulmuşlardır.

Günümüze ulaşan İznik çinileri; 1850'lerden beri uzmanlar ve koleksiyoncular tarafından araştırılıp incelenmesine karşın, bilimsel araştırmalar ve tarihlendirme çalışmaları, 1930'lardan itibaren başlamıştır. Önceleri bu eserlerin nerede yapıldığına ilişkin bir görüş birliğine varılamamış, çoğu kez İran, Rodos, Şam işi olarak yanıltıcı şekilde isimlendirilmiştir. Bu konu 1963'te Prof. Dr. Aslanapa başkanlığında başlayan "İznik Çini Fırınları" kazısı ile aydınlığa kavuşmuştur.

1969 yılına kadar devam eden İznik 1. Dönem Kazıları'ndan fırın malzemelerinin yanı sıra bol miktarda slip ve sgraffitto tekniğinde üretilmiş parçalar, ayrıca "Milet işi" olarak tanınan kırmızı hamurlu seramikler ile beyaz hamurlu mavi-beyaz ve çok renkli seramikler ele geçmiştir [14].

İznik seramikleri üzerine ilk çalışma 1952 yılında Sokullu [15] yapılmıştır. Çalışma; tarihi firuze renkli sırların bileşimlerinin araştırılarak, yeniden terkip edilmesi ve mikroskop altında incelenmesi ile ilgilidir.

1956 yılında Keifer [12] tarafından yapılan çalışmalarda, ilk kez Anadolu çinilerinin teknik özellikleri incelenmiştir.

Daha sonraki yıllarda ise, Tamer [16] tarafından eski Türk çinilerinin terkip ve tekniği ile ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarında vurguladığı Selçuklu ve Osmanlı Çiniciliği arasındaki ilişki; Osmanlı Çiniciliğindeki çeşitli devirler, Kütahya ve İznik Çinileri arasında benzerlik ve farklar, Tekfur Çini sanatının orijini, Bizans, İran ve diğer İslam, hatta Avrupa ve Çin seramikleri arasındaki ilişki bugün hala tartışılan konulardır. Bu noktaların açıklığa kavuşması için, çok farklı türden örneklerin, bugün bilinen modern analiz yöntemleri ile çalışılması gerekmektedir. Tamer [16] tarafından yapılan çalışmaların esasını Selçuklu ve Osmanlı eserlerinin teknik etüdü kapsamakta ve bu konuda o güne kadar yapılan çeşitli çalışmalar bir araya getirilmiştir. Çalışmada Selçuklu hamur bileşimlerinin % 85-90 silis içerdiği belirtilerek, bağlantı maddesi olarak kullanılan fritin, kurşunsuz ve kireç-alkali türde ve kullanılan sıranın da kireç-alkali türünde olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, Osmanlı Çiniciliğinin, Selçuklu sanatının bir devamı olarak kabul edilemeyeceği, ana karakter bakımından aynı olmalarına rağmen, hamur ve sır bakımından büyük farklar olduğu ifade edilmiştir. Osmanlı eserlerinin a-İznik, b-Kütahya, c-Tekfur şeklinde bir tasnife tabi tutulabileceği belirtilmiştir [16].

İzzet [17] yaptığı çalışmada, Anadolu Çiniciliği ve Osmanlı'da mutfak eşyası olarak kullanılan seramik teknik özellikleri açısından yorumlamıştır.

Kingery ve Vandiver [18] tarafından İznik Çinilerinin üretim yöntemleri üzerine yapılmış çalışmada, Londra Victoria ve Albert Müzesinde bulunan 16. yüzyıla ait bir İznik çinisi panelinin hamur, astar ve sır bileşimi ile mikroyapısını incelemiştir. Beyaz renkli hamurun % 80 öğütülmüş kum ve % 20 camsı fazdan meydana geldiği, bu cam fazın da kil-frit karışımı olduğu mikrokimyasal analizlerle belirlenmiştir. İznik seramiklerinde geleneksel İslam seramiklerinde görülen frit-kil-kuvars hamur karışımları ile kurşun-alkali sırların birlikte kullanıldığı belirtilmiştir.

British Müzesi Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilen çalışmalarda ise, 9-16. yüzyıllar arasındaki Çin ve İslam seramikleri arasındaki ilişkiler ve İznik seramiklerinin üretim teknolojileri hakkında önemli bilgiler verilmiştir. İslam seramik ustalarının yüksek sıcaklık teknolojisine sahip olmadan, Çin porselenlerine

benzer ürünler verdiği belirtilmiştir. Ayrıca, Kütahyalı İbrahim üslubu, Şam ve İznik kırmızısı seramiklerin üretimlerinde teknolojik açıdan pek farklılık bulunmadığı ifade edilmiştir [19].

Oxford Üniversitesi'nde, 15. yüzyıl Türk çinilerinin orijinini teknik açıdan araştıran çalışmalar yapılmıştır. 13-16. yüzyıllara ait Osmanlı çinilerinin kimyasal bileşimleri ve mikroyapıları incelenmiş ve “Tebrizli Ustalar”ın işiyle İznik seramiklerinin teknik karşılaştırması yapılmıştır. Tebrizli ustaların çini hamurunun, taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmesi ile bu ustaların kullandığı frit teknolojisinin, İran'a has alkali frite dayandığı, buna karşılık İznik frit hamurunun, kurşunca zengin olduğu ortaya çıkmıştır [20].

Kleinmann [21] Erken dönem İslam surları ile ilgili yaptığı çalışmada ise; 8-12.yüzyıllara ait Mezopotamya, Mısır, İran ve Anadolu orijinli seramiklerin surlarını, elektron mikroprob analizi ile incelemiştir. Yine Kleinmann'a ait bir başka çalışmada, farklı dönem İran seramikleri ile Osmanlı-İznik çinisinin mikroyapısı ve kimyasal bileşimleri karşılaştırılarak, bu seramik hamurlarının Ebu'l Kasım tarafından, 1300 yılında verilen tarife göre üretildiği ifade edilmiştir.

Geçkinli [22] tarafından yapılan çalışmada, kırmızı ve beyaz hamurlu çini örnekleri X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron (SEM) ve optik mikroskoplarında incelenerek; sır, astar ve hamur bileşimleri konusunda bilgiler vermiştir.

Çoban [23] yaptığı çalışmada Ayasofya çini örneklerinin mineral ve kimyasal bileşimleri XRD, SEM ve atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) yöntemleri kullanılarak incelemiştir. Süslü [24] tarafından yapılan çalışma ise 16. yüzyıl kırmızı renkli Osmanlı seramikleri ile ilgilidir.

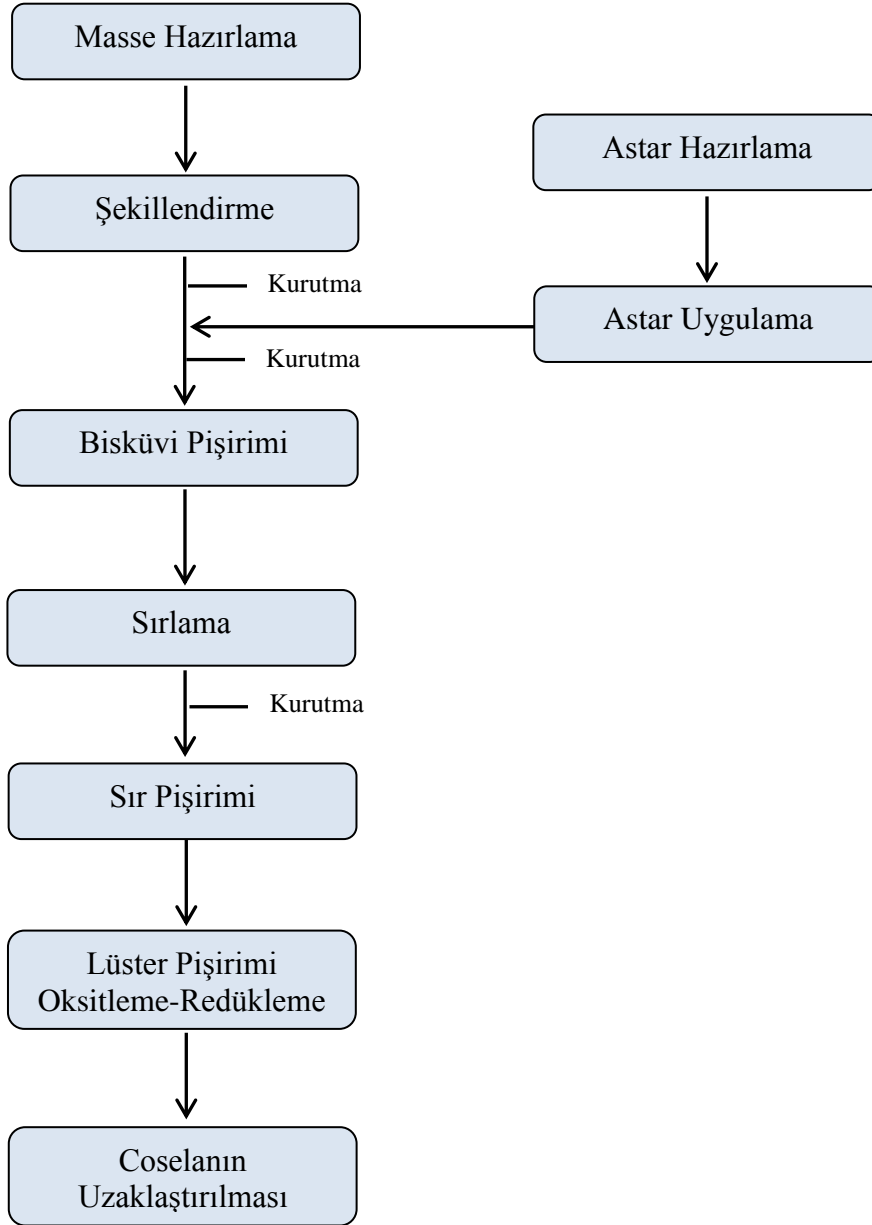
Okyar [14] tarafından tamamlanan “İznik Keramiklerinin Karakterizasyonu” isimli doktora tezi, İznik çinileri hakkında modern analiz yöntemleri kullanılarak elde edilmiş, çok değerli bilgiler içermektedir.

TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'nde; 1998-2014 yılları arasında; "Katmanlı Seramik Yapılarda Süreç Geliştirme ve Kontrol Aşamaları İle Mikroyapısal Gelişim ve İyileştirmeler", "İznik Çinilerine Uygun Preslenebilir Masse Geliştirilmesi", "Çini Üretim Teknolojisinde Proses Kontrolü ve Tanımlama Teknikleri", "Geleneksel ve Antik Seramik Üretiminde Çevre Dostu Astarlar ve Sırlar" ve "Nanobilim ve İleri Nano-Yapılı Malzeme Sistemleriyle İznik Çinileri Kültür Mirasımızın 21. Yüzyıla Taşınması" konularında farklı projeler gerçekleştirilmiştir [25-29].

2.4. İznik Çinilerinin Üretimi

İznik çinileri, bileşimlerinde bulunan yüksek oranda kuvars nedeniyle, seramik dünyasında "üretilmesi imkansız seramik" olarak nitelendirilmekte ve üst üste bindirilmiş dört katmandan oluşmaktadır: Masse, astar, sıraltı boyası ve sır. Çini üretim süreci; hammaddelerin öğütülmesi, masse karışımının hazırlanması, şekil verme, kurutma, pişirme, sırlama ve sır pişirme süreçlerini kapsamaktadır.

Geleneksel yöntemde çini yapımında öncelikle massenin üretilmesi gerekmektedir. Birçok seramik hamuru gibi çini hamuru da kil, ergitici ve kuvarsın heterojen karışımıdır. Çini plaka yapımı için hazırlanan hamur önceleri kalıplar içerisine el ile vurularak sıkıştırılmaktayken, 1989 yılından bu yana yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları sonucunda şekillendirme işleminde pres kullanımına geçilmiştir. Şekillendirilmesi yapılan hamur, kurutulduktan sonra, daha pürüzsüz bir dekor yüzeyi elde etmek için astarlanmaktadır. Astarı oluşturan hammaddeler, hamurda kullanılanlarla benzer, fakat daha ince taneli ve saftır. Astar karışımı kuru çini plaka üzerine akıtma yöntemi ile uygulanarak, plaka yüzeyi kaplanmakta ve tekrar kurutulmaktadır. Daha sonra 900-950°C'lerde bisküvi pişirimi yapılmaktadır. Dekorlama aşamasında, astarlı plaka yüzeyine desenler, kömür tozu yardımı ile aktarılmakta ve sonrasında kontürler belirlenerek, metal oksitlerden hazırlanan boya ile sıraltı tekniği ile dekore edilmektedir. Dekorlanan çini plakaların üzeri, hazırlanan sır karışımı ile akıtma yöntemi ile kaplanmaktadır. Kurutma sonrası çini plakaları 850-950°C civarında pişirilmektedir. Şekil 2.1'de İznik çinisi üretim akım şeması verilmektedir [25].



Şekil 2.1. İznik çinisi üretim akış şeması [25]

2.5. İznik Çinileri Katmanlarının Özellikleri

2.5.1. Masse

İznik çinilerinin ilk katmanı ve kil, ergitici ve kuvarsın karışımı olan masse çamuru; presleme işlemi ile şekillendirme sonrası plakalar haline getirilmekte ve kurumaya

bırakılmaktadır. Kurumuş çini plakaların yüzeyleri düzeltilerek, uygulamada duvara gelen arka yüzeyleri pürüzleştirilmektedir. Kuvars hammaddesi içeren bu altyapı şekillendirilmesinin yanında fırınlama aşamasında da riskler içermekte ve faz dönüşümlerine dikkat edilmediğinde, fırınlardan defolu ürün çıkabilmektedir. Bir sonraki aşamada ise çini yüzeyi astarlanmaktadır [25].

2.5.2. Astar

Seramikte astar, esas ürünü oluşturan çamurun üzerine çekilen ince çamur tabakasıdır. Astar, topraksı ve mat bir yapıdadır [30]. Dekor uygulamalarının yapıldığı çini ve kuvars esaslı seramik bünyelerde astar; masse ve sır arasında bağı sağlayarak, alt bünyedeki kusurları örtücü olduğu ve sıraltı dekor için düzgün bir yüzey oluşturduğu için çok önemlidir.

Astar; katkı ve hammaddelerin uygun katı madde-su oranı, yoğunluk ve akışkanlık elde edecek şekilde mekanik karıştırıcıda karıştırılmasıyla hazırlanmaktadır. Genel olarak astarın görevleri aşağıdaki gibidir:

- a. Açık renkli pişmeyen, kirliliği gösteren çamurları örtmektir.
- b. Renkli astar kullanılarak ürüne yeni renkler ve dekor olanakları sağlamaktır. Bu durumda ürünün üretiminde kullanılan çamurun tümünün renklendirilmesi yerine, yalnızca astar çamurunun renklendirilmesi yeterli olmaktadır.
- c. Zinter (içinde belirli ölçüde eritici bulunan özel astar) astar gibi özel astar türleri kullanılarak, alttaki ürüne su geçirmezliği, direnç gibi bazı fiziksel özellikler kazandırmaktır [30].

Astar hammaddeleri olarak ince taneli killer, kaolinler, feldspatlar, kuvarslar, sırlar, sırçalar, renk veren oksitler veya seramik boyaları kullanılmaktadır. Çini ürünler kurutulduktan sonra astarlanırken, astarın üzerine çekildiği ürünün, çamurundan biraz daha özsüz olması gerekmektedir [30].

Astarlamada çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. İçi boş veya dolu, küçük parçalar daldırma yöntemi ile astarlanmaktadır. Daldırması sakıncalı olan parçalar ve büyük parçalar püskürtme, akıtma ve fırça ile astarlanmaktadır. Astarlama işlemi esnasında çini ürünlerde oluşabilecek hatalardan bazıları aşağıda sıralanmıştır [30]:

- a. Astarlanacak olan parça, astar içinde gerektiğinden fazla bekletilirse, parçada bir yumuşama olur ve çökme tehlikesi ortaya çıkabilmektedir. Bu uzun süreli bekletme sonucunda, parçanın üzerinde istenmeyen kalın bir astar tabakası oluşmaktadır. Kalın çekilen astarlarda, kuruma ve pişme esnasında, ürün üzerinde kabuklar oluşabilmektedir.
- b. İnce veya inceli kalınlı, muntazam olmayan bir şekilde sürülen astar, çamuru iyi örtmeyeceğinden, alttan farklı çamur görünür ve ürün üzerinde, çoğu zaman piştikten sonra da ortaya çıkabilen, dalgalı bir görünüme neden olmaktadır.
- c. Astarlanan parça çok gözenekli ve kuru olduğunda; yüzeyde hava kabarcıkları oluşabilmektedir. Bunu önlemek için astarlanacak parçaların, önceden ıslak bir sünger ile silinmesi gerekmektedir. Böylelikle parçaların yüzeylerinde oluşturulan nemli tabaka, astarın masse üzerine daha iyi oturmasını sağlamaktadır.
- d. Parçaların üzerinde toz ve yağ lekelerinin bulunması hatalı astarlamalara yol açmaktadır. Bu bölgeler astarı iyi alamayacaklarından, kabuklanma ve toplanma gibi hatalar ortaya çıkmaktadır.
- e. Astarın çok uzun süre öğütülmesi, toplanma şeklinde astar hataları oluşmasına yol açmaktadır.
- f. Astarın yeteri kadar inceltilmemesi ve iyi süzülmemesi astar hatasına neden olmaktadır. Bu durumda; iri tanelerden oluşan astarlar ile astarlanan parçalar, düzgün bir yüzey göstermemektedir.

Astar uygulanmasından önce reolojik özelliklerinin belirlenebilmesi için viskozite ve yoğunluk ölçümleri yapılmalıdır. Astarlama işleminden sonra ürüne iki tür pişirim yapılabilir:

- a. Tek pişirimli üretim
- b. Çift pişirimli üretim

Tek pişirimli üretimde; bisküvi pişirimi yapılmadan, sıraltı dekoru yapılarak, sırlama uygulanmaktadır. Bu tür uygulama için massenin özellikle yaş mukavemetinin yeterli olması gerekmektedir.

Çift pişirim yönteminde ise; hamur ve astar pişirildikten sonra, yüzeyleri dekorlanarak sırlanmaktadır [28].

2.5.3. Dekor uygulama ve boyalar

İznik çinilerinin en büyük özelliği üzerlerindeki sıraltı dekorların mükemmelliğidir. Seramik boyaları, sır altında, sır üzerinde ve sırn içinde boyama görevi yapan, çeşitli metal oksitlerden elde edilen, özel renklendiricilerdir. Bütün boyaların en önemli bileşiği alümina (Al_2O_3)'dır. Seramik boyaları sır içerisinde çok ince renk vermeleri ile renk veren oksitlerden ayrılmaktadırlar. Seramik boyaların bileşiminde renk veren oksitler, tek başlarına kullanılabildikleri gibi, birkaçı bir arada kullanılarak, çok geniş renk yelpazesi ve çeşitli koşullara dayanıklı seramik boyaları elde edilmektedir. Seramik boyalarının dayanıklılığını ve boyama gücünü etkileyen en önemli faktörler;

- a. boyanın kendi bileşimi,
- b. kullanıldığı sırn bileşimi
- c. pişme sıcaklığı ve
- d. fırın atmosferidir.

Seramik boyaların üretiminde, çok sayıda metal oksit ve bileşiklerden yararlanılmaktadır. Bunların içerisinde en çok kullanılanları Tablo 2.1'de verilmiştir.

Bu bileşiklerin yanı sıra renkleri açmak, koyultmak, onlara özel nitelikler kazandırmak için boyaların yapımında; kalay oksit, kalsiyum oksit, bor oksit, çinko oksit, potasyum oksit ve sodyum oksit gibi diğer bileşikler de kullanılmaktadır [30].

Tablo 2.1. Seramik boya ların üretiminde tercih edilen metal oksitler [30]

Renk	Ana bileşik
Kahve, kızıl kahve, kırmızı, sarı	Demir oksit
Mavi-yeşil, yeşil	Bakır oksit
Mor, kahverengi	Mangan oksit
Mavi, turkuaz, siyah	Kobalt oksit
Sarı, mavi-gri	Antimon oksit
Gri, kahve, mavi, pembe	Nikel oksit
Sarı, yeşil, pembe	Krom oksit
Sarı, turuncu, kırmızı	Uranyum oksit
Kırmızı, pembe	Altın bileşikleri
Siyah, gri	İridyum bileşikleri
Gri	Platin bileşikleri

Seramik boya ları; ön hazırlama, kızdırma, yıkama ve öğütme yi içeren 4 aşamada üretilmektedir. Kullanım amaçları ve yerlerine göre seramik boya ları 4 ana grup altında toplanmaktadır [30]:

- a. Sıraltı boya ları
- b. Ham sırüstü boya ları
- c. Pişmiş sır sırüstü boya ları
- d. Çözelti boya ları

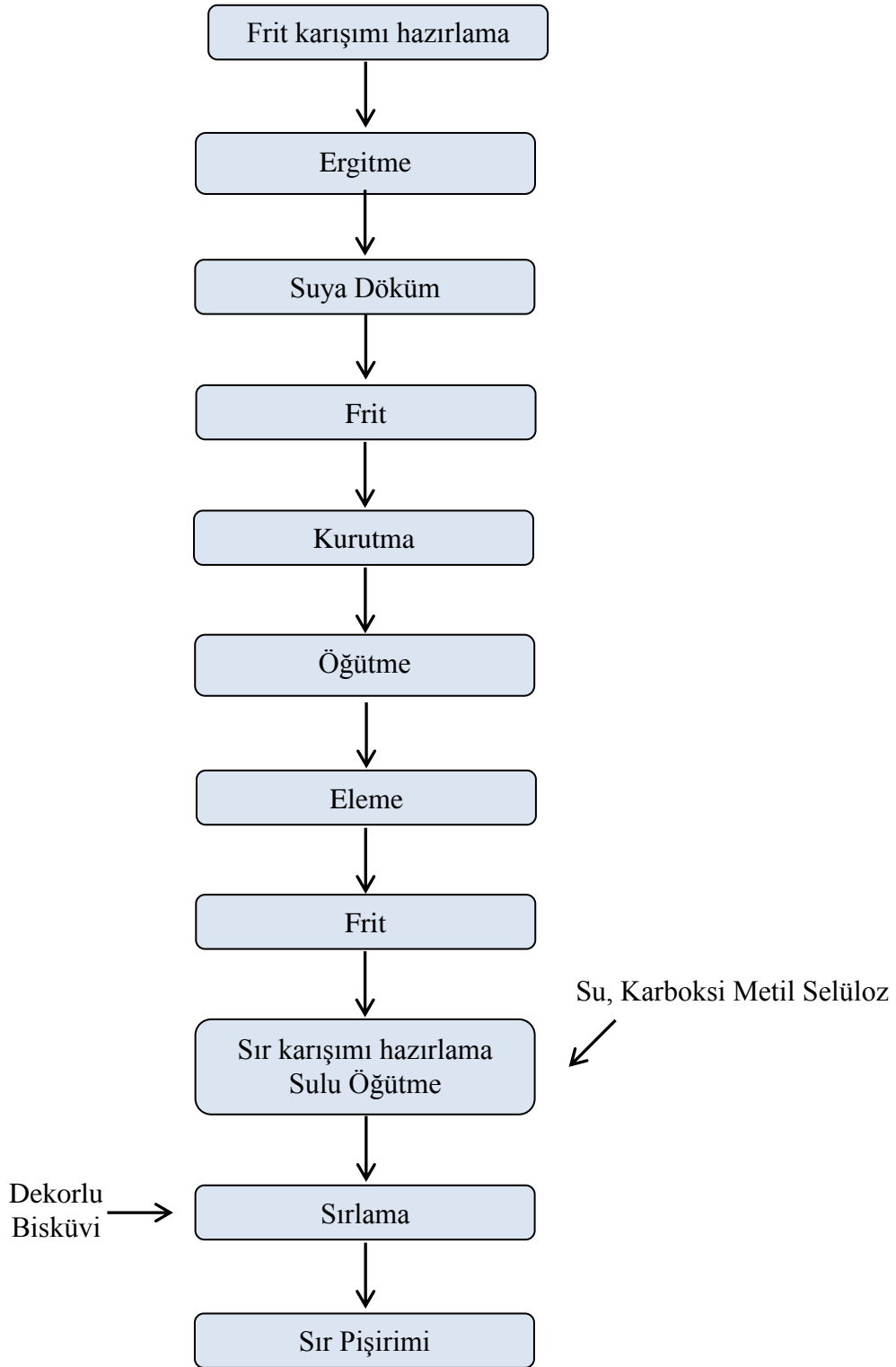
2.5.4. Frit ve sır

Seramik sırlarında kullanılan camsı hammaddeler olan fritler, sırdan beklenen teknik (ergime, genişleme katsayısı) ve estetik (opaklık, parlaklık, renk) özelliklerine göre hazırlanmakta ve değişen oranlarda oksitlerden oluşturulmaktadır. Frit; kil, kuvars, feldspat gibi temel seramik hammaddelerinin yanı sıra farklı özellikler kazandırmak amacıyla çeşitli oksitlerin de karıştırılarak, ergime sıcaklığı üzerinde bir sıcaklıkta ergitilmesi sonucu elde edilen camsı bir malzemedir. Fritler belirli tane boyutunda öğütüldükten sonra, sır malzemesi olarak, genellikle sırn ağırlıkça %70-90'ı civarında kullanılmaktadır. Kullanılan fritin özelliği, tüm üretim sürecini ve çini teknolojik özelliklerini doğrudan etkilemektedir

İstenilen sır özelliklerine ulaşmak için frit bileşimlerinin tasarlanması, bileşim, mikroyapı ve özellikler arasında bir dengenin sağlanmasına çalışılmalıdır. Önemli olan nokta, düşük viskozite ve yüzey gerilimli, geniş pişme aralığına sahip ve hatasız bir sır yüzeyi elde edebilmektir. Maliyet, kimyasal, fiziksel ve mineralojik özellikler ve ulaşılması istenilen diğer özellikler, frit reçetelerinin oluşturulmasında belirleyici rol oynamaktadır. Şekil 2.2’de frit ve sır genel üretim akış diyagramında proses kademeleri gösterilmiştir [21].

Fritlerin ana bileşeni silika olup, reçetelerde B_2O_3 , Li_2O , Na_2O , MgO , Al_2O_3 , K_2O , CaO , MnO , FeO , SnO_2 , PbO , ZnO , ZrO_2 , BaO ve Bi_2O_3 gibi diğer oksitlerle birlikte kullanılmaktadır. Silikanın cam yapıcı olarak rol oynadığı, termal genişlemeyi kontrol edip belirlediği ve asitlere dayanıklılığı arttırdığı bilinmektedir. Potasyum ve sodyum feldsipat başlıca alkali, alümina ve silika kaynağı olarak kullanılırken alümina ise; aşınmaya ve çizilmeye karşı dayanıklılığı artırmaktadır. Bor ilavesi, ergimeyi ve camlaşmayı kolaylaştırdığı gibi ısı genleşme katsayısını düşürmekte ve çizilmeye karşı dayanımı yani mikrosertliği artırmaktadır. Bor oksit iyi bir ergitici olup, kolayca ergiyen bir frit ve düşük sıcaklıklarda gelişen sırlar oluşturmaktadır [21].

Sırlar kimyasal bileşimlerine göre; kurşunlu sırlar, borlu sırlar, alkali sırlar, toprak alkali sırlar ve çinko sırlar olmak üzere farklı gruplara ayrılmaktadır [28, 31].



Şekil 2.2. Frit ve sır genel üretim akış şeması [21]

Kurşunlu sırlar: Kurşun oksit bilinen temel ergiticilerden biridir. Yüksek parlaklık, düşük ısıl genleşme, düşük viskozite, düşük yüzey alanı ve geniş olgunlaşma aralığı gibi özelliklere sahiptir. Renklendirici oksitler ve opaklaştırıcılar üzerinde iyi bir etkisi vardır. Zehirli olmalarından dolayı kullanımları sınırlıdır. Toksik etkiyi azaltmak için frit olarak kullanılmaları daha uygundur.

Borlu sırlar: Bor oksit, ergime sıcaklığını düşürür, çatlama önler, sertlik, parlaklık ve kimyasal direnci iyileştirmektedir. Fazla miktarda kullanılırsa, kaynamaya ve opaklaşmaya neden olmaktadır.

Alkali sırlar: Bu sırlarda alkali oksitler, diğer akışkanlaştırıcılardan daha baskındırlar. Düşük ergime sıcaklığına sahip, yumuşak ve yüksek ısıl genleşmeli bir sırdır. Parlaklığı yüksek olup, metal oksit renklerinin gelişiminde olumlu rol oynamaktadır.

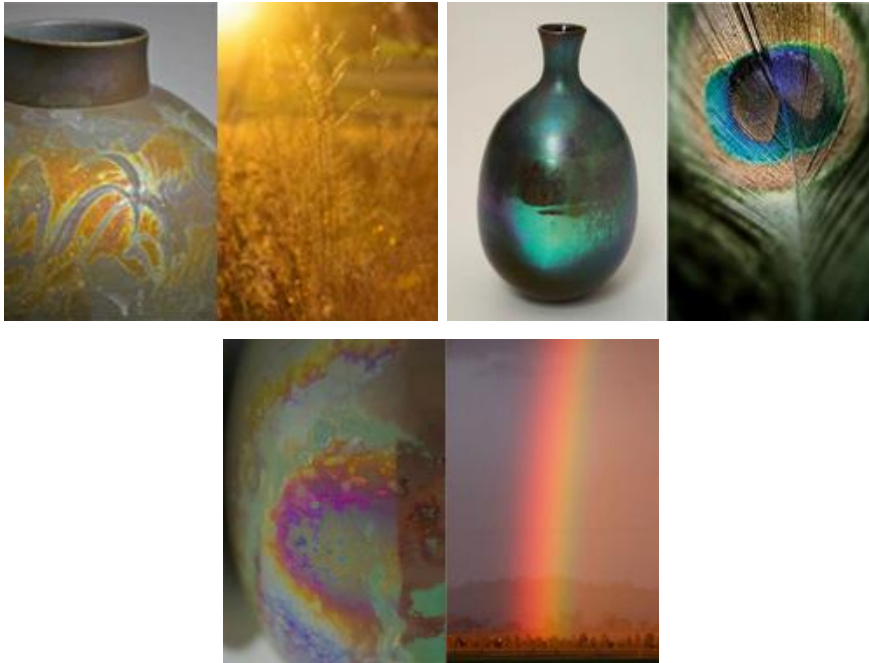
Toprak alkali sırlar: Bu sırlarda toprak alkaliler, diğer akışkanlaştırıcılardan baskındır. Ergime sıcaklığı yüksektir (1280-1480°C). Yüksek sıcaklıklarda etkili bir akışkanlaştırıcı gibi davranır ve sertliği, çatlama dayanımını, asit dayanımını geliştirmektedir. Baskın olan okside bağlı olarak kalsiyum, magnezyum, baryum, stronsiyum ve berilyum sırları elde edilebilmektedir. Kalsiyum, yüksek sıcaklıkta ergitici gibi davranmakta, ısıl genleşme katsayısını ve viskoziteyi düşürmekte, kimyasal direnci arttırmaktadır. Küçük oranlarda katıldığında parlaklık vermekte, fazla ilave edildiğinde matlık ve kristalleşmeye neden olmaktadır. Kalsiyum sırları çoğunlukla feldspathlı olmasının yanı sıra alkalisiz ve feldspatsız kalsiyum sırları da mevcuttur. Feldspatsız olduğunda kalsiyum tek akışkanlaştırıcıdır, dar pişme aralığına sahiptir, şeffaflık ve parlaklığının yanı sıra sertliği de yüksektir. Kalsiyum alkali sırlarla karşılaştırıldığında, alkalisiz kalsiyum sırları, daha düşük ısıl genleşmeye sahip ve mekanik ve kimyasal özellikleri daha iyidir. Alkali sırların ergime sıcaklığı ise 1200-1480°C aralığındadır. Kalsiyum harici alkaliler az da olsa bulunmaktadır. Magnezyum oksit ergiticiliği az, fakat ısıl özellikler, sertlik açısından etkileri olumlu olan bir oksittir. Baryum oksit akışkanlığı artırıcı, sertliği, parlaklığı, kimyasal direnci iyileştirici etki göstermektedir. Berilyum sırları, özellikle düşük genleşmeli bünyelerde tercih edilen pişme aralığı geniş, kimyasal ve ısıl direnci iyi sırlardır.

Çinko sırlar: 0,1 mol üzeri ZnO içeren çinko sırları, düşük ergime sıcaklığı, gelişmiş sertlik ve parlaklığa sahip sırlardır. Düşük miktarda katıldığında, çatlamayı kontrol ederken miktar arttırılırsa, opaklığa ve kristalleşmeye neden olmaktadır. Dekoratif amaçlı kullanımı tercih edilmektedir [31].

BÖLÜM 3. LÜSTER (NANOYAPILI İNCE FİLM TABAKASI)

3.1. Giriş

“Lüster” kelime anlamı olarak; parıltılı, ışıltılı anlamına gelmekte olup, lüster ince film tabakası içeren malzemelerin en etkileyici yanı farklı renklerde oluşan çarpıcı metalik yansımalarıdır. Zaman zaman yağmur sonrası oluşan gökkuşağı, tavus kuşu gibi çeşitli hayvanların tüylerindeki parlak renkler, sudaki yakamozlar, inci, sedef gibi doğal oluşumlara veya su üzerine düşen yağ damlasına ışığın vurmasıyla oluşan renk saçılımlarındakine benzer çarpıcı efektleriyle lüster, seramik tarihinin en çarpıcı keşiflerinden biri olarak değerlendirilmektedir [32]. Lüster ince film tabakası içeren yüzeyler gelen ışığın kırılmasına ve bakış açısına göre farklı yansımalarla yarattıkları ışık oyunları ile üzerinde uygulandıkları formlara farklılık kazandırmaktadırlar (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Doğada lüster yansımaları [32]

3.2. Lüster İnce Film Tabakasının Teknolojik Özellikleri

Lüster, fiziksel anlamda metal ve camlı yapının oluşturduğu bir nano kompozit olup, nanoboyutlu bakır ve gümüş tanelerinin, silisyum temelli bir camlı zemin (sırın üst tabakası) içine gömülmesiyle oluşan bir ince film tabakası olarak tanımlanmaktadır. Nano taneler bakır ve gümüş iyonlarının, sırdaki alkali iyonları ile yer değiştirmeleri, sonrasında difüzyon ve kristalizasyon prosesleri sonucunda oluşmakta ve bu oluşum indirgen bir pişirim ortamında gelişmektedir [33].

Lüster tekniğini anlamak ve bu teknikle üretilmiş seramiklerin karakterizasyonları konusunda; Dünya'da son yıllarda Malzeme Araştırma Gruplarının yayımladığı çalışmalarda; lüsterin, silika esaslı camlı bir matriks içerisinde, bakır veya gümüş nanotanelerinin dağıtılmasıyla oluşturulan, metal-cam nanokompozit ince film tabakası olduğu bildirilmekte olup, lüster uygulamalarında 2 yöntem dikkat çekmektedir:

- a. Sır içerisine lüster uygulaması ve
- b. Sır üzerinde lüster tabakası oluşturulması.

Modern nanoteknoloji ve mühendisliğin bir ürünü gibi gözükse de, ilk lüsterler Abbasiler Dönemi'nde 9. yüzyılda Irak'ta uygulanmaya başlanmış, 20. yüzyılın ilk yarısına kadar bütün Akdeniz'de yayılmıştır. Seramik üzerine uygulanan pırıltılı renkli bir yüzey efekti veren dekorasyon tabakası olan lüster, yanardöner metalik ışıltısı ile uygulandığı seramiğe bir hareket boyutu eklemektedir.

Lüster ince film tabakasının en önemli özelliği, ışığı metal bir yüzey gibi yansıtması ve özellikle altın bir tabaka gibi gözükmesidir. Lüster ya da lüsterleme tekniği; yaklaşık 500-600°C gibi düşük sıcaklıklarda, lüster boyasının, sırdan kaynaklanan cam yüzeyle reaksiyonunu içeren, son derece karmaşık bir tekniktir.

Lüster üzerine yapılan çalışmalar; lüster tabakasının, boyutları 2 ile 50 nm arasında değişen gümüş ve/veya bakır metal nanotanelerinin camsı matriks içinde rastgele dağılması ile oluşan birkaç yüz nanometre kalınlıktaki ince bir film tabakası olduğunu göstermiştir. Lüster oluşum prosesi ilk olarak gümüş/bakır iyonları ($\text{Ag}^+/\text{Cu}^{+2}$ ya da Cu^+) ile cam yüzeyindeki alkalilerin (Na^+ ve K^+) yer değiştirmesi, sonra da Ag^+ 'nın Ag^0 'a ve $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^+$ 'nın Cu^0 'a indirgenmesi ve metal nanotanelerin büyümesi ile gerçekleşmektedir [34]. Çini ve seramiklerde lüster tabakasının oluşturulması, farklı sıcaklık ve atmosferlerde pişirimi ve pahalı hammaddelerin kullanılmasını gerektirmektedir [34].

Lüsterlerin yansıtma özellikleri ve renklerinin farklılığı, metal nanotanelerinin büyüklüğü, şekli ve konsantrasyonuna bağlı olan, görünür ışığın metal nanotaneler tarafından absorblanmasının (yüzey plazmon rezonansı, SPR) ve saçılmasına (Mie saçılması) bağlıdır. Küresel gümüş nanotaneleri spektrumun mavi bölgesinde (yaklaşık 400-500 nm civarı) en çok ışığı absorblar ve saçar ancak görünür bölgedeki diğer dalga boylarında şeffaftır ve bu da gümüş kolloid sistemlerin klasik yeşilimsi-sarı renginin oluşumuna sebep olmaktadır. Işığı daha küçük dalga boylarında absorbe eden ve yaklaşık 560 nm civarında SPR piki gösteren bakır kolloidler ise kırmızı tonlardadır. Cam içinde kuprit (Cu_2O) nanotanelerinin ve bakır iyonlarının (Cu^+ ve Cu^{+2}) çözülmüş olması lüsterin renginde değişmeye neden olmaktadır. Ayrıca, metal nanotanelerinin boyutunun ve camsı matriksin kırılma indisinin artması SPR pikinde kırmızıya kaymaya ve lüster tabakasının renginde değişikliğe neden olmaktadır [33].

Müzelerden alınan örneklerde yapılan incelemelerde; aradan yüzyıllar geçtikten sonra bile bu seramiklerin yüzeylerindeki metalik parlaklığın etkisini koruyabildiği ve atmosferik oksidasyona dayanıklı olduğu bildirilmektedir [35, 36].

Lüster ince film tabakasının oluşturulması, kil ya da okr ile gümüş ve bakır bileşiklerinin karıştırılmasıyla elde edilen macunun ısıtma sırasında oksitleyici ortamda pişirimi ve soğutma sırasında ortamın redüklenmesini gerektirir. Macunun oksitleyici atmosferde pişirimi sırasında ilk önce metal bileşikleri, tuz formlarından, oksit formuna bozunurlar.

Sırın yumuşamaya başlamasıyla birlikte macun içerisindeki metal oksitler, sırın içerisine nüfus etmeye başlar ve sır ile macun arasında katı bir tabaka (lüster ince film tabakası) oluşur. Bu aşamada soğutma işlemine geçildiğinde, indirgenme reaksiyonu için sisteme karbon monoksit yayacak bir redükleyicinin ilavesi gereklidir. Karbon monoksit, ilk önce fırın atmosferinden oksijeni alarak, karbondioksit formunda stabilize olduktan sonra pigment bileşimindeki metal oksitlerin de metalik hale indirgenmesine sebep olur. Bu reaksiyonlar sırasında lüster macununda bulunan bakır ve gümüş oksitlerindeki, ilk önce metal-oksijen bağı (zayıf olduğundan) kırılır. Redükleme dıştan içe doğru yayıldığından, iyonlar doğal olarak pigmentten, sırın yüzeyine doğru yayılırlar. Tüm sır yüzeyi kaplandığında ise sır bileşimindeki alkalilerle, pigmentin bakır ve gümüş iyonları birbirleriyle iyon yer değiştirme mekanizması ile yer değiştirerek, lüster ince film tabakasını oluştururlar [37].

Son yıllarda, bakır lüster ince film tabakalarının laboratuvarındaki tekrar yapıma çalışmaları ve erken İslam dönemi lüsterlerinin incelenmesi ile lüster ince film tabakasının metalik parlaklığının camdaki PbO ile direkt olarak ilişkili olduğu sonucuna varılmıştır. PbO ilavesi, bakır ve gümüşün cama difüzyonunu azaltmakta ve sonuç olarak daha iri nanotanelerin dağılım gösterdiği, daha üstte ve daha ince lüster tabakası oluşmaktadır. Lüster ince film tabakasındaki metal parlaklığın oluşmasında; daha iri metal nanotanelerin varlığı mı, nanotanelerin yoğunluğunun mu, iki farklı boyuttaki tane boyut dağılımının mı ya da birbirini izleyen farklı kalınlık ve tanelerden oluşan tabakaların varlığının mı daha önemli olduğu hala tartışma konusudur.

Roque ve ark. [39] yaptıkları çalışmada, kurşunsuz sır üzerinde 800 nm kalınlığında, 10 nm boyutunda bakır nanotaneler içeren kırmızı bakırimsı olmayan lüster ince film tabakası elde etmiştir. Pradell ve ark [39]; kurşunlu sır üzerinde aynı yöntemi kullanarak, 150 nm kalınlığında ve birkaç nanometreden 50 nm'ye kadar bakır nanotaneleri içeren bakırimsı lüster tabakası oluşturmuştur.

Günümüzde lüster oluşum mekanizmalarını anlamak için tersine mühendislik çalışmaları özellikle iyon yer değiştirme tekniğini fonksiyonel ürün geliştirmede kullanabilmek amacıyla devam etmektedir.

3.3. Lüsterin Tarihsel Gelişimi

3.3.1. İlk lüster ince film tabakası içeren seramikler

Lüster tekniği, seramik geleneğinin en cazip ve çarpıcı buluşlarından biridir. Dünya seramik tarihindeki diğer deneysel tekniklerden farklı olarak, kısa kesintilere uğramış olsa da günümüze dek gelişerek, hep canlı kalmayı başarmıştır.

Lüster ince film tabakası içeren seramiklerin ilk defa nerede üretildiği kesin olarak bilinmemekle birlikte, ele geçen buluntulara dayanarak bilinen en eski örneklerin Irak'ta, Bağdat, Basra ve Kûfe kentlerinde, 9. yüzyıl başlarında üretildiğine inanılmaktadır. İlk lüster ince film tabakası içeren kapları üreten çömlekçiler, bu efekti elde etmeyi, çağdaşları olan cam ustalarından öğrenmişlerdir [40].

3.3.2. Irak'ta Abbasiler döneminde lüster

Irak'ta sırlı seramik üzerinde bilinen ilk lüster bezemeleri, Abbasiler döneminde, Bağdat ve Samarra'da görülmüştür. Lüster ince film tabakası içeren örneklerden anlaşıldığı kadarıyla; başlangıçta gümüş ve bakır bileşiklerinden türetilmiş üç ya da dört rengin olduğu, bu renklerin evani türü kaplara uygulandığında; zeytin yeşili, kahve, amber, turuncu, sarı, koyu kırmızı ve siyaha yakın kırmızı renkte yanar-döner görünüm verdiğini gözlemlenmiştir. Pigmentlerde iri taneler olduğundan, zeytin yeşili ve amber renkleri genellikle belirgin biçimde benekli görülmektedir (Şekil 3.2) [41].



Şekil 3.2. Maşrapa, Irak, 9. yüzyıl, gözenekli bünye, kalay sıırı üzerinde lüster bezeme, British Müzesi [41]

3.3.3. Mısır’da Fatimiler döneminde lüster

Literatürden elde edilen bilgiye göre; eldeki örneklerin çoğunda hamur, açık devetüyü renginde olup, kırmızı kilden yapılmış olanlar astarlanmıştır. Bazı parçalar ise cam fritle güçlendirilmiş, kil bünyeden üretilmiştir. Başlangıçta yarı örtücü alkali sırlar kullanılmıştır. Sonraki yıllarda ise lüster bezemenin zemininde, kalaylı örtücü sır yer almıştır. Çok yaygın olmamakla birlikte, renkli saydam veya renkli örtücü (açık mavi, yeşil, turkuaz v.b.) sırlar da kullanılmıştır. Renkli sırlar birbirlerine karıştırılarak, yeni tonlar elde edilmiştir. Bu gelenek Mısır’dan, Suriye, İran ve İspanya’ya geçmiştir.

Bu dönemde; lüster bezemede yaygın olan renkler, yeşilimsi amber ve altın sarısı renkleridir (Şekil 3.3). Güneşin renklerine benzeyen altın gibi parlayan “Fortunate” (uğurlu) adı verilen lüster, en beğenilen renk olmuştur. 11. yüzyıl ortalarına doğru tüm renkler, daha canlı ve yanardönerli hale gelirken, sarı, turuncu, kırmızı, altın renkleri özellikle yaygınlaşmıştır [41].



Şekil 3.2. Kavanoz, Fatimi dönemi, 11. yüzyıl, gözenekli hamur, kalay sırsı üzerinde yeşilimsi ince film tabakası lüster, Kahire İslam Seramiği Müzesi [41]

3.3.4. Suriye’de lüster

Suriye’de gelişmiş olan seramik üretim geleneği, İslamiyetten çok daha eski dönemlere dayanmaktadır. Lüster tekniğinin başlangıcının ise, 1169’da Fustat’ta çömlekçiler mahallesinin yanması üzerine, Suriye’ye göç eden ustalar tarafından yapıldığına inanılmaktadır. Bu çömlekçi ustalarının bir kısmı İran’a yerleşmiştir. Dolayısıyla Suriye ve İran’da lüster tekniğinin, aynı tarihlerde geliştiği düşünülmektedir. Her ikisinde de ilk lüster ince film tabakası içeren örnekler; hem bezeme üslubu, hem de renk olarak Fatimi lüsterini andırmaktadır. Her iki bölgede de ustalar, Fustat’ta kullandıkları çeşitli kil bünyeler yerine, beyaza yakın silisli yapay hamurdan bünyeler kullanmışlardır.

Suriye’de yapılmış ilk lüster ince film tabakası içeren ürünler, bugün Tell Minis işi olarak bilinmekte olup, 19. yüzyıl sonlarında yapılan kazılarda ortaya çıkarılmıştır (Şekil 3.4). Tell Minis ürünlerinde lüsterin zemin sırnının, bazen saydam, bazen de kalaylı beyazımsı örtücü bir sır olduğu belirlenmiştir. Bu dönemde kıvımsı-kahve veya koyu kahve, bazen de amber-sarı veya gümüşümsü gri lüster tabakası renkleri gözlemlenmiştir [41].



Şekil 3.3. Çok gözlü kap, 1175-1225, gözenekli hamur, kalay sırsı üzerine ince film tabakası lüster, Victoria ve Albert Müzesi [41]

İlk defa Suriye’de görülmüş çok da yaygınlaşmamış bir başka grup eserde ise, koyu renk sırlı zemin üzerine lüster ince film tabakalı bezemeler yapılmıştır. Bu eserlerde; sırsın koyu rengi ile lüsterin parlak ve yansımali renklerinin zıtlığından yararlanılmış, ortaya dikkat çekici örnekler çıkmıştır. 14. yüzyılda Şam’da yapılmış, lacivert üzerine gümüş sarısı lüster ince film tabakası içeren büyük boy küpler, günümüze kadar gelebilmiştir (Şekil 3.5) [41].



Şekil 3.4. Kavanoz, Şam, 14. yüzyıl, fritli hamur, örtücü kobalt sır üzerinde ince film tabakası lüster, Victoria ve Albert Müzesi [41]

3.3.5. İnan'da lüster

İnan'da ince film tabakası lüster üretimi, Selçuklular döneminde, 12. yüzyıl ortalarında başlamış, gelişerek en üst düzeye erişmesi ise 13. yüzyılın ilk çeyreğinde gerçekleşmiştir. İnan'da lüster tekniğı 3 dönemde incelenmektedir [41]:

Selçuklu Döneminde Lüster

İlhanlılar Döneminde Lüster

Safaviler Döneminde Lüster

3.3.5.1. Selçuklu döneminde lüster

Selçuklu lüster geleneğinde iki teknik kullanılmıştır. Bunlardan biri, parça, pigmentle boyandıktan sonra, pişirim sonrası altın sarısı lüster renklerinin elde edildiğı tekniktir. Diğeri teknik ise; eskiden beri kullanılan “Beyaz İş” tekniğidir. Beyaz iş tekniğinde, beyaz veya renkli sırların, lüster bezemeyle süslenmesi fikri, “Beyaz İş” geleneğine yeni bir boyut katmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.5. Kavanoz, Selçuklu Dönemi, Rey, 1175-1200, fritli hamur, kalaylı sır üzerinde ince film tabakası lüster, British Müzesi [41]

İran lüsterinin, birkaç istisna dışında daima tek renkli olduğu, lüster tabakası rengindeki farklı tonların, sır ve pigmentin inceli kalınlı kullanılmasından, ayrıca fırındaki değişken pişirim koşullarından kaynaklandığı düşünölmektedir (Şekil 3.7) [41].



Şekil 3.6. Kase, Kaşan, 13. yüzyıl, fritli hamur üzerinde kobalt sıraltı bezeme, saydam sır üzerine ince film tabakası lüster, British Müzesi [41]

3.3.5.2. İlhanlılar döneminde lüster

13. yüzyıl sonunda kaplarda kullanılan bünye hamuru, kaba ve daha iri taneli, ayrıca beyazdan çok grimsi-pembe renklidir. Sırlar yeterince temiz ve örtücü değildir. Düşük derecede fırınlanmış örnekler, genellikle yeşilimsi sarıdır. Altın sarısına pek rastlanmamaktadır [41].

3.3.5.3. Safaviler döneminde lüster

Safavi dönemi lüster ince film tabakası içeren kaplarının sırları; ince, alkali kökenli, genellikle saydam ve parlak olup, renkleri hafif yeşilimsi, bazen de kobalt ile koyu maviye boyanmıştır (Şekil 3.8) [41].



Şekil 3.7. Şişe, 17. yüzyıl, fritli hamur, saydam sır üzerine ince film tabakası lüster, British Müzesi [41]

3.3.6. Anadolu'da Selçuklu döneminde lüster

Beyşehir gölü kıyısında, Selçuklu sultanı Alaaddin Keykubat tarafından 1236'da yaptırılmış olan, Kubad Abad yazlık sarayında, yıldız ve haç biçimli duvar seramikleri kullanılmıştır (Şekil 3.9) [41].



Şekil 3.8. Beyşehir Kubad Abad Sarayı duvar kaplaması, saydam sır üzerinde ince film tabakası lüster, Konya Karatay Müzesi [41]

3.3.7. İspanya’da lüster

3.3.7.1. Endülüs Mağribi lüsteri

Endülüs’teki seramikçilerin kullandıkları sırlar, genellikle kurşun sülfür esaslı, demir ve bakır oksit ile renklendirilmiş, basit, saydam sırlardır. İspanya’daki bir başka önemli ince film tabakası lüster üretim merkezi olan Malaga’da yapılan kazılarda 13. yüzyıl ortalarında üretilmiş bir tür seramik ortaya çıkmıştır. Bu seramikler; örtücü kalaylı sırla kaplanmış, üzerine kobalt-mavi ve altın-sarı lüster uygulanmıştır (Şekil 3.10) [41].



Şekil 3.9. Malaga, 1300-1350, gözenekli hamur, kalay sırlı üzerinde, Endülüs-Mağribi lüsteri, Victoria ve Albert Müzesi [41]

3.3.7.2. İspanyol Mağribi (Hispano-Moresque) lüsteri

Erken dönem Manises lüsteri, genellikle sarı-amber altın renginde olup, 15. yüzyıl ortasında turuncu-altın rengi görülmeye başlanmıştır. Lüster pigmentlerinin bu dönemde % 25 dolayında bakır içerdiği ve düşük derecede fırınlandığı bildirilmiştir.

İspanya’da kabartmalı ve lüster ince film tabakasının içeren “Cuenca” kaplama seramikleri, Sevilla’da 15. yüzyıl sonunda üretilmiştir. Lüster ince film tabakası kabartılı tüm yüzeylere uygulanmıştır (Şekil 3.11) [41].



Şekil 3.10. Manises-Valencia, 1470-1500, gözenekli hamur, kalaylı sır üzerinde kobalt ve bakır lüster ince film tabakası, Victoria ve Albert Müzesi [41]

16. yüzyılda, Barcelona, lüster ince film tabakası içeren seramik üretiminin en önemli merkezlerinden biri olmuştur. Lüster ince film tabakası içeren seramikler bugün Katalonya seramikleri olarak bilinir. Katalonya lüsterlerinin canlı gümüşü-altın rengi, parlak ve sedefsidir. Büyük bir olasılıkla aynı dönem Valencia işlerinden daha düşük sıcaklıkta fırınlanmış olup, pigmentte eritici olarak potasyum veya sofr tuzu kullanılmıştır.

17. yüzyıl boyunca örtücü sırlar, yapılarındaki kalayın azaltılması sonucunda bozulmuş, lüster pigmentlerine konulan gümüş oranı da azaltılmıştır. 17. ve 18. yüzyıllarda bu yüzden lüsterlerin rengi genellikle kızıl veya turuncu altın rengine dönüşmüştür (Şekil 3.12) [41].



Şekil 3.11. Kavanoz, Valencia, 17. yüzyıl, gözenekli hamur, kalaylı sır üzerinde kahve altın lüster ince film tabakası, Victoria ve Albert Müzesi [41]

3.3.8. İtalya’da lüster

Lüster ince film tabakası içeren seramiklerin İtalya’ya özgü adı “Mayolika”dır. 15. ve 16. yüzyıllarda mayolika terimi sadece lüster ince film tabakası içeren seramikler için kullanıyorken, daha sonradan yanlış bir biçimde kalay sırlı kapların geneli için kullanılmıştır. Günümüzde mayolika terimi; lüster uygulamasının örtücü ham (pişmemiş) sır üzerine yapıldığı anlamını taşır. Bu teknikte ham sır üzerine uygulanan boyalar, pişirim sırasında sırn içine gömüldüğü için bu uygulamaya aynı zamanda “sır içi” lüster de denilmektedir [41].

3.3.8.1. Deruta’da lüster

Deruta’nın lüster ince film tabakası içeren seramiklerinde, öncelikle desen kontur şeklinde çizilerek ortaya çıkarılmakta, fırınlanmakta ve sonrasında lüster pigmenti fırça darbeleri ile geniş lekeler halinde ürün üzerine uygulanarak tekrar fırınlanmaktadır. Deruta lüsterinin kendine özgü rengi, içinde mavi-yeşil pırıltıları olan sedefsi bir pirinç sarısıdır. Erken örneklerde, renkte belirgin bir solukluk vardır. 1520’den sonra üretilmiş örneklerde ise turuncu-sarı renkli bir lüster tabakası göze çarpmaktadır (Şekil 3.13) [41].



Şekil 3.12. Deruta, 1515-1520, gözenekli hamur, kalaylı sır, sırıçi mayolika ve altın lüster, Victoria ve Albert Müzesi [41]

3.3.8.2. Cafaggiolo ve Gubbio'da lüster

Gubbio'ya ait olduğu düşünülen erken dönem pembe ve amber renkli gümüş lüster ince film tabakası içeren seramikler, Deruta seramiklerine çok benzemekte, ayırt edilmelerini de güçleştirmektedir (Şekil 3.14). Gubbio'nun özenli lüster uygulamaları ve başarılı renkleriyle isim yaptığı tarihler 1515 ile 1525 arasındır. Bu dönem seramiklerinde, kırmızı, gümüş ve altın rengi lüsterle, mavi ve diğer renkler kullanılmıştır [41].



Şekil 3.13. Vazo, Gubbio, 1500-1510, Usta Giorgio Atölyesi, gözenekli hamur, kalaylı sır üzerine mayolika ve yakut kırmızısı lüster ince film tabakası, Victoria ve Albert Müzesi [41]

3.4. İnce Film Tabakası Lüsterlerin Sınıflandırılması

İnce film tabakası lüsterler pişirim şekline göre indirgen ortam ve yükseltgen ortam lüsterleri olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [41].

3.4.1. İndirgen ortam lüsterleri

İndirgenme; lüster kompozisyonunda bulunan metal tuzlarının, oksijensiz bir ortamda, metale indirgenmesidir. İndirgen ortam; fırının içine atılan; yaş odun, talaş,

yağ, naftalin, v.b. yanıcı ve duman verici maddelerin ya da gazların fırın içinde karbon monoksit oluşturması ile sağlanmaktadır. İndirgen ortam lüsterleri, hazırlama ve uygulama yöntemine göre iki gruba ayrılmaktadır [41]:

- a. İndirgenmiş pigment (kil-macun) lüsterleri (sır üzeri lüsterler)
- b. İndirgenmiş sır lüsterleri (sır-içi lüsterler)

3.4.2. Yükseltgen ortam lüsterleri

Yükseltgen ortam lüsterleri; oksijence zengin olan yükseltgen pişirim ortamında, bölgesel bir indirgen etki yapan rezinatlar (reçineler, yağlar) yardımıyla geliştirilen lüsterlerdir. Yükseltgen ortamda geliştirilen lüsterler, genel olarak üç gruba ayrılmaktadır (Şekil 3.15) [41]:

- a. Sıvı yıldızlar ve rezinat lüsterleri
- b. Buharlaştırma lüsterleri
- c. Metale doyurulmuş sırlar



Şekil 3.14. Fırın ortamına göre lüsterlerin sınıflandırılması [32]

3.5. Sır üzeri lüster zemininde kullanılan sırlar ve özellikleri

Lüster tabakasının oluşumunda önemli olan sırnın yumuşama noktasına ısıtılması ve lüster macunu içerisindeki pigmentlerin indirgenebilmesidir [42]. Eğer lüster pişirimi

sırın yumuşaması sıcaklığı altında ise lüster ince film tabakası sır üzerine tutunamamakta, sırın yumuşama sıcaklığı üzerinde ise, sır gereğinden fazla yumuşayarak, lüster tabakası sırın içine gömülmekte ve indirgeme sonucunda lüstersiz bir yüzey elde edilmektedir [41].

Mevcut lüster ince film tabakalarının çoğu, yüksek alkali içerikli, eriyebilen sırlar üzerine uygulanmıştır. Bunun ilk nedeni; sodyum ve potasyum gibi alkali içeren sırlar üzerinde gümüş ve bakırın metalik parlaklıklar göstermesi daha kolay olmaktadır çünkü sırın moleküler yapısı gümüş ve bakır atomlarının yapıya kolayca girmesine olanak sağlamaktadır. İkinci nedeni; sodyum-potasyum-oksijen bağı, karbon dioksit ile fırın içerisinde sağlanan indirgen ortamda parçalanmayacak kadar güçlüdür. Üçüncü nedeni; alkali içeren sırların yumuşama sıcaklıkları nispeten düşüktür, bu da lüster yapımında avantajlı bir durumdur. Son olarak da; gümüş ve bakır düşük kızıl sıcaklıkta (600-620°C aralığı) dahi uçucudur, sıcaklığın artması ile de daha uçucu olmaktadır. Bu nedenle; lüster pişirim sıcaklığı ne kadar düşük olursa, o kadar az metal kaybı olmaktadır [42].

3.6. Sır Üzeri İnce Film Tabakası Lüster Yapısında Yer Alan Bileşikler ve Yardımcı Malzemeler

Sır üzeri lüsterlerin yapısında bulunması zorunlu olan üç temel madde bulunmaktadır:

Pigmentler: Fırınlama sırasında; sırın yumuşaması, pigmentin içindeki eriticilerin (flaks) yardımıyla ya da her ikisinin de etkisi ile lüster sıra yapışmaktadır. Sıcaklık, sırın yumuşaması ve indirgeme esnasında, indirgeyici gazların, kimyasal tepkimeyi zamanında ve yeterince gerçekleştirebilmesi için en gerekli unsurdur. Sıcaklık, kil-macun içindeki gümüş ve bakır bileşiklerini, indirgen ortamdan etkilenerek lüster oluşturmaya duyarlı hale getirmektedir. Pigmentler; içeriklerinde flaks (eritici) yer alıyorsa; aktif pigmentler (flakslı pigmentler), flaks içermiyor, zemin sırnın yumuşaması ile sır yüzeyine yapışıyorlarsa; pasif pigmentler olarak iki gruba ayrılmaktadır [41].

Kil taşıyıcılar: Lüsterleşme prosesinde kilin ana işlevi, lüster oluşturan metaller için taşıyıcılık yapmak, ikinci işlevi ise pigmenti seyrelterek, metal bileşimini indirgenmeye, daha duyarlı hale getirmektir. İnce film tabakası lüster renginin canlılığı, metalin, taşıyıcı kile oranı ile bağlantılıdır. Okrlu killer daha düzgün yüzey sağladıklarından dolayı tercih edilmektedirler. Taneli yapıları karbon monoksidin pigmente daha kolay nüfuz etmesine izin vermekte ve böylece indirgeme etkisini arttırmaktadır. En uygun kil taşıyıcılardan bir diğeri ise kaolendir. Okra göre daha refrakter olmasından dolayı sıra az tutunmakta ve lüster pişirimi sonrası yüzeyden kolay uzaklaştırılmaktadır [42]. Sır üzeri ince film tabakası lüsterlerde, kil-macunların hazırlanışında kıvama ve uygulamaya dikkat edilmelidir. Çünkü hazırlanan karışımın çok koyu olması ve uygulanacak parça üzerinde çok kalın uygulanması durumunda, lüster oluşumunu sağlamak yerine engel olmaktadır [41].

Metal bileşikler: Gümüş ya da bakırın herhangi bir bileşiği ya da karışımları doğru koşullarda iyi lüster oluşumu sağlamaktadırlar ancak indirgenmeye aynı derecede duyarlı değildirler. Örneğin; sülfürler, nitratlar ve klorürler; oksit ve karbonatlara göre daha kolay indirgenmektedirler. Ayrıca; metalik bileşiklerin tane boyutlarının da lüster oluşumda önemli etkisi bulunmaktadır. Taneler ne kadar küçükse lüster oluşumu daha kolay olmaktadır. Eğer metal bileşikler iri tanelerden oluşuyorsa, lüster oluşumu için daha uzun indirgeme süreleri gerekmektedir.

Pigment macunundaki metal bileşiklerinin oranı çok önemlidir. Metalce çok zengin pigmentler zor indirgenmekte, düşük oranlı olanlar ise soluk renkler vermektedir. % 40 dolayında metal bileşiği içeren pigmentler önerilmektedir.

Tüm metal bileşikler, öğütülüp kil taşıyıcı ile homojen olarak karıştırıldıktan sonra en iyi lüster oluşumunu sağlamaktadırlar [42].

3.7. İnce Film Tabakası Lüster Konusunda Yapılan Çalışmalar

Lüster ince film tabakası hakkında dünyada son yıllarda pek çok araştırma grubu çalışmalar yapmakta olup, inceledikleri numuneler farklı olsa da elde edilen sonuçlar

benzerdir. Ancak bu gruplar; sır içi ve/veya sır üzeri lüster tabakasını üretmekten ziyade, tersine mühendislikle lüster oluşum mekanizmalarını anlamak ve lüster ince film tabakası içeren numuneleri ileri teknoloji cihazlarıyla karakterize etmek konularında çalışmaktadır. Lüster konusunda özellikle 2001 yılından bu yana yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir:

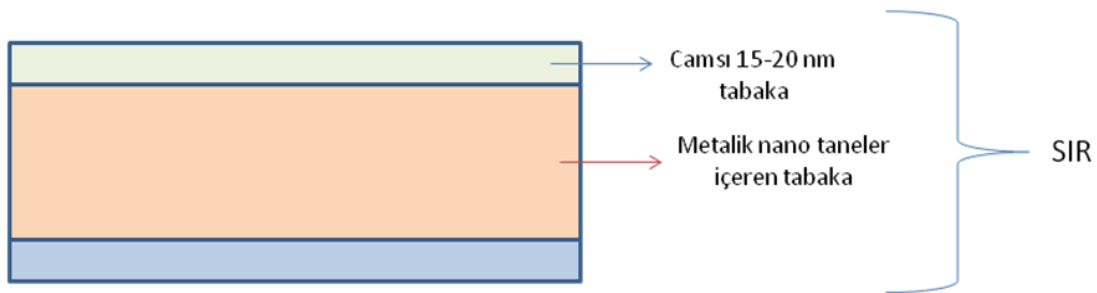
Bamford [43] ve Perez [44] yaptıkları çalışmalarda, lüsterin kalaylı sırla sırlanmış bir seramiğin üzerine, indirgeyici bir ortamda, bakır ve gümüş bileşiklerinin, kil ve okr ile karıştırılmasıyla hazırlandığını ve üretimin ince nanoyapılı metalik film üretimine benzediğini göstermiştir. Yakın zamanlara kadar, bu ince film tabakasının, metalik özellikleri tam olarak açıklanamasa da bakır ve gümüş bileşiklerinin metalik hallerine indirgenmesinden, redükleyici ortamın sorumlu olduğu düşünülmüştür.

Kingery ve ark. [26] ve Spitzer-Aronson [45] yaptıkları çalışmalarda farklı ince film tabakası lüster renklerini elde etmek için çeşitli reçetelerin kullanıldığını belirtmişlerdir. Aynı reçete kullanılsa bile, ısıl işlem koşullarına bağlı olarak, farklı ince film tabakası lüster renklerinin elde edilebileceğini söylemişlerdir.

Molera ve ark. [46] yaptıkları çalışmada; antik çağlarda seramiklere uygulanan lüster tabakalarının kompozisyonlarını belirlenmeye çalışmıştır. Paterna (İspanya)'da yapılan "Les Olleries Xiques" adındaki çalışma programında, lüster ve dekorasyon için reçeteler geliştirilmiş ve eski seramikler incelenmiştir. Lüster reçetelerinin; (biraz sirke ilaveli) ağırlıkça %50 kil mineralleriyle karıştırılmış, bakır ve/veya gümüş bileşikleri (sülfidler, sülfatlar, karbonatlar, bakır sülfid, gümüş sülfid, realgar (AsS), As₂S₃ veya HgS gibi) sulu süspansiyonlar olduğu saptanmıştır. 19. ve 20. yüzyıl reçetelerin de ise HgS, sülfür, sülfidler ve jips kullanıldığı bildirilmiştir. Bakırın, tenorit formunda ve gümüşten daha yüksek oranlarda olduğu görülmüştür (ağırlıkça Cu/(Ag⁺ Cu) >> %80). Bileşimde bulunan gümüşün, gümüş sülfat formunda olduğu tahmin edilmiştir. Zinober oranı yaklaşık olarak % 30 olarak belirlenmiştir. Redükleyici ortamda pişirmenin, bakır ve gümüş bileşiklerinin metalik Cu ve Ag'e dönüşümü için gerekli olduğu, lüster ince film tabakası içeren seramiğin

son pişirme sıcaklığının, sırn yumuşama sıcaklığına erişmemesi gerektiği (yüksek kurşunlu sırlarda yaklaşık 600°C), aksi takdirde lüsterin sır içine tamamen geçebileceği bildirilmiştir.

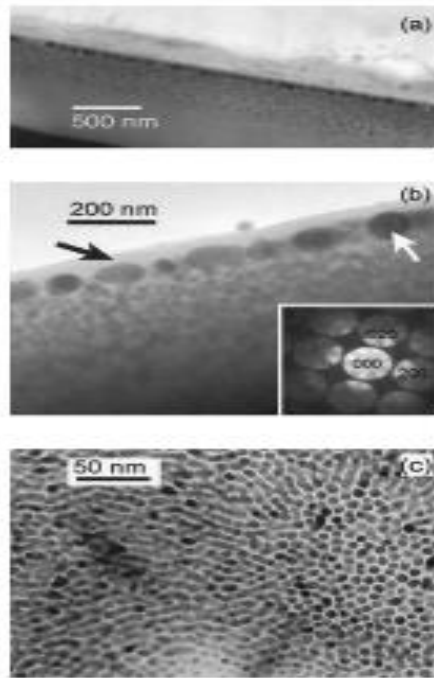
Borgia ve ark. [47] yaptıkları çalışmada lüster tabakasının insanlar tarafından üretilebilen ilk nanoyapılı ince metalik film olduğunu göstermiştir. Çalışmada 13-16. yüzyılda arasında farklı bölgelerde ve farklı dönemlerde üretimi yapılmış altın ve bakır renkli lüster tabakası içeren numuneler toplanarak, mikro yapıları ve özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ince film tabakası lüsterin, sırlanmış seramikler üzerine uygulanan dekoratif metalik bir ince film tabakası olduğu, bakır ve gümüş bileşiklerinin indirgenmesi kontrol edilerek, düşük sıcaklıklarda ($\approx 650^\circ\text{C}$) elde edildiği belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmada; Şekil 3.16'da gösterilmeye çalışıldığı gibi, lüster tabakasının, 200-500 nm kalınlığında, bileşiminde silisyumca zengin matriks içerisinde dağılmış, küresel nanotanelerden oluştuğu ve dış kısmında yaklaşık 10-20 nm kalınlığında metal içermeyen camsı bir tabakanın varlığı belirlenmiştir. Lüster tabakasında bulunan gümüş nanotaneleri, bakır tanelerinden farklı olarak 5-100 nm çaplı aglomeralar şeklinde görülmüş olup, bu kompozit yapının optik özelliklerinin, matriks ve tane boyutuna bağlı olduğu düşünülmüştür.



Şekil 3.15. Lüster ince film tabakasının şematik gösterimi [47]

Perez-Arategui ve ark. [48]; Catalonia, Paterna, Manises ve Sant Perede Rodes'tan altın sarısı, kırmızı ve altın renkli lüster içeren genelde müzelerden temin edilen örneklerdeki lüster tabakasının karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir.

Lüster tabaka kalınlığının ≈ 10 nm olduğunu ve lüster tabakasını oluşturan bileşiklerin; lüster boyası, okr ve eritici bileşenlerden oluştuğunu belirlemişlerdir. Lüster tabakasındaki Na_2O oranının yüksek olması, flaks olarak görev yapmak üzere ekstra sodyum ilave edildiğini göstermiştir. Bu nedenle, lüster tabakasının ısıl işleminde bakır ve gümüş metal taneleri, kurşunsuz camsı matrikse gömüldüğü görülmüştür. Son olarak bu camsı tabaka, hemen altında bulunan elementel altın ve gümüş tanelerini koruyucu bir tabaka görevi yaparak, lüsterlenmiş seramiklerin yüzyıllarca aynı parlaklığı korumasını sağlandığı düşünülmüştür. Şekil 3.17, bakırımsı renkli lüster içeren inceledikleri örneklerin TEM fotoğraflarını göstermektedir. SEM/EDS analizlerine göre % 1-10 (ağırlıkça) oranında bakır ve gümüş saptanmıştır. Sonuç olarak, lüster rengi ve parlaklığının bakır ve gümüşün gerçek miktarlarından çok, bakır/gümüş oranına bağlı olduğu ve bunun da lüster tabakasının optik özellikleriyle bağlantılı olduğu belirlenmiştir [48].






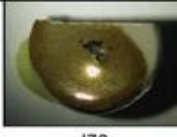


Şekil 3.16. Bakırımsı renkli lüster ince film tabakası içeren örneklerin TEM görüntüsü [48]

Padovani ve ark. [49] yaptıkları çalışmada, Rönesans dönemi seramiklerinin sırlarındaki bakır nanotanelerinin incelemeleri için EXAFS, XRF, UV-Vis. spektrometre analizleri kullanılmıştır. Ag nanotanelerinin seramik yüzeyine altınımsı

renk verirken, Cu nanotanelerinin kırmızı bir renk ortaya çıkardığı belirlenmiştir. Lüster ince film tabakasının başlangıçta Cu ve Ag'un, alkali iyonlarla yer değişimini takiben, çekirdeklenme ve metal nanotanelerinin büyümesiyle oluştuğu bildirilmiştir.

Smith ve ark. [50] yaptıkları çalışmada; bakır, gümüş ve bakır+gümüş lüsterleri 13. yüzyıldan örnek alınarak, laboratuvar koşullarında tekrar üretmiş ve oluşturulan lüster tabakasının özelliklerini; yüzeyin mikroprob ile analizi, XRD, UV-Vis. spektrometre, XANES (X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy), EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), SEM, TEM ve AFM ile incelemiştir (Tablo 3.1). Çalışmanın sonunda, lüster tabakasında metalik bir parlaklık elde edebilmek için, alttaki sır tabakasının mutlaka kurşun esaslı olması gerektiği görülmüştür. Bu durum; Abbasilerden ileriki dönem İslami ürünlere doğru, sır tabakalarında neden kurşun içeriğinin giderek daha fazla kullanıldığını açıklamaktadır. Görünüşünde altınimsı bir renk vermesi nedeniyle gümüş ağırlıklı lüster ince film tabakalarının, daha kuvvetli redükleyici ortamda ısıl işlem gerektirdiği görülmüştür. Bakır ağırlıklı lüster tabakalarının, seramik yüzeyine koyu kahveye yakın bir renk ve metalik altın parlaklığı vermekte olduğu belirlenmiştir. Kurşunsuz sır üzerine uygulanan lüster tabakalarının metalik bir parlaklık göstermediği tespit edilmiştir.

Tablo 3.1. Lüster ince film tabakası içeren numunelerinin yeniden üretimi [50]

Sır Nanoparçacıklarının boyutu Boyut dağılımı	Yüksüz 10-20nm Homojen	%32 PbO ile 3-5nm Heterojen
Cu ⁰ ve kuprit	 J6	 J65
Ag ⁰	 J126	 J76
Kuprit, Cu ⁺² ve Ag ⁰	 J17	 J93

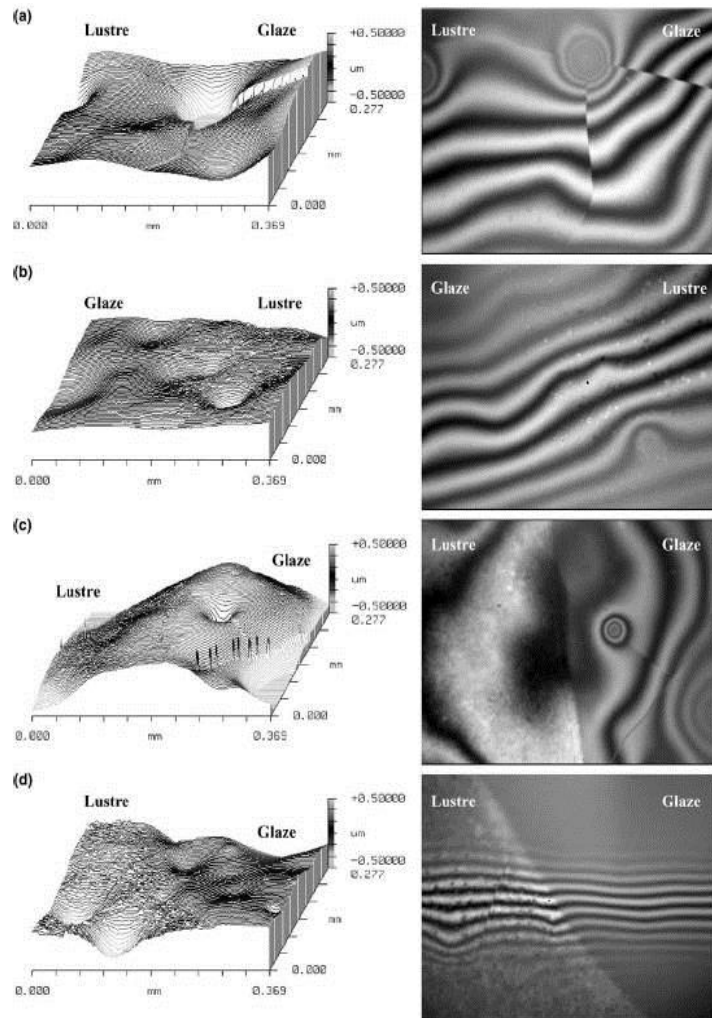
Pradell ve ark. [51] yaptıkları çalışmada, ısı işlem esnasında yüksek sıcaklık XRD kullanarak, zinoberin bozunma ve ortama yayılma sürecini anlamaya çalışmıştır. Lüster ince film tabakası kompozisyonun; ağırlıkça % 40 kil, % 7,5 kuvars, % 7,5 demir oksit (hematit), % 13 bakır oksit (tenorite), % 2 gümüş sülfür (Ag₂S) ve %30 zinober (HgS) olduğu çalışmadan elde edilen sonuçlardan zinoberin, lüster kompozisyonunda bulunan bakır için redükleyici bir eleman olarak görev yaptığı anlaşılmıştır. Zinober, bozunması sonucunda sülfürce zengin bir ortam oluşturarak, Cu⁺ ve Ag⁺ ile sülfür içeren fazlar oluşturmakta ve zamanından önce metalik gümüş oluşumuna engel olduğu görülmüştür. Lüster tabakasının oluşturulmasında, zinober yerine elementel kükürt kullanımıyla benzer fazlar elde edilebiliyorsa da, benzeri ortamın oluşturulması için, sıcaklığın yaklaşık 500°C olması gerektiği ve bu sıcaklığın ise nanoyapılı lüster tabakasının oluşturulabilmesi için yeterli gelmediği tespit edilmiştir.

Padovani ve ark. [52] tarafından gümüş ve bakır nanokümlerinin EXAFS ile incelemesinin yapıldığı bir çalışmada, SEM ve TEM ile lüster tabakası üzerindeki metalik ve oksitlenmiş kısımlar birbirinden tam ayıramamışken, EXAFS ile Cu, Cu⁺ ve Cu⁺² ya da Ag veya Ag⁺ tanımlamaları yapılabilmektedir.

Çalışmada; altın renkli lüster tabakası rengine Ag nanokümelere dağılımının neden olduğu ve incelenen lüsterde gümüşün çok seyrek metalik formda olduğu, bakırın ise tamamen oksitlenmiş olduğu bulunmuştur. Kırmızı lüster tabakası rengine ise, bakır nanokümelere neden olduğu ve burada bakırın neredeyse tamamen oksitlendiği saptanmıştır.

Pradell ve ark. [53] yaptıkları çalışmada kurşunlu sırtı, kurşun silikatın pişirilmesiyle elde etmiş, sağlığa daha zararlı olan PbO ve kuvars karışımını kullanmamıştır. Su içerisinde süspansiyona alınan lüster ham boyası, pişirilmiş kurşunlu sırt üzerine fırçayla uygulanmış ve kurutulmuştur. Lüster ince film tabakası kompozisyonu % 50 kil mineraliyle karıştırılmış demir oksit, bakır ve/veya gümüş bileşikler, sülfür içeren bir bileşik, metal sülfürler (realgar) ya da zinober veya AsS/Hg₂S realgar, jips gibi sülfatları içermektedir. Lüster tabakasının oluşumunu gözlemek için 20 dakikalık aralıklarla numuneler 500–525–540 ve 550°C’de kontrol edilmiştir. Numunelerde metalik parlaklığın 540°C’de görülmeye başladığı ve 550°C’de ise daha yüksek miktarda yansıma elde edildiği gözlenmiştir. Oluşturulan lüster tabakası elektron mikroskopla incelenmiştir. Deneysel sonuçlar lüster tabakasının, metal camsı bir kompozit tabaka olduğunu ve pişirme sırasındaki lüster pigmentleriyle, sırt arasındaki reaksiyon sırasında oluştuğunu göstermiştir. Lüster tabakasının yüzeyinde yapılan mikroprob analizleri alkali sırdaki K⁺ (Na⁺) gibi alkali ile lüster macununda yer alan Cu⁺ (Ag⁺)’nın arasında, iyonik bir yer değişimi olduğunu göstermiştir. Boya karışımında bakır, potasyum ve sodyum içeren sülfatların varlığının, bu yer değişim mekanizmasının olması için gerekli olduğu düşünülmüştür. Sırt içerisinde metal iyonların redüksiyonunun (indirgenmesi), metal nanotanelerini oluşturduğu belirlenmiştir. Nötr atomların yavaş hareketleri, oluşan tanelerin küçük boyutlu olmasına neden olduğu düşünülmüş ve bu nedenle bakır ve gümüş metal tanelerinin boyutlarının birkaç nanometreden, on ve katları şeklinde nanometre boyutlarına kadar değiştiği saptanmıştır. Tanelerin boyut ve yoğunluğunun, lüster tabakasının optik özellikleriyle direkt olarak bağlantılı olduğu belirlenmiştir.

Roque ve ark. [54] yaptıkları çalışmada, lüster ince film tabakasındaki metalik Cu ve Ag nanotanelerinin büyümesi ve çekirdeklenmenin işaretleri AFM ile yüzey karakterizasyonu ve White Light Interferometry (WLI) yapılarak çözümlenmeye çalışılmıştır. Çalışmada hazırlanan lüster karışımı; ağırlıkça % 12 kuvars, % 43 illit, % 10 kalsit, % 15 Fe_2O_3 , % 7 jips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), % 13 tenorit (CuO) ve \sim % 0,15 Ag_2O şeklindedir. Lüster karışımı suyla karıştırılarak, bir fırça yardımıyla kurşun esaslı sır üzerine uygulanmıştır. Lüster macunu sır üzerine uygulandıktan sonra kurumaya bırakılmış ve fırında ısıl işleme ($\sim 550^\circ C$) tabi tutulmuştur. Elde edilen lüster tabalarının beyaz ışık interfometri ve AFM kullanılarak elde edilen görüntüleri Şekil 3.18’de verilmiştir.



Şekil 3.17. Modern lüster ince film tabakaları replikasyon numunelerinin WLI görüntüleri [54]

Pradell ve ark. [55] yaptıkları çalışmada, seramiklerin lüster ile dekorasyonu ve metalik lüster oluşumunun incelenmesi amacıyla yapılan bir çalışmada, bakır ve gümüş esaslı lüster tabakaları, Ortaçağ reçetelerine göre laboratuvarında üretilmiştir. Sırdan gelen Na^+ ve/veya K^+ gibi alkalilerin, lüster boyası tabakasından gelen Cu^+ ve Ag^+ ile iyonik olarak yer değiştirmesi, oksitleyici veya inert atmosferde pişirim yapılarak sağlanmıştır. İyonik yer değişim için redükleyici bir atmosfer kullanımının Cu^+ ve Ag^+ 'nın metalik forma indirgenmesi için gerekli olduğu belirlenmiştir. Bu indirgeyici ortamda, nanokristalin metalik bakır ve metalik gümüş oluştuğu, oluşan nanokristallerin boyutları, bakır için 15-20 nm, gümüş için 5-20 nm olarak belirlenmiştir. Metalik lüster ince film tabakasının oluşumu için sır kompozisyonunun çok önemli olduğu, kırmızı rubi renkli metalik olmayan bakır lüsterleri ve kahverengi lekeli yeşil renkli metalik olmayan gümüş lüsterlerinin, alkali esaslı sırlar kullanıldığında oluştuğu saptanmıştır. Buna karşılık; alkali-kurşun esaslı sır kompozisyonlarının karışımından oluşan sırlar üzerine uygulanan lüster tabakalarında, bakırımsı metalik ve altın metalik gümüş lüster renkleri elde edilmiştir. Her iki durumda da lüster tabakasındaki toplam bakır ve gümüş oranıyla, oluşan nanotane boyutlarının benzer olduğu görülmüştür. Bu nedenle; bir lüster tabakasının metalik veya metalik olmayan bir görüntü sergilemesinin taneler arası uzaklığa bağlı olabileceği düşünülmüştür.

Smith ve ark. [56] yaptıkları çalışmada 13.yüzyılda Paterna'da üretilmiş lüster ince film tabakası içeren bir numune üzerinde EXAFS ve mikroprob analizleri yaparak, renk geçişlerini çözümlenmeye çalışmıştır. İncelenen örnek tipik kırmızı ve yeşil renklendirmeler gösterirken, Cu/Ag için farklı oranlar sergilemektedir. Yapılan incelemeler sonucunda lüster ince film tabakalarının kenarlarından ortasına doğru farklı renk geçişlerinin olduğu gözlenmiştir. XRF haritalama ve mikro EXAFS çalışmalarıyla, seramik örnek üzerindeki küçük motiflerde ve büyük bir dekoratif örneğin kenar kısımlarında, bu büyük dekoratif örneğin merkezinde olanından da yüksek oranlarda, metalik bakır olduğu belirlenmiştir.

Reillon ve ark. [57] yaptıkları çalışmada lüster tabakası içeren seramiklerin optik ve kolorimetrik özelliklerinin modellenmesi yapmıştır. Gümüş nanotanelerinin, altınımsı

görünümüne neden olurken, bakır nanotanelerinin de rubi (yakut kırmızısı) kırmızı bir görünüme sahip olduğu ve lüster tabakasının optik özelliklerinin kimyasal kompozisyonuna bağlı olduğu bildirilmiştir.



Molera ve ark. [58] yaptıkları, Ortaçağa uygun lüster renkleri ve parlaklığı için anahtar parametrelerin saptanmaya çalışıldığı çalışmada, Ortaçağ reçeteleri kullanarak, farklı renklere sahip lüster tabakalarını, kontrollü laboratuvar koşullarında üretmeye çalışmıştır. Farklı boya reçetelerinin, sır kompozisyonlarının ve pişirim sıcaklığıyla, pişirim atmosferinin Ag/Cu nanokompozit tabakasının özelliklerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada; ağırlıkça % 50 illit esaslı kil, % 10 Fe₂O₃, % 30 HgS ve % 10 CuO ile 50 illit esaslı kil, % 10 Fe₂O₃, % 30 HgS ve % 10 AgNO₃ olmak üzere 2 farklı lüster reçetesi kullanılmıştır. Lüster uygulaması, ticari alkali esaslı cam ile ticari alkali esaslı frit, yüksek kurşun içerikli frit ve ikisinin karışımıyla hazırlanarak, 1000°C'de ısıl işlem yapılmış frit kullanılmıştır. Isıl işlemler; oksitleyici (hava), nötr (Ar atmosferi) ve redükleyici ortamda (% 5 H₂ ve % 95 N₂ karışımı) yapılmıştır. Isıl işlemler; 50°C ısıtma hızı, maksimum sıcaklıkta 30 dakika bekleme ve 100°C/dak. soğutma rejimleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda geliştirilen lüster ince film tabakalarının özellikleri Tablo 3.2 ve Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.2. Lüster ince film tabakasının nötr, nötr-indirgeyici ortamda alkali/kurşun esaslı sır üzerinde görünümü [58]

Lüster boyası	Referans numune	Pişirme rejimi	Renk	Metalik Parlaklık	Kompozisyon (%)	UV-Vis.		
						Dalgaboyu (nm)	Boyut (nm)	
Sc1	33		Nötr	Sarı	Yok	<%4 Cu		
	34		Nötr+ Redükle yici	Yakut kırmızı	Yok	<%5 Cu	567,8 (1,2)	7,5 (1,3)
	1		Nötr	Sarı	Yok	<%4 Cu		
	6		Nötr+ Redükle yici	Yakut kırmızı	Yok	<%5 Cu	568,5 (0,4)	9,3 (0,1)
	63		Nötr	Sarı	Yok	<%4 Cu		
	64		Nötr+ Redükle yici	Kırmızı kahve	Bakırimsı	<%5 Cu	559,1 (1,6)	
	49		Nötr	Kahverengi noktalar	Yok	<%1 Cu		
	50		Nötr+ Redükle yici	Sarı/yeşil+kahverengi noktalar	Yok	<%5 Cu	402,4 (0,2)	5,7 (0,1)
	12		Nötr	Kahverengi noktalar	Yok	<%0,2 Cu	409,0 (1,1)	
	126		Nötr+ Redükle yici	Sarı/yeşil+kahverengi noktalar	Yok	<%5 Cu	410,1 (0,3)	
	117		Nötr	Kahverengi noktalar	Yok	<%0,1 Cu		
	116		Nötr+ Redükle yici	Sarı/yeşil+kahverengi noktalar	Altın	<%2 Cu	385-465	

Zinober içeren sırlar üzerine uygulanan, lüster reçetelerinde başarılı sonuçlar alınmıştır. İnce film lüster tabakasının optik özellikleri ve metalik parlaklığının, nanotanelerin yoğunluğuna ve boyutuna bağlı olduğu belirlenmiştir. İslami lüsterlere ait yazılı bilgilerde olduğu gibi, bu çalışmada da metalik parlaklık, özellikle kurşun içeren sırların üzerine yapılan çalışmalarda elde edilmiştir. Alkali esaslı sırlardaysa, istenilen parlaklık elde edilememiştir [58].

Tablo 3.3. Karışım alkali sırlarda farklı pişirme sıcaklıklarında ve nötr-indirgeyici ortamda elde edilen lüster ince film tabakasının görünümü [58]

Lüster boyası	Referans numune		T _{max} (°C)	Renk	Metalik Parlaklık	Kompozisyon (%)	UV-Vis.	
							Dalgaboyu (nm)	Boyut (nm)
Sc1	74		480	Açık kahve	Yok		559,8 (1,2)	6,8 (0,7)
	68		500	Kahverengi	Yok	<% 1,3 Cu	562,5 (4,2)	7,5 (0,4)
	70		520	Kırmızı	Yok	<% 1,5 Cu	567,3 (0,9)	8,0 (0,6)
	75		530	Kırmızı	Yok	<% 1,8 Cu	566,9 (1,3)	8,4 (0,2)
	71		540	Kırmızı	Yok	<% 2 Cu	566,6 (1,9)	7,9 (0,6)
	65		550	Kırmızı	Bakırmsı	<% 3,5 Cu	562,9 (1,2)	7,8 (0,2)
	73		580	Kırmızı	Bakırmsı	<% 5,4 Cu	569,7 (1,7)	5,3 (0,2)
	67		480	Kırmızı/ Kahverengi	Bakırmsı	<% 16 Cu	554,9 (1,3)	8,1 (0,5)
Sc2	86		450	Açık sarı	Yok		348,7 (0,8)	2,7 (0,3)
	83		480	Açık sarı	Yok		356,1 (1,6)	2,3 (0,1)
	77		500	Sarı/yeşil+kahverengi noktalar	Yok	<% 0,5 Ag	371,1 (0,7)	2,8 (0,2)
	82		520	Sarı/yeşil+kahverengi noktalar	Yok	<% 1 Ag	363,8 (0,4)	2,1 (0,1)
	78		540	Sarı/yeşil+kahverengi noktalar	Yok	<% 1 Ag	374,0 (0,08)	2,4 (0,2)
	76		550	Sarı/yeşil+kahverengi noktalar	Altın	<% 2,2 Ag	345-468	
	80		580	Sarı/yeşil+kahverengi noktalar	Altın	<% 0,9 Ag	343-464	
	87		600	Sarı/yeşil+kahverengi noktalar	Altın	<% 1 Ag	348-427	

Pradell ve ark. [39] yaptıkları çalışmada, kurşunsuz ve yüksek kurşunlu cam (sır) üzerine uygulanan, lüster nanotabakasının karakterizasyonu ve farklılıklarının saptanması çalışmaları gerçekleştirmiştir.

Eski reçetelere göre hazırlanan Cu esaslı lüster tabakası, laboratuvar ortamında, kurşunsuz ve % 32 PbO içerikli yüksek kurşunlu sır üzerine uygulanmış ve elastik iyon backscattering spektrometresiyle (EIBS) incelemeler yapılmıştır. Sonuçlara göre; lüster tabakasından metalik bir yansıma elde edilmesi, yüksek oranda kurşun içeren bir sır üzerine uygulanmasına ve metal nanotanelerin daha büyük olmasına bağlı olduğu saptanmıştır. Lüster tabakasından metalik olmayan bir yansıma ise, kurşunsuz sırlarda ve daha düşük tane yoğunluğu ve küçük boyutlu nanotaneler ile mümkün olduğu görülmüştür [39].








Pradell ve ark. [59] yaptıkları çalışmada, eski lüster ince film tabakası içeren örnekler ve 9. yüzyıl Irak lüsterlerine benzer, kalayla opaklaştırılmış alkali kurşun sır üzerinde Cu ve Ag bileşiklerinin karışımlarının pişirilmesiyle elde edilmiş lüster ince film tabakası içeren örnekler incelemiştir. Lüster tabakasından, büyük miktarlarda Ag nanotaneleriyle, Cu^+ ve Cu^{+2} sır içinde çözündüğü zaman, amber veya koyu kahve renk gözlenmiştir. 9. ve 10. yüzyıl Irak lüster ince film tabakası içeren örneklerindeki yeşil renk, ortamda Cu olmayıp veya çok çok az olup, gümüşün bolca bulunduğu lüster kompozisyonlarında ortaya çıkmıştır. Irak kökenli eski lüster ince film tabakası içeren numunelerin analizlerinde, Ag'ce zengin lüsterlerde yansıma saptanmıştır.

Pradell ve ark. [60] tarafından İslami lüster üzerine yapılan başka bir çalışmada; 19. yüzyıldakilere benzer lüster tabakasının laboratuvar koşullarında replikasyonu yapılmıştır. Lüster tabakasının özellikleri farklı boya ve sır kompozisyonlarıyla, farklı atmosfer ve pişirme koşullarında denemeler yapılarak, Ortaçağdaki lüsterin özelliklerine benzer özellikler elde edilmeye çalışılmıştır. Lüster tabakasının istenen parlaklık ve renkte elde edilmesi, yeniden üretilen veya replikasyonu yapılan tabakanın mikroyapısal, kimyasal ve optik özelliklerinin sıkı kontrolüyle mümkün olduğu saptanmıştır.







Gutierrez ve ark. [61] yaptıkları çalışmada; ağırlıkça % 60 illit, % 10 CuO ve/veya $AgNO_3$ ve % 30 HgS bileşimindeki lüster boyasını sodyum ve potasyumca zengin sır

üzerine uygulamıştır. HgS'ün ortamda bozunmasıyla, Cu^{+2} 'nin Cu^{+} 'ya dönüşümü sağlanmış, bakır ve gümüş içeren bileşiklerden oluşan bir eriyik oluşmuş, lüster tabakasının görünümü özellikle 9. yüzyıl Irak seramiklerine benzer şekilde, mavi yanardöner etki veren koyu kahve renkli olmuştur. Tablo 3.4'te verilen dominant dalgaboyu (λ_d) değeri Ulbricht integrating sphere ile ölçülen reflektans ölçüm sonuçlarından hesaplanmıştır. Kurşun içerikleri mikroprob ile parlatılmış sır kesitlerinden belirlenmiştir. Sır yoğunlukları Fluegel ifadeleri kullanılarak hesaplanmıştır. Sırların kırılma indisleri ise X-ray absorption near-edge (XANES) ve X-ray absorption fine structure (EXAFS) spektroskopisi analizleri ile belirlenmiştir.

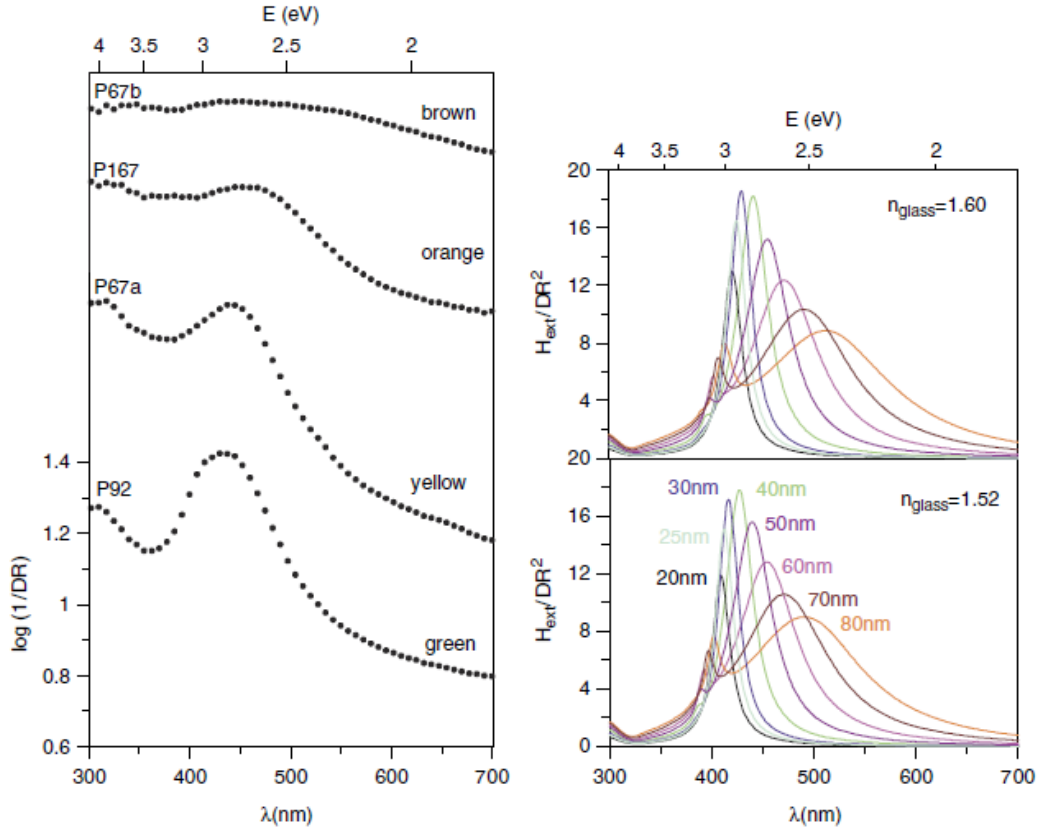
Tablo 3.4. İncelenen İslami Dönem gümüş lüster ince film tabakası içeren örnekler [61]

Numune				Sır			Lüster tabakası
Örnek	Renk λ_d (nm)	Parlaklık	PbO (% ağı.)	Yoğunluk (g/cm^3)	Kırılma indisi-n	Oksidasyon durumu (%atom)	
M.S.9.yüzyıl Abbasi Dönemi Irak	p67b	 Kahverengi 587,8	 Altın olmayan, mavimsi	6,9 (0,3)	2,51	1,52	100Ag^0 $12\text{Cu}^{+2} - 82$ Cu^+
	p67a	 Sarı - 579,0	Altın olmayan	4,3 (0,7)	2,49	1,52	100Ag^0 $3\text{Cu}^{+2} - 97$ Cu^+
	p51b	 Koyu yeşil 578,1	 Altın	13,9 (2,1)	2,50	1,54	100Ag^0 100Cu^+
	p51a	 Yeşil - 575,3	 Altın				

Tablo 3.4 devam. İncelenen İslami Dönem gümüş lüster ince film tabakası içeren örnekler [61]

Numune				Sır			Lüster tabakası
Örnek	Renk λ_d (nm)	Parlaklık	PbO (% ağı.)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kırılma indisi-n	Oksidasyon durumu (%atom)	
M.S.10.yüzyıl Abbasi Dönemi Irak	p37  Yeşil - 577,3	Altın olmayan	7,9 (0,4)	2,56	1,52	100 Ag ⁰	
M.S.11-12.yüzyıl Fatimi Dönemi Mısır	p99  Sarı - 580,3	 Altın, mavimsi kenarlar	37,0 (3,0)	3,40	1,59	-	
	p92  Yeşil - 577,0	 Altın ışıltılar	34,3 (1,1)	3,40	1,58	100 Ag ⁰	
	p167  Turuncu - 581,3	Altın olmayan	40,2 (2,3)	3,53	1,60	100 Ag ⁰ 100 Cu ⁺	

Renkleri yeşilden sarıya, turuncudan kahverengi kadar farklılık gösteren lüster ince film tabakası içeren örneklere ait UV-Vis. grafikleri ve Mie teorisi ile hesaplanan nanotane boyutları Şekil 3.19’da verilmiştir. Yeşil, sarı ve turuncu lüster ince film tabakası içeren örneklerin UV-Vis. grafikleri yaklaşık 430 nm’de kırmızıya kaymış, geniş ve yeşilden sarıya, sarıdan turuncuya gittikçe daha az yoğun olan bir ana SPR piki göstermiştir. Kahverengi lüster ince film tabakası içeren örneğin grafiğinin daha düz olduğu saptanmıştır. SPR piklerinin, lüster tabakasında farklı boyutlarda metal gümüş nanotanelerinin olmasından dolayı genişlediği görülmüştür. 50 nm’den büyük taneler kahverengi lüsterde olduğu gibi çift SPR piki oluşmasına neden olduğu, küçük gümüş nanotane kümeleri de kırmızıya kaymaya ve SPR pikinin genişlemesine neden olduğu görülmüştür [61].



Şekil 3.18. Lüster ince film tabakası içeren örneklere ait UV-Vis. grafikleri (solda), UV-Vis. grafiklerinden Mie teorisi ile hesaplanan nanotane boyutları (sağda) [61]











Politi ve ark. [62], Galleria Regionale di Palazzo Bellomo koleksiyonunda bulunan lüster ince film tabakası içeren örneklerin elementel kompozisyonların belirlenmesi Particle Induced X-ray Emission (PIXE) analizi ile yaparken, derinlik kompozisyon profili belirleme çalışmalarını Rutherford Back Scattering (RBS) yöntemi ile gerçekleştirmiştir. RBS ölçümleri ile belirlenen lüster ince film tabakası kompozisyon ve yapıları Tablo 3.5'te verilmiştir. PBL15 kodlu örnekte lüster tabakası olmadığı saptanmıştır. PBL09, PBL12 ve PBL18 kodlu örneklerde Tablo 3.5'ten de görüldüğü gibi lüster tabakası üzerinde, metalik nanotanelerin olmadığı bir üst tabaka olduğu belirlenmiştir. Örneklerdeki Cu ve Ag oranlarının birbirinden farklılık gösterdiği, PBL09 ve PBL18 örneklerinde oranın 16. yüzyılın ikinci yarısındaki örneklerde olduğu gibi yüksek olduğu görülmüştür.

Tablo 3.5. RBS analizi ile belirlenen lüster ince film tabakası kompozisyon ve profilleri [62]

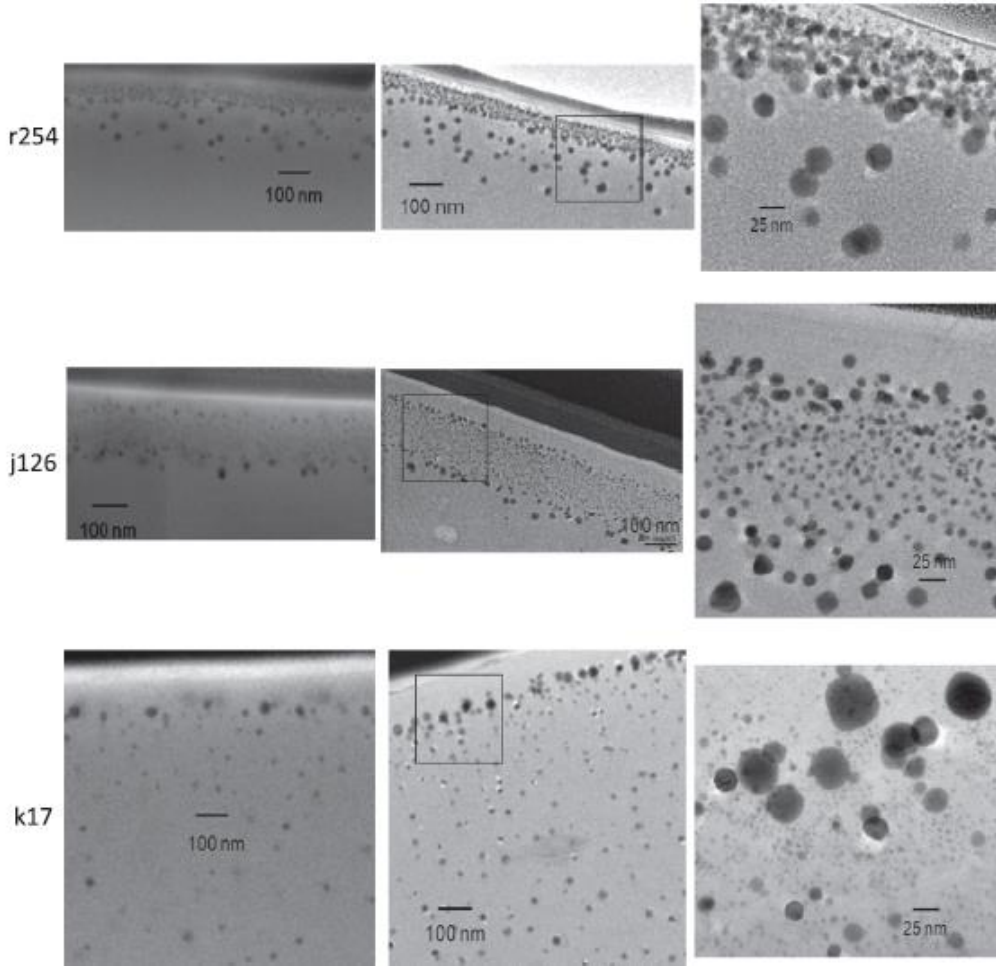
	YüzeY Tabakası	Lüster		
	Kalınlık nm	Kalınlık nm	Cu (atomik %)	Ag (atomik %)
PBL08	-	115	1,5	1,1
PBL09	40	140	4,8	1,8
PBL12	100	130	1,8	2,3
PBL18	40	130	16	2

Pradell ve ark. [33], gümüş lüsterlerdeki altın parlaklığın ve bakır lüster tabakalarındaki mavimsi ve morumsu parlaklığın elde edilmesinde nanotane boyutunun ve lüster tabakası kalınlığının etkisini incelemek için laboratuvarında gümüş ve bakır lüster ince film tabakalarını elde ettiği çalışmada, lüster tabakalarını sırlanmış seramik altlıklar üzerine uygulamıştır. Lüster uygulaması sonrası ilk ısıtım işlemi nötr atmosferde, takiben uygulanan ikinci ısıtım işlemi ise redükleyici atmosferde gerçekleştirilmiştir. İlk ısıtım işlemi 50°C/dakika hızla 550°C'ye kadar yavaş bir hızla (5 ml/dakika) argon gazı ile, redükleyici ısıtım işlemi ise j126, j6 ve j65 kodlu numuneler için % 95 Ar + % 5 H₂ karışımında 30 dakika boyunca, r254 için ise 10 dakika şeklinde uygulanmıştır. k14 ve k 17 numuneleri ise N₂ + CO (90:10) gaz karışımında 600°C sıcaklıkta redükleyici ısıtım işlemi tabii tutulmuştur. Gaz karışımı ile redüklemenin saf bakır lüster tabakasının elde edilmesi için uygun olmadığı ancak gümüş ve gümüş-bakır karışımı lüster tabakasının elde edilmesi için uygun olduğu görülmüştür. Tüm numuneler 10 dakikadan daha kısa bir süre içerisinde oda sıcaklığına soğutulmuştur. Elde edilen lüster ince film tabakası içeren seramikler Tablo 3.6'da verilmiştir. Gümüş lüster ince film tabakaları yeşil, bakır lüster ince film tabakaları kırmızı ve bakır-gümüş karışımı lüster ince film tabakaları ise kahverengi renkte elde edilmiştir. Kurşunlu sır üzerine uygulanan gümüş lüster tabakası ile r254 numunesinde altın parlaklığı elde edilirken, alkali sır üzerine uygulanan j126 numunesinde altın parlaklık elde edilememiştir. Bakır lüster tabakaları içeren k17 numunesinin mavimsi ve k14 numunesinin ise morumsu renk beklenildiği gibi elde edilebilmiştir.

Tablo 3.6. Elde edilen ince film tabakası lüster içeren seramikler ve CIE Lab* renk koordinatları [33]

Kompozisyon	Numune	Sır	Renk	Parlaklık	L*	a*	b*
Bakır	j65	AL		 Bakırimsı	35,2	11,6	6,4
	j6	A		Yok	39,2	20,9	6,3
Gümüş	j126	A		Yok	59,7	2,7	35,7
	r254	AL		 Altın	47,9	1,1	25,3
Bakır ve Gümüş	k17 sarı	A		Yok	53,5	-1,1	12,8
	k17 kahverengi			 Mavi	32,5	-0,7	15,8
	k14	A		 Mor	51,5	3,3	25,2

Şekil 3.20’de bulunan r254 gümüş lüster ince film tabakası içeren ve k17-kahverengi lüster tabakası içeren numunelerin SEM ve TEM görüntülerinde her ikisi de gümüş olmayan üst tabakaya sahiptir ancak kalınlıkları ve tane boyut dağılımlarının farklı olduğu görülmüştür. r254 numunesi 15 nm gümüş içermeyen üst tabakaya, 70 nm kalınlıkta ortalama boyutu yoğun olarak 7 nm olan gümüş nanotanelerine sahip olduğu, bazı nanotanelerin yaklaşık 20 nm’ler civarında ve sırda 300 nm derine kadar indiği tespit edilmiştir. j126 numunesinde ise gümüşsüz üst tabakanın 50 nm olduğu, ikinci tabakanın ise yoğun olarak 4,5 nm ve az miktarda 20 nm boyutunda gümüş nanotaneler içerdiği bulunmuştur. 100 nm gümüşsüz üst tabakaya sahip olan k17 numunesinde yaklaşık 40 nm civarında gümüş nanotaneler içerdiği görülmüştür [33].



Şekil 3.19. r254, j126 ve k17 kodlu numunelere ait SEM (solda) ve TEM (ortada ve sağda) görüntüleri [33]

Molina ve ark. [63] yaptıkları çalışmada, 9. yüzyılda Abbasiler döneminde bakır ve gümüş lüsterlerin beraber kullanılmasıyla elde edilen çok renkli lüster ince film tabakası içeren örneklerin üretim yöntemini ve özelliklerini belirlemeye çalışmıştır. Bu çalışma ile çok renkli lüster ince film tabakası içeren seramiklerde gümüş lüsterlerin farklı renklerde olması, (siyah, beyaz, sarı, yeşil) tane boyutları farklı gümüş nanotanelerinden (örneğin, beyazda 100 nm'den büyük, sarıda 10 nm'den küçük ve siyah ve yeşilde 20 nm civarında) ve lüster tabakası içinde dağılımlarından (örneğin bakır nanotaneler ile karışıklarında siyah ve beyaz, ayrı bir tabaka halinde olduklarında ise sarı ve yeşil renkte görünürler) kaynaklandığı gösterilmiştir. Kırmızı-bakırmsı ve sarı-altın renklerde çok renkli lüster tabakası elde edilmesinin; lüster uygulamasının kurşun ve kalay içeren bir sır üzerine yapılması ve öncelikle

kırmızı bakır lüster karışımı uygulanması ve güçlü redükleyici atmosferde pişirim yapılması, daha sonra gümüşçe zengin lüster uygulanıp, zayıf redükleyici atmosferde pişirim gerçekleştirilmesi ile mümkün olacağı saptanmıştır. Abbasi dönemindeki Iraklı ustaların başlangıç lüster karışımına kurşun ve kalay ekledikleri gösterilmiştir. Kurşun ve kalayın başlangıç karışımına eklenmesi gümüş ve bakırın metalik forma indirgenmesine ve metalik nanotanelerin büyümesine yardım ediyor olmasına rağmen sıranın kurşun ile birleşmesi gümüşün ve bakırın sıra difüzyonunu azalttığı ve metalik parlaklık elde edilmesini sağlamadığı bulunmuştur [63].

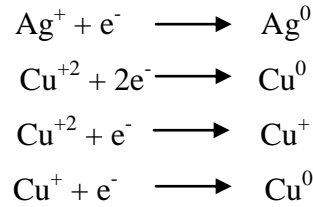
3.8. Lüster Oluşum Mekanizması/İyon Yer Değiştirme

Camlarda iyon yer değiştirme tekniği ilk olarak M.S. 4. yüzyılda Roma'da bulunan Lycurgus kupasında kullanılmıştır. Bu kupa dikroik cama örnektir. Cam içindeki kolloidal gümüş ve altın nanotaneler, ışığı yansıttığında opak ve yeşil renkte; ışığı geçirdiğinde yarı saydam ve yakut kırmızısı (rubi) renkte görünmektedir [64]. 6.-15.yüzyıllar arasında Avrupa katedrallerinin zengin renklerdeki camları da altın, gümüş gibi metal nanotanelerinden kaynaklanmaktadır. Bu camlar “stained glass” olarak tanımlanmaktadır. 14. yüzyıl başlarında gümüş, camların sarı renk almasını sağlamak için kullanılmaya başlanmıştır. Nanotane içeren camsı yapılara diğer bir örnek ise lüster tekniği olarak bilinen, oluşum mekanizması iyon yer değiştirme prosesi olan, ilk olarak 9.yüzyılda Irak'ta uygulanmaya başlayıp, 19. yüzyıl sonuna kadar bütün Akdeniz'e yayılmış olan, sırlanmış seramik altlık üzerine uygulanan, boyutları 5-50 nm arasında değişen Ag ve Cu nanotanelerinin heterojen bir şekilde dağıldığı, kalınlığı 100nm-1 mikron arasında olan ince film tabakasıdır [65-66].

Camsı yüzeyi modifiye etmek için farklı teknikler Norris ve Povey tarafından tanımlanmışsa da dünyada en etkili yöntemlerden bir tanesi iyon yer değiştirme metodudur. İyon yer değiştirme ile camların optik, kimyasal, mekanik ve elektriksel özelliklerini değiştirmek mümkündür [66-70].

Camlarda iyon yer değiştirme; bakır, gümüş, potasyum gibi iyonların tuzlarının (nitrat, sülfür, klorür) kil taşıyıcı ve su ile karıştırılması ile elde edilen macunun cam

yüzeyine sürülerek uygulanması, tuz banyosuna camların daldırılması, tuz karışımlarının cam yüzeyine sprey ile uygulanması veya cam yüzeyinin tuz banyosunun buharına maruz bırakılması ile gerçekleştirilmektedir. Bu işlem sırasında; cam yüzeyindeki sodyum iyonları; bakır, gümüş, potasyum gibi iyonlar ile yer değiştirir. İyon yer değiştirme işlemini takip eden oksitleyici ve ardından redükleyici atmosferde gerçekleştirilen ısıl işlem ile bakır, gümüş, potasyum gibi iyonlar, sodyum iyonlarının yerini alarak cam matrisi içerisine difüze olur ve nanotaneler halinde çökelirler [58]. Bakır ve gümüş tanelerinin indirgenme reaksiyonları aşağıda verilmiştir:



İyon değişimi difüzyon kontrollü bir süreçtir. Bu sebeple sıcaklık ve zamana bağlıdır. Difüzyonu hızlandırmak için tuz banyosuna; karıştırma, elektrik alan uygulama ve ultrasonik titreşim verme ile banyo içerisinden cam yüzeylere difüzyon hızlandırılabilir. İyon yer değişim prosesini; sıcaklık, iyon yer değiştirme süresi, cam ve tuz arasındaki ara yüzey, cam bileşimi ve iyon çiftlerinin değişimi etkilemektedir. Camlarda kullanılan iyon yer değiştirme yapan iyonlar olarak; potasyum, lityum, rubidyum ve sezyum gibi alkali iyonlar; gümüş, bakır, talyum ve erbiyum gibi metal iyonlar ve son yıllarda ise kobalt, altın ve krom gibi iyonlar da kullanılmaya başlamıştır [71].

Günümüzde iyon yer değiştirme ile Cu ve Ag nanotanelerinin cam içinde dağıtılmasıyla oluşan nanometal cam hibritler sergiledikleri optik özelliklerden dolayı; enerji verimliliğinin kontrol edilmesinde, lüminesans ve foto-lüminesans uygulamalarında, solar hücrelerde, ışık saçan diotlarda (LED), plasmonik entegre devrelerde, optik dalga kılavuzları gibi fotonik alanlarda, camlarda renklendirme, geçirgenlik, yansıtma ve absorpsiyon özelliklerinin değiştirilmesinde ve kontrolünde kullanılmaktadır [72].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Hammaddeler

İznik çinilerinin masse ve astar tabakalarının üretiminde kullanılan; kuvars 741, 644 sodyum feldspat, grog, cam, Mihaliççık kili, altyapı için işletme sıırı, selüloz, Aydın kuvarısı, 501 sodyum feldspat, zirkon, çinko oksit ve frit hammaddeleri İznik Çini ve Seramikleri San. ve Tic. Ltd. Şti.'nden temin edilmiştir.

İznik çini altyapısına uyumlu (masse+astar), literatürden elde edilen bilgiler ışığında Tablo 4.1'de kodları, türleri ve Seger Formülleri verilen alkali ve kurşun alkali sır reçeteleri belirlenmiştir.

Tablo 4.1. Fritlerin Seger formülleri

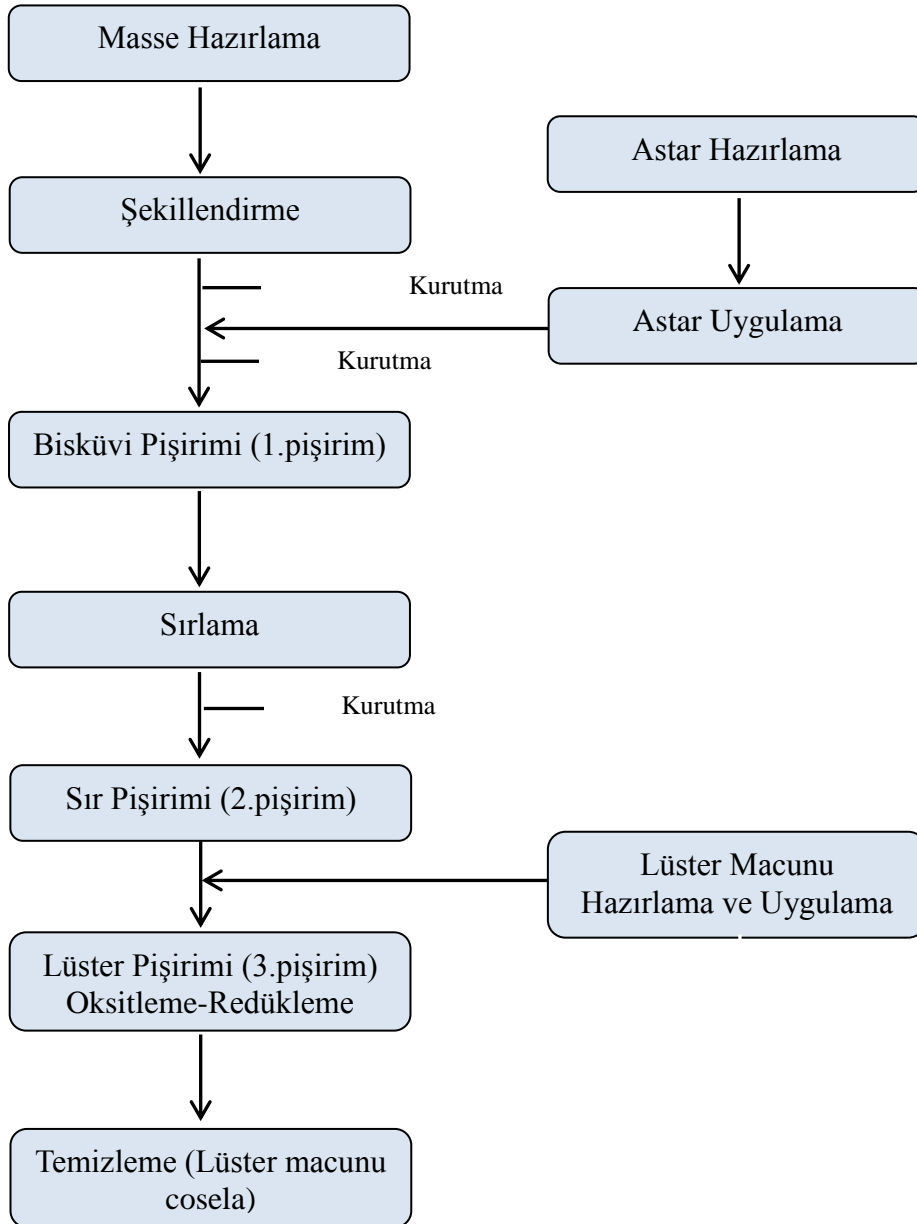
Frit Türü	Frit Kodu	Seger Formülleri		
Alkali	A	0,098 K ₂ O 0,9 Na ₂ O	0,21 Al ₂ O ₃	2,73 SiO ₂ 0,94 B ₂ O ₃
Kurşun Alkali	K1	0,03 K ₂ O 0,096 CaO 0,402 Na ₂ O 0,423 PbO 0,045 MgO	0,002 Al ₂ O ₃	2,466 SiO ₂ 0,089 SnO ₂
	K2	0,10 Na ₂ O 0,03 MgO 0,01 K ₂ O 0,07 CaO 0,79 PbO	0,02 Al ₂ O ₃ 0,002 Fe ₂ O ₃	1,45 SiO ₂ 0,002 ZrO ₂
	K3	0,20 K ₂ O 0,30 CaO 0,50 PbO	0,18 Al ₂ O ₃	1,50 SiO ₂

A, K1 ve K3 kodlu fritleri Çinikop firmasına döktürülmüştür. K2 kodlu frit ise İznik Çini ve Seramikleri San. ve Tic. Ltd. Şti.'nden temin edilmiştir.

Lüster macunu hazırlanmasında kullanılan hammaddelerden; % 99 saflıktaki gümüş sülfat, gümüş karbonat ve bakır sülfat Merck, % 95 saflıktaki gümüş klorür, % 99,9+ saflıktaki gümüş nitrat ve % 95 saflıktaki bakır karbonat Alfa Aesar firmalarından temin edilmiştir. Kaolen Matel A.Ş.'den ve okr ise Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Bölümü'nden Doç. Dr. Ayşe GÜLER'in desteği ile temin edilmiştir.

4.2. Çini ve Çini Yüzeylerinde Lüster İnce Film Tabakası Geliştirilmesi

Yüksek kuvars esaslı İznik çinisi yüzeyinde nanoyapılı ince film tabakası olan lüster elde edebilmek için, çini masse, astar, sır katmanlarının üretimi çalışılmış, çalışma süresince varılan sonuçlardan her katman için bileşim ve üretim metodu optimizasyonu yapılmıştır. İlk olarak İznik çinisi en alt tabakası olan masse kuru presleme ile şekillendirilerek hazırlanmıştır. Masse tabakası yüzeyini daha pürüzsüz hale getirmek için astar tabakası akıtma yöntemi ile uygulanmıştır. Masse ve astar tabakasından oluşan bisküvi tabakası sır uygulaması öncesinde pişirilmiştir. Pişirimi yapılmış bisküvi üzerine alkali-A ve kurşun alkali-K1-K2 ve K3 sırları akıtma yöntemi ile uygulanmıştır. İkinci pişirim sonrasında elde edilen çini üzerine öğütülerek ve su ile karıştırılarak hazırlanan lüster macunu fırça ile uygulanmıştır. Lüster pişirimi önce oksitleyici, sonrasında ise redükleyici atmosferde yapılarak lüster ince film tabakası içeren İznik çinisi elde edilmiştir. Şekil 4.1'de sır üzeri lüster ince film tabakası içeren İznik çinisi hazırlama iş akış şeması verilmiştir. İş akış şemasındaki basamaklar sonraki bölümlerde ayrıntılı olarak verilmiştir.

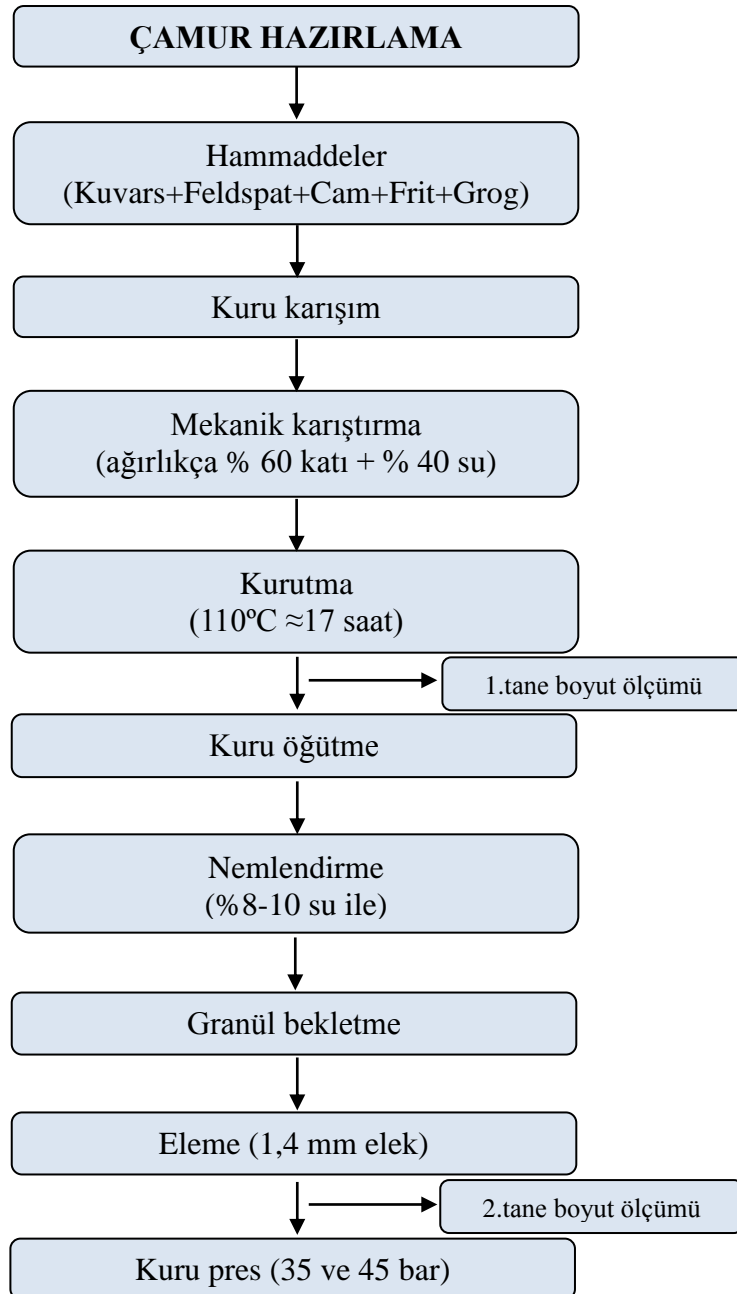


Şekil 4.1. Sır üzeri lüster hazırlama akım şeması

4.2.1. Masse hazırlama

Masse üretim akış şeması Şekil 4.2’de verilmiştir. Buna göre; kuvars, feldspat, grog, cam ve sır hammaddeleri öncelikle kuru olarak tartılıp, kabaca el ile karıştırılmıştır. Bu karışıma; ağırlıkça % 50,4 su içeren olan Mihaliççik kili, bağlayıcı olarak ağırlıkça % 1,5 oranında sulu karboksimetil selüloz (CMC) eklenerek Heidolph RZR 2102 Control marka mekanik karıştırıcıda 2 saat süresince karıştırılmıştır.

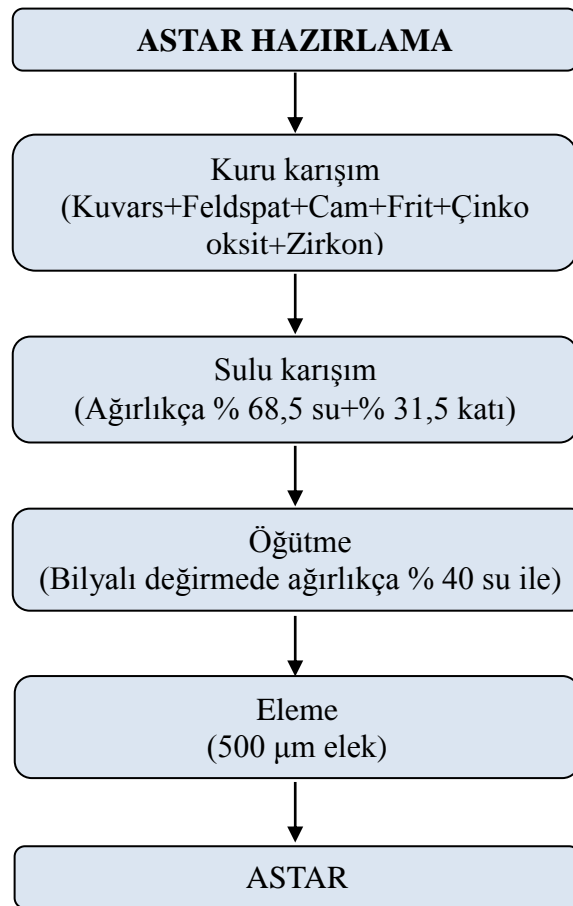
Ağırlıkça % 60 su + % 40 katıdan oluşan masse çamur karışımı 2 saatlik karıştırma işlemi sonrasında, etüvde (110°C) kurumaya bırakılmıştır. Sabit ağırlığa gelene kadar sürdürülen kurutma işlemi, yaklaşık 17 saat sürmüştür. Etüv sonrası kurutulmuş karışım, homojenliği sağlamak için bilyalı değirmende, 74 devir/dakika hızla, 30 dakika süre ile kuru olarak tekrar karıştırılmış ve öğütülmüştür.



Şekil 4.2. Masse üretim akım şeması

4.2.2. Astar hazırlama

Astar hazırlamasına başlarken, öncelikle kuvars, feldspat, zirkon, çinko oksit, cam ve astarlık sır hammaddeleri tartılıp, kuru olarak, kabaca karıştırılmıştır. Bu karışıma, ağırlıkça % 50,4 sulu olan Mihaliççik kili, bağlayıcı olarak ise ağırlıkça % 1,5 oranında sulu karboksimetil selüloz (CMC) ilave edilmiştir. Ağırlıkça % 31,5 su + % 68,5 katı oranındaki sulu karışım bilyalı değirmende, 1 saat süresince homojenizasyon ve öğütme amaçlı karıştırılmıştır. Astarın masseye göre daha ince taneli olması gerektiğinden, öğütme sonrası karışım; sulu olarak 500 µm'lik elekten geçirilmiştir. Astar hazırlama akım şeması Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Astar hazırlama akım şeması

Astarlanan plakaların, kurutma sonrası elektrikli fırında 2°C/dk. ısıtma hızı ile ısıtılarak, 950-100-1050°C sıcaklıklarda 1 saat süre ile bisküvi pişirimleri yapılmıştır.

Fırın içi serbest soğutma uygulanmıştır.

4.2.3. Sır hazırlama

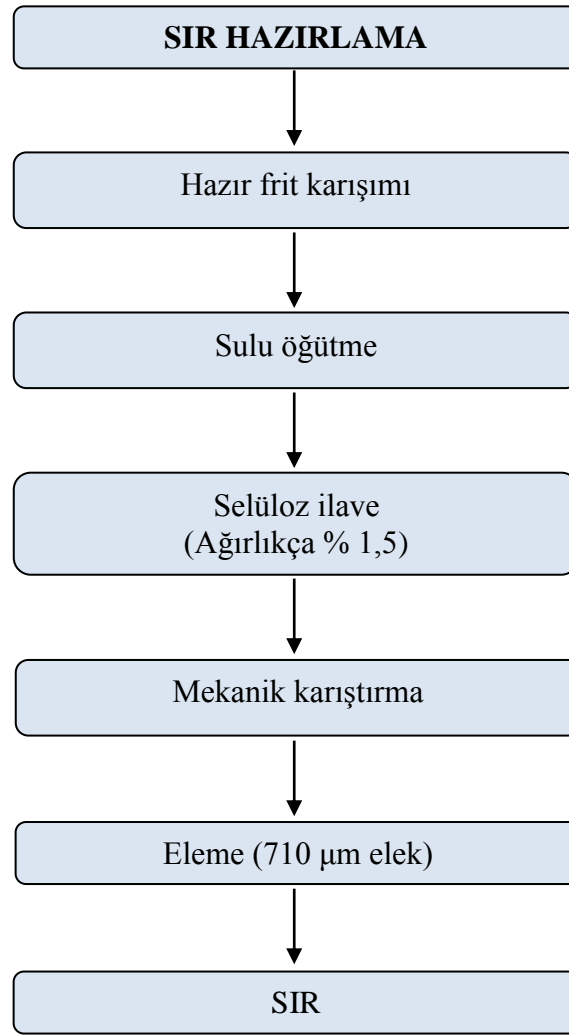
A, K1, K2 ve K3 fritleri ile sır hazırlama koşulları Tablo 4.2’de, uygulanan sır hazırlama akış şeması ise Şekil 4.4’te gösterilmektedir.

Tablo 4.2. Sırların optimum su-frit oranları

	% Ağırlık			
	A	K1	K2	K3
Frit	40	65	60	50
Destile su	60	35	40	50
Sulu selüloz (% 4'lük)	1,5	1,5	1,5	1,5

Tablo 4.2’deki frit ve su oranları kullanılarak hazırlanan sır karışımları, bilyalı değirmende 4 saat boyunca sulu olarak karıştırılmıştır. Sır karışımlarına ağırlıkça % 1,5 oranında sulu karboksimetil selüloz (CMC) eklenerek, karıştırma işlemine mekanik karıştırıcıda, selüloz homojen bir şekilde dağılana kadar (30-40 dakika) devam edilmiştir.

Astarlanmış çiniler, akıtma yöntemi ile sırlanmıştır. Etüv öncesi sırlanmış numuneler, laboratuvar ortamında 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra; 80°C’de 2 saat, 110°C’de 22 saat olmak üzere kurutulmuştur.



Şekil 4.4. Sır hazırlama akım şeması

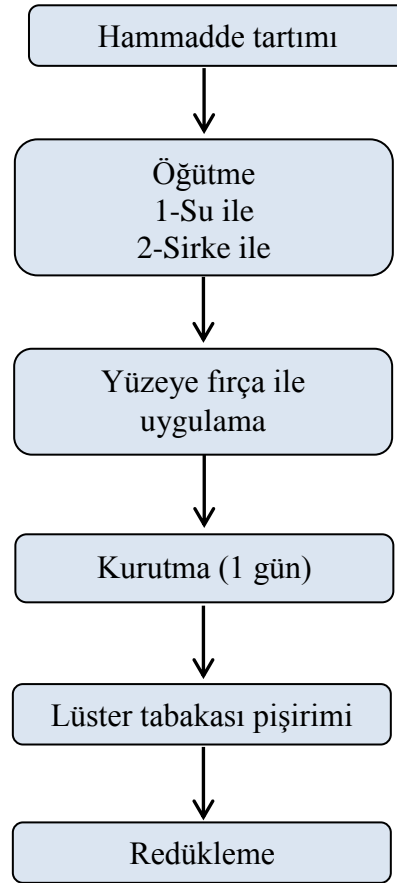
Sırlı pişirim Protherm marka fırında Tablo 4.3'te verilen ısıtma rejimleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Soğutma fırın içerisinde serbest halde gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.3. Sırların pişirim rejimleri

Sır Kodu	Sır Pişirim Rejimi
A	25-450°C → 2°C/dk 450-650°C → 1°C/dk 650-950°C → 2°C/dk 950°C'de 30 dk bekleme
K1	25-450°C → 2,13°C/dk 450-650°C → 1°C/dk 650-975°C → 2,16°C/dk 975°C'de 20 dk bekleme
K2	25-100°C → 1,25°C/dk 100-500°C → 2,22°C/dk 500-600°C → 0,83°C/dk 600-864°C → 1,1°C/dk 864-950°C → 1,43°C/dk 950°C'de 20 dk bekleme
K3	25-100°C → 1,25°C/dk 100-500°C → 2,22°C/dk 500-600°C → 0,83°C/dk 600-864°C → 1,1°C/dk 864-980°C → 1,43°C/dk 980°C'de 30 dk bekleme

4.2.4. Sır üzeri lüster hazırlama

Sır üzeri lüster macunu içerisindeki hammaddeler, ne kadar iyi karıştırılır ve ince öğütülürse kullanımları kolaylaşmakta ve tanelerin kimyasal reaksiyona daha duyarlı hale gelmesi sağlanmaktadır. Literatürde pigment hammaddelerinin ince öğütüldüğü, macun haline getirmek için de sirke kullanıldığı belirtilmiştir [41]. Bu nedenle, çalışmalarda öncelikle sirke kullanılmışsa da, kıvamlı ve çini plaka üzerine uygulanabilir bir macun elde etmede sorun yaşanmıştır. Bu nedenle macun hazırlamada kokusuz olması, kolay çalışılabilirliği, çabuk kurumaması ve kolay uygulanabilir olması nedeniyle su kullanımı tercih edilmiştir. Macun hazırlama akım şeması Şekil 4.5'te verilmiştir. Tartımı gerçekleştirilen hammaddeler, kalsine kaolen/kalsine okr ve su ile karıştırılmış ve agat havanda öğütülerek (minimum 15 dakika) macunlar hazırlanmıştır (Şekil 4.6). Macunlar sırlanmış plakalar üzerine fırça ile uygulanmıştır.



Şekil 4.5. Macun hazırlama akım şeması



Şekil 4.6 a. Agat havanda öğütme işlemi
b. Hazırlanan macun

4.3. Karakterizasyon ve Analiz

4.3.1. Su emme ve yoğunluk ölçümleri

Bisküvi pişirimi ve sırlı pişirimi yapılmış numunelerde; su emme, gözeneklilik ve yoğunluk ölçümleri; TS EN ISO 10545-3 “Seramik Karolar- Bölüm 3: Su Emme, Görünen Gözeneklilik, Görünen Bağıl Yoğunluk ve Hacim Kütlesinin Tayini” standardına göre yapılmıştır. Bu deneyde farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış plakalardan, 3'er adet numune kesilmiştir. Bir beher içerisinde destile su konulmuş ve bu plakalar, 2 saat süre ile kaynatılmıştır. Daha sonra ısıtıcı kapatılmış ve su içerisinde 4 saat \pm 15 dakika bekletilerek, tartımları alınmıştır. Su emme, gözeneklilik ve yoğunluk değerleri Denklem 4.1, 4.2 ve 4.3'te verilen formüllere göre belirlenmiştir [73].

$$\text{Yoğunluk} = \frac{W_a}{(W_c - W_b) \cdot d_s} \quad (4.1)$$

$$\% \text{ Gözeneklilik} = \frac{(W_c - W_a)}{(W_c - W_b)} 100 \quad (4.2)$$

$$\% \text{ Su Emme} = \frac{(W_c - W_a)}{(W_a)} 100 \quad (4.3)$$

Formüllerde,

W_a = kuru ağırlık (g)

W_c = sıvıdan çıkarılıp ıslak bezle kabaca kurulan numune ağırlığı (g)

W_b = sıvı içerisindeki ağırlık (g)

d_s = sıvının yoğunluğu (g/cm^3)'dur.

4.3.2. Yüzde boyutsal küçülme

35 ve 45 bar basınç uygulanarak preslenen ve astarlanan plakaların, bisküvi pişirimi öncesi ve sonrası uzunluk ve yükseklikleri kumpas yardımı ile ölçülerek, boyutsal

küçülmeler hesaplanmıştır.

4.3.3. Eğilme ve kırılma dayanımları

Bisküvi pişirimi ve sırlı pişirimi yapılmış örneklerde, 3 noktalı eğme deneyi ve kırılma dayanımı ölçümü ZWICK/Z250 Universal Test cihazında (Şekil 4.7) gerçekleştirilmiş ve Denklem 4.4 ve 4.5'te, verilen formüller ile hesaplanmıştır;

$$\text{Eğilme Dayanımı} = \frac{3.F.L}{2.b.h^2} \quad (4.4)$$

Burada;

F= Kırılma yükü (N)

L= Mesnet çubukları arasındaki mesafe (62 mm)

b= Deney numunesinin genişliği (mm)

h= Kalınlık (mm)'tır.

$$\text{Kırılma Dayanımı (N)} = \frac{F.L}{b} \quad (4.5)$$

Yukarıdaki formülde;

F= Kırılma yükü (N)

L= Mesnet çubukları arasındaki mesafe (62 mm)

b= Deney numunesinin genişliği (mm)

ifade eder.



Şekil 4.7. ZWICK/Z250 Universal Test cihazı

4.3.4. Sertlik ölçümleri

Sırlı pişirimleri yapılan çinlerde, sertlik ölçümleri (5 okuma ile) ZWICK/ ZHV10 Sertlik cihazında (Şekil 4.8) yapılmıştır.



Şekil 4.8. ZWICK/ ZHV10 Sertlik cihazı

4.3.5. Tane boyut analizleri

Masse, astar ve sır reçetesine giren hammaddelerin tane boyut ölçümü MALVERN MASTERSIZER-X cihazında lazer difraksiyon yöntemine göre yapılmıştır (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. MALVERN mastersizer-X tane boyut analiz cihazı

4.3.6. Reolojik özelliklerin belirlenmesi

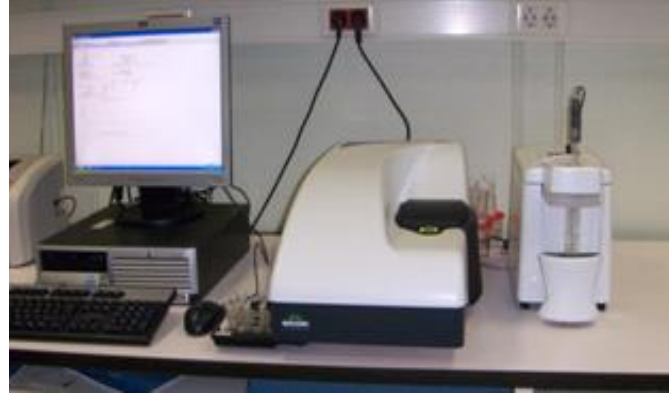
Hazırlanan sırların akış özellikleri, Şekil 4.10'da görülen Brookfield marka RV DV-III Ultra model reometre cihazında yapılan ölçümlerle belirlenmiştir. Bu cihaz ile; 0,01-250 rpm aralığında hızlarla 100-40.000.000 cP (mPa.s) aralığındaki akışkanlık değerleri ölçülebilmekte, doğrusal ve doğrusal olmayan akışkanlıktaki pek çok sıvının reolojik özellikleri belirlenebilmektedir. Ölçüm yapılacak numunenin homojen karışıma sahip olması gerekmektedir. Numune 800 mL'lik behere konularak, 3 adet spindle'dan çökme sorunu olan numunelere özel "Vanespindle" kullanılmış, karıştırma hızına ve süresine bağlı olarak 2 farklı şekilde ölçüm yapılmıştır.



Şekil 4.10. Brookfield marka RV DV-III model reometre

4.3.7. Elektrokinetik davranışların (zetapotansiyel) belirlenmesi

Zeta potansiyel, taneler arasındaki itme veya çekme değeri ölçümüdür. Çalışmalarda kullanılan sırların zeta potansiyel ölçümleri Malvern Zetasizer Nano ZS 3600 zetasizer cihazında (Şekil 4.11) yapılmıştır.



Şekil 4.11. Malvern Zetasizer Nano ZS 3600 zetasizer cihazı

4.3.8. Termal genleşme katsayısı ölçümleri

Çini tabakalarının (masse-astar-sır) üretimi sırasında masse, astar ve sırın termal genleşmelerinin birbiriyle uyumlu olması gerekmektedir. Tabakaları birbirleriyle uyumlu olmayan çini plakalarda, pişirim sonrası içe veya dışa bükülme ve sır çatlakları/atmaları görülebilmektedir. Bu nedenle NETZSCH marka 402C model Dilatometre cihazında (Şekil 4.12) TS EN ISO 10545-8 Seramik Karolar- Bölüm 8: Lineer Isıl Genleşme Tayini” standardı esas alınarak, masse, astar ve sırların hazırlandığı fritlerin termal genleşme katsayıları ölçülmüştür [74].

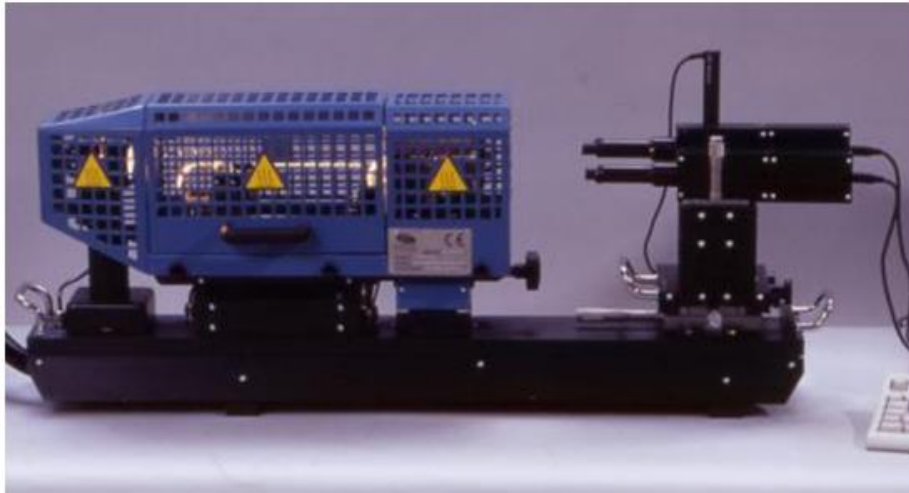


Şekil 4.12. Netzsch marka 402C model dilatometre cihazı

4.3.9. Isıtmalı mikroskop ve optik dilatometre ölçümleri

Misura HSM ODT 1400-50 model Isıtmalı mikroskop ve optik dilatometre cihazında (Şekil 4.13) sinterleme, yumuşama, küre, yarı küre ve ergime sıcaklıkları “DIN 51730 Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coke Ash” standardına göre belirlenmektedir [75]. Buna göre; numune yüksekliğinin, başlangıç yüksekliğinin yaklaşık % 95'ine geldiği nokta sinterleme noktası olarak kabul edilmektedir. Ergime sıcaklığı olarak belirlenen sıcaklık; numunede genişlik/yükseklik oranının 3 olduğu noktadır. Isı mikroskobu ile belirlenen yumuşama noktası, sıvı fazın, katı faza üstün geldiği ve numune yüzeyi üzerine çıktığı sıcaklığı ifade eder. Bu sıcaklıkta numune gaz geçişine karşı tamamen geçirimsiz hal alır.

A, K1, K2 ve K3 fritlerinin ısıtmalı mikroskop ve optik dilatometre ile ergime davranışları incelenmiş, hem İznik çinilerinde kullanılacak tüm sırların ısıtma ve soğutma esnasındaki önemli sıcaklık basamakları, hem de lüster uygulamalarında önemli olan sır yumuşama sıcaklıkları belirlenmiştir.



Şekil 4.13. MISURA HSM ODT 1400-50 model ısıtmalı mikroskop ve optik dilatometre cihazı

4.3.10. X-Işını floresan spektrometre ile element analizleri

Masse, astar, sır ve lüster hammaddelerinin ve sır üzeri lüster ince film tabakası içeren çini numunelerinin yarı kantitatif element analizleri Panalytical PW2404 model dalgaboyu dağılımlı X-ışını floresan spektrometre (WDXRF) cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.14). Bu analiz ile periyodik cetvelde Oksijen ile Uranyum arasındaki elementler tanımlanabilmektedir.



Şekil 4.14. Panalytical PW2404 model WDXRF cihazı

4.3.11. X-Işını Difraktometre ile mineralojik analizler

Masse, astar, sır ve lüster hammaddelerinde, İznik çinileri üzerine lüster uygulaması ile elde edilen sır üzeri lüster tabakalarında Shimadzu XRD-6000 X-Işını difraktometre cihazı ile Cu X-Işını tüpü ($\lambda=1,5405$ Angstrom) kullanılarak mineralojik analiz gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.15). XRD cihazında X-ışını penetrasyon derinliği yaklaşık olarak 200 mikrometredir.



Şekil 4.15. Shimadzu XRD-6000 X-ışını difraktometre cihazı

4.3.12. X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) ile kimyasal analizler

XPS, foto iyonizasyon tekniği yüzeye yakın bölgelerdeki atomların elektronik yapısını belirlemekte kullanılmaktadır. Bu analizdeki derinlik 20-30 Angstrom arasındadır. Foton enerjisinin adsorbsiyonu sonrasında bir foto elektronun dışarıya çıkması ile analiz yapılmaktadır. Foton malzemedeki atom ile etkileşime girdiğinde enerjisinin tümü atom ile bağlı olan elektronlar tarafından absorbe edilmektedir. Foton enerjisi bağlanma enerjisinden büyük ise elektron bir kinetik enerji ile atomdan uzaklaşmaktadır. Bu kinetik enerji değeri Denklem 4.6'da verilen formül ile hesaplanmaktadır.

$$K.E. (eV) = hv (eV) - B.E (eV) - \phi (eV) \quad (4.6)$$

Formülde;

K.E.: Kinetik enerji

hv: X-ışını foton enerjisi

B.E.: Bağlanma enerjisi

Φ : İş fonksiyonunu göstermektedir.

Lüster tabakası içeren İznik çinilerinden seçilen numunelerde Gebze Teknik Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nde PHOIBOS HSA3500 cihazında, monokromatik Al-K α radyasyonu ile gerçekleştirilmiştir ($h\nu = 1486,6$ eV). Tekrarlayan taramalar yapılmış ve sinyallerin ortalama değerleri hesaplanmıştır. XPS analizleri 0-1200 eV değerleri arasında geniş bir aralıkta gerçekleştirilmiş, ayrıca C 1s, O 1s; Cu 2p ve Ag 3d bölgeleri dar aralıkta da analiz edilerek elementler spektrumdan bulunmuştur. Bağlanma enerjileri C 1s sinyalleri referans alınarak hesaplanmıştır.

4.3.13. Mikroyapı incelemeleri

Masse, astar ve sır hammaddeleri ile sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunelerin Jeol 6335F model Taramalı Elektron Mikroskop (FEG-SEM) ve buna bağlı Aztek Enerji Dağılımlı Spektrometre (EDS) sistemiyle mikroyapısı ve elementel dağılımı incelenmiştir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. Jeol 6335F model FEG-SEM

Sır üzeri lüster tabakasının mikroyapısını incelemek için JEOL 2100 HRTEM model Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu ile çalışılmıştır (Şekil 4.17). Seçilen sır üzeri numunelerin bazıları ise Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan JEOL JEM-ARM200CFEG UHR-Geçirimli Elektron Mikroskop (TEM) ile incelenmiştir.



Şekil 4.17. JEOL 2100 HRTEM model HRTEM

4.3.14. Raman spektrometresi analizleri

Sır yüzeylerinden yapılan Raman analizlerinde TÜBİTAK MAM Lazer Spektroskopi Laboratuvarında bulunan ve TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü'nde geliştirilmiş olan Konfokal Lazer Raman ve Fotoluminesans Mikrospektrometre cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.18). Cihaz; 50 cm Spectra Pro-500i Acton Research Model SP-556 Spectrograph, Peltie soğutucu CCD kamera, bilgisayar, Inverted Mikroskop M100, Piezo Tritor Piezo System Jena, SD-Piezotranslator TRITOR 102SG sistemi, He-Ne lazeri ($\lambda=632,8$ nm), Nd:YAG lazerin ikinci harmonisi ($\lambda=532$ nm), optik filtreler (Notch filtreler dahil) ve optik aynalardan oluşmaktadır. Spektrometrede kullanılan analiz programı Princeton Instrument Firması tarafından cihazın bilgisayarına yüklenmiş olan WinSpec/32 programıdır. Ayrıca, X-Y-Z taramaları için laboratuvar personeli tarafından geliştirilmiş yazılım da kullanılmaktadır. Cihazın penetrasyon derinliği 1 μm 'den daha küçüktür.



Şekil 4.18. Konfokal Lazer Raman ve Fotoluminesans Mikrospektrometre cihazı

4.3.15. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve profilometre ile yüzey pürüzlülük ölçümleri

Sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunelerin yüzey pürüzlülüğü ölçümleri için Qusant Q-Scope model Atomik Kuvvet Mikroskobu-AFM ve Universal SPM (Scanning Probe Microscope) cihazından yararlanılmıştır (Şekil 4.19).



Şekil 4.19. Qusant Q-Scope model AFM ve Universal SPM cihazı

Cihaz; büyütme video mikroskobu, kolay değişimli prob sistemi ve mekanik/akustik titreşim önleyici mekanizması sayesinde, atmosfere açık ortamda AKM (AFM) uygulamaları yapmaya olanak sağlamaktadır.

AKM'de yüzey pürüzlülüğü bir kesit alandan ölçülürken, profilometre cihazıyla çizgisel bir hat boyunca ölçüm yapılabilmektedir. Bu nedenle sır üzeri lüster tabakası içeren bir numunede tarama uzunluğu 2000 µm olan Veeco marka Dekdak 6M model profilometre cihazı ile kontrol ölçümü yapılmıştır.

Malzemelerin yüzey pürüzlülüklerinin ifade edilmesinde kullanılan Ra, ortalama pürüzlülük değeri olup, ölçümlerde analiz edilen çizgi boyunca (mean line), çizgiden aritmetik ortalama sapmayı göstermektedir.

4.3.16. UV-visible spektrometre analizleri

Sır üzeri lüster tabakaları Perkin Elmer Lambda750S model UV-Visible-NIR Spektrometre cihazında soğurma (absorption) analiz modunda ölçüm yapılarak incelenmiştir. UV-visible absorpsiyon spektrumlarında yüzey plazmon rezonans (SPR) piklerinden giderek lüster ince film tabakasındaki nanotanelerin ortalama tane yarıçap değerleri hesaplanmıştır.

4.3.17. Islatma (temas) açısının belirlenmesi

Islatma açısı deneyi, DSA 100 model temas açısı tayin cihazı kullanılarak yapışık damla (sessile drop) yöntemi ile sırlı İznik çinisinde ve üzerinde sır üzeri lüster tabaka bulunan bir numunede gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

5.1. Hammadde Karakterizasyonu

İznik çinileri (masse, astar ve sır) ve lüster macunu hazırlanmasında kullanılan hammaddelerin; yarı kantitatif element (kimyasal), kalitatif faz (mineralojik) ve tane boyut analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.1.1. Hammaddelerin yarı kantitatif element (kimyasal) analizi

Masse, astar ve sır hazırlanmasında kullanılan hammaddelerin XRF spektrometre ile yapılan kimyasal analiz sonuçları Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1. İznik çini hammaddelerinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Element	Numune Kodu ve % Ağırlıkça Element Miktarı					
	Kuvars 741	644 Sodyum feldspat	Grog	Cam	Mihalıççık kili	Altyapı için işletme sırası
Al	0,190	11,377	3,672	1,031	4,252	0,465
Ba	----	----	----	0,021	0,027	----
Ca	0,021	0,950	0,970	8,023	0,266	1,202
Cl	----	0,031	----	0,057	0,037	----
Cr	0,016	0,005	0,009	----	0,004	----
Cu	0,002	0,001	0,009	----	0,003	0,016
Fe	0,148	0,081	0,186	0,055	1,469	0,083
K	0,040	0,209	0,186	0,294	1,368	0,122
Mg	0,059	0,102	0,179	1,728	12,216	0,472
Mn	0,003	----	0,005	----	0,030	----
Na	----	4,011	2,340	6,084	1,589	3,085
Ni	0,001	0,003	----	----	0,003	----
O	53,136	49,922	44,064	47,533	48,153	28,023
P	----	0,041	0,039	0,019	0,010	----
Pb	----	----	14,221	0,020	0,030	47,111
Rb	----	0,001	0,004	0,001	0,030	0,058
S	0,032	0,009	0,056	0,170	0,063	----
Si	46,309	33,146	32,767	34,889	30,298	19,344
Sr	----	0,051	0,004	0,005	0,005	----
Ti	0,040	0,058	0,038	0,051	0,150	----
Zn	----	----	0,092	0,008	0,004	0,018
Zr	0,001	----	0,088	0,013	0,011	----

Tablo 5.1 devam. İznik çini hammaddelerinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Element	Numune Kodu ve % Ağırlıkça Element Miktarı					
	Selüloz	Aydın kuvarı	501 Sodyum feldspat	Zirkon	Çinko oksit	Astarlık sır
Al	3,034	0,662	10,329	0,403	0,040	0,416
Ca	0,473	0,089	0,527	0,032	----	1,304
Cl	13,112	0,029	----	----	----	----
Cr	0,123	0,011	0,003	----	----	----
Cu	0,061	0,002	0,001	----	----	0,009
Fe	0,794	0,079	0,048	0,048	----	0,083
Hf	----	----	----	1,083	----	----
K	0,192	0,183	0,172	----	----	0,113
Mg	----	----	0,111	0,063	----	0,312
Mo	0,074	----	----	----	----	----
Na	51,688	0,115	4,342	----	----	2,475
Ni	0,044	----	----	----	0,007	----
O	26,421	52,978	50,118	34,411	19,873	28,350
P	----	0,017	0,062	----	----	----
Pb	0,127	0,003	----	----	0,023	46,953
S	1,794	0,019	0,006	----	0,034	----
Si	2,063	45,790	34,188	14,386	0,204	19,929
Ti	----	0,006	0,039	0,075	----	----
Y	----	----	0,001	0,150	----	----
Zn	----	----	0,025	0,009	79,657	----
Zr	----	----	0,008	49,250	0,162	----

Lüster macunu hazırlanmasında kullanılan; bakır karbonat, bakır sülfat, gümüş sülfat, gümüş karbonat, gümüş klorür ve gümüş nitrat hammaddelerinin XRF ile yapılan kimyasal analiz sonuçları Tablo 5.2-5.3'te verilmiştir.

Tablo 5.2. Bakır hammaddelerinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	% Ağırlık
Bakır Karbonat	Cl=1,076
	Cu=77,869
	Fe =0,022
	Na=0,634
	O=20,154
	P=0,212
	S=0,017
	Si=0,016
Bakır Sülfat	Cu=46,076
	O=36,975
	S=16,949

Tablo 5.3. Gümüş hammaddelerinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	% Ağırlık
Gümüş Sülfat	Ag=72,796
	Fe =0,015
	O=20,627
	S=6,562
Gümüş Karbonat	Ag=87,062
	Fe =0,017
	O=12,921
Gümüş Klorür	Ag=71,326
	Al=0,016
	Cl=17,594
	O =10,844
	Si=18,384
Gümüş Nitrat	Ag=86,956
	Fe =0,024
	O=12,958
	Si=0,016
	Ti=0,047

Sır üzeri lüster reçetesinde yer alan kaolen ve okrun, lüster pişirim sıcaklığında yapılarında olabilecek faz dönüşümünün lüsterleşmeyi etkileyebileceği düşünüldüğünden, bu hammaddelere 5 derece dakika ısıtma hızı ile 700°C’de 1 saat süre kalsinasyon yapılmıştır. Sır üzeri lüster reçetelerinde kalsine edildikten sonra kullanılan kaolen ve okrun kimyasal kompozisyonları Tablo 5.4 ve 5.5’te verilmiştir.

Tablo 5.4. Kalsinasyon öncesi ve sonrası kaolen hammaddesine ait XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Kaolen Kalsinasyon Öncesi Element (% Ağırlık)	Kaolen Kalsinasyon Sonrası Element (% Ağırlık)
Al=18,770	Al=19,246
Ba=0,045	Ba=0,065
Ca=0,217	Ca=0,196
Cr=0,030	Cr=0,030
Cu=0,005	Cu=0,003
Fe=0,780	Fe=0,773
K=0,359	K=0,352
O=50,456	O=50,334
P=0,192	P=0,156
Pb=0,019	Pb=0,026
S=0,515	S=0,179
Si=27,977	Si=27,989
Sr=0,119	Sr=0,125
Ti=0,461	Ti=0,450
Zr=0,037	Zr=0,029

Tablo 5.5. Kalsinasyon öncesi ve sonrası okr hammaddesine ait XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Okr Kalsinasyon Öncesi Element (% Ağırlık)	Okr Kalsinasyon Sonrası Element(% Ağırlık)
Al=11,002	Al=11,159
Ba=0,078	Ba=0,124
Ca=1,903	Ca=1,737
Cu=0,016	Cu=0,012
Fe=5,229	Fe=5,257
K=2,803	K=2,727
Mg=1,975	Mg=1,950
Mn=0,120	Mn=0,123
Na=0,173	Na=0,187
Ni=0,010	Ni=0,009
O=47,628	O=47,680
P=0,053	P=0,042
Pb=0,029	Pb=0,030
Rb=0,011	Rb=0,011
S=0,120	S=0,195
Si=28,253	Si=28,157
Ti=0,540	Ti=0,530
Zn=0,013	Zn=0,016
Zr=0,020	Zr=0,020

5.1.2. Hammaddelerin kalitatif faz (mineralojik) analizi

Masse, astar ve sır hazırlanmasında kullanılan hammaddelerin kalitatif faz (mineralojik) analiz sonuçları Tablo 5.6’da bulunmaktadır.

Tablo 5.6. Hammadde kalitatif faz (mineralojik) analizleri

Hammadde adı	Fazlar	
	Bileşim Adı	Kimyasal Formül
Kuars 741	Kuars	SiO ₂
	Feldspat	Türü lab.da tespit edilememektedir.
644 Sodyum feldspat	Feldspat	Türü lab.da tespit edilememektedir.
Grog	Kuars	SiO ₂
	Feldspat	Türü lab.da tespit edilememektedir.
Cam	Amorf bir yapı	Camsı yapılarda XRD'de tanımlama yapılamaz.
Mihalıççık Kili	Analcime	Na(Si ₂ Al)O ₆ .H ₂ O
	Sepiyolit	(Mg, Fe) ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ .6H ₂ O
	Feldspat	Türü lab.da tespit edilememektedir.
	Kuars	SiO ₂
	Sodyum Magnezyum Demir Alüminyum Silikat Hidroksit	Na _{0,5} (Mg,FeAl) ₃ (SiAl)O ₁₀ (OH) ₂
	Montmorillonit	Na _{0,3} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .4H ₂ O
Altyapı için işletme sırası	Kuars	SiO ₂
	Amorf bir yapı	Camsı yapılarda XRD'de tanımlama yapılamaz.
Selüloz	Organik yapı	Tanımlaması lab.da yapılamaz.
Aydın kuvarısı	Kuars	SiO ₂
	Feldspat	Türü lab.da tespit edilememektedir.

Tablo 5.6 devam. Hammadde kalitatif faz (mineralojik) analizleri

Hammadde adı	Fazlar	
	Bileşim Adı	Kimyasal Formül
501 Sodyum feldspat	Feldspat	Türü lab.da tespit edilememektedir.
Zirkon	Zirkon	ZrSiO ₄
Çinko oksit	Zinkit	ZnO
Astarlık sır (frit)	Kuvars	SiO ₂
	Amorf bir yapı	Camsı yapılarda XRD'de tanımlama yapılamaz.
	Kuvars	SiO ₂

Tablo 5.7'de lüster macunu hammaddelerinin kalitatif faz (mineralojik) analiz sonuçları bulunmaktadır.

Tablo 5.7. Lüster hammaddelerinin kalitatif faz (mineralojik) analizleri

Numune Kodu	Fazlar		
	Bileşik Adı	Kimyasal Formül	PDF No
Gümüş Sülfat	Silver Sulfate	Ag ₂ SO ₄	27-1403
Gümüş Karbonat	Silver Carbonate	Ag ₂ CO ₃	26-339
Bakır Sülfat	Chalcocyanite	CuSO ₄	15-775
Gümüş Klorür	Chlorargyrite	AgCl	31-1208
Gümüş Nitrat	Silver Nitrate	AgNO ₃	43-649
Bakır Karbonat	Malachite	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂	56-1
Okr (Kalsinasyon öncesi)	Kuvars	SiO ₂	46-1045
	Kristobalit	SiO ₂	39-1425
	Hematit	Fe ₂ O ₃	33-664
	Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	14-164
	Illite	(K, H ₃ O)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	26-911
	Rutile	TiO ₂	21-1276
Okr (Kalsinasyon sonrası)	Kuvars	SiO ₂	46-1045
	Feldspat	Türü lab.da tespit edilememektedir.	
	Illite	(K, H ₃ O)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	26-911
	Ankerite	Ca(Fe,Mg)(CO ₃) ₂	41-586
	Hematit	Fe ₂ O ₃	33-664
Kaolen (Kalsinasyon öncesi)	Kuvars	SiO ₂	46-1045
	Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	14-164
Kaolen (Kalsinasyon sonrası)	Kuvars	SiO ₂	46-1045
	Kristobalite	SiO ₂	39-1425
	Amorf bir yapı vardır.		
	Az miktarda Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	14-164

"PDF No: Toz difraksiyon kart numarasıdır."

5.1.3. Hammaddelerin tane boyutu

Masse, astar ve sır hazırlanmasında kullanılan hammaddelerin tane boyut analizleri Tablo 5.8’de, sır üzeri lüster reçetelerinin herbirinde bulunan kaolen, okr ve gümüş nitratın tane boyut ölçümü sonuçları ise Tablo 5.9’da verilmiştir.

Tablo 5.8. Hammaddelerin tane boyut ölçüm sonuçları

Hammadde	d10(μm)	d50 (μm)	d90 (μm)
Kuvars 741	4,74	46,45	129,57
644 Sodyum feldspat	1,85	20,68	75,16
Grog	3,33	31,68	102,31
Cam	8,31	55,70	211,90
Mihalıççık kili	0,77	3,79	13,55
Altyapı için işletme sırtı	10,61	57,71	168,11
Aydın kuvarası	1,81	13,35	45,63
501 Sodyum feldspat	2,31	21,13	65,09
Zirkon	0,59	1,59	3,84
Çinko oksit	0,62	1,44	3,57
Astarlık sır (Frit)	12,13	57,82	190,28

Tablo 5.9. Lüster hammaddelerinin tane boyut ölçüm sonuçları

Hammadde	d10(μm)	d50 (μm)	d90 (μm)
Okr	1,698	9,833	50,104
Kaolen	5,209	625,153	1136,899
Kalsine kaolen	3,963	591,051	1308,528
Gümüş nitrat	64,136	259,253	482,408

5.2. Masse Karakterizasyon

Çini üretiminin ilk aşaması olan masse için hazırlanan çamurda İznik çinilerinin karakteristiği olan kuvarsa ilave olarak, feldspat, grog, cam ve kil kullanılmıştır. Masse üretiminde kullanılan bileşenler Tablo 5.10’da verilmiştir.

Tablo 5.10. Masse reçetesi

Hammadde	% Ağırlıkça
Kuvars 741	29
644 Sodyum feldspat	28
Grog	12
Cam	12
Mihalıççık kili	14
Alt yapı için işletme sırtı	5
TOPLAM	100
Sulu selüloz (% 4'lük)	1,5

Şekil 4.2'deki üretim akım şemasına göre; 2 saat karıştırma sonrası 1. ve masse karışımının kurutulularak, tekrar öğütülmesini takiben presleme öncesi 2. tane boyut ölçümü yapılarak Tablo 5.11'de verilmiştir.

Tablo 5.11. Masse karışımların tane boyut ölçüm sonuçları

Numune Kodu	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)
1.ölçüm: 2 saat karıştırma sonrası masse	5,88	52,56	140,27
2.ölçüm: Kuru presleme öncesi masse	4,22	32,36	97,30

Masse karışımı hazırlandıktan, su ile karıştırılıp, öğütülüp, elekten geçirilip, kurutulduktan sonra gerçekleştirilen XRF sonuçları ise Tablo 5.12'de verilmiştir.

Tablo 5.12. Masseye ait XRF Spektrometre ile kimyasal analiz (% ağırlık)

Numune Kodu	% Element	% Oksit
Masse	Al = 4,807	Al ₂ O ₃ = 9,083
	Ba = 0,044	BaO = 0,049
	Ca = 1,681	CaO = 2,352
	Cu = 0,005	CuO = 0,007
	Fe = 0,303	Fe ₂ O ₃ = 0,434
	K = 0,334	K ₂ O = 0,402
	Mg = 3,002	MgO = 4,978
	Na = 2,745	Na ₂ O = 3,700
	O = 48,297	
	P = 0,022	P ₂ O ₅ = 0,050
	Pb = 3,658	PbO = 3,941
	Rb = 0,002	Rb = 0,002
	S = 0,135	SO ₃ = 0,338
	Si = 34,769	SiO ₂ = 74,383
	Sr = 0,028	SrO = 0,033
	Ti = 0,076	TiO ₂ = 0,126
	Zn = 0,021	ZnO = 0,027
Zr = 0,062	ZrO ₂ = 0,084	

Kuru pres işlemi öncesi karışım, ağırlıkça % 8-10 oranında su ile nemlendirilmiş, 18-20 saat granül olarak bekletilmiş ve 1,4 mm'lik elekten geçirilerek, granülasyon yapılmıştır. İznik çini massesi OHC marka Hidrolik pres cihazında 35 bar (128 kg/cm², 12,55 MPa) ve 45 bar (164 kg/cm², 16,08 MPa), basınç uygulanarak, plakalar (7,4x7,4 cm²) şeklinde preslenmiştir.

5.3. Astar Karakterizasyon

İznik çinisi altyapısı üretiminin ikinci aşaması astar üretimidir. Astar yapımında kullanılan hammaddeler ve % ağırlıkça miktarları Tablo 5.13'te verilmiştir.

Tablo 5.13. Astar reçetesi

Hammadde	% Ağırlıkça
Aydın kuvarısı	44
501 Sodyum feldspat	25
Zirkon	10
Çinko oksit	3
Cam	6
Mihalıççık kili	4
Astarlık sır (Frit)	8
TOPLAM	100
Sulu selüloz (%4'lük)	1,5

Şekil 4.3'teki akım şemasına göre hazırlanan astar karışımı kurutulduktan sonra XRF spektrometre ile gerçekleştirilen kimyasal analiz sonucu Tablo 5.14'te verilmiştir.

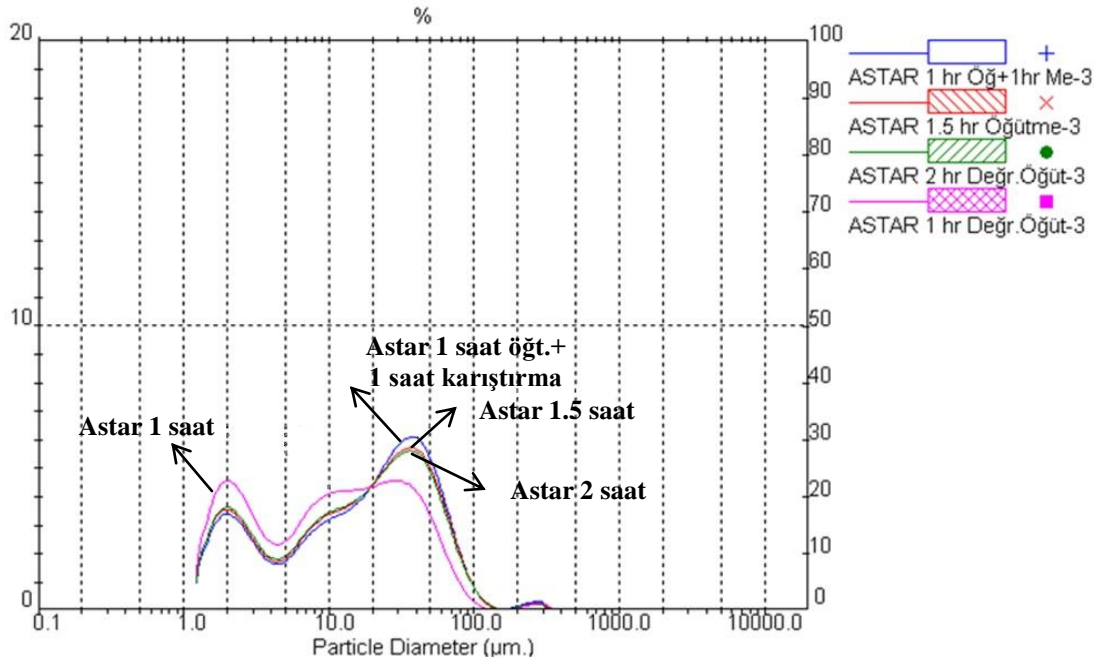
Tablo 5.14. Astarla ait XRF Spektrometre ile kimyasal analizi (% ağırlık)

Numune Kodu	%Element	% Oksit
Astar	Al = 3,317	Al ₂ O ₃ = 6,168
	Ca = 0,752	CaO = 1,053
	Cr = 0,010	Cr ₂ O ₃ = 0,015
	Fe = 0,146	Fe ₂ O ₃ = 0,209
	Hf = 0,148	HfO ₂ = 0,174
	K = 0,183	K ₂ O = 0,220
	Mg = 0,866	MgO = 1,437
	Na = 1,372	Na ₂ O = 1,849
	O = 45,763	
	P = 0,036	P ₂ O ₅ = 0,082
	Pb = 3,751	PbO = 4,041
	Pu = 0,015	Pu = 0,015
	S = 0,069	SO ₃ = 0,173
	Si = 32,887	SiO ₂ = 70,356
	Sr = 0,008	SrO = 0,010
	Ti = 0,043	TiO ₂ = 0,071
	Zn = 3,170	ZnO = 3,946
	Zr = 7,464	ZrO ₂ = 10,082

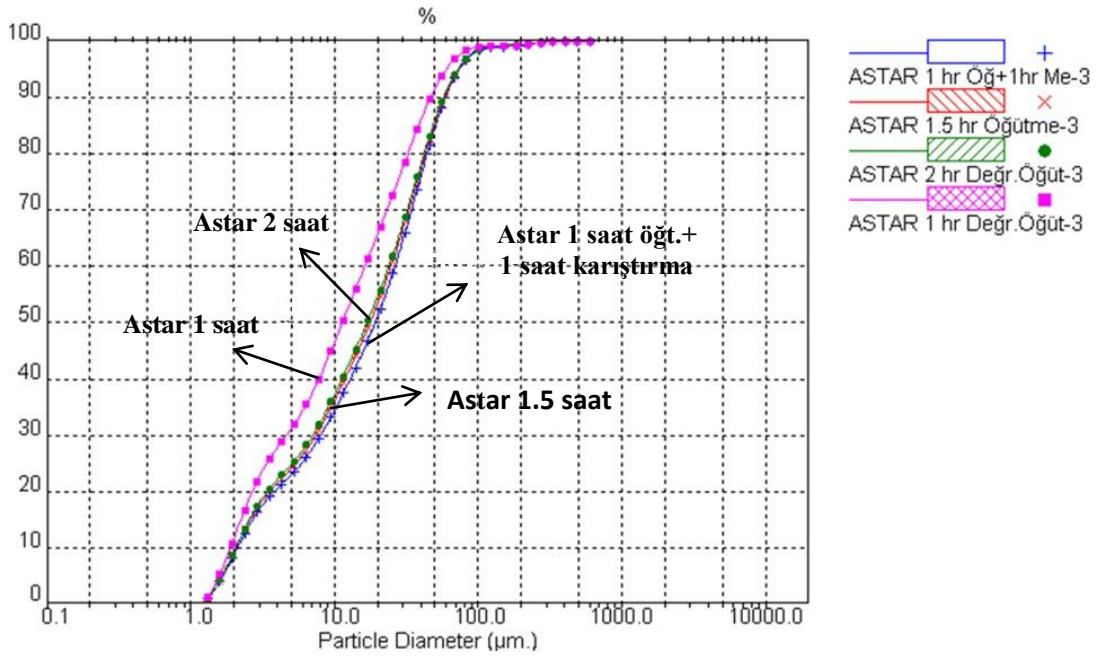
1 saatlik öğütme süresi sonucunda hazırlanan astar karışımı, masse üzerine uygulandığında yer yer toplandığı ve astar kalınlaşması olduğu görülmüştür. Bu nedenle uygun reolojik özelliklere sahip astarın belirlenmesi için 1 saat öğütmeye ilave olarak; 1,5 saat öğütme, 2 saat öğütme ve 1 saat öğütme+1 saat karıştırma işlemleri ile farklı astar karışımları hazırlanmış ve hazırlanan astar karışımlarının tane boyutları Tablo 5.15'te, tane boyut ve kümülatif elek altı grafiği de Şekil 5.1-5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.15. Farklı sürelerde öğütülmüş ve karıştırılmış astar karışımlarına ait tane boyutlar

Astar Kodu	d10 (µm)	d50 (µm)	d90 (µm)
1 saat öğütülmüş	1,89	11,37	46,86
1,5 saat öğütülmüş	2,06	17,70	58,47
2 saat öğütülmüş	2,05	16,95	57,65
1 saat öğütülmüş+1 saat karıştırılmış	2,11	19,28	59,56



Şekil 5.1. Farklı sürelerde öğütülmüş ve karıştırılmış astar karışımlarına ait tane boyut dağılım grafiği



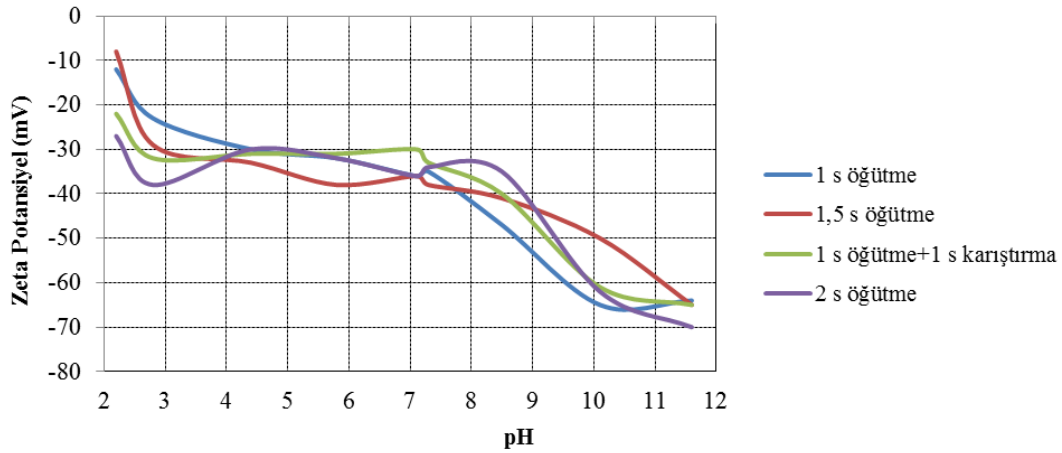
Şekil 5.2. Farklı sürelerde öğütülmüş ve karıştırılmış astar karışımlarına ait kümülatif elek altı grafiği

Reolojik özelliklerin belirlenmesi için; astar sulu karışımlarının karıştırma ve öğütme süresine karşı yapılan pH ve viskozite ölçümleri Tablo 5.16'da verilmiştir. Astarın karıştırma süresine bağlı olarak viskozitenin (akmaya karşı direnç) azaldığı gözlenmiştir.

Tablo 5.16. Farklı sürelerde karıştırılmış astar numunelerine ait pH ve viskozite değerleri

Astar öğütme ve karıştırma süresi	pH	Viskozite (cP)
1 saat öğütülmüş	10,51	779
1,5 saat öğütülmüş	10,84	656
2 saat öğütülmüş	10,85	528
1 saat öğütülmüş+1 saat karıştırılmış	10,92	415

4 durumda öğütülen astar karışımlarının her biri için pH'ya karşı zetapotansiyel ölçümleri Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3. Astar karışımlarına ait zeta potansiyel eğrileri

Şekil 5.3 ile Tablo 5.16 birlikte değerlendirildiklerinde; öğütme sürelerine göre zetapotansiyel değerlerinin en kararlı biçimde değişim gösterdiği süre olarak, astarın 1,5 saat bilyalı değirmende öğütülmesi olduğu görülmüştür. Diğer sürelerde ise karıştırma süresine bağlı olarak zetapotansiyel değerlerinde dalgalanmalar izlenmiştir. Astar karışımı içerisindeki tanelerin, sürenin uzamasıyla birlikte zamanla tekrar birbirlerinin üzerine düşmesinin zetapotansiyel değerlerinde dalgalanmalara yol açtığı düşünülmüştür.

Astar tane boyutunun, astar reolojisine ve bitmiş ürünün özelliklerine etkisinin belirlenmesi sonucunda; döküme uygun astar süspansiyonu için; pH 9-11 arasında çalışılması gerektiği, viskozite ve zeta potansiyel değerlerine göre en iyi astar asıltısının, astar karışımının 1,5 saat bilyalı değirmende öğütme ile hazırlanabileceği belirlenmiştir.

1,5 saat bilyalı değirmende öğütülme sonucunda elde edilen astar karışımı masse üzerine akıtma yöntemiyle uygulanmıştır. Astarlanmış masseler, 80°C'de ~2 saat, 110°C'de ~22 saat değişmez ağırlığa kadar kurutulmuştur.

5.4. Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin karakterizasyonu

950-1000-1050°C sıcaklıklarda 1 saat süre ile bisküvi pişirimleri yapılan numuneler için en uygun bisküvi pişirim sıcaklığının belirlenmesi için yapılan karakterizasyon çalışmaları aşağıda verilmiştir.

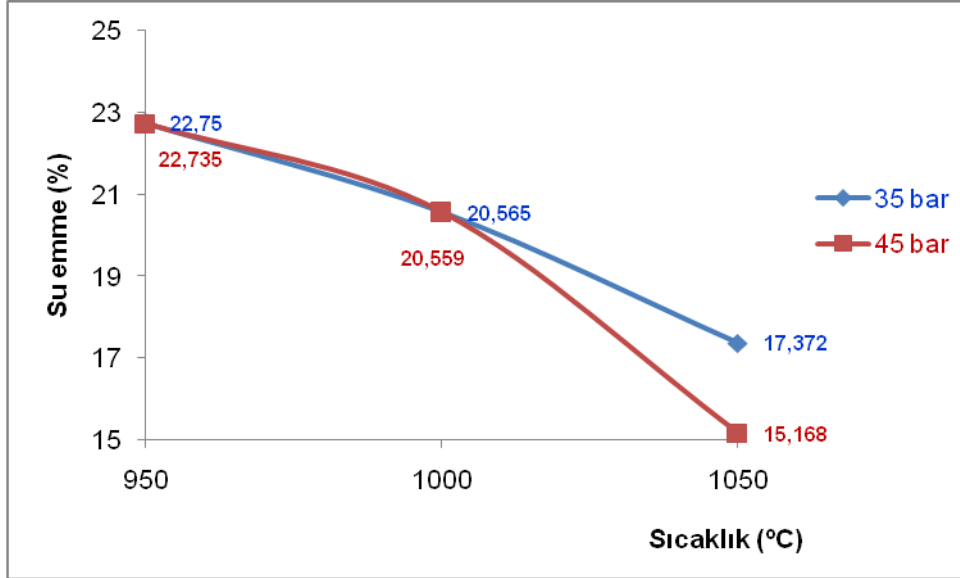
5.4.1. Yüzde boyutsal küçülme-su emme- gözeneklilik ve yoğunluk ölçümleri

Boyutsal küçülme ölçümleri Tablo 5.17'de verilmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ve presleme basıncıyla % küçülme değerleri artış göstermektedir. Sıcaklığın artışı daha iyi ve daha çok sinterlenmenin oluşumuna neden olmakta, bu da boyutsal küçülmeyi arttırmaktadır. Presleme basıncının artması da tozların daha iyi sıkışması sonucu daha fazla küçülmeye neden olmaktadır.

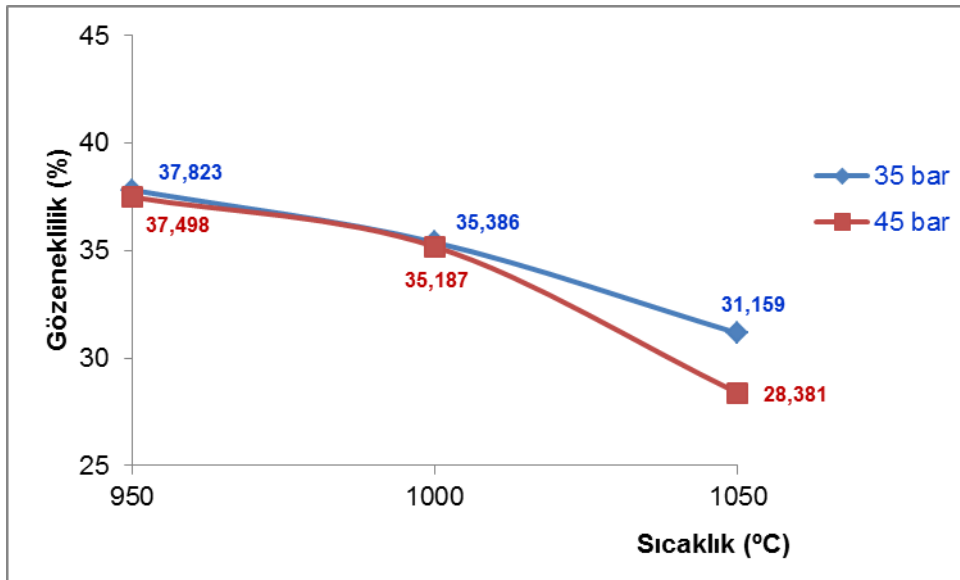
Tablo 5.17. 35 ve 45 barda preslenmiş bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin farklı sıcaklıklara bağlı olarak değişen pişme küçülmeleri (%)

Sıcaklık (°C)	Uzunluk		Yükseklik	
	35 bar	45 bar	35 bar	45 bar
950	1,330	0,683	1,334	1,199
1000	2,687	1,448	2,777	2,637
1050	4,415	2,155	6,784	4,669

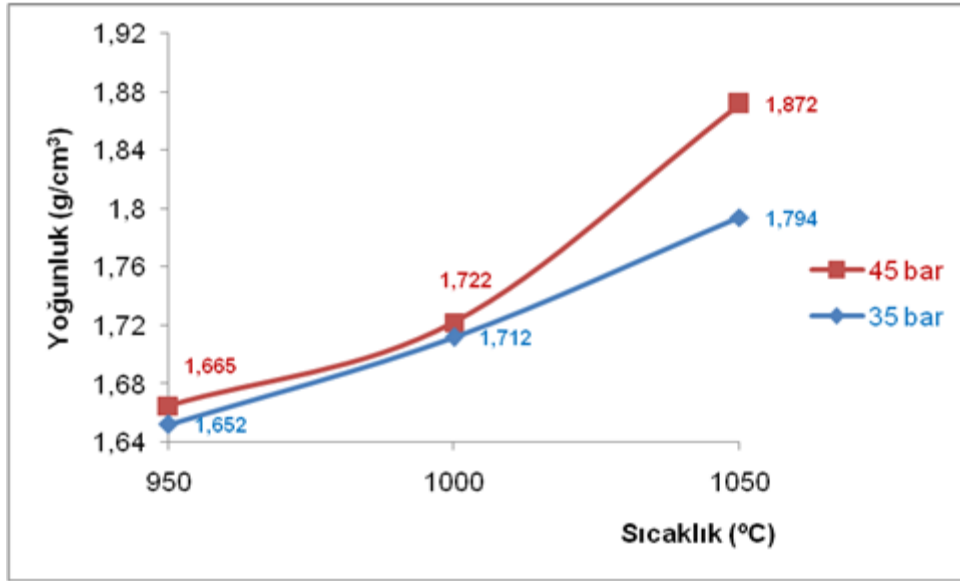
Su emme, gözeneklilik ve yoğunluk değerleri Şekil 5.4-5.6 ile Tablo 5.18’de verilmiştir. Şekiller ve tablodan görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla birlikte yoğunluk artmakta, su emme ve gözeneklilik düşmektedir. Presleme basıncının artması ile ise su emme, gözeneklilik ve yoğunluk değerleri artmaktadır.



Şekil 5.4. Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin sıcaklığa göre değişen su emme değerleri (%)



Şekil 5.5. Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin sıcaklığa göre değişen gözeneklilik değerleri (%)



Şekil 5.6. Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin sıcaklığa göre değişen yoğunluk değerleri (%)

Tablo 5.18. 35 ve 45 barda preslenmiş, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirim yapılmış numunelerin yoğunluk, gözeneklilik ve su emme değerleri

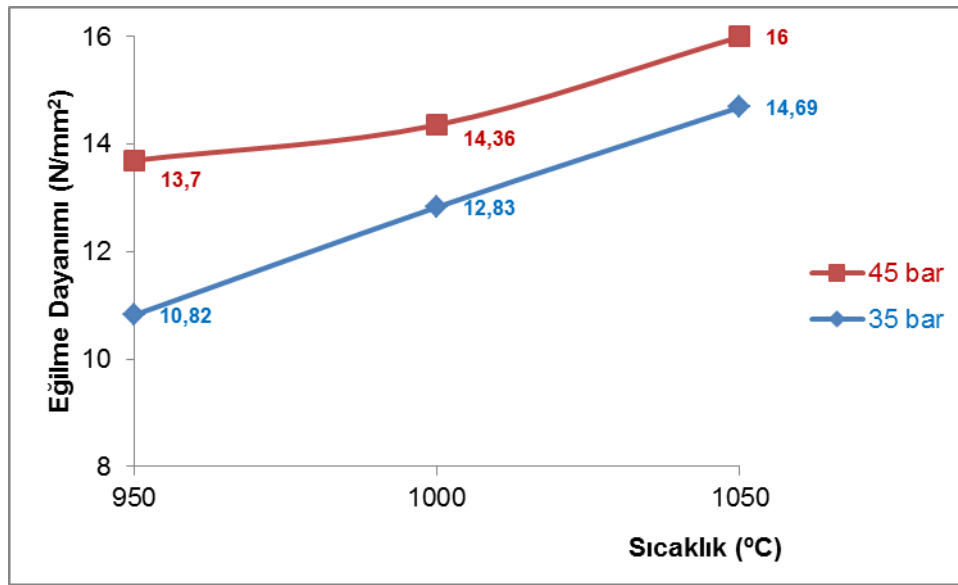
Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)		Gözeneklilik (%)		Su emme (%)	
	35 bar	45 bar	35 bar	45 bar	35 bar	45 bar
950	1,652	1,665	37,823	37,498	22,750	22,735
1000	1,712	1,722	35,386	35,187	20,565	20,559
1050	1,794	1,872	31,159	28,381	17,372	15,168

5.4.2. Eğilme ve kırılma dayanımı

Pişirim sıcaklığına bağlı olarak değişen eğilme ve kırılma dayanım sonuçları Tablo 5.19 ve Şekil 5.7’de verilmiştir.

Tablo 5.19. 35 bar basınç uygulanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak değişen eğilme dayanımı testleri (10 numuneden ortalama alınmıştır)

Numune Kodu	Eğilme Dayanımı (N/mm ²)	
	35 bar	45 bar
950°C (Astarlı, bisküvi pişirilmiş)	10,82	13,70
1000°C (Astarlı, bisküvi pişirilmiş)	12,83	14,36
1050°C (Astarlı, bisküvi pişirilmiş)	14,69	16,00



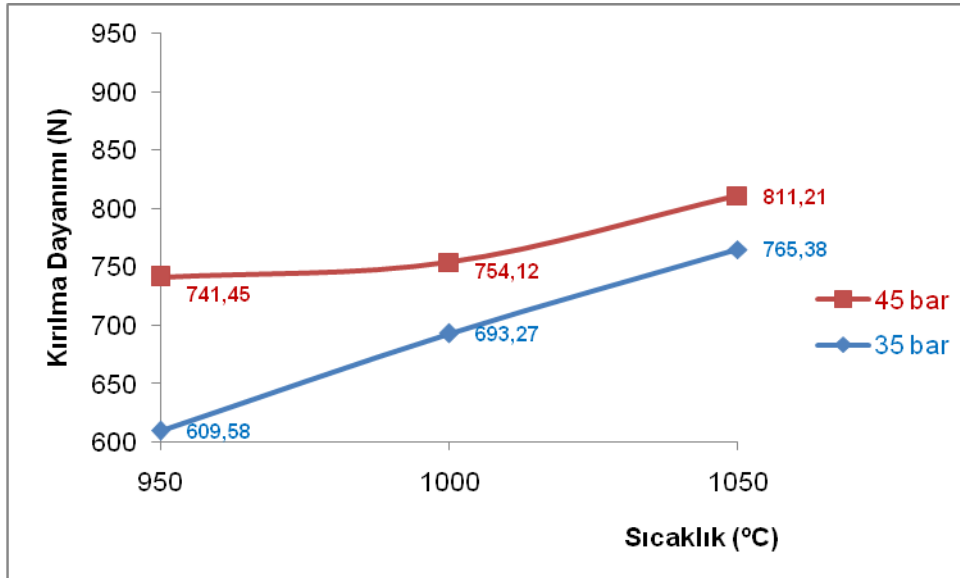
Şekil 5.7. Bisküvi pişiriminde farklı sıcaklıklara bağlı olarak değişen eğilme dayanımları

Tablo 5.19 ve Şekil 5.7'den görüldüğü gibi sıcaklık ve presleme basıncı arttıkça mukavemet değerleri de artmaktadır.

Numunelerin sıcaklığa bağlı değişen kırılma dayanım sonuçları Tablo 5.20 ve Şekil 5.8'de verilmiştir.

Tablo 5.20. 35 ve 45 bar basınç uygulanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak değişen kırılma dayanım testleri (10 numuneden ortalama alınmıştır)

Numune Kodu	Kırılma Dayanımı (N)	
	35 bar	45 bar
950°C (Astarlı, bisküvi pişirilmiş)	609,58	741,45
1000°C (Astarlı, bisküvi pişirilmiş)	693,27	754,12
1050°C (Astarlı, bisküvi pişirilmiş)	765,38	811,21



Şekil 5.8. Bisküvi pişiriminde farklı sıcaklıklara bağlı olarak değişen kırılma dayanımları

1050°C’de yapılan bisküvi pişirimi ile daha yüksek eğilme ve kırılma dayanımı değerleri elde edilmiştir ancak pişirim sonrası numunelerde oluşan şekil bozukluğu (içe bükülme) nedeni ile 1000°C pişirim sıcaklığı seçilmiştir. 45 bar masse presleme basıncı ile 35 bar presleme basıncına göre daha yüksek eğilme ve kırılma dayanımı değerleri elde edildiğinden 45 bar presleme basıncı olarak seçilmiştir. Sonuç olarak; masse presleme basıncı olarak 45 bar kullanılan ve bisküvi pişirim sıcaklığı olarak 1000°C seçilen bisküvilerin karakterizasyon sonuçları ile optimumda bisküvi üretimi gerçekleştirilebildiği görülmüştür.

5.4.3. Kalitatif faz (mineralojik) analizi

Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerde farklı sıcaklıklardaki kalitatif faz (mineralojik) analizi Tablo 5.21’de verilmiştir.

Tablo 5.21. Farklı sıcaklıkta astar pişirimi yapılmış numunelere ait kalitatif faz (minerolojik) analizler

Sıcaklık	Fazlar	
	Bileşim Adı	Kimyasal Formül
950°C	Kuars	SiO ₂
	Feldspat	Türü lab.da tespit edilememektedir.
	Kristobalit	SiO ₂
	Amorf bir yapı	Camsı yapılarda XRD'de tanımlama yapılamaz.
1000°C	Kuars	SiO ₂
	Feldspat	Türü lab.da tespit edilememektedir.
	Kristobalit	SiO ₂
	Amorf bir yapı	Camsı yapılarda XRD'de tanımlama yapılamaz.
1050°C	Kuars	SiO ₂
	Feldspat	Türü lab.da tespit edilememektedir.
	Kristobalit	SiO ₂
	Amorf bir yapı	Camsı yapılarda XRD'de tanımlama yapılamaz.

Ayrıca Tablo 5.22 ve 5.23'te farklı sıcaklıklarda tek başlarına sinterlenmiş masse ve astarların kalitatif faz (minerolojik) analiz sonuçları bulunmaktadır.

Tablo 5.22. Tek başına masse reçetesi kullanılarak farklı sıcaklıklarda pişirilmiş masselere ait kalitatif faz (minerolojik) analiz sonuçları

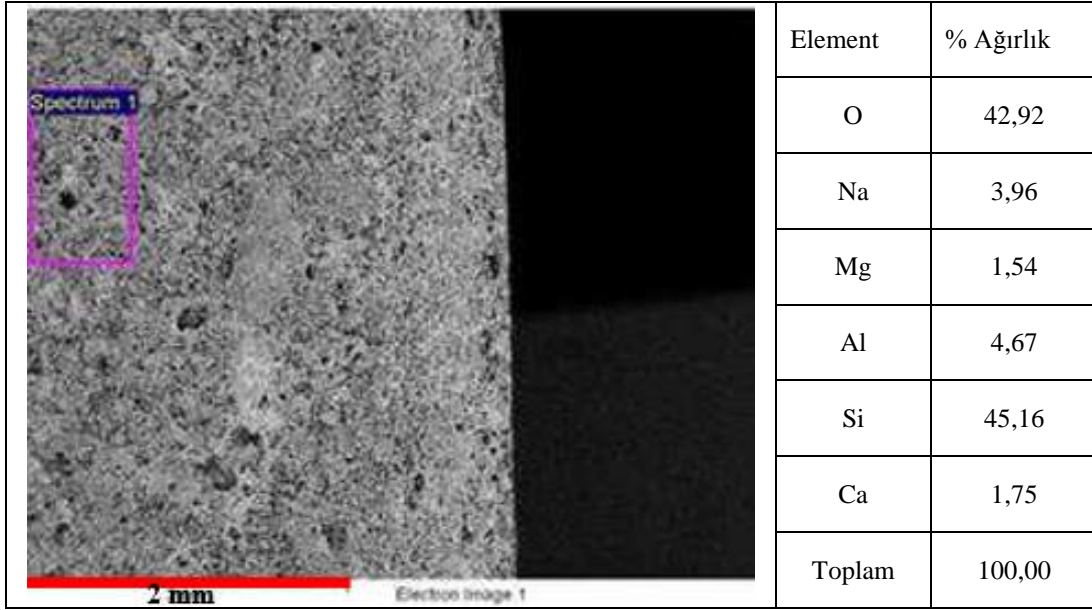
Sıcaklık (°C)	Fazlar	
	Bileşim Adı	Kimyasal Formül
Masse (pişirilmemiş)	Kuars	SiO ₂
	Feldspat	Türü lab.da tespit edilememektedir.
	Montmorillonit	NaO ₃ (Al, Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ 4H ₂ O
950°C	Kuars	SiO ₂
	Kristobalit	SiO ₂
	Feldspat	Türü lab.da tespit edilememektedir.
1000°C	Kuars	SiO ₂
	Kristobalit	SiO ₂
	Feldspat	Türü lab.da tespit edilememektedir.
1050°C	Kuars	SiO ₂
	Kristobalit	SiO ₂
	Feldspat	Türü lab.da tespit edilememektedir.

Tablo 5.23. Tek başına astar reçetesi kullanılarak preslenmiş ve farklı sıcaklıklarda pişirilmiş astarlara ait kalitatif faz (mineralojik) analiz sonuçları

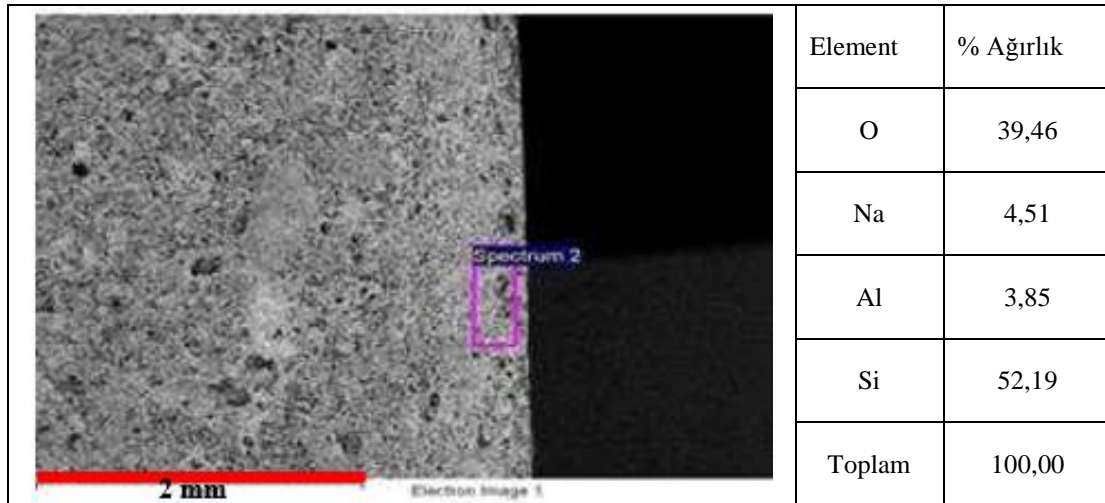
Sıcaklık (°C)	Fazlar	
	Bileşim Adı	Kimyasal Formül
Astar pişirilmemiş	Kuars	SiO ₂
	Zirkon	ZrSiO ₄
	Feldspat	Türü lab.da tespit edilememektedir.
	Kurşun Çinko Silikat	Pb ₂ ZnSi ₂ O ₇
	Çinko	ZnO
950°C	Kuars	SiO ₂
	Kristobalit	SiO ₂
	Zirkon	ZrSiO ₄
	Feldspat	Türü lab.da tespit edilememektedir.
	Kurşun Çinko Silikat	Pb ₂ ZnSi ₂ O ₇
	Amorf bir yapı	Camsı yapılarda XRD’de tanımlama yapılamaz.
1000°C	Kuars	SiO ₂
	Kristobalit	SiO ₂
	Zirkon	ZrSiO ₄
	Feldspat	Türü lab.da tespit edilememektedir.
	Kurşun Çinko Silikat	Pb ₂ ZnSi ₂ O ₇
	Amorf bir yapı	Camsı yapılarda XRD’de tanımlama yapılamaz.
1050°C	Kuars	SiO ₂
	Kristobalit	SiO ₂
	Zirkon	ZrSiO ₄
	Feldspat	Türü lab.da tespit edilememektedir.
	Kurşun Çinko Silikat	Pb ₂ ZnSi ₂ O ₇
	Amorf bir yapı	Camsı yapılarda XRD’de tanımlama yapılamaz.

5.4.4. Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerde ara yüzey incelenmesi

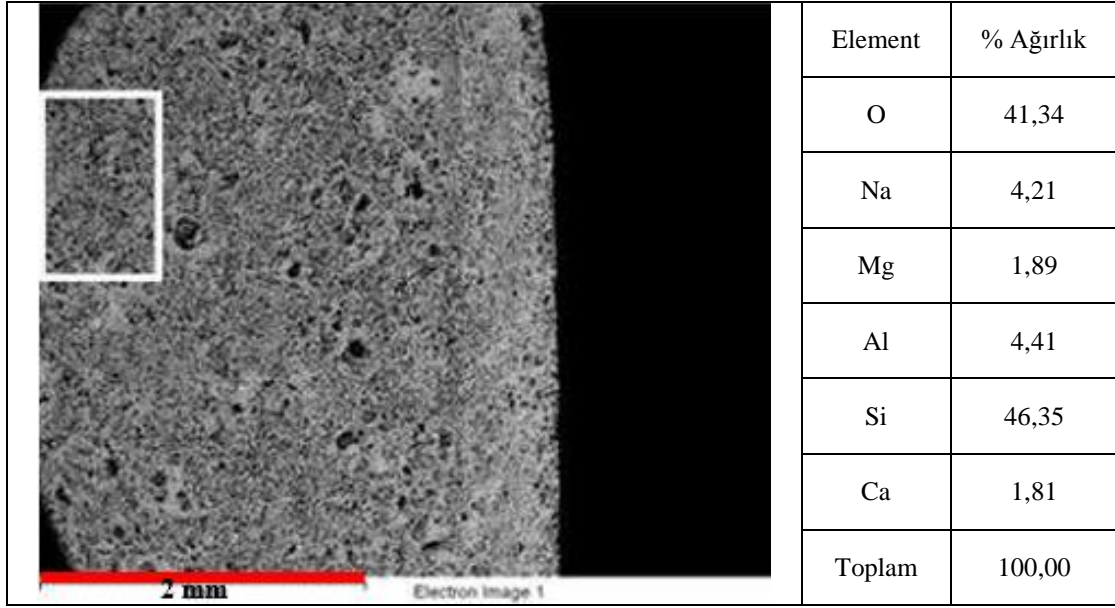
Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerde, masse ve astar ara yüzeyleri ile mikroyapıları ve bazı numunelerde EDS analizleri gerçekleştirilmiş olup, sonuçlar Şekil 5.9-5.14’te gösterilmiştir.



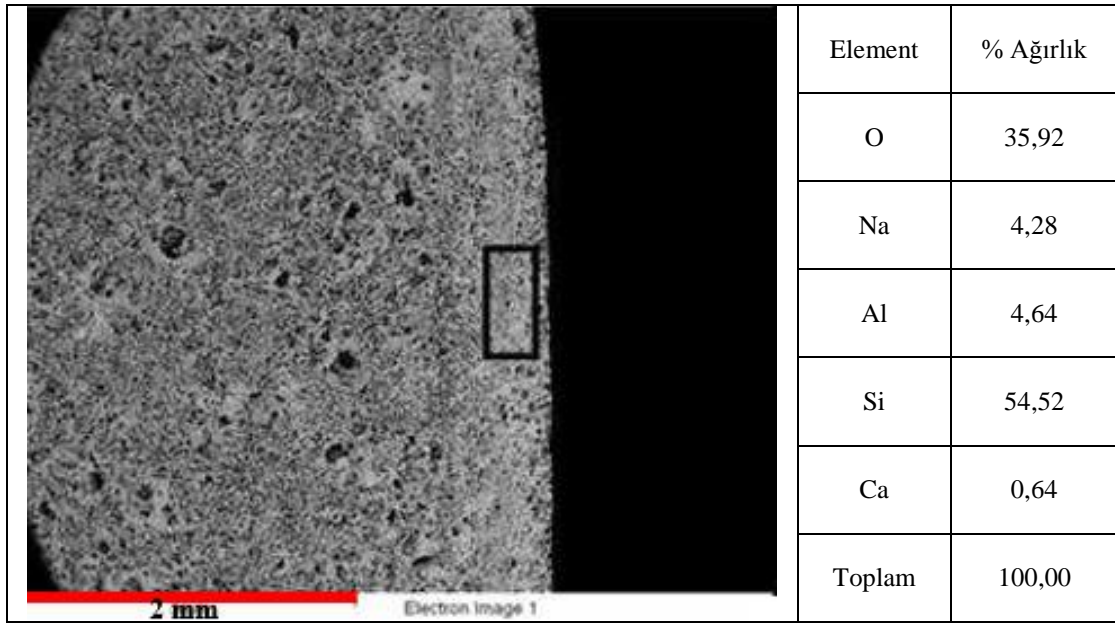
Şekil 5.9. 950°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, masseye ait mikroyapı görüntüsü ve analizi



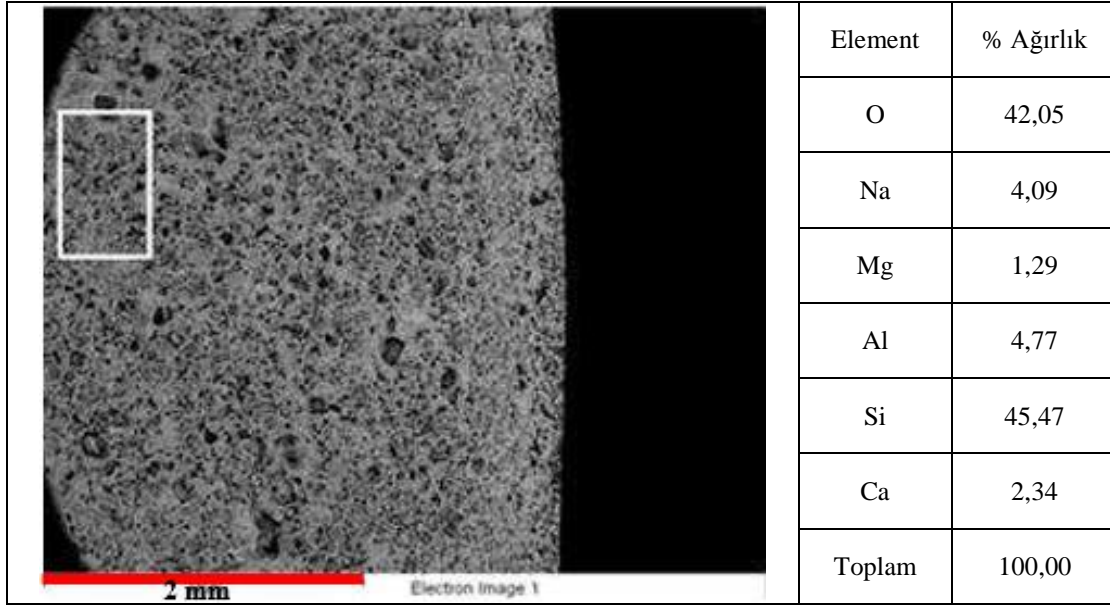
Şekil 5.10. 950°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, astara ait mikroyapı görüntüsü ve analizi



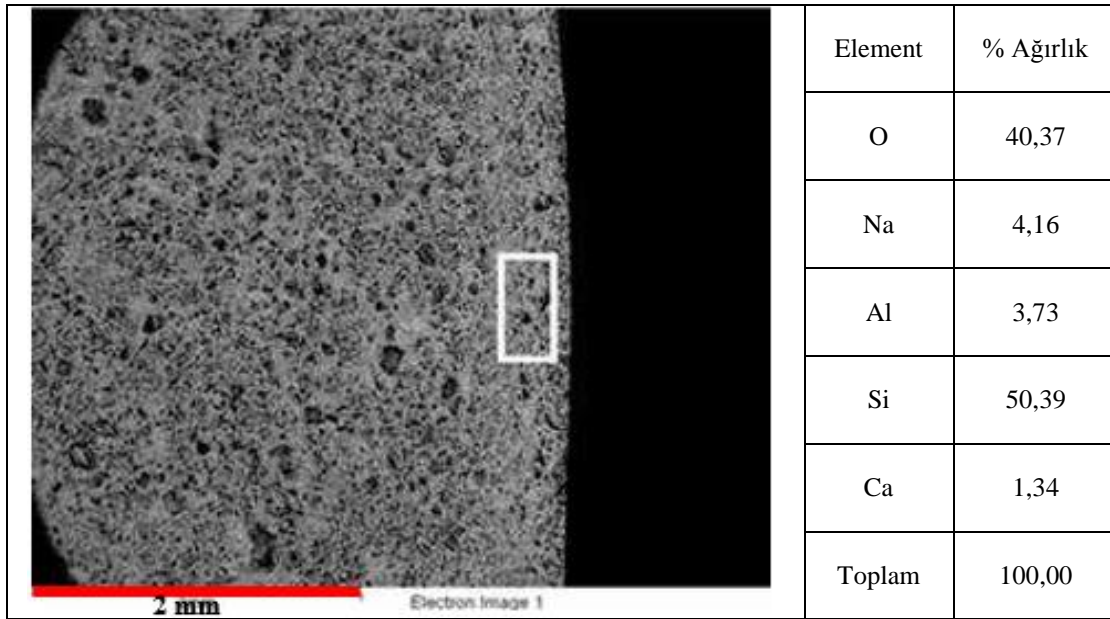
Şekil 5.11. 1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, masseye ait mikroyapı görüntüsü ve analizi



Şekil 5.12. 1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, astara ait mikroyapı görüntüsü ve analizi



Şekil 5.13. 1050°C'de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, masseye ait mikroyapı görüntüsü ve analizi



Şekil 5.14. 1050°C'de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, astara ait mikroyapı görüntüsü ve analizi

EDS analizlerinden, İznik çinilerinin en önemli özelliği olan yüksek silika içeriği hem astar, hem de massede görülebilmektedir. Ayrıca; mikroyapılardan astar ve massenin gözenekli bir yapıya sahip olduğu ve çok iyi bir uyum gösterdiği de gözlenmiştir.

5.5. Sır Karakterizasyon

Lüster uygulamalarında kullanılan alkali ve kurşun alkali fritlerin kodları ve % ağırlıkça bileşimleri Tablo 5.24’te verilmiştir.

Tablo 5.24. Frit kodları, türleri ve % ağırlıkça bileşimleri

Frit Türü	Frit Kodu	Harman (% ağı.)
Alkali	A	Kuvars : 26,20 Soda : 10,5 Susuz boraks : 28 K-feldspat : 17 Na-feldspat : 18
Kurşun alkali	K1	Kuvars : 46,10 Soda : 13,47 Bilecik kaoleni : 0,14 Kalsit : 1,61 K-karbonat : 1,30 Dolomit : 2,62 Kalay oksit : 4,24 Sülyen : 30,52
	K2	Kuvars : 28,5 Soda : 3,57 Bilecik kaoleni : 1,74 Kalsit : 1,35 K-karbonat : 0,46 Dolomit : 1,85 Sülyen : 62,35 Demir oksit : 0,10 Zirkonyum oksit : 0,08
	K3	Kuvars : 23,85 Bilecik kaoleni : 16,2 Kalsit : 10,47 K-karbonat : 9,62 Sülyen : 39,86

Sırların hazırlanmasında kullanılan fritlerin kimyasal analiz sonuçları Tablo 5.25’te verilmiştir.

Tablo 5.25. Fritlerin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi (% ağ.)

Element	Frit Kodu ve % Ağırlıkça Element Miktarı			
	K1	K2	K3	A1
Al	0,992	0,442	2,220	4,675
Ba	0,136	----	----	0,195
Ca	1,781	0,955	4,084	0,871
Cr	----	----	----	0,011
Cu	----	0,012	0,005	0,009
Fe	0,070	0,055	0,190	0,104
K	1,384	0,111	4,491	2,848
Mg	0,343	0,284	0,134	0,297
Na	3,213	1,735	0,422	9,894
O	25,482	22,906	22,118	47,166
P	----	----	0,018	0,054
Pb	43,536	58,690	50,692	0,217
Rb	----	0,010	0,010	0,011
Si	18,389	14,671	15,000	33,509
Sn	4,573	----	0,043	0,021
Ti	----	----	0,073	0,058
Zr	0,091	0,123	----	0,008

5.5.1. Sırların termal genleşme katsayısı tayini ve altyapı ile uyumun belirlenmesi

Sırların hazırlanmasında kullanılan fritlerin termal genleşme katsayıları Tablo 5.26’da verilmiştir.

Tablo 5.26. Fritler, masse ve astara ait termal genleşme katsayıları ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)

Frit Kodu	α (32- 100 $^{\circ}\text{C}$)
A	7,9522
K1	7,8350
K2	8,3180
K3	7,7442
Masse	8,9480
Astar	8,3777

İznik massesi $8,9480 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, astar ise $8,3777 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ termal genleşme katsayılarına sahiptir. Buna göre; bu altyapıya uygun olabilecek sırlara ait fritlerin termal genleşmeleri, $8,3777 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ’dan biraz küçük olmalıdır.

Tablo 5.26'daki değerler incelendiğinde; A, K1, K2 ve K3 fritlerinin termal genleşme katsayılarının İznik çinilerinde kullanmaya uygun olduğu ancak, bu fritlerden elde edilecek sırlarda sır toplanması veya sır atması problemi yaşamamak için sır viskozitesine dikkat edilmesi gerektiği anlaşılmıştır.

5.5.2. Sırların reolojisinin incelenmesi

İznik çinisi üzerine uygulanacak sırların reolojik özelliklerinin incelenmesi; akış özellikleri ve elektrokinetik (zetapotansiyel) davranışlarının incelenmesi olarak 2 aşamada gerçekleştirilmiştir.

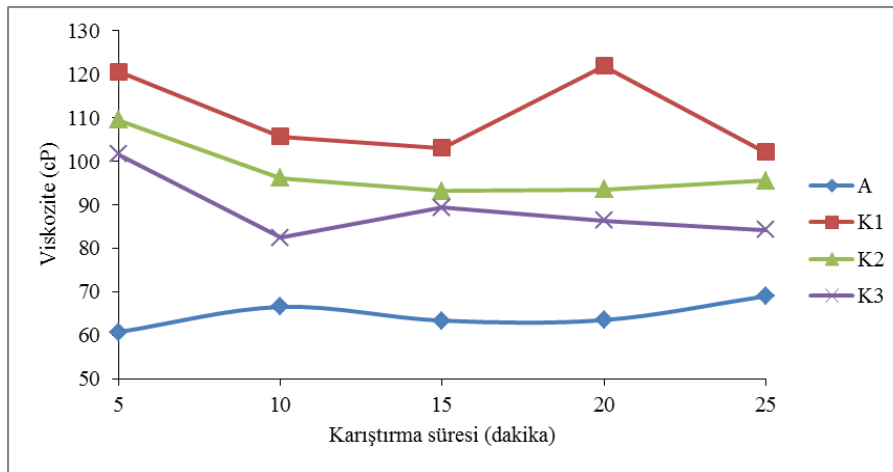
1. aşamada gerçekleştirilen çalışmalarda; sırların farklı karıştırma hızlarında (50-250 rpm'de, beş dakika karıştırma) ve sabit karıştırma hızında zamana bağlı olarak (200 rpm'de 5-25 dak. karıştırma) akışkanlıklarındaki değişim incelenmiştir. 2. aşamada ise hazırlanan sır karışımlarının elektrokinetik davranışları incelenerek, defloküle olmadan çalışılabilecek en uygun pH değerleri saptanmıştır. Reoloji çalışmaları aşığıda başlıklar halinde verilmiştir.

Sırların akış özelliklerinin incelenmesi: Sırların hazırlanmasında kullanılan bilyalı değirmenin dönme hızı yaklaşık olarak 200 devir/dakikadır (rpm). Bu nedenle ilk ölçüm, 200 devir/dakika (rpm) karıştırma hızında, 5-10-15-20 ve 25 dakika karıştırma süreleri sonrasında yapılmıştır. İkinci ölçüm ise; karıştırma süresi sabit tutularak (5 dakika), 50-100-150-200 ve 250 devir/dakika karıştırma hızı uygulanması sonrasında gerçekleştirilmiştir. Viskozite ölçümleri gerçekleştirilen sırların sıcaklık, pH ve yoğunluk değerleri Tablo 5.27'de, her bir sır için farklı karıştırma hızları ve sürelerinde gerçekleştirilen viskozite ölçüm sonuçları Şekil 5.15-5.16'daki grafiklerde ve değerleri ise Tablo 5.28-5.29'da verilmiştir.

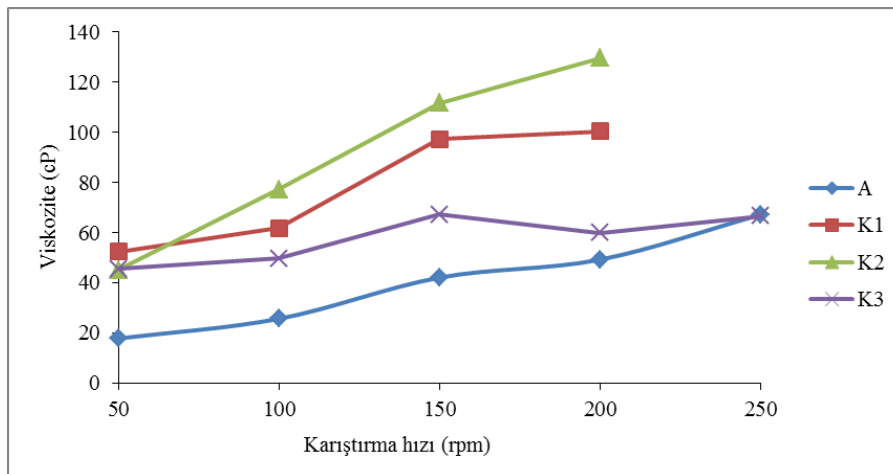
Tablo 5.27. Ölçüm yapılan sırların sıcaklık, pH ve yoğunluk değerleri

Sır Kodu	Sıcaklık (°C)	pH	Yoğunluk (gr/cm ³)
A	25,9	9,36	1,33
K1	26,8	10,58	1,85
K2	25,9	10,36	1,72
K3	27,8	10,31	1,68

Tablo ve şekillerden görüldüğü üzere; sır karışımları belli bir karıştırma hızında karıştırılmaya devam edildikçe, sır içerisindeki topaklanmaların dağılarak, frit ile CMC'nin sır karışımında homojen olarak dağıtılması sağlanmakta ve akışkanlık artarak, vizkozite düşmektedir.



Şekil 5.15. Sabit karıştırma hızında (200 rpm), karıştırma süresine bağlı olarak sırların viskozite değerlerinin değişimi



Şekil 5.16. Sabit karıştırma süresinde (5 dk.), karıştırma hızına bağlı olarak sırların viskozite değerlerinin değişimi

Karıştırma süresinin sabit tutulması durumunda ise; artan karıştırma hızına bağlı olarak, sıranın ısınması ile birlikte akışkanlık düşmekte, yani viskozite artmaktadır. Bu çalışmadan elde edilen verilere göre; sırları hazırlarken sabit bir hızda, uzun süreli karıştırma ile akışkan bir sıra elde etmenin mümkün olacağı görülmüştür.

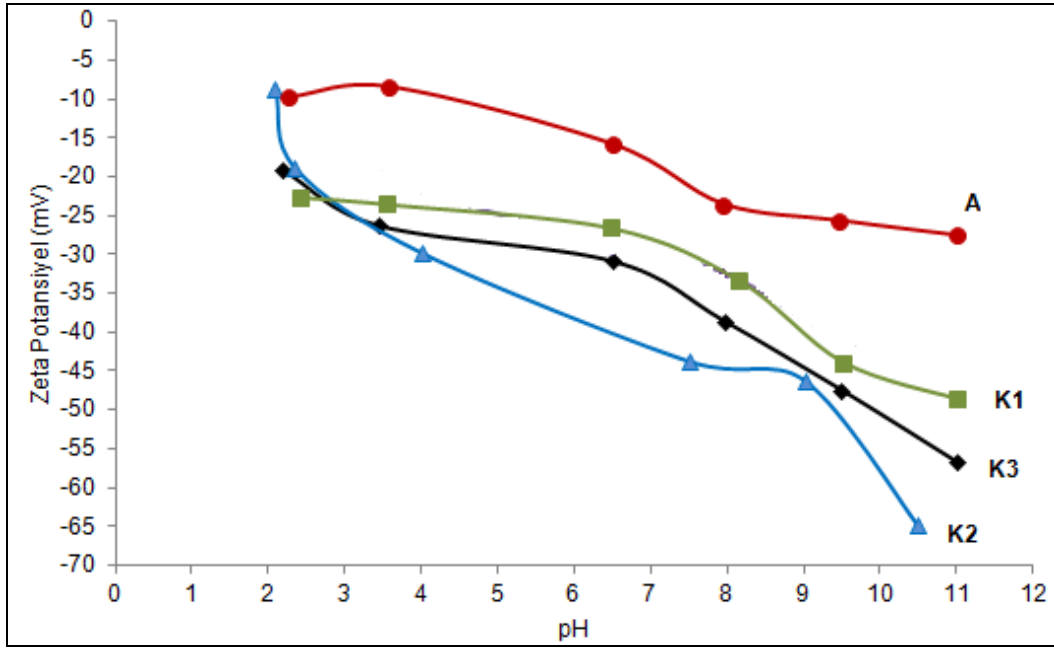
Tablo 5.28. Sabit karıştırma hızında (200 rpm), karıştırma süresine bağlı olarak sırların viskozite değerlerinin değişimi

Karıştırma süresi (dk)	Viskozite (cP)			
	A	K1	K2	K3
5	60,78	120,65	109,52	101,66
10	66,55	105,72	96,15	82,4
15	63,4	103,1	93,14	89,34
20	63,54	121,96	93,53	86,33
25	69,04	102,18	95,63	84,23

Tablo 5.29. Sabit karıştırma süresinde (5 dk.), karıştırma hızına bağlı olarak sırların viskozite değerlerinin değişimi

Karıştırma hızı (rpm)	Viskozite (cP)			
	A	K1	K2	K3
50	17,82	52,4	45,06	45,49
100	25,68	61,83	77,29	49,78
150	42,09	97,29	111,61	67,25
200	49,26	100,35	129,56	72,57
250	67,18	-	-	86,25

Sırların elektrokinetik davranışlarının (zetapotansiyel) incelenmesi: Lüster çalışmalarında kullanılan sırların pH'ya bağlı zetapotansiyel grafikleri Şekil 5.17'de verilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre; bütün sırlarda bazik bölgede izoelektrik nokta saptanmamıştır. İzoelektrik nokta; negatif ve pozitif yüklerin birbirini sıfırladıkları ve sırada tam çökmenin olacağı pH değerini göstereceğinden, bir sıra hazırlanırken kaçınılması gereken nokta veya pH değerini işaret etmektedir. A, K1, K2 ve K3 fritlerinden hazırlanan sırlarda, pH'nın 9-11 arasında olduğu bölgede, yaklaşık olarak -27,6 mV ile -64 mV arasında zetapotansiyel değerleri ölçülmüştür.



Şekil 5.17. Sırların pH'ya göre zetapotansiyel değerlerinin değişimleri

Sırların reolojik özelliklerinin incelenmesi sonucunda; sır karışımlarının pH'sının 9-11 arasında tutulması, bilyalı değirmenin dönme hızına denk gelen 200 devir/dakika (rpm) sabit hızda, 4 saat süre ile karıştırma yapılması durumunda, çökme sorunuyla karşılaşmadan, tanelerin asıltıda kaldığı bir karışım hazırlamanın mümkün olduğu belirlenmiştir.

5.5.3. Sırların (fritlerin) ısı mikroskop ile ergime davranışının incelenmesi

Isıl mikroskop yardımı ile bir sırların, sıcaklığa bağlı olarak gerek ergime, gerekse de yayılma davranışlarının takip edilmesi mümkündür. Isıl mikroskop elektrikle çalışan küçük bir fırın ve deney esnasında fotoğraf çekilmesine uygun bir şekilde monte edilmiş bir fotoğraf makinesi sisteminden oluşur. Deney devam ederken, dışarıdan numune gözlenebilir. Numunenin küçülme davranışları, sinterleme başlangıcı, yarım küre oluşturması, akmaya başlaması ve yayılma davranışları sıcaklıklarıyla birlikte cihazda tespit edilebilmektedir.

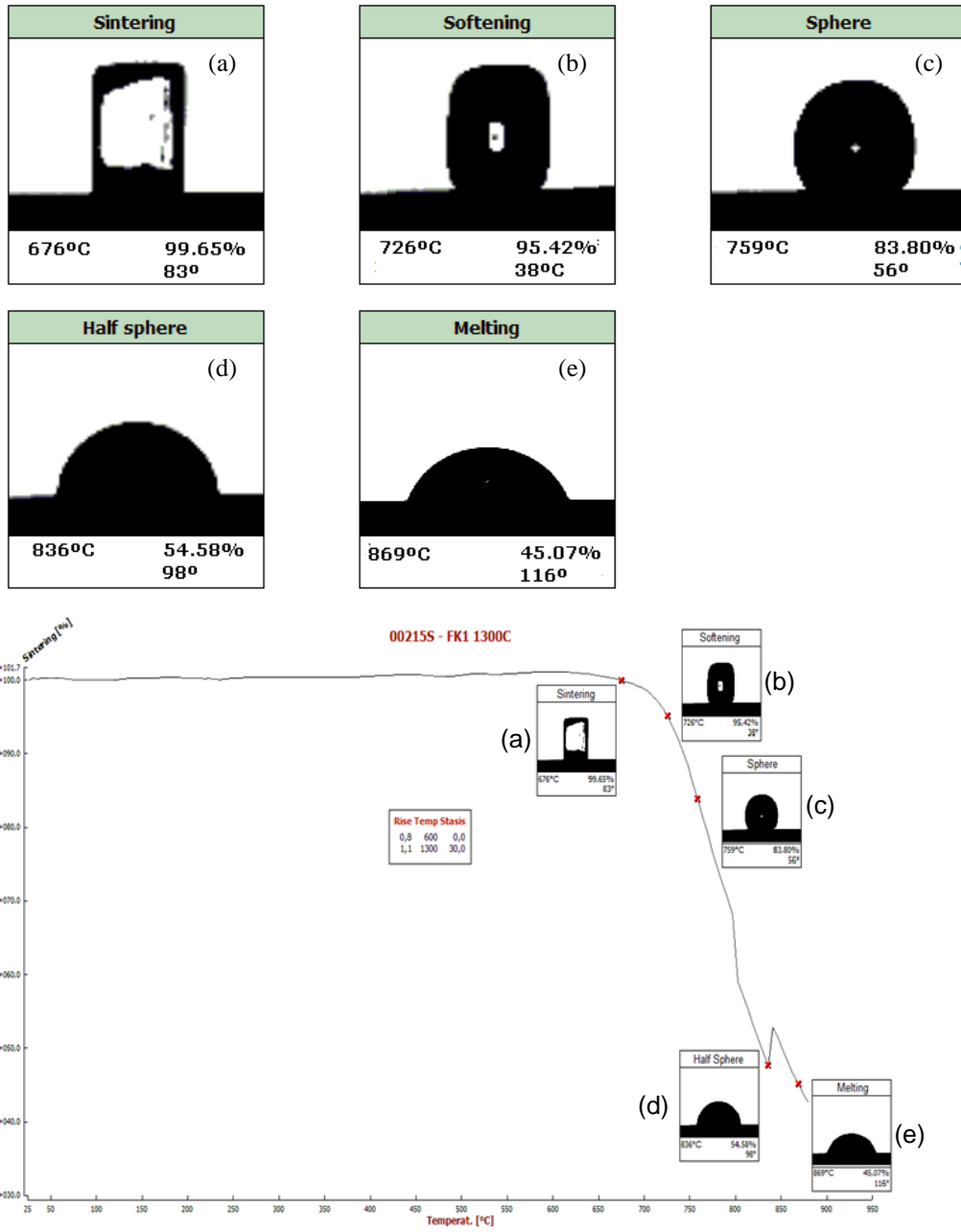
Isıtmalı mikroskop ve optik dilatometre analizi için numune hazırlama koşulları aşağıda verilmiştir:

A friti; 10°C/dk ısıtma hızı ile 1450°C'ye çıkılarak, burada 4 saat bekleme rejimine göre, K2 friti; 10°C/dk ısıtma hızı ile 1300°C'ye çıkılarak ve 1300°C'de 3 saat bekleme rejimine göre, K1 ve K3 fritleri ise 10°C/dk ısıtma hızı ile 1500°C'ye çıkılarak ve 1500°C'de 3 saat bekleme rejimine göre platin potada ergitilerek cam haline getirilmiştir. Cam dökümü grafit kalıba yapıldıktan sonra, 600°C'de 1 saat tutularak tavlama işlemi yapılmıştır. Dökülen fritten; 3 mm yükseklik, 2 mm genişlik ve 2 mm kalınlığa sahip numune kesilmiştir. Kesilen bu numune, 45 barda preslenmiş ve bisküvi pişirimi 1000°C'de yapılmış altlık üzerine konularak aşağıdaki rejimde termal davranışı incelenmiştir.

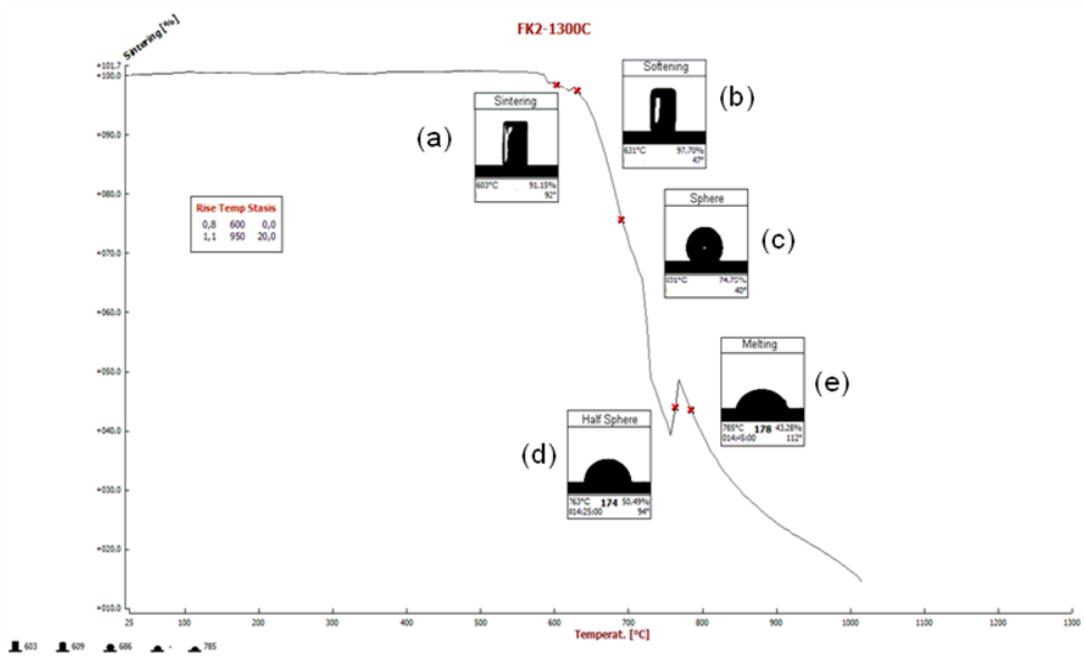
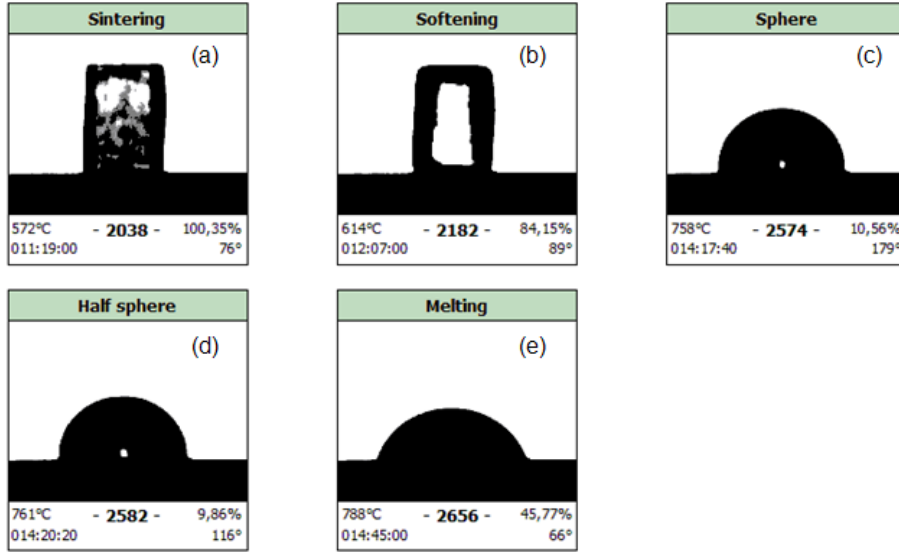
0.8°C/dakika hızla 600°C'ye,

1,1°C/dakika hızla 950°C'ye çıkılmış ve bu sıcaklıkta 20 dakika bekletilmiştir.

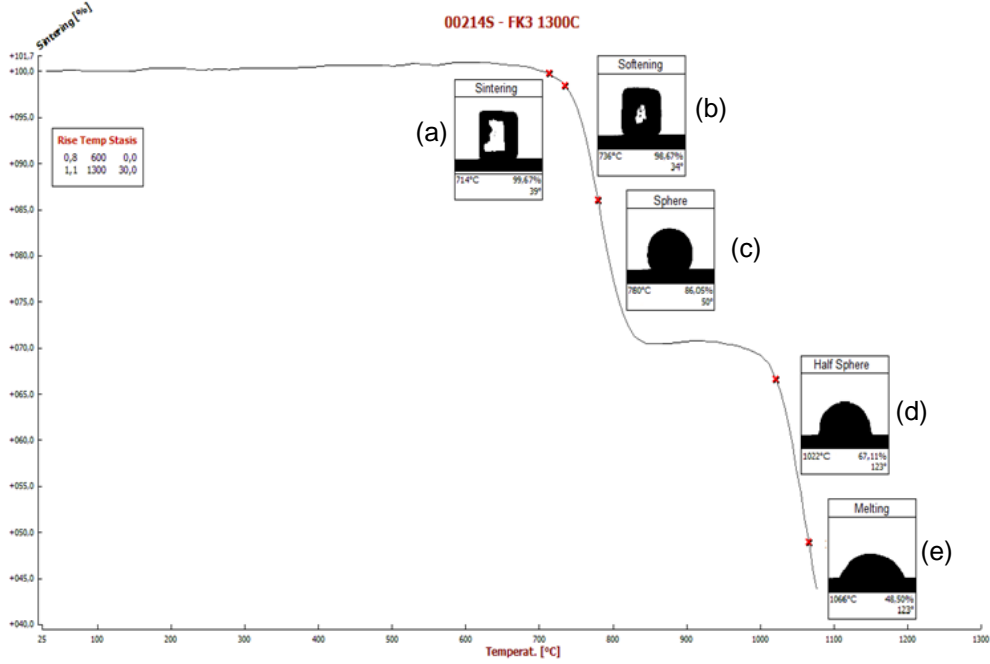
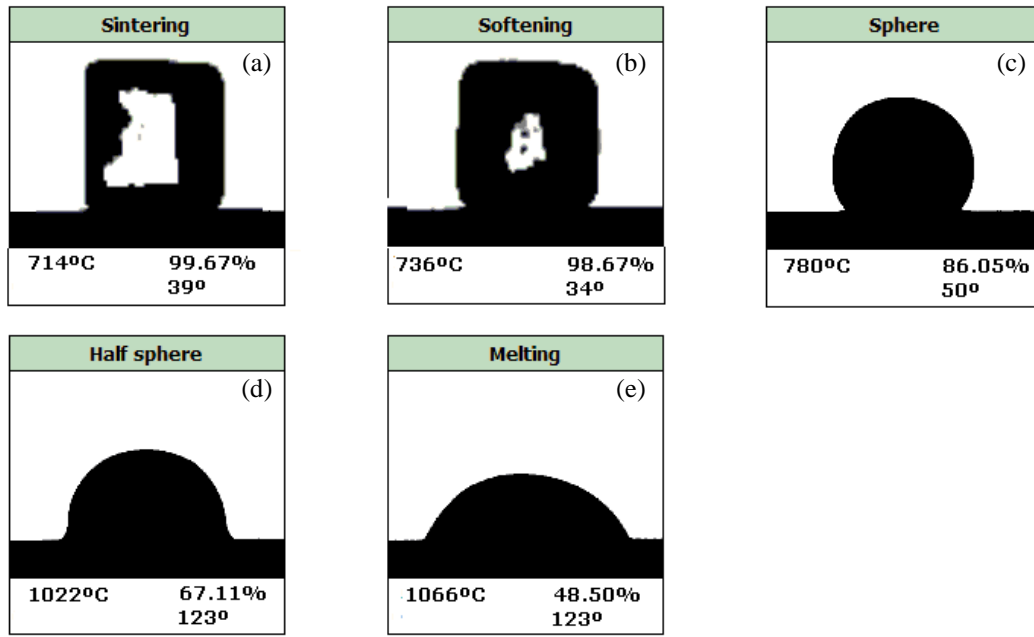
Ölçümde, "Method for Fusibility of Coal and Coke Ash" standardına göre [66], numune yüksekliğinin başlangıç yüksekliğinin % 95'ine geldiği nokta sinterleme noktası olarak kabul edilmektedir. Ergime sıcaklığı ise genişlik/yükseklik oranının 3 olduğu noktadır. Isıl mikroskop ile belirlenen yumuşama noktası, sıvı fazın katı faza üstün geldiği ve numune yüzeyi üzerine çıktığı sıcaklığı ifade eder. Bu sıcaklıkta numune gaz geçişine karşı tamamen geçirimsiz hal alır. Şekil 5.18-5.21'de A, K1, K2 ve K3 kodlu frit camlarına ait ısı mikroskobundan elde edilen kademeli sinterlenme davranışı görüntü ve grafik olarak verilmiştir. Tablo 5.30'da ise fritlere ait kritik sıcaklık değerleri listelenmiştir.



Şekil 5.19 a. K1 kodlu frit camının ısı mikroskobu ile elde edilen sinterleme sıcaklığı
 b. Yumuşama sıcaklığı
 c. Küre sıcaklığı
 d. Yarım küre sıcaklığı
 e. Ergime sıcaklığı



Şekil 5.20 a. K2 kodlu frit camının ısı mikroskop ile elde edilen sinterleme sıcaklığı
 b. Yumuşama sıcaklığı
 c. Küre sıcaklığı
 d. Yarım küre sıcaklığı
 e. Ergime sıcaklığı



Şekil 5.21 a. K3 kodlu frit camının ısıl mikroskop ile elde edilen sinterleme sıcaklığı
 b. Yumuşama sıcaklığı
 c. Küre sıcaklığı
 d. Yarım küre sıcaklığı
 e. Ergime sıcaklığı

Tablo 5.30. Fritlere ait kritik sıcaklıklar

Frit Kodu	Kritik Sıcaklıklar (°C)*
A	Sinterleme : 657 Yumuşama : 706 Küre : 748 Yarı küre : 825 Erime : 836
K1	Sinterleme : 676 Yumuşama : 726 Küre : 759 Yarı küre : 836 Erime : 869
K2	Sinterleme : 572 Yumuşama : 614 Küre : 758 Yarı küre : 761 Erime : 788
K3	Sinterleme : 714 Yumuşama : 736 Küre : 780 Yarı küre : 1022 Erime : 1066

*Verilen sıcaklıklar her bir özellik için başlangıç sıcaklıklarını belirtmektedir. Ö: K3 için 714°C, sinterlemenin başladığı sıcaklıktır.

Sırın yumuşama noktasının belirlenmesinin güçlüğü nedeniyle, lüsterin redüklemesinin, Tablo 5.30'da belirlenen yumuşama noktaları civarında 10-20°C'lik bir aralıkta gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

5.6. Sırlanmış Ürünlerin Karakterizasyonu

Optimum bisküvi üretim koşulları bir önceki bölümde 45 bar masse presleme basıncı ve 1000°C bisküvi pişirim sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bisküvi üzerine sır uygulanması ve pişirilmesi sonrasında elde edilen çinilerin özelliklerinin "TS 202 Nisan 2002 TS EN 14411 Seramik Karolar-Çini Karolar" standardında belirtilen % su emme, eğilme dayanımı, kırılma dayanımı, sırlı yüzey sertliği ve ısıl genleşme katsayısı değerlerine (Tablo 5.31) uygunluğun kontrol edilmesi için yapılan karakterizasyon çalışmaları aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

Tablo 5.31. Geliştirilen çini numuneleri ve sırlı duvar karosunun fiziksel özelliklerin karşılaştırılması
(TS 202 Nisan 2004 “Seramik Karolar-Çini Karolar)

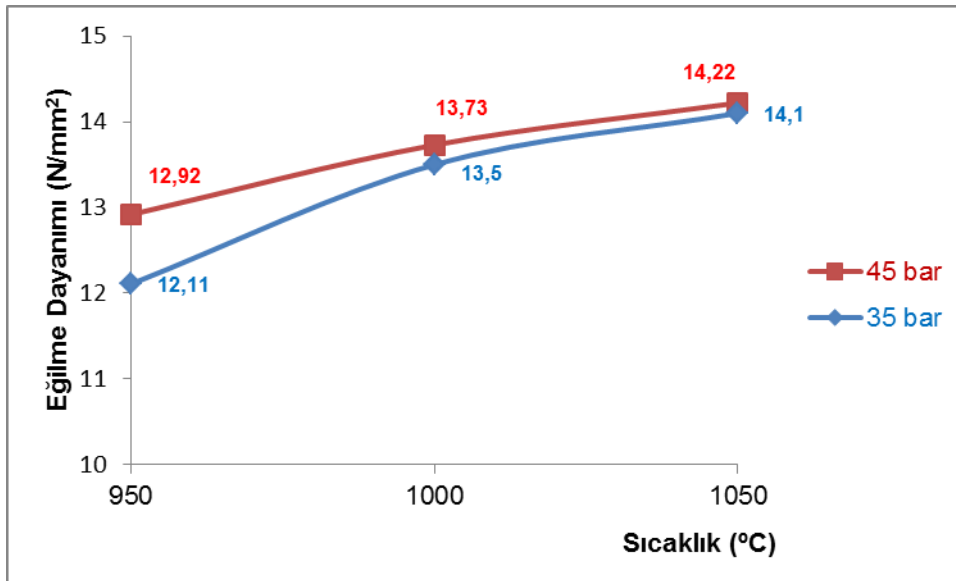
ÖZELLİK	STANDARD ADI	SIRLI DUVAR KAROSU (TS EN 14411*/ Grup BIII)	NİHAİ ÜRÜN (ÇİNİ) (35 Bar)(950, 1000 ve 1050°C)	NİHAİ ÜRÜN (45 Bar)(950, 1000 ve 1050°C)
Su Emme Oranı (%)	TS EN ISO 10545-3/ Nisan 2000 “Seramik Karolar-Bölüm 3: Su Emme, Görünen Gözeneklilik, Görünen Bağlı Yoğunluk ve Hacim Kütesinin Tayini”	E> %10, eğer %20’yi geçerse üretici tarafından belirtilecektir.	15-21	14-19
Eğilme Dayanımı (N/mm ²)	TS EN ISO 10545-4/ Nisan 2000 “Seramik Karolar-Bölüm 4: Eğilme Dayanımı ve Kırılma Dayanımı Tayini”	Kalınlık ≥7,5 mm, en az 12 Kalınlık <7,5 mm, en az 15	Kalınlık ≥7,5 mm için 12-14	Kalınlık ≥7,5 mm için 13-14
Kırılma Dayanımı (N)	TS EN ISO 10545-4/ Nisan 2000 “Seramik Karolar-Bölüm 4: Eğilme Dayanımı ve Kırılma Dayanımı Tayini”	Kalınlık ≥7,5 mm, en az 600 Kalınlık <7,5 mm, en az 200	Kalınlık ≥7,5 mm için 690-767	Kalınlık ≥7,5 mm için 738-830
Sırlı Yüzey Sertliği (Mohs Skalası)	TS EN 101/ Nisan 1995 “Seramik Karolar-Mohs Yüzey Sertliğinin Çizerek Tayini”	Min. 3	4-5	4-5
Isıl Genleşme Katsayısı (10 ⁻⁶ /K)	TS EN ISO 10545-8/ Aralık 1997 “Seramik Karolar-Bölüm 8: Lineer Isıl Genleşme Tayini”	Max. 9x10 ⁻⁶ /K	7,7956 x10 ⁻⁶ /K	

5.6.1. Eğilme ve kırılma dayanımı

Çini numunelerin eğilme dayanım sonuçları Tablo 5.32’de verilmiştir. Sıcaklık ve presleme basıncı arttıkça mukavemet değerlerinin de arttığı Şekil 5.22’de görülmektedir.

Tablo 5.32. 35 ve 45 bar basınç uygulanmış, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış çini numunelerinin sırlı pişirim sonrası eğilme sonuçları

Numune Kodu	Eğilme Dayanımı (N/mm ²)	
	35 bar	45 bar
950°C Nihai ürün	12,11	12,92
1000°C Nihai ürün	13,50	13,73
1050°C Nihai ürün	14,10	14,22



Şekil 5.22. 35 ve 45 bar basınç uygulanmış, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış çini numunelerinin sırlı pişirim sonrası eğilme dayanımları

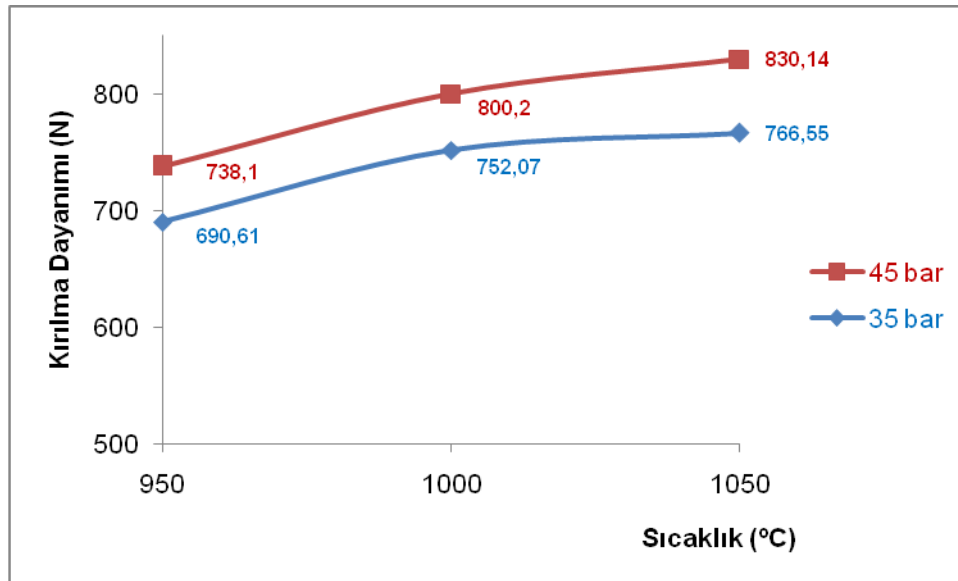
TS EN ISO 10545-4 “Seramik Karolar- Bölüm 4: Eğilme Dayanımı ve Kırılma Dayanımı Tayini” [76] standardına göre, eğilme dayanımında kalınlık $\geq 7,5$ mm için ortalama değer en az 12 N/mm^2 olarak istenilmektedir. 35 barda preslenen ve farklı sıcaklıklarda pişirilip sırlanan nihai ürünlerin eğilme dayanımı $12-14 \text{ N/mm}^2$ aralığında değişmektedir.

45 barda preslenen ve farklı sıcaklıklarda pişirilip sırlanan, nihai ürünlerin eğilme dayanımı ise 13-14 N/mm² elde edilmiş ve standartta istenilen minimum şartlar sağlanmıştır.

Çini numunelerin sıcaklığa ve presleme basıncına bağlı değişen kırılma dayanım sonuçları Tablo 5.33'te verilmiştir. Sıcaklık ve basınç arttıkça kırılma dayanımı değerlerinin de arttığı Şekil 5.23'te görülmektedir.

Tablo 5.33. 35 ve 45 bar basınç uygulanmış, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış çini numunelerinin sırlı pişirim sonrası kırılma dayanımı sonuçları

Numune Kodu	Eğilme Dayanımı (MPa)	
	35 bar	45 bar
950°C Nihai ürün	690,61	738,10
1000°C Nihai ürün	752,07	800,20
1050°C Nihai ürün	766,55	830,14



Şekil 5.23. 35 ve 45 bar basınç uygulanmış, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış çini numunelerinin sırlı pişirim sonrası kırılma dayanımları

TS EN ISO 10545-4 “Seramik Karolar- Bölüm 4: Eğilme Dayanımı ve Kırılma Dayanımı Tayini” [76] standardına göre, kırılma dayanımında kalınlık $\geq 7,5$ mm için

ortalama değer en az 600 N olarak istenilmektedir. 35 barda peslenen sırlı nihai ürünlerde kırılma dayanımı 690-767 Newton (N) aralığında değişmektedir. 45 bar basınç uygulanan 950°C, 1000°C ve 1050°C'lerde bisküvi pişirimi yapıp, sonrasında sırlanan numunelerde ise kırılma dayanımı 738-830 N/mm² olup standartta istenilen bu değeri sağlamaktadır.

5.6.2. Sertlik ölçümü

Çinilerin sertlik değerleri Tablo 5.34'te verilmiştir. 35 bar ve 45 barda preslenen ve farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin, 950°C'de uygulanan sırlı pişirim sonrası yüzeylerinde 408-430 Knoop Hardness (HK) sertlik değerleri ölçülmüş, mohs çevrimi yapıldığında ise ~4-4,5 Mohs değerine denk geldiği görülmüştür. Elde edilen değerler, standartta istenilen şartları sağlamaktadır. TS EN 101 “Seramik Karolar- Mohs Yüzey Sertliğinin Çizerek Tayini” [77] standardına göre minimum 3 Mohs sertliğinde istenilmektedir. Mohs skalasında çeşitli sertliğe sahip kalemler ile yüzeyler çizilmiştir. Standartta göre birden fazla çiziliğin gözlenmediği en yüksek sertlik 5,5 olarak bulunmuştur (Yüzey sertliği mohs ölçeğine göre Apatit-Feldspat arası).

Tablo 5.34. Çini numunelerinin Knoop sertlik değerleri (Hardness Knoop-HK)

Sıcaklık (°C)	Knoop Sertlik (min.) (HK)		Knoop Sertlik (max.) (HK)		Knoop Sertlik (ort.) (HK)	
	35 bar	45 bar	35 bar	45 bar	35 bar	45 bar
950	398	407	433	419	419	413
1000	398	415	417	424	408	427
1050	398	413	434	439	415	430

5.6.3. Yüzde su emme ve yoğunluk ölçümleri

Çini numunelerinin su emme ve yoğunluk sonuçları Tablo 5.35'te gösterilmiştir. Pişirim sıcaklığı ve presleme basıncı arttıkça, su emme ve gözeneklilik değerleri azalmakta ve yoğunluklar artmaktadır.

Tablo 5.35. 35 ve 45 barda preslenmiş, sırlı pişirimi yapılmış çini numunelerinin farklı sıcaklıklara bağlı olarak değişen yoğunluk, gözeneklilik ve su emme değerleri

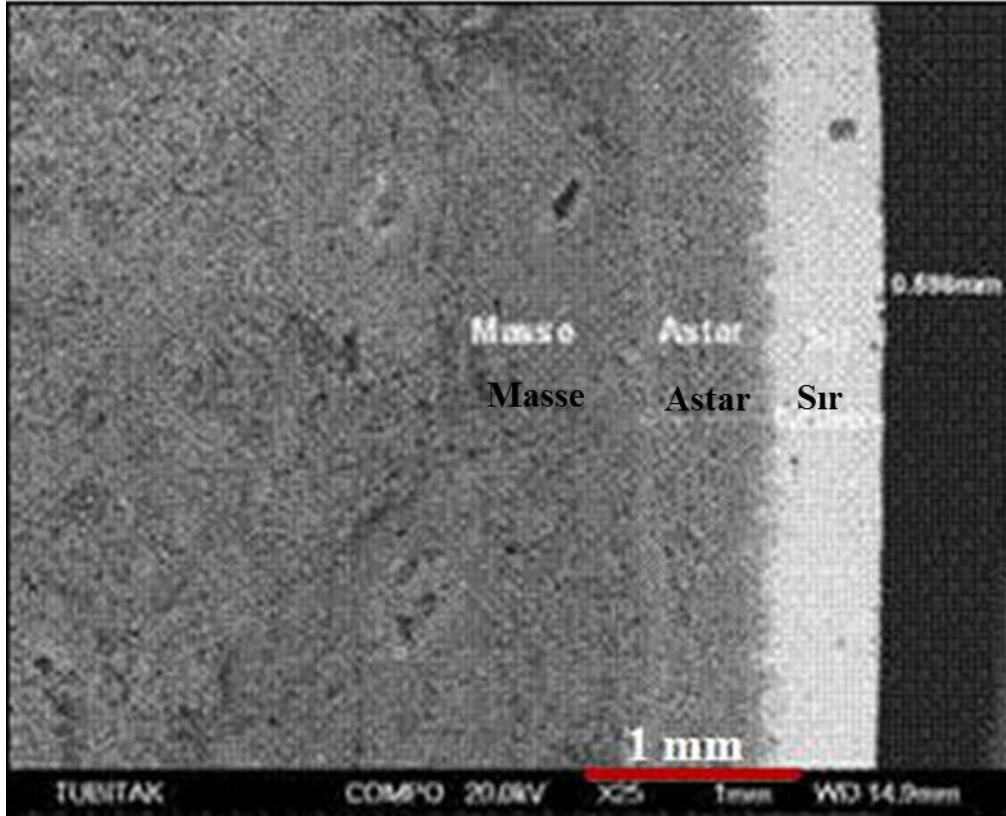
Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)		Gözeneklilik (%)		Su emme (%)	
	35 bar	45 bar	35 bar	45 bar	35 bar	45 bar
950	1,71	1,77	35,85	34,69	20,92	19,55
1000	1,77	1,78	33,98	33,61	19,09	19,03
1050	1,78	1,90	28,35	25,52	15,06	13,87

TS EN ISO 10545-3 “Seramik Karolar- Bölüm 3: Su Emme, Görünen Gözeneklilik, Görünen Bağıl Yoğunluk ve Hacim Kütlesinin Tayini” [73] standardına göre karolar, su emme değerlerine göre 3 gruba ayrılmaktadır; düşük, orta ve yüksek su emmeli karolar. Grup III yüksek su emmeli karo olup, sadece sırlı karolar için geçerlidir. 35 barda preslenen nihai ürünler için numunelerin su emmeleri Tablo 5.35'ten de görüldüğü gibi % 15-21 arasında değişmektedir. 45 barda preslenen sırlı nihai ürünlerde su emme değeri % 14-20 aralığında değişmektedir. Geliştirilen çiniler, su emme ve şekillendirme özellikleri bakımından % su emme değeri E>10 olduğu ve şekillendirme yöntemi presleme olduğu için standartta belirtilen yüksek su emmeli Grup III (E>%10) gruba girmektedir.

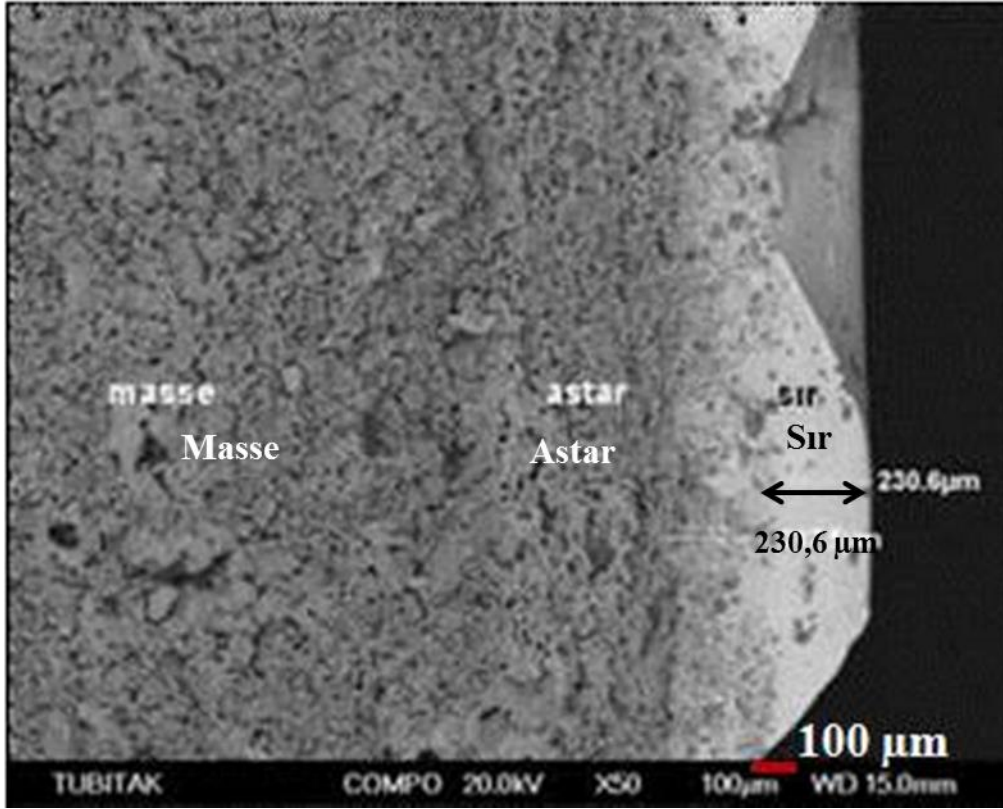
Sonuç olarak; 35 bar ve 45 barda presleme ve farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi sonucu sırlanarak elde edilen nihai ürünlerde su emme, gözeneklilik ve mukavemet bakımından “TS 202 TS EN 14411 Seramik karolar - Çini karolar” standardının minimum gerekleri sağlanmıştır [78].

5.6.4. Mikroyapı inceleme

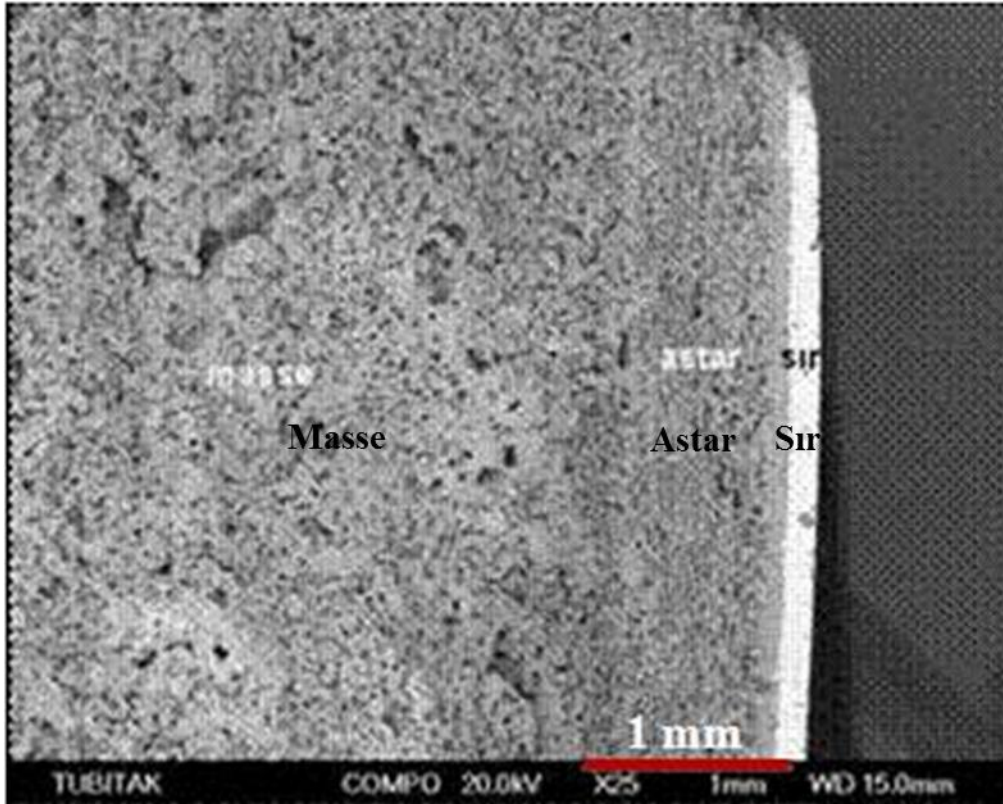
Sırlanmış nihai çini numuneleri Taramalı Elektron Mikroskop ve Enerji Dağılımlı Spektrometre sistemiyle mikroyapısı ve elementel dağılımı incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5.24-5.26'da verilmiştir.



Şekil 5.24. 950°C bisküvi pişirimi yapılmış ve sırlanmış çini örneği SEM görüntüsü (x25)



Şekil 5.25. 1000°C bisküvi pişirimi yapılmış ve sırlanmış çini numunesine ait SEM görüntüsü (x50)



Şekil 5.26. 1050°C bisküvi pişirimi yapılmış ve sırlanmış çini numunesine ait SEM görüntüsü (x25)

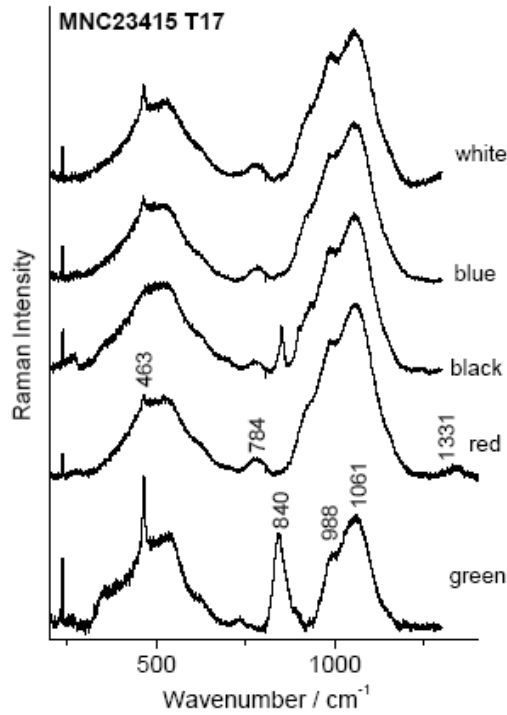
5.6.5. İznik sırlarının Raman spektrometre ile incelenmesi

İznik sırlarının (kurşun alkali sırlar) Raman spektrumu; Si-O bükülme-burkulma (bending) ve gerilme (stretching) titreşimlerini temsil eden iki banttandır. Si-O bükülme-burkulma bölgesi titreşimleri $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 'de, Si-O gerilme bölgesi titreşimleri ~ 985 ve $\sim 1030-1050 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. İznik sırlarının Raman spektrumu (üretimin çok erken dönemi haricinde), Osmanlı mahkemelerinin üretim sürecini kontrol etmesi nedeniyle, her zaman aynı bileşimdedir. İznik sırlarının Raman spektrumlarının diğer karakteristiği ise, gerilme bölgesinde pik çiftinin bulunmasıdır ($800-1200 \text{ cm}^{-1}$) [27, 29]. Literatürde İznik çinilerinin farklı renkteki ve sırlanmış bölgelerinden Raman incelemelerine yer verilse de, analizlerin genelde sırlanmış, nihai ürünler üzerinde yapılmış olmasından dolayı, elde edilen spektrum genelde sırı temsil etmiştir. Sévres Müzesi koleksiyonunda bulunan, 1585 yılına ait, lale desenli İznik çinisi Şekil 5.27'de ve bu çiniye ait (sıra ait) Raman spektrumu Şekil 5.28'de bulunmaktadır. Şekil 5.28'deki Raman spektrumuna göre tüm renkler

için Si-O bükülme-burkulma bölgesi titreşimleri 463 cm^{-1} 'de, Si-O gerilme bölgesi titreşimleri ~ 988 ve $\sim 1061 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Her rengin spektrumundaki pikler, karakteristik İznik sırları Raman piklerine uymaktadır. Sır dışında; kırmızı renge ait Raman spektrum sonucuna göre; kırmızı rengin elde edilmesinde hematit ile α -kuvars karıştırılmıştır. Yaklaşık 1331 cm^{-1} 'de görülen pik hematite aittir. Yeşil renge ait spektrumunda yaklaşık 840 cm^{-1} 'deki pik, CrO_4^{2-} esaslı bileşik olan ve yeşil rengin de kaynağı olan uvarovite garnete aittir. Mavi bölge spektrumunda ise sadece sıra ait Raman sinyalleri bulunmaktadır. Bunun sebebi; mavi rengin kaynağı olan kobalt pigmentin sır yapısında çözülmüş olmasıdır [13].

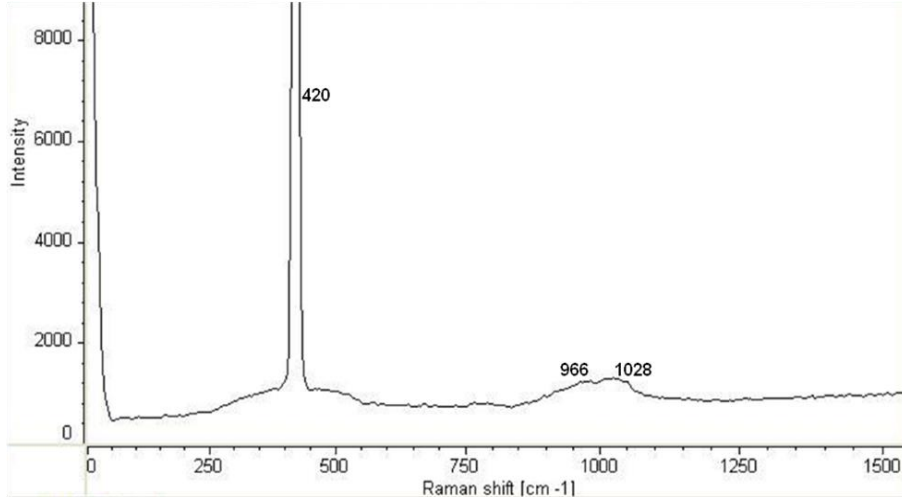


Şekil 5.27. Sévres Müzesi koleksiyonunda bulunan, 1585 yılına ait, lale desenli İznik çinisi [13]

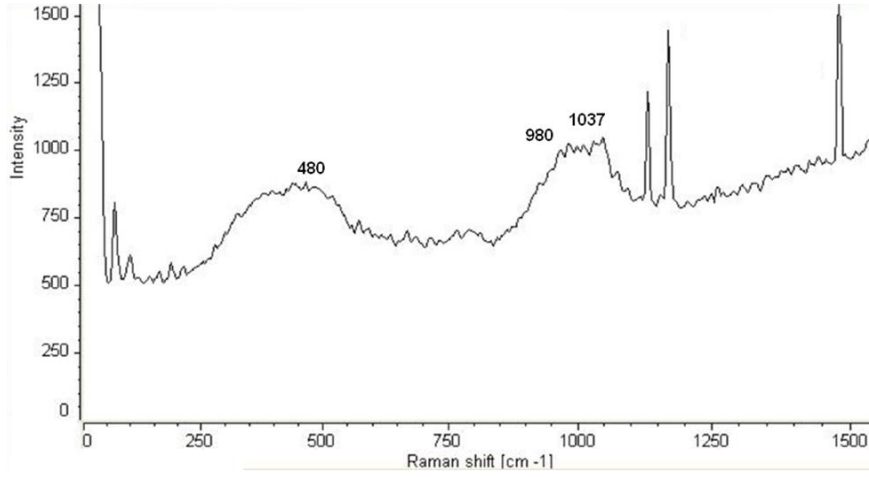


Şekil 5.28. Sévres Müzesi koleksiyonunda bulunan, 1585 yılına ait, lale desenli İznik çinisi Raman spekturumu [13]

α -kuvars'a ait karakteristik Raman pikleri; 205, 265, 355, 400, 465, 695, 805, 1085 ve 1160 cm^{-1} 'dedir. İznik çinilerinde, renksiz/beyaz bölgeler, α -kuvars Raman piklerini göstermektedir. İznik Vakfı'nda üretilmiş Yeni Dönem İznik Çinisi'nin beyaz bölgesinden elde edilen Raman pikleri; 420, 966 ve 1028 cm^{-1} 'de (Şekil 5.29), Tez çalışması kapsamında geliştirilmiş İznik Çinisi'nin beyaz bölgesinden elde edilen Raman pikleri ise; 480, 980 ve 1037 cm^{-1} 'dedir (Şekil 5.30). Hem Yeni Dönem, hem de tez çalışması kapsamında geliştirilen İznik çinilerinin beyaz bölgeleri, karakteristik İznik sırına ait Raman piklerini göstermektedir.



Şekil 5.29. İznik Vakfı'nda üretilen Yeni Dönem İznik Çinisi desensiz (beyaz bölge) Raman spektrumu



Şekil 5.30. ME'de geliştirilen desen uygulanmamış İznik Çinisi Raman spektrumu

5.7. Lüster Karakterizasyonu

5.7.1. Lüster macun reçetelerinin belirlenmesi

Sır üzeri lüster (nanoyapılı ince film tabakası) oluşturmak için hazırlanan lüster macun reçetelerinde; lüsterleşmeyi sağlayacak pigment olarak bakır ve/veya gümüş içeren bir tuz, pigmentin plakaya (çiniye) bağlantısını sağlayan kaolen veya okr, bu karışımı macun kıvamına getirmek için de sırasıyla sirke, asetik asit ve su kullanılmıştır.

Tez çalışmasında kullanılmak üzere seçilen sır üzeri lüster macun reçeteleri toplu halde Tablo 5.36'da verilmiştir. No 4-11 arasındaki reçetelerde; gümüşün; sülfat, klorür, nitrat ve karbonat olarak kullanılmasının, lüster ince film tabakası oluşumuna etkisi gözlenmiştir. Ayrıca; 4 ile 5, 6 ile 7, 8 ile 9 ve 10 ile 11 arasındaki reçetelerde kaolen ve okr kullanımının etkileri anlaşılmaya çalışılmıştır. No 12 ve No 13 reçetelerinde; gümüş karbonat miktarı sabit tutularak, bakırın sülfat veya karbonat olarak kullanımının lüster ince film tabakası oluşumuna etkisi gözlenmiştir.

Tablo 5.36. Sır üzeri lüster ince film tabakası çalışmalarında kullanılan pigment macun reçete bileşimleri

BİLEŞİM (% ağırlık)		
4.Reçete	5.Reçete	6.Reçete
Bakır sülfat : 27 Gümüş sülfat : 7 Kaolen : 66	Bakır sülfat : 27 Gümüş sülfat : 7 Okr : 66	Bakır sülfat : 27 Gümüş klorür : 7 Kaolen : 66
7.Reçete	8.Reçete	9.Reçete
Bakır sülfat : 27 Gümüş klorür : 7 Okr : 66	Bakır sülfat : 27 Gümüş nitrat : 7 Kaolen : 66	Bakır sülfat : 27 Gümüş nitrat : 7 Okr : 66
10.Reçete	11.Reçete	12.Reçete
Bakır sülfat : 27 Gümüş karbonat : 7 Kaolen : 66	Bakır sülfat : 27 Gümüş karbonat : 7 Okr : 66	Bakır karbonat : 32 Gümüş karbonat : 3 Okr : 35 Kaolen : 30
13.Reçete	16.Reçete	
Bakır sülfat : 32 Gümüş karbonat : 3 Okr : 35 Kaolen : 30	Gümüş sülfat : 6 Bakır sülfat : 22 Okr : 42 Kaolen : 30	

5.7.2. Lüster macun reçetelerinin karakterizasyonu

Sır üzerine uygulanan lüster macun reçeteleri içerisindeki hammaddeler toz halde tartılıp, karıştırıldıktan sonra, karışımın kuru halde kimyasal analizleri dalga boyu dağılımlı X-ışını floresan spektrometre (WDXRF) ile yapılmıştır. Macun reçetelerinin kimyasal bileşimleri Tablo 5.37'de verilmiştir.

Tablo 5.37. Sır üzeri lüster macun reçetelerinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi (% Ağırlık)

% Element	4.Reçete	5.Reçete	6.Reçete	7.Reçete	8.Reçete	9.Reçete
Ag	4,956	5,627	5,537	5,992	4,724	5,171
Al	12,038	6,015	11,601	5,06	11,640	5,948
Ba	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
Ca	0,117	1,162	0,125	1,139	----	1,187
Cl	----	----	0,811	0,784	----	----
Cr	0,026	0,005	0,024	0,009	0,027	0,007
Cu	11,669	13,951	11,602	14,766	12,427	14,673
Fe	0,488	3,330	0,495	3,322	0,537	3,405
K	0,175	1,483	0,227	1,331	0,188	1,211
Mg	----	0,969	0,042	0,891	----	0,950
Mn	----	0,081	----	0,067	----	0,079
Na	----	----	----	----	----	----
O	45,499	43,181	44,766	42,411	45,382	43,228
P	0,116	0,026	0,104	0,065	0,103	0,028
Pb	0,010	0,022	0,011	0,016	0,012	0,020
Rb	----	0,008	----	0,006	----	0,007
S	6,983	9,193	6,584	9,276	7,192	9,373
Si	17,566	14,511	17,696	13,788	17,384	14,311
Sr	0,071	0,015	0,072	0,014	0,075	0,020
Ti	0,267	0,380	0,274	0,374	0,289	0,340
Zn	0,011	0,022	0,012	0,023	0,012	0,021
Zr	----	0,011	0,008	0,013	----	0,011

Tablo 5.37 devam. Sır üzeri lüster macun reçetelerinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi (% Ağırlık)

% Element	10.Reçete	11.Reçete	12.Reçete	13.Reçete	16.Reçete
Ag	6,274	7,980	3,272	2,734	5,887
Al	11,786	5,728	10,721	8,602	9,229
Ba	0,008	0,009	0,031	0,031	0,008
Ca	0,134	1,182	0,611	0,569	0,736
Cl	----	----	0,313	----	----
Cr	0,032	----	0,022	0,016	0,016
Cu	11,822	14,620	20,407	14,531	11,600
Fe	0,515	3,293	1,919	1,797	2,204
K	0,168	1,163	0,935	0,948	0,950
Mg	----	0,951	0,539	0,412	0,508
Mn	0,006	0,071	0,042	0,037	0,041
Na	----	0,130	----	----	----
O	44,788	41,914	40,366	44,988	44,312
P	0,098	0,025	0,131	0,073	0,071
Pb	0,014	0,018	0,022	0,016	0,018
Rb	----	0,007	0,004	0,004	0,005
S	6,739	8,921	0,104	8,717	7,937
Si	17,246	13,587	20,196	16,171	16,039
Sr	0,075	0,016	0,047	0,042	0,045
Ti	0,274	0,349	0,308	0,287	0,354
Zn	0,012	0,022	----	0,017	0,016
Zr	0,009	0,013	0,010	0,009	0,024

5.7.3. Lüster ince film tabakası pişirim ve redükleme sıcaklığının belirlenmesi

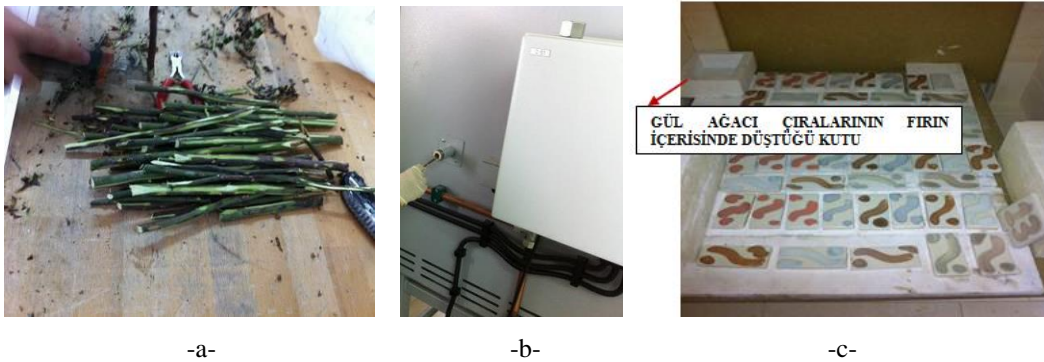
Lüster ince film tabakası pişirimi ve redükleme sıcaklığının belirlenmesinde, ısıtmalı mikroskop ile belirlenmiş olan fritlere ait kritik sıcaklıklardan yararlanılmıştır (Tablo 5.30). Ancak; ısıl mikroskopta kullanılan fırın ve numune boyutuyla, gazlı fırın hacmi ve uygulama yapılan numune boyutları birbirinden farklı olduğundan, birebir olarak ısıl mikroskoptaki frit yumuşama sıcaklıklarını, gazlı fırına uygulamak mümkün olamamış, 30-50°C farklılıklar gözlenmiştir. Isıl mikroskop ile belirlenmiş kritik sıcaklıklar başlangıç noktası olarak alınarak, deneme yapılan pişirim sıcaklıkları, bekleme süreleri ve redükleme sıcaklık aralıkları ise Tablo 5.38’de verilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda oksitleyici atmosferde gerçekleştirilen lüster pişirim süresinin uzatılmasıyla, fırın içi sıcaklığının da yükselmeye devam ettiği görülmüştür. Bu durum, sıranın aşırı yumuşamasına ve lüster macununun yüzeyde tabaka oluşturmak yerine sıra gömülmesine neden olmaktadır. İstenilen sıcaklıkta pişirim yapabilmek için 5 dakika yeterli gelmiştir. Çalışmada; sır üzeri lüster pişiriminde redükleme süresi 5-10-15 dakika olmak üzere 3 farklı sürede gerçekleştirilmiştir. Redükleme süresini kontrol edebilmek için redükleyici malzemeyi fırına vermeye devam etmek gerekmektedir. Redükleyicinin fırına beslenme süresi olarak toplamda 5-10 dakika sürenin uygun olduğuna karar verilmiştir.

Tablo 5.38. Sır üzeri lüster ince film tabakası pişirim sıcaklıkları, bekleme süreleri ve redükleme sıcaklık aralıkları

Deneme no	Sır kodu	Pişirim sıcaklığı ve bekleme süresi	Redükleme aralığı
1	K1, K2, K3 ve A	530°C 5 dk.	532-512°C arası
2	K1, K2, K3 ve A	530°C 15 dk.	545-514°C arası
3	K1, K2, K3 ve A	540°C 15 dk.	550-524°C arası
4	K1, K2, K3 ve A	550°C 5 dk.	550-537°C arası
5	K1, K2, K3 ve A	550°C 15 dk.	570-524°C
6	K1, K2, K3 ve A	590°C 5 dk.	590-560°C
7	K1, K2, K3 ve A	590°C 15 dk.	590-470°C
8	K1, K2, K3 ve A	600°C 5 dk.	590-547°C
9	K1, K2, K3 ve A	605°C 5 dk.	604-500°C arası
10	K1, K2, K3 ve A	614°C 5 dk.	604-500°C arası
11	K1 ve A	625°C 5 dk.	550-549°C arası
12	K1 ve A	650°C 5 dk.	600-590°C arası
13	K1 ve A	650°C 5 dk.	550-549°C arası
14	K3	650°C 5 dk.	555-553°C arası
15	K3	670°C 5 dk.	670-660°C arası
16	K3	670°C 5 dk.	550-549°C arası

5.7.4. Redükleyici cinsi ve miktarının belirlenmesi

Sır üzeri lüster ince film tabakası oluşturabilmek için önce oksitleyici atmosferde pişirim yapılmış ve fırın soğumaya alındıktan sonra redükleyici ortama (indirgen) geçiş yapılmıştır. Bunun için; yan tarafında redükleyici malzemenin fırına atılabilmesi için boru şeklinde bir delik olan Nabertherm NB300 model gaz ısıtmalı fırın kullanılmıştır. Redükleyici malzeme olarak; naftalin tablet, mangal çırası ve gül ağacı çırası seçilmiştir (Şekil 5.31).



-a-

-b-

-c-

Şekil 5.31 a. Redükleyici olarak kullanılan gül ağacı çıraları
b. Gül ağacı ile yapılan redükleme işlemi
c. Fırın içi görüntüsü

Yapılan çalışmalarda; lüster pişirimi sonrasında, fırın soğumaya geçtiğinde Tablo 5.40'ta verilen redükleme sıcaklıklarında seçilen mangal çırası, naftalin tablet ve yağ gül ağacı fırının yan kısmından içeriye atılmıştır. Böylelikle oksijenin yakılması ile macun içerisindeki metallerin indirgenmesi sağlanmış ve sır üzeri lüster tabakası oluşturulmuştur. Kullanılan redükleyici miktarının etkisinin belirlenebilmesi için çıra 35 ve 70 gr, naftalin 2, 3 ve 12 adet, gül ağacı çırası ise 35, 45, 70, 80 ve 100 gr olarak farklı pişirimlerde kullanılmıştır.

Redükleme elemanı olarak kullanılan naftalin; kapalı kimyasal formülü $C_{10}H_8$ olan, aromatik hidrokarbondur. $80^{\circ}C$ 'de erir, $217^{\circ}C$ 'de kaynamaya başlar. Naftalinin yanma reaksiyonu Denklem 5.1'de verildiği gibidir:



Naftalin redükleyici olarak kullanıldığında; fırın yan tarafından bulunan boru şeklindeki delikten, fırına atılırken erimeye başlamaktadır. Tablet bütün halde fırına atılmamakta, kırılarak arka arkaya naftalin atımı hem süreci yavaşlatmakta, hem de fırın içinde aşırı derecede ani gaz birikmesi nedeniyle tehlike yaratmaktadır. Bu süreçte fırın da hızla soğumakta ve redükleme sıcaklığı kaçırılmaktadır. Toplamda 2 naftalin tableti atılması sonrasında, yaklaşık 30 saniye süre ile fırın içi atmosferinde 50 ppm kadar CO ölçülmüştür.

İyi bir redükleme işlemi için ortamdaki oksijenin yavaşça alınması gereklidir. Mangal çirasında özellikle çabuk tutuşabilirliği sağlayıcı reçine olduğundan, yanma çok hızlı başlamaktadır (dumanlama olmadan). Bu nedenle mangal çirasının efektif bir redükleme işlemi gerçekleştirilmeye uygun bir malzeme olmadığı saptanmıştır.

Sır üzeri lüster ince film tabakası denemelerinde en hızlı ve kolay uygulanabilir ve de etkili sonuçlar gül ağacıyla yapılan redüklemelerde elde edilmiştir. Ağacın yapısını meydana getiren temel kimyasal maddelerden biri "lignoselüloz"dur. Bu madde, oduna sağlamlığını kazandıran "lignin" ve "selüloz" denilen maddelerin karışımından oluşur. Ağacın kimyasal yapısı incelendiğinde % 50 selüloz, % 25 hemiselüloz ve % 25 lignin maddelerinden meydana geldiği görülür. Selülozün kimyasal formülü; $C_6H_{10}O_5$ olup, analizinde % 44 karbon, % 7 hidrojen ve % 49 oksijen saptanmıştır. Selülozün yanma reaksiyonu Denklem 5.2'de verilmiştir:



DeneySEL çalışmalarında 35-100 gram arasında değişen oranlarda gül ağacı çirası kullanılmıştır. Redükleme işlemi sırasında yapılan gaz ölçümünde fırın içerisinde yaklaşık olarak 170-400 ppm arası CO ölçülmüş ve ortamdaki karbon monoksit oranı en az 5 dakika süresince bu seviyede kalmıştır. Redüklemede kullanılan gül ağacının ıslak olması yanmaya başlama süresini uzatmakta ve fırın içinde (literatürde dumanlama), redükleme için gerekli zamanı ve ortamı sağlamaktadır. Fırın soğuduktan sonra, 550°C'de redükleme esnasında fırın içerisindeki bir kaba toplanan gül ağacı küllerinde kimyasal ve mineralojik analizler yapılmış ve sonuçlar Tablo 5.39'da, kimyasal analizi ise Tablo 5.40'da verilmiştir.

Tablo 5.39. Gül ağacı külünün mineralojik analizi

Numune Kodu	Fazlar		
	Bileşik Adı	Kimyasal Formül	PDF No
550°C'de pişirim sonrası gül ağacı külü	Kalsit	CaCO ₃	5-586
	Fairchildite	K ₂ Ca(CO ₃) ₂	21-1287
	Potassium Calcium Phosphate	KCaPO ₄	33-1002
	Periclase	MgO	45-946
	Anhydrite	CaSO ₄	37-1496
	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	36-426

Tablo 5.40. Gül ağacı külünün kimyasal analizi (% Ağırlık)

% Element	% Oksit	% Element	% Oksit
Al = 0,423	Al ₂ O ₃ = 0,799	Na = 0,344	Na ₂ O = 0,464
Ba = 0,030	BaO = 0,034	O = 30,857	----
Ca = 25,756	CaO = 36,037	P = 6,581	P ₂ O ₅ = 15,079
Cl = 0,726	Cl = 0,726	Rb = 0,011	Rb = 0,011
Cu = 0,043	CuO = 0,054	S = 0,692	SO ₃ = 1,729
Fe = 0,142	Fe ₂ O ₃ = 0,203	Si = 0,249	SiO ₂ = 0,532
K = 26,950	K ₂ O = 32,464	Sr = 0,051	SrO = 0,060
Mg = 7,004	MgO = 11,614	Y = 0,002	Y ₂ O ₃ = 0,003
Mn = 0,052	MnO ₂ = 0,082	Zn = 0,085	ZnO = 0,105
Mo = 0,001	MoO ₃ = 0,002	Zr = 0,002	ZrO ₂ = 0,003

Sonuç olarak; 3 redükleyici malzeme ile de (çıra, naftalin ve gül ağacı) çini yüzeyinde lüster efekti oluşturulmuş olsa da, uygulama kolaylığı ve lüsterin görsel kalitesi bakımından farklılıklar meydana gelmiş ve en iyi sonuçlar gül ağacı ile alınmıştır.

5.8. Lüster Pişirimi ve Lüster İnce Film Tabakası İçeren Numunelerin Karakterizasyonu

Redükleme süresi, redükleyici miktarı ve redükleyici cinsi değiştirilmesiyle reçetelerde lüster oluşumunun gözlenmesi amacıyla seri deneyler yapılmıştır. Tablo 5.41 ve 5.42'de toplu halde deney sonuçları verilmiştir.

Tablo 5.41. K2 (alkali-kurşunlu) sırası üzerine uygulanan reçetelerde lüster oluşum durumu

Piştirim sıcaklığı ve bekleme süresi	Redükleme şartları	4. Reçete	5. Reçete	6. Reçete	7. Reçete	8. Reçete	9. Reçete	10. Reçete	11. Reçete	13. Reçete	16. Reçete
614°C 5 dk.	12 naftalin	x	x	x	+	x	x	x	x	x	x
605°C 5 dk	12 naftalin	x	x	x	+	x	x	x	x	x	x
600°C 5 dk	3 naftalin	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
590°C 5 dk.	2 naftalin	+	◇	◇	+	x	x	x	x	x	x
590°C 5 dk.	70 gr çıra	x	◇	x	x	x	x	x	x	x	x
590°C 15 dk.	35 gr çıra + 1,5 naftalin	x	x	+	+	x	x	x	+	x	x
590°C 5 dk.	35 gr gül ağacı	+	x	+	+	x	+	+	+	+	x
550°C 15 dk.	70gr çıra + 2 naftalin	x	x	+	+	x	+	+	+	+	x
550°C 5 dk.	35 gr gül ağacı	+	+	+	+	+	+	+	+	+	x
550°C 5 dk.	45 gr gül ağacı	+	+	+	+	+	+	+	+	+	x
550°C 5 dk.	80 gr gül ağacı	+	+	+	+	+	+	+	+	+	x
550°C 5 dk.	100 gr gül ağacı	+	+	+	+	+	x	+	+	+	x
540°C 15 dk.	70 gr gül ağacı	+	+	+	+	x	x	+	+	x	x
530°C 5 dk.	70 gr gül ağacı	x	x	+	+	x	x	+	+	x	+
530°C 15 dk.	70 gr gül ağacı	x	x	+	+	x	x	+	+	x	+
530°C 15 dk.	35 gr gül ağacı	x	x	+	+	x	x	+	x	x	x

+: lüster var, x: lüster yok, ◇: az, -: deneme yapılmadı

Tablo 5.42. K1 (alkali kurşunlu) sırası üzerine uygulanan reçetelerde lüster oluşum durumu

Piştirim sıcaklığı ve bekleme süresi	Redükleme şartları	4. Reçete	5. Reçete	6. Reçete	7. Reçete	8. Reçete	9. Reçete	10. Reçete	11. Reçete	13. Reçete	16. Reçete
590°C 5 dk.	35 gr gül ağacı	x	x	+	x	x	x	x	x	x	x
600°C 5 dk.	3 naftalin	-	-	-	-	-	+	x	x	x	x
614°C 5 dk.	12 naftalin	x	x	+	+	x	+	+	+	x	x
625°C 5 dk.	550-549°C arası 45 gr gül ağacı	+	+	+	+	+	+	+	+	x	+
650°C 5 dk.	600-590°C arası 45 gr gül ağacı	+	+	x	x	x	+	x	x	x	x
650°C 5 dk.	550-549°C arası 45 gr gül ağacı	+	+	+	x	x	+	+	x	x	+

Açıklama: +: lüster var, x: lüster yok, -: deneme yapılmadı

Tablo 5.41-5.42'deki sonuçlar değerlendirildiğinde aşağıdaki veriler elde edilmiş olup, deneysel çalışmalarda üretilen sır üzeri lüster tabakası içeren İznik çini altyapılı numuneler Şekil 5.32'de verilmiştir.

K2 (alkali-kurşunlu) sıırı için ısıı mikroskopta belirlenen yumuşama sıcaklığı 614°C'dir. Sır üzerindeki lüster macun pişirimleri öncelikle 530-614°C arasında yapılmış ve soğumaya geçildiğinde de redükleyici malzeme fırına ilave edilmiştir. Bu pişirim sıcaklıkları ve 550°C civarında 35-100 gram arası gül ağacı çırası, naftalin ve çıra ile redüklemenin 4. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 kaolen), 5. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 okr), 6. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 kaolen), 7. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 okr), 8. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 kaolen), 9. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 okr), 10. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 kaolen), 11. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 okr) ve 12. (% 32 bakır karbonat, % 3 gümüş karbonat, % 35 okr, % 30 kaolen) reçetelerde sır üzeri lüster tabakası oluşturmak için uygun olduğu belirlenmiştir. Aynı sıcaklık aralıklarında 16. reçetede (% 6 gümüş sülfat, % 22 bakır sülfat, % 42 okr, % 30 kaolen) sadece birkaç numunede lüster efekti veren görünüm elde edilmiştir.



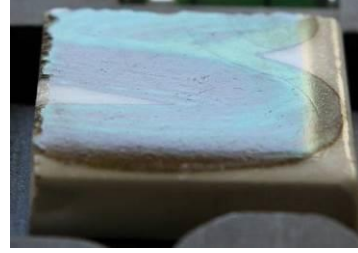
K1-4



K1-6



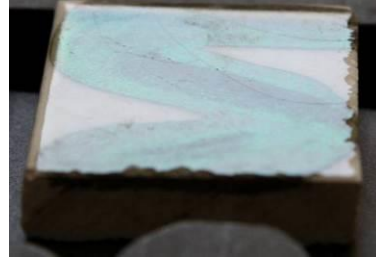
K1-7



K1-9



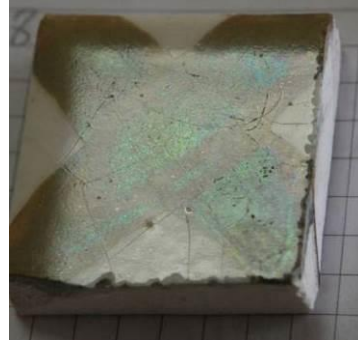
K2-5



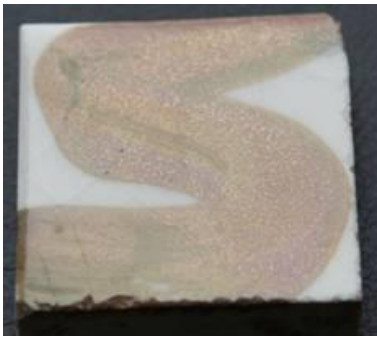
K1-11



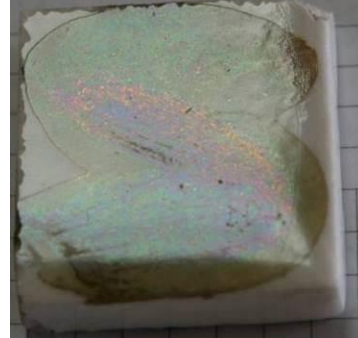
K2-4



K2-10



K2-11



K2-13

Şekil 5.32. İznik çini altyapılı ve sır üzeri lüster tabakası içeren numune fotoğrafları

K1 (alkali kurşunlu) sırası için ısı mikroskopta yumuşama sıcaklığı 726°C olarak belirlenmiştir. K1 sırası üzerine lüster macun reçetelerinde, lüster pişirim sıcaklığı 600-650°C arasında uygulandığında ve soğuma esnasında 550°C civarında 45 gram gül ağacı çirası redükleme için kullanıldığında, 4 numaralı (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 kaolen), 5 numaralı (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 okr), 6 numaralı (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 kaolen), 9 numaralı (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 okr), 10 numaralı (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 kaolen) ve 11 numaralı reçetelerde (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 okr) lüster tabakasının oluşturulduğu gözlenmiştir. K1 sırası üzerinde 13 numaralı reçetenin lüster oluşturmak için uygun olmadığı görülmüştür.

A (alkali) sırası için ısı mikroskopta ölçülen yumuşama sıcaklığı 706°C'dir. A sırası üzerine lüster macun reçeteleri uygulandığında, düşük pişirim sıcaklıklarında lüster oluşumu gözlenmemiştir. Bu yüzden pişirim için 590-650°C sıcaklık aralığına çıkılmıştır. A sırası üzerinde, 12 numaralı (% 32 bakır karbonat, % 3 gümüş karbonat, % 35 okr, % 30 kaolen) ve 16 numaralı (% 6 gümüş sülfat, % 22 bakır sülfat, % 42 okr, % 30 kaolen) reçeteler dışında lüster tabakası ve/veya lüster efekti oluşmamıştır. Bu reçeteler için optimum pişirim sıcaklığı 600-650°C arası ve redükleme sıcaklığı 550°C olarak belirlenmiştir.

K3 (kurşun alkali) sırası için ısı mikroskopta belirlenen yumuşama sıcaklığı 736°C'dir. K3 sırası üzerine lüster macunları uygulanmış çini plakalarda 650 ve 670°C'de 5 dakika bekleme süresi ile pişirim denemeleri gerçekleştirilmiş ve redüklemelerde 550°C'de 45 gr gül ağacı ile kullanılmıştır. Ancak; K3 sırasının kimyasal analiz sonuçlarına bakıldığında, çok az sodyum içerdiği görülmektedir (Tablo 5.25). Lüster tabakasının ilk oluşumu olan iyon yer değiştirme mekanizmasının gerçekleşebilmesi için sıranın bünyesinde Na ve K iyonlarının mevcut olması gerekmektedir. K3 sırası içinde Na eser miktarda olduğundan dolayı lüster ince film tabakası oluşmamıştır ve bu durum literatür ile de örtüşmektedir [55].

Genel olarak lüster ince film tabakası oluşumu ile ilgili olarak tüm sırlarda aşağıdaki durumlar saptanmıştır:

- a. Aynı reçetede kaolen kullanımının, okr kullanımına göre lüster ince film tabakası oluşturmada daha etkili olduğu gözlenmiştir.
- b. Gümüşün sülfat formunda kullanılmasının lüster oluşumunu etkilemediği görülmüştür. Gümüşün nitrat formunda kullanımın, diğer formlara (klorür, karbonat ve sülfat) göre lüsterleşmeyi engellediği görülmüştür. Gümüşün, klorür ve karbonat formlarında kullanılması lüsterleşmede en iyi sonucu verdiği tespit edilmiştir.
- c. Lüster reçetesinde bakırın sülfat olarak kullanımı ile karbonat olarak kullanımına göre daha iyi lüster efekti veren sır üzeri lüster ince film tabakası oluştuğu görülmüştür.

Sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunelerin optik özellikleri UV-visible spektrometre, yüzey pürüzlülükleri Atomik Kuvvet Mikroskobu ve profilometre, mineralojik analizleri X-Işını difraktometre, mikroyapı incelemeleri SEM ve TEM, kimyasal analizleri X-Işını Floresan spektrometre ve XPS ile belirlenmiştir.

5.8.1. Lüster ince film tabakası içeren numunelerin kimyasal özellikleri

İznik çinileri üzerine uygulanmış lüster uygulaması ile sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunelerin yüzeyinden yarıkantitatif element analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 5.43-5.64'te verilmiştir. Sır üzeri lüster kaplama tabakası elde edebilmek için, lüster macunun üzerine uygulandığı sır, sodyum ve potasyum içermelidir. Sırın moleküler yapısı, sodyum ve potasyum atomlarının ağ yapısına girmelerine izin vermektedir. Sodyum-potasyum-oksijen bağı çok kuvvetlidir, karbon monoksit bu bağı bozamaz. Böylece alkali-zengin sırlar, pigmentleri metale indirgeyen kuvvetli redükleyici atmosferlerden etkilenmezler. Kurşunlu sırlar kullanıldığında ise, kolaylıkla indirgenir, hatta kararmaya başlar [59]. Lüster ince film tabakası içeren İznik çinilerinin yüzeylerinden gerçekleştirilmiş olan element analiz sonuçları literatürdeki bu bilgiler ile uyumludur. İznik çinileri üzerinde lüster tabakası oluşumu sırasında iyonik yer değiştirme meydana gelmekte ve lüster oluşumu ile kurşun alkali sır içindeki sodyum miktarı azalırken, bakır ve gümüş miktarı artmaktadır. Bu da sır bileşiminde bulunan alkali ile bakır ve gümüşün

yer değiştirdiğini yani etkin bir iyon yer değiştirme yapıldığını gstermektedir.

Tablo 5.43. K2 sırtı üzerine uygulanmış 4.reçetedeki (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	K2 sırtı-Kurşun alkali	4.Reçete	550°C 5 dk. 35 gr gül
Ag	----	4,956	0,834
Al	0,442	12,038	0,232
Ca	0,955	0,117	1,139
Cu	0,012	11,699	0,816
Fe	0,055	0,488	0,059
K	0,111	0,175	0,099
Mg	0,284	----	0,312
Na	1,735	----	0,606
O	40,020	45,499	38,629
Pb	geri kalan		
S	----	6,983	----
Si	14,671	17,566	19,176
Zr	0,123	----	0,137

Tablo 5.44. K2 sırtı üzerine uygulanmış 5.reçetedeki (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 okr) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	K2 sırtı-Kurşun alkali	5.Reçete	530°C 15 dk. 70 gr gül
Ag	----	5,627	1,320
Al	0,442	6,015	0,275
Ca	0,955	1,162	1,155
Cu	0,012	13,591	1,192
Fe	0,055	3,330	0,076
K	0,111	1,483	0,165
Mg	0,284	0,969	0,323
Na	1,735	----	0,404
O	40,020	43,181	32,587
Pb	geri kalan		
S	----	9,193	0,211
Si	14,671	14,511	18,941
Zr	0,123	0,011	0,109

Tablo 5.45. K2 sırtı üzerine uygulanmış 6.reçetedeki (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	K2 sırtı-Kurşun alkali	6.Reçete	550°C 5 dk. 35 gr gül
Ag	----	5,537	1,523
Al	0,442	11,601	0,208
Ca	0,955	0,125	1,118
Cu	0,012	11,602	1,679
Fe	0,055	0,495	0,074
K	0,111	0,227	0,169
Mg	0,284	0,042	0,310
Na	1,735	----	0,447
O	40,020	44,766	30,870
Pb	geri kalan		
S	----	6,548	----
Si	14,671	17,696	18,378
Zr	0,123	0,008	0,105

Tablo 5.46. K2 sırtı üzerine uygulanmış 7.reçetedeki (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	K2 sırtı-Kurşun alkali	7.Reçete	550°C 5 dk. 80 gr gül
Ag	----	5,992	1,229
Al	0,442	5,706	0,233
Ca	0,955	1,139	0,892
Cu	0,012	14,766	1,929
Fe	0,055	3,322	0,066
K	0,111	1,331	0,106
Mg	0,284	0,891	0,313
Na	1,735	----	0,266
O	40,020	42,411	35,248
Pb	geri kalan		
S	----	9,276	0,116
Si	14,671	13,788	18,456
Zr	0,123	0,013	0,099

Tablo 5.47. K2 sırtı üzerine uygulanmış 8.reçetedeki (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	K2 sırtı-Kurşun alkali	8.Reçete	550°C 5 dk. 80 gr gül
Ag	----	4,724	0,637
Al	0,442	11,640	0,240
Ca	0,955	----	1,088
Cu	0,012	12,427	0,910
Fe	0,055	0,537	0,076
K	0,111	0,188	0,193
Mg	0,284	----	0,283
Na	1,735	----	1,258
O	40,020	45,382	37,550
Pb	geri kalan		
S	----	7,192	----
Si	14,671	17,384	19,244
Zr	0,123	----	0,094

Tablo 5.48. K2 sırası üzerine uygulanmış 9.reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 okr) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	K2 sırası-Kurşun alkali	9.Reçete	550°C 5 dk. 80 gr gül
Ag	----	5,171	1,094
Al	0,442	5,948	0,283
Ca	0,955	1,187	1,088
Cu	0,012	14,673	1,387
Fe	0,055	3,405	0,085
K	0,111	1,211	0,172
Mg	0,284	0,950	0,342
Na	1,735	----	0,697
O	40,020	43,228	35,507
Pb	geri kalan		
S	----	9,373	0,178
Si	14,671	14,311	19,121
Zr	0,123	0,011	0,106

Tablo 5.49. K2 sırası üzerine uygulanmış 12.reçetede (% 32 bakır karbonat, % 3 gümüş karbonat, % 35 okr, % 30 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	K2 sırası-Kurşun alkali	12.Reçete	602°C 5 dk. 100 gr çıra red.: 550°C
Ag	----	3,272	0,459
Al	0,442	10,721	1,831
Ba	----	0,031	0,149
Ca	0,955	0,611	1,142
Cu	0,012	20,407	0,409
Fe	0,055	1,919	0,103
K	0,111	0,935	0,206
Mg	0,284	0,539	0,295
Na	1,735	----	1,715
O	40,020	40,366	32,197
Pb	geri kalan		
S	----	0,104	0,190
Si	14,671	20,196	18,030
Zr	0,123	0,010	0,359

Tablo 5.50. K2 sırası üzerine uygulanmış 13.reçetede (% 32 bakır sülfat, % 3 gümüş karbonat, % 35 okr, % 30 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	K2 sırası-Kurşun alkali	13.Reçete	550°C 5 dk. 80 gr gül
Ag	----	2,734	0,544
Al	0,442	8,602	0,253
Ca	0,955	0,569	1,107
Cu	0,012	14,531	0,931
Fe	0,055	1,797	0,074
K	0,111	0,948	0,276
Mg	0,284	0,412	0,301
Na	1,735	----	1,124
O	40,020	44,988	33,218
Pb	geri kalan		
S	----	8,171	0,128
Si	14,671	16,171	19,973
Zr	0,123	0,009	0,099

Tablo 5.51. K2 sırası üzerine uygulanmış 10.reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 kaolen) lüster macununun farklı pişirimleri sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)							
	K2 sırası	10. Reçete	530°C 15 dk. 35 gr gül	530°C 15 dk. 70 gr gül	540°C 15 dk. 70 gr gül	550°C 5 dk. 45 gr gül	550°C 5 dk. 35 gr gül	550°C 5 dk. 80 gr gül
Ag	----	6,274	0,710	0,671	0,910	0,921	0,819	0,883
Al	0,442	11,786	0,258	0,294	0,233	0,238	0,239	0,256
Ca	0,955	0,134	1,104	1,001	1,090	0,964	1,235	1,037
Cu	0,012	11,822	0,655	1,111	0,899	1,027	0,950	1,357
Fe	0,055	0,515	0,073	0,072	0,074	0,075	0,059	0,077
K	0,111	0,168	0,176	0,115	0,162	0,171	0,175	0,144
Mg	0,284	----	0,340	0,397	0,385	0,310	0,329	0,332
Na	1,735	----	0,694	0,685	0,599	0,650	0,469	0,504
O	40,020	44,788	36,910	38,412	34,625	34,679	35,497	38,749
Pb	geri kalan							
S	----	6,739	----	----	----	0,131	----	----
Si	14,671	17,246	19,050	18,518	18,789	18,123	19,573	18,334
Zr	0,087	0,009	0,094	0,094	0,098	0,095	0,450	0,094

Tablo 5.52. K2 sırası üzerine uygulanmış 11.reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 okr) lüster macununun farklı pişirimleri sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)						
	K2 sırası	11.Reçete	590°C 5 dk. 35 gr gül	550°C 5 dk. 45 gr gül	550°C 5 dk. 35 gr gül	530°C 15 dk. 70 gr gül	530°C 5 dk. 70 gr gül
Ag	----	7,980	1,197	1,160	1,168	0,985	0,835
Al	0,442	5,728	0,251	0,237	0,244	0,188	0,217
Ca	0,955	1,182	1,063	1,097	1,242	1,250	1,404
Cu	0,012	14,620	1,928	1,162	1,169	1,008	0,747
Fe	0,055	3,293	0,067	0,073	0,074	0,080	0,086
K	0,111	1,163	0,197	0,213	0,112	0,194	0,148
Mg	0,284	0,951	0,285	0,325	0,320	0,257	0,395
Na	1,735	0,130	0,762	0,817	0,360	0,459	0,609
O	4,020	41,914	35,818	30,014	33,597	35,267	30,153
Pb	geri kalan						
S	----	8,921	----	0,139	----	----	----
Si	14,671	13,587	18,610	19,281	18,835	18,386	19,051
Zr	0,123	0,013	0,096	0,112	0,192	0,103	0,114

Tablo 5.53. K2 sırası üzerine uygulanmış 16.reçetedeeki (% 6 gümüş sülfat, % 22 bakır sülfat, % 42 okr, % 30 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	K2 sırası-Kurşun alkali	16.Reçete	530°C 15 dk. 70 gr gül
Ag	----	5,887	1,109
Al	0,442	9,229	0,216
Ca	0,955	0,736	0,833
Cu	0,012	11,600	1,282
Fe	0,055	2,204	0,073
K	0,111	0,950	0,147
Mg	0,284	0,508	0,331
Na	1,735	----	0,311
O	40,020	44,312	35,177
Pb	geri kalan		
S	----	7,937	----
Si	14,671	16,039	18,284
Zr	0,123	0,024	0,106

Tablo 5.54. K1 sırası üzerine uygulanmış 4. reçetedeeki (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	K1 sırası-Kurşun alkali	4.Reçete	650°C 5 dk. 45 gr gül
Ag	----	4,956	1,074
Al	0,992	12,038	1,126
Ca	1,781	0,117	1,855
Cu	----	11,699	3,072
Fe	0,070	0,488	0,065
K	1,384	0,175	1,041
Mg	0,343	----	0,542
Na	3,213	----	1,478
O	25,482	45,499	40,161
Pb	geri kalan		
Rb	0,010	----	----
S	----	6,983	0,190
Si	18,389	17,566	22,521
Sn	4,573	----	2,421
Zr	0,091	----	0,177

Tablo 5.55. K1 sırası üzerine uygulanmış 5.reçetedeeki (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 okr) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	K1 sırası-Kurşun alkali	5.Reçete	650°C 5 dk. 45 gr gül ağacı redükleme: 550°C
Ag	----	5,627	0,939
Al	0,992	6,015	1,328
Ba	0,136	0,008	----
Ca	1,781	1,162	1,765
Cr	----	0,005	----
Cu	----	13,951	1,765
Fe	0,070	3,330	0,066
K	1,384	1,483	0,705
Mg	0,343	0,969	0,542
Mn	----	0,081	----
Na	3,213	----	2,512
O	25,482	43,181	39,906
P	geri kalan		
Pb	43,536	0,022	23,777
S	----	9,193	0,780
Si	18,389	14,511	22,544
Sn	4,573	----	2,292
Sr	----	0,015	----
Ti	----	0,380	----
Zn	----	0,022	----
Zr	0,091	0,011	0,29

Tablo 5.56. K1 sırası üzerine uygulanmış 6.reçetedeeki (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	K1 sırası-Kurşun alkali	6.Reçete	625°C 5 dk. 45 gr gül ağacı redükleme: 550°C
Ag	----	5,537	0,745
Al	0,992	11,601	1,143
Ba	0,136	0,008	----
Ca	1,781	0,125	1,853
Cl	----	0,811	----
Cr	----	0,024	----
Cu	----	11,602	4,289
Fe	0,070	0,495	0,044
K	1,384	0,227	0,873
Mg	0,343	0,042	0,449
Na	3,213	----	1,038
O	25,482	44,766	40,532
P	----	0,104	----
Pb	43,536	0,011	23,838
S	----	6,548	0,119
Si	18,389	17,696	22,218
Sn	4,573	----	2,763
Sr	----	0,072	----
Ti	----	0,274	----
Zn	----	0,012	----
Zr	0,091	0,008	0,066

Tablo 5.57. K1 sırası üzerine uygulanmış 7.reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 okr) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	K1 sırası-Kurşun alkali	7.Reçete	625°C 5 dk. 45 gr gül ağacı red.: 550°C
Ag	----	5,992	1,081
Al	0,992	5,706	1,132
Ba	0,136	0,008	----
Ca	1,781	1,139	1,676
Cl	----	0,784	----
Cr	----	0,009	----
Cu	----	14,766	3,578
Fe	0,070	3,322	0,047
K	1,384	1,331	0,767
Mg	0,343	0,891	0,515
Mn	----	0,067	----
Na	3,213	----	1,386
O	25,482	42,411	40,988
P	----	0,065	----
Pb	43,536	0,016	24,403
S	----	9,276	0,384
Si	18,389	13,788	21,352
Sn	4,573	----	2,599
Sr	----	0,014	----
Ti	----	0,374	----
Zn	----	0,023	----
Zr	0,091	0,013	0,093

Tablo 5.58. K1 sırası üzerine uygulanmış 8.reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	K1 sırası-Kurşun alkali	8.Reçete	625°C 5 dk. 45 gr gül ağacı redükleme: 550°C
Ag	----	4,724	0,743
Al	0,992	11,640	1,073
Ba	0,136	0,008	----
Ca	1,781	----	1,543
Cr	----	0,027	----
Cu	----	12,427	2,894
Fe	0,070	0,537	0,051
K	1,384	0,188	1,081
Mg	0,343	----	0,451
Na	3,213	----	1,555
O	2,482	45,382	43,629
P	----	0,103	----
Pb	43,536	0,012	22,289
S	----	7,192	0,151
Si	18,389	17,384	21,839
Sn	4,573	----	2,642
Sr	----	0,075	----
Ti	----	0,289	----
Zn	----	0,012	----
Zr	0,091	----	0,058

Tablo 5.59. K1 sırası üzerine uygulanmış 9.reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 okr) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	K1 sırası-Kurşun alkali	9.Reçete	650°C 5 dk. 45 gr gül ağacı redükleme: 550°C
Ag	----	5,171	0,754
Al	0,992	5,948	1,335
Ba	0,136	0,008	----
Ca	1,781	1,187	1,841
Cr	----	0,007	----
Cu	----	14,673	2,122
Fe	0,070	3,405	0,059
K	1,384	1,211	1,091
Mg	0,343	0,950	0,540
Mn	----	0,079	----
Na	3,213	----	3,308
O	25,482	43,228	39,241
P	----	0,028	----
Pb	43,536	0,020	22,908
S	----	9,373	1,118
Si	18,389	14,311	22,918
Sn	4,573	----	2,707
Sr	----	0,020	----
Ti	----	0,340	----
Zn	----	0,021	----
Zr	0,091	0,011	0,058

Tablo 5.60. K1 sırası üzerine uygulanmış 10.reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	K1 sırası-Kurşun alkali	10.Reçete	625°C 5 dk. 45 gr gül red.: 550°C
Ag	----	6,274	1,282
Al	0,992	11,786	1,266
Ba	0,136	0,008	----
Ca	1,781	0,134	1,751
Cr	----	0,032	----
Cu	----	11,822	3,109
Fe	0,070	0,515	0,058
K	1,384	0,168	0,870
Mg	0,343	----	0,456
Mn	----	0,006	----
Na	3,213	----	1,089
O	25,482	44,788	37,573
P	----	0,098	----
Pb	43,536	0,014	26,870
S	----	6,739	0,205
Si	18,389	17,246	22,299
Sn	4,573	----	3,096
Sr	----	0,075	----
Ti	----	0,274	----
Zn	----	0,012	0,008
Zr	0,091	0,009	0,068

Tablo 5.61. K1 sırası üzerine uygulanmış 11.reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 okr) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	K1 sırası-Kurşun alkali	11.Reçete	625°C 5 dk. 45 gr gül red.: 550°C
Ag	----	7,980	0,940
Al	0,992	5,728	1,188
Ba	0,136	0,009	----
Ca	1,781	1,182	1,671
Cu	----	14,620	2,954
Fe	0,070	3,293	0,063
K	1,384	1,163	0,817
Mg	0,343	0,951	0,508
Mn	----	0,071	----
Na	3,213	0,130	1,411
O	25,482	41,914	38,869
P	----	0,025	----
Pb	43,536	0,018	25,579
S	----	8,921	0,153
Si	18,389	13,587	22,748
Sn	4,573	----	3,037
Sr	----	0,016	----
Ti	----	0,349	----
Zn	----	0,022	----
Zr	0,091	0,013	0,061

Tablo 5.62. A sırası üzerine uygulanmış 6.reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	A sırası-Alkali	6.Reçete	650°C 5 dk. 45 gr gül
Ag	----	5,537	0,526
Al	4,675	11,601	5,203
Ba	0,195	0,008	----
Ca	0,871	0,125	1,005
Cl	----	0,811	----
Cr	0,011	0,024	----
Cu	0,009	11,602	2,495
Fe	0,104	0,495	0,077
Ga	0,007	----	----
K	2,848	0,227	1,514
Mg	0,297	0,042	0,129
Na	9,894	----	3,415
O	47,166	44,766	52,731
P	0,054	0,104	----
Pb	0,217	0,011	1,903
S	0,032	6,548	0,225
Si	33,509	17,696	27,628
Sr	0,009	0,072	0,008
Ti	0,058	0,274	----
Zn	0,005	0,012	0,623
Zr	0,008	0,012	2,520

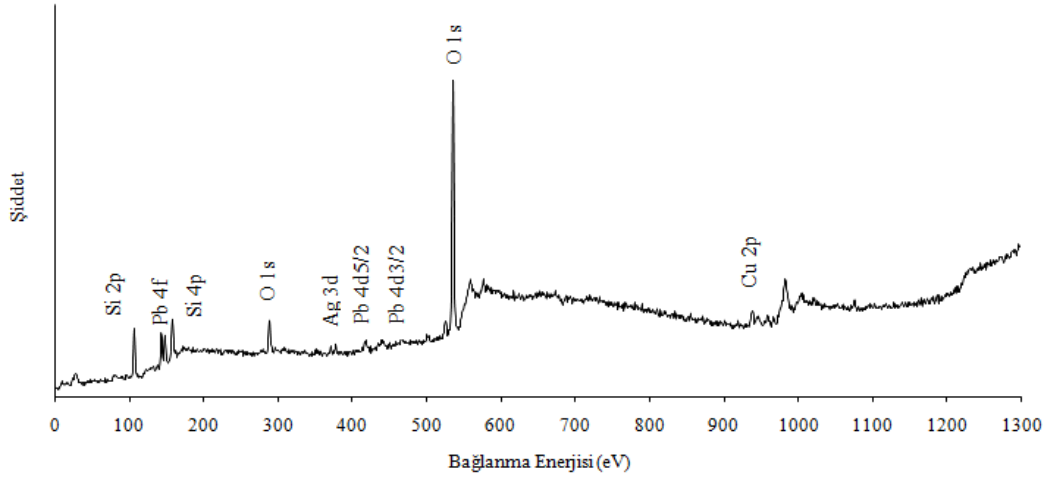
Tablo 5.63. A sırtı üzerine uygulanmış 12.reçetedeki (% 32 bakır karbonat, % 3 gümüş karbonat, % 35 okr, % 30 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	A sırtı-alkali	12.Reçete	602°C 5 dk. 100 gr çıra
Ag	----	3,272	0,165
Al	4,675	10,721	4,627
Ba	0,195	0,031	----
Ca	0,871	0,611	1,333
Cr	0,011	----	----
Cu	0,009	20,407	0,814
Fe	0,104	1,919	0,126
Ga	0,007	----	----
K	2,848	0,935	3,947
Mg	0,297	0,539	0,183
Na	9,894	----	5,301
O	47,166	40,366	49,361
P	0,054	----	----
Pb	0,217	0,022	0,902
S	0,032	0,104	0,062
Si	33,509	20,196	32,203
Sn	0,021	----	----
Sr	0,009	----	----
Ti	0,058	----	----
Zr	0,008	0,010	0,975

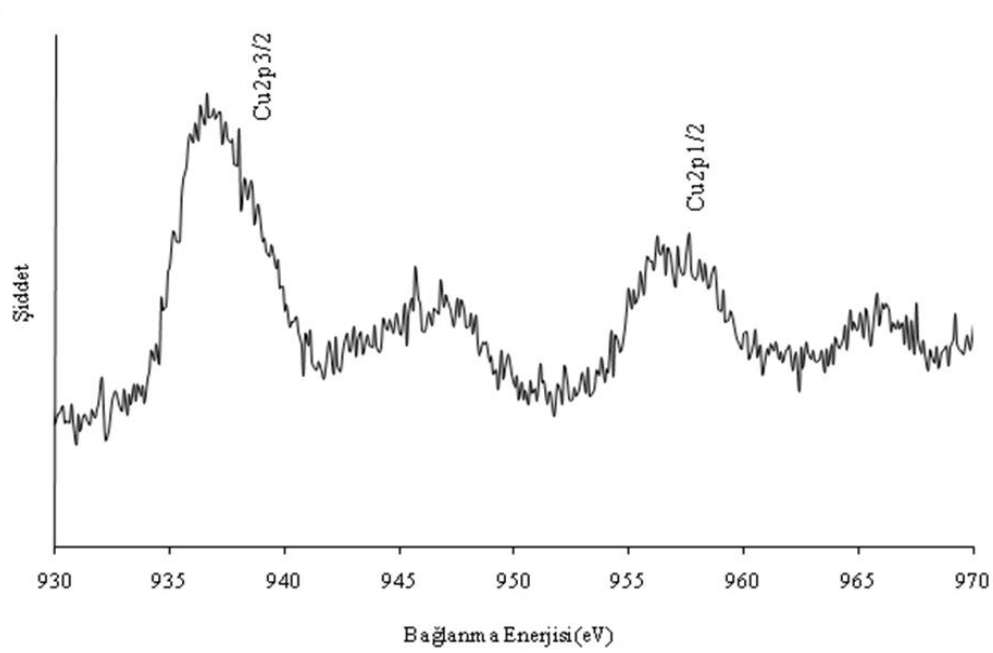
Tablo 5.64. A sırtı üzerine uygulanmış 16.reçetedeki (% 6 gümüş sülfat, % 22 bakır sülfat, % 42 okr, % 30 kaolen) lüster macununun pişirimi sonrası kimyasal analizi

Element	Kimyasal kompozisyon (% Ağırlık)		
	A sırtı-Alkali	16.Reçete	602°C 5 dk. 100 gr çıra redükleme: 550°C
Ag	----	5,887	0,224
Al	4,675	9,229	4,701
Ba	0,195	0,008	0,036
Ca	0,871	0,736	1,096
Cr	0,011	0,016	----
Cu	0,009	11,600	0,438
Fe	0,104	2,204	0,094
Ga	0,007	----	----
K	2,848	0,950	2,864
Mg	0,297	0,508	0,096
Mn	----	0,041	----
Na	9,894	----	5,726
O	47,166	44,312	51,405
P	0,054	----	----
Pb	0,217	0,018	1,332
S	0,032	7,937	0,088
Si	33,509	16,039	31,699
Sn	0,021	----	----
Sr	0,009	0,045	----
Ti	0,058	0,354	----
Zn	0,005	0,016	0,199
Zr	0,008	0,024	----

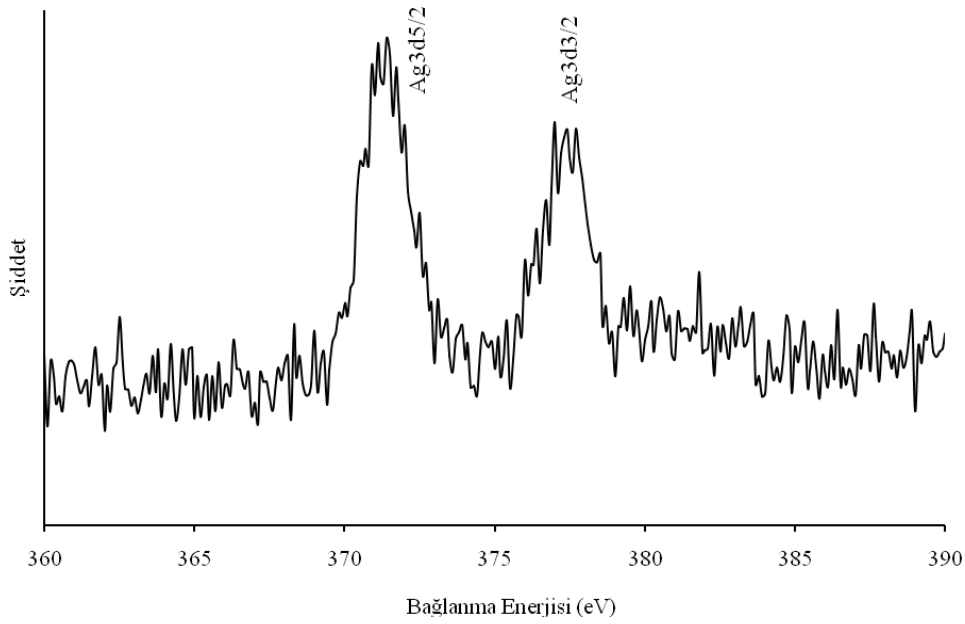
Lüster ince film tabakası içeren numunelerin XPS analiz sonuçları Şekil 5.33-5.46'da verilmiştir. K2 (kurşun alkali) sırası üzerine uygulanan 6 numaralı (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 kaolen) lüster reçetesinin redükleme sonrasında yapılan XPS analiz sonuçları Şekil 5.33-5.35'te görülmektedir.



Şekil 5.33. K2-6 550°C 5 dk. 100 gr. gül ağacı geniş spektrum XPS analizi



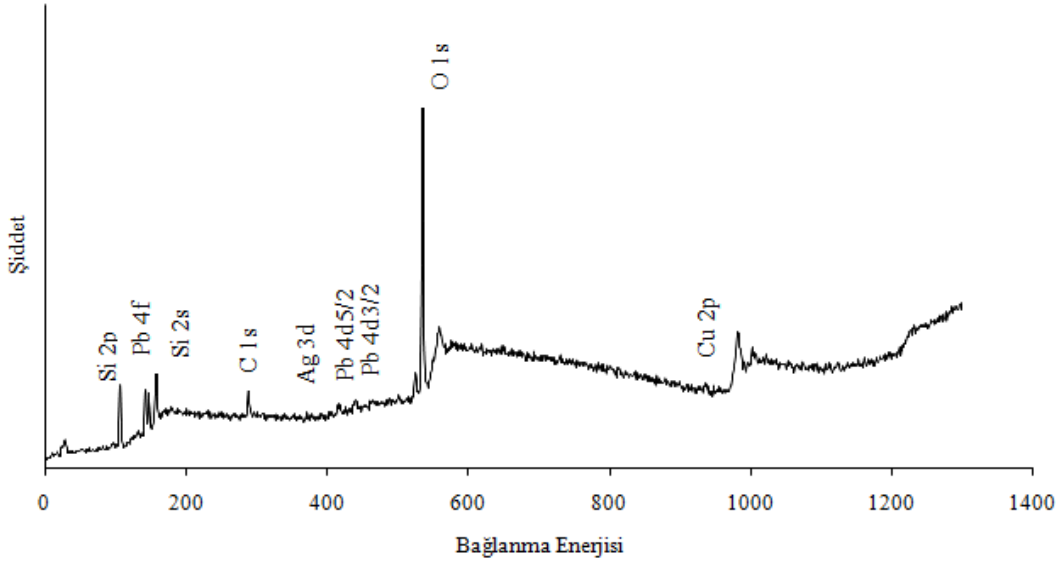
Şekil 5.34. K2-6 550°C 5 dk. 100 gr. gül ağacı dar alan spektrumu (bakır)



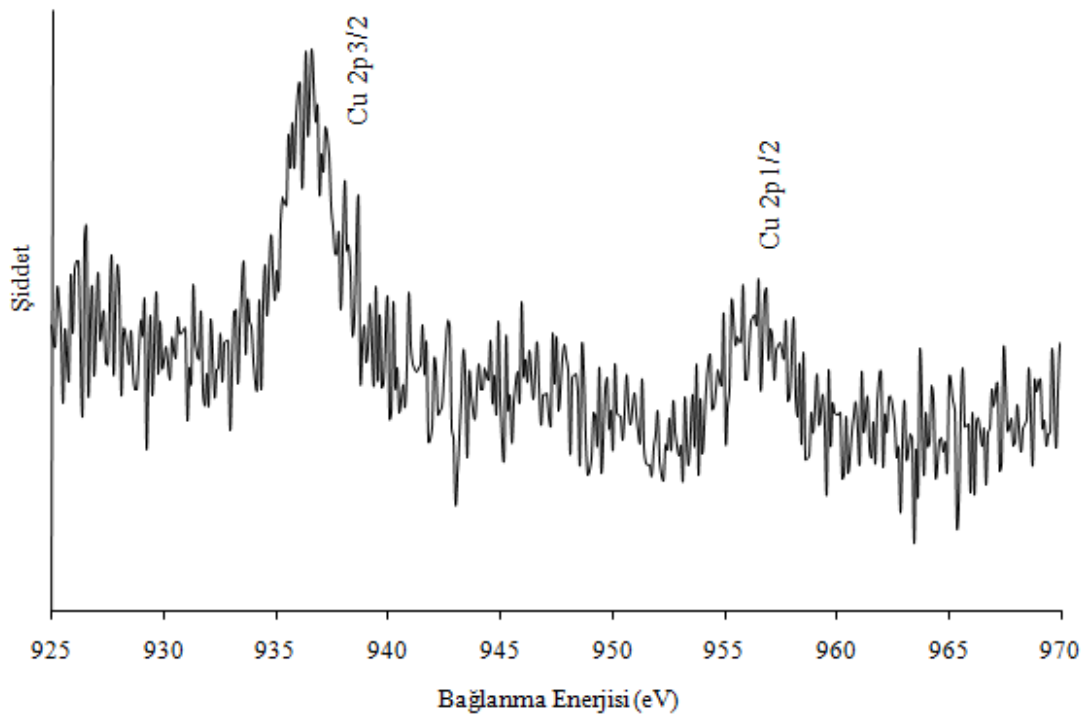
Şekil 5.35. K2-6 550°C 5 dk. 100 gr. gül ağacı dar alan spektrumu (gümüş)

K2 sırası üzerine 6 numaralı reçetenin uygulanması sonrası, 550°C 5 dk. süre ile 100 gr. gül ağacı kullanarak redükleme işlemi yapılmış numunenin geniş spektrumunda yapılan XPS analizi (Şekil 5.33) sonucunda sıra içerisinde bulunan Si, Pb elementleri tespit edilmiştir. Lüster macununda bulunan gümüş bileşiğinin redükleme işlemi sonrasında bağlanma enerjileri hesaplandığında, gümüşün metalik formda elde edildiği düşünülmektedir. Gümüş için, 3d yörüngesinde bulunan elektronların farklı toplam açıl momentum kuantum sayılarındaki ($Ag\ 3d_{3/2}$ ve $Ag\ 3d_{5/2}$) pik konumları arasındaki bağlanma enerjisi (BE) farkı 6 eV değerindedir. Diğer yandan Ag_2O ve AgO için hem bağlanma enerjileri, hem de Auger parametre değerleri çok yakın olduğundan oksit formun türünü belirlemek zorlaşmakta ve ayrıntılı analiz gerektirmektedir [79, 80]. Dar bir bantta bakır (Şekil 5.34) ve gümüş (Şekil 5.35) için analizler yapılmıştır. $Cu\ 2p_{1/2}$ ve $Cu\ 2p_{3/2}$ pik konumları bağlanma enerjileri hesaplanarak belirlenmiştir. $Cu\ 2p_{1/2}$ ve $Cu\ 2p_{3/2}$ bağlanma dönüş yörüngesi çiftleri arasındaki fark (BE farkı) literatürde 19,8-20 eV değeri arasında değişmektedir [80]. Yapılan hesaplama sonucunda yaklaşık olarak 20 eV değeri elde edilmiştir. Buradan elde edilen sonuçlara bakıldığında, bakır bileşiği için hesaplanan bağlanma enerji değerlerinde bakıra ait ikincil pikler görülmüştür. Bu piklerin varlığı bakırın kısmen redüklendiğini göstermektedir ve bakırın oksit yapıda olduğu söylenebilir [81].

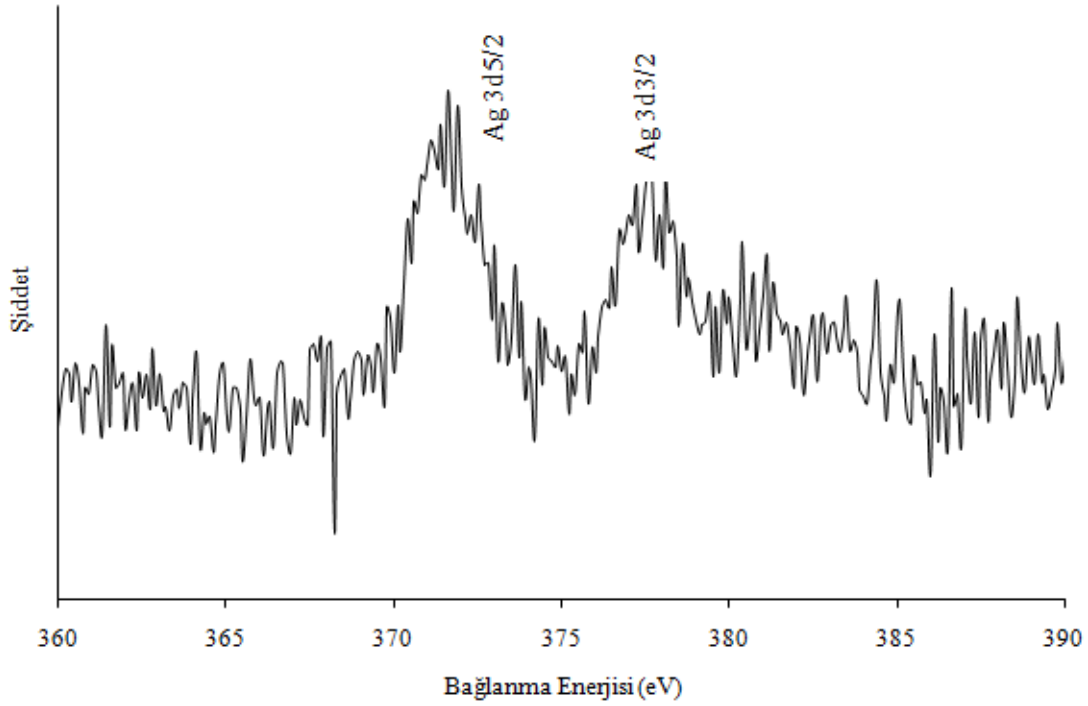
K2 (kurşun alkali) sırtı üzerine 10 numaralı (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 kaolen) lüster reçetesinin uygulanması ve redükleme işlemi sonrasında elde edilen sonuçlar Şekil 5.36-5.38'deki gibidir.



Şekil 5.36. K2-10 550°C 5dk. 100 gr. gül ağacı geniş spektrum XPS analiz sonucu



Şekil 5.37. K2-10 550°C 5dk. 100 gr. gül ağacı dar alan spektrumu (bakır)

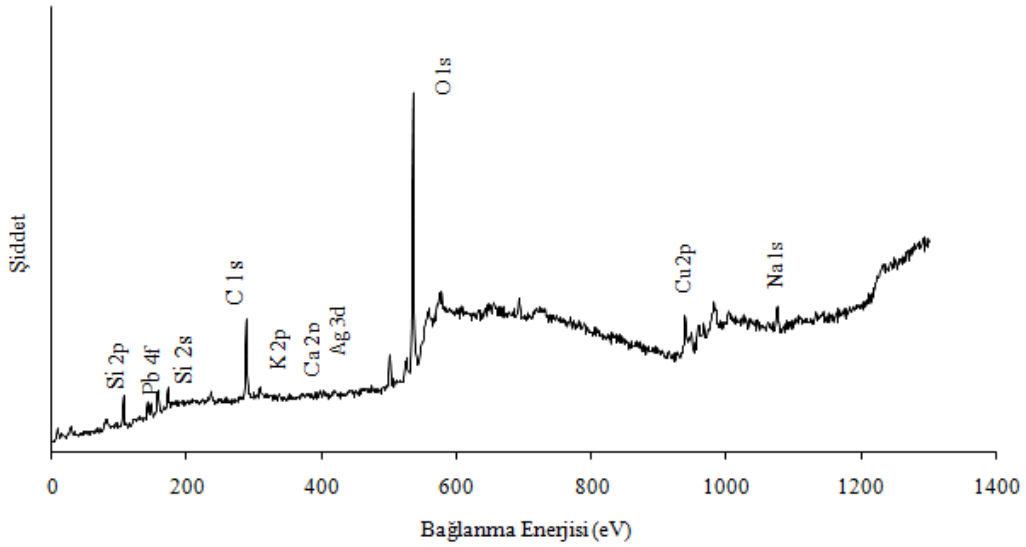


Şekil 5.38. K2-10 550°C 5dk. 100 gr. gül ağacı dar alan spektrumu (gümüş)

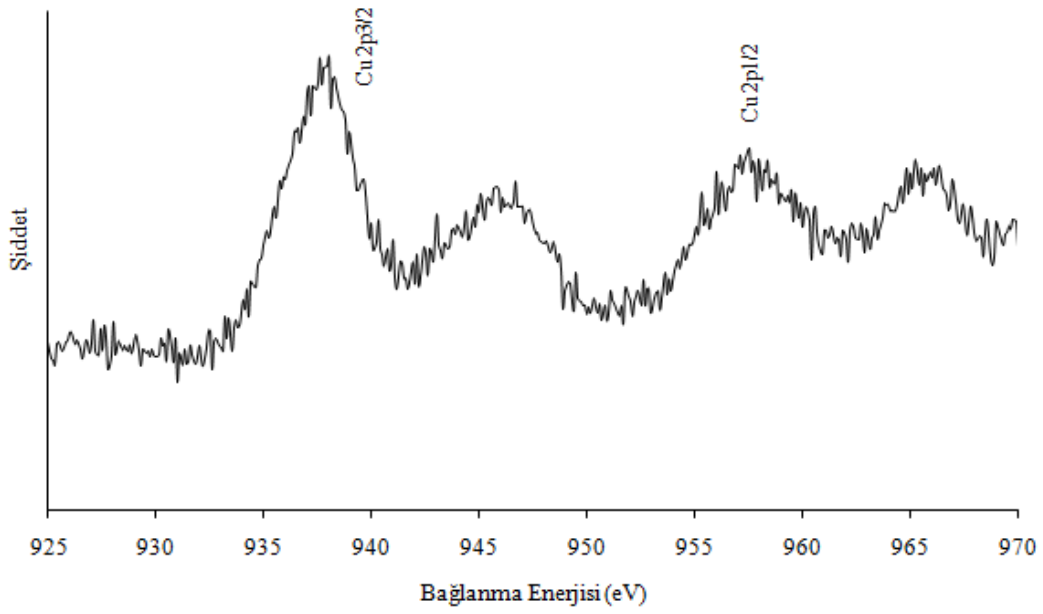
XPS analizi sonucunda K2 (kurşun alkali) sıırı ile yapılan analizde sıırın yüksek Pb içeriğinden dolayı bağlanma enerjilerine bağlı olarak alınan sonuçlarda Pb karakteristik pikleri ve Si pikleri elde edilmiştir (Şekil 5.36). Bakır için yapılan analiz sonucunda ikincil piklere rastlanmıştır ve bakır için oksit formda bağlanma enerji değerleri elde edilmiştir (Şekil 5.37). Bakırın kısmen redüklendiği, oksit formda olduğu görülmüştür. Cu 2p_{1/2} ve Cu 2p_{3/2} pikleri arasındaki bağlanma enerji değerleri farkı literatür ile uygun olarak 20 eV olarak bulunmuştur. Bakır bağlanma enerjileri açısından K2 sıırı üzerine uygulanan 6 numaralı reçetenin (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 kaolen) XPS analiz sonuçları (Şekil 5.34) ile K2 sıırı üzerine uygulanan 10 numaralı lüster reçetesinin (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 kaolen) XPS analiz sonuçları (Şekil 5.37) karşılaştırıldığında, ikincil pik şiddetlerinde düşüş görülmüştür. Bu düşüşün sebebi K2-10 550°C 5 dk. 100 gr. gül ağacı kodlu numunenin, K2-6 550°C 5 dk. 100 gr. gül ağacı kodlu numuneye kıyasla bakır redüklenmesi açısından daha iyi sonuç verdiği söylenebilir. Redükleme rejimlerinin aynı oluşu göz önüne alındığında lüster reçete içeriklerinden kaynaklanan farklılığın etkili olduğu düşünülmektedir.

Reçetelerdeki bakır kaynaklarının aynı olması nedeniyle, literatürle uyumlu olarak, gümüşün karbonat bileşiğinin, klorür bileşiğine oranla daha etkili redüklemeye yol açtığı söylenebilir [79, 81]. Reçetede bulunan gümüş ve bakır bileşiklerinin redükleme sonrasındaki yapıları pik bölgelerinde yapılan analizler sonucunda, karakteristik pikler kullanılarak, bağlanma enerji değerleri belirlenmiştir. Ag için hesaplanan bağlanma enerji değerleri (Şekil 5.38) gümüşün metalik formda elde edildiğini doğrulamaktadır. Ag $3d_{5/2}$ ve Ag $3d_{3/2}$ bağlanma enerjileri arasındaki fark 6 eV olarak bulunmuştur [79, 80].

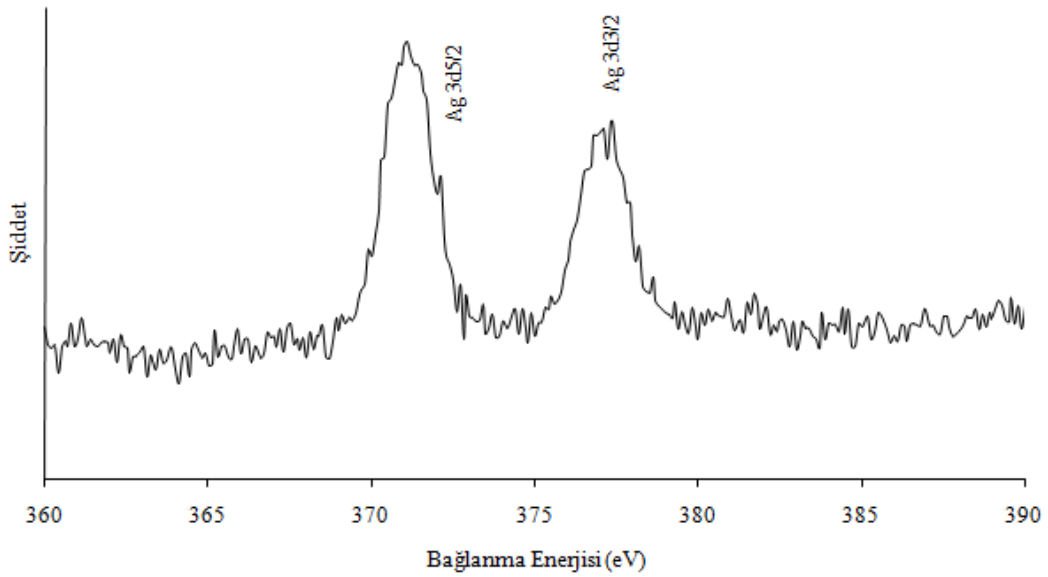
Şekil 5.39-5.41'de K2 (kurşun alkali) sırası üzerine 11 numaralı (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 okr) lüster reçetesi uygulaması ve redükleme işlemi sonrası elde edilen sıra üzeri lüster tabakasında gerçekleştirilen XPS analiz sonuçları yer almaktadır.



Şekil 5.39. K2-11 550°C 5 dk. 35 gr. gül ağacı geniş spektrum XPS analiz sonucu



Şekil 5.40. K2-11 550°C 5 dk. 35 gr. gül ağacı dar alan XPS spektrumu (bakır)

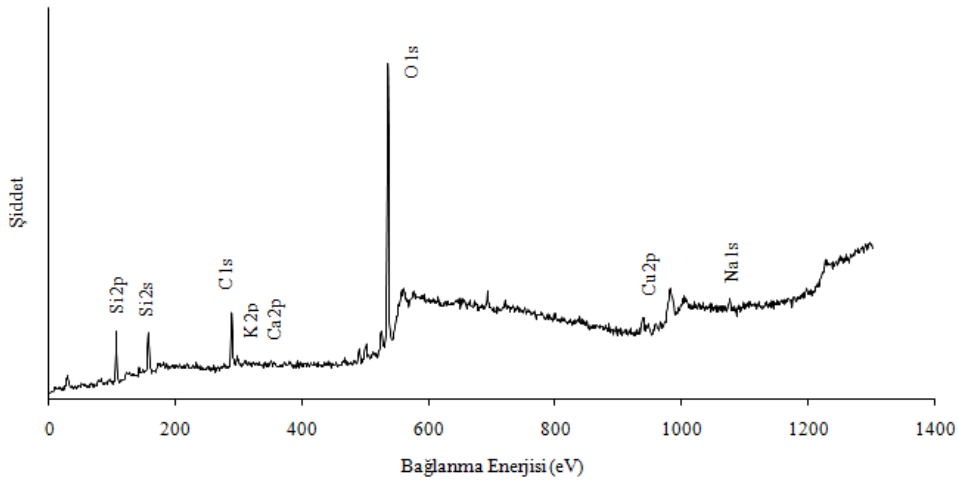


Şekil 5.41. K2-11 550°C 5 dk. 35 gr. gül ağacı dar alan XPS spektrumu (gümüş)

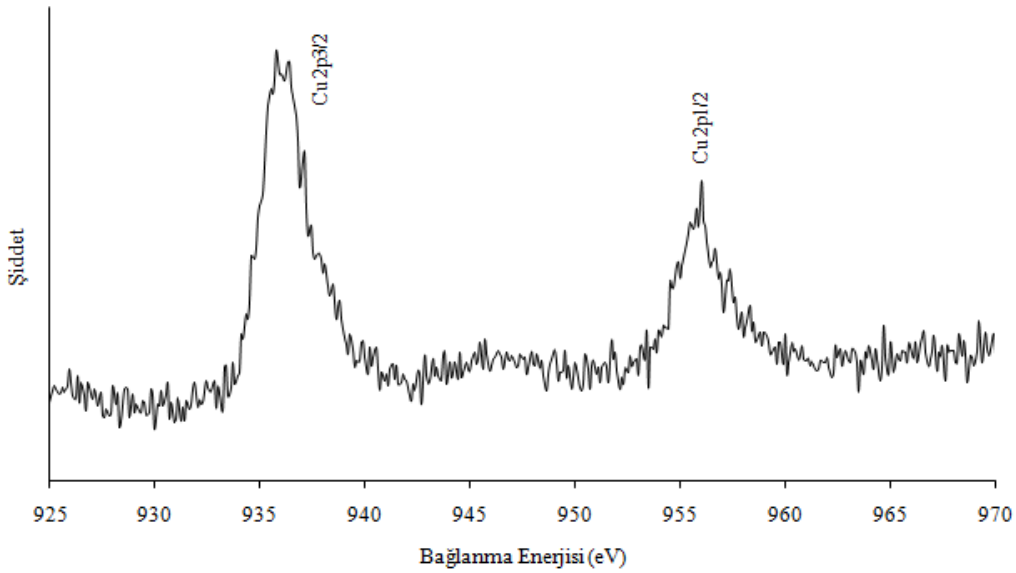
K2 (kurşun alkali) sırası üzerine uygulanan 11 numaralı (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 okr) reçetenin XPS analiz sonuçlarında, sıra içeriğinden kaynaklanan Pb, Si, K, Ca, Na elementleri tespit edilmiştir (Şekil 5.39). Redükleme işleminin sonucunda elde edilen bakır ve gümüş piklerinin bağlanma enerjileri hesaplanmıştır.

Aynı numunede XPS analiz sonuçları dar bantta bakır için incelendiğinde (Şekil 5.40) ikincil bakır piklerine rastlanmaktadır. Bu pikler redükleme işlemi sonrasında metalik bakır elde edilmediğini göstermektedir [81]. Cu 2p_{1/2} ve Cu 2p_{3/2} pikleri arasındaki bağlanma enerjisi farkı yaklaşık 20 eV değerindedir [81]. Pik şiddetlerinin K2-6 (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 kaolen) 550°C 5 dk. 100 gr. gül ağacı ve K2-10 (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 kaolen) 550°C 5 dk. 100 gr. gül ağacı kodlu numuneler ile karşılaştırılması sonucunda K2-11 550°C 5 dk. 35 gr. gül ağacı kodlu numuneye ait pik şiddetlerinde artış görülmektedir. Pik şiddetlerindeki bu artışın sebebi pişirim rejimlerinin aynı olması göz önüne alındığında, reçete bileşiminin farklılığı ve redükleme işlemi sırasında kullanılan gül ağacı miktarının farklılığından kaynaklanmaktadır. Lüster macun reçetesinde gümüş ve bakır bileşikleri aynı olup, farklılıkları sırasıyla kalsine kaolen ve kalsine okr kullanımındadır. Redükleyici malzeme miktarının yanı sıra kalsine kaolen bulduran reçetenin, okr içeren reçeteye oranla bakırın metalik forma indirgenmesindeki etkisinin daha fazla olduğu düşünülmektedir. Elde edilen değerler metalik gümüş pikleri ile uyumlu ve karakteristik 3d pikleri arasındaki bağlanma enerjileri farkı 6 eV değerindedir. Elde edilen gümüş bağlanma enerjileri (Şekil 5.41) literatürdeki değerlerle karşılaştırıldığında, gümüş pik konumlarının, düşük bağlanma enerjisi değerine kaymamaları, yapıda gümüşün oksit formda bulunmadığını göstermektedir [82].

K1 (kurşun alkali) sırası üzerine 4 numaralı (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 kaolen) lüster macun reçetesinin uygulanması ve ardından yapılan redükleme işlemi sonrası XPS analiz sonuçları Şekil 5.42 ve 5.43'te görülmektedir.



Şekil 5.42. K1-4 650°C 5 dk. 45 gr. gül ağacı XPS geniş spektrumu

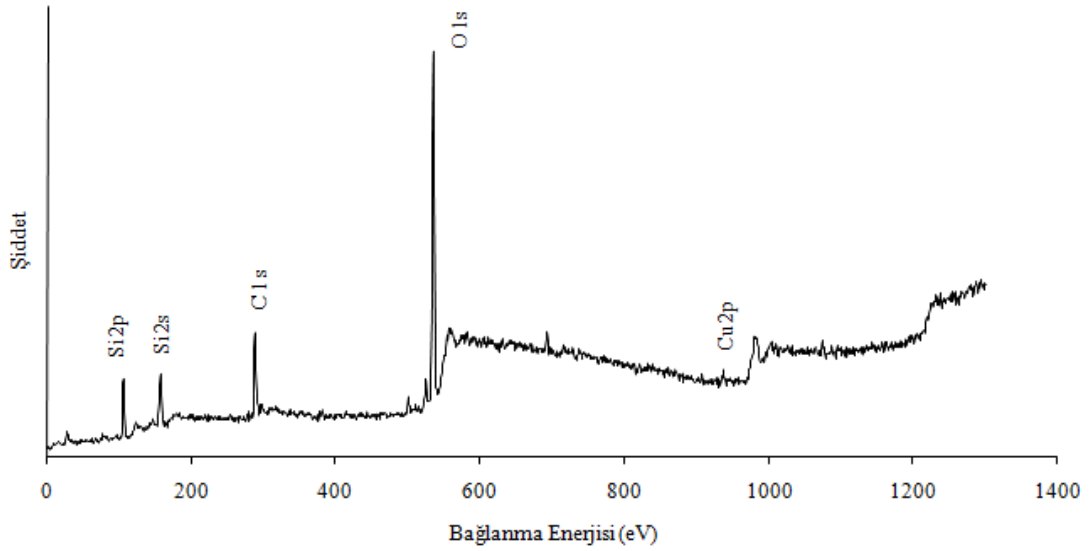


Şekil 5.43. K1-4 650°C 5 dk. 45 gr. gül ağacı XPS dar alan spektrumu (bakır)

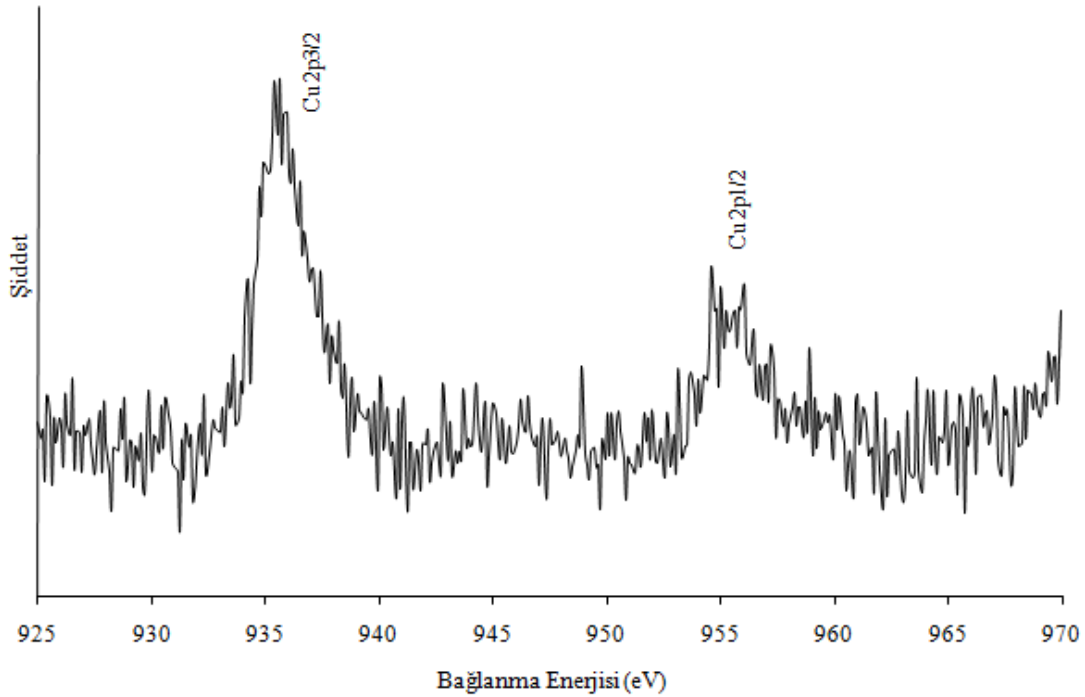
K1 (kurşun alkali) sırası üzerine 4 numaralı (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 kaolen) lüster macun reçetesi uygulanmış ve redükleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan genel XPS analizi sonucunda K1 sırası üzerine uygulanan 4 numaralı reçetede sıra içeriğinden kaynaklanan Na, Ca, Si, K elementlerinin yanı sıra bakır piklerine rastlanmıştır (Şekil 5.42). Bakır için dar bir aralıkta, ayrıntılı olarak yapılan bağlanma enerjisi analizi sonucunda, bakır piklerinin yerleri tespit edilmiştir ve bağlanma enerjileri farkı yaklaşık 20 eV olarak hesaplanmıştır. Bakır bağlanma enerjileri ve pik şiddetleri göz önünde bulundurularak bakırın oksit formda olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.43).

Bakır oksit, CuO ve Cu₂O olmak üzere iki formda bulunabilmektedir. Geniş olan Cu 2p_{3/2} pikinin 2 pike ayrılması sonucunda bir tanesi Cu₂O ya da Cu, diğeri ise CuO'yu temsil etmektedir. Cu ve Cu₂O bağlanma enerji değerleri çok yakın ve farkları sadece 0,1 eV olduğundan çoğu zaman tespit edilememektedir. CuO piki yanında ikincil bir pik olan ve CuO pik değerinden yaklaşık 9 eV yüksek değerde bir pike sahip olması ile Cu₂O'dan ayrılabilir [79, 80, 83].

A (alkali) sırtı üzerine uygulanan 7 numaralı (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 okr) lüster macunu uygulanması ve naftalinle redükleme işlemi sonrası yapılan XPS analiz sonuçları Şekil 5.44-5.45'te görülmektedir.



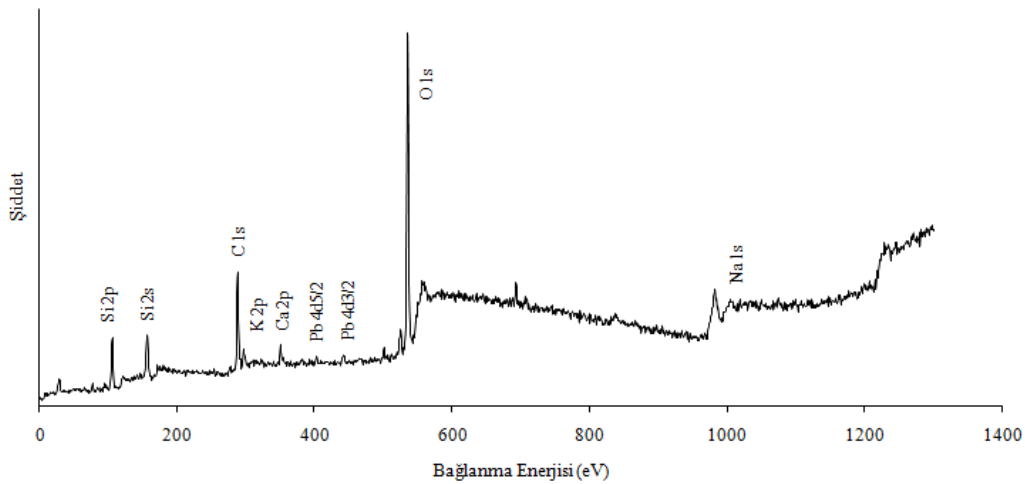
Şekil 5.44. A-7 614°C geniş spektrum XPS analiz sonucu



Şekil 5.45. A-7 614°C XPS dar alan spektrumu (bakır)

A (alkali) sırası üzerine uygulanan 7 numaralı (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 okr) reçete, soğuma sırasında redükleyici atmosfere maruz bırakılmıştır. Yapılan XPS analizi sonuçlarına bakıldığında sır bünyesinde bulunan Si ve Cu elementleri analiz sonucunda bulunmaktadır (Şekil 5.44). Macun yapısında bulunan gümüş klorür, redükleme sonrasında metalik gümüş olarak karakteristik pik vermemiştir. Bakır için dar aralıkta, ayrıntılı olarak yapılan bağlanma enerjisi analizi sonucunda, bakır piklerinin yerleri tespit edilmiştir ve pikler arası bağlanma enerjisi farkı yaklaşık 20 eV olarak bulunmuştur (Şekil 5.45). Bakır bağlanma enerjileri ve pik şiddetleri göz önünde bulundurularak bakırın oksit formda olduğu düşünülmektedir [79, 80].

K3 (kurşun alkali) sırası üzerine uygulanan 10 numaralı (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 kaolen) lüster macun reçetesinin redükleme işlemi sonrası yapılan XPS analiz sonucu Şekil 5.46'da görülmektedir.



Şekil 5.46. K3-10 670°C 45 gr. gül ağacı geniş alan XPS spektrumu

K3 sırası üzerine uygulanan 10 numaralı (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 kaolen) reçetede yapılan redükleme işleminin sonrasında XPS analizi yapılmış, sıra bünyesinde bulunan Ca, Si, K, Na elementleri elde edilmiştir. Redükleme işlemi sonrasında elde edilmesi beklenen metalik gümüş ve bakır piklerine rastlanmamıştır. Sıra bileşimindeki sodyum iyonlarının, diğer sırlara oranla az olmasından dolayı iyon değişim mekanizmasının verimli şekilde gerçekleşmediği ve dolayısıyla redükleme işleminin de diğer örneklerle kıyasla daha az etkin olduğu düşünülmektedir.

5.8.2. Lüster ince film tabakası içeren numunelerin mineralojik özellikleri

Lüster ince film tabakası içeren numunelerin mineralojik analiz sonuçları Tablo 5.65-5.67'de verilmiştir. Buna göre; K1 (kurşun alkali) sırası üzerindeki lüster tabakalarında 4. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 kaolen), 5. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 okr), 6. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 kaolen), 7. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 okr), 8. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 kaolen), 9. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 okr), 10. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 kaolen) ve 11. reçetelerde (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 okr) metalik gümüş ile birlikte kuprit fazı belirlenmiştir.

A (alkali) sırası üzerindeki lüster tabakalarında özellikle 12. (% 32 bakır karbonat, % 3 gümüş karbonat, % 35 okr, % 30 kaolen) ve 16. reçetede (% 6 gümüş sülfat, % 22

bakır sülfat, % 42 okr, % 30 kaolen) metalik gümüş ile birlikte metalik bakır fazı saptanmıştır. K2 sıranın üzerinde lüster tabakası oluşturan 4. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 kaolen), 5. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 okr), 6. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 kaolen), 7. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 okr), 8. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 kaolen), 9. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 okr), 10. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 kaolen), 11. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 okr), 12. (% 32 bakır karbonat, % 3 gümüş karbonat, % 35 okr, % 30 kaolen), 13. (% 32 bakır sülfat, % 3 gümüş karbonat, % 35 okr, % 30 kaolen) ve 16 numaralı (% 6 gümüş sülfat, % 22 bakır sülfat, % 42 okr, % 30 kaolen) reçetelerde ise metalik gümüş fazı saptanmıştır.

Faz analizlerinde saptanan amorf faz camsı yapıyı göstermektedir. XRD cihazında X-ışını penetrasyon derinliği yaklaşık olarak 200 mikrometre olup, lüster tabakası kalınlığının az olduğu yerlerde sır altı astardan gelen silika ve feldspat fazları da analizlerde görülmüştür. Faz analiz sonuçları genel olarak incelendiğinde; metalik bakırın çökmesini, sıranın bileşiminde bulunan alkali oranının etkilediği düşünülmektedir. Sodyum ve potasyum toplamı; K1 sırasında yaklaşık 4.6, K2 sırasında 1.9 ve A sırasında yaklaşık 12.7'dir. Bu nedenle, A sırası üzeri lüster tabakasında gümüş ve bakır metalik olarak çökebilmiştir. Sadece metalik gümüş fazı içeren sır üzeri kaplamalarda, aynı zamanda bakırın camsı matris içerisinde çözünmüş olabileceği de düşünülmektedir.

Çalışmalarda kullanılan tüm lüster macunu reçetelerinde hammadde olarak hem bakır, hem de gümüş bileşikleri mevcuttur. Literatüre göre lüster macunu içerisinde, gümüşün yanı sıra bakırın da mevcut olması, gümüşün metalik hale indirgenmesini kolaylaştırmaktadır. Bakır ise, gümüşçe zengin olan bölgelerde tamamen oksitlenmekte (kuprit oluşumu) ve sadece gümüşün olmadığı bölgelerde metale indirgenmektedir. Gümüş, bakıra göre daha kolay indirgenbildiğinden, neredeyse tüm reçetelerde metalik gümüş fazı saptanmıştır. Bu durum; literatürde verilen; gümüşün, Ag^{+} dan metalik forma indirgenirken, aynı zamanda bakırın metalik forma

(Cu⁺) indirgenmesine engel olduğu, bazı durumlarda ise gümüşün indirgenmesinin, bakırın Cu⁺², ye oksitlenmesine neden olabildiği sonucuyla örtüşmektedir [60].

Tablo 5.65. K2 sırtı üzerine uygulanmış lüster ince film tabakası içeren numunelerin yüzeyinden kalitatif faz (mineralojik) analizleri

Numune Kodu	Fazlar		
	Bileşik Adı	Kimyasal Formül	PDF No
K2-4 550°C 5 dk. 35 gr gül ağacı	Gümüş	Ag	4-783
	Amorf bir yapı vardır.		
K2-5 530°C 15 dk. 70 gr gül ağacı	Gümüş	Ag	4-783
	Amorf bir yapı vardır.		
K2-6 550°C 5 dk. 35 gr gül ağacı	Gümüş	Ag	4-783
	Amorf bir yapı vardır.		
K2-6 550°C 5 dk. 100 gr gül ağacı	Gümüş	Ag	4-783
	Amorf bir yapı vardır.		
	Bakır	Cu	4-836
K2-7 550°C 5 dk. 80 gr gül ağacı	Gümüş	Ag	4-783
	Amorf bir yapı vardır.		
K2-8 550°C 5 dk. 80 gr gül ağacı	Amorf bir yapı vardır.		
	Gümüş	Ag	4-783
K2-9 550°C 5 dk. 80 gr gül ağacı	Gümüş	Ag	4-783
	Amorf bir yapı vardır.		
K2-10 550°C 5 dk. 45 gr gül ağacı	Gümüş	Ag	4-783
	Amorf bir yapı vardır.		
K2-10 530°C 15 dk. 70 gr gül ağacı	Gümüş	Ag	4-783
	Amorf bir yapı vardır.		
K2-11 550°C 5 dk. 80 gr gül ağacı	Gümüş	Ag	4-783
	Amorf bir yapı vardır.		
K2-11 530°C 5 dk. 70 gr gül ağacı	Gümüş	Ag	4-783
	Amorf bir yapı vardır.		
K2-12 602°C 5 dk. 100 gr çıra	Gümüş	Ag	4-783
	Kuvars	SiO ₂	46-1045
	Amorf bir yapı vardır.		
K2-13 550°C 5 dk. 80 gr gül ağacı	Gümüş	Ag	4-783
	Amorf bir yapı vardır.		
K2-16 530°C 15 dk. 70 gr gül ağacı	Gümüş	Ag	4-783
	Amorf bir yapı vardır.		

Tablo 5.66. K1 sırtı üzerine uygulanmış lüster sırtı üzeri ince film tabakası içeren numunelerin yüzeyinden kalitatif faz (mineralojik) analizleri

Numune Kodu	Fazlar		
	Bileşik Adı	Kimyasal Formül	PDF No
K1-4 650°C 5 dk. 45 gr gül ağacı	Gümüş	Ag	4-783
	Amorf bir yapı vardır.		
	Kuprit	Cu ₂ O	5-667
K1-5 650°C 5 dk. 45 gr gül ağacı	Gümüş	Ag	4-783
	Kuprit	Cu ₂ O	5-667
K1-6 625°C 5 dk. 45 gr gül ağacı	Kuprit	Cu ₂ O	5-667
	Gümüş	Ag	4-783
	Amorf bir yapı vardır.		
K1-7 625°C 5 dk. 45 gr gül ağacı	Kuprit	Cu ₂ O	5-667
	Gümüş	Ag	4-783
	Amorf bir yapı vardır.		
K1-8 625°C 5 dk. 45 gr gül ağacı	Gümüş	Ag	4-783
	Kuprit	Cu ₂ O	5-667
	Amorf bir yapı vardır.		
K1-9 650°C 5 dk. 45 gr gül ağacı	Gümüş	Ag	4-783
	Kuprit	Cu ₂ O	5-667
	Amorf bir yapı vardır.		
K1-10 625°C 5 dk. 45 gr gül ağacı	Gümüş	Ag	4-783
	Kuprit	Cu ₂ O	5-667
	Amorf bir yapı vardır.		

Tablo 5.67. A sırtı üzerine uygulanmış lüster ince film tabakası içeren numunelerin yüzeyinden kalitatif faz (mineralojik) analizleri

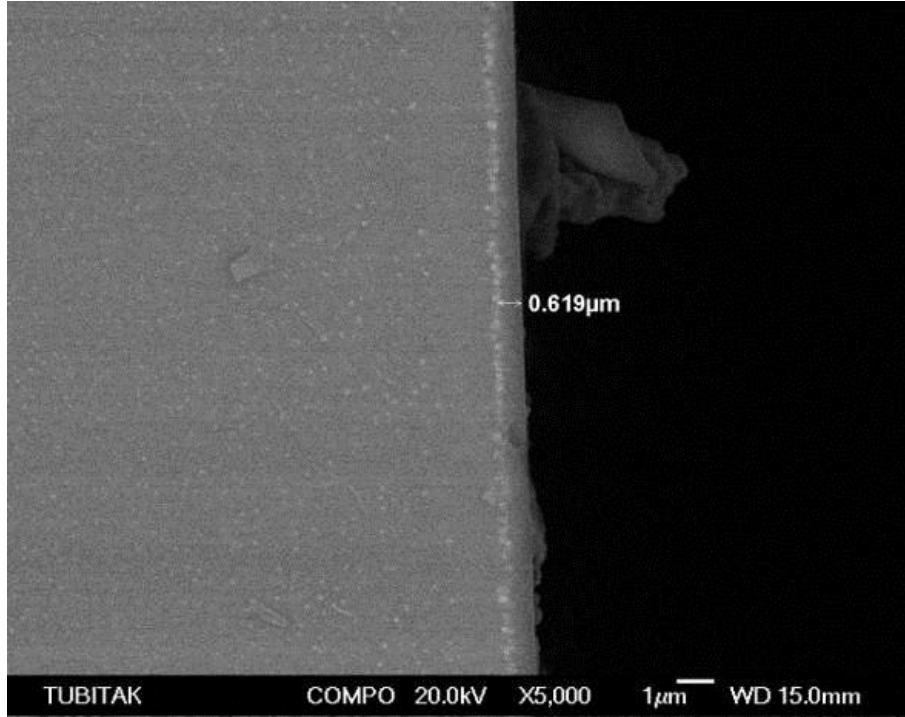
Numune Kodu	Fazlar		
	Bileşik Adı	Kimyasal Formül	PDF No
A-6 602°C 5 dk. 100 gr çıra	Gümüş	Ag	4-783
	Kuprit	Cu ₂ O	5-667
	Amorf bir yapı vardır.		
A-12 602°C 5 dk. 100 gr çıra	Kuvars	SiO ₂	46-1045
	Gümüş	Ag	4-783
	Amorf bir yapı vardır.		
A-16 602°C 5 dk. 100 gr çıra	Bakır	Cu	4-836
	Gümüş	Ag	4-783
	Kuvars	SiO ₂	46-1045
	Feldspat		
	Amorf bir yapı vardır.		
	Bakır	Cu	4-836

5.8.3. Lüster ince film tabakası içeren numunelerin mikroyapı incelemeleri

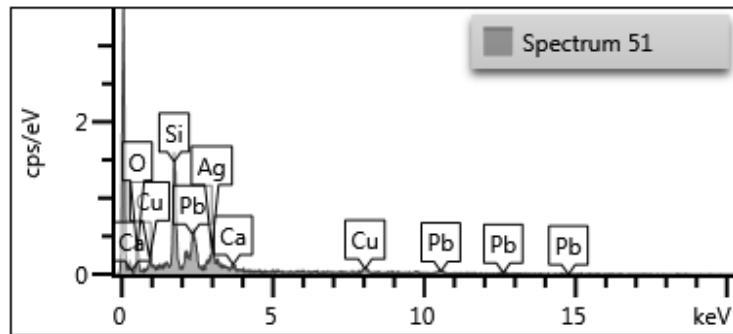
Lüster ince film tabakası içeren numunelerin SEM görüntüleri, EDS analizleri ve elementel dağılımları Şekil 5.47-5.59'da verilmiştir.

Mikroyapı analizlerinde sır üzeri lüster tabakasının gerçek kalınlığının ince olmasına karşın, sır ile bir geçiş ve/veya karışım bölgesinin olduğu görülmüştür. Yüzeyden başlayarak yaklaşık 1 μm 'ye kadar olan derinlikte lüster tabakasının etkileri gözlenmiştir. Sır üzeri lüster tabakası içerisindeki metalik gümüş ve bakır tanelerinin de genel olarak yüzeyden başlayarak, yaklaşık 300-750 nm arasında içeriye doğru sıralandıkları görülmüştür. Bunun nedeninin; pişirim esnasında sıran yumuşamasıyla birlikte, iyon yer değişimi ile gümüş ve bakırın yüzeyden sıran içine doğru nüfus etmesi olduğu düşünülmekte olup literatüre benzerdir.

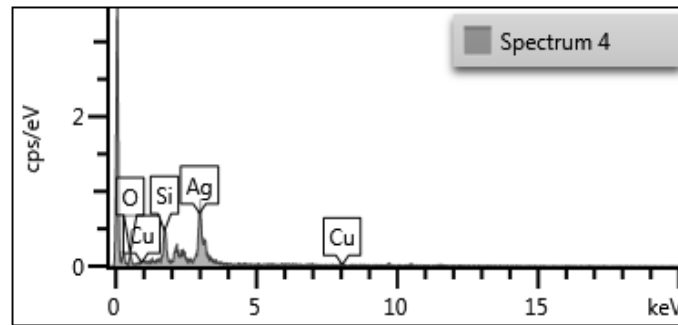
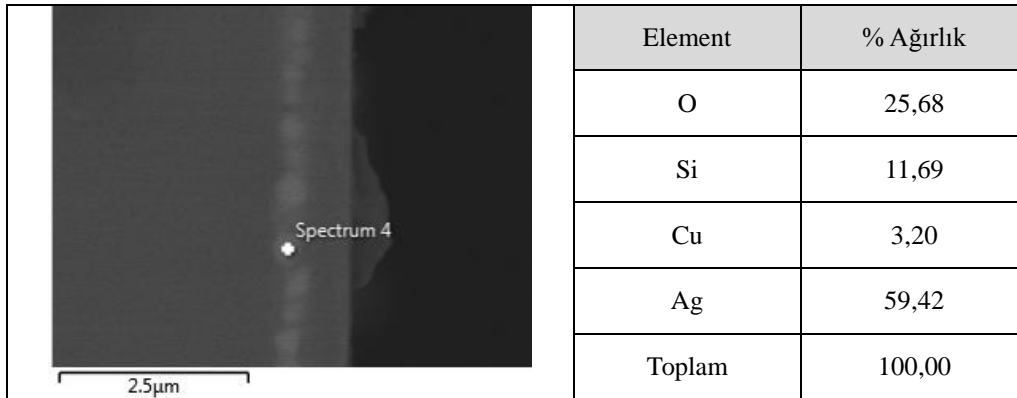
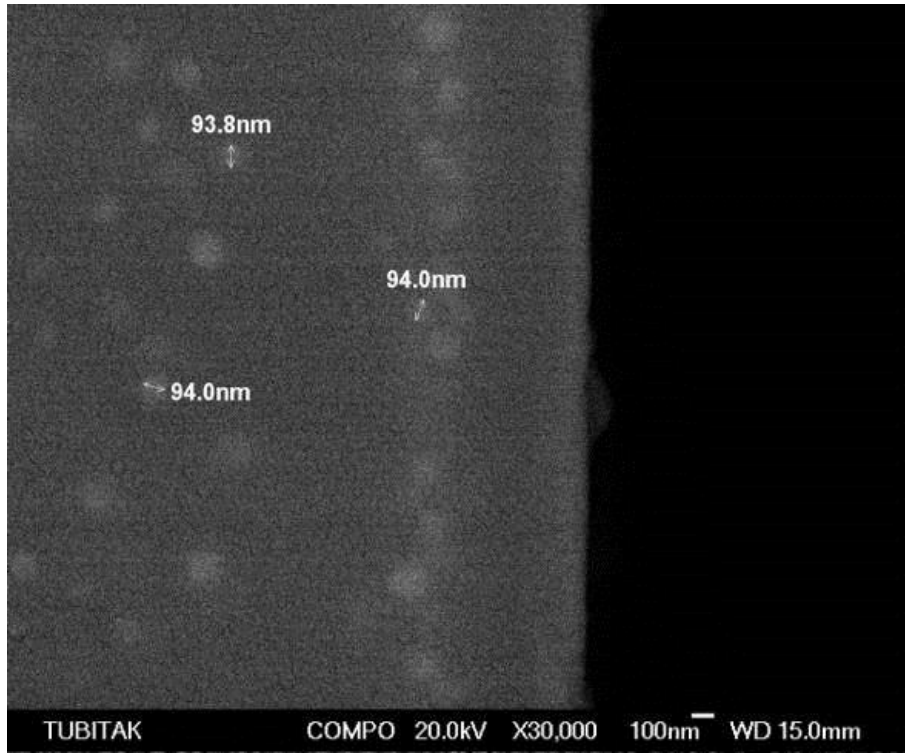
İncelenen numunelerde, X-ışını faz analizleriyle uyumlu olarak; sır üzeri lüster tabakası içinde gümüş ve bakırın varlığı saptanmıştır. Gümüş tek başına olduğunda daha serbest bir bulut şeklinde görüntü sergilerken, bakır ile birlikte olduğunda belirgin küre şeklindedir. Buradan ve bir sonraki bölümde verilen TEM çalışmalarından da görüldüğü üzere gümüş nanotanelerden oluşan kümeler (nano gümüş tane bulutu) şeklinde yapıda yer alırken, bakır taneleri kendi aralarında küme oluşturmamakta ve çoğunlukla gümüş tanelerinin yakınında/yanında çökelmektedir.



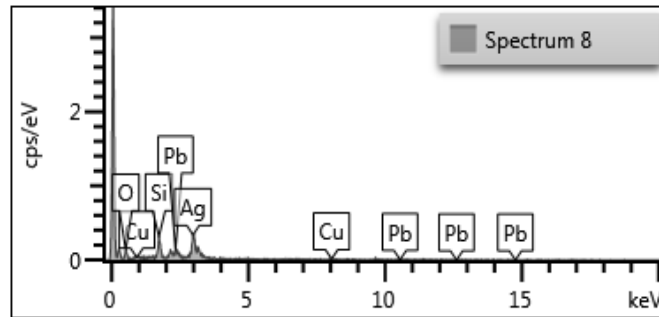
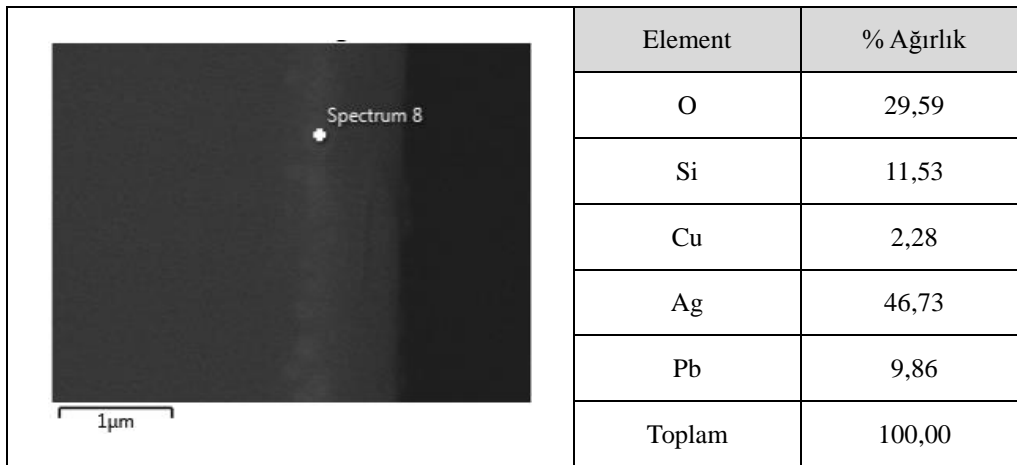
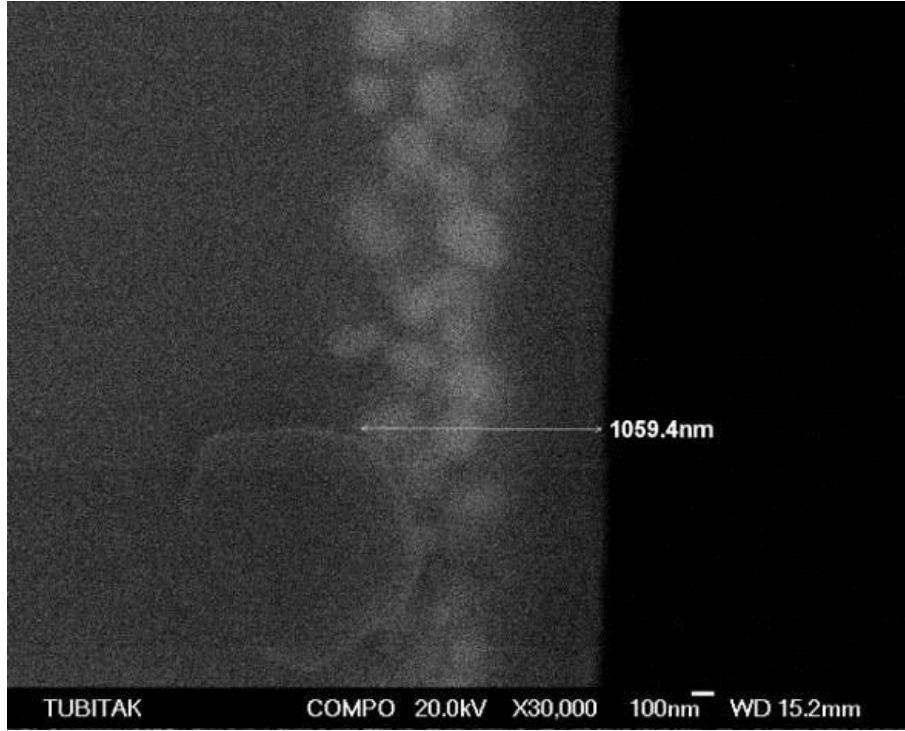
Element	% Ağırlık
O	22,32
Si	22,89
Ca	2,13
Cu	7,42
Ag	12,84
Pb	32,40
Toplam	100,00



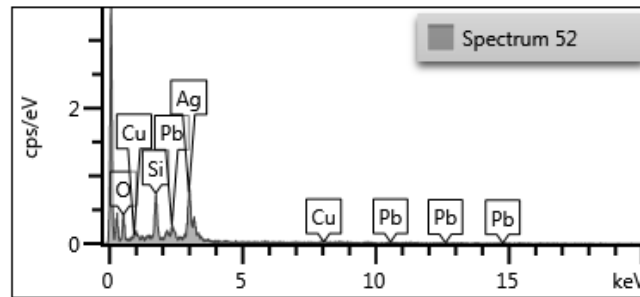
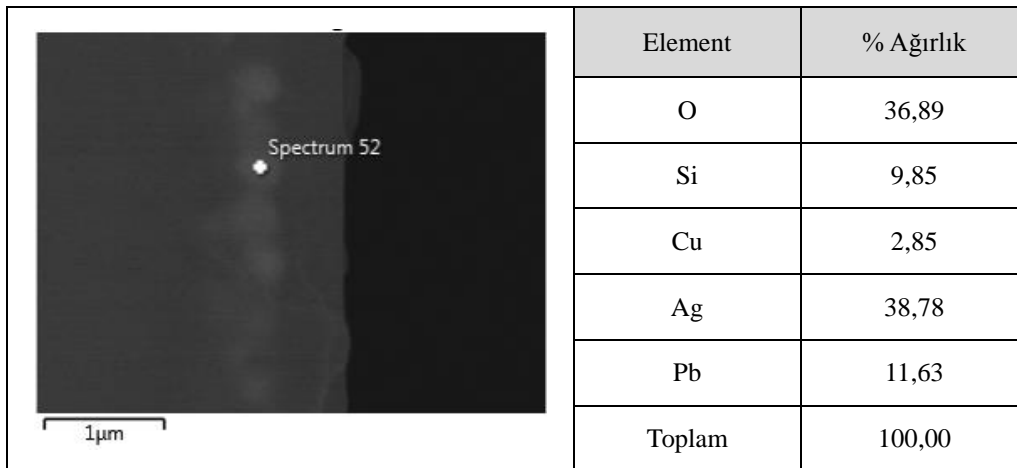
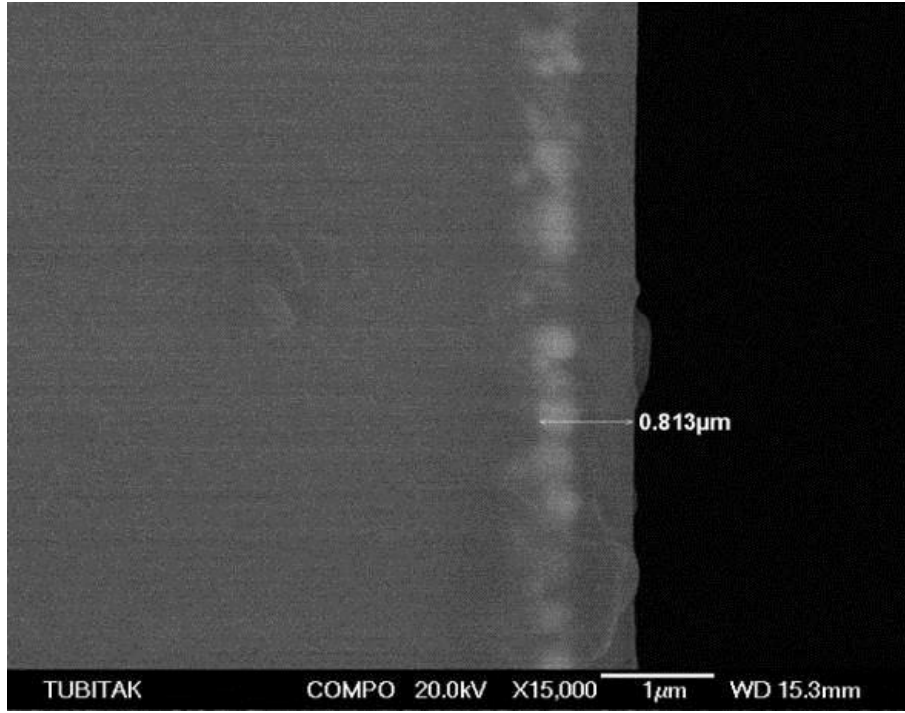
Şekil 5.47. K1-6 614°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi



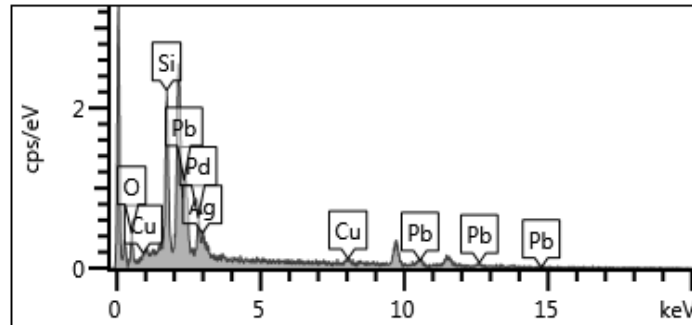
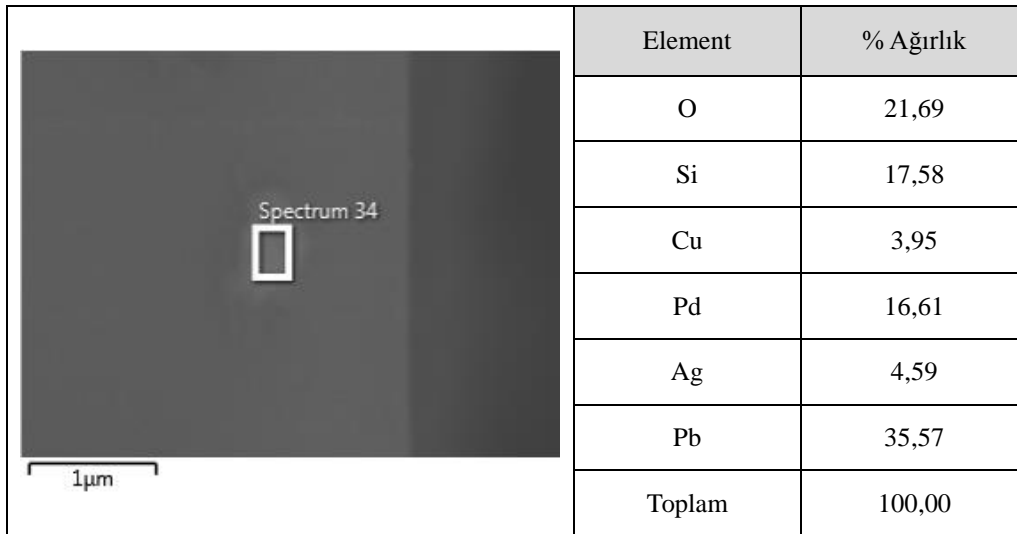
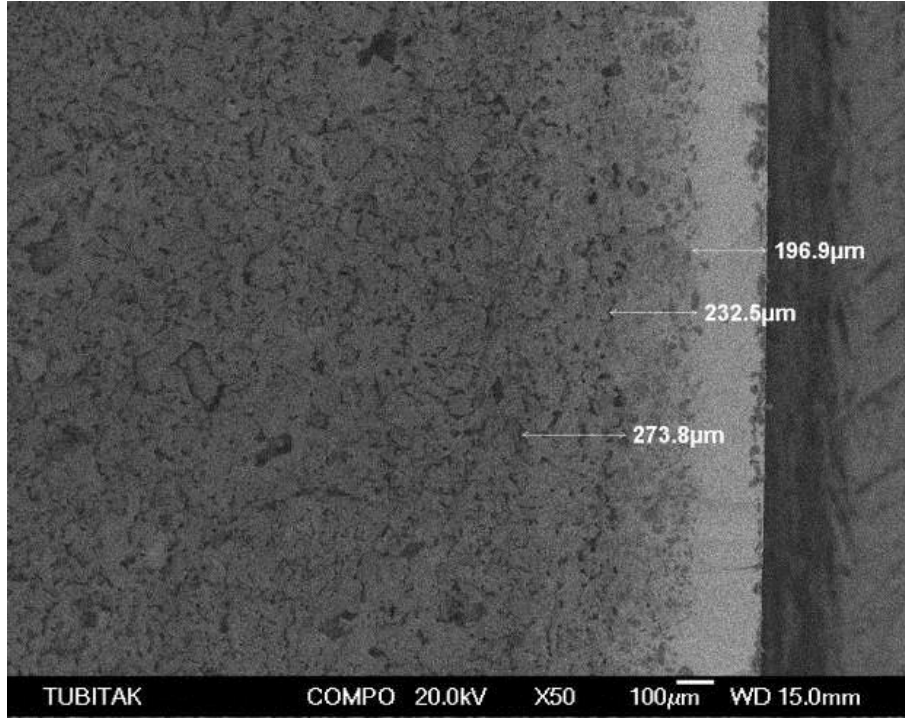
Şekil 5.48. K1-7 614°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numuneye ait SEM görüntüleri ve EDS analizi



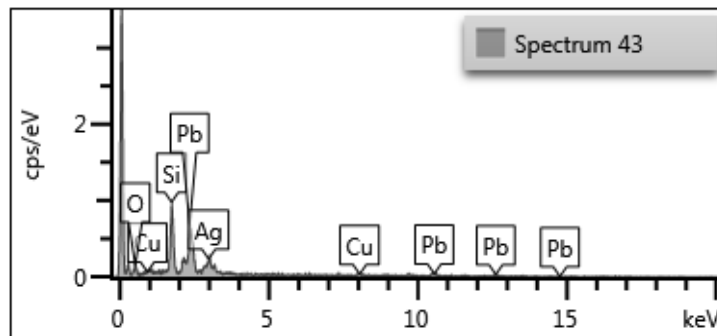
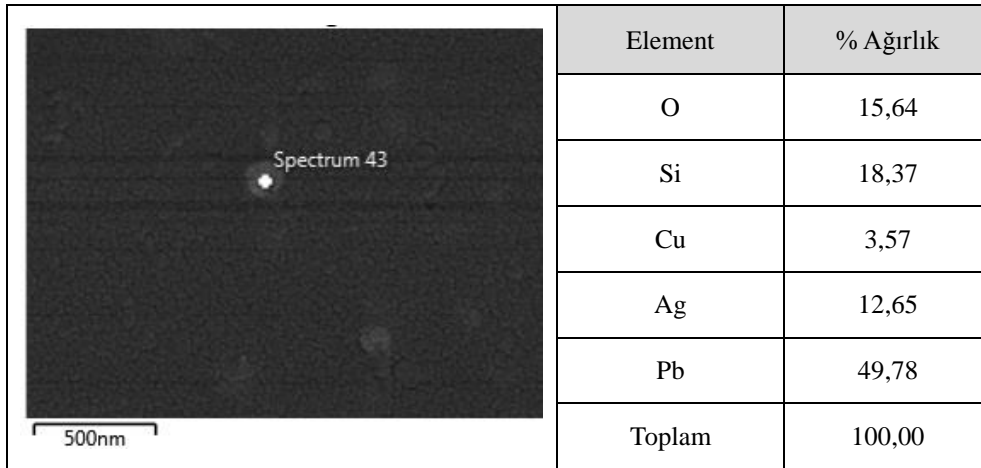
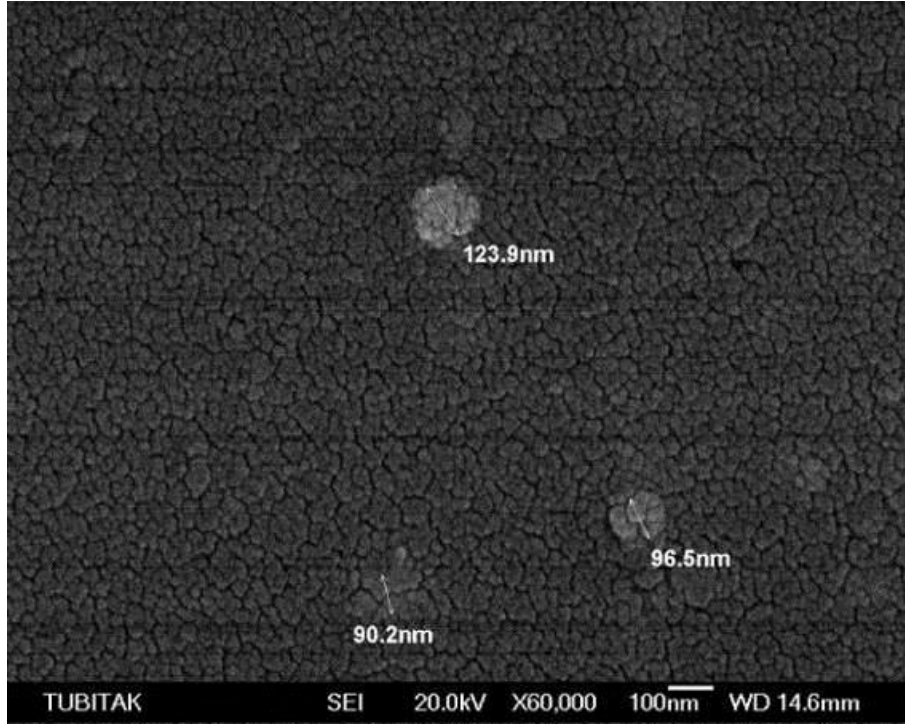
Şekil 5.49. K1-9 614°C 5 dk. 12 naftalin kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numuneye ait SEM görüntüleri ve EDS analizi



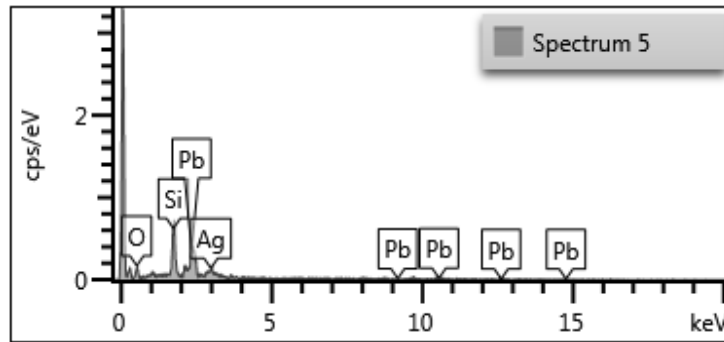
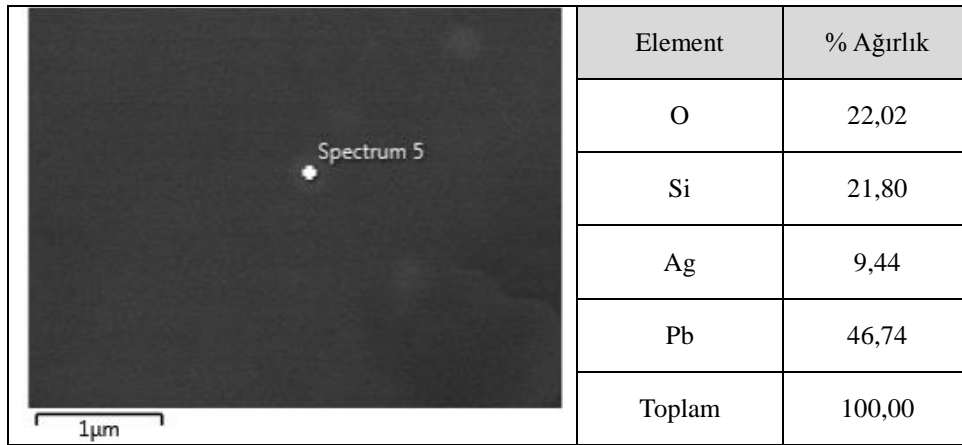
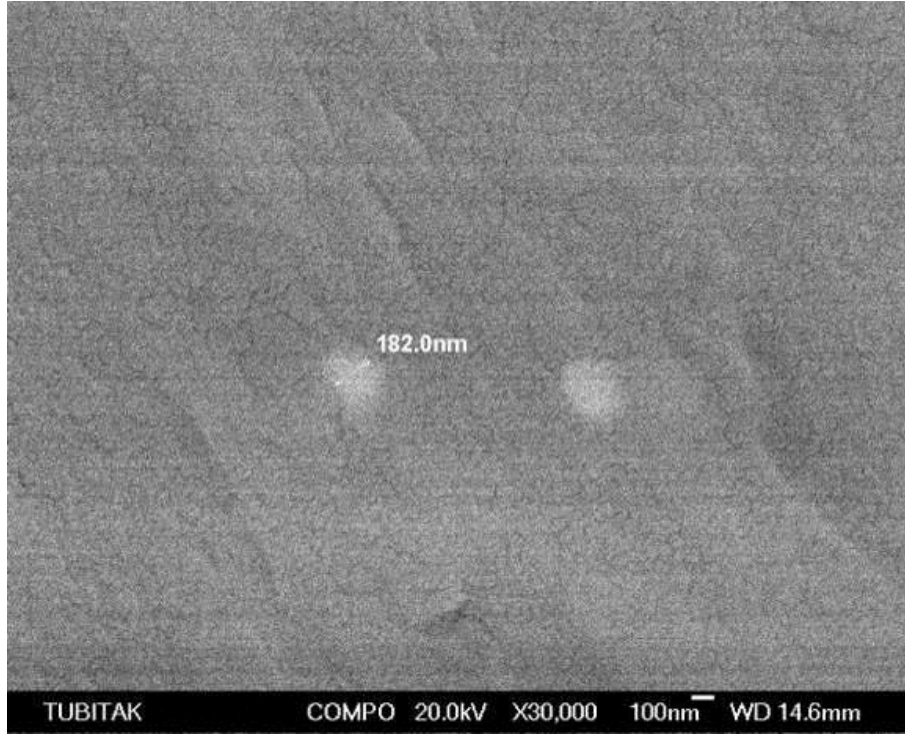
Şekil 5.50. K1-9 625°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi



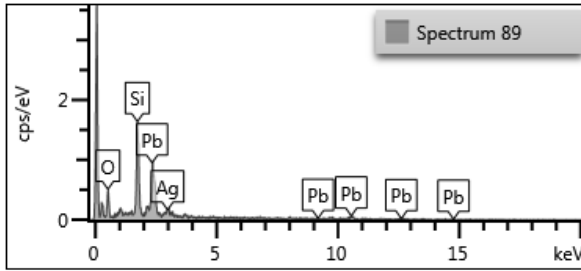
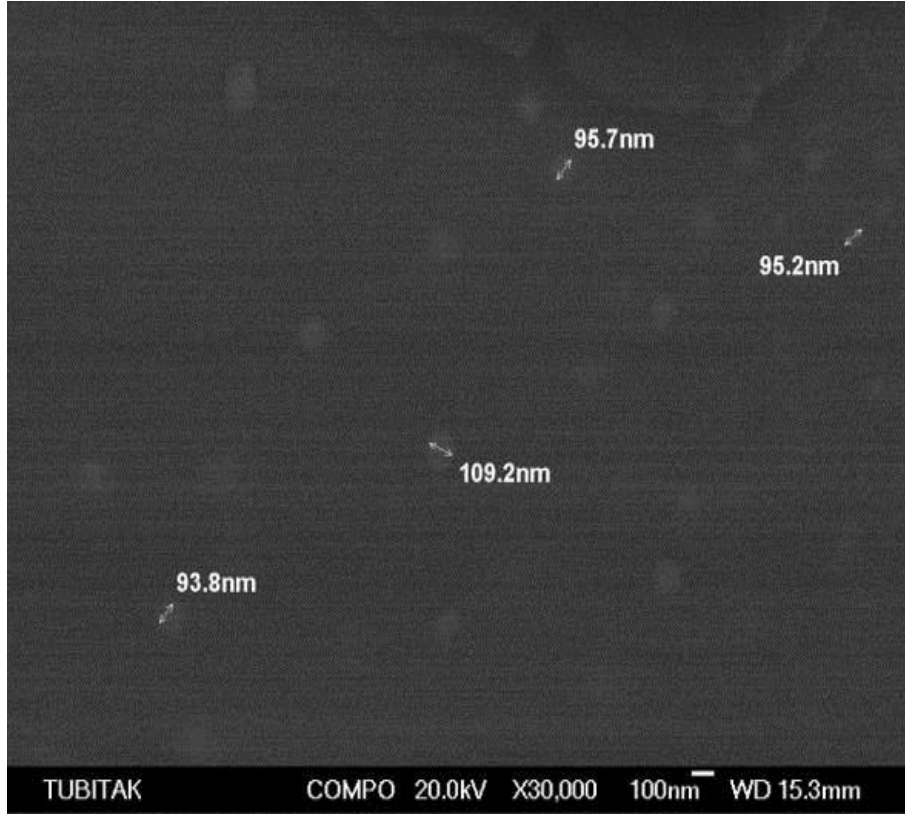
Şekil 5.51. K2-4 550°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numuneye ait SEM görüntüleri ve EDS analizi



Şekil 5.52. K2-6 530°C 5 dk. 70 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi

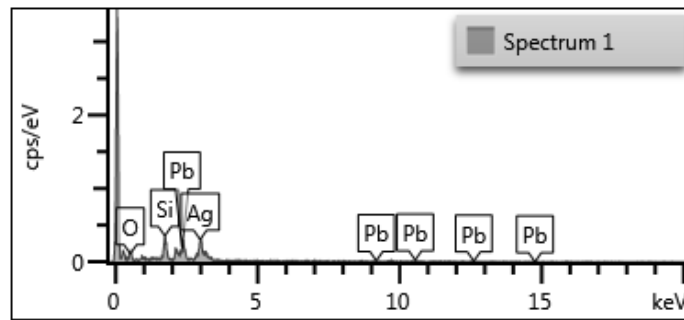
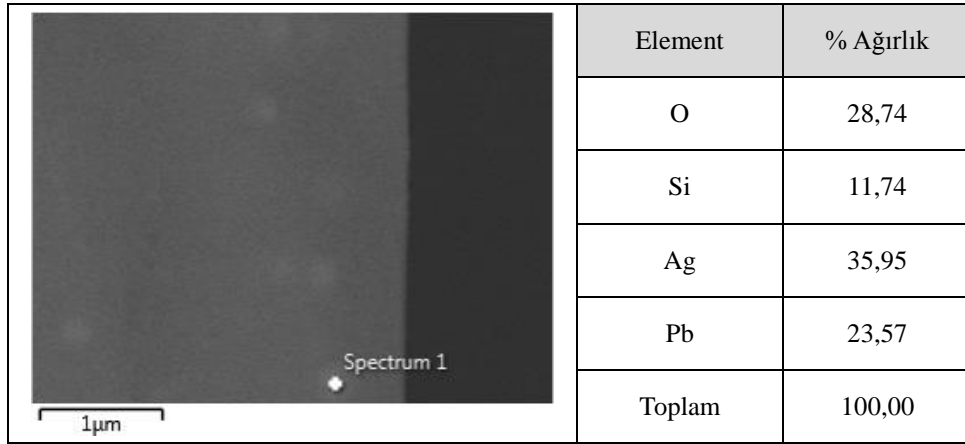
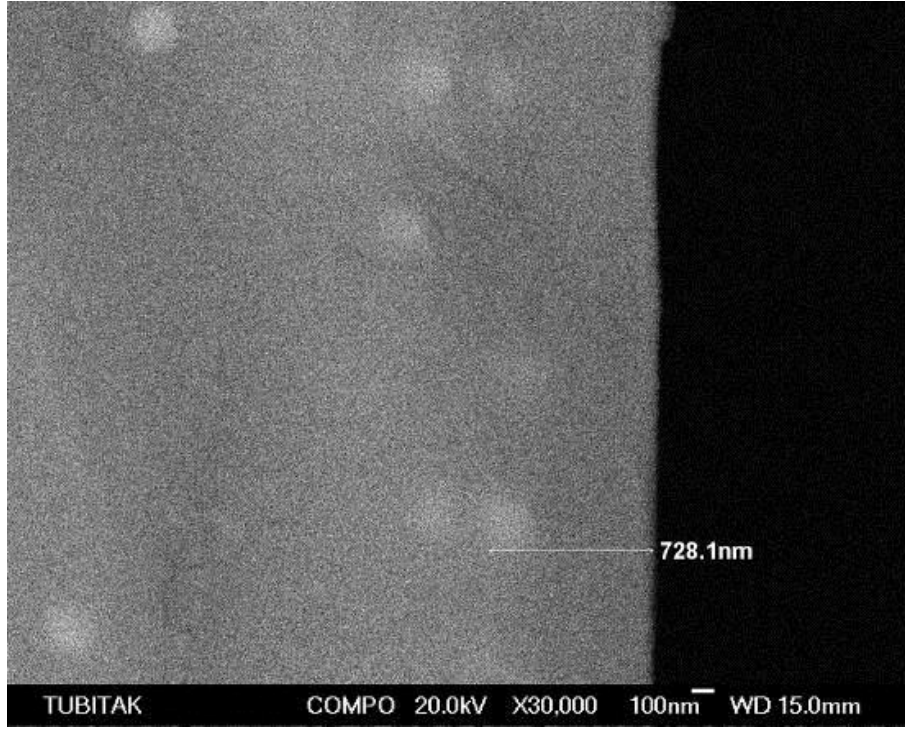


Şekil 5.53. K2-8 550°C 5dk. 35 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numuneye ait SEM görüntüleri ve EDS analizi

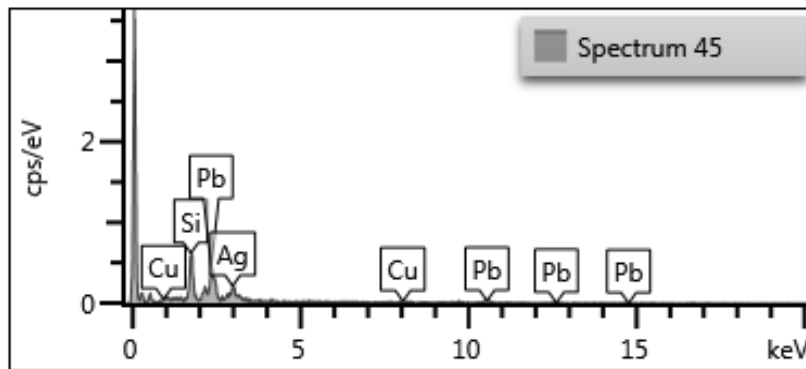
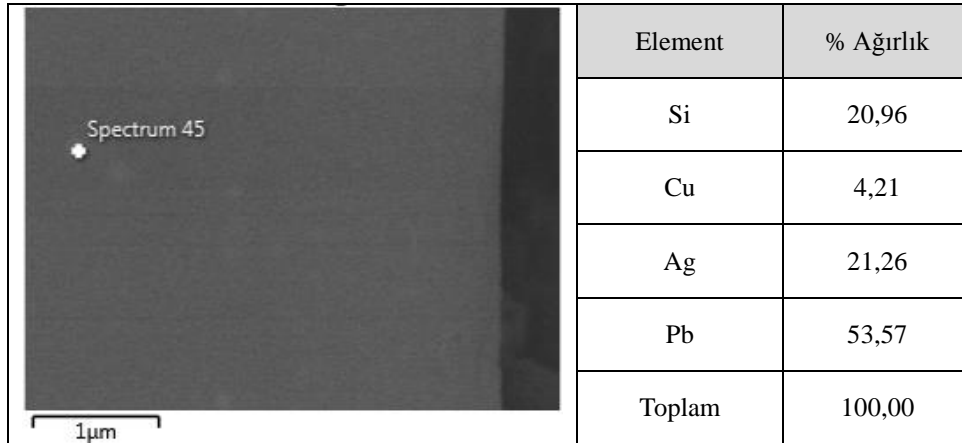
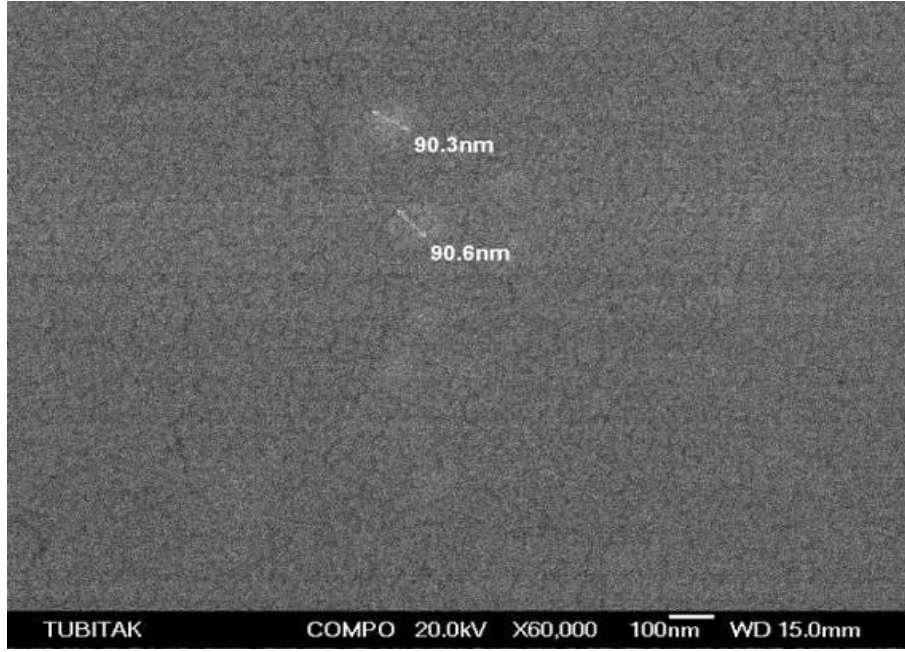


Element	% Ağırlık
O	31,09
Si	19,22
Ag	4,87
Pb	44,82
Toplam	100,00

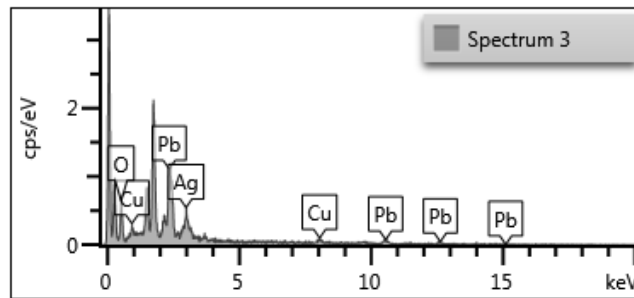
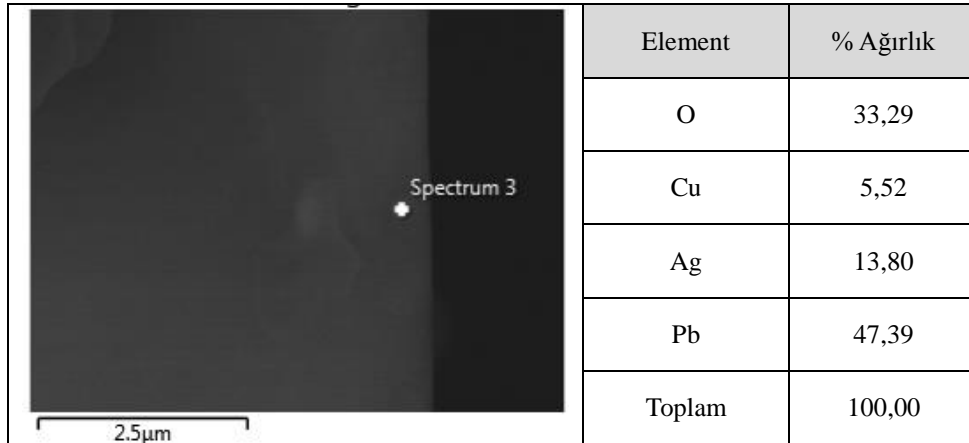
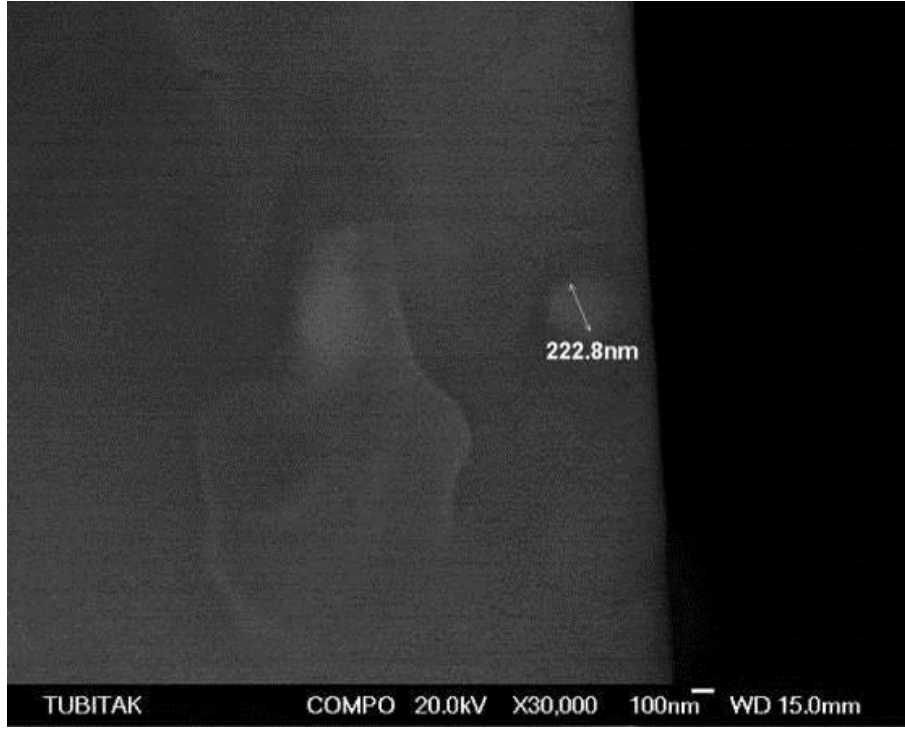
Şekil 5.54. K2-9 550°C 15 dk. 70 gr çıra + 2 naftalin kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi



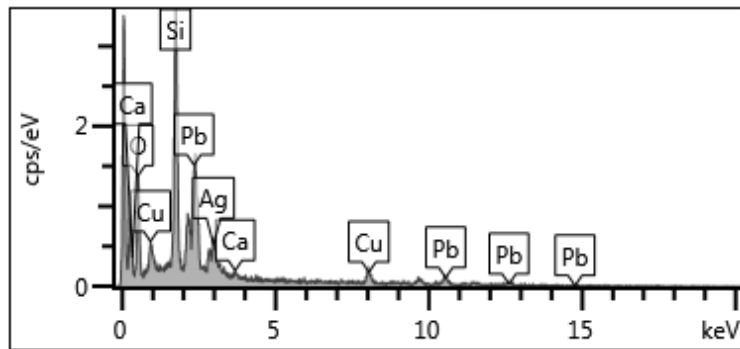
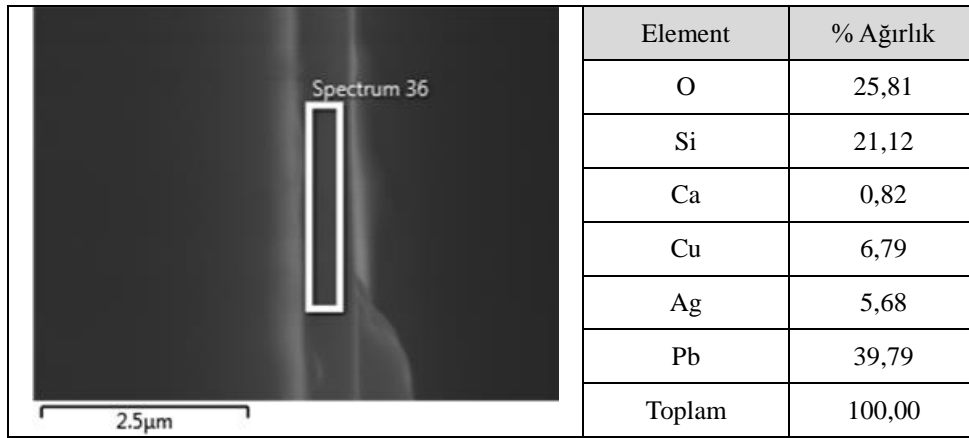
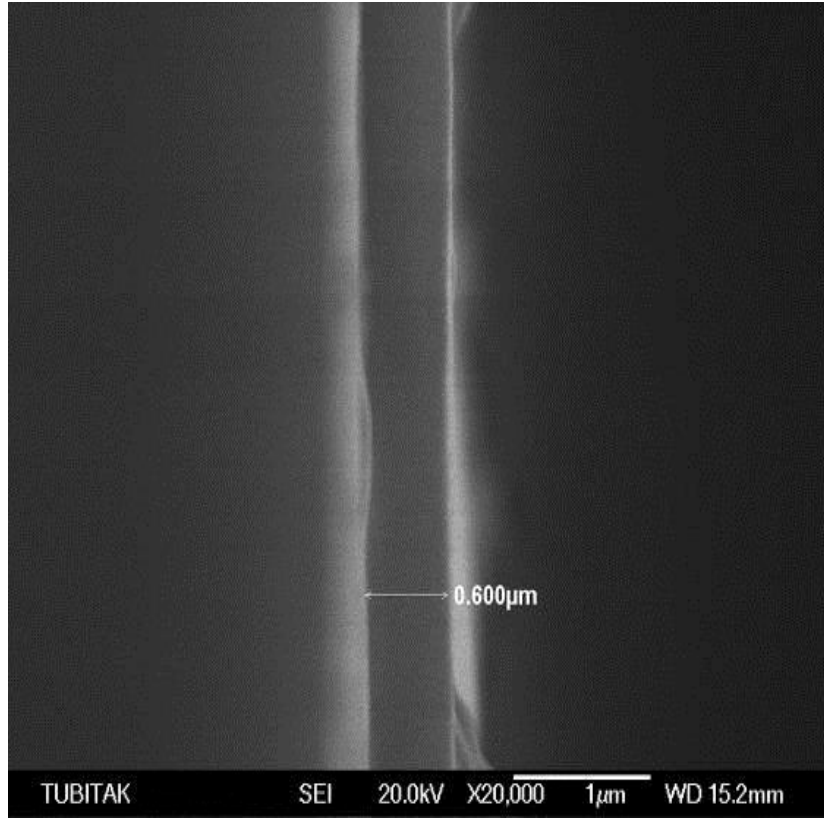
Şekil 5.55. K2-10 550°C 5 dk. 100 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizi



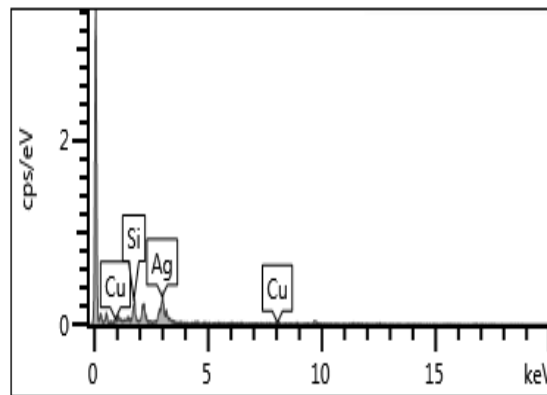
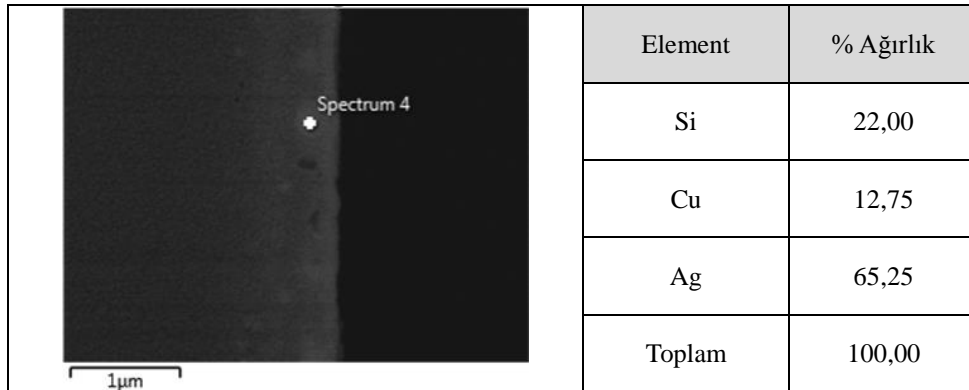
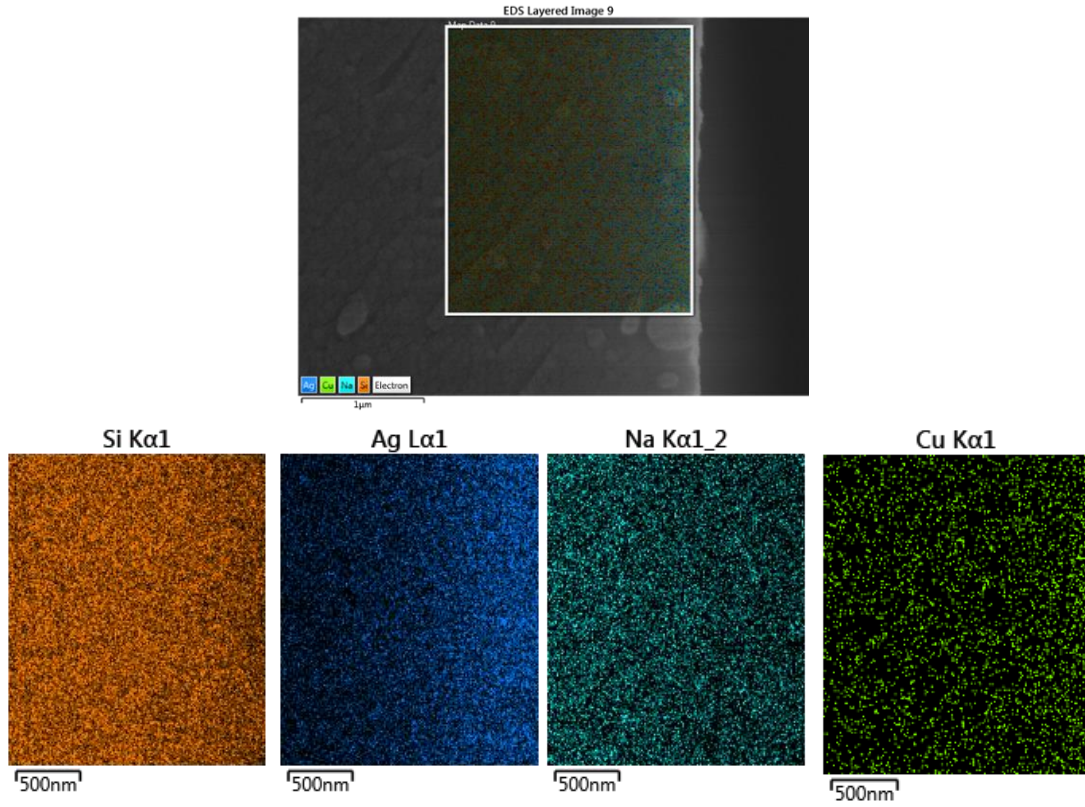
Şekil 5.56. K2-13 530°C 15 dk. 70 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numune SEM görüntüleri ve EDS analizleri



Şekil 5.57. K2-16 550°C 5 dk. 100 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizleri



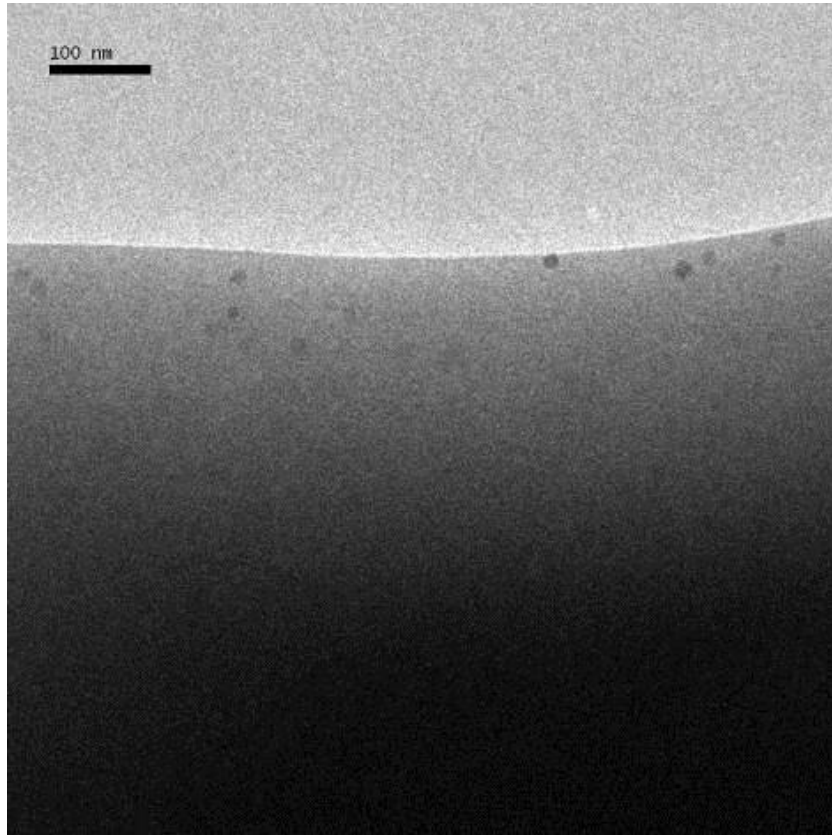
Şekil 5.58. A-6 605°C 5 dk. 12 naftalin kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunenin SEM görüntüleri ve EDS analizleri



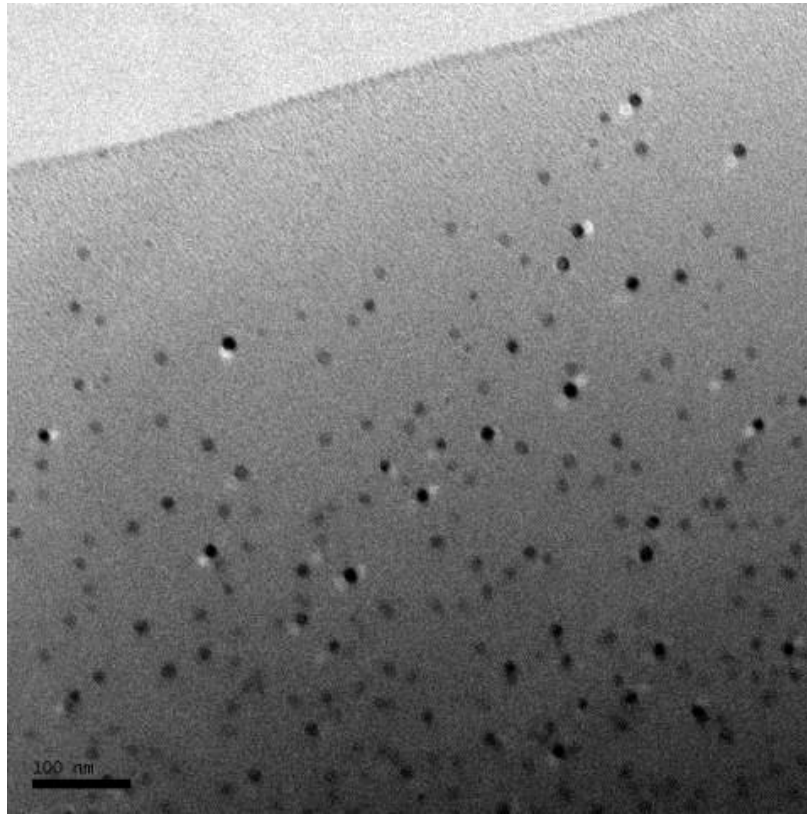
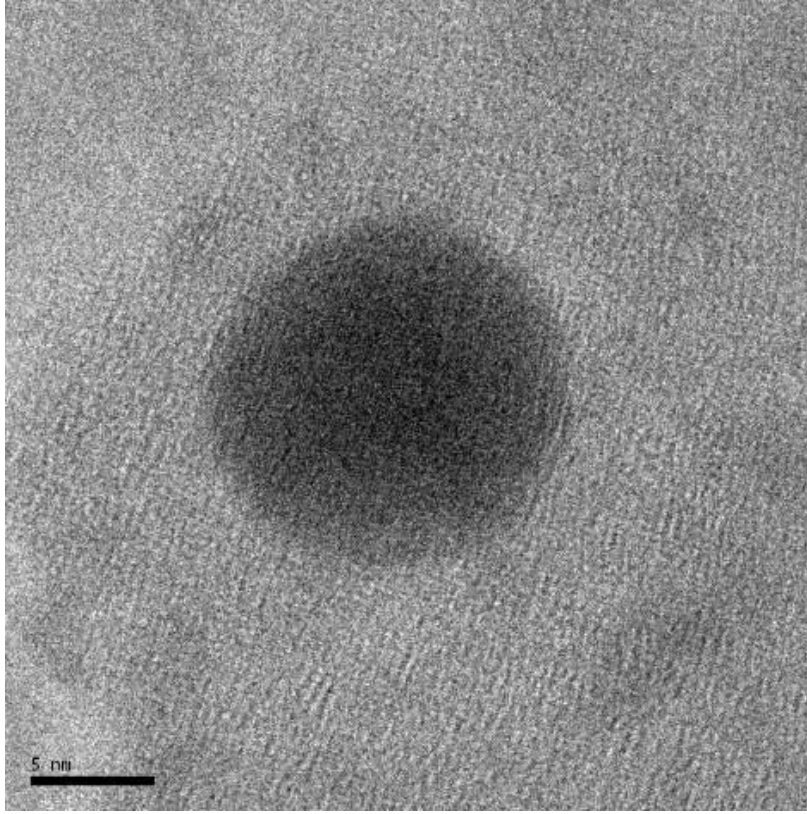
Şekil 5.59. A-16 650°C 5 dk. 100 gr çıra kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numuneye ait SEM görüntüleri, EDS analizleri ve elemental haritalama

Sır üzeri lüster tabakasının mikroyapısını incelemek için JEOL 2100 HRTEM model Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu ile çalışılmıştır. Sır üzeri lüster tabakasının çok ince olması nedeniyle numuneler ayrıca Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan JEOL JEM-ARM200CFEG UHR-Geçirimli Elektron Mikroskop (TEM) ile incelenmiştir.

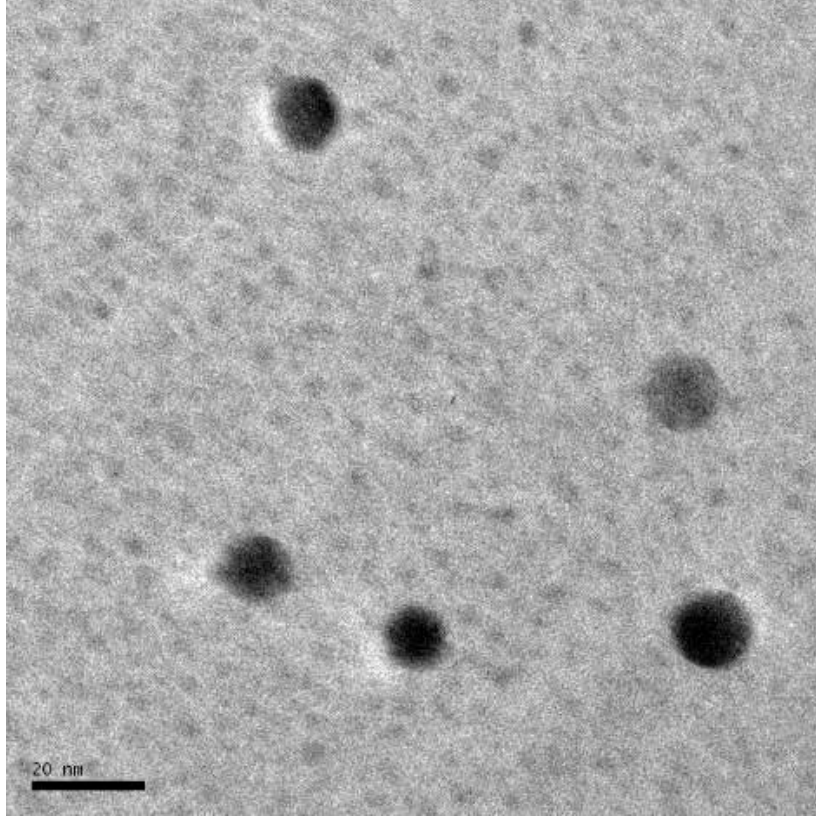
A (alkali) sırası ile sırlanmış İznik çinisi üzerindeki 16. reçete (% 6 gümüş sülfat, % 22 bakır sülfat, % 42 okr, % 30 kaolen) ile oluşturulmuş lüster tabakasında inceleme yapılmıştır. Nano tanelerin tüm tabaka içinde yayıldığı ve boyutlarının da 5-10 nanometre arasında değiştiği belirlenmiştir. SEM analizinde görülen yaklaşık 50-120 nanometre boyutlarındaki metalik gümüşün de aslında tek bir taneyi değil, nano tanelerden oluşan ve nano boyutlu kümeleri gösterdiği anlaşılmıştır (Şekil 5.60). Metalik tanelerin nanoboyutlu olduğu ayrıca bir sonraki bölümde UV-Vis. Spektrometre grafiklerinden de hesaplanmıştır.



Şekil 5.60. A sırası üzerinde 16. Reçete ile elde edilen sır üzeri lüster tabakasını oluşturan nano tanelerin HRTEM görüntüleri

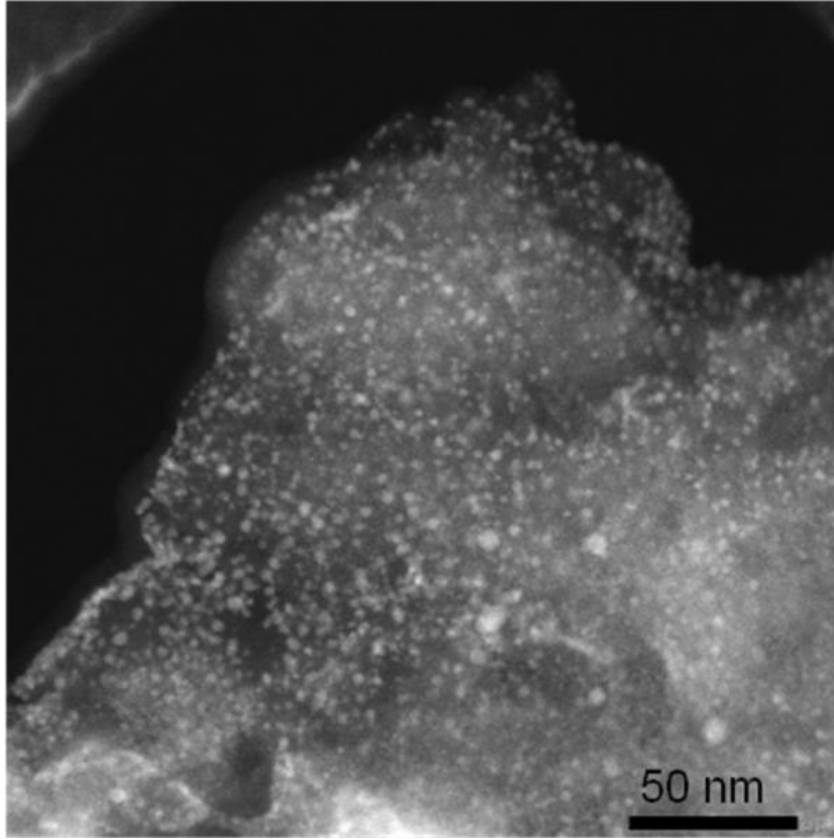


Şekil 5.60 devam. A sırtı üzerinde 16. Reçete ile elde edilen sırtı lüster tabakasını oluşturan nano tanelerin HRTEM görüntüleri



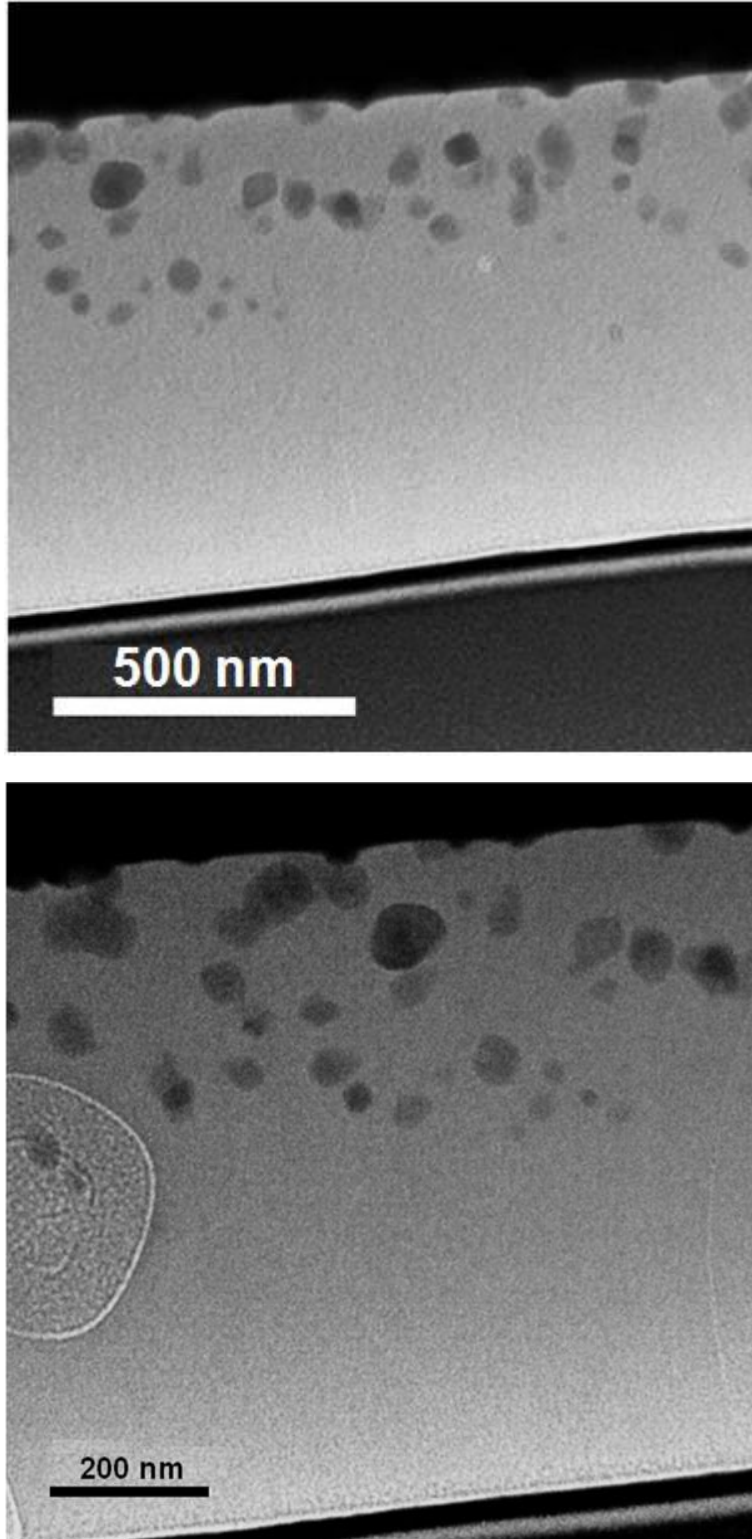
Şekil 5.60 devam. A sırtı üzerinde 16. Reçete ile elde edilen sır üzeri lüster tabakasını oluşturan nano tanelerin HRTEM görüntüleri

K2 (kurşun alkali) sırtı ile sırtlanmış İznik çinisi üzerindeki 10. reçete (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 kaolen) ile oluşturulmuş lüster tabakasında inceleme yapılmış ve Şekil 5.61’de TEM görüntüleri verilmiştir. X-ışını faz analizleriyle uyumlu olarak sır üzeri lüster tabakası içinde gümüşün varlığı saptanmıştır. Gümüş tek başına olduğundan serbest bir bulut şeklinde görüntü sergilemektedir. Nanotane çaplarının ise UV-Vis. spektrometreden elde edilen absorpsiyon grafiklerinde hesaplanan değerler ile örtüştüğü (Tablo 5.70) ve 5-10 nm arasında olduğu görülmüştür.

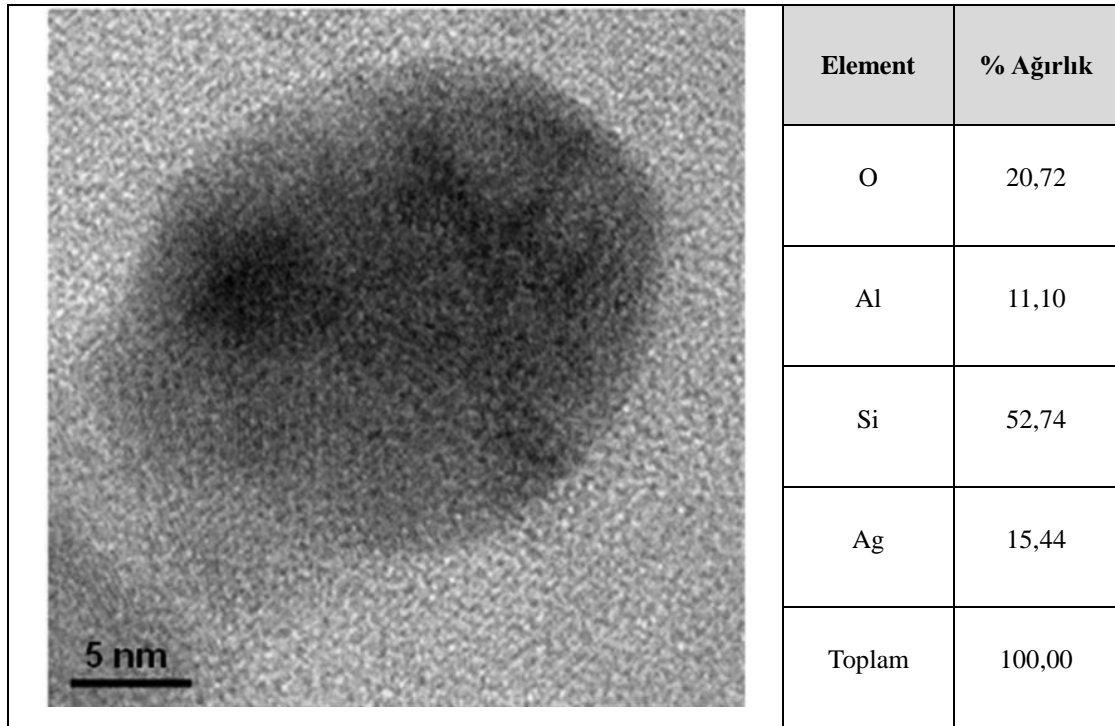
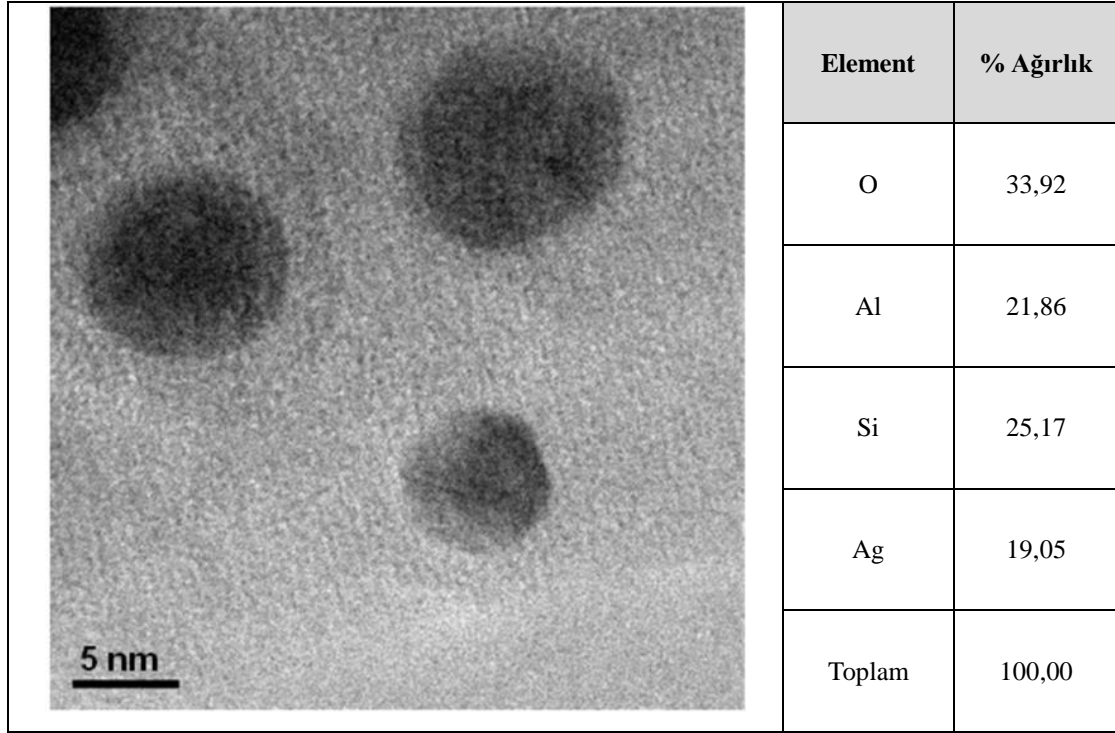


Şekil 5.61. K2-10 550°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numuneye ait TEM görüntüleri

K1 (kurşun alkali) sıırı ile sıırlanmış İznik çınısı üzerindeki 6.reçete (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 kaolen) ile oluşturulmuş lüster tabakasında HRTEM ile yapılan inceleme sonunda elde edilen görüntüler, elementel haritalama ve EDS spektrumları Şekil 5.62-5.64'te verilmiştir. X-ışını faz analizinde kuprit (Cu_2O) ve gümüşün varlığı saptanmıştır. Ancak, EDS spektrumlarında ya da elementel haritalamada gümüşe rastlanmamış sadece bakır tespit edilmiştir. Numunenin alındığı bölgede gümüşün olmaması nedeniyle görüntülenemediği düşünülmektedir. TEM görüntülerinde bakırın tane çapının 10-50 nm arasında değişiklik gösterdiği tespit edilmiştir. Elementel haritalamada görülen altın numune hazırlama aşamasından kaynaklanmaktadır.



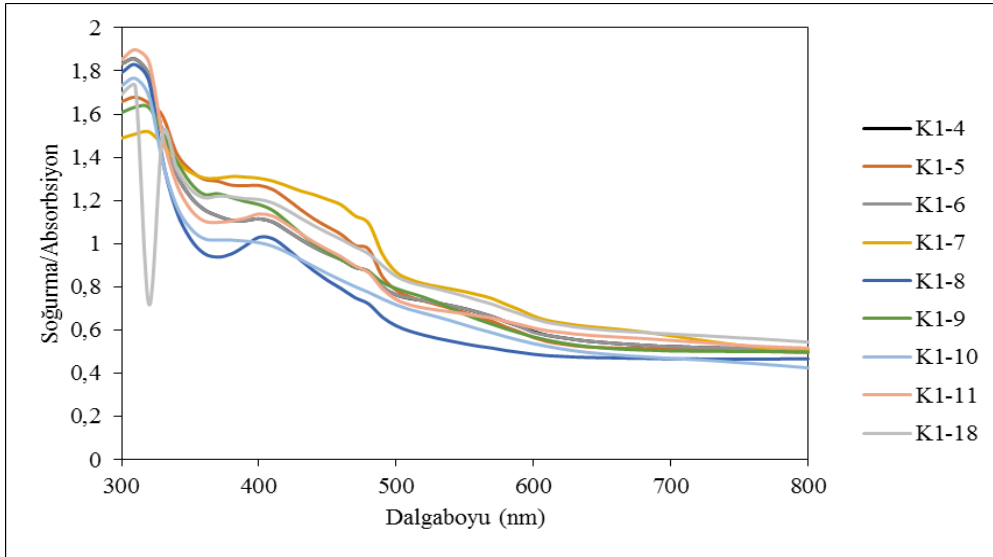
Şekil 5.62. K1-6 625°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numuneye ait TEM görüntüleri



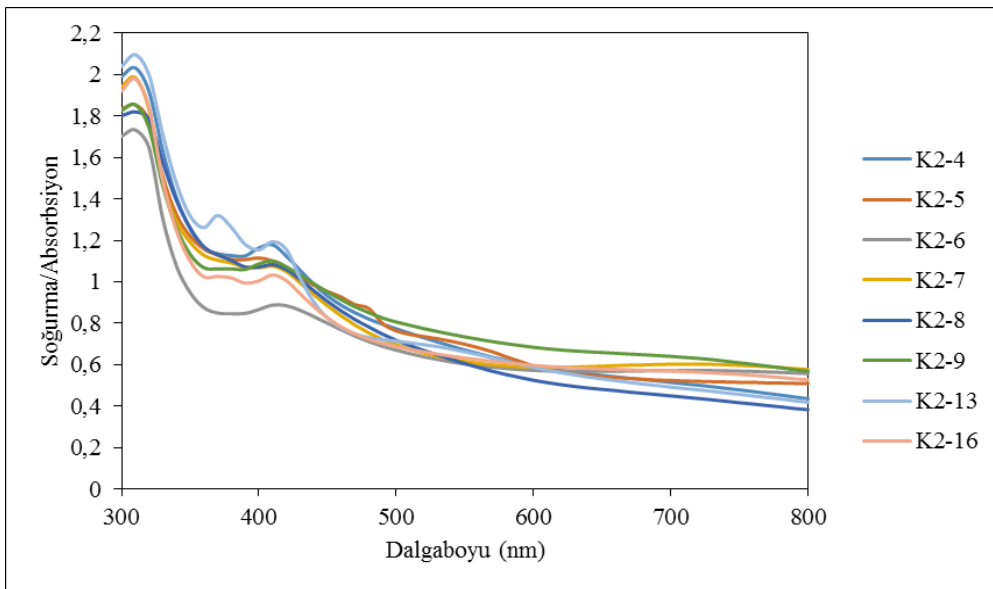
Şekil 5.65. A1-6 615°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numuneye ait HRTEM görüntüleri ve EDS analizi

5.8.4. Lüster ince film tabakası içeren numunelerin optik özellikleri ve tane boyutlarının UV-visible spektrometre ile belirlenmesi

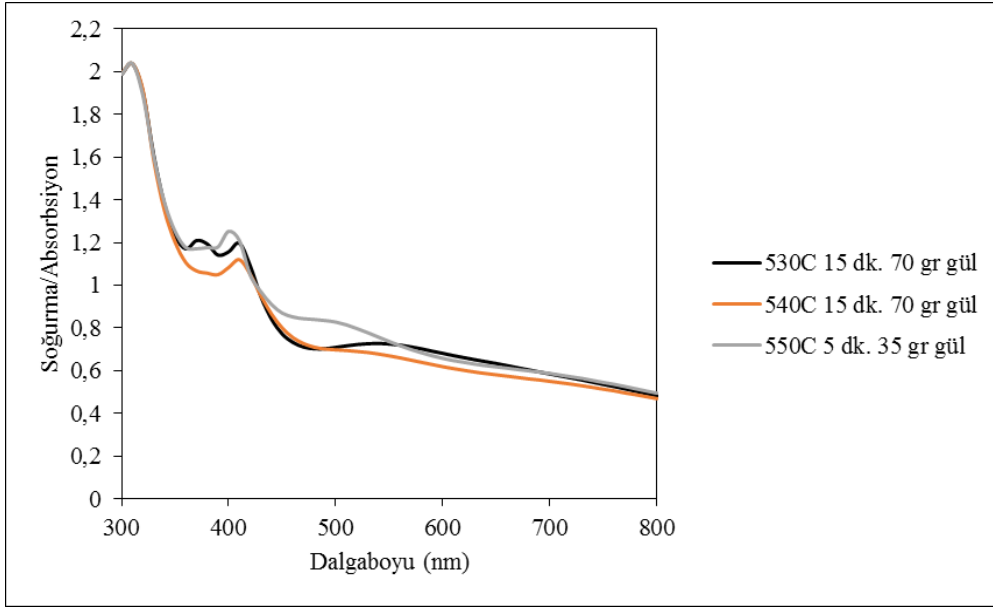
Sır üzeri lüster tabakalarından soğurma (absorption) analiz modunda ölçüm yapılmış ve elde edilen soğurma eğrileri Şekil 5.66-5.70’de verilmiştir.



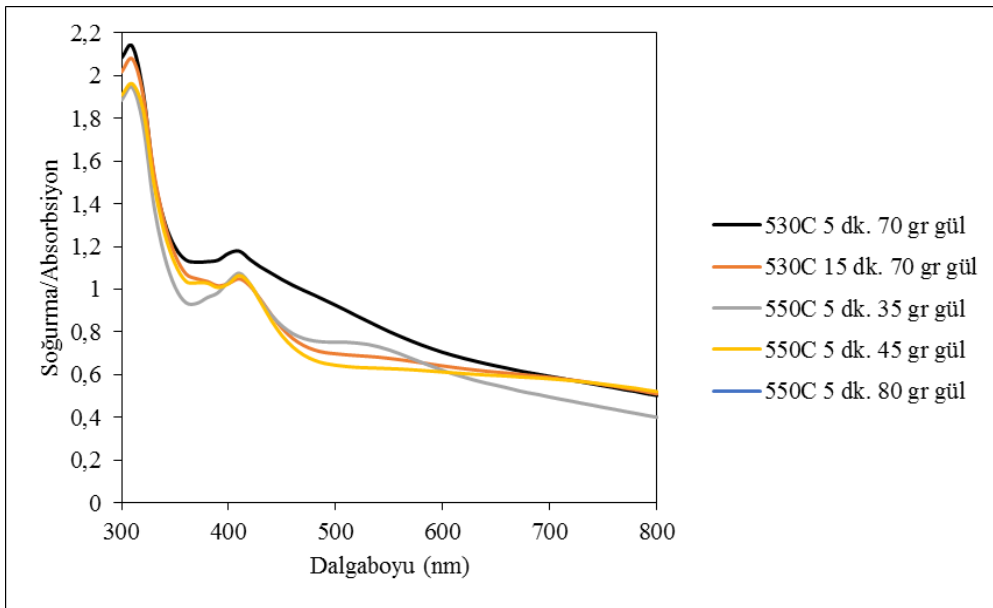
Şekil 5.66. K-1 (kurşun alkali) sırtı üzerine uygulanmış farklı macun reçeteleri ile oluşturulmuş lüster tabakası içeren numunelere ait soğurma grafikleri



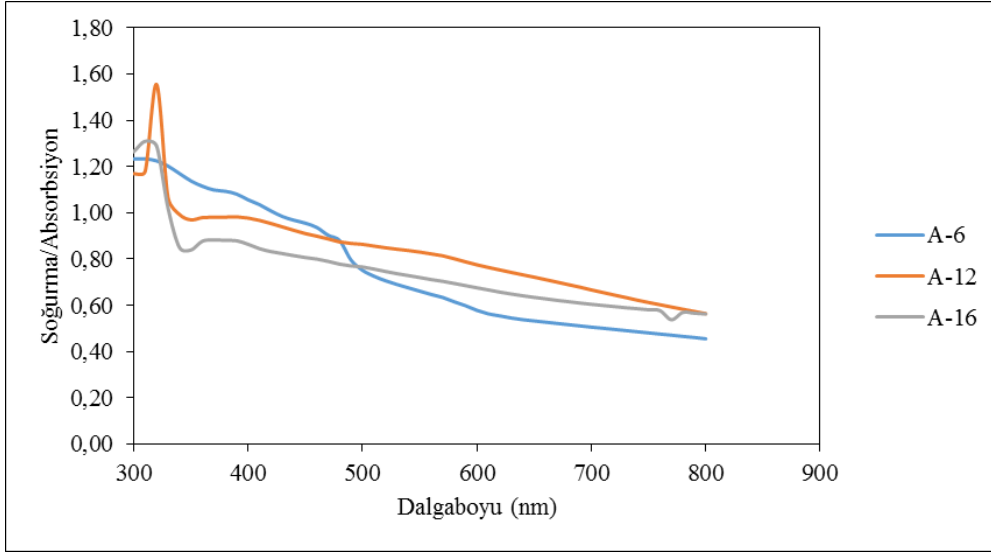
Şekil 5.67. K-2 (kurşun alkali) sırtı üzerine uygulanmış farklı macun reçeteleri ile oluşturulmuş lüster tabakası içeren numunelere ait soğurma grafikleri



Şekil 5.68. K2 (kurşun alkali) sır üzerine uygulanmış 10. reçete ile farklı sıcaklık ve redüklenme sürelerinde elde edilen lüster tabakası içeren numunelere ait soğurma grafikleri



Şekil 5.69. K2 (kurşun alkali) sır üzerine uygulanmış 11. reçete ile farklı sıcaklık ve redüklenme sürelerinde elde edilen lüster tabakası içeren numunelere ait soğurma grafikleri



Şekil 5.70. A (alkali) sırtı üzerine uygulanmış farklı macun reçeteleri ile oluşturulmuş lüster tabakası içeren numunelere ait soğurma grafikleri

Sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunelerde nano gümüş ve bakır tanelerinin bulunmasından dolayı UV-visible absorpsiyon spektrumlarında yüzey plazmon rezonans (SPR) pikleri mevcuttur. SPR; bir yüzeyde bulunan nanoboyuttaki metal parçacıkların, UV-visible bandında elektromanyetik dalgalarla uyarılması sonucu, yüzeydeki tüm atomların elektronlarının belli bir frekans (ya da dalgaboyu) değerinde rezonansa girerek maksimum enerji soğurması durumudur. SPR absorpsiyon pikleri, nanotanelerin şekil, yapı ve boyutuna; camsı ortamın yapısına göre bir dalgaboyunda karakteristik bir pik vermektedirler. Absorpsiyon pikinin genişliği, nanotanelerin boyutları ile ilişkilidir. SPR pik konumları esas olarak camsı matriksin dielektrik özelliklerine (SPR pikinin kıvrıla kayması dielektrik değerinin artması ile), aynı zamanda nanopartiküllerin boyutuna dayanmaktadır [59]. Aşağıdaki formülde belirtildiği gibi gömülerek kümelenen nano boyutlu malzemenin ortalama yarıçapı bulunurken, her element için özel olarak tanımlanmış bir Fermi hızı (gümüş için, $V_f=1,39 \times 10^8$ cm/s) ile bu malzemenin deneysel olarak ölçülen yüzey plazmon titreşim değerinin karesi çarpılmaktadır. Bu değerler ışık hızı, deneysel olarak ölçülen rezonans titreşimi gibi formülde bulunan değişkenlerin çarpımına bölünerek ortalama bir yarıçap elde edilmektedir. Absorpsiyon piklerinden giderek hesaplanan tane yarıçap değerleri Tablo 5.68-5.70'de verilmiştir.

Tablo 5.68. K1 sırası üzerindeki farklı lüster macunları ve pişirim koşulları ile elde edilmiş sır üzeri lüster tabakalarının özellikleri

Numune Adı	T _{max} (°C)	Redükleme Şartı	Redükleyici Miktarı	Metalik Parlaklık	Kompozisyon (%)	UV-Vis		
						Dalga boyu (nm)	FWHM (nm)	Tane yarıçapı (hesaplanan) (nm)
K1-4	650	5 dk	45 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 27 Gümüş sülfat: 7 Kaolen: 66	405	34	3,559
K1-5	650	5 dk.	45 gr.gül	Var	Bakır sülfat: 27 Gümüş sülfat: 7 Okr: 66	405	32	3,782
						479	14	12,093
K1-7	625	5 dk	45 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 27 Gümüş klorür: 7 Okr: 66	456	17	9,025
						479	14	12,093
						566	49	4,824
K1-8	625	5 dk	45 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 27 Gümüş nitrat: 7 Kaolen: 66	404	34	3,542
						480	11	15,456
K1-9	650	5 dk	45 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 27 Gümüş nitrat: 7 Okr: 66	405	27	4,482
						479	9	18,812
K1-10	625	5 dk	45 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 27 Gümüş karbonat:7 Kaolen: 66	405	67	1,806
K1-11	625	5 dk	45 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 27 Gümüş karbonat:7 Okr: 66	404	46	2,618
						478	14	12,043
K2-13	550	5 dk	80 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 32 Gümüş karbonat:3 Okr: 35 Kaolen: 30	415	24	5,295
K2-16	530	15 dk	70 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 22 Gümüş sülfat: 6 Okr: 42 Kaolen: 30	413	33	3,814

Tablo 5.69. A sırası üzerindeki lüster macunları ve pişirim koşulları ile elde edilmiş sır üzeri lüster tabakalarının özellikleri

Numune Adı	T _{max} (°C)	Redükleme Şartı	Redükleyici Miktarı	Metalik Parlaklık	Kompozisyon (%)	UV-Vis		
						Dalga boyu (nm)	FWHM (nm)	Tane yarıçapı (hesaplanan) (nm)
A1-6	650	5 dk	45 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 27 Gümüş klorür: 7 Kaolen: 66	455	17	8,986
						478	13	12,969

Tablo 5.70. K2 sırası üzerindeki farklı lüster macunları ve pişirim koşulları ile elde edilmiş sır üzeri lüster tabakalarının özellikleri

Numune Adı	T _{max} (°C)	Redükleme Şartı	Redükleyici Miktarı	Metalik Parlaklık	Kompozisyon (%)	UV-Vis		
						Dalga boyu (nm)	FWHM (nm)	Tane yarıçapı (hesap lanan) (nm)
K2-4	550	5 dk	45 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 27 Gümüş sülfat: 7 Kaolen: 66	408	35	3,509
K2-5	530	15 dk	70 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 27 Gümüş sülfat: 7 Okr: 66	411	44	2,832
K2-6	550	5 dk	35 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 27 Gümüş klorür: 7 Kaolen: 66	414	55	2,299
K2-7	550	5 dk	80 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 27 Gümüş klorür: 7 Okr: 66	413	41	3,069
K2-8	550	5 dk	80 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 27 Gümüş nitrat: 7 Kaolen: 66	413	39	3,227
FK2-9	550	5 dk	80 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 27 Gümüş nitrat: 7 Okr: 66	410	47	2,639
K2-10	530	15 dk	70 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 27 Gümüş karbonat:7 Kaolen: 66	411	26	4,794
	540	15 dk	70 gr. gül			410	30	4,134
	550	5 dk	35 gr. gül			404	19	6,339
K2-11	590	5 dk	35 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 27 Gümüş karbonat:7 Okr: 66	422	39	3,369
			70 gr. gül			406	31	3,923
	530	15 dk	70 gr. gül			412	36	3,479
			35 gr. gül			410	38	3,264
	550	5 dk	45 gr. gül			412	35	3,578
			80 gr. gül			409	39	3,165
K2-12	602	5 dk	100 gr. çıra	Var	Bakır karbonat: 32 Gümüş karbonat: 3 Okr: 35 Kaolen: 30	432	60	2,295
K2-13	550	5 dk	80 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 32 Gümüş karbonat:3 Okr: 35 Kaolen: 30	415	24	5,295

Burada ölçülen SPR piklerinin büyüklüğü, tane boyutunu büyütücü etkiye sebep olurken, ortaya çıkan pikin rezonans titreşiminin ölçüsü de çapa ters oranda etki etmektedir [75].

$$R = \frac{V_f \lambda_p^2}{2\pi C \Delta\lambda} \quad (5.3)$$

Denklem 5.3'te;

R: ortalama tane yarıçapı

$\Delta\lambda$ (FWHM): optik absorpsiyon pikinin maksimum şiddetinin yarısının genişliği

V_f : elektronların Fermi hızı (Bakır= 1.57×10^8 cm/s, Gümüş= 1.39×10^8 cm/s)

λ_p : SPR pikinin olduğu karakteristik dalga boyu

C: Işık hızıdır.

UV-vis absorpsiyon spektrumunda görülen ikili pikler, gümüş nanopartiküllerinin varlığının yanı sıra bunların bir dizi halinde bir araya gelmesi ile de ilişkili olabilmektedir. İki absorpsiyon piki arasındaki uzaklık arttığında, zincirde bulunan tane sayısı da artmakta ve aralarındaki uzaklık azalmaktadır. Taneler arası mesafe boyutlarının % 15'ini geçtiğinde iki pik bağımsız nanotanelerin tek bir absorpsiyon SPR piki olarak birleşmektedir. Bundan dolayı optik veriler birbirine temas eden uzun dizilerin varlığını ($N > 10$) belirlemektedir [59]. Gümüş için SPR bandının pozisyonu ve şekli, kümelenmiş tanelerin yapısı ve dağılımı metalin dielektrik özellikleri ve kompoziti oluşturan matriks ile ilgilidir. SPR piklerinde görülen kaymalar gümüş için bakıra oranla daha fazladır. Bu piklerin kayması kümelenen malzemenin boyutu ile değişmektedir. Kıvılcık kayma büyüyen küme boyutu ile bakır içeren numunelerde gözlenirken; gümüş kümelerinin büyümesi ile ters yöne bir kayma gözlenmektedir. Küçük metal kümeler için iletkenlik elektronlarının saçılmasından dolayı, elektron yoğunluğunun düşmesi ve bu da SPR pik pozisyonunun değişimine sebep olmaktadır. Lüster ince film tabakasının optik özellikleri sıra içerisinde iyon halinde bakır bulunmasından etkilenmektedir. Bakır belirli bir oksidasyonda ise sıranın kırınım indisini de etkilemekte ve dahası sıranın rengine de direkt olarak katkıda bulunmaktadır [85].

K1 sırası üzerine uygulanan 4. (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 kaolen) ve 5. Reçetelere (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 okr) bakıldığında, aynı pişirim rejimi ve redükleyici malzeme miktarında, analiz sonucu gümüş piklerine rastlanmaktadır. 5. Reçetede analizde, gümüş pikinde maviye kayma görülmüş ve bunun büyüyen tane yarıçapı ve reçetede bakır varlığı ile açıklanabileceği düşünülmüştür. Yapılan tane yarıçapı ölçümlerinde kayma olmayan 4. Reçetede hesaplanan 3.5 nm tane yarıçapının, 5. Reçetede 3.7 ve 12 nm gibi 2 ayrı boyut verdiği görülmektedir.

K1 sırası, 7. Reçete (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 okr) için analiz yapıldığında maviye kayma olan 2 adet gümüş pikinin yanı sıra bakır piki de görülmüştür. Maviye kayma olan gümüş piklerinde, tane yarıçaplarının büyümesi hesaplanarak doğrulanmıştır.

K1 sırası, 8. Reçete (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 kaolen) için 625°C sıcaklık ve 45 gr gül ağacı ile yapılan analiz sonucunda reçetede bulunan bakır miktarı ile ilgili olduğu düşünülerek, gümüş piklerinde maviye kayma ve tane çaplarında büyüme gözlemlenmiştir. 9. Reçetede de 8 numaralı ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Sıcaklık değişikliği ve reçetede bulunan gümüş kaynağının farklılığı ve rezonans genişliklerinin farklılığı sonucu tane yarıçapları arasındaki farkın daha fazla olduğu düşünülmektedir. Çünkü gümüş pik konumları arasındaki fark azdır.

K1 sırası için, 5. Reçete (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 okr) ve 9. Reçete (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 okr) arası bir karşılaştırma yapıldığında, pişirim rejimleri, redükleyici malzeme miktarları ve bekleme sürelerinin aynı olduğu görülürken, gümüş kaynağı nitrat ve sülfatlı gümüş bileşikleri olarak farklılık göstermektedir. Gümüş piklerinin dalgaboyları iki reçete için de aynı olmasına rağmen, rezonans genişlikleri fark göstermiştir. Gümüş nitrat kaynaklı reçetede partikül yarıçapının, sülfat kaynaklı olana göre daha geniş bir aralıkta olduğu görülmektedir.

K2 sırası üzerine uygulanan 4. Reçete (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 kaolen) ile elde edilen lüster ince film tabakası içeren numunede yapılan soğurma testi sonucunda 408 nm dalgaboyunda karakteristik Ag piki elde edilmiştir. Reçetede bulunan gümüş sülfatın, redükleyici atmosferde metalik gümüşe indirgenmesi ve bunun sonucu olarak da literatürde olduğu gibi, karakteristik dalgaboyunda pik verdiği düşünülmektedir [76].

5 numaralı reçete, K2 sırası üzerine uygulanması ile (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 okr), 530°C maksimum rejim sıcaklığında 15 dk bekleme süresi ve 70 gr gül ağacı kullanılarak 411 nm dalgaboyunda gümüş piki elde edilmiştir. Benzer dalgaboyunda görülen karakteristik gümüş pikinin rezonans genişliği farklı olduğundan, tane yarıçapında bir düşüş gözlenmiştir. Ayrıca, 4. Reçeteden farklı olarak, reçetede bulunan okrun ve rejim sıcaklığının düşüşünün tane yarıçapını düşürücü etkisinden söz etmek mümkündür.

K2 sırası üzerine uygulanan 6 numaralı reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 kaolen) 414 nm dalgaboyunda elde edilen gümüş pikinden ortalama tane yarıçapı 2,299 nm olarak hesaplanmıştır. Gümüş sülfat kullanılan 5. Reçete ile ise 2,832 nm ortalama tane yarıçapı elde edildiğinden lüster macununda gümüş sülfat yerine, gümüş klorür kullanımının da tane yarıçapını düşürücü etkisi olduğu düşünülmektedir.

K2 sırasına uygulanan 7 numaralı reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 okr) soğurma grafiğine bakıldığında, aynı sıra uygulanan 4 numaralı reçetenin (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş sülfat, % 66 kaolen) aksine redükleyici malzeme miktarının artışı tane yarıçapında gözle görülür bir yükselişe sebep olmuştur. Rezonans pik genişliğinde görülen düşüş ve redükleyici malzeme miktarının artışı, tane yarıçapında artışa neden olmuştur.

8 numaralı reçetenin (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 kaolen) K2 sırası üzerine uygulanması ile aynı rejim ve aynı redükleyici malzeme miktarında gümüş nitrat yerine gümüş klorür kullanılması daha büyük tane yarıçapına sebep olduğu görülmüştür.

K2 sırası üzerine uygulanan 9 numaralı reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş nitrat, % 66 okr), 8 numaralı reçete ile aynı rejim koşulları uygulanmıştır. Burada okr kullanılan reçetede (9), kalsine kaolen kullanılan reçeteye oranla, daha düşük tane yarıçapı elde edilmiştir. 7 ve 9 numaralı reçeteler arasında bir karşılaştırma yapıldığında ise gümüş nitrat kullanımı ile gümüş klorüre oranla daha düşük tane yarıçapı elde edilmiştir.

K2 sırası üzerine uygulanan 10 numaralı reçetede (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş karbonat, % 66 kaolen) değişik sıcaklıklarda ve çeşitli redükleme koşullarında yapılan deneylerde, 530 ve 540°C sıcaklıklarda aynı redükleyici cinsi ve miktarındaki deney sonuçlarında sıcaklığın artışı ile tane yarıçapında bir düşüş görülmüştür. Sıcaklığın artması ve redükleyici miktarının düşürülmesi ile tane yarıçapında belirgin bir artış görülmüştür.

K2 sırası üzerine, 12 numaralı reçetede (% 32 bakır karbonat, % 3 gümüş karbonat, % 35 okr, % 30 kaolen) 602°C pişirim sıcaklığında, 100 gr. çıra ile yapılan uygulama sonucunda elde edilen Ag karakteristik pikleriyle yapılan ölçümler sonucu tane yarıçapının 2.3 nm gibi bir değerde olduğu ortaya çıkmıştır. Reçetede bakır olmasına rağmen, bakır karakteristik pikine rastlanmamıştır.

A1 sırası üzerine uygulanan 6. Reçete (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür, % 66 kaolen) ile 650°C lüster pişirim sıcaklığında 45 gr gül ağacı kullanılarak yapılan denemede, gümüş pikleri 455 ve 478 nm dalgaboylarında görülmüştür. Numune grafiğinde, bakır içeren ve gümüş kümelerinin büyüdüğü numunelerde olduğu gibi maviye kayma gözlemlenmiştir. Tane yarıçapları hesaplandığında (8.9-12.9 nm) gümüş yarıçaplarındaki büyümenin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür [60].

5.8.5. Lüster ince film tabakası içeren numunelerin fiziksel özellikleri

Lüster ince film tabakası içeren numunelerin yüzey pürüzlülüğü ölçümleri Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) ve profilometre cihazları ile ölçülmüştür. AKM'de yüzey pürüzlülüğü bir kesit alandan ölçülürken, profilometre cihazı ile çizgisel bir hat boyunca ölçüm yapılabilmektedir. Bu nedenle sır üzeri lüster tabakasının yüzey pürüzlülüğü AKM sonrasında kontrol ölçümü olması amacıyla profilometre cihazı ile de gerçekleştirilmiştir.

Lüster ince film tabakası içeren numunelerin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM) ile yapılan yüzey pürüzlülüğü ölçümlerinden elde edilen ortalama pürüzlülük değerleri Tablo 5.71'de verilmiş olup, ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri 7-51 nm arasındadır. Lüster uygulanmadan önce ise yüzey pürüzlülüğü 10,2 nm olarak ölçülmüştür. Kontrol amaçlı K2 kodlu sır üzerine 10 numaralı lüster macunu uygulanmış numunenin farklı bölgelerinden profilometre cihazı ile ölçülmüş pürüzlülük değerleri ise 46,54 ve 57,12 nm, lüster uygulanmadan önce ise 50,23 nm'dir.

Hem AKM, hem de profilometre ile lüster uygulaması öncesi ve sonrası ölçülen yüzey pürüzlülüğü değerleri incelendiğinde, lüster tabakasının yüzey kalitesini bozmadığını göstermiştir.

Tablo 5.71. AKM sonucu elde edilen ortalama yüzey pürüzlülüğü değerleri (R_a) (nm)

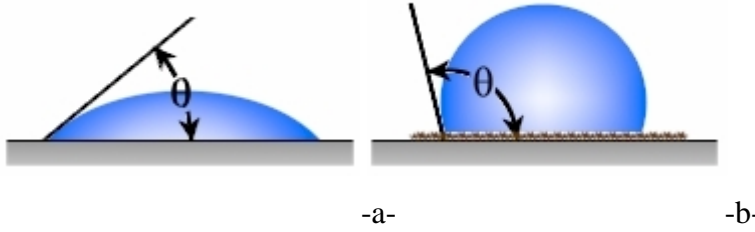
Numune Kodu	Ortalama yüzey pürüzlülüğü- R_a (nm)
K2-4.Reçete 550°C 5 dk. 35 gr gül ağacı	17,7
K2-6.Reçete 550°C 5 dk. 80 gr gül ağacı	41,9
K2-6.Reçete 550°C 5 dk. 100 gr gül ağacı	29,8
K2-7.Reçete 550°C 5 dk. 80 gr gül ağacı	38,9
K2-7.Reçete 550°C 5 dk. 100 gr gül ağacı	16,5
K2-7.Reçete 530°C 15 dk. 70 gr gül ağacı	27,3
K2-8.Reçete 550°C 5 dk. 80 gr gül ağacı	31,9
K2-9.Reçete 550°C 5 dk. 80 gr gül ağacı	12,3
K2-10.Reçete 550°C 5 dk. 35 gr gül ağacı	11,9
K2-10.Reçete 550°C 5 dk. 45 gr gül ağacı	25,7
K2-10.Reçete 540°C 15 dk. 70 gr gül ağacı	41,7
K2-10.Reçete 530°C 15 dk. 35 gr gül ağacı	11,3
K2-11.Reçete 590°C 15 dk. 35 gr gül ağacı	13,8
K2-11.Reçete 550°C 5 dk. 35 gr gül ağacı	16,2
K2-11.Reçete 550°C 5 dk. 45 gr gül ağacı	16,5
K2-11.Reçete 550°C 5 dk. 80 gr gül ağacı	50,7
K2-11.Reçete 530°C 15 dk. 70 gr gül ağacı	26,2
K2-11.Reçete 530°C 5 dk. 70 gr gül ağacı	7,37
K2-13.Reçete 550°C 5 dk. 80 gr gül ağacı	32,9
K2-16.Reçete 530°C 15 dk. 70 gr gül ağacı	6,89
Sırlı yüzey	10,2
Cam	1,04

Sırlı çini ve üzerinde sır üzeri lüster tabaka bulunan bir numune yüzeyinden ıslatma açıları sıvıyla temasları durumunda ıslatma davranışlarının belirlenebilmesi amacı ile temas açısı tayin cihazı kullanılarak yapışık damla (sessile drop) yöntemi ile ölçülmüştür.

Sıvı, katı ve gaz bileşenlerinin bulunduğu bir ortamda; sıvıların katı yüzeylerle teması sırasında, temastaki sıvı yüzeyi, katı düzlem ile temas açısı olarak adlandırılan bir açı oluşturur. Gaz, sıvı ve katı yüzeylerin bir arada bulunduğu ıslatma sisteminde, yüzey gerilimleri γ ile ifade edilir. Islatma açısının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri ile sıvı katı farkına bağlıdır. Bu fark ne kadar büyük ise, sıvı katı arasındaki temas açısı da o denli büyük olur. Sıvı damlası tarafından katı yüzeyde oluşan ıslatma, arayüzey enerjilerini içeren bir termodinamik eşitlik olan Denklem 5.4'te verilen Young-Dupré eşitliği ile ifade edilir.

$$\gamma_{KH} - \gamma_{KS} = \gamma_{SH} \cdot \cos \theta \quad (5.4)$$

Eşitlikteki farklı γ ifadeleri sırasıyla; katı-hava, katı-sıvı ve sıvı-hava arasındaki arayüzey enerjilerini, θ ise katı-sıvı ve sıvı-hava ara yüzey çizgileri arasındaki ölçülen açı değerini göstermektedir. Temas açısı olarak adlandırılan bu açı (θ), sıvının ıslatma özelliğinin bir ölçüsüdür. Mükemmel bir ıslatma için temas açısının 0° olması gerekir. Eğer açı 90° 'den küçük ise sıvının katı yüzeyi ıslattığı (Şekil 5.71 a), 90° 'den büyük ise (Şekil 5.71 b) ıslatmadığı söylenebilir [86].



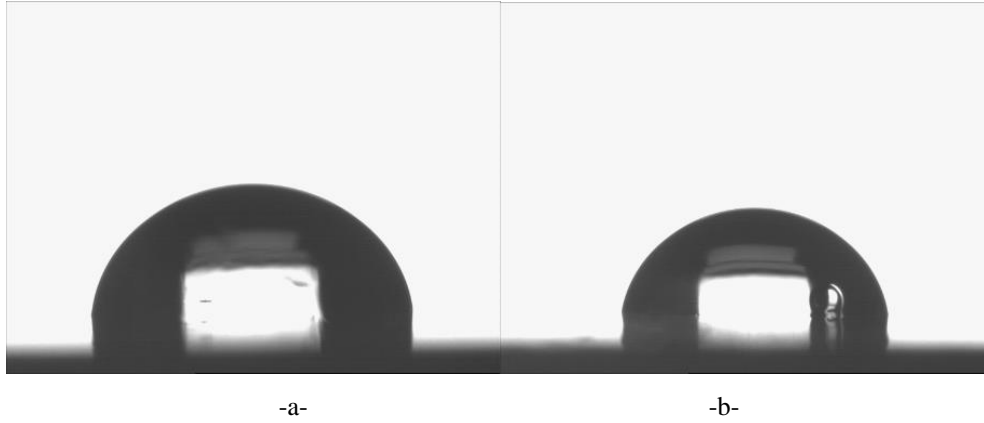
Şekil 5.71. ıslatma açısının gösterilişi a.ıslatan ve b. ıslatmayan

En çok kullanılan ıslatma ortamı sudur. Suyun materyal yüzeyi ile yaptığı açı yüzeyin hidrofilitesinin de bir ölçüsüdür. Hidrofilik yüzey, düşük su temas açısına sahip olan ve su damlacığının yüzeye yayıldığı ya da yüzeyi ıslattığı durumdur. Hidrofobik yüzeyler, yüksek su temas açısına sahip, su damlacığının yüzey üzerinde “oturduğu” yüzeylerdir.

Şekil 5.72’de sonuçları verilmiş temas açısı tayin edilen sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numune K2 sıırı üzerine 10. Reçete uygulanmış 550°C ’de 5 dakika süre ile pişirilmiş ve sonrasında 45 gr gül ile redüklemesi yapılmış numunedir. Analiz için öncelikle test edilecek numune cihazın tablası üzerine yerleştirilmiştir. Üzerine cihazı şırıngası ile su damlası damlatılmıştır. Numunenin farklı yerlerinden yapılan ölçümler neticesinde; sır üzeri lüster tabakası bulunan numunede 85.5° ve 90.23° ıslatma açısı değerleri elde edilmiştir. Bu değerler sır üzeri lüster tabakasının, hidrofobik davranışta yüzey olduğunu göstermektedir.

Lüster uygulaması yapılmamış, sırlı İznik çinisinin farklı yerlerinden yapılan ölçümler neticesinde ise; $31,80^\circ$, $40,27^\circ$, $40,53^\circ$ ve $46,24^\circ$ ıslatma açısı değerleri elde edilmiştir. Bu değerler lüster uygulanmadan sırlı çini yüzeyinin hidrofilik davranışta

yüzey olduğunu göstermektedir (yüzeyi ıslatıyor). Sonuç olarak; sır üzeri lüster uygulamasıyla hidrofilik olan çini yüzeyi, hidrofobiğe dönüştürülerek çini yüzeyine fonksiyonel ve olumlu bir özellik kazandırılmıştır.



Şekil 5.72. Sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunenin farklı bölgelerden elde edilmiş ıslatma açısı değerleri a.85,5°, b.90,23°

5.8.6. Lüster ince film tabakası içeren numunelerin atmosferik koşullara dayanımının belirlenmesi

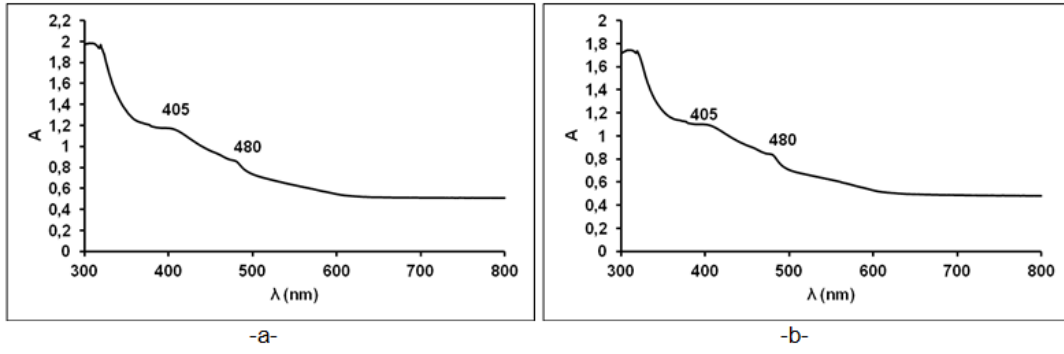
Lüster ince film tabakası içeren İznik çinisinin atmosferik koşullara göre dayanımının belirlenmesi için seçilen numunelerde iklimlendirme testi yapılmıştır (Şekil 5.73). İklimlendirme şartlarını belirlerken, Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nün, Marmara Bölgesi için verdiği istatistiklerden, 1975-2011 yılları arasındaki kış koşullarında hava sıcaklık verileri ortalaması -10°C , yaz koşulları için hava sıcaklık verileri ortalaması $+40^{\circ}\text{C}$ olarak hesaplanmıştır. Yaz ve kış koşulları dikkate alınarak, 1 yıllık süreye karşılık gelen 37 çevrim için program oluşturulmuş, geliştirilen ürünler Atlas marka SC MGH model solar klimatik test kabininde bu çevrimler süresince bekletilmiştir.



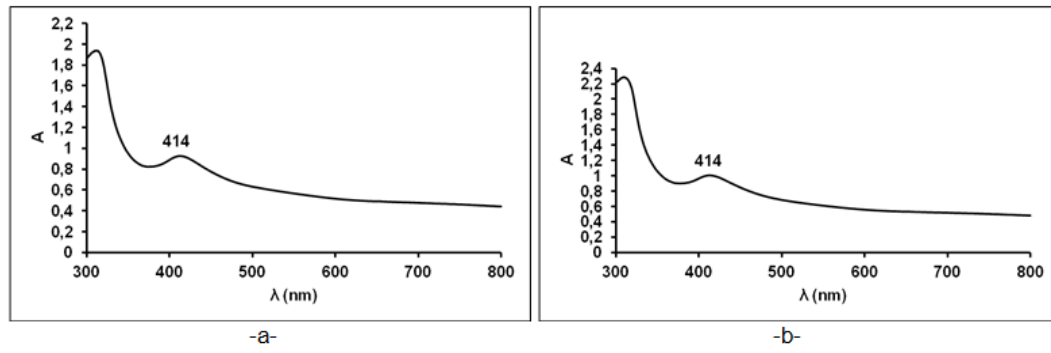
Şekil 5.73. İklimlendirme kabinindeki numuneler

K1, K2, K3 (kurşun alkali) ve A (alkali) sırları ile sırlanmış, lüster ince film tabakası içeren İznik çinilerine ise iklimlendirme testi öncesi ve sonrasında UV-Vis. Spektrometre cihazı ile soğurma (absorption) analiz modunda ölçümler yapılmış ve grafikleri Şekil 5.74-5.77'de verilmiştir.

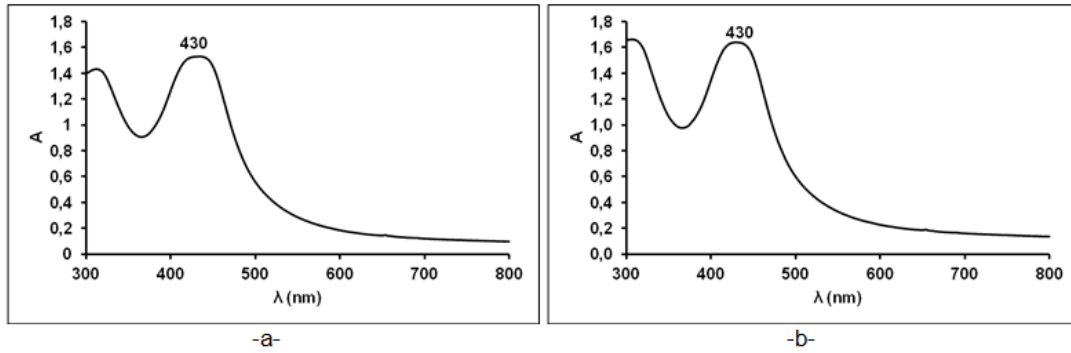
Şekil 5.74'teki K1 sıırı üzerine uygulanan 6. Reçete (% 27 bakır sülfat, % 7 gümüş klorür ve % 6 kaolen) ile elde edilen sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunede 405 nm'de maviye kayan karakteristik gümüş, 480 nm'de ise maviye kayan karakteristik bakır pikine rastlanmıştır. Elde edilen bu karakteristik gümüş ve bakır piklerinden tane yarıçapları hesaplanmış ve Tablo 5.72'de verilmiştir. Şekil 5.75, 5.76 ve 5.77'de bulunan sırasıyla K2, K3 ve A sırları üzerine 6 numaralı reçetenin uygulanması ile elde edilen sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunelerin soğurma grafiklerinde karakteristik gümüş pikleri elde edilmiştir (K2 için 414 nm'de, K3 için 430 nm'de ve A için 407 nm'de). Yine bu piklerden giderek hesaplanmış tane yarıçapları Tablo 5.72'de verilmiştir. İklimlendirme testi öncesi ve sonrasında yapılan UV-Vis. ölçümleri ile edilen soğurma grafiklerinde elde edilen piklerin yerlerinde bir değişiklik olmadığı Şekil 5.74-5.77'den görülmektedir.



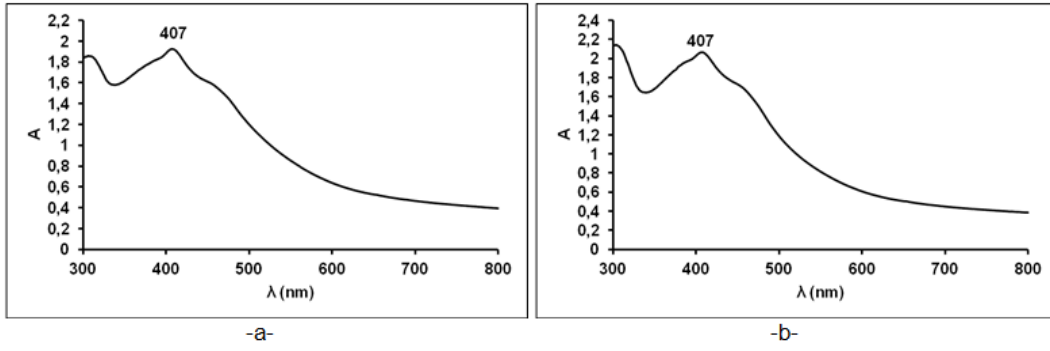
Şekil 5.74 a. K1-6.Reçete 650°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu numuneye ait iklimlendirme testi öncesi
b. İklimlendirme testi sonrası soğurma grafiği



Şekil 5.75 a. K2-6.Reçete 550°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu numuneye ait iklimlendirme testi öncesi
b. İklimlendirme testi sonrası soğurma grafiği



Şekil 5.76 a. K3-6.Reçete 550°C 5 dk. 45 gr gül ağacı kodlu numuneye ait iklimlendirme testi öncesi
b. İklimlendirme testi sonrası soğurma grafiği



Şekil 5.77 a. A1-6.Reçete 590°C 5 dk. 35 gr gül ağacı kodlu numuneye ait iklimlendirme testi öncesi
b. İklimlendirme testi sonrası soğurma grafiği

Tablo 5.72. İklimlendirme testi öncesi ve sonrasında sır üzeri lüster tabakalarının soğurma grafiklerinden hesaplanarak elde edilen özellikleri

Numune Adı	T _{max} (°C)	Redükleme Şartı	Redükleyici Miktarı	Metalik Parlaklık	Kompozisyon (%)	UV-Vis		
						Dalga boyu (nm)	FWHM (nm)	Hesap- lanan tane yarıça pı (nm)
K1-6	650	5 dk	45 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 27 Gümüş klorür: 7 Kaolen: 66	405	29	4,215
						480	10	17,001
K2-6	550	5 dk	45 gr. gül	Var	Bakır sülfat: 27 Gümüş klorür: 7 Kaolen: 66	414	52	2,432
K3-6	550	5 dk	45 gr. gül	Yok	Bakır sülfat: 27 Gümüş klorür: 7 Kaolen: 66	430	72	1,895
A-6	590	5 dk	35 gr. gül	Yok	Bakır sülfat: 27 Gümüş klorür: 7 Kaolen: 66	407	103	1,187

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Deneysel çalışmaların ilk bölümünde; İznik çinisinin üretimi gerçekleştirilmiştir. İznik çinisi; en alt tabakadan başlayarak sırasıyla masse, astar, desen ve sıırı içeren 4 katmandan oluşmaktadır. Bu çalışmada çini yapımında; ilk olarak masse denilen alt bünye üretilmiştir. Masse bileşiminde kuvars, feldspat, grog, kil, cam kullanılmıştır. Alt ve üst yapı arasındaki termal genleşmeyi düzenleyici olarak masse bileşimine ayrıca bir miktar frit de ilave edilmiştir. Bu çalışmada farklı pres basınçlarının, altyapının fiziksel özelliklerine (su emme, yoğunluk ve gözeneklilik gibi) etkisinin incelenmesi için, 35 ve 45 bar olarak 2 farklı pres basıncı uygulanmıştır. 7,4 x7,4 cm boyutlarındaki numuneler için uygulanan pres basınçlarından 35 bar ~128 kg/cm²'ye ve 12,55 MPa'a; 45 bar ise ~164 kg/cm², 16,08 MPa'dır.

Kuru presleme ile şekillendirme sonrası masse kurutulduktan sonra, daha pürüzsüz bir yüzey elde etmek için astarlanmıştır. Astarı oluşturan hammaddeler, genel olarak masse bileşimindeki hammaddeler olup, örtücülüğü sağlamak ve beyaz astar rengi elde etmek için ilave olarak çinko oksit ve zirkon kullanılmıştır.

Astar tane boyutunun, astar reolojisine ve İznik çinisinin nihai özelliklerine etkisinin belirlenmesi için gerçekleştirilen çalışmada; döküme uygun astar süspansiyonu için; pH 9-11 arasında çalışılması gerektiği, viskozite ve zeta potansiyel değerlerine göre en iyi astar asıltısının, astar karışımının 1,5 saat bilyalı değirmende öğütme ile hazırlanabileceği belirlenmiştir.

Astar karışımı kurutulmuş masse üzerine akıtma yöntemi ile uygulanmıştır. Astarlama işlemi sonrası 2 tabakadan (masse ve astar) oluşan seramik plaka, öncelikle kurutulmuş ve sonrasında bisküvi pişirimine geçilmiştir. Pişirme

sıcaklığının; alt yapının kimyasal, mineralojik ve fiziksel özelliklerine etkisini görebilmek için bisküvi pişirimi 950, 1000 ve 1050°C’de 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

Bisküvi pişirimi sonrası numunelerde % küçülme miktarları hesaplanmış yoğunluk, su emme ve gözeneklilik ölçümleri yapılmıştır. Aynı sıcaklıkta artan pres basıncıyla % boyutsal küçülmeler azalmış, sıcaklık ve pres basıncı arttıkça yoğunluklar, 3 noktada eğme ve kırılma mukavemet değerleri artmış, su emme ve gözeneklilik değerleri ise düşmüştür. Test sonuçlarına göre İznik çinisi masse tabakasının üretimi için optimum şartların, 45 bar presleme basıncı ve 1000°C sinterleme sıcaklığı ve 1 saat sinterleme süresi olduğuna karar verilmiştir.

Sırlı pişirim sonrası geliştirilen nihai İznik çinilerinde kalite kontrol testleri yapılmış ve sonuçlar TS 202 Nisan 2004 TS EN 14411 “Seramik Karolar-Çini Karolar” standardına göre değerlendirilmiştir (Tablo 5.31). Buna göre;

a. TS EN ISO 10545-3 “Seramik Karolar- Bölüm 3: Su Emme, Görünen Gözeneklilik, Görünen Bağlı Yoğunluk ve Hacim Kütlelerinin Tayini” standardına göre karolar, su emme değerlerine göre 3 gruba ayrılmaktadır; düşük, orta ve yüksek su emmeli karolar. Grup III yüksek su emmeli karo olup, sadece sırlı karolar için geçerlidir. 35 barda preslenen nihai ürünler için numunelerin su emmeleri % 15-21 arasında değişmektedir. 45 barda preslenen sırlı nihai ürünlerde su emme değeri % 14-20 aralığında değişmektedir. Çalışmalar sonucunda üretilen prototip çiniler, su emme ve şekillendirme özellikleri bakımından % su emme değeri $E > 10$ olduğu ve şekillendirme yöntemi presleme olduğu için standartta belirtilen yüksek su emmeli Grup III ($E > 10$) gruba girmektedir.

b. TS EN ISO 10545-4 “Seramik Karolar- Bölüm 4: Eğilme Dayanımı ve Kırılma Dayanımı Tayini” standardına göre, eğilme dayanımında kalınlık ≥ 7.5 mm için ortalama değer en az 12 N/mm^2 olarak istenilmektedir. 35 barda preslenen ve farklı sıcaklıklarda pişirilip sırlanan nihai ürünlerin eğilme dayanımı $12-14 \text{ N/mm}^2$ aralığında değişmektedir. 45 barda preslenen ve farklı

sıcaklıklarda pişirilip sırlanan, nihai ürünlerin eğilme dayanımı ise 13-14 N/mm² elde edilmiş ve standartta istenilen minimum şartlar sağlanmıştır.

c. TS EN ISO 10545-4 “Seramik Karolar- Bölüm 4: Eğilme Dayanımı ve Kırılma Dayanımı Tayini” standardına göre, kırılma dayanımında kalınlık ≥ 7.5 mm için ortalama değer en az 600 N olarak istenilmektedir. 35 barda preslenen sırlı nihai ürünlerde kırılma dayanımı 690-767 Newton (N) aralığında değişmektedir. 45 bar basınç uygulanan 950°C, 1000°C ve 1050°C’lerde bisküvi pişirimi yapıp, sırlanan numunelerde ise kırılma dayanımı 738-830 MPa olup standartta istenilen bu değeri sağlamaktadır.

d. TS EN ISO 10545-8 “Seramik Karolar- Bölüm 8: Lineer Isıl Genleşme Tayini”, standardına göre, ısıl genleşme katsayısı standartta maksimum $9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ olarak istenilmektedir. Sırlı nihai ürünlerde lineer ısıl genleşme $\sim 7,5956.10^{-6} \text{K}^{-1}$ olup, standartta istenilen şartları sağlamaktadır.

e. 35 bar ve 45 barda preslenen ve farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin, 950-1000-1050°C’de uygulanan sırlı pişirim sonrası yüzeylerinde 408-430 Knoop Hardness (HK) sertlik değerleri ölçülmüş, mohs çevrimi yapıldığında ise $\sim 4-4,5$ Mohs değerine denk geldiği görülmüştür. Elde edilen değerler, standartta istenilen şartları sağlamaktadır. TS EN 101 “Seramik Karolar- Mohs Yüzey Sertliğinin Çizerek Tayini” standardına göre minimum 3 Mohs sertliğinde istenilmektedir. Mohs skalasında çeşitli sertliğe sahip kalemler ile yüzeyler çizilmiştir. Standarda göre birden fazla çizimin gözlenmediği en yüksek sertlik 5,5 olarak bulunmuştur (Yüzey sertliği mohs ölçeğine göre Apatit-Feldspat arası).

Sonuç olarak; 35 bar ve 45 barda presleme ve farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi sonucu sırlanarak elde edilen nihai ürünlerde su emme, gözeneklilik ve mukavemet bakımından “TS 202 TS EN 14411-Seramik karolar-Çini karolar” standardının minimum gerekleri sağlanmıştır. Seramik ürünlerde yüzeylerin kalitesini belirlemek için TS EN ISO 10545-2 “Seramik Karolar Bölüm 2: Boyut ve Yüzey Kalitesi

Tayini” standardı esas alındığında; İznik çinilerinin gözle muayenesinde; esas yüzeyin en az % 95’inde, görünümü bozacak gözle görülür kusur saptanmamıştır.

İznik çini altyapısıyla (masse+astar) termal genişleme bakımından uyumlu olan, aynı zamanda sır yumuşama sıcaklığı lüster pigmentine zarar vermeyecek bir sıcaklıkta gerçekleşecek sır bileşimlerinin tespit edilebilmesi için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. İznik çinilerinde lüster uygulamalarında kullanılmak üzere, farklı sır reçeteleri (alkali ve kurşun alkali) belirlenmiştir.

Alkali-A1, kurşun alkali-K1-K2 ve K3 fritleri için sır hazırlama öncesinde reolojik ölçümler yapılarak, sırların akış ve elektrokinetik özellikleri incelenmiştir. Buna göre, tüm sırlar için pH'nın 9-11 arasında, yaklaşık olarak -27,6 mV ile -64 mV arasında zetapotansiyel değerleri ölçülmüş, bu pH değerlerinde ve bilyalı değirmenin dönme hızına denk gelen 200 devir/dakika (rpm) sabit hızda, 4 saat süre ile karıştırma yapıldığında, çökme sorunuyla karşılaşmadan, tanelerin asıltıda kaldığı sır karışımları hazırlamanın mümkün olduğu belirlenmiştir.

Sır hazırlarken optimum katı sıvı oranları; A için, % 60 su + % 40 frit + % 1,5 CMC, K1 için % 35 su + % 65 frit + % 1,5 CMC, K2 için % 40 su + % 60 frit + % 1,5 ve K3 için; % 50 su + % 50 frit + % 1,5 CMC olarak belirlenmiştir. Optimum reolojik şartları taşıyan sırlar hazırlanarak, sır pişirim sıcaklıkları optimize edilmiştir. Sır pişirimlerinde bünyede var olan yüksek kuvars nedeniyle, altyapı ve sırda çatlama ve bükülmelerin önlenmesi için kuvarsın dönüşüm sıcaklıklarında özellikle yavaş ısıtma rejimi kullanılmıştır.

Çalışmada geliştirilen İznik massesi $8,9480 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, astar ise $8,3777 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ termal genişleme katsayılarına sahiptir. Buna göre; u altyapı üzerinde lüster denemeleri için seçilen A, K1, K2 ve K3 fritlerinin termal genişmeleri, $8,3777 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 'den küçük olmalıdır. A, K1, K2 ve K3 fritlerinin termal genişleme katsayıları sırasıyla $7,9522-7,8350-8,3180$ ve $7,7442^{-6}/^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Buna göre; seçilen fritlerin İznik çinilerinde kullanmaya genel olarak uygun olduğu, ancak bu fritlerden elde edilecek sırlarda sır toplanması veya sır atması problemi yaşamamak için sır viskozitesine de dikkat edilmesi gerektiği anlaşılmıştır.

Lüsterler; üretildikleri ortama göre; indirgen ortam ve yükseltgen ortam lüsterleri olarak iki grupta toplanmaktadır. Bu tez çalışmasında; indirgen ortam lüsterlerinden olan indirgeniş pigment (kil-macun) lüsterleri (sır üzeri lüsterler) çini yüzeyinde nanoyapılı ince film tabakası oluşturabilmek için çalışılmıştır.

Nanotaneler içeren ince film tabakasının (lüster) üretimi için lüsterleştirici maddelerin uygulandığı sırrın termal davranışının ve özellikle sır yumuşama sıcaklığının bilinmesi, indirgemenin yapılacağı sıcaklığı seçmede son derece önemlidir. Bu nedenle lüster çalışmalarında kullanılan fritlerin ısıtmalı mikroskop ve optik dilatometre ile sinterleme, yumuşama, küre, yarım küre sıcaklıkları ve erime sıcaklıkları belirlenmiştir. Lüster pişirim ve indirgeme çalışmalarında bu sıcaklıklar referans olarak alınmıştır.

Çalışmalarda kullanılmak üzere seçilen lüster macunu reçetelerinde bakırın farklı tuzlarının oranı; ağırlıkça %22-32 arasında değişirken, gümüşün farklı tuzların oranı % 3-7 arasında değiştirilmiştir. Gümüşün; sülfat, klorür, nitrat ya da karbonat olarak kullanılmasının lüster oluşumuna etkisi incelenmiştir. Aynı reçetede kaolen kullanımının, okr kullanımına göre lüster oluşturmada daha etkili olduğu gözlenmiştir.

Sır üzeri lüster macunu; K1, K2, K3 ve A kodlu sırlar üzerine fırça ile uygulanmıştır. Sırların türlerine göre değişen sıcaklıklarda ve sürelerde lüster pişirimleri gerçekleştirilmiştir. Redükleyici atmosfer soğuma sırasında 3 farklı malzeme (naftalin, çıra ve gül ağacı) kullanılarak elde edilmiş, sır türüne göre değişen yumuşama sıcaklıklarında (530-670°C) redükleme işlemi yapılmıştır.

K2 sırrı üzerinde lüster tabakası oluşturabilmek için en iyi koşullar; oksitleyici atmosferde 550-614°C arasında yapılan pişirimi takiben, soğumaya geçildiğinde, yaklaşık 550°C civarında indirgenme yapılması olarak belirlenmiştir. Naftalin, çıra ve gül ağacı ile redüklemeye, indirgenme süresinin 5-10 dakika olması sır üzeri lüster üretimi için yeterli gelmiştir.

K2 sırası üzerine uygulanan lüster macununda; kaolen kullanımının, okr kullanımına göre lüster oluşturmada daha etkili olduğu belirlenmiştir. Lüster macununda, gümüşün sülfat formunda kullanılmasının, lüster oluşumunu etkilemediği görülmüştür. Lüster macununda, gümüşün nitrat formunda kullanımının, diğer formlara (klorür, karbonat ve sülfat) göre lüsterleşmeyi engellediği veya geciktirdiği görülmüştür. Lüster macununda gümüşün, klorür ve karbonat formlarında kullanılması, sır üzeri lüster tabakası oluşturmada en iyi sonuçları vermektedir. Lüster reçetesinde bakırın sülfat olarak kullanımı ile karbonat olarak kullanımına göre, daha iyi lüster efekti veren sır üzeri lüster tabakası oluşmuştur.

K1 sırası üzerine sır üzeri lüster tabakası oluşturabilmek için optimum koşulların, lüster pişirim sıcaklığının 600-650°C, ve soğuma esnasında 550°C civarında 45 gram gül ağacı çırası redükleme için kullanıldığında oluştuğu belirlenmiştir. K1 sırası için bakır sülfat ve gümüş karbonatın beraber kullanıldığı reçetelerde lüster tabakasının oluşturulduğu gözlenmiştir. K1 sırası üzerinde reçetelerde kaolen ve okr birlikte veya kaolenin tek başına kullanıldığı reçetelerde lüster oluşmamıştır.

A1 sırası üzerine lüster macun reçeteleri uygulandığında, sıranın yumuşama sıcaklığının yüksek olması nedeniyle düşük pişirim sıcaklıklarında lüster oluşumu sır yumuşamadığından gözlenmemiştir. Bu yüzden pişirim için 590-650°C sıcaklık aralığına çıkılmıştır. A sırası üzerinde; kaolen ve okrun bağlayıcı olarak birlikte kullanıldığı reçeteleri dışında, lüster tabakası ve/veya lüster efekti oluşmamıştır. Bu reçeteler için optimum pişirim sıcaklığı 600-650°C arası ve redükleme sıcaklığı 550°C, redükleyici 35-45 gram gül ağacıdır.

K3 sırası üzerine lüster macun reçeteleri uygulandığında, düşük pişirim sıcaklıklarında lüster oluşumu gözlenmemiştir. Bu nedenle K3 sırası üzerine lüster macunları uygulanmış çini plakalarda, sıranın yumuşama sıcaklığı başlangıcı olan 650 ve 670°C'de 5 dakika bekleme süresi ile pişirim denemeleri gerçekleştirilmiş ve redüklemelerde 550°C'de 45 gr gül ağacı ile kullanılmıştır. Sıranın bileşiminden kaynaklandığı düşünülen, yanardöner görünüm sergileyen lüster oluşumu gözlenmemiştir.

Sır üzeri lüster tabakalarında mineralojik analiz sonuçlarına göre; K1 sırası üzerindeki lüster tabakalarında metalik gümüş ile birlikte kuprit fazı fazının elde edilmiş olması Pradell ve ark. [33], Padovani ve ark. [52] tarafından yapılan çalışmalar ile uyumludur. A1 sırası üzerindeki lüster tabakalarında ise metalik gümüş ile birlikte metalik bakır fazı saptanmıştır. K2 sırası üzerindeki lüster kaplamalarda ise sadece tek reçetede metalik bakır tek faz olarak görülürken, diğer tüm reçetelerde metalik gümüş fazı saptanmıştır. Faz analizlerinde saptanan amorf faz sıranın kendisidir. XRD cihazında X-ışını penetrasyon derinliği yaklaşık olarak 200 mikrometre olup, lüster tabakası kalınlığının az olduğu yerlerde sır altındaki astardan gelen silika ve feldspat fazları da analizlerde saptanmıştır.

Mineralojik analiz sonuçlarına göre; metalik bakırın çökmesini, sıranın bileşiminde bulunan alkali oranının etkilediği düşünülmüştür. Sodyum ve potasyum toplamı; K1 sırasında yaklaşık 4,6, K2 sırasında 1,9 ve A sırasında yaklaşık 12,7'dir. Bu nedenle A sırası üzeri lüster tabakasında gümüş ve bakır metalik olarak çökelebilmştir. Sadece metalik gümüş fazı içeren sır üzeri kaplamalarda, bakırın camsı matris içerisinde çözünmüş olabileceği düşünülmektedir.

Sır üzeri lüster ince film tabakası içeren numunelerin mikroyapı analizlerinde, sır üzeri ince film tabakasının (lüster) gerçek kalınlığının çok ince olmasına karşın, sır ile bir geçiş bölgesinin olduğu görülmüştür. Yüzeiden başlayarak yaklaşık 1 μm 'ye kadar olan derinlikte, lüster tabakasının etkileri gözlenmiştir. Sır üzeri ince film tabakası lüster içerisindeki metalik gümüş ve bakır tanelerinin de genel olarak yüzeiden başlayarak, yaklaşık 300-750 nm arasında içeriye doğru sıralandıkları görülmüştür. Bunun nedeni; pişirim esnasında sıranın yumuşamasıyla birlikte, iyon yer değişimi ile gümüş ve bakırın yüzeiden sıranın içine doğru nüfus etmesidir. İncelenen numunelerde, gümüşün yapıda nanotanelerden oluşan kümeler (nano gümüş tane bulutu) şeklinde yer aldığı görülmüştür. Kümenin ortalama boyutu yaklaşık 50-120 nanometre arasında olup, tek tanenin boyutu çok daha küçüktür. Nitekim; HRTEM incelemelerinde; sır üzeri lüster tabakasında, nano tanelerin tüm tabaka içinde yayılması ve boyutlarının da 5-10 nanometre arasında değişmesi Pradell ve ark. [59] tarafından yapılan çalışma ile benzer sonuçlar elde edildiğini göstermiştir.

Sır üzeri lüster tabakaları UV-Vis. Spektrometre cihazında incelenmiş ve nano tanelerin yarıçaplarının 2-15 nanometre arasında olduğu hesaplanmıştır. İznik çinileri altyapısı üzerinde lüster tabakası elde edilmiş numunelerin yüzey pürüzlülüğünün 7-51 nm arasında olduğu ve sır üzerine lüster tabakası uygulamasıyla yüzey kalitesinde değişim olmadığı belirlenmiştir.

Sırlanmış İznik çinisi ve sır üzeri lüster tabakası içeren İznik çinilerinde ıslatma açısı deneyi yapılmıştır. Sırlanmış İznik çinisi yüzeyi hidrofilik bir yapıda iken, sır üzeri lüster uygulanmasıyla yüzey hidrofobik davranış sergilemiştir. Bu nedenle; sır üzeri lüster uygulamasıyla, İznik çini yüzeyine fonksiyonel ve olumlu bir özellik kazandırıldığı söylenebilir.

İznik çinisi üzerine ince film tabakası (lüster) kaplanmış numunelere; Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nün, Marmara Bölgesi için verdiği istatistiklerden yararlanılarak, 1 yıllık yaz ve kış koşullarını temsil eden 37'şer günlük çevrim için oluşturulan program ile klimatik test kabini içinde iklimlendirme testi yapılmıştır. Lüster ince film tabakası içeren İznik çinilerinin iklimlendirme testi öncesinde ve sonrasında UV-Vis. spektrometre ile soğurma değerleri ölçülmüştür. Soğurma grafikleri kıyaslandığında, lüster ince film tabakası içeren İznik çinilerinin 1 yıl süreli yaz ve kış atmosferik koşullarından etkilenmediği, soğurma grafiklerinde değişiklik olmadığı belirlenmiştir.

6.2. Öneriler

1. Bu çalışmada, lüster tabakasının oluşması için gerekli olan redükleyici atmosfer gül ağacı çirasının fırına ilave edilmesi ile elde edilmiştir. Gelecek çalışmalarda, fırın atmosferinin redükleyici atmosfere dönüştürülmesi için atmosfer kontrollü fırın kullanılması önerilmektedir.
2. Bu tez çalışmasında, lüster macunu uygulaması için fırça kullanılmıştır. Lüster macunu uygulaması için 2D printing ile desen uygulama denemesi yapılması ve lüster oluşumuna etkisinin incelenmesi önerilmektedir.

Bu şekilde lüster macunun uygulama kalınlığının lüsterleşme üzerindeki etkisi de incelenmiş olacaktır.

3. Lüster ince film tabakası içeren numunelerin bu çalışmada kullanılmayan RBS, EXAFS, XANES cihazları ile incelenmesi faydalı olacaktır.
4. Bu çalışmada, lüster denemeleri rastgele desenler sırlı yüzeylere uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Klasik İznik desenlerinin sırlı çini yüzeyine baskı ile aktarılmasından sonra lüster macunu fırça ile uygulanarak klasik İznik desenlerine sahip çinilerin üretilip üretilmeyeceği denemesi önerilmektedir.
5. Çalışmada hazırlanan tüm lüster macun reçetelerinde hem gümüş, hem de bakırlı bileşikler kullanılmıştır. Sadece gümüşlü ve sadece bakırlı lüster macun reçetelerinin uygulanması ve sonuçların incelenmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Erdoğan, C., Çini ve Çinçilik, İstanbul Teknik Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Şehir ve Bölge Planlama Bölümü, 2005.
- [2] Altun, A., Osmanlı'da Çini ve Seramik Öyküsü, İstanbul, 1997.
- [3] <http://globerove.com/turkey/iznik-turkish-designs/3261>, Erişim Tarihi: 16.01.2015.
- [4] <http://www.iznik.com/iznik-cinilerinin-tarihi>, Erişim Tarihi: 18.01.2015.
- [5] <http://www.iznik.com/uretim-sureci>, Erişim Tarihi: 18.01.2015.
- [6] Soustiel, J., La céramique islamique – Le guide du connaisseur, Paris : Office du Livre Editions Vilo, 1985.
- [7] Lane, A., Italian Porcelain, London: Faber & Faber, 1974.
- [8] Caiger-Smith, A., “Tin Glaze Pottery in Europe and Islamic World”, London: Faber & Faber, 1973.
- [9] Kingery, D.W, Smith, D., The development of European soft-paste (Frit) porcelains in Ancient Technology to Modern Science, Vol.I, Ceramics and Civilization, Ed: Kingery DW, The American Ceramic Soc., Columbus, OH, 273-292, 1984.
- [10] Colomban, P.H., Milande, V., Lucas, H., J., On site raman analysis of medici porcelain, Raman Spectr., 35(1), 68-72, 2004.
- [11] Atasoy, N., Raby, J. I., Iznik, The pottery of Ottoman Turkey, Editor: Petsopoulos, Y., London: Alexandria Press, 1989.
- [12] Kiefer, C., Les Ceramiques Siliceuses D'Anatolie et du Moyen-Orient, Bulletin de la Societe Française de Ceramique, 30-31, Paris, 1956.
- [13] Şimşek, G., Colomban, P., Milande, V., Tentative differentiation between Iznik tiles and copies with Raman spectroscopy using both laboratory and portable instruments, J. Raman Spect., 2009.
- [14] Okyar, F., İznik Keramiklerinin Karakterizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 1995.

- [15] Sokullu, A., Tarihi Firuze Sırların Yeniden Terkibi, İstanbul Üni. Fen Fk. Mecmuası, Seri A, XVII, 184-189, 1952.
- [16] Tamer, H.H., Eski Türk Çinilerinin Terkip ve Tekniğine Dair Bazı Tahlil Müşahede ve Mukayeseler, Kimya ve Sanayi, 9-43, 99-108, 1960.
- [17] İzzet, H.H., Osmanlı Kap-kacak Seramiği ve Teknik Özellikleri, 7.Türk Tarihi Kongresi, Kongreye Sunulan Bildiriler, Cilt 2, TTK yayınları, Ankara, 760-768, 1973.
- [18] Kingery, W.D., Vandiver, P.B., An Islamic Lusterware from Kashan, Ceramic Masterpieces: Art, Structure and Technology. New York: Free Press, 1986.
- [19] Tite, M.S., Inter-relationship between Chinese and Islamic Ceramics from 9 th to 16 th Century A.D., Proceedings of the 26th Int. Syrn. on Archaeometry, University of Toronto, 30-34, 1989.
- [20] Henderson, J., Raby, J., The technology of fifteenth century Turkish tiles: an interim statement on the origins of the İznik Industry, World Archaeology, Ceramic technology, 21(1), 115-132, 1989.
- [21] Kleinmann, B., History and Development of Early Islamic Pottery Glazes, Proceedings of the 24 th Int. Arch. Symp.,Olin, J.S., Blackman MJ.(eds.), 73-84, 1986.
- [22] Geçkinli, E., İznik Çinilerinin Üretim Teknolojisi, 4.Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Kim. Müh. Odası yayını, İstanbul, 477-488, 1990.
- [23] Çoban, F., Ayasofya Çinilerinin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Çeşitli Metotlarla İncelenmesi; 8. Arkeometri Sonuçlan Toplantısı, 25-29 Mayıs, Ankara, 331-335, 1992.
- [24] Süslü, Ö., The first examples of red coloured underglazed Ottoman Ceramics of the 16th century, 2. International Ceramic Congress Proceedings Book, Vol 1, Traditional Ceramics, Türk Seramik Derneği Yayınları, No:10, İstanbul, 462-471, 1994.
- [25] Vatansever, K. B., Katmanlı Seramik Yapılarda Süreç Geliştirme ve Kontrol Aşamaları İle Mikroyapısal Gelişim ve İyileştirmeler, Proje Raporu, TÜBİTAK, MAM, Malzeme Enstitüsü, Gebze, 2011.
- [26] Okyar, F., İznik Çinilerine Uygun Preslenebilir Masse Geliştirilmesi, Proje Raporu, TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü, Gebze, 2001.
- [27] Okyar, F., Çini Üretim Teknolojisinde Proses Kontrolü ve Tanımlama Teknikleri, TÜBİTAK, MAM, Malzeme Enstitüsü, Gebze, 2005.

- [28] Okyar, F., Geleneksel ve Antik Seramik Üretiminde Çevre Dostu Astarlar ve Sırlar, Proje Sonuç Raporu, TÜBİTAK MAM, Malzeme Enstitüsü, Gebze, 2006.
- [29] Günay, E., Nanobilim ve İleri Nano-Yapılı Malzeme Sistemleriyle İznik Çinileri Kültür Mirasımızın 21. Yüzyıla Taşınması, Proje Sonuç Raporu, TÜBİTAK MAM, Malzeme Enstitüsü, Gebze 2006.
- [30] Arcasoy, A, Seramik Teknolojisi Kitabı (2. Basım), Beşiktaş: Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Anasanat Dalı Yayınları, 1983.
- [31] Kartal, A., Sır ve Sırlama Tekniği, Çizgi Matbaacılık, Banaz, 1998.
- [32] Karimpour, S., İran Pigment Lüsterleri ve Uygulamalı Araştırılması, (Yüksek Lisans), İstanbul: Mimar Sinan Güzel Sanatlar Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, 2012.
- [33] Pradell, T., Pavlov, R.S., Gutierrez, P.C., Font, A.C., Molera, J., Composition, nanostructure and optical properties of silver and silver-copper lusters, J. Appl. Phys., 112, 054307-1-10, 2012.
- [34] Mason, R.B., Shine Like The Sun. Lustre-painted and Associated Pottery From The Medieval Middle East., In: Bibliotheca Iranica: Islamic Art and Architecture Series, Vol:12, Mazda Publishers, Inc., Cpsta Mesa, Canada, 2004.
- [35] Pérez-Arantegui, J., Larrea, A., Molera, J., Pradell, T., Vendrell-Saz, M., Some aspects of the characterization of decorations on ceramic glazes, Appl. Phys. A, 79, 235-239, 2004.
- [36] Erhard, D., Not so new technology, News&Views, Nature-International Weekly Journal of Science, 509-510, 2003.
- [37] Smith, A.C., Lustre Pottery, Faber and Faber, London, 1985.
- [38] Roque, J., Molera, J., Sciau, P., Copper and silver nanoclusters in lustre lead glazes: development and optical properties, J. Eur. Ceram. Soc., 26, 3813-3814, 2006.
- [39] Pradell, T., Climent-Font, A., Molera, J., Zucchiatti, A., Ynsa, M.D., Roura, P., Crespo, D., Metallic and nonmetallic shine In luster: an elastic ion backscattering study, J. Appl. Phys., 101, 103518, 2007.
- [40] Lamm, C. F., Oriental Glass and the Early History of Lustre Painting, Stockholm, 1941.

- [41] Çizer, S., Lüster Tarihi, Tekniği, Sanatı, Dokuz Eylül Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları, Narlıdere, İzmir, 1995.
- [42] Smith, A.C., Luster pottery, New York: New Amsterdam Books, 1991.
- [43] Bamford, C.R., Colour Generation and Control in Glass, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 1977.
- [44] Perez, J., Camps. La Ceramica del Reflejo Metalico en Monies 1850-1960. Catalogo de la Exposicion. Valencia, Spain: Colleccion Ethnos, 1998.
- [45] Spitzer-Aronson, M., Laser X-ray microfluorescence and microscopic studies of metallic luster on ancient overglazed ceramics, Proceedings of the 24th International Archaeometry Semposium'84, Olin J.S., Blackman, M. J., Smithsonian (ed); Washington, DC: Institute Press, 1986.
- [46] Molera, J., Mesquida, M., Perez-Arantegui, J. P., Pradell, T., Vendrell, M, Lustre recipes from a medieval workshop in Paterna, *Archaeometry*, 43(4), 455-60, 2001.
- [47] Borgia, I., Brunetti, B., Mariani, I., Sgamellotti, A., Cariati, F., Fermo, P., Mellini, M., Viti, C., Padeletti, G., Heterogeneous distribution of metal nanocrystals in glazes of historical pottery, *Appl. Surf. Sci.*, 185, 206-216, 2001.
- [48] Perez-Arantegui, J., Molera, J., Larrea, A., Pradell, T., Vendrell-Saz, M., Lustre Pottery from the Thirteenth Century to the Sixteenth Century: A Nanostructured Thin Metallic Film, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84(2)442-46, 2001.
- [49] Padovani, S., SADA, C., Mazzoldi, P., Brunetti, B., Borgia, I., Sgamellotti, A., Giullvi, A., D'acapito, F., Battaglin, G., Copper in glazes of Renaissance luster pottery: nanoparticles, ions, and local environment, *J. Appl. Phys.*, 93, 10058-10063, 2003.
- [50] Smith, A.D. Pradell, T. Molera, J. Vendrell, M. Marcus, M. A. Patnos, E., Micro EXAFS study into the oxidation states of copper coloured Hispano-Moresque lustre decorations, *J. De Physique IV*, 104, 519-622, 2003.
- [51] Pradell, T., Molera, J., Vendrell, M., Pérez-Arantegui, J., Pantos, E., Roberts, M., Dimichiel, M., Role of Cinnabar in Luster Production, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87(6), 1018-1023, 2004.
- [52] Padovani, S., Borgia, I., Brunetti, B., Sgamellotti, A., Giullvi, A., D'acapito, F., Mazzoldi, P., Sada, C., Battaglin, G., Silver and copper nanoclusters in the lustre decoration of Italian Renaissance pottery: an EXAFS study, *Appl. Phys. A* 79, 229-233, 2004.

- [53] Pradell, T., Molera, J., Roque, J., Vendrell-Saz, M., Smith, A.D., Pantos, E., Crespo, D., Ionic-exchange mechanism in the formation of medieval luster decorations, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88(5)1281–1289, 2005.
- [54] Roqué, J., Pradell, T., Molera, J., Vendrell-Saz, M., Evidence of nucleation and growth of metal Cu and Ag nanoparticles in lustre: AFM surface characterization, *J. Non-Cryst. Solids*, 351, 568–75, 2005.
- [55] Pradell, T., Molera, J., Bayés, C., Roura, P., Luster decoration of ceramics: mechanisms of metallic luster formation, *Appl. Phys. A, Materials Science & Processing*, 83, 203–208, 2006.
- [56] Smith, A.D., Pradell, T., Roque, J., Molera, J., Vendrell-Saz, M., Dent, A.J., Pantos, E., Color variations in 13th century hispanic lustre – an EXAFS study, *J. Non-Cryst. Solids*, 352, 5353–5361, 2006.
- [57] Reillon, V., Berthier, S., Modelization of the optical and colorimetric properties of lustred ceramics, *Appl. Phys. A, Materials Science & Processing*, 83, 257–265, 2006.
- [58] Molera, J., Baye's, C., Roura, P., Crespo, D., Pradell, T., Key Parameters in the Production of Medieval Luster Colors and Shines, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90(7), 2245–2254, 2007.
- [59] Pradell, T., Molera, J., Pantos, E., Smith, A.D., Martin, C.M., Labrador, A., A temperature resolved reproduction of medieval luster, *Appl. Phys. A*, 90, 81-88, 2008.
- [60] Pradell, T., Molera, J., Smith, A.D., Tite, M.S., The invention of lustre: Iraq 9th and 10th centuries AD, *J. Archaeol. Sci.*, 35, 1201-1215, 2008.
- [61] Gutierrez, P.C., Pradell, T., Molera, J., Smith, A.D., Font, A.C., Tite, M.S., Color and golden shine of silver Islamic luster, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93(8), 2320, 2328, 2010.
- [62] Politi, G., Aucouturier, M., Bouquillon, A., Gueli, A., Stella, G., Troja, S.O., Vella, C., Alalysis of lustred ceramics from the Galleria Regionale Di Palazzo Bellomo di Siracusa, *Proceedings of the 39th International Symposium for Archeometry, Leuven*, 177-179, 2012.
- [63] Molina, G., Tite, M.S., Molera, J., Font, A.C., Pradell, T., Technology of production of ptychrochrome lustre, *J. Am. Ceram. Soc.*, 34, 2563-2574, 2014.
- [64] Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., Higgitt, C., The Lycurgus Cup-A Roman nanotechnology, *Gold Bulletin*, 40/4, 270-277, 2007.
- [65] Henderson, J., Early medieval glass technology: the calm before the storm, *Medieval Europe Technology and Innovation*, 3, 175-179, 1992.

- [66] Norris, E., Making stained glass, *Glass*, 57, 219, 1980.
- [67] Colomban, P., The use of metal nanoparticles to produce yellow, red and iridescent color from Bronze age to present times in lustre pottery and glass, *J. NanoResearch*, 8, 109-132, 2009.
- [68] Gonella, F., Mazzoldi, P., *Handbook of nanostructured materials and nanotechnology*, ed: Nalva H. S., Academic, 2000.
- [69] Povey, W.R., Vitreous enamelling on glass, *Glass*, 57, 204-207, 1980.
- [70] Deeg, E.W., Ion exchange strengthened silicate glass filter for ultraviolet light, US Patent, 4022628, 1977.
- [71] Gy, R., Ion exchange for glass strengthening, *Mater. Sci. Eng., B*, 149, 159-165, 2008.
- [72] Karmakar, B., Som, T., Singh, S.P., Nath, M., Nanometal-glass hybrid nanocomposites: synthesis, properties and applications, *T Indian Ceram. Soc.*, 69, 171-186, 2010.
- [73] TS EN ISO 10545-3, Seramik Karolar- Bölüm 3: Su Emme, Görünen Gözeneklilik, Görünen Bağlı Yoğunluk ve Hacim Kütlesinin Tayini.
- [74] TS EN ISO 10545-8, Seramik Karolar- Bölüm 8: Lineer Isıl Genleşme Tayini.
- [75] DIN 51730 Standard Test Method for Fusibility of Coal and Coal Ash.
- [76] TS EN ISO 10545-4 Seramik Karolar-Bölüm4-Eğilme ve Kırılma Dayanımı Tayini.
- [77] TS EN 101 Seramik Karolar-Mohs Yüzey Sertliğinin Çizerek Tayini.
- [78] TS 202 Nisan 2004 TS EN 14411, Seramik Karolar-Çini Karolar.
- [79] Crist, B.V., *Handbook of Monochromatic XPS Spectra*, Vol.1: The Elements and Native Oxides, 2000.
- [80] Wagner, C.D., Naumkin, A.V., Kraut-Vass, A., Allison, J.W., Powell, C.J., Rumble, J.R., NIST Standard Reference Database 20, 2003.
- [81] Malins, J.P., Tonge, K.H., Reduction process in the formation of luster glazed ceramics, *Thermochimica Acta*, 340-341, 395-405, 1999.
- [82] Ghodselahi, T., Vesaghi, M.A., Shafiekhani, A., Baghizadeh, A., Lameii, M., The XPS study of the Cu Cu₂O core shell nanoparticles” *Appl. Surf. Sci.*, 255, 2730-2734, 2008.

- [83] Padovani, S., Sada, C., Mazzoldi, P., Brunetti, B., Borgia, I., Sgamellotti, A., Giullvi, A., D'acapito, F., Battaglion, G., Copper in glazes of renaissance luster pottery: nanoparticles, ions, and local environment, *J. Appl. Phys.*, 93, 10058-10063, 2003.
- [84] Manikandan, D., Mohan, S., Magudapathy, P., Nair, K. G. M., Blue shift plasmon resonance in Cu and Ag ion-exchanged and annealed soda-lime glass: an optical absorption study, *Physica B*, 325, 86-91, 2003.
- [85] Kreibig, U., Vollmer, M., *Optical Properties of Metal Cluster*, Berlin: Springer, 1995.
- [86] Ihrig, J.L, Lai, D.Y.F., Contact angle measurement, *J. Chem. Educ.*, 34(4), 1957.

ÖZGEÇMİŞ

Meryem Sarıgüzel, 24.06.1982'de Sakarya'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Sakarya'da tamamladı. 2000 yılında Özel Anakent Lisesi'nden mezun oldu. 2000 yılında başladığı İTÜ Jeoloji Mühendisliği bölümünü 2004 yılında bitirdi. 2004 yılında İTÜ Seramik Mühendisliği bölümünde başladığı yüksek lisans eğitimini 2007 yılında tamamladı. 2010 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği anabilim dalında doktora eğitimine başlamıştır. 2008 yılından beri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Enstitüsü'nde araştırmacı olarak görev yapmaktadır.