

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

**İZNİK ÇİNİLERİNDE NANOPİGMENT KULLANIMI
VE GELENEKSEL PİGMENTLERLE
KARŞILAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. ve Malz. Müh. Murat YILMAZ

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Şenol YILMAZ

Eylül 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İZNİK ÇİNİLERİNDE NANOPİGMENT KULLANIMI
VE GELENEKSEL PİGMENTLERLE
KARŞILAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. ve Malz. Müh. Murat YILMAZ

Enstitü Anabilim Dalı : MET. VE MALZ. MÜH.

Bu tez .. / .. /2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Şenol YILMAZ

Jüri Başkanı




Doç. Dr. Şaduman ŞEN

Üye



**Yrd. Doç. Dr. Özkan
ÖZDEMİR**

Üye



ÖNSÖZ

Bu tez çalışması “Nanobilim ve İleri Nano-Yapılı Malzeme Sistemleriyle İznik Çinileri Kültür Mirasımızın 21. Yüzyıla Taşınması” isimli TUBİTAK 1001 projesi kapsamında hazırlanmıştır.

Bu projenin içinde yer almamı sağlayan, yol gösterici ve destekleyici olan, ayrıca bilgi ve fikirleriyle bana büyük katkı sağlayan danışman hocam sayın Doç. Dr. Şenol YILMAZ’a çok teşekkür ederim.

Mesai saati olmaksızın projenin her aşamasında bitmeyen enerjisi ile büyük bir özveri ile çalışan, değerli fikir ve önerileriyle yol göstericisi olan, her zaman destek ve yardımlarını gördüğüm projenin yürütücüsü ve aynı zamanda ikinci danışmanım sayın Dr. Esin GÜNAY’a yürekten teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimini aldığım Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığına, başta Sayın Prof. Dr. Cuma BİNDAL olmak üzere tüm Bölüm öğretim üyelerine teşekkürü bir borç biliyorum.

Tezin hazırlanması ve deneysel çalışmaların yapılması, proje kapsamında bursiyer olarak görev almam sonucunda TÜBİTAK-MAM Malzeme Enstitüsü’nde gerçekleştirilmiştir. Gerekli olanakları sağlayan Malzeme Enstitüsü Müdürü Doç. Dr. Tarık BAYKARA’ya, Enstitü Müdür Yardımcıları Doç. Dr. Volkan GÜNAY’a ve Doç. Dr. Emel MUSLUOĞLU’na teşekkürlerimi sunarım.

Aynı projede çalıştığım, projenin her aşamasında yardımcı olan başta Meryem SARIGÜZEL olmak üzere Ayşen KILIÇ, Bayise K. VATANSEVER, Cemalettin ÇAMYURDU, Yasemin DEMİRCİ ve Yusuf ÖZTÜRK’e, deneysel çalışmalarda yardımlarını esirgemeyen laboratuvar teknik sorumluları Yılmaz EMRE’ye, Hidayet BODUR’a ve burada ismini saymadığım TÜBİTAK-MAM Malzeme Enstitüsü çalışanlarına da teşekkürü bir borç biliyorum.

Son olarak her zaman yanımda olan arkadaşlarıma, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, emeklerini çalışarak ödeyemeyeceğim desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxii
SUMMARY.....	xxiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2.	
SELÇUKLU VE OSMANLILARDA ÇİNİ.....	6
2.1. Giriş.....	6
2.2. Selçuklularda Çinicilik.....	7
2.3. Osmanlılarda Çinicik.....	9
BÖLÜM 3.	
İZNİK ÇİNİLERİ.....	12
3.1. Giriş.....	12
3.2. İznik Çinilerinin Tarihçesi ve Kazı Çalışmaları.....	13
3.3. İznik Çinilerinde Kullanılan Desen, Renk ve Dekor.....	16
3.3.1. İznik çinilerinin renk ve dekor yönünden gelişimi	16
3.3.2. İznik çinilerinde dekor ve boya kronolojisi.....	19
3.3.3. İznik çinilerine özgü özellikler.....	22
3.3.4. İznik ve kütahya çinilerinin kıyaslanması.....	23

3.4. Geleneksel Yöntemle İznik Çinilerinin Yapısı ve Üretimi.....	26
3.4.1. Masse üretimi.....	28
3.4.2. Frit.....	28
3.4.3. Astar.....	29
3.4.4. Dekor uygulama ve boyalar.....	31
3.4.5. Sır.....	33
3.4.5.1. Sır reçetelerinin geliştirilmesi.....	36
3.4.5.2. Sır türleri.....	36
3.4.5.3. Sırın hazırlanması.....	39
3.4.5.4. Sır özellikleri.....	40
3.4.5.5. Sır katkıları.....	42
3.4.5.6. Sır reolojisi ve reolojik özellikleri etkileyen faktörler..	42
3.4.5.7. Sır uygulama teknikleri.....	43
3.4.5.8. Sır ve altyapı uyumu/Sır hataları.....	44

BÖLÜM 4.

BOYALAR.....	51
4.1. Giriş.....	51
4.2. Bağlayıcılar.....	53
4.3. Pigmentler (Boyar Maddeler).....	54
4.4. Nano pigment.....	59
4.4.1. Üretim Yöntemleri.....	62
4.4.1.1. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi.....	63
4.4.1.2. Hidrojen redüksiyonu yöntemi.....	64
4.4.1.3. Asal gaz yoğunlaştırma.....	64
4.4.1.4. Alev sentezi.....	65
4.4.1.5. Mekanik aşındırma.....	66
4.4.1.6. Sol-jel yöntemi ile üretim.....	67
4.4.2. Ticari uygulamalar.....	71
4.5. Yardımcı Pigmentler (Extenders).....	72
4.5. Katkı ve Dolgu Maddeleri.....	72
4.7. Kimyasal Katkılar ve Yardımcılar.....	73
4.8. Solventler ve İncelticiler.....	73

4.9. Seramik Boyaları.....	74
4.9.1. Seramik boyalarının üretilmeleri.....	76
4.9.2. Seramik boyalarının hazırlanması.....	79
4.9.3. Seramik boya türleri.....	79
4.9.4. Seramik dekorasyon yöntemleri.....	84
4.9.5. Sırların renklendirilmeleri.....	89

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	90
5.1. Giriş.....	90
5.2. İznik Çinilerinin Yapısında Bulunan Hammaddelerin Temini ve Karakterizasyonu.....	90
5.2.1. Hammadde kimyasal ve mineralojik analizleri.....	90
5.2.2. Hammaddelerin tane boyutunun belirlenmesi.....	91
5.2.3. Hammaddelerin mikroyapılarının belirlenmesi.....	91
5.3. İznik Çinilerinin Üretim Çalışmaları.....	91
5.3.1. Masse hazırlama süreçleri.....	91
5.3.1.1. Masse hazırlama.....	92
5.3.2. Astar.....	95
5.3.2.1. Astar hazırlama.....	96
5.3.2.2. Astarın reolojik özelliklerinin belirlenmesi.....	97
5.4. Bisküvi Pişirim, Ara Yüzey İncelemesi.....	102
5.4.1. Bisküvi pişirimi sonrası karakterizasyon çalışmaları.....	102
5.4.1.1. % Boyutsal küçülme.....	102
5.4.1.2. Eğilme ve kırılma dayanımı.....	103
5.4.1.3. % Su emme ve yoğunluk ölçümleri.....	104
5.4.1.4. Renk Ölçümü.....	105
5.4.1.5. Kalitatif faz (mineralojik) analizi.....	110
5.4.1.6. Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerde ara yüzey incelemeleri.....	110
5.4.1.7. Termal genleşme katsayısı tayini.....	110
5.5. Desen Uygulama Öncesi Pigment Karakterizasyonu ve Hazırlık....	111
5.5.1. Boya karışımlarının hazırlanması ve desen uygulaması.....	112

5.5.1.1. Boya karışımlarının hazırlanması	112
5.5.1.2. Boyaların reolojik özelliklerinin belirlenmesi.....	115
5.5.1.3. Geleneksel boya karışımları ile desen uygulaması.....	116
5.5.1.4. Nano boyutlu pigmentler kullanılarak hazırlanan boya karışımları ile desen uygulaması.....	116
5.6. Sır Uygulaması ve Nihai Üründe Karakterizasyon Çalışmaları.....	117
5.6.1. Sır hazırlanması ve uygulanması.....	117
5.6.2 Sırın reolojik özelliklerinin belirlenmesi.....	120
5.6.3. Nihai üründe karakterizasyon çalışmaları.....	120
5.6.3.1. Eğilme ve kırılma dayanımı.....	120
5.6.3.2. Knoop sertlik testi.....	120
5.6.3.3. % Su emme ve yoğunluk ölçümleri.....	121
5.6.3.4. SEM ile mikroyapı inceleme.....	121
5.6.3.5. Termal genişleme katsayısı ölçümü.....	121
5.6.3.6. Renk ölçümü.....	122
5.6.3.7. Parlaklık ölçümü.....	122

BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ.....	124
6.1. Hammadde Karakterizasyonu.....	124
6.1.1. Hammaddelerin kimyasal ve mineralojik analizleri.....	124
6.1.2. Hammaddelerin tane boyutu.....	131
6.1.3. Hammaddelerin Mikroyapıları.....	132
6.2. Masse.....	138
6.3. Astar.....	141
6.3.1. Astar hazırlama.....	141
6.3.2 Astarın reolojik özellikleri.....	144
6.4. Bisküvi Pişirim.....	148
6.4.1. Bisküvi pişirimi sonrası karakterizasyon.....	148
6.4.1.1. % Boyutsal küçülme.....	148
6.4.1.2. Eğilme ve kırılma.....	149
6.4.1.3. % Su emme ve yoğunluk ölçümleri.....	150
6.4.1.4. Renk Ölçümü.....	152

6.4.1.5. Kalitatif faz (mineralojik) analizi.....	153
6.4.1.6. Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerde ara yüzey incelenmesi.....	155
6.4.1.7. Termal genleşme katsayısı tayini.....	159
6.5. Desen Uygulama Öncesi Pigment Karakterizasyonu.....	160
6.5.1. Geleneksel ve nano boyutlu pigmentler.....	160
6.5.2. Boyaların reolojik özellikleri.....	175
6.5.3. Desen uygulaması.....	177
6.6. Sır Uygulaması ve Nihai Üründe Karakterizasyon.....	178
6.6.1. Sır karakterizasyonu.....	178
6.6.2. Sırın reolojik özellikleri.....	183
6.6.3. Nihai ürün karakterizasyonu.....	184
6.6.3.1. Eğilme ve kırılma.....	184
6.6.3.2. Sertlik ölçümü.....	186
6.6.3.3. % Su emme ve yoğunluk ölçümleri.....	186
6.6.3.4. SEM ile mikroyapı inceleme.....	188
6.6.3.5. Termal genleşme katsayısı tayini.....	192
6.6.3.6. Renk ölçümleri.....	196
6.6.3.7. Parlaklık ölçümü.....	204
6.6.4. Turkuaz boyada yaşanan sorunlar.....	207
6.7. Nihai Ürünlerin Standartlara Uygunluğu.....	211
BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	213
7.1. Sonuçlar.....	213
7.2. Öneriler.....	218
KAYNAKLAR.....	219
EKLER.....	224
ÖZGEÇMİŞ.....	235

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ASTM	: Amerikan standardı
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
XRD	:X-ışını difraksiyon analizi
EDS	:Enerji dağılım spektrometresi
XRF	: X-ışınları floresans
DTA	: Diferansiyel termal analiz
U.V.	:Ultraviyole
cP	: Santipuvaz

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Seramik teknolojisinin tarihi gelişim şeması.....	3
Şekil 2.1	Sır altı ve sır üstü teknikler.....	7
Şekil 2.2.	Selçuklu devri mozaik çini geleneği.....	8
Şekil 3.1.	İznik Çinisi üretim akış şeması.....	27
Şekil 3.2.	Frit ve sır genel üretim akış şeması.....	35
Şekil 3.3.	Dilatometre eğrisi ile bir sıranın transformasyon ve deformasyon noktaları, transformasyon sıcaklığı ile çeşitli akışkanlık aşamalarının belirlenmesi.....	46
Şekil 3.4.	Sır çatlağı ağı.....	49
Şekil 4.1.	Boyaların sınıflandırılması	51
Şekil 4.2	Nanopartikülün cam içerisinde şekil ve boyut değişimine göre verdiği renkler.....	62
Şekil 4.3.	Kimyasal buhar çöktürme (CVC) yönteminin şematik gösterimi	63
Şekil 4.4.	Hidrojen redüksiyon yöntemi	62
Şekil 4.5.	Asal gaz yoğunlaştırma yönteminin şematik görünümü.....	65
Şekil 4.6.	Kabuk/çekirdek nano-partikül üretiminin şematik görünümü.....	66
Şekil 4.7.	Sol-jel yöntemiyle elde edilecek ürünler.....	68
Şekil 4.8.	Bir sol içerisinde parçacıkların etkileşimleri a) elektriksel çift tabaka b) zincir tipi laginatların bağımsız hareketlerinin kaybı....	69
Şekil 4.9.	Yüklü bir parçacık üzerinde çift tabaka ve zeta potansiyelin gösterimi.....	69
Şekil 4.10.	$CoAl_2O_4$ pigmentinin 800 °C TEM görüntüsü.....	70
Şekil 4.11.	$Cu_{(0.374)}Co_{(0.626)}Al_2O_4$ nano pigmentinin TEM görüntüsü.....	71
Şekil 5.1.	Çamur hazırlama akım şeması.....	94
Şekil 5.2.	MALVERN mastersizer-X tane boyut analiz cihazı.....	95
Şekil 5.3.	Astar hazırlama akım şeması.....	98

Şekil 5.4.	Zeta potansiyelinin şematik gösterimi.....	99
Şekil 5.5.	İzoelektrik noktanın şematik gösterimi.....	100
Şekil 5.6.	Üç nokta eğme-kırma deney düzeneği.....	103
Şekil 5.7.	CIELAB renk skalası.....	105
Şekil 5.8.	CIE L*c*h* renk skalası.....	107
Şekil 5.9.	CIE L*c*h* renk skalası.....	107
Şekil 5.10.	CIE L*c*h* renk skalası.....	108
Şekil 5.11.	Hue.....	108
Şekil 5.12.	Doygunluk (Chromaticity).....	109
Şekil 5.13.	NETZSCH marka DIL 402 C model dilatometre cihazı.....	111
Şekil 5.14.	Boya hazırlama akım şeması.....	113
Şekil 5.15.	Sır hazırlama akım şeması.....	119
Şekil 5.16.	Cihaz ölçüm geometrisi.....	123
Şekil 6.1.	Kuvars 741 numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü.....	133
Şekil 6.2.	644 Sodyum feldspat numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü.....	133
Şekil 6.3.	Grog numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü.....	133
Şekil 6.4.	Cam numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü.....	134
Şekil 6.5.	Mihalıççık kili numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü.....	134
Şekil 6.6.	Altyapı için işletme sırası numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü.....	134
Şekil 6.7.	Selüloz numunesine ait SEM mikroyapı görüntüleri.....	135
Şekil 6.8.	Aydın Kuvarsı numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü.....	135
Şekil 6.9.	501 Sodyum feldspat numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü.....	136
Şekil 6.10.	Zirkon silikat numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü.....	136
Şekil 6.11.	Çinko oksit (ZnO) numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü...	136
Şekil 6.12.	Astarlık sır (Frit) numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü.....	137
Şekil 6.13.	Kil 248 numunesine ait SEM mikroyapı görüntüleri.....	137
Şekil 6.14.	Kil 276 numunesine ait SEM mikroyapı görüntüleri.....	137
Şekil 6.15.	Şeffaf sır numunesine ait SEM mikroyapı görüntüleri.....	138
Şekil 6.16.	Masse Şekil 6.16. Masse reçetesine giren hammaddelerin tane boyut dağılımı.....	139

Şekil 6.17.	Masse reçetesine giren hammaddelerin kümülatif elek altı eğrisi	139
Şekil 6.18.	2 saat karıştırma sonrası masse karışımının dağılım ve elek altı grafiği.....	140
Şekil 6.19.	Kuru presleme öncesi masse karışımının dağılım ve elek altı eğrisi.....	140
Şekil 6.20.	Farklı sürelerde öğütülmüş ve karıştırılmış astar karışımlarına ait tane boyut dağılım grafiği.....	143
Şekil 6.21.	Farklı sürelerde öğütülmüş ve karıştırılmış astar karışımlarına ait kümülatif elek altı grafiği.....	143
Şekil 6.22.	Astarın karıştırma ve öğütme süresine bağlı olarak pH değişim grafiği.....	145
Şekil 6.23.	Astarın karıştırma ve öğütme süresine bağlı olarak viskozite değişim grafiği.....	145
Şekil 6.24.	1 saat bilyalı değirmende öğütülmüş astara ait zeta potansiyel eğrisi.....	146
Şekil 6.25.	1,5 saat bilyalı değirmende öğütülmüş astara ait zeta potansiyel eğrisi.....	146
Şekil 6.26.	2 saat bilyalı değirmende öğütülmüş astara ait zeta potansiyel eğrisi.....	147
Şekil 6.27.	1 saat bilyalı değirmende öğütülmüş ve 1 saat mekanik karıştırıcıda karıştırılmış astara ait zeta potansiyel eğrisi.....	147
Şekil 6.28.	Bisküvi pişiriminde farklı sıcaklıklara bağlı olarak değişen eğilme dayanımları.....	149
Şekil 6.29.	Bisküvi pişiriminde farklı sıcaklıklara bağlı olarak değişen kırılma dayanımları.....	150
Şekil 6.30.	Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin sıcaklığa göre değişen su emme değerleri (%)......	151
Şekil 6.31.	Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin sıcaklığa göre değişen porozite değerleri (%)......	151
Şekil 6.32.	Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin numunelerin sıcaklığa göre değişen yoğunluk değerleri (%)......	152
Şekil 6.33.	950°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunenin SEM görüntüsü (x20)......	155

Şekil 6.34.	950°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, masseye ait mikroyapı görüntüsü ve analizi.....	155
Şekil 6.35.	950°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, astara ait mikroyapı görüntüsü ve analizi.....	156
Şekil 6.36.	1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede SEM görüntüsü (x20).....	156
Şekil 6.37.	1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, masseye ait SEM görüntüsü.....	156
Şekil 6.38.	1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede astara ait SEM görüntüsü.....	157
Şekil 6.39.	1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, masseye ait mikroyapı görüntüsü ve analizi.....	157
Şekil 6.40.	1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, astara ait mikroyapı görüntüsü ve analizi.....	157
Şekil 6.41.	1050°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede SEM görüntüsü (x20).....	158
Şekil 6.42.	1050°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, masseye ait SEM görüntüsü (x50).....	158
Şekil 6.43.	1050°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, astara ait SEM görüntüsü (x100).....	158
Şekil 6.44.	1050°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, masseye ait mikroyapı görüntüsü ve analizi.....	159
Şekil 6.45.	1050°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, astara ait mikroyapı görüntüsü ve analizi.....	159
Şekil 6.46.	Şekil 6.46 Geleneksel pigmentlerden üretilen sır altı boya ların boyut dağılımı.....	165
Şekil 6.47.	Sır altı boya larında kullanılan geleneksel pigmentlerin kümülatif elek altı eğrisi.....	165
Şekil 6.48.	Sır altı boya larında kullanılan 1' jet değirmende öğütülmüş nano pigmentlerin tane boyut ölçüm sonuçları.....	167
Şekil 6.49.	Sır altı boya larında kullanılan 1' jet değirmende öğütülmüş nano pigmentlerin kümülatif elek altı eğrisi.....	167

Şekil 6.50.	Sır altı boyalarda kullanılan 3'jet değirmende öğütülmüş nano pigmentlerin tane boyut ölçüm sonuçları.....	168
Şekil 6.51.	Sır altı boyalarda kullanılan 3' jet değirmende öğütülmüş nano pigmentlerin kümülatif elek altı eğrisi.....	168
Şekil 6.52.	Sır altı boyalarda kullanılan 5' jet değirmende öğütülmüş nano pigmentlerin tane boyut ölçüm sonuçları.....	169
Şekil 6.53.	Sır altı boyalarda kullanılan 5' jet değirmende öğütülmüş nano pigmentlerin kümülatif elek altı eğrisi.....	169
Şekil 6.54.	3 dakika jet değirmende öğütülmüş GS 115 yeşil pigmente ait TEM görüntüleri ve analizleri.....	170
Şekil 6.55.	3 dakika jet değirmende öğütülmüş GS 118 sarı pigmente ait TEM görüntüleri ve analizleri.....	171
Şekil 6.56.	3 dakika jet değirmende öğütülmüş GS 351 kobalt pigmente ait TEM görüntüleri ve analizleri.....	172
Şekil 6.57.	3 dakika jet değirmende öğütülmüş GS 2836 kırmızı pigmente ait TEM görüntüleri ve analizleri.....	173
Şekil 6.58.	Nano yeşil boyaya ait TEM görüntüleri.....	174
Şekil 6.59.	Nano kobalt boyaya ait TEM görüntüleri.....	174
Şekil 6.60.	Nano kırmızı boyaya ait TEM görüntüleri.....	175
Şekil 6.61.	Nano turkuaz boyaya ait TEM görüntüleri.....	175
Şekil 6.62.	Geleneksel boyalara ait zeta potansiyel grafiği.....	176
Şekil 6.63.	Nano boyalara ait zeta potansiyel grafiği.....	177
Şekil 6.64.	Sır karışımının dağılım ve elek altı eğrisi.....	180
Şekil 6.65.	Desen uygulanmamış ve sırlanmış çinilerin sırlı pişirim sonrası makro fotoğrafları.....	181
Şekil 6.66.	Desen uygulanan ve sırlanan D kodlu plakaların makro fotoğrafları.....	182
Şekil 6.67.	Desen uygulanan ve sırlanan E kodlu plakaların makro fotoğrafları.....	183
Şekil 6.68.	Astar ve sıra ait zeta potansiyel grafiği.....	184
Şekil 6.69.	35 ve 45 bar basınç uygulanmış, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış çini numunelerinin sırlı pişirim sonrası eğilme dayanımları.....	185

Şekil 6.70.	35 ve 45 bar basınç uygulanmış, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış çini numunelerinin sırlı pişirim sonrası kırılma dayanımları.....	186
Şekil 6.71.	Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin sıcaklığa göre değişen su emme değerleri.....	187
Şekil 6.72.	Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin sıcaklığa göre değişen porozite değerleri.....	187
Şekil 6.73.	Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin sıcaklığa göre değişen yoğunluk değerleri.....	188
Şekil 6.74.	Sırlanmış çini örneği SEM görüntüsü.a) (x20), b) (x25).....	188
Şekil 6.75.	950°C bisküvi pişirimi yapılmış, tek kat boya uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde masse ve astara ait SEM görüntüsü (x25).....	189
Şekil 6.76.	950°C bisküvi pişirimi yapılmış, tek kat boya uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde astar, boya ve sıra ait SEM görüntüsü (x25).....	189
Şekil 6.77.	950°C bisküvi pişirimi yapılmış, çift kat desen uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde astar, boya ve sıra ait SEM görüntüsü (x75).....	189
Şekil 6.78.	950°C bisküvi pişirimi yapılmış, çift kat desen uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde astar, boya ve sıra ait SEM görüntüsü (x200).....	190
Şekil 6.79.	950°C bisküvi pişirimi yapılmış, desen uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde astar, boya ve sıra ait SEM görüntüsü (x100).	190
Şekil 6.80.	1000°C bisküvi pişirimi yapılmış, çift kat boya uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde astar, boya ve sıra ait SEM görüntüsü (x150).....	190
Şekil 6.81.	1000°C bisküvi pişirimi yapılmış, desen uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde masse, astar ve sıra ait SEM görüntüsü (x50).....	191
Şekil 6.82.	1050°C bisküvi pişirimi yapılmış, tek kat boya uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde masse, astar ve sıra ait SEM görüntüsü (x100).....	191

Şekil 6.83.	1050°C bisküvi pişirimi yapılmış, çift kat boya uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde astar, boya ve sıra ait SEM görüntüsü (x250).....	191
Şekil 6.84.	1050°C bisküvi pişirimi yapılmış, desen uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde masse, astar ve sıra ait SEM görüntüsü (x25).....	192
Şekil 6.85.	1050°C bisküvi pişirimi yapılmış, desen uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde masse, astar boya ve sıra ait SEM görüntüsü (x75).....	192
Şekil 6.86.	Masse numunesine ait termal genleşme eğrisi.....	193
Şekil 6.87.	Astar numunesine ait termal genleşme eğrisi.....	193
Şekil 6.88.	Frit numunesine ait termal genleşme eğrisi.....	193
Şekil 6.89.	İznik çini numunesine ait termal genleşme eğrisi.....	194
Şekil 6.90.	Masse, astar ve frit numunelerine ait sıcaklığa bağlı termal genleşme eğrileri.....	196
Şekil 6.91.	950°C’de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde kırmızı boya renk ölçüm sonuç grafiği.....	198
Şekil 6.92.	1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde kırmızı boya renk ölçüm sonuç grafiği.....	199
Şekil 6.93.	1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde kobalt boya renk ölçüm sonuç grafiği.....	200
Şekil 6.94.	950°C’de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde yeşil boya renk ölçüm sonuç grafiği.....	201
Şekil 6.95.	1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde yeşil boya renk ölçüm sonuçları.....	202
Şekil 6.96.	1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde turkuaz boya renk ölçüm sonuç grafiği.....	203
Şekil 6.97.	1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde turkuaz boya renk ölçüm sonuç grafiği.....	204
Şekil 6.98.	Boyanmış ve sırlanmış numunelerin fotoğrafları (1-2-3-4 numaralı numuneler geleneksel boya ile, 5-6-7-8 numaralı numuneler nano boya ile boyanmıştır.).....	206
Şekil 6.99.	Sır pişirimi sonrası sorunlu turkuaz boya yüzeyi fotoğrafı.....	207

Şekil 6.100.	Sırlı pişirim rejimiyle ısıtma öncesi (a) ve ısıtma sonrası boya karışımı görüntüleri.....	208
Şekil 6.101.	Sırlı pişirim rejimi ile pişirme önce ve sonrası turkuaz boyaya ait XRD paternleri.....	209
Şekil 6.102.	Sırlı pişirim rejimi ile ısıtma öncesi (a), ısıtma sonrası (b) bakır oksit (tenorit) tozu fotoğrafı.....	209
Şekil 6.103.	Tenorit esaslı bakıroksit tozunun XRD paternleri.....	210
	Su oranı dereceli olarak arttırılarak, turkuaz boya uygulama denemeleri (sırlı pişirim öncesi) (a) Geleneksel turkuaz boya (b)	
Şekil 6.104.	Nano turkuaz boya.....	211
Şekil 6.105.	Farklı oranlarda su kullanılarak hazırlanmış turkuaz boya ile boyanmış plakaların, sırlanmadan sadece etüvde kurutulduktan sonra sırlı pişirim rejimi ile pişirim sonrası görüntüleri.....	209
Şekil 6.106.	Farklı oranlarda su kullanılarak hazırlanmış turkuaz boya uygulanmış plakaların sırlı pişirim sonrası görüntüleri.....	209
Şekil 6.107.	Yüzeyde kararma gözlenen turkuaz boyalı bölgeye ait mikroyapı fotoğrafı.....	210
Şekil 6.108.	Yüzeyde kararma gözlenmeyen turkuaz boyalı bölgeye ait mikroyapı fotoğrafı.....	210

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Önemli seramik türlerinin özellikleri.....	4
Tablo 3.1.	Seramik boyaların üretiminde tercih edilen metal oksitler.....	32
Tablo 3.2.	Spineller ve verdikleri renkler	32
Tablo 3.3.	Oksitlerin renk özellikleri.....	35
Tablo 3.4.	Sır bileşiminde bulunan oksitlerin kaynakları ve sıra etkileri.....	41
Tablo 3.5.	Sırlama teknikleri.....	43
Tablo 5.1.	Masse reçetesi.....	92
Tablo 5.2.	Astar reçetesi.....	96
Tablo 5.3.	Kırmızı boya reçetesi.....	114
Tablo 5.4.	Yeşil boya reçetesi.....	114
Tablo 5.5.	Turkuaz boya reçetesi.....	114
Tablo 5.6.	Kobalt boya reçetesi.....	114
Tablo 5.7.	Sır reçetesi.....	117
Tablo 5.8.	950°C’de uygulanan sır pişirme rejimi.....	120
Tablo 5.9.	Cihazın teknik özellikleri.....	123
Tablo 6.1.	Kuvars 741 numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi	124
Tablo 6.2.	644 Sodyum feldspat numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	125
Tablo 6.3.	Grog numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	125
Tablo 6.4.	Cam numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	126
Tablo 6.5.	Mihalıççık kili numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	126
Tablo 6.6.	Altyapı için işletme sırası numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	127
Tablo 6.7.	Selüloz numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	127
Tablo 6.8.	Aydın kuvarası numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	127

Tablo 6.9.	501 Sodyum feldspat numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	128
Tablo 6.10.	Zirkon silikat numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	128
Tablo 6.11.	Çinko oksit numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi	128
Tablo 6.12.	Astarlık sır (frit) numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	129
Tablo 6.13.	Kil 248 numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	129
Tablo 6.14.	Kil 276 numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	130
Tablo 6.15.	Şeffaf sır numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi...	130
Tablo 6.16.	Hammadde kalitatif faz (mineralojik) analizleri.....	131
Tablo 6.17.	Hammaddelerin tane boyut ölçüm sonuçları.....	132
Tablo 6.18.	Masse karışımların tane boyut ölçüm sonuçları.....	140
Tablo 6.19.	Maseye ait XRF Spektrometre ile kimyasal analiz	141
Tablo 6.20.	Astara ait XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	142
Tablo 6.21.	Farklı sürelerde öğütülmüş ve karıştırılmış astar karışımlarına ait tane boyutlar.....	142
Tablo 6.22.	Astar özellikleri.....	144
Tablo 6.23.	Farklı sürelerde karıştırılmış astar numunelerine ait pH ve viskozite değerleri.....	148
Tablo 6.24.	35 ve 45 barda preslenmiş bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin farklı sıcaklıklara bağlı olarak değişen pişme küçülmeleri (%)...	149
Tablo 6.25.	35 bar basınç uygulanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak değişen eğilme dayanımı testleri (10 numuneden ortalama alınmıştır).....	149
Tablo 6.26.	35 ve 45 bar basınç uygulanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak değişen kırılma dayanım testleri (10 numuneden ortalama alınmıştır).....	150
Tablo 6.27.	35 ve 45 barda preslenmiş, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirim yapılmış numunelerin yoğunluk, porozite ve su emme değerleri..	152
Tablo 6.28.	Farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış çinilere ait L, a, b değerler.....	152

Tablo 6.29.	Farklı sıcaklıkta astar pişirimi yapılmış numunelere ait kalitatif faz (mineralojik) analizler.....	153
Tablo 6.30.	Tek başına masse reçetesi kullanılarak farklı sıcaklıklarda pişirilmiş masselere ait kalitatif faz (mineralojik) analiz sonuçları	154
Tablo 6.31.	Tek başına astar reçetesi kullanılarak preslenmiş ve farklı sıcaklıklarda pişirilmiş astarlara ait kalitatif faz (mineralojik) analiz sonuçları.....	154
Tablo 6.32.	Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerinin (2°C/dakika ısıtma rejimi) termal genleşme katsayıları (10 ⁻⁶).....	160
Tablo 6.33.	Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin (5°C/dakika ısıtma rejimi) termal genleşme katsayıları (bisküvi pişirim rejiminde uygulanan hızdır.) (10 ⁻⁶).....	160
Tablo 6.34.	GS 2836 (Kırmızı pigment) numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	161
Tablo 6.35.	GS 318 (Sarı pigment) numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	161
Tablo 6.36.	GS 115 (Yeşil pigment) numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	162
Tablo 6.37.	Bakır oksit (Cu ₂ O) numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	162
Tablo 6.38.	GS 351 (Kobalt pigment) numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	163
Tablo 6.39.	Siyah pigment numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi.....	163
Tablo 6.40.	Boyaların hazırlanmasında kullanılan pigmentlerin mineralojik analizi.....	164
Tablo 6.41.	Sır altı boyalarda kullanılan geleneksel pigmentlerin tane boyut ölçüm sonuçları.....	164
Tablo 6.42.	Geleneksel boyutlu boyalara ait tane boyut ölçüm sonuçları.....	166
Tablo 6.43.	Sır altı boyalarda kullanılan 1', 3' ve 5' jet değirmende öğütülmüş nano-pigmentlerin tane boyut ölçüm sonuçları.....	166

Tablo 6.44.	Tablo 6.44. Sır altı boyalarda kullanılan 1', 3' ve 5' jet değirmende öğütülmüş nano-pigmentlerden oluşan boyaların tane boyut ölçüm sonuçları.....	170
Tablo 6.45.	Geleneksel ve nano boyutlu boyalara ait viskozite ve pH değerleri.....	176
Tablo 6.46.	Desen uygulanan numuneler ve özellikleri.....	178
Tablo 6.47.	Sırın kimyasal analizi (XRF).....	179
Tablo 6.48.	Sır karışımının tane boyut ölçüm sonuçları.....	179
Tablo 6.49.	35 ve 45 bar basınç uygulanmış, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış çini numunelerinin sırlı pişirim sonrası eğilme sonuçları.....	184
Tablo 6.50.	35 ve 45 bar basınç uygulanmış, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış çini numunelerinin sırlı pişirim sonrası kırılma dayanımı sonuçları.....	185
Tablo 6.51.	Çini numunelerinin Knoop sertlik değerleri (Hardness Knoop-HK).....	186
Tablo 6.52.	35 ve 45 barda preslenmiş, sırlı pişirimi yapılmış çini numunelerinin farklı sıcaklıklara bağlı olarak değişen yoğunluk, porozite ve su emme değerleri.....	187
Tablo 6.53.	Numunelerin lineer termal genleşme katsayıları ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$).....	195
Tablo 6.54.	Pigmentlere ait L, a, b değerleri.....	197
Tablo 6.55.	950°C'de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde kırmızı boya renk ölçüm değerleri.....	198
Tablo 6.56.	1000°C'de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde kırmızı boya renk ölçüm değerleri.....	199
Tablo 6.57.	1000°C'de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde kobalt boya renk ölçüm değerleri.....	200
Tablo 6.58.	950°C'de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde yeşil boya renk ölçüm değerleri.....	201
Tablo 6.59.	1000°C'de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde yeşil boya renk ölçüm değerleri.....	202
Tablo 6.60.	1000°C'de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde turkuaz boya renk ölçüm değerleri.....	203

Tablo 6.61.	Boyanmış plakaların (SIRLANMAMIŞ) parlaklık ölçümleri (Değerler gloss units olarak verilmiştir.).....	205
Tablo 6.62.	Boyanmış, sırlanmış ve sırlı pişirimi yapılmış plakaların fırça izi yönüne paralel parlaklık ölçümleri (Değerler gloss units olarak verilmiştir.).....	206
Tablo 6.63.	Boyanmış, sırlanmış ve sırlı pişirimi yapılmış plakaların fırça izi yönüne dik parlaklık ölçümleri (Değerler gloss units olarak verilmiştir.).....	207
Tablo 6.64.	Geliştirilen çini numuneleri ve sırlı duvar karosunun fiziksel özelliklerin karşılaştırılması (TS 202 Nisan 2004 “Seramik Karolar-Çini Karolar).....	215

ÖZET

Anahtar kelimeler: İznik Çinileri, Nanopigment, Geleneksel Pigment

Bu tez çalışmasında, önemli kültür mirasımız olan İznik çinilerinin, asıllarında kullanılan geleneksel pigmentler yerine nanopigmentler kullanılarak geliştirilmesine çalışılmıştır. Çalışmada, geleneksel İznik çinilerinin kuru presleme yöntemiyle üretimi yapılmıştır. 4 katmandan oluşan İznik çinilerinin katmanlarını oluşturan her bir hammadde karakterize edilmiş, karışım dizaynları yapılmış; katmanların uygulanma biçimi ve pişirilme rejimleriyle, hammadde boyutunun, katmanlar arası ara yüzeylere etkisi ileri teknoloji ürünü cihaz ve yöntemlerle incelenmiştir. İznik çinisinin geleneksel yüksek kuvarslı bileşimine bağlı kalınarak masse hazırlanmış, massenin hazırlanmasını takiben aynı niteliklerde astar tabakası oluşturulmuştur. Astar üzerine desen uygulamaları, hem geleneksel pigmentlerle hem de nano-yapılı ve özel olarak tasarlanmış içeriğe sahip, katkı ve pigmentlerle yapılmıştır. Desen uygulamalarında kullanılan pigment boyutunun mekanik olarak nanoboyuta düşürülmesi gerçekleştirilmiş ve nanopigment kullanımının, ürünün renk performansına etkisi belirlenmiştir.

Nano-yapılı, nano-tasarımlı, nanoboyutlu katkı ve pigment kullanımının, bu önemli kültür mirasımızın nitelik ve kalitesine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar geleneksel pigmentlerle üretilen çinilerle karşılaştırılmıştır. İznik çinileri ile ilgili yapılan bu tez çalışmasının kültürel mirasımızı canlandırmak yolunda büyük katkısı olacaktır.

NANOPIGMENT USING IN IZNIK TILES AND COMPARISON WITH TRADITIONAL PIGMENTS

SUMMARY

Key words: İznik Tiles, Nanopigment, Traditional Pigment

In this thesis study, Iznik tiles (our cultural heritage) are tried to be developed by using nanopigments instead of traditional pigments which are used in the originals. In the study, the production of Iznik tiles were made by using dry pressing method. Every material that from the layer of Iznik tiles, which consist of 4 layers, are characterized, their mix designs were made; the implementation style of the layers and their baking style, the effect of the size of raw material on the surface of the layers were examined with high technological equipments and methods. The high quartz content of Iznik tiles's masse would be kept as it is, following the preparation of the masse the priming which is in the same qualification was formed. The figures were applied on the primer layer whit both traditional and nanostructure and specially desingned supplements and pigments. The size of the pigment used in figure application was reduced to nano size and the affect of using nanopigment on color performance was determined.

The effect of pigments, which are nanostructure, nano-designed and nano-sized supplements, on the feature and the quality of our important cultural heritage. The obtained results were compared whit the tiles which were produced traditionally. This thesis study, which is about Iznik tiles, will make a major contribution in the way of restoring our cultural heritage.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Seramik insanoğlu tarafından keşfedilen ilk sentetik malzemedir. Toprak su katılarak şekillendirilmiş, havada kurutulmuş ve ateş ile pişirilmiştir. İlk insan kilin plastik özelliğini keşfederek çömleği yaratmış, güneşte bırakıldığında sertleştüğünü ve ateşte pişirildiğinde daha sağlam olduğunu bulmuştur. Bugüne kadar bilinen en eski seramik ürünlerin Çek Cumhuriyeti-Slovakya, Dolni Vestonice'deki kazılardan çıkarılan pişmiş kil şekiller olduğu ve günümüzden yaklaşık 24000 yıl önce yapılmış olduğu kabul edilmektedir. Literatüre göre ilk olarak Neolitik çağlarda görülen pişmiş kil kaplar, günlük kullanım için yapılmış olup, dekorsuz ve oldukça düşük sıcaklıkta pişirilmişlerdir. Bazı kaynaklara göre de seramiklerin ortaya çıkışı mezolitik çağın ortalarına denk gelmektedir [1].

Şekil 1.1'de seramik teknolojisinin tarihi gelişimi şematik olarak verilmiştir. Şekilde toprak ürünler, terra cotta, toprak seramikler, üçlü sert porselenler, kuvars esaslı hamurlar ve sırlarında kalay içeren seramiklerdeki gelişme ana hatları ile gösterilmektedir. Seramiklerdeki gelişme sürecinde; teknolojik, kültürel, coğrafi, estetik ihtiyaç ve amaçlar iç içe kaynaşmıştır. Bu nedenle birini diğerlerinden bağımsız olarak değerlendirmek mümkün değildir.

Seramik hamurlarının çok sayıda özel bileşimi ve formülü vardır. Kingery kullanılan malzeme esasına ve elde edilen mikroyapıya göre seramikleri beş grupta toplamıştır [2].

1. Gözenekli toprak seramikleri (earthenware)

Çanak-çömlek

Terra-cotta

Tuğla ve çini

2. Beyaz kuvars hamurlu olanlar

Mısır fayansı

Kuvars-kil-frit bileşimli İslam seramikleri

3. Çok iyi pişmiş, vitröz seramikler (camsı)

Kuvars-kil-feldspat

Kırmızı Böttger seramikleri (kil-jibs)

4. Beyaz seramik ve porselen

Sert-hamurlu porselen (kuvars-kil-feldspat)

Yarı-vitröz seramikler (kuvars-kil-feldspat)

Böttger porseleni (kil-jibs)

Wedgwood jasper seramiği (kil-baryum sülfat-jibs)

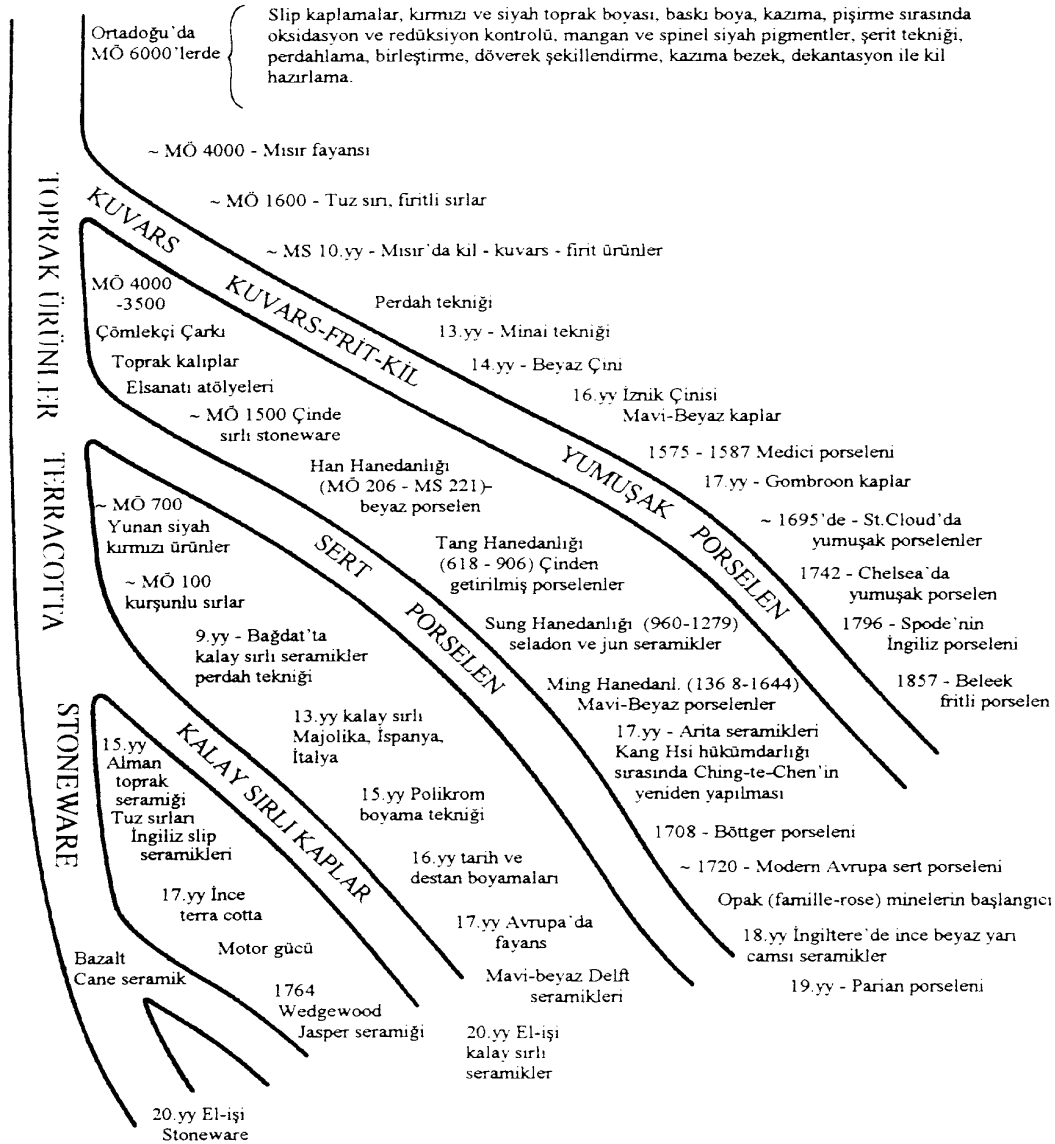
Medici porseleni (kuvars-kil-alkali silikat sinteri)

Kemik porseleni (bone china) (kuvars-kil-feldspat-kemik külü)

Belek porseleni (kuvars-kil-feldspat-frit)

Tablo 1.1'de önemli seramik türleri ve bileşimleri gösterilmiştir.

- MÖ 22000 - En eski bilinen pişmiş kil figürinler
- MÖ 8000 - Ortadoğu'da pişirilmiş kaplar



Şekil 1.1. Seramik teknolojisinin tarihi gelişim şeması [2]

Tablo 1.1. Önemli seramik türlerinin özellikleri [3]

Tür	Hammadde, %	Bisküvi Pişirme sıcaklığı, °C	Sırlama sıcaklığı, °C	Renk ve belirgin özellikleri
A.GÖZENEKLİ				
Çömlek	Çömlekçi kili	900	1000-1100	Kırmızı-kahve Bazen sırsız
Mayolika	Kil+kum+flaks	900	1000-1100	Kahve, fakat beyaz opak sır ile kaplı
Toprak ürünleri	Kil Kaolen Feldspatik mineral Çakmaktaşı ve diğer silikat mineralleri	1050-1150	950-1050	Krem
B. GÖZENEKSİZ				
Stoneware	Kil+flaks ve silis	1100-1300	1000-1100	Gri, bej Bazen sır için ayrı pişirme yok,tuz sırtı uygulanır
Vitrifiye porselen	Kil+kaolen 50 Feldspatlar 10-20 Kuvars 35-45	1100-1250	1000-1100	Kirli beyaz, beyaz Biraz yarı-şeffaf
Yumuşak porselen	Kaolen 30-40 Feldspat 30-40 Kuvars 25-35	900-1000	1250-1350	Kirli beyaz, beyaz Yarı-şeffaf
Sert porselen	Kaolen 50 Feldpat 15-25 Kuvars 15-35	900-1000	1400	Kirli beyaz, beyaz Yarı şeffaf

Okyar tarafından gerçekleştirilen çalışmada, Anadolu'da Türk seramik teknikleri ve üslupları aşağıdaki şekilde sıralanmaktadır [4]:

1.Kırmızı Hamurlu Osmanlı Seramikleri

- a) Slip Tekniğinde Dekorlanmış Seramikler
- b) 'Millet İşi' İznik Seramikleri

2. Beyaz Hamurlu Osmanlı Seramikleri

- a) 'Mavi - Beyaz' Seramikleri
- b) 'Şam işi Seramikleri
- c) 'Rodos İşi' İznik Seramikleri
- d) Çok Renkli Slip Tekniğinde Dekorlanmış Seramikler

Çini; hammaddelerin belirli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen hamurun şekillendirilmesini takiben astarlanıp birinci pişiriminin yapılması, sonrasında desen

uygulanması ve sırlanarak ikinci pişiriminin yapılması sonucu meydana getirilen üründür.

Türklerde iç ve dış mimari süslemenin en renkli kolu olan çini sanatı, asıl büyük ve sürekli gelişmesini Anadolu Türk mimarisinde göstermiştir. Çeşitli tekniklerle zenginleşen bu süsleme sanatı, hep mimariye bağlı kalmış, onun üstünlüğünü ezmemiş, ama renkli bir atmosfer yaratarak, mekân etkisini arttırmıştır. Türk mimarisinde çini süslemenin kullanımını çok eski tarihlere dayanmaktadır. Uygurların, Karahanlıların, Gaznelilerin, Harzemşahların ve özellikle İran'da Büyük Selçukluların mimarisinde çininin az da olsa kullanıldığı bilinmektedir. Bu sanat dalı, Anadolu Selçukluları ile çok yaygın ve çeşitli tipteki mimari yapıtlar üzerinde büyük bir gelişme göstererek varlığını günümüze kadar sürdürmüştür. Her dönemin çini süslemesi daha önceki dönemin teknik üstünlüğünü sürdürmekle birlikte, yeni teknik buluş ve renklerle zenginleşmiştir.

Bu tez çalışmasında, önemli kültür mirasımız olan İznik çinilerinin, asıllarında kullanılan geleneksel pigmentler yerine nanopigmentler kullanılarak geliştirilmesine çalışılmıştır. İznik çinisinin geleneksel yüksek kuvarslı bileşimine bağlı kalınarak masse hazırlanmış, massenin hazırlanmasını takiben aynı niteliklerde astar tabakası oluşturulmuştur. Astar üzerine desen uygulamaları, nano-yapılı ve özel olarak tasarlanmış içeriğe sahip, katkı ve pigmentlerle yapılmıştır. Nano-yapılı, nano-tasarımlı, nanoboyutlu katkı ve pigment kullanımının, bu önemli kültür mirasımızın nitelik ve kalitesine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar geleneksel pigmentlerle üretilen çinilerle karşılaştırılmıştır. İznik çinileri ile ilgili yapılan bu tez çalışmasının kültürel mirasımızı canlandırmak yolunda büyük katkısı olacaktır.

BÖLÜM 2. SELÇUKLU VE OSMANLILARDA ÇİNİ

2.1. Giriş

Türk süsleme sanatında ve kullanım eşyalarında çini ile seramiğin daima önemli bir yeri olmuştur. 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," kapkacak 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 dolaylarında bir ısıda fırınlarda pişirilen çini levhalar üzerindeki desen çiniye süreklilik kazandırmaktadır [5].

2.2. Selçuklularda Çinicilik

Türklerin sanata en büyük katkılarından birisi çiniciliktir. Anadolu'da çininin mimarî süslemede kullanılmaya başlaması ilk defa Türkler'in meydana getirdiği eserlerde görülmüştür. Selçuklular'da büyük gelişme gösteren tuğla ve stüko süsleme, Anadolu'da yerini taş süslemeye bırakmıştır. Selçuklularda mimarî eserlerin dışını süsleyen taş işçiliğinin çeşitli motifleri çini ile yapılarak, mekânı renklendirmiştir. İlk örneklerde, tuğladan taşa geçişte görülen yumuşak akış, çini süslemeden önce tuğla ve sırlı tuğla süslemenin kullanılması ile kuvvetlenmiştir.

Türk Selçuklu devri çini teknikleri cami, medrese, türbe gibi dinî eserlerin yanında sarayları da süslemekte kullanılmıştır. Şekil 2.1'de Selçuklularda sıratlı ve sırüstü teknikler kullanılarak yapılan bir çini örneği görülmektedir. Konya'da 1160 tarihli Alâeddin Köşkü'nde bulunan çiniler, bu döneme ait en önemli örneklerden biri olup, insan figürlerinin kullanılmış olması bakımından da özgünlük taşımaktadırlar.



Şekil 2.1. Sır altı ve sır üstü teknikler [6]

Türkiye Selçuklularının levha halindeki çinileri arasında en çok rastlanan eser Kubadabad (Kûbad-Âbad) Sarayı'dır. Kubadabad; Konya'nın Beyşehir ilçesinde, Beyşehir Gölü'nün güneybatısında ünlü Selçuklu saray ve külliyesidir. Alâeddin Keykûbat tarafından (1266-1236) yaptırılmıştır. Kazılarda ortaya çıkarılan zengin alçı ve çini süslemeler, özellikle figürlü oluşları ile dikkati çekmektedir. Alçı süslemelerde insan ve hayvan figürleri işlenmiştir.



Şekil 2.2. Selçuklu devri mozaik çini geleneği [6]

15. yüzyıl ortasına kadar hüküm sürmüş olan Karamanoğulları Beyliği döneminde yapılan eserler, çini süslemesi bakımından daha zengindir. Genellikle Selçuklu devri mozaik çini geleneğini devam ettirmekle beraber, yeni teknik ve motif özellikleri de görülmektedir (Şekil 2.2). 15. yüzyıl çinilerinin en güzel örnekleri Konya’da olup, bu dönemde renkli sır tekniği gelişmiştir.

Çini mimarî ile en olgun şekilde bağdaşarak, organik bir bütün hâlinde kubbeden eyvanlara, duvarlardan kemerlere, pencere ve mihraplara kadar çeşitli yerlerde kullanılmıştır. Dış mimarîde de az da olsa taş işçiliğinin üstünlüğüne rağmen, çiniler yer almaktadır.

Selçuklular, döneminde yapılan önemli eserlerden bazıları aşağıda verilmiştir:

- Konya Sırçalı Medrese: Avluya açılan giriş eyvanı tamamen çini kaplıdır.
- Konya Karatay Medresesi: Medresenin içi tamamen firuze, lâcivert, mor renkte mozaik tekniğinde yapılmış çinilerle süslüdür.
- Konya İnce Minareli Medrese: Medreseye adını veren minare, taştan bir kaide üzerinde yükselir. Kaidenin üstünde mavi sırlı tuğlalarla süslü küp kısmı vardır. Bu kısımdan sonra tuğladan yapılmış çokgen bir bilezikte minare gövdesi yükselir. Gövde dilimleri sırlı tuğla dekorludur.

- Sivas Gök Medrese: Sırlı tuğla ve mozaik çini dekorlu minareleri ile, taç kapısındaki taş, tuğla ve çininin cephe süslemesinde birleşmesinin başarılı örneklerinden biridir.
- Sivas Çifte Minareli Medrese: Giriş eyvanı ve minareleri sırlı tuğla ve mozaik çini dekorludur.
- Selçuk İsa Bey Camiî: Mihrap önüne rastlayan güney kubbesinde, kasnak altındaki üçgen pandantiflerde kahverengi, firuze, koyu mavi renkli mozaik çini süslemeler vardır [6].

2.3. Osmanlılarda Çinicilik

Mozaik çini sanatının mimarî ile bütünlük sağlayan teknik ve dekoratif üstünlüğü, erken Osmanlı çini sanatında da devam etmiştir. Ancak; Osmanlı çini sanatı ana karakteri bakımından aynı olmakla beraber, kullanılan malzemenin teknik ve dekoratif özelliklerinden dolayı, Selçuklu çini sanatından büyük farklılıklar göstermektedir. Selçuklu devri kültür ve sanat merkezi Konya olmuş, beylikler döneminde de bu merkez etkisini devam ettirmiştir.

Osmanlı Devleti'nin kurulması ile siyasî ve kültürel merkez Konya'dan, Bursa'ya geçmiştir. Yeni çini merkezi de Bursa yakınında İznik olmuştur. Bizans İmparatorluğu zamanında da bir seramik merkezi olan İznik, Osmanlı İmparatorluğu'nun en önemli çini merkezi olarak 14. yüzyıldan 18. yüzyıla kadar üstünlüğünü korumuştur. İznik yanında Kütahya'da, 15. yüzyıldan başlayarak bir çini ve seramik merkezi olarak varlık göstermiştir.

Selçuklu çinileri sarımtırak kül rengi iken, mozaik çini tekniğinin en başarılı örneği olan Osmanlı dönemi çinilerinin hamuru, kırmızı renktedir. Kilin içinde bulunan kuvars tanelerinin çeşitli boyutlarda oluşu nedeniyle, çinilerde büyük bir genişleme olanağı sağlanmış, bundan dolayı da kalın ve büyük ölçüde levhalar yapmak mümkün olmuştur. Levhalar ateşe dayanıklı olup, kullanılan sırlarda kurşun vardır. Renkler zenginleşmiştir. Madenlerden elde edilen renklerle; beyaz, mor, siyah, lâcivert renkler ortaya çıkmıştır. Mozaik çini tekniği devam etmekle beraber, renkler ve motiflerde bir zenginleşme görülmüştür. Mozaik çini tekniğinin en başarılı örneği

Bursa Yeşil Camiî ve türbesinde görülmektedir. Yeşil camii, adını içindeki çinilerin zenginliğinden almıştır. İç duvarları iki metre yüksekliğinde, altıgen çinilerle, hünkâr mahfili duvar ve tavanları renkli sır tekniğindeki çinilerle kaplıdır. Yeşil Camiî ve Türbe'de en zengin örnekleri bulunan bu çinilerin en önemli özelliği, renkli sırları ayıran konturlarda siyah rengin yanında kırmızının da kullanılmasıdır.

Erken Dönem Osmanlı çinilerinde diğer bir yenilik, sır altı tekniği ile yapılan mavi-beyaz çinilerdir. Edirne Muradiye Camii yan duvarlarında değişik bezemeli altıgen çiniler en güzel örneklerdir. Yeşil Camii'den sonra en büyük çinili mihrap, bu camidedir. Erken Osmanlı devrinde kullanılan renkli sır tekniği, mozaik tekniğinden geçmiştir. Mozaik tekniğinde ayrı ayrı kesilen çini parçaları birleştirilerek, dekorasyon elde edilirken, renkli sır tekniğinde, aynı etki bir tek levha üzerinde sağlanmıştır. Çini mozaikler arasındaki bağlayıcı alçı zeminin yerine, renkli sır tekniğinde, ayırıcı siyah konturlar kullanılmıştır.

İlk Osmanlı çinileri arasında mavi-beyaz süslü çiniler, en önemli dönemi oluşturur. Zemin mavi ile boyanmış, örnekler beyaz olarak yapılmıştır. Motiflerde Selçuklu camilerinin geometrik yıldızlı geçmeleri, rumîler, lotus ve palmetler devam etmekle beraber, şakayık ve rozet gibi çiçekler ve nebatî (bitkisel) motifler de katılmıştır. Vazodan taşan natüralist çiçekler, devrin gelişmekte olan üslûbunun habercisidir.

Sultan II. Murat devrinde, Anadolu ve İstanbul'un tüm anıtlarında İznik çinileri kullanılmıştır. Kanûnî Sultan Süleyman zamanında, Türk sanatının birçok kolları gibi bu sanat dalı da en yüksek gelişme noktasına varmıştır. Ancak mimarînin çökmeye başlamasıyla Türk çini işçiliği de gerilemeye başladığından, parlaklığı ile hayranlık uyandıran ateş kırmızısı ortadan kaybolup, yerini tuğla kırmızısına bırakmıştır. Sultan III. Ahmet döneminde bu sanata eski önemini tekrar kazandırmak için girişimler yapılmış, İznik'te tekrar atölyeler kurulmuştur. Çinicilik hareketlense bile; klâsik dönem çinileri gibi çini yapmak mümkün olmamıştır.

Çini sanatı 18. yüzyıldan sonra önemini kaybetmeye başlamıştır. Neo-Klâsik dönemde çini unutulmuş ve çininin yerini duvar resimleri almıştır. 19. yüzyıl sonlarına doğru, Haliç'te çini ve porselen fabrikası açılmış, uzun süre çini yapımı

burada sürdürülmüştür. İstanbul'daki çinili eserlerden bazıları aşağıda sıralanmıştır [6]:

- Çinili köşk (1472) (Fatih Sultan Mehmet Dönemi): Cephesi mozaik çinilidir. Yapının içindeki odaların duvarları, dolapların iç kısımları çini kaplıdır.
- Mahmut Paşa Türbesi (1473): Selçuklu gelenekleri devam eder. Firuze, lâcivert çini levhacıklarla kaplıdır.
- Yavuz Selim Camii ve Türbesi (1522-1523): Renkli sır tekniği ile yapılmış levhalarla, caminin pencere alınlıkları kaplanmıştır.
- Şehzade Mehmet Türbesi: Kubbe kasnağına kadar çini ile kaplanmıştır. Sarı, mavi, yeşil ve beyaz egemendir.
- Süleymaniye Camii: Kırmızı rengin ilk defa kullanıldığı eserdir.
- Rüstem Paşa Camii (1561): Çininin en çok kullanıldığı yapıdır. Hem İznik, hem Kütahya çinileri bir aradadır.
- Sokullu Camii: Rüstem Paşa Camii'nden sonra çinilerin tamamen mimarî anlayışı göre yerleştirildiği ikinci eserdir.
- Revan Köşkü ve Bağdat Köşkü (1639): Dördüncü Murat yaptırmıştır. Firuze ve mor renkli, kuş ve hayvan figürlü sırlı çinilerle kaplıdır.
- Topkapı Sarayı Harem Dairesi: Üç servili pano. Türk çiniciliğinin son örneklerinden biridir. 1668 yılında yapılan bu eserden sonraki çinilerde, gerileme görülür.

BÖLÜM 3. İZNIK ÇİNİLERİ

3.1. Giriş

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 faaliyetleri 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 [7].

Özellikle İstanbul'daki büyük programlı yapıların iç mekânlarında karşılaşılan çinilerin önemli bölümünün İznik ürünü olması, Mimar Sinan gibi ünlü bir mimarın, İznik'teki çinilerin kalitesini tercih etmesine bağlanmaktadır. Gerek bu tercih, gerekse İznik'in denizyolu ile sipariş edilen çinileri daha kolay İstanbul'a ulaştırabilme olanağı, İznik'te XVI. yüzyıl boyunca bu sanatın bir lonca olarak gelişmesine yol açmıştır. XVII. yüzyıl sonlarına kadar süren bu gelişmede, toplu siparişlerin, İznik'te oturan "Çinicibaşı" denetiminde gerçekleştirildiği, İznik Müzesi'ne nakledilen Çinicibaşı Mustafa'nın mezar taşı ile açıklanabilir.

İznik çini ve seramiğine ününü sağlayan kendinden kabarık parlak kırmızı rengin, kısa süreli olarak izlenebilmesi çeşitli nedenlere bağlanmakla birlikte, İznik Kazıları'ndan varılan sonuç, bunun ilgili maden oksit rezervinin tükenmesi ile açıklanabileceğini ortaya koymaktadır [8].

3.2. İznik Çinilerinin Tarihçesi ve Kazı Çalışmaları

1963 yılında İznik'te Prof. Dr. Oktay Aslanapa başkanlığında başlatılan kazıların ilkinde, sur dışında Orhan İmaretî kalıntılarında, iki tür altıgen duvar çinisi tespit edilmiştir. Yeşil ve firuze tonlarındaki kırmızı hamurlu bu duvar çinilerinin bir bölümünde üçayak izleri varken, diğerlerinde bu izler yoktur. 1987 yılında aynı yerde yapılan temizlik çalışmalarında ise, küçük ve geçici bir fırının izlerine rastlanmıştır. Bunlara dayanarak; Bursa ve Edirne'deki yapıların, duvar çinilerinin üretiminde bir fırının kullanıldığı düşünülmüştür [9].

Araştırmalar ışığında İznik'teki Osmanlı dönemi seramiklerinde, erken dönemin kırmızı hamurlu dönem olduğu belirlenmiştir. Bu dönemin en dikkate değer üretimi, Selçuklu geleneğini sürdüren slip bezeme tekniğindeki, canlı seramiklerdir. Genellikle kabul gören bir görüşe göre, İznik'te çiniciliğin canlanması II. Murad dönemine rastlamaktadır.

Yakın geçmişe kadar İznik, kırmızı hamurlu Osmanlı seramiği slip dekorlular tanınmamıştır. Bu tip seramikler ilk kez Millet kazılarında ele geçtiğinden literatüre "Millet İşi" adı ile geçmiştir. Millet işinin asıl üretim merkezinin İznik olduğu, 1964 yılından bu yana sürdürülen İznik kazılarında ortaya çıkmıştır. Çok sayıda yanık, bozuk, sırlanmamış, üçayak yapışık buluntu yanında, fırınlama aşamasında çökmüş fırınlardaki buluntular da bu durumu desteklemiştir. Çoğunlukla tabak ve çukur kase gibi açık formlara sahip bu seramiklerin; kırmızı hamurlu altyapı üzerine, beyaz bir astar çekildikten sonra hiçbiri birbirine benzemeyen serbest fırça ile yapılan stilize ve natüralist dekor; bazen saydam, bazen de açık renkli bir sırla kaplanarak, ikinci fırında pişirildiği düşünülmektedir. Kazıların devamında, dekor ve üslup tahlilleri, bu tip seramiklerin İznik'te üretimin devam ettiği sürece üretildiğine işaret etmektedir.

XV. yüzyıldan itibaren İznik seramik ve çinilerinde asıl ünü sağlayacak olan bir teknoloji değişimi yaşandığı son araştırmalardan anlaşılmaktadır. Kil yoğunluklu hamur yerine, kuvars yoğunluklu, sert ve beyaz hamur kullanılmıştır. Daha yüksek ateşte pişirim, fırınlama teknolojisinde de bir değişime işaret etmektedir. Adeta yumuşak porselen niteliği kazanan bu seramikler, genellikle mavi-beyaz dekorları ile Çin porselenlerinin yerini doldurmaya başlamıştır. XVI. yy başlarında mavi-beyaz dekora firuze renginin de katılması ile saydam sıratlındaki dekor, çeşitlenme göstermiştir.

Gelişme çizgisi içinde İznik çini ve seramiğinin dönüm noktalarından birisi, XVI. yüzyıl ortalarında, Osmanlı gücünün sanat ortamına katkısıdır. Anıt eserlerin iç mekânlarında kullanılacak olan duvar çinilerinin; Hassa Mimarlar Ocağı ve Saray Nakkaşhanesi'ndeki tasarımlarının üretim yeri olarak İznik'in seçilmesi, değişik atölyelerde seramik üretimine devam eden, İznik'te Çinicibaşı denetiminde bir loncanın önem kazanması, atölye sayısının üç yüzlere kadar çıkması, siparişler geldiğinde bir arada çalışmayı gerektirmiştir. Seramikte ulaşılan altyapının, duvar çinisinde de başarı ile uygulanması, bu siparişlerin İznik atölye yerlerinden karşılanmasını sağlamıştır. Desenlerin daha kolay yoldan seramik üretimini etkilemesi sonucunda, henüz porselen üretimine geçememiş olan Avrupa'da, İznik seramikleri, değerli ithal ürünler olarak kullanılmaya ve duvar süsü haline gelmeye başlamıştır. Avrupa'nın köklü ailelerine ait armalar taşıyan sipariş ürünler, çeşitli koleksiyonlarda bulunduğu gibi, İznik kazılarında da bunlara ait fragmanlara rastlanmıştır.

İznik çini ve seramiği hakkında Prof. Dr. Oktay Aslanapa başkanlığında başlatılan İznik kazıları, İznik çini ve seramiğinin gelişmesini anlayabilmek, bilimsel açıdan İznik çini ve seramiklerini aydınlatılabilmek için en değerli çalışmalardan biridir. 1963-1969 yıllarındaki birinci dönem kazılarında elde edilen sonuçlar yayımlandığında, İznik çiniciliği hakkındaki eski görüşler büyük ölçüde değişmiş, buluntuların nitelik ve niceliğine göre değerlendirmeler yeniden gözden geçirilmiştir. 1981-1988 yılları arasındaki II. Dönem kazı sonuçlarının bir kitapta yayımlanması yeni değerlendirmelere yol açmıştır. Kazılar, çok güç koşullarda kısıtlı olanaklarla ve özveriyle sürdürülmüş, kazı buluntusu fragmanlar titizlikle temizlenip, ilk

tasnifleri yapıldıktan sonra, ekipler birleşebilen parçaları birleştirmiş, her parçanın ayrıntılı tanım ve çizimleri yapılarak, fotoğrafları çekilmiştir. Buluntuların tümü tasnifli etiketli, torbalanmış sandıkları ile İznik Müzesi'ne nakledilmiş ve depolanmıştır. Aslanapa; XVI. yüzyılın İznik çini ve seramiğinin pişirildiği fırınların, ayrı bir teknolojik araştırma konusu olduğunu, kazılarda çok sayıda fırın kalıntısına rastlandığını bildirmektedir. Kısmen tahrip olmuş olan fırınlar ile dolu iken çökmüş ve öylece bırakılmış olan fırınlardan, dört tanesinin ateşhane kısımları sertleştirilip, sundurma altına alınmış olarak teşhirleri yapılmıştır [10].

İznik seramik ve çinilerinin etkisi, XIX. yüzyıl sonlarında özellikle Avrupa'da yeniden gündeme gelmiş, XX. yüzyılın başlarında da bu akım sürmüştür. Bu dönemde bazı Avrupa ülkelerinde başarılı taktikler üretilmiş ve koleksiyonlara girmiştir. Bunların bazıları kendi işaret hattı damgaları ile taklit ötesi yeniden üretim denemeleri olarak ortaya çıkabilmiştir. Diğer taraftan İznik'in XVII. yüzyıl sonlarından itibaren etkisini kaybederek, gerilemesinden sonra, XVIII. yüzyılda kendine has renk ve desenlerle, bu alandaki boşluğu dolduran Kütahya'da da, özellikle çinicilikte, Birinci Ulusal Mimarlık akımı etkisinde İznik desenleriyle çini üretimi, yeni bir alan olarak ortaya çıkmıştır.

İznik'te çinilere ilişkin sempozyumlar, uluslararası sergiler düzenlenip, iki kitap basımı yapılarak, İznik çinilerinin yeniden gündeme gelmesinde Aslanapa ve ekibinin katkısı büyüktür. 1989 yılında kurulan Çini Atölyeleri, 1993 yılında kurulan İznik Eğitim ve Kültür Vakfı ve 1996 yılında İznik Çini ve Seramik İşletmesi ile 2007 yılında İznik Çini ve Seramikleri San. ve Tic. A.Ş.'nin kurulması ve yaptıkları çalışmalar, İznik çini ve seramiklerinin tekrar hayata geçirilmesi için önemli adımlar olmuştur.

Prof. Dr. Işıl Akbaygil önderliğindeki İznik Eğitim ve Öğretim Vakfının en önemli amacı; İznik çinisini yeniden hayata geçirmektir. Geride hiçbir bilgi ve belge bırakmadan 17.yüzyıl sonunda karanlığa karışan bu önemli sanatı yeniden hayata geçirmeyi hedefleyen İznik Eğitim ve Öğretim Vakfı, İznik çini üretiminin özelliklerini belirlemek için araştırmalar yapmaktadır. Vakfın İznik'te kurduğu AR-

GE Merkezi çalışmalarını TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü ve Üniversitelerle sürdürmektedir.

Hâlihazırda İznik'teki İznik Vakfı Ar-Ge Merkezi'nde, binaların iç ve dış yüzeyinde kaplama malzemesi olarak kullanılan çini karolar geliştirilmektedir. Tasarım açısından, bir taraftan geleneksel desenleri yeniden üretmeyi sürdürürken, diğer taraftan da ürünlerde çağdaş tasarımlar yaratılmaktadır. İznik Vakfı; ayrıca kazıları, arkeolojik alanda yapılan araştırmaları ve İznik tarihinin korunması için de gerekli desteği vermektedir. Vakfın bir diğer aktivitesi, Türkiye ve yurtdışında müzelerde yer alan çinilerin korunmasını sağlamaktır. Bu zamana kadar İznik Çinileri üzerine yapılan ücretsiz kurslar ile pek çok genç yetiştirilip mezun edilmiştir. Ayrıca Türkiye ve yurtdışında yaz okulları da açılmıştır. Geride hiçbir bilgi ve belge bırakmadan karanlığa karışan bu önemli kültür mirasımızı yeniden canlandırmak son derece zorlu bir süreç gerektirmiş olup, 1989'dan beri bu yönde başlatılan çalışmalar hala tamamlanabilmiş değildir. Araştırmalar derinleştirildikçe, İznik Çinisi özellikleri ve üretim teknikleri ile ilgili yeni bulgulara rastlanmaktadır [11].

3.3. İznik Çinilerinde Kullanılan Desen, Renk ve Dekor

3.3.1. İznik çinilerinin renk ve dekor yönünden gelişimi

İznik; toprak çanak çömlek üretiminin ilk safhalarından beri yer almasının yanı sıra, 1500'lerden itibaren ani bir şekilde yeni bir döneme geçiş yapmıştır. Beyaz kuvars-kil-frit bünye ve sıratlı dekorlama yöntemleri ile üretimdeki ilk uygulamalar, İznik civarında gerçekleşmiştir. Temiz su kaynakları, ateş için yeterince odun, oldukça beyaz kil ve ince beyaz kuma sahip olması dolayısıyla, bu bölgede istenen seramiklerin üretilmesi sağlanmıştır. İlk seramik gereçler, beyaz zemin üzerine kobalt mavisi ile dekorlanmış, sonrasında renk paletine bakır turkuazı ve mangan moru eklenmiştir.

Eylül 1514'te Osmanlı İmparatorluğunun Çaldıran Savaşından sonra birçok İranlı sanatçı İstanbul'a akın etmiş ve saray atölyelerinde (nakkaşhane) çalışmaya başlamıştır. Burada eski Türk stili olan Saz adlı yaprak ve çiçek kompozisyonu

yapılmıştır. Saz tasarımı kağıda çizildikten sonra, tekstil ve seramiklere aktarılarak, saray destekli çeşitli üretimlerde kullanılmıştır. Bu stil, mavi-beyaz arka plan üzerine arabesk çiçeklerin de katılmasıyla değişim göstererek, diğer tasarımlarla birlikte karolarda kullanılır hale gelmiştir. Özellikle de Kanuni Sultan Süleyman döneminde (1520-1566) tuğra stili gözlenmiştir.

Turkuaz, 1530'lu yıllarda mavi-beyazın yanına eklenen ilk renktir. 1540'tan sonra, renk olarak leylak ve mor görülmüş, bu renkleri yeşil ve İznik çömleklerine özgü mercan kırmızısı izlemiştir. Renklerin birçoğu, metal oksitlerden hazırlanırken, mavi kobalttan, kahverengimsi kırmızı demirden, yeşil kromdan ve sarı antimondan sağlanmıştır. Beyaz renk ise astandan gelmektedir.

Çömlekler, topraksı kırmızı bir sır ile üreilmeye başlanmıştır. Buna İznik Kırmızısı veya ermeni çamuru denmekte ve demirce zengin kalın bir kilden kaynaklanmaktadır. 1557 yılında Sultan Süleyman'ın yaptırdığı cami ve saraylarda bu kalın, kırmızı renkteki sır, ilk olarak görülmeye başlanmıştır. Bu dönem boyunca İznik çömlek ve karoları, Hatay olarak bilinen stilize çiçek motifleri, Çin bulutları ve geometrik desenler içermektedir. Erken İznik sırlı ürünleri, Çin porselenlerine göre daha dayanıklı, daha beyaz ve yarı şeffaftır. Fakat 16. yüzyılın ikinci çeyreğinde, erken dekoratif semboller kullanılmamaya başlanmış, çiniler daha çok Anadolu bölgesel bitki çeşitlerini ama en çok ta Allah'ın adını sembolize eden lale motifi ve de hilal motifleri taşımaya başlamıştır.

1550'lerin başından 1700'lerin sonlarına kadarki dönemde, parlak demir kırmızıları renk paletinde yerini almıştır. Hem çanak çömlek, hem de parlak ve renkli duvar karoları oldukça fazla sayıda üreilmeye başlanmıştır. Kırmızıyı da kapsayan geniş renk paleti, ilk defa İstanbul Süleymaniye camiinde, Mimar Sinan tarafından kullanılmıştır (1550-1557). Mimari açıdan bakıldığında tek bir karo istenen etkiyi yaratmadığından dolayı, süslemeler pano şeklinde hazırlanmış olup, panoların etrafında bir bordür bulunmaktadır. Bu panolara uzaktan bakıldığında, renkler arasındaki geçiş oldukça etkileyici şekilde görülmektedir.

O döneme ait yöntemle karo altyapısı üretildikten sonra sıra dekorlamaya gelmektedir. İznik karolarında parlak renkler ve parlak sır göze çarpar. Bu görünüm, kurşun alkali silikat sırların uygulanması ile elde edilir.

Dekorlama için ilk aşama; bisküvi üzerine desenin aktarılması, iğne ile delinmiş bir şablon üzerinden kömür tozu geçirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Böylece desenin bir kopyası, dekorlama çalışması için pişmemiş bünye üzerine aktarılabilen, sonrasında bu kopya desendeki kılavuz çizgilerinin üzerinden, kontür boyası ile geçilmektedir. Kontür boyası, çok ince kromit partikülleri içeren siyah pigmentin, zambak ve su ile karıştırılması sonucu elde edilen su bazlı bir boyadır. Kontür boyası ile belirlenen alanlara kobalt mavi, bakır turkuazı veya demir kırmızısı uygulanmaktadır. Siyah kromit pigmenti kolay kolay öğütülmeye elverişli olmayan, oldukça sert bir mineraldir. Tam öğütülemediği için, iri taneli pigment taneleri içerir. Bu durumda desenlerde kullanılan bakır turkuazı ve kobalt mavisi renklendiricileri, sır solüsyonunun içine girmekte ve bakır turkuazı ve kobalt mavisi renklerin uygulanması sonrası kenarlarında difüz haleler (halkalar) oluşabilmektedir.

İznik karolarında parlak kırmızı renk, kuvars taneleriyle karışmış ve alkali silikat frit ile birbirine bağlanmış çok ince taneli demir oksitten elde edilebilmektedir. Yüksek konsantrasyonda bu pigment ve kuvars taneleri sayesinde, kalın demir kırmızısının pişirme işlemi sırasında akması önlenir. Bu da sıklıkla, kırmızı pigmentin üzerindeki sıranın, mercek şekilli rölyef olmasını sağlar. Sır, kırmızı pigmentin üst sınırına doğru sızarak, optik etkili lens şeklinde davranır. Demir oksit taneleri SEM’de incelendiğinde, birbirlerine yakın boyutlarda, fakat mercan kırmızısında olduğundan, daha yüksek konsantrasyonda olduğu görülmüştür.

En erken İznik karosu, yurtdışından ithal edilen Çin Ming Dynasty ile ilişkili olarak, beyaz üzerine mavi dekora sahip olmasına rağmen, İznik’teki teknoloji, İslami seramiklerin pişme sıcaklığında kararlı olan geniş bir pigment (renk) paletinde çalışmaya imkân vermektedir. Bu geniş pigment aralığı kullanılarak hazırlanan sıraltı boyalarının, kurşun alkali silikat sırları ile kaplanmasıyla, yüksek bir parlaklık elde edildiği görülmüştür. Bu gelişme, karoların üretiminde devrim etkisi yaratmıştır. Aynı ayrı renklerdeki parçaların bir araya getirilmesiyle, adeta bir puzzle gibi

karmaşık desenlerin uygulamaları da yapılı hale gelmiştir. Bu dönemde rölyef dekor çalışmaları da yapılmış, ancak üretim kısa sürmüştür. Renklerin çok iyi derecede kontrol edilebilmesi sayesinde homojenlik sağlanmıştır. Dolayısıyla çok büyük boyutta mimari dekorasyon yapıldığında, karolar renk yönünden birbiriyle uyum sağlamıştır. Göz kamaştırıcı bir mücevher görünümündeki renklere sahip beyaz bünyeli İznik çinisi, geleneksel kuvars-kil-frit içeren İslami lüks gereçlerin çamuruna, parlak renklerin ve parlak kurşun-alkali sırların uygulanması ile elde edilmiştir. Malzemelerin, özellikle de beyaz astar tabakasının ve pigmentlerin çok dikkatli ve titizlikle hazırlanması gerekmiş ve ancak bu sayede temsili tasarımlar ve başarılı uygulamalar gerçekleştirilebilmiştir [2].

3.3.2. İznik çinilerinde dekor ve boya kronolojisi

15. yüzyılın sonlarında Bizans İmparatorluğunun çöküşü ve Osmanlı hakimiyetinin kurulmasıyla birlikte birçok artistik çalışma alanında değişimler gerçekleşmiştir. İlk olarak kitap ve tekstil endüstrisinde başlayan büyük değişim, II. Mehmet döneminin sonuna doğru lüks seramik gereçlerle devam etmiştir. Yüksek kalite ve tekniğe sahip bu seramiklerin gelişimi 16. ve 17. yüzyıl boyunca devam etmiştir. Osmanlı kayıtlarına “çini” olarak geçen bu seramik gereçler, öncelikle İmparatorluk içinde, sonrasında da yurtdışında (İtalya) da talep görmeye başlamıştır. Üretim merkezinin İznik olmasının yanı sıra, yapılan kazı çalışmalarından elde edilen verilere göre, 17. yüzyılda Kütahya’da da üretim yapıldığı görülmüştür.

Yeni İznik seramikleri, yüksek kurşun ve frit içerikli taş bünyeye sahip olması ile erken dönem İslam seramiklerinden ayrılmaktadır. Taş bünye şekillendirildikten sonra, yine bünye ile benzer reçeteye sahip bir astar ile kaplanmakta ve bisküvi pişirimi yapılmış olan bu altlık üzerine dekor uygulanmaktadır. Çeşitli pigmentler kullanılarak yapılan desen çizimi ve boyama sonrası, şeffaf kalay-kurşun-alkali sır uygulanmaktadır. Nihai pişirim için sıcaklık aralığı 850-1200°C olarak tahmin edilmektedir.

İznik seramiklerinin altın çağı, tüm 16. yüzyıl olup, yaratıcılığın artışı ile dekoratif repertuar genişlemiştir.

1480-1520: Kobalt mavisi baskın renktir. Farklı konsantrasyonlarda kullanımı ile gölgeli dekorlama yapılmıştır. Selçuklulardan referans olarak alınan ve Rumi olarak adlandırılan İslami repertuara ait stilize bitkiler ile Çin sanatından esinlenen ve hatayi olarak bilinen çiçek motiflerinin kombinasyonları baskın olarak kullanılmıştır.

1520'lerin sonlarına doğru: Bakır oksitten elde edilen turkuaz, kobalt mavisi ile birleştirilerek kullanılmaya başlanmıştır. İznik seramiklerinin repertuarının çeşitlendirilmesiyle birlikte; 1530-1540 yılları arasında aşağıda verilen stiller ortaya çıkmıştır:

- a) Tuğrakeş; imparatorluk mührünü içeren tezhiplerden esinlenilerek ortaya çıkarılan spiral stillerdir.
- b) Çömlekçi stili; yeni, alışılmıştın dışında çiçek temalı stillerdir.
- c) Çin esinlenmeleri; Çin desenlerinin aslına bağlı yada biraz değiştirilmiş olarak uygulandığı dekorlamadır.

Çin tasarımlarından etkilenilmesi nedeniyle, 3 salkım üzüm, lotus çiçeği ve tabakların merkezinde kıvrımlı çiçek süslemeleri repertuara katılmıştır. Kıvrımlı çiçek süslemeleri, onlarca yüzyıl boyunca kullanılmaya devam etmiştir. İranlı seramikçiler, Çin seramiklerinin tarzında bahçe elemanları veya figüratif hayvan şekillerini çinilere uygun şekilde adapte ederlerken, Osmanlı seramikçileri, kompozisyonel desenler, ikincil motifler, dalga sınırlar, girintili ve kıvrımlı süsler, gülceler (rosette), lotus yaprakları kullanmayı tercih etmişlerdir.

1540'lar: İznik seramikleri renk paleti, 1530'lardan farklı olarak, adaçayından zeytine kadar değişen yeşil renk ve mangan oksit esaslı koyu mor (patlıcan moru) renk ile zenginleşmiştir. Bu dönem, Damascus desenleri ile bilinmektedir. Bu ilk çok renkli dönem süresince, saz çizimlerinin etkileri fark edilmektedir. Sonrasında karmaşık çiçeklerden oluşan bitki kompozisyonları ve çok dolambaçlı lotus çiçekleri ile güller, hançer olarak bilinen yapraklarla birleştirilerek kullanılmıştır. Laleler, karanfil, sümbül, menekşe desenleri de saz kompozisyonlarını zenginleştirmek için desenlerde yer almaktadır.

16. yüzyılın 3. çeyreği: Şukufe adı ile bilinen naturalistik çiçek repertuarı mevcuttur. Demir oksitten elde edilen parlak domates kırmızısı renkte rölyefler ile zümrüt yeşili, yeni renkler olarak ortaya çıkmıştır.

16. yüzyılın son 30 yılı: Bu dönemde çok zengin bir desen ve renk çeşitliliğine ulaşılmıştır. Kompozisyonlar; balıksırtı zemin, figüratif havyan veya tekne desenleri çeşitli renkler kullanılarak dekorlanmıştır. İznik çinileri ve desenleri açısından oldukça verimli olan bu dönemin sonrasında bir yavaşlama yaşanarak, kalite ve nitelik olarak önceki yüzyıllardan daha kötü ürünler elde edilmeye başlanmış ve İznik çinilerinde bir gerileme dönemine girilmiştir.

16. yüzyıl ortalarında İznik karo üretimi, devletin de desteği ile ani bir yükselişe geçmiştir. Sıraltı dekorlama yapılmış, karoların üretildiği ana merkez İznik olmakla birlikte, 17. yüzyıl boyunca Kütahya ilinde de gelişme göstermiştir. Bu dönemde İstanbul'daki seramikçilerin de önemli bir rol oynadığı bulunan belgelerden anlaşılmaktadır. Bu seramikçiler hem sıraltı boyalı, hem de cuerda seca (renkli sır) karolar üretmişlerdir. Orta Asya'da 14. yüzyılın sonlarına doğru görülen Cuerda seca tekniği, 15. Yüzyılda erken Osmanlı sanatının bir parçası olmuş, Tebrizli ustalar tarafından yapılan eserlerden Topkapı Sarayı arşivinde bahsedilmektedir. İstanbul'da Şehzade Mehmet (1445-1448) türbesinde bu tekniğin örneklerini görmek mümkündür.

Cuerda seca tekniğinin ardından, sıraltı tasarımlar ortaya çıkmıştır. İstanbul'daki seramikçiler Topkapı Sarayı içerisinde inşa edilen köşklerin dekorasyonu için, sıraltı dekorlu karolar tasarlamıştır. Renkler, halen kobalt mavisi ve turkuaz ile sınırlı olup, eş zamanlı olarak İznik seramik eşyalar ile de uyumludur.

Şehzade Mahmut Türbesi (1506 civarı) içindeki karolar, Baba Nakkaş desenine yakın izler taşımakta olup, ilerleyen yıllarda İznik desen ve renkleri çeşitli seramik gereçlerde de kullanılır hale gelmiştir. Saz ve şukufe desenleri sık kullanılmıştır. Kırmızı renk ilk olarak 1559 da tamamlanan Süleymaniye'deki karolarda kullanılmıştır. Bundan sonra da çeşitli yapılarda iç ve dış bölümlerde bu karoların kullanımı yaygınlaşmıştır. Örnek olarak; Rüstem Paşa Cami (1561), Sokollu Mehmet

Paşa Cami (1572), Roxelane türbesi (1558), Muhteşem Süleyman (1566), II. Selim (1572) verilebilir.

İznikteki ustalar bu dekorları Antalya, Aleppo ve Diyarbakır'daki eserlere taşımıştır. Karakteristik İznik renk paleti, bir farkla burada da tekrarlanmıştır. Aradaki fark; daha özensiz simetri, daha düzensiz yerleşim, farklı boyut standartları, daha düşük kalitede sır kullanılmasıdır.

Prestijli eserlere imza atan bazı ustaların Damascus(Şam) şehrine yerleşmesiyle, Muhteşem Süleyman tarafından yaptırılan dini mekanlar için karo üretilmiş, ancak İznik repertuarından daha az etkilenilmiştir. 1550-54 yıllarında inşa edilen Muhteşem Süleyman Cami ilk örneklerdendir. Burada kullanılan tasarımda, her ne kadar İstanbul'dan esinlenilmiş olsa da Damascus üretimi olmasının işaretlerini de taşımaktadır. Bu işaretler renklerde; turkuaz mavisi, krom yeşili ve patlıcan kahverengisi kullanılmasıdır. Damascus renk paleti, aynı zamanda 1540-1550'lerdeki İznik eşyalarında da mevcut olup, aslında Memlük'lüler döneminde kullanılan renklere aittir. Damascus'lu ustalar, Ortaçağa ait izleri Osmanlı dekorasyon repertuarına katarak, aynı güzellikteki tasarımları turkuaz sır altında siyah ile uygulamaya devam etmişlerdir. Bu dönemdeki taş bünye, ortaçağ dönemlerine ait reçetelere göre yapılmış olup, sırları daha alkalidir ve çatlamlar görülmektedir [12].

3.3.3. İznik çinilerine özgü özellikler

İznik bünyesinin torna ile çalışılması mümkün olmayan bir yapısı vardır. Plastikliği düşüktür ve bu nedenle tek parça olarak, tornadan çıkartmak mümkün olmamaktadır. Yapımı sırasında devamlı çevrilip, istenen şekle kalıplanmalıdır.

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 çömlerinde 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 [13].

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 ve 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 [14].

3.3.4. İznik ve kütahya çinilerinin kıyaslanması

Osmanlı çinilerini paha biçilmez kılan, asırlara meydan okuyan mukavemetleri, solmayan şeffaf, renkli çiçek motiflerinin ve hayvan figürlerinin kendi kültürüne özgü kullanımınıdır. Osmanlı İmparatorluğunun gerilemeye başlamasıyla birlikte, daha çok saray destekli siparişe çalışılan İznik çiniciliği de parlak dönemini yitirmiş, hatta üretim tamamen durmuştur. 17. yüzyıl sonlarında önemini yitirmeye başlayan İznik çiniciliği yerini, 18. yüzyıl başlarından itibaren daha çok halka yönelik çanak-çömlek üretimi yapılan, Kütahya çiniciliğine bırakmıştır. Anadolu'da bilinen en eski yerleşim birimlerinden biri olan Kütahya'da çanak-çömlek işçiliği, Friglerden, Romalılara, Bizans'dan Selçuklulara ve Osmanlı'dan günümüz Türkiye'si'ne kadar süregelmiştir. Her uygarlığa bağlı olarak zaman zaman farklı ürünler olsa da, temelde

toprağı işlemeye yönelik süreç, bugün de devam etmektedir. Kütahya'da çinicilik 18. yüzyılın başından itibaren, İznik çiniciliğinin eksikliğini doldurmaya başlamıştır.

Kütahya ve İznik çinilerindeki en önemli ayırım; altyapıdır. İznik çiniciliğinde altyapıda yüksek kuvars ve kalın sır kullanırken, Kütahya çiniciliğinde daha düşük kuvars ve daha ince sır kullanılmıştır.

Altyapı malzemesi açısından kıyaslama yapıldığında;

-Geleneksel İznik altyapısı: %85-95 oranında kuvars içermektedir. Pişirme sıcaklığı yaklaşık 900-1050°C'tir.

-Kütahya altyapısı: %30-35 oranında kuvars içermektedir. Pişirme sıcaklığı yaklaşık 950-1050°C'dir.

İznik çinisi: Geleneksel çini için, en iyi altyapı İznik altyapısı olmasına rağmen, çok yüksek oranda kuvars içerdiğinden dolayı, şekillendirmek oldukça zordur. Kuvars hammaddesi içeren bu altyapı şekillendirilmesinin zorluğu yanında, fırınlama aşamasında da riskler içermekte ve faz dönüşümlerine dikkat edilmediğinde, fırınlardan defolu ürün çıkabilmektedir. Geçmişte, üretimde ciddi sorunların sürekli yaşandığının izleri, ürün benzersizliğinden anlaşılabilir. Geçmişte standart bir üretim sağlanamazken, günümüzde laboratuvar desteği ile İznik çinilerinde, modern seramik kadar kontrol edilebilir standart üretim olmasa da sürekli kalite yakalanmıştır.

İznik yapısı 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 olmaz.

İznik çinilerinde, desenler bisküvi pişirimi sonrası altyapı üzerine genellikle el ile çalışılmaktadır. Çok nadir olarak birinci pişirimden sonra, desen serigrafisi olarak basılıp, sırlanmakta ve pişirilmektedir.

İznik çinisi; görsel olarak diğer altyapılara göre gözakı mavisi ve derinlik oluşturan görünümündedir. İznik çinilerinde; üretiminin zorluğu ve pişirme riskinin fazla olması nedeniyle ürün maliyeti yüksektir.

Kütahya Çinisi: Kütahya alt yapısında, kuvars oranı düşük olup, daha esnek bir yapı olduğundan kolaylıkla şekillendirilebilmektedir.

İznik çinilerinde yüksek kuvarslı üretimin zorluğu, ürün maliyetlerini etkilerken, Kütahya çinilerinde üretim kolaylıkları dolayısıyla maliyet daha düşüktür.

Kütahya altyapısı bileşiminde yer alan hammaddelerden dolayı, daha beyaz ve kremi renktedir. Kütahya altyapısında yine kullanılan hammaddelerden dolayı, pişirim sonrası ürün geçirgendir. Kütahya çinileri, İznik çinileri kadar neme dayanıklı olmadıklarından, daha çok iç dekorasyonda ve nemden uzak yerlerde kullanılabilen, zamanla hem altyapı, hem de renklerde bozulmalar olabilmektedir.

İznik yapısında olduğu gibi Kütahya çinilerinde de desenler, genellikle el ile çalışılmaktadır. Bazı uygulamalarda ise; birinci pişirim sonrasında desen, serigrafisi olarak basılıp, sırlanmakta ve pişirilmektedir. Serigrafisi ile Kütahya çinisi sıratlı çalışma örnekleri, özellikle günümüz camilerinin iç dekorasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır.

Kütahya çinilerinde motifler ve renkler, İznik çinileriyle benzer özellikte olup, kobalt mavisi manganez mavisi, firuze ve siyah renkler kullanılmıştır. Renkler, İznik çinilerine nazaran daha koyu tondur.

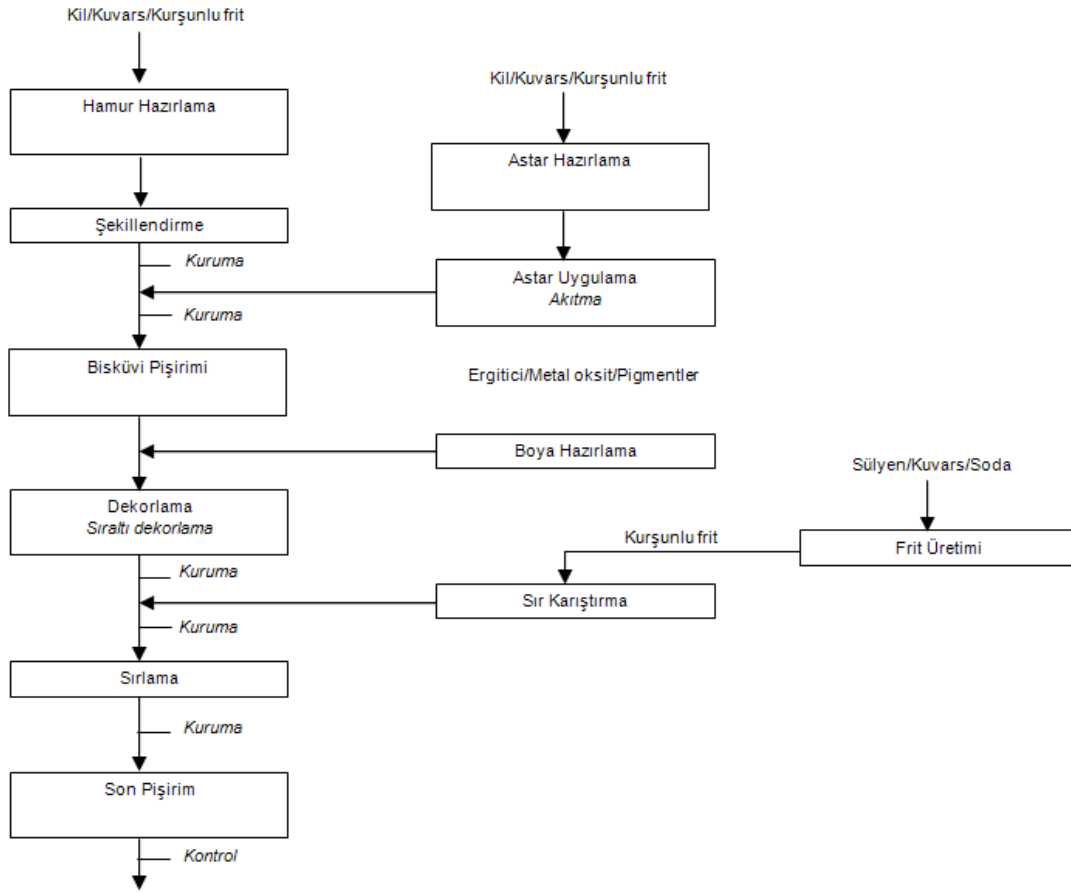
Kütahya çinilerinin sırları İznik çinilerine göre daha incedir.

İznik ve Kütahya'da çiniciliğin yeniden canlanarak, çok güzel eserlerin ortaya çıkarıldığı günümüzde; İznik'te hem klasik Osmanlı çini altyapısı (yüksek kuvars), hem de Kütahya altyapısı (düşük kuvars) kullanılarak çini üretilirken, Kütahya'da da; hem klasik altyapılı, hem de Kütahya altyapılı çiniler üretilmektedir [15].

3.4. Geleneksel Yöntemle İznik Çinilerinin Yapısı ve Üretimi

Yeni ekonomi; yeni iş modelleri, yeni iş kuralları, yeni müşteri profilleri ve başta tedarikçiler olmak üzere müşterilerle yeni ilişkileri gündeme getirmiştir. Yeni pazarlama yaklaşımları tamamen müşteri odaklı olup, işletmeler müşterileriyle sürekli ve dinamik olarak etkileşim içinde olmak zorundadırlar.

İznik çinileri, bileşimlerinde bulunan yüksek oranda kuvars nedeniyle, seramik dünyasında "üretimi imkânsız seramik" olarak nitelendirilmekte ve üst üste bindirilmiş dört katmandan oluşmaktadır: Bisküvi (Masse), Astar (Engobe), Sıraltı Boyası (Under Glaze Colorants) ve Sır (Glaze). Şekil 3.1'te İznik çinisi üretim akım şeması verilmektedir. Çini üretim süreci; hammaddelerin öğütülmesi, masse karışımının hazırlanması, şekil verme, kurutma, pişirme, sırlama ve sır pişirme süreçlerini kapsamaktadır.



Şekil 3.1. İznik Çinisi üretim akış şeması [16-17]

Geleneksel yöntemde çini yapımında öncelikle massenin üretilmesi gereklidir. 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 boylarla 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 [16-17].

3.4.1. Masse üretimi

Birçok seramik hamuru gibi çini hamuru da kil, flaks ve kuvarsın heterojen karışımıdır. Geleneksel yöntemle çini plaka yapımı için hazırlanan hamur, önceleri kalıplar içerisine el ile vurularak sıkıştırılmaktaydı. Ancak 1989 yılından bu yana yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları sonucunda, şekillendirme işleminde pres kullanımına geçilmiştir. Presleme işlemi sonrası çini plakalar kurumaya bırakılmaktadır. Kurumuş çini plakaların yüzeyleri düzeltilerek, uygulamada duvara gelen arka yüzeyleri pürüzleştirilmektedir. Bir sonraki aşamada ise çini yüzeyi astarlanmaktadır [16-17].

3.4.2. Frit

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 kullanılır. Genellikle sıranın ağırlıkça %70-90'ı civarındadır. Kullanılan fritin özelliği, tüm üretim sürecini ve çini teknolojik özelliklerini doğrudan etkilemektedir [16-17].

Seramik sırlarında kullanılan camsı hammaddeler olan fritler, sırdan beklenen teknik (ergime, genleşme katsayısı) ve estetik (opaklık, parlaklık, renk) özelliklerine göre hazırlanmakta ve değişen oranlarda oksitlerden oluşturulmaktadır. İstenilen sır özelliklerine ulaşmak için sır 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 edebilmektedir.

Fritler hammaddelerin karıştırılıp, yüksek sıcaklıklarda ergitilip, havada soğutulması veya suya dökülmesi ile elde edilebilir. Maliyet, kimyasal, fiziksel ve mineralojik özellikler ve ulaşılması istenilen diğer özellikler, frit reçetelerinin oluşturulmasında belirleyici rol oynamaktadır. 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 kullanılabilir. Silikanın cam yapıcı olarak rol oynadığı, termal genişmeyi kontrol edip belirlediği ve asitlere dayanıklılığı arttırdığı bilinmektedir. Potasyum ve sodyum feldspat; başlıca alkali, alümina ve silika kaynağı olarak kullanılırken, alümina ise; aşınmaya ve çizilmeye karşı dayanıklılığı arttırmaktadır. Bor ilavesi, ergimeyi ve camlaşmayı kolaylaştırdığı gibi ısı genleşme katsayısını düşürmekte ve çizilmeye karşı dayanımı yani mikrosertliği arttırmaktadır. Bor oksit iyi bir ergitici olup, kolayca ergiyen bir frit ve düşük sıcaklıklarda gelişen sınırlar oluşturmaktadır [17].

3.4.3. Astar

Seramikte astar olarak tanımlanan madde, esas ürünü oluşturan çamurun üzerine çekilen ince çamur tabakasıdır. Astar topraksı ve mat bir yapıdadır. 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 örtmek.
- b) Renkli astar kullanılarak ürüne yeni renkler ve dekor olanakları sağlamak. Bu durumda ürünün üretiminde kullanılan çamurun tümünün renklendirilmesi yerine, yalnızca astar çamurunun renklendirilmesi yeterli olur.
- c) Zinter astar gibi özel astar türleri kullanarak, alttaki ürüne su geçirmezliği, direnç gibi bazı fiziksel özellikler kazandırmak.

Astar hammaddeleri olarak ince taneli killer, tebeşirler, kaolinler, feldspatlar, kuvarslar, sınırlar, sırçalar, renk veren oksitler veya seramik boyaları kullanılabilir.

Çini ürünler kurutulduktan sonra astarlanırken, astarın üzerine çekildiği ürünün, çamurundan biraz daha özsüz olması gerekir. Normal astarların yanı sıra, pekişmiş görünüm ve yapıda olan ve “zinter astar” olarak adlandırılan astarlar üretildiğinde,

normal astar hammaddelerinin içine, katkı olarak erken eriyen maddeler katılmakta ve birlikte öğütülmektedir.

Astarlamada çeşitli yöntemler uygulanabilir. İçi boş veya dolu, küçük parçalar daldırma yöntemi ile astarlanırlar. Daldırması sakıncalı olan parçalar ve büyük parçalar püskürtme, akıtma ve fırça ile astarlanabilirler.

Astarlama işlemi esnasında çini ürünlerde olabilecek hatalardan bazıları aşağıda sıralanmıştır [18]:

1. Astarlanacak olan parça, astar içinde gerektiğinden fazla bekletilirse, parçada bir yumuşama olur ve çökme tehlikesi ortaya çıkabilir. Bu uzun süreli bekletme sonucunda, parçanın üzerinde istenmeyen kalın bir astar tabakası oluşmaktadır. Kalın çekilen astarlarda, kuruma ve pişme esnasında, ürün üzerinde kabuklar oluşabilmektedir.
2. İnce veya inceli kalınlı bir şekilde 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 görünüm izlenir.
3. Astarlanan parça çok gözenekli ve kuru olduğunda, yüzeyde hava kabarcıkları oluşabilir. Bunu önlemek için astarlanacak parçaların, önceden ıslak bir sünger ile silinmesi gerekir. Böylelikle parçaların yüzeylerinde oluşturulan nemli tabaka, astarın masse üzerine daha iyi oturmasını sağlar.
4. Parçaların üzerinde toz ve yağ lekelerinin bulunması hatalı astarlamalara yol açar.
5. Bu bölgeler astarı iyi alamayacaklarından, kabuklanma ve toplanma gibi hatalar ortaya çıkar.
6. Astarın çok uzun süre öğütülmesi, toplanma şeklinde astar hataları oluşur.

7. Astarın yeteri kadar inceltilmemesi ve iyi süzülmemesi astar hatasına neden olmaktadır. Bu durumda; iri tanelerden oluşan astarlar ile astarlanan parçalar, düzgün bir yüzey göstermezler.

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

1. Tek pişirimli üretim
2. 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 [17].

3.4.4. Dekor uygulama ve boyalar

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

- boyanın kendi bileşimi,
- kullanıldığı sırn bileşimiyle

- pişme sıcaklığı ve
- fırın atmosferidir. Seramik boyaların üretiminde, elde edilmek istenen renklerin çeşitlerinin çokluğu nedeniyle, çok sayıda metal oksit ve bileşiklerden yararlanılır. Bunların içerisinde en çok kullanılanları Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Seramik boyaların üretiminde tercih edilen metal oksitler [18]

RENK	ANA BİLEŞİK
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

Bu bileşiklerin yanı sıra renkleri açmak, koyultmak, onlara özel nitelikler kazandırmak için boyaların yapımında kullanılan çok sayıda diğer bileşikler vardır. Bu bileşikler; kalay oksit, kalsiyum oksit, bor oksit, çinko oksit, potasyum oksit ve sodyum oksit gibi oksitlerdir.

Seramik boyaları teknolojisinde önemli bir çıkış noktası olan ve çok dayanıklı boyalar “Spinel” olarak adlandırılmıştır [18]. Tablo 3.2’de bazı spineller ve verdikleri renkler listelenmiştir:

Tablo 3.2. Spineller ve verdikleri renkler [18]

GRUP	RENK	BİLEŞİM
ALÜMİNATLAR	Sarı	FeO.Al ₂ O ₃
	Koyu mavi, lacivert	CoO.Al ₂ O ₃
	Kahverengi	MnO.Al ₂ O ₃
FERRİTLER	Gri-mavi	CuO.Fe ₂ O ₃
	Mavi-siyah	CoO.Fe ₂ O ₃
	Kahve-siyah	MnO.Fe ₂ O ₃
KROMİTLER	Siyah	FeO.Cr ₂ O ₃
	Yeşil-mavi	CoO.Cr ₂ O ₃
	Yeşil-gri	MnO.Cr ₂ O ₃

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:

- 1- Sıraltı boya ları
- 2- Ham sırüstü boya ları
- 3- Pişmiş sır sırüstü boya ları
- 4- Çözelti boya ları

Bu çalışmada boya konusu özellikle önemli olduğundan, boya konusundaki detaylı literatür çalışması ilerleyen sayfalarda verilecektir.

3.4.5. Sır

Frit, kuvars gibi hammaddelerin su ile bilyalı değirmende belli tane boyutuna gelene kadar karıştırılması sonucu elde edilen süspansiyonlara sır denir. Sır, seramik bir bünyeye;

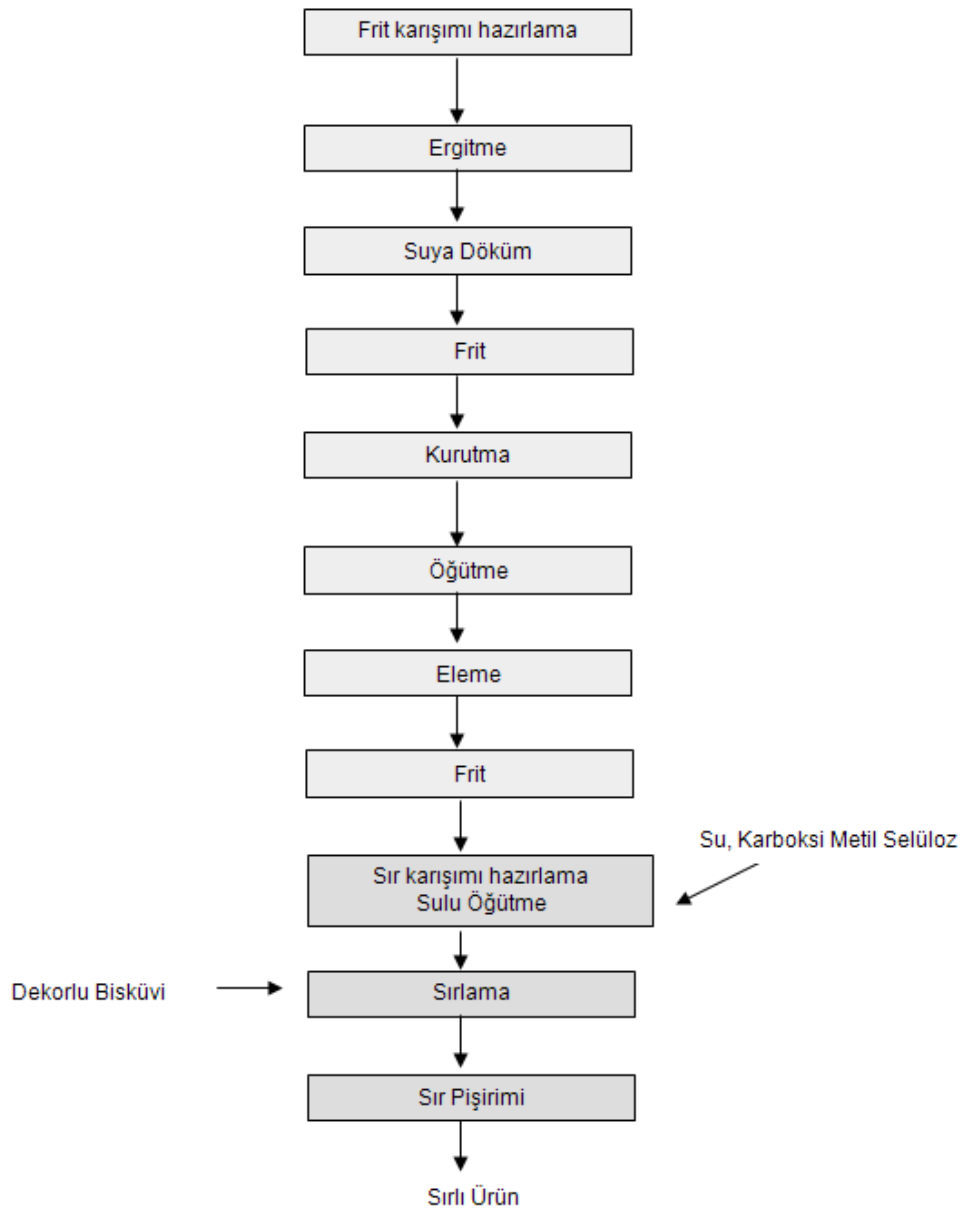
1. Seramik bünyeyi asidik ve alkali ortama dayanıklı kılmak,
2. Gözenekli yapıda olan seramik bünyeye düzgün bir yüzey vermek, onu geçirgensiz kılmak ve bünyede mikroorganizma gelişimine engel olmak,
3. Bünyeye mukavemet sağlamak ve ona dekoratif görüntü vermek amacıyla uygulanır.

Sır bileşiminde kullanılan hammaddelerin tümü, bünyelerinde sıra renk verici oksitler içermemelidir. Özellikle tabii hammaddelerde bulunan Fe_2O_3 miktarı, mümkün olduğu kadar minimum olmalıdır. Sırda kullanılan oksitleri dört ana grupta toplayabiliriz:

1. Bazik oksitleri veren hammaddeler
2. Amfoterik oksit veren hammaddeler
3. Asidik oksitleri veren hammaddeler
4. Diğer oksitler

Sır karışımında kullanılacak hammaddelerin her biri ayrı ayrı öğütüldükten sonra, reçeteye göre harmanlanır ve sulu olarak bilyalı değirmende homojen olarak karıştırılır. Yoğunluk ve viskozite ölçümleri yapılarak, uygulamaya hazır hale getirilir. Şekil 3.2’de frit ve sır genel üretim akış diyagramında proses kademeleri gösterilmiştir.

Renklendiriciler ve sır altı boyalar farklı kompozisyonlu sır ve sır katkı malzemeleriyle, farklı pişirim sıcaklık aralıklarında farklı tonlar göstermektedir. Kullanılan oksitlerin renk verme karakterleri, esas yapıyı teşkil eden sıranın karakteri ve renk veren oksitlerin katkı miktarları ile belirlenmektedir. Renk veren oksitler; kobalt oksit, bakır oksit, nikel oksit, krom oksit, mangan oksit, demir oksit, selenyum bileşikleridir. Oksitler kendileri yalın olarak veya birbirleri ile çeşitli oranlarda karıştırılarak, renk verme özelliği gösterirler, ancak medyum olarak kullanılan sıranın karakteri de renk özelliklerini etkilemektedir. Farklı sır etkileşimlerinde oksitlerin renk özellikleri Tablo 3.3’te verilmiştir [17].



Şekil 3.2. Frit ve sır genel üretim akış şeması [17]

Tablo 3.3. Oksitlerin renk özellikleri [19]

Renk veren oksitler	Kurşunlu sırda	Alkali borlu sırda
Kobalt oksit	Koyu lacivert	Koyu lacivert
Bakır oksit	Yeşil	Turkuaz
Mangan oksit	Kahve rengi	Mor
Demir oksit	Kiremit kırmızı	Bordo
Krom oksit	Sarı yeşil	Yeşil

Sır reçetelerinin geliştirilmesi:

Sırların üretiminde kullanılan hammaddeler ve uygulandıkları yüzey çok önemli olup, aynı kimyasal bileşimde farklı hammaddelerden ve fritlerden elde edilmiş sırlar, farklı davranışlar gösterebilirler. Optimum sır formülünü seçerken; uygulamadan önce sırlar tam olarak değerlendirilmeli, yeni geliştirilen sırlar, parlaklık ve şeffaflık özelliğinden başka, renk uyumları ve teknolojik bakımından da irdelenmelidir [20] .

Sır türleri:

Sırlar kimyasal bileşimlerine göre, kurşunlu sırlar, borlu sırlar, alkali sırlar, toprak alkali sırlar ve çinko sırlar olmak üzere farklı gruplara ayrılmıştır [20].

Kurşunlu sırlar:

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

Saf kurşunlu sırlar: Kurşun oksit bu sırlarda tek akışkanlaştırıcıdır. PbO/SiO_2 oranı, kurşun silikatların tür ve özelliklerini belirler. 1,5 mol silika içeren kurşun silikatlar, şeffaflığı artırır, sırnın iyi gelişmesini sağlar, daha yüksek değere çıkarsa da silikanın kristalleşmesinden dolayı mat ve pürüzlü yüzeye neden olur. Silikatın kurşun içeriği ile kurşun iyonlarının serbest kalma oranları doğrusal değildir. Kurşun oksit miktarı az olan silikattan, daha çok kurşun iyonu serbest kalır. Alümina katkısı, asit direncini artırır, fakat oranı fazla olduğunda, ergime sıcaklığı yükselir. Düşük miktarda ilave edildiğinde ise sırnın kristalleşmesine neden olur. Saf kurşun sırları, şeffaf ve yumuşak olup, çizilme dayanımı azdır ve sanatsal çalışmalarda kullanılır.

Kurşun alkali sırları: Alkali oksit katkısı, kurşunlu sırların sertliğini artırır, fakat kimyasal dayanımı düşürür. Kurşun silikatların çözünürlüğünü ve serbest kalan kurşun iyon miktarını artırır. Ayrıca, sırdaki serbest kurşun oksitlerini bağlayarak, renksiz ve şeffaf sır elde edilmesini sağlarlar. Kalay oksitle kolayca opaklaştırılabilirler.

Kurşun toprak alkali sırları: Kurşun için geçerli olmak üzere CaO, MgO, BaO, SrO öncelikli baskın akışkanlaştırıcıdır. Bu sırlarda toprak alkali kullanımı, kurşun çözünürlüğünü düşürür, ergime sıcaklığını 1180°C'nin üzerine çıkarır. Şeffaf olmasına karşın, yüksek alümina ve toprak alkali katkısı ile mat olabilirler.

Kurşun çinko sırları: ZnO içeriği, 0.1 mol üzeri olan kurşun oksitli sırlardır. ZnO, sertliği ve asit direncini artırır, fakat renklenme olasılığını sınırlar. Yüksek miktarda olduğunda opak, mat sırlar elde edilir.

Kurşun bor sırları: Sıkça kullanılmaktadır. Bor oksit kullanımı, kurşunun serbest kalmasını sağlar. Bor oksitin, kurşunlu frite ilavesi çözünürlüğü artırır, o nedenle çözünmeyen bileşikler halinde katılması tavsiye edilir. Parlaklığı, sertliği ve şeffaflığı yüksek olup, 750-1200°C aralıkta kullanılırlar [20].

Bor sırları:

Bor oksit, ergime sıcaklığını düşürür, çatlama önler, sertlik, parlaklık ve kimyasal direnci iyileştirir. Fazla miktarda kullanılırsa, kaynamaya ve opaklaşmaya neden olur.

Bor alkali sırlar: Bu sırlar düşük sıcaklıklarda gelişir, çok iyi metal oksit renkleri oluşturur, yüksek ısıl genleşme katsayısına neden olur. Çatlama eğiliminden dolayı kullanımı sınırlıdır (özellikle sanatsal çalışmalarda).

Bor toprak alkali sırlar: Alümina katkısı çözünürlüğü azaltırken, magnezyum oksit ergime sıcaklığını düşürür. Bu sırlar genellikle kısmi olarak fritleştirilir ve 980-1280°C aralığında kullanılır.

Bor çinko sırlar: ZnO içeriği 0.1 mol üzeri olan bor çinko sırlarıdır. Düşük ergime sıcaklığı, ortalama ısıl genleşme katsayısı ve yarı mat görünümde sır yüzeyi oluşturur. Dekoratif amaçlı kullanılan bir çeşit kristal sıradır [20].

Alkali sırlar:

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

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 geliştirir. Baskın olan okside bağlı olarak kalsiyum, magnezyum, baryum, stronsiyum ve berilyum sırları elde edilebilir. Kalsiyum, yüksek sıcaklıkta ergitici gibi davranır, ısıl genleşme katsayısını ve viskoziteyi düşürür, kimyasal direnci artırır. Küçük oranlarda katıldığında parlaklık verirken, fazla ilave edildiğinde matlık ve kristalleşmeye neden olur. Kalsiyum sırları çoğunlukla feldspatlı olmasının yanı sıra, alkalisiz ve feldspatsız kalsiyum sırası da mevcuttur. Feldspatsız olduğunda kalsiyum tek akışkanlaştırıcıdır, dar pişme aralığına sahiptir, şeffaflık ve parlaklığının yanı sıra sertliği yüksektir. Kalsiyum alkali sırlarla karşılaştırıldığında, alkalisiz kalsiyum sırası, daha düşük ısıl genleşmeye sahip olup, mekanik ve kimyasal özellikleri daha iyidir. Alkalili sır 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 arttırıcı, sertliği, parlaklığı, kimyasal direnci iyileştirici etki gösterir. Berilyum sırları, özellikle düşük genleşmeli bünyelerde tercih edilen pişme aralığı geniş, kimyasal ve ısıl direnci iyi sırlardır [20].

Çinko Sırları: 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 olur. Dekoratif amaçlı kullanımı tercih edilir [18].

3.4.5.3. Sırın hazırlanması

a) Bilyalı öğütme

Sır, hazırlanan toz karışımının su ile homojen olarak karıştırılması sonucu elde edilir. Karıştırma ve öğütme bilyalı değirmende yapılmaktadır. Kuru harman yeterli miktarda su ile optimum hızda karıştırılmalıdır. Bu sayede renklendiriciler de dahil, tüm malzemeler en uygun şekilde birbirleriyle karışır.

b) Karıştırma ve eleme

Fritin 75µm altı olması, yeterli bir tane büyüklüğüdür. Sır çamurunun karıştırma işlemi; hazırlama süresi ve miktarına bağlı olarak, mekanik karıştırıcı, jet değirmen ve bilyalı değirmende yapılabilir.

c) Su miktarı

Kuru sır karışımına ilave edilecek su miktarı, bazı faktörlere bağlıdır. Örneğin bazı maddeler fazla su bünyelerine alır (kil, kolemanit). Poroz bisküvi bünyeye uygulanacak sırın, ince olması gerekirken, poroz olmayan bünyeye daha kalın sır uygulanması gerekir. Normal bir bünyeye krema kıvamında sır uygulanır. Sırlar en iyi cam, emaye ya da ahşap kaplarda muhafaza edilir. Bünyesindeki suyun buharlaşmaması için kapalı kap kullanılmalıdır.

d) Sır katkı malzemeleri

Sırların çoğu içeriğinde hızla çökelen maddeler içerebilmektedir. Bunu önlemek için kil, bentonit ve CMC gibi çökmeyi önleyici maddeler ilave edilir. Zamk (örneğin arap zamkı); genelde sırların yüzeye uygulandığında, kuru halde olmasını sağlar. Zamk önce ılık su ile açılır, sonra karıştırılıp, sır karışımına ilave edilir. Tüm

bağlayıcı ve zamlar, fırın sıcaklığında yanar ve son ürün üzerinde bir etkisi yoktur [20].

3.4.5.4. Sır özellikleri

Seramik ürün yüzeylerine uygulanan camsı ince bir kaplama olan sırın yüzeylerde sağladığı özellikler;

- Dekoratif olması,
- Parlak, düzgün yüzey sağlaması
- Su emmesini azaltması
- Mukavemeti ve kimyasal dayanımı artırması
- Çarpma ve darbe dayanımını yükseltmesi
- Hijyen sağlamasıdır.

Sırın kimyasal, fiziksel ve mekanik özelliklerinin yanı sıra reolojik özelliklerini de etkileyen pek çok etkenden bazıları aşağıda açıklanmaktadır [17]: Sır bileşiminde bulunan oksitlerin, sır etkileri Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.4. Sır bileşiminde bulunan oksitlerin kaynakları ve sıra etkileri [17]

OKSİTLER	KAYNAKLAR	ETKİLERİ
Sodyum Oksit, Na₂O	-Na ₂ CO ₃ (soda külü, çözünebilir olduğu için sadece fritte kullanımı daha uygundur) -NaNO ₃ (sodyum nitrat)	-ergime sıcaklığını düşürür, parlaklığı ve ısı genleşme katsayısını artırır.
Potasyum Oksit, K₂O	-K ₂ CO ₃ (inci külü, potaş) -KNO ₃ (potasyum nitrat)	-sodyum oksitle karşılaştırıldığında, sır özelliklerini olumlu yönde daha çok etkilediği görülmektedir.
Lityum Oksit, Li₂O	-Li ₂ CO ₃	-ergime sıcaklığını, viskoziteyi ve ısı genleşme katsayısını düşürür, -parlaklığı artırır, diğer alkaliler yerine kullanıldığında ısı, asit ve aşınma direncini artırır.
Kurşun Oksit, PbO ve Pb₃O₄	-PbO, litarj (sarı kurşun), metalik kurşun kirliliği taşıdığı için sırlarda nadiren kullanılır, Pb ₃ O ₄ , sülyen (kırmızı kurşun, minimum), suda çözünürlüğü olmamasına karşın, kurşunun bünyeye geçme eğilimi nedeniyle sıkça kullanılmaz, -kurşun karbonat (2PbCO ₃ .Pb[OH] ₂ , beyaz kurşun) tercih edilmektedir.	-akışkanlaştırıcı olarak kullanılırlar, -yüksek sıcaklıklarda uçucu bir oksittir, -zehirli olduğu için frit içeriği olarak kullanılarak zehirli olmayan kurşun silikat haline getirilir ve sıra geçişi kolaylaştırılır.
Kalsiyum Oksit, CaO	-CaCO ₃ , temel olarak kullanılan hammaddedir ve kireçtaşı, mermer gibi doğal kaynakların öğütülmesi ile elde edilir, -CaF ₂ (fluospar) ve 4Ca ₃ [PO ₄] (kalsiyum fosfat) da kullanılmaktadır.	-sırın temel içeriklerinden biridir, -sertliği artırır, -kimyasal direnci artırır, -ısı genleşme katsayısını düşürür.
Magnezyum Oksit, MgO	-MgO (periklas), doğal mineral olarak tercih edilir, -MgCO ₃ (magnezyum karbonat), -CaCO ₃ .MgCO ₃ (dolomit) sıklıkla kullanılır, -3MgO.4SiO ₂ .H ₂ O (talk), MgO ve SiO ₂ ihtiyacı için tercih edilebilir.	-düşük ergime ötektik sıcaklıkları verir.
Baryum Oksit, BaO	-BaCO ₃ (doğal mineral, viterit) -BaSO ₄ (barit minerallerinden ticari, BaCO ₃ elde edilir), -BaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ (Baryum Feldspat)	-güçlü bir akışkanlaştırıcıdır, -parlaklığı artırır, -ısı genleşme katsayısını ve ergime sıcaklığını düşürür, -zehirlidir.
Çinko Oksit, ZnO	-ZnS (sfelerit) -toplanma (crawling) hatasının engellenmesi için ZnO, kalsine edildikten sonra kullanılır, -bazı durumlarda ihtiyaca göre düşük ergimeyi sağlayacak Zn bileşikleri (çinko borat veya çinko ortofosfat) tercih edilir.	-parlaklığı artırır, -kimyasal direnci ve elastikliği artırır, -ısı genleşme katsayısını düşürür, -sır kompozisyonuna ve miktarına bağlı olarak amfoterik davranış gösterir.
Bizmut Oksit, Bi₂O₃		-düşük ergimeyi sağlamak amacıyla tercih edilebilir, -güçlü akışkanlaştırıcıdır, -suda çözünmez.
Silika, SiO₂	-kuvars ve flint doğal mineralleridir	-sır bileşiminin temel bileşenidir, -amorf silika (diatomite, opal vs formlarında olabilir) -yüksek kimyasal aktiviteye sahiptir.
Bor Oksit, B₂O₃	-Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O (boraks), suda çözüldüğü için frit olarak sıra katılır, -H ₃ BO ₃ (borik asit), suda çözüldüğü için frit olarak sıra katılır.	-metal oksitleri eritir, -düşük ergime noktalarında ötektik oluşturur, -sırın yüzey gerilimini düşürür, -mekanik mukavemeti artırır, -kimyasal direnci artırır, ısı genleşme katsayısını düşürür.
Feldspat		-temel akışkanlaştırıcı olarak kullanılır, -alkali oksit kazanımı için en uygun hammaddedir, -Ortoklas (K ₂ O.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂) -albit (Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂) -anortit (CaO.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂) bunlar yaygın hammaddeler olmasına karşın nadir olarak saf bulunurlar, genellikle kuvars, muskovit, vs. ile karışıktır. Potasyum feldspat geniş bir sır olgunlaşma aralığında, daha sert ve kararlı bir sır verir. -sodyum feldspat ise daha yumuşak ve opak bir sır verir ve ergime sıcaklığı düşüktür.
Alümina, Al₂O₃	-kaolen, -kil, -feldspat, -Al(OH) ₃ alüminyum hidrat (özel durumlarda kullanılır)	-viskoziteyi artırır, -refrakterliği ve opaklığı artırır, -matlığı ve parlaklığı etkiler.
Kaolen, Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O		-alümina kaynağı olarak kullanılır, -tanelerin çökmesini engeller.
Kalay Oksit, SnO₂		-opaklaştırıcı olarak kullanılır, -silikat eriyiklerinde çözünürlüğü azdır, -kırılma indeksi 2-2.07 gibi yüksek bir değerdir.
Zirkonyum Oksit, ZrO₂		-opaklaştırıcı olarak kullanılır, -viskoziteyi yükseltir, kırılma indeksi 2.13-2.20 gibi yüksek bir değerdir.

3.4.5.5. Sır katkıları

Yüzdürücüler; sırda çökmeyi engellemek için kullanılırlar. Kaolen, bentonit, soda külü, sodyum silikat, asetik asit, sırn süspansiyon olarak kalmasını sağlar.

Bağlayıcılar; sıra, tutunmayı sağlamak için ve yeterli kuruma ile iyi bir kaplama yapabilmek için katılır. Doğal bağlayıcılar; arap zımkı, nişasta, dekstrin, poliakrilik bağlayıcılar ise; selüloz, CMC, polietilen emülsiyon, polivinil alkoldür [17].

3.4.5.6. Sır reolojisi ve reolojik özellikleri etkileyen faktörler

Reoloji; viskozite ve plastiklik akış bilimini, reolojik karakterizasyon ise; malzemenin akış ve deformasyon davranışlarının belirlenmesini ifade etmektedir.

Seramik sırlarında kesin bir erime noktası tanımlamak ve saptamak güçtür. Bunun nedeni sırn eriyip, tam akışkan duruma gelinceye dek uzun süren bir “az akışkan” veya “katı akışkan” aşaması içinde bulunmasıdır. Bu katı akışkanlık, sırn oluşturan maddelerin iç sürtünme güçleri ile açıklanmakta olup, sırn eriyebilirliğini direkt olarak etkiler.

Sırn viskozitesini etkileyen diğer önemli bir etmen de kimyasal bileşimi ve bu bileşimde yer alan bazı oksitlerdir. Sırnın reolojik özelliklerini etkileyen diğer etkenler [17]:

- Karışımı oluşturan hammaddelerin türü
- Tane irilikleri ve tane şekilleri
- Ortamın pH değeri
- Elektrolit türü ve oranı
- Sıcaklık
- Karıştırma şekli ve zamanı
- Kullanılan suyun saflığı olarak gruplandırılabilir.

3.4.5.7. Sır uygulama teknikleri

Sırlama, ürüne göre değişik teknikler kullanılarak yapılır (Tablo 3.5). Belirleyici kriterler;

- Ürünün geometrik yapısı
- Sırlanacak yüzey miktarı
- Bünyenin ham ya da pişmiş olmasıdır.

Tablo 3.5. Sırlama teknikleri [17]

Ürün Tipi	Ürünün Durumu	Sırlama Yöntemi
Yalıtkan Porselenler	Standart (Yaş Bünye)	Daldırma, Spreyleme, Elektrostatik
Saniteri, Sağlık Gereçleri	Yaş	Spreyleme, Elektrostatik
Sofra Gereçleri, Porselen	Bisküvi Pişirimi (900-950°C)	Daldırma, Spreyleme
Stoneware	Yaş	Daldırma
Earthenware	Yüksek Sıcaklıkta Bisküvi Pişirimi (1150°C)	Daldırma
Seramik-Majolika Fayans	Yaş, bisküvi pişirimi (850°C)	Daldırma, Spreyleme

Sır uygulama teknikleri aşağıda verilmiştir:

a) Daldırma ile sırlama: Pişmiş ve yüzeyinin tamamı sırlanacak olan (örneğin sofa seramikleri) ürünlere uygulanır. Ham ürüne sırlama yapıldığında, mukavemet kaybı, deformasyon ve çatlama oluşur. Düzgün bir yüzey için bünyenin, yüzeyin her tarafında yeterli oranda su emmesi ve sıranın litre ağırlığının düşük (~1500g/l) olması gerekir. Bünye sıra daldırılıp, çok bekletilmeden çıkarılır ve yüzeydeki nemlilik kaybolana kadar, yere paralel şekilde bekletilir. Sırlanan ürünün ayak kısmı süngerle temizlenerek, fırındaki refraktere yapışması önlenir.

b) Püskütme ile sırlama: Daha çok yer karosu üretiminde ham bisküviye uygulanır. Kaptaki sır, bir dalgıç pompa vasıtasıyla içi boş, yüzeyi delikli ve diğer ucu kapalı silindirik şekilde metal borunun içine pompalanır. Dış yüzeyine ince diskler monte edilmiştir. Metal boru döndürülünce, diskte yayılan sır karolara üstten püskürtülür. Böylece sır yüzeye ince kesikli çizgiler halinde atılır. Diğer disklerdeki sırla, çizgiler

birleşir. Böylece su emmesi düşük olan ham bünye üzerinde sır toplanmamış olur. Litre ağırlığı 1600 g/l'dir. Disk dönüş hızını damlacık büyüklüğünü belirler.

c) Sprey sırlama tekniği: Büyük yüzeye ve karmaşık yapıya sahip (örneğin; sıhhi tesisat), tek pişirimle üretilen bünyelere uygulanır. Sır; pompa vasıtasıyla, çıkış ağzında, belirli delik çaplarında nozüllere sahip pistoleye ulaştırılır. Basıncı hava sistemine bağlı olan sır, havanın etkisiyle yüzeye püskürtülür. Püskürtmeyi etkileyen parametreler; hava basıncı, pistoleye ulaşan sır miktarı, nozül çıkışındaki yayılma açısıdır. Yüzeyde akmanın olmaması için belirli mesafede yayılma açısı çok dar tutulmadan ve pistole hareket ettirilerek, uygulama yapılmalıdır. Sırlanacak bünye dönebilen destek üzerinde durur. Sırlama elle ya da robotlarla yapılabilir.

d) Perde akıtma yöntemi: Bir sır filminin, bünye yüzeyine etki ettirilmesiyle yapılan sırlamadır. Düz yüzeye sahip olan bünye, sırlama sırasında hareket etmelidir. Karolar bu yöntemle sırlanabilir. İyi bir yüzey düzgünlüğü, püskürtme yöntemindekinden daha fazla titizlik gerektirir. Perde kalınlığı, düz ve dalgasız bir yüzey oluşumu için önemlidir. Daha çok kampana yöntemi kullanılır. Sır, çan şeklindeki kampanadan, bünyeye serbest halde akar. Hızlı tek pişirim fayans üretiminde tercih edilir. Litre ağırlığı 1700 g/l'dir. Böylece bünyenin fazla su alması ve mukavemet kaybı önlenir.

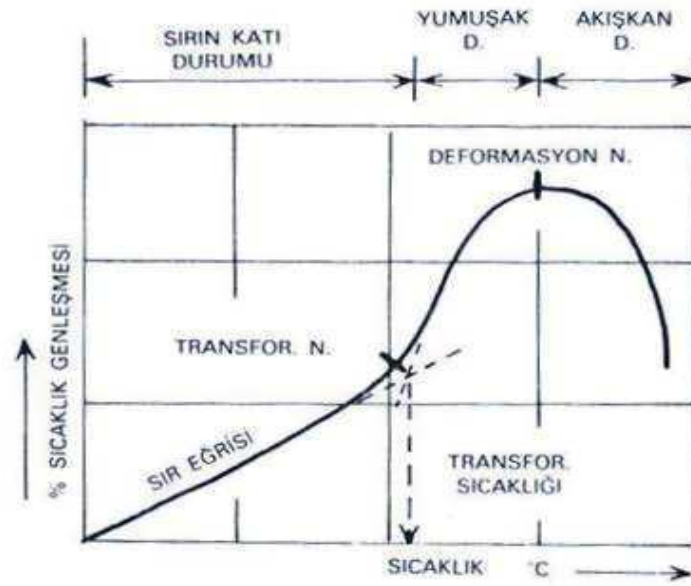
e) Elektrostatik sırlama: Sırlama bir elektrik alan etkisi altında yapılır [18].

3.4.5.8. Sır ve altyapı uyumu/Sır hataları

Sır olarak adlandırılan camların, erime noktaları daima üzerine uygulandığı yapıdan daha düşüktür. Sırlarda aranan en büyük özellik, üzerine uygulandığı yapı ile normal koşullarda fiziksel ve kimyasal bağlar kurmasıdır. Bu bağların çeşitli nedenler ile iyi veya zayıf olmaları sonucu, sırların başarısı da belirlenmiş olur. Hatasız bir sır tabakası, seramik çamurunun üzerinde genelde çatlamadan ve kavlamadan kalmalıdır. Bazı durumlarda ise artistik amaçlarla, ürün yüzeyinde bilerek, değişik sır hataları oluşturulabilir.

Sır, belli bir silikat karışımının, bu karışımın gerektirdiği sıcaklıkta eritilmesi sonucu elde edilir. Pişme sırasında sıran erimesi tek bir noktada olmayıp, sırı oluşturan silikat karışımının sinterleşmesine bağlı olarak, kimyasal bir reaksiyon boyunca yavaş yavaş olur. Artan sıcaklık ile sır akışkan olmakta ve cama dönüşmektedir. Uygun silikat karışımının katı durumundan, akışkan duruma gelmesi, pişme sıcaklığının artırılması ile elde edilebiliyorsa, bu oluşumun tersine olması için, yani sıran akışkan durumundan donmuş ve katı duruma gelebilmesi için de soğutma işlemi gereklidir. Bu reaksiyonlar sırasında; sıran katı durumdan artan sıcaklığın etkisi ile yumuşamaya başlaması, “sıran transformasyon noktası” veya “transformasyon sıcaklığı” olarak adlandırılır. Sıra etki eden sıcaklık arttıkça, sonucu belirleyen bir nokta daha ortaya çıkar. Bu nokta erimeyi belirleyen anlamda olan “deformasyon noktası”dır (Şekil 3.3). Sırlarda transformasyon ve deformasyon noktaları, “dilatometre” cihazı ile belirlenebilir [18].

Sırların üzerine uygulandığı altyapıda, çatlamaya veya kavlamaya neden olmayacak bir gerilim ile durması, altyapı (masse) ile sıran genişleme katsayılarının, birbirleri ile uyuşması sonucu mümkündür. Sır, belli bir esneklikte olduğunda, altyapı veya sıran genişleme katsayıları birbirleriyle uyuşmasa bile sır hatası ortaya çıkmaz. Fırında pişmekte olan sır; az veya çok akışkan durumlarda, üzerinde pişmekte olduğu altyapıdan gelebilecek her türlü genişleme ve küçülme gerilimlerini karşılayacak durumdadır. Ancak; sır soğumaya başlayıp, transformasyon noktasının altına geldiğinde, en son ana kadar, soğuyan çamurun genişleme katsayısına da uyum göstermesi gerekir.



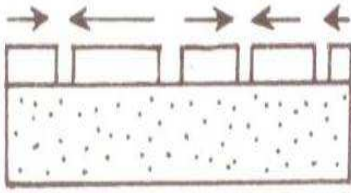
Şekil 3.3. Dilatometre eğrisi ile bir sırın transformasyon ve deformasyon noktaları, transformasyon sıcaklığı ile çeşitli akışkanlık aşamalarının belirlenmesi [18]

Masse ve sır uyumları hatasız bir sır üretimi için son derece önemlidir. Sır soğuma sırasında alttaki yapıdan daha fazla küçülürse, sır çekme gerilimi altında demektir. Sırın genleşme katsayısının çok büyük olduğu bu durumda, sırda sır çatlağı hatası ortaya çıkar.

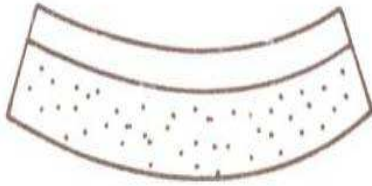
Sır çekme veya basınç gerilimi altında iken aşağıdaki hatalar ortaya çıkabilir.

I. Çekme gerilimi

a) Sır çatlağı



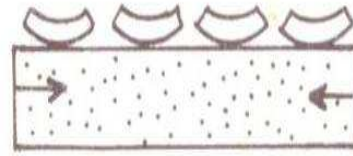
b) Çamurun dışbükey dönmesi



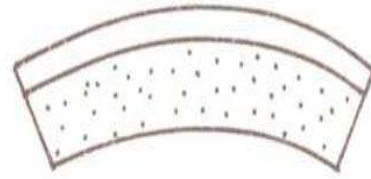
Burada sır büyük genişleme katsayısına sahiptir. Bu da sırn ısınma sırasında büyük bir genişlemeye, soğuma sırasında da büyük bir küçülmeye sahip olduğunu gösterir. Yani soğuma sırasında bisküvi, daha fazla küçülme gösteren sırla birlikte, içe doğru hareket ederse çamurun dış bükey dönmesi oluşur.

II. Basınç gerilimi

a) Sır kavlaması

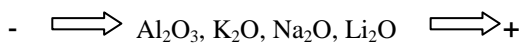


b) Çamurun içbükey dönmesi

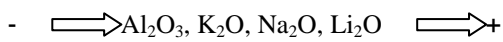


Burada sır küçük genişleme katsayısına sahiptir. Bu da sırn ısınma sırasında küçük bir genişlemeye, soğuma sırasında da gene küçük bir küçülmeye sahip olduğunu gösterir. Yani; soğuma sırasında bisküvi, daha az küçülme gösteren sırla birlikte dışa doğru hareket ederse, içbükey dönmesi oluşur.

Seramik sırlarında kullanılan oksitlerin, sırn genişleme katsayısını etkileyici özellikleri vardır.

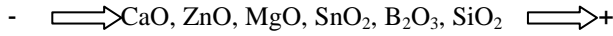


Genleşme katsayısını arttıran (sır çatlağını arttıran- kavlamayı azaltan) oksitler:



-

Genleşme katsayısını düşüren (sır kavlamasını arttıran- çatlaklığı önleyen) oksitler [12]:



Altyapı ile sır uyumunda en önemli parametre termal genleşmedir. Sırlanmış bir seramik üründe sır ve bünye arasındaki termal genleşme katsayısı farklılığı varsa, bu sır ve altyapıda gerilmelere yol açar. Eğer $\alpha_{\text{sır}} > \alpha_{\text{bünye}}$ ise, sır çekme gerilmeleri altında, $\alpha_{\text{sır}} < \alpha_{\text{bünye}}$ olduğu durumda ise, basma gerilmeleri altındadır.

Sır ve altyapının uyumlu olması için, ürün oda sıcaklığına soğutulduğunda, sır basma gerilmeleri altında olmalıdır. Ancak aşırı basma gerilmesi olduğu durumda, sırda kavlama hatası görülür. Sırın çekme gerilmesi altında olduğu durumda ise, sırda çatlama görülebilir. Çatlamanın görülebilmesi için sırdaki çekme gerilmesinin, sırın çekme dayanımından fazla olması gerekir. Sır çatlaklarını önlemek için, sırın yeteri kadar basma gerilmesi altında olması istenmektedir. Özet olarak; sır ve bünyenin termal genleşmelerinin eşit ya da sırnın termal genleşmesinin biraz daha büyük olması durumunda sırda çatlaklar görülmez.

Bazı durumlarda kullanım esnasında da sırda çatlama görülebilir. Bu çatlamların nedeni; silikat esaslı bünyelerin, nem absorbe ettiklerinde hacimce genleşme göstermeleridir. Bünyenin bu şekilde genleşmesi, sır üzerindeki basma gerilmelerinin azalmasına ve zamanla çekme gerilmesine dönüşmesine neden olur. Bu, ilerleyen sürelerde, ürünün çatlamasına neden olur. Çatlamları önlemek için, ürün üretilirken sırda, önemli ölçüde basma gerilmeleri oluşturmak zorunluluğu ortaya çıkar [21].

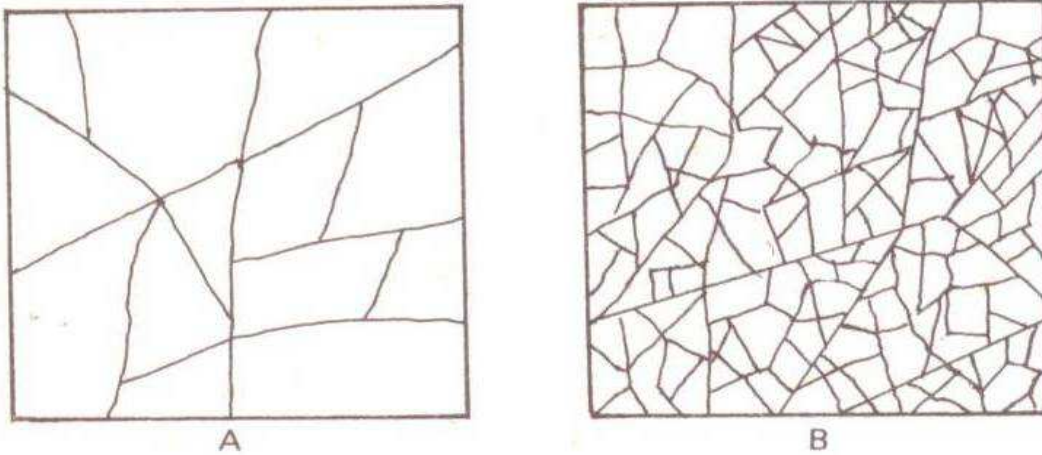
Şekil 3.3'de gösterildiği üzere; sır fırınlanırken; pişme bölgesinde altyapı katı, sır ise sıvı haldedir. Soğuma bölgesine geldiğinde, sır da katı hale dönüşür, soğuma beraberce gerçekleşir. Soğuma sırasında, genleşmenin tersine küçülmeler oluşur.

Sır ile altyapı arasındaki gerilim, sırda oluşan çatlakların türüne, sayısına ve büyüklüğüne göre yorumlanabilir. Sırın genleşme katsayısının, altyapıdan küçük olduğu durumda gözlenen çatlaklar, geniş ve uzun bir görünümde (Şekil 3.4a). Bu durumda sır soğuma sırasında, altyapıya göre daha az küçülme gösterir. Bu

çatlakların giderilmesinde, sır bileşimine 5-12 oranında kuvars katkısından yararlanılabilir.

Çok ince bir sır çatlağı ağı (Şekil 3.4b), sır ile altyapı arasındaki önemli olabilecek büyüklükte bir gerilimin olduğunu belirler. Bu durumda; sır soğuma sırasında daha fazla küçülme göstereceğinden, altyapı (masse+astar pişirilmiş halde) üzerinde, küçük küçük çatlak ağı, kılcal çatlaklar oluşur. Gerilimin oluşmasının nedeni, sırn fazla miktarda büzüşmesidir. Bu durumda sırn genişleme katsayısı, altyapıdan daha büyüktür. Çok ince ve sık sır çatlağı ağı olarak ortaya çıkan hatanın giderilmesinde, yalnızca kuvars katkısından yararlanarak, sırn genişleme katsayısı düşürülemez. Çok küçük genişleme katsayısına sahip bir sır elde etmek için, sır bileşiminin de büyük ölçüde değiştirilmesi gerekir.

Sırn genişleme katsayısını düşürmek istenirse, genişleme katsayısı yüksek olan oksitlerin yerine, düşük olan oksitler kullanılır.



Şekil 3.4. Sır çatlağı ağı [18]

Çini ürünün sırlanmış halde pişirimi sırasında; fırının sıcak bölgesinde; masse katı, astar yarı erimiş, sır ise sıvı haldedir. Bu nedenle çamurdan gelebilecek her türlü genişleme ve küçülme gerilimlerini karşılayacak durumdadır. Engob (astar) ve sır soğumaya başlayıp, transformasyon noktasının altına geldiğinde boyutları da

küçülmeye başlar. Burada da massenin genişleme katsayısına uyum göstermesi gerekir.

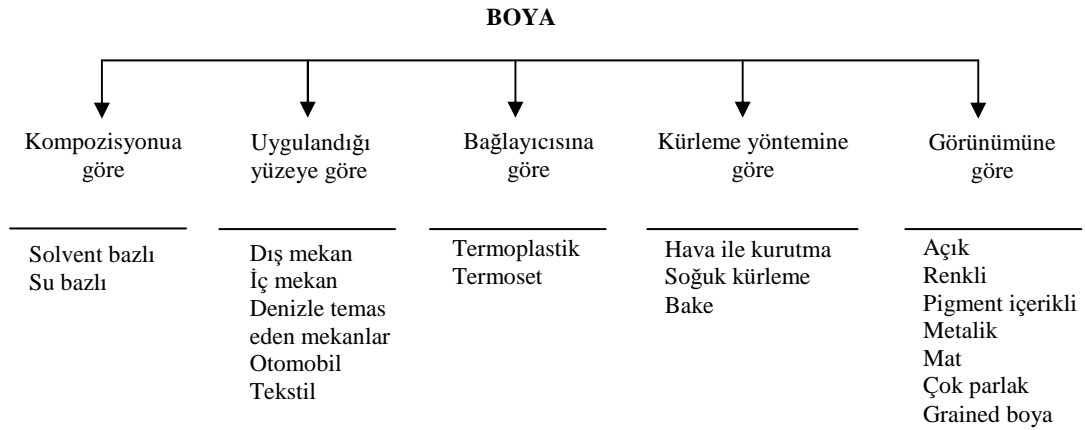
Sır çatlakları genellikle masse ile sırn ve astarın genişleme katsayılarının birbirine uygun olmamasından ileri gelir. Sır soğuma sırasında alttaki çamurdan ve astardan daha fazla küçülürse, sır çekme gerilimi altında demektir. Sırın genişleme katsayısının çok büyük olduğu bu durumda, sırda sır çatlağı hatası ortaya çıkar. Bu hatalar, sır daha fırında iken (özellikle soğuma sırasında) ortaya çıkabileceği gibi, kullanma sırasında veya uzun süre bekletildikten sonra da ortaya çıkabilir [18].

BÖLÜM 4. BOYALAR

4.1. Giriş

Boya; çeşitli malzeme yüzeylerine, korunma, süslenme ve aydınlatma amaçları ile sürülerek dekoratif ve koruyucu bir tabaka (film) oluşturan, ana madde olarak organik, metalik veya plastik esaslı pigment, bağlayıcı ve incelticilerden meydana gelmiş, renkli bir sıvı bileşimidir. Boyalar; çeşitli sanat eserlerinde dekoratif amaçlarla estetik değerlere hizmet etmek, çeşitli yapı malzemelerini dış, atmosferik ve kimyasal etkilere karşı koruyucu olarak ve yüzeysel ışığını düzenleyerek, mimari kısımları aydınlatıcı bir malzeme olarak uygulanmaktadır [22-23].

Boyaların sınıflandırılması Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Boyaların sınıflandırılması [24]

Boyalarda kullanılan farklı kimyasallar aşağıda gibi sıralanmıştır:

1. Bağlayıcılar (Alkid veya reçine)
 - a. Alkid reçineler
 - b. Vinil/Akrilik reçineler

2. Pigmentler (Boyar maddeler)
 - a. İnorganik pigmentler
 - i. Toprak pigmentler
 - ii. Mineral pigmentler
 - b. Sentetik inorganik pigmentler
 - i. Metalik pigmentler
 - c. Organik pigmentler
 - i. Doğal organik pigmentler
 - ii. Sentetik organik pigmentler

3. Extenders (Yardımcı pigmentler)
4. Katkı ve dolgu maddeleri (Talk, kalsit, barit vs.)
 - a. Kil
 - b. Silika ve silikatlar
 - c. Diyatome silika (Diyatomit)
 - d. Kalsiyum karbonat
 - e. Talk (magnezyum silikat)
 - f. Çinko oksit

5. Kimyasal katkıları ve yardımcıları (Disperse ediciler, Yüzey düzelticiler, Kabuk önleyiciler, Kurumayı sağlayan yardımcıları, Çökme önleyiciler vs.)
 - a. Yoğunlaştırıcı ve reoloji düzenleyici
 - b. Sürfaktantlar
 - c. Biocides
 - i. Defoames
 - d. Eş çözücüler (Co solvents)
 - e. Coalescents (tabaka oluşturma yardımcıları)

- f. Anti-skinning agents (kabuklaşmayı önleyiciler)
 - g. Pigment yardımcı maddeleri
 - h. Viskozite ve akış arttırıcılar
6. Solventler ve İncelticiler (Boya imalatı ve uygulama sırasında akışkanlığı ve uygulamayı kolaylaştıran genelde petrol türevi sıvılar)
- a. Hidrokarbon solventler
 - i. Toluen
 - ii. Ksilen
 - iii. Beyaz ispirto
 - b. Alkol ve eterler
 - i. Bütil alkol
 - ii. Etil alkol
 - iii. Etilen glikol monoetil eter
 - c. Ester ve ketonlar
 - i. Aseton
 - ii. Metil etil keton
 - iii. Bütil asetat
 - iv. Etil asetat

Yukarıda yer alan boya bileşenlerinden en önemlileri detaylı olarak aşağıda açıklanmıştır [22-24].

4.2. Bağlayıcılar

Bağlayıcılar; çözücünün uçması ve reaksiyonu sonucu sıvı halden, katı hale dönüşen, boya tabakasını meydana getiren sıvılardır. Bunlar koruyucu bir film oluşturur ve boya içinde renk, örtücülük, kıvamlılık, yoğunluk, dayanıklılık gibi özellikler taşıyan pigment, katkı ve dolgu maddeleri ile diğer kimyasal maddeleri bir arada tutmaya yararlar. Bağlayıcılar boyaya; sertlik, elastikiyet, parlaklık, dış etkenlere ve kimyasallara karşı dayanım, yapışma ve kuruma gibi önemli özellikler kazandırdığından, elde edilmek istenen özelliğe göre farklı bağlayıcı sistemleri kullanılmaktadır. Bunlar [22-23];

1- Kuruyan yağ türü bağlayıcılar: Geçmişten günümüze dek boya yapımında kullanılan temel malzemelerdir. Kuruyan bir yağın okside olması ve polimerleşmesi esasına dayanır. Bunlar genellikle bitkisel orijinli yağlar olup, örnek olarak bezir yağı, tunç ağacı yağı veya hayvansal balık yağı verilebilir. Ancak en yaygın olarak kullanılan bezir yağıdır.

2- Sentetik emülsiyon esaslı maddeler: Kuruyan yağlar ihtiva etmeyen bu tür malzemeye örnek olarak PVA veya akrilik dispersiyonları gösterilebilir. Bu maddelerle üretilen boyalar, piyasada plastik boya olarak da adlandırılırlar. Katılaşma, bünyesindeki suyun buharlaşması ile olur. Uygun ortam koşullarında bu tür malzeme ile üretilen boyalar, dokunma kuruluğu seviyesinde veya bir üst kat uygulamaya imkân verecek kuruluğa 1-2 saatte ulaşabilir.

3- Kimyasal kütle katılaştıran bağlayıcı: Bu tür malzemelere örnek olarak epoksi veya poliüretan reçineleri verilebilir.

4- İnorganik bağlayıcılar: Karıştırılmış olan suyun buharlaşması ve priz sonucu tabaka oluşturan çimento silikat türü maddelerdir. Su ile karıştırılarak, çimento ve kireç kullanarak, badana boyası olarak kullanılır [22].

4.3. Pigmentler (Boyar Maddeler)

Boyalara renklerini veren, bağlayıcı ve çözücüler içinde çözünmeyen, doğadan saflaştırılarak veya sentetik yollarla elde edilen organik ve anorganik yapıda, mikron büyüklüğündeki düzgün, yuvarlak katı toz tanecikleridir.

Boyaya renk veren bu maddeler, opaklık, örtücülük, parlaklık, korozyon dayanımı, fiziksel ve kimyasal dayanıklılık gibi özellikler de kazandırır. Bu özelliklerin yanı sıra pigmentin türüne ve kullanım amacına göre, kuru tabaka kalınlığının artması, boyayı bir anlamda fiziksel olarak güçlendirme, zararlı mor ötesi ışınları absorbe etme veya yansıtma, metal yüzeylerde korozyonu önleme ve boyanın dayanımını artırma gibi faydalar da sağlayabilirler [22-25].

Pigmentleri, boya olarak ifade etmek doğru değildir. Boyalar ve renklendiriciler, matris üzerinde çözünerek, yapısal ve kristalin özelliklerini kaybedip renklendireceği ortamda dağılırken, pigmentler kristal yapılarını korur [24]. Pigment ve boya arasındaki fark, genel olarak çözünürlük ile açıklanabilir. Kullanım esnasında; pigmentler, çözünmeyen ve madde içerisinde dağılan, boyalar ise çözünebilir veya solüsyon halinde bulunan kısımlar olarak ifade edilmektedir. Yani pigmentler, boyaların tersine, sıvılarda çözünmezler. Ancak sıvılar içinde süspansiyon şeklinde dağılırlar. Pigmentler bir tuz, tuzlar karışımı, oksit ve metal olabilir.

Pigmentler, yüksek sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulmuş metal oksitler olup, genellikle renk verici komponentler olarak vanadium, krom, mangan, demir, kobalt, nikel vb. gibi elementler içerirler. Pigment örnekleri; titanyum dioksit, çinko oksit, demir oksit, korozyon önleyici pigmentler, çinko kromat, çinko fosfat, dolgu maddeleri, talk, kalsit, barit'tir. Kurşun ve çinko, boya pigmentlerine çok defa katılan maddelerdir. Ancak bunlar pulverize edilmiş metaller olarak değil, kurşun karbonat, kurşun sülfat ve çinko oksit gibi kimyevi metal bileşikler olarak kullanılır.

Pigmentlerin genel özellikleri;

- yüksek sıcaklığa dayanıklılık (1200-1400°C),
- kimyasal ve renk kararlılığı,
- tane şekli ve boyut dağılımı ile
- çevre etkileri başlıkları altında incelenmektedir.

Pigment üretiminde kullanılan ağır metallerin kanserojen etkilerinin bulunduğu bilinmektedir. Özellikle seramik ürünlerde kurşun ve kadmiyum emisyonunda sınırlamalar bulunmaktadır [26].

Boyanın özelliklerine ve kararlılığına etki eden bir diğer faktör, pigmentin tane boyutudur. Pigmentin öğütülme süresi fazla, tane boyutu ne kadar ince olursa, boya tabakasının düzgünlüğü de o kadar iyi olur.

Pigment üretiminde iki yöntem vardır:

1. Katı hal reaksiyonları ve
2. Kolloidal-jel veya sol-jel yöntemi

Katı hal reaksiyonları ile üretim yöntemiyle pigment üretiminde; ham maddelerin karıştırılması kalsinasyon sıcaklığı ve fırın atmosferi gibi parametreler, oluşacak rengi doğrudan etkiler. Bu yöntemdeki basamaklar aşağıda verilmiştir:

1. Hammaddelerin karıştırılması
2. Kalsinasyon
3. Öğütme
4. Pigmentlerin yıkanması

Katı hal reaksiyonuyla üretilen pigmentlerde, atomik boyutla homojenizasyon sağlanamamakta ve kalsinasyon için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durumda kolloidal jel yöntemi ile pigment üretimi denenebilir. Kolloidal-Jel veya Sol-Jel yöntemi üretilen pigmentte, yüksek seviyede homojenizasyon ve çok daha küçük tane boyutu elde edilebilmektedir.

Pigmentlerin boyaya renk vermesi, güneş ışığının görülen renge ait ışınlarını yansıtmasına dayanan fiziksel bir olaydır. Pigmentler; insan gözünde ve nesnelere genellikle dış yüzeylerinde bulunarak, renklerin oluşmasını sağlayan özel bir moleküldür. Pigment moleküllerinin harekete geçmesi için belirli bir enerji gereklidir. Renklerin oluşmasındaki diğer tüm aşamalarda olduğu gibi, pigmentlerle ışık arasında da ilişki vardır. Çünkü dünyaya ulaşan güneş ışığı, canlılarda renk molekülü olarak bilinen söz konusu pigment molekülleri için önemli rol oynar. Göz retinasında bulunan koni hücrelerinin, üç ana rengi (kırmızı, yeşil ve mavi) algılamasının nedeni, içlerinde bulunan özel pigment molekülleridir. Pigmentlerin renkleri için gerçekleştirdikleri en hayati işlem, kendilerine gelen ışığın renk enerjisini, elektrik sinyaline çevirmeleridir. Yani insan gözünde renk diye tanımlanan her şey, aslında gözde bulunan pigmentlerin, kendilerine gelen ışığın dalga boyunu, elektrik sinyali olarak beyne iletmeleridir.

Çok küçük istisnalar dışında gözümüzle gördüğümüz renkler, hiçbir zaman saf değildirler. Yani her bir renk, spektrumdaki bir tek dalga boyundan ve dar bir frekanslar grubundan oluşmaz. Bunun yerine; çoğu renkler, sıklıkla birbirinden çok farklı (mavi, kırmızı gibi ya da kırmızı ve yeşil gibi) renklerin karışımından

oluşurlar. Renk denilen kavram ya da algı tamamı ile kişiye özeldir ve herhangi bir analitik araştırmaya tabii tutulamayacak kadar gizlidir. Renkli yüzeyler ise uygun bilimsel yöntemlerle araştırılabilen, fiziksel objelerdir. Gördüğümüz ve fotoğrafladığımız objelerin çoğunun renkleri, pigment renkleridir [27].

Pigmentler genel olarak üç çeşide ayrılır:

- İnorganik(Titan dioksit, Demir oksit):

Türkiye’de pigment tüketimi ağırlıklı olarak inorganik pigmentlerdedir. İnorganik pigmentler doğaldır ve etkili örtücülük sağlar, fakat renk seçenekleri sınırlıdır. Titanyum dioksit hem boya ve kaplamalarda hem de plastik, kağıt, mürekkep, fiber, gıda ve kozmetik ürünlerinde; parlaklık, beyazlık ve donukluk sağlar. Titanyum dioksit dünyada en geniş çapta kullanılan beyaz pigmenttir. Elmaşta sonra en fazla kırılma indeksine (ışığın eğilebilme kabiliyetinin ölçümüne) sahiptir. Bu sayede donukluk ve örtücülük özelliği sağlanır. Sadece magnezyum oksit, titanyum dioksitten daha beyazdır. Ancak bu maddenin kırılma indeksi, titanyum dioksitten çok daha düşüktür. Bu da istenilen donukluğa ulaşmak için çok daha fazla magnezyum oksit kullanılması gerektiği anlamına gelir. Bu nedenle pratikte, titanyum dioksit tercih edilir.

- Organik:

Üretim sürecinde kullanılan organik pigmentlerin hacmi düşüktür. Çok pahalı bir pigment türü olmasından dolayı, maliyeti oldukça yüksektir. En çok kullanılan renk mavidir. Örneğin, mavi pigmentin ortalama fiyatı, titanyum dioksite göre 4 kat daha pahalıdır.

- Özel efektli:

Özel efektli pigmentlerin %70’ini otomotiv sanayi için üretilen metalik boyada kullanılan alüminyum oluşturur. Geriye kalan %30’luk pay ise sedef boyanıdır.

Boyacılıkta pigment olarak kullanılan renkli maddeler; doğal veya sentetik anorganik, organik bileşiklerden veya her iki sınıfa bağlı bileşiklerin karışımlarından ibaret olabilir. Bu pigmentlerin; suda ve yağlarda çözünmemek veya çok az çözünmek, ışıktan ve atmosferik etkenlerden zarar görmemek ve örtme özelliklerinin olması gerekir. Organik pigmentler, suda ve yağlarda çözündüğünden, boyalarda kullanılabilmesi için organik pigmentin bazı metallerle veya tuzlarla karıştırılıp, lak haline getirilmesi gerekir. Aşağıda doğal ve suni olarak ikiye ayrılan pigmentlerden bazılarının özellikleri verilmiştir:

1. Beyaz pigmentler: Harici boyalarda kullanılan ve esas itibariyle kurşun karbonat esaslı bir pigment olan üstübeç; üretim şartlarına bağlı olarak çeşitli oranda $PbCO_3$ ile $2PbCO_3$. $PbO.H_2O$ içermektedir. Çinko üstübeci, bir çinko oksit (ZnO) olup, zehirli üstübeç yerine kullanılır. Çino üstübeçine, çinko beyazı da denir. Zehirsizdir, fakat örtme gücü ve dış tesirlere karşı dayanıklılığı, kurşun esaslı üstübeç kadar iyi değildir.

Çinko sülfür, ince beyaz bir toz olup, formülü $4ZnS, H_2O$ dur. Bu üstübeç yağla iyice karıştırılabilir. Kurşun esaslı üstübece göre daha iyi örtme kabiliyeti vardır.

Titanyum dioksit, çok iyi bir pigment olup, örtme gücü, çinko okside nazaran 3,5 kat daha fazladır. En çok kullanılan beyaz pigmenttir. % 50 kadar TiO_2 içeren illimenit adındaki cevherden elde edilir.

Kalsiyum karbonat (kireçtaşı), kalsiyum sülfat, silis, talk ve kaolin de beyaz pigment olarak kullanılır.

2. Kırmızı pigmentler: Sülyen (minium), en çok kullanılan pigmentlerden olup, formülü Pb_3O_4 'tür. Çok eski çağlardan beri bilinen ve örtme gücü çok olan, özellikle demirin paslanmasını önleyen bir boyadır.

Demir 3 Oksit; İngiliz kırmızısı veya kalkotar adı verilen bu pigment, sert zararsız bir pigmenttir.

Civa sülfür; çok güzel kırmızı bir pigment olup, örtme gücüne sahiptir. Fakat kolayca kahve renkli olur, pahalı ve zehirlidir. Bunların yanında antimon sülfür (Sb_2S_3), kadmiyum kırmızısı da (kadmiyum sülfür ile kadmiyum selenür karışımı) birer kırmızı pigmenttirler.

3. Sarı pigmentler: Krom sarıları $PbCrO_4$ ve $Pb(OH)_2$, çinko sarıları ($ZnCrO_4$ ve ZnO), baryum kromatlı sarılar, kadmiyum sarıları, sarı killer ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$ 'lu killer) antimon sarıları ve arsenik sülfürlerdir.

4. Mavi pigmentler: Bu pigmentler arasında ultramarin, Prusya mavisi, Thurnbull mavisi, bakırlı ve kobaltlı pigmentler vardır.

5. Yeşil pigmentler: Krom yeşili (Cr_2O_3), Guignet yeşili veya zümrüt yeşili ($Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$), Schweinfurt yeşili ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3CuOAs_2O_3$) Scheele yeşili, Viyana yeşili ve malahit yeşili ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) doğal yeşil pigmentlerdir.

6. Mor pigmentler: Kobalt moru, Nurnberg moru ve ultramarin moru, mavi pigmentler sınıfındadır.

7. Siyah pigmentler: Bitkisel, hayvansal ve madensel kökenlidir.

Bazı metaller, çeşitli yöntemlerle toz haline getirilerek pigment olarak kullanılır. Uranyum tuzları, kalsiyum florür, kalsiyum tungustat gibi bazı pigmentler, floresan etki verirler. Toprak alkali ve çinko sülfürlerle, çinko silikatler, fosforesan etki veren pigmentlerdir [26]. Seramik dekorasyonunda kullanılacak doğru pigmentin seçimi; pigmentin renk özelliklerine, renklendirilecek olan sır, masse ile olan kimyasal etkileşimleri, fırın atmosferi ve fırın sıcaklığına bağlıdır [28-29].

4.4. Nano Pigment

Nano-pigmentler fiziksel ve kimyasal olarak kararlı olup altyapı ve bağlayıcılar içinde çözünmeyen nanometre boyutlarında organik ve inorganik yapıda partiküllerdir.

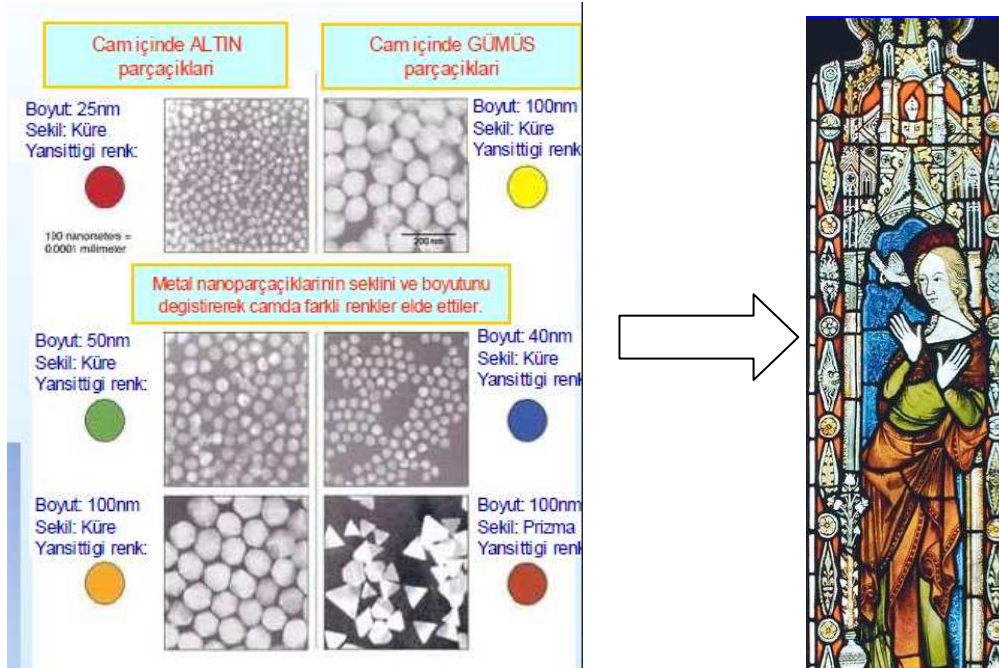
Şu anki üretim uygulamasında 100-200 nm aralığındaki partikül boyutları gerekse de; nano-pigment endüstriyel uygulamalarda geniş bir alana yayılmıştır [30-31]. Örneğin; sedef görünümlü mika bazlı pigmentler (partikül boyutu ~20 nm) kozmetik, otomobil kaplama, plastik vb. gibi alanlarda kullanılır. Kozmetik uygulamalarda; derinin güneş ışığındaki radyasyondan zarar görmesini önlemek için güneş kremlerinde kullanılmak üzere katkılı TiO_2 ve ZnO geliştirilmektedir. Yeni nano-boyutlu pigmentlerin ultraviyole ışınları yansıtması geniş çaplı bir koruma sağlar ve ten rengiyle aynı tonda oldukları ve uygulandıklarında görünmez oldukları için kozmetik açıdan daha kabul edilebilirler. Sıvı kristal görüntüleme teknolojisinde daha küçük pigment partiküllerinin kullanılması sadece dağılım ortamında pigmentin stabilliğini geliştirmekle kalmaz aynı zamanda renk kuvvetini, kontrast ve geçirgenliği de geliştirilebilir. TiO_2 , ZnO , SiO_2 ve MgO gibi geleneksel inorganik pigmentler de kauçuk ve plastikte kullanılmak üzere nano-boyut aralığında bulunmaktadır, örneğin; Polietilen, Polivinil Klorür ve Etilen Vinil Asetat [30].

Nanopartiküllerin kullanılması pigment performansını geliştirebilir, örneğin; organik kaplamalarda nano-pigmentler sertliği muhafaza ederken çizilme ve aşınma dayanıklılığı, sertlik, kırılma deformasyonu, ısıya dayanımı ve mekanik özellikleri geliştirebilir. Görünür spektrumun dalga boylarından daha küçük olan nanopartiküllerin diğer bir etkisi ise; görünen ışık bölgesinde herhangi bir ışık saçılımı ya da gölge oluşmaması ve böylelikle nanokompozitlerin şeffaf olmasıdır. Dolgular hala ultraviyole ışığını emebildiği için; bu, şeffaf kaplamaların açık hava şartlarına karşı direnç gösterecek şekilde tasarlanmasına olanak sağlar [32]. Nano pigmentlerin boyalarda kullanımında doğan en büyük problem; toz boyutu düştükçe, yüzey alanının artması ve boya iyi karıştırılmadığında, topaklaşmaya neden olmalarıdır.

Nano-boyutundaki seramik pigmentlerin yüksek yüzey alanlarından dolayı daha fazla yüzeyin kaplanmasına neden olmaları, daha fazla sayıda yansıma noktası ve dolayısıyla daha gelişmiş saçılım sağlamaları gibi avantajları vardır. Homojen dağılım sağlandığında; nano boyutlu pigmentlerde önemli olan kritik aşınma direnci ve renk performansı oldukça iyi sonuç verir.

Nanopigmentlerin yeni bir uygulama alanı; mikron boyuttaki pigmentlerde oluşan problemlerin üstesinden gelindiği boya püskürtmeli baskı yapılan seramik tasarımdır (örn. püskürtme aparatının tıkanması, eşit dağılım sağlanamaması). Nanopigment kullanılarak bu tür problemleri çözümlenerek görüntü kalitesini arttırabilmektedir [30].

Bugün; antik çağlarda hayranlık uyandıran cam ustalarının kullandıkları teknikle nanomalzeme üreticisi ve dolayısıyla nanoteknoloji kullanıcıları olduğu düşünülmektedir. Cam ustalarının yararlandığı özelliğin günümüzde nanoteknolojinin gelişimi ile aydınlanan, nanoboyuta geçildiğinde parçacıkların davranımlarının tümüyle değişmesine dayanmaktadır. Nanomalzemeler; daha kuvvetli, daha hafif ve farklı şekillerde ısı ve elektriği iletme özelliklerine sahiptirler. Bu özelliklerden biri de nanoboyuta inildiğinde, sadece boyut ile oynayarak yada aynı boyutta farklı partikül şekilleri ile yansıtılan renkler değişebilmektedir. Bu eşsiz özelliği kullanan cam ustaları, nanoboyutta altın ve gümüş kullanarak Şekil 4.2'deki gibi renk şaheserleri elde etmişlerdir. Ustalar bu metalleri sadece nanoboyutta üretmekle kalmayıp, farklı şekillerde de hazırlayabilmişlerdir. Vitray üretimi esnasında cam hamuruna kattıkları bu metallerle sağlanan renk cümbüşlerinin yanı sıra günümüze kadar bu renkler parlaklıklarını da korumuşlardır.



Şekil 4.2. Nanopartikülün cam içerisinde şekil ve boyut değişimine göre verdiği renkler [33]

Bu eserler incelendiğinde ortaya ilginç bir gerçek çıkmıştır. İlk nanoteknoloji uygulayıcılarından olan bu cam ustaları, altın kullanılarak küresel formda 25nm boyutta kırmızı rengi sağlarken, 50nm’de yeşil, 100nm’de ise kavuniçi rengini elde edilmiştir. Gümüş kullanıldığında, 100nm’de, açık sarı elde edilebilirken, tane boyutu 40nm’ye indiğinde mavi renk görülmüştür. Gümüş nanopartiküllerin şekillerini değiştirerek; örneğin 100nm’de küresel gümüş parçacıkları, sarı rengi verirken, aynı boyutta prizma şeklindeki gümüşten ise kahverengi renk elde edilmiştir. Nanoboyuta inildiğinde partiküllerin normal özelliklerinden ve davranımından uzaklaştığı, birim kütle için yüzey alanı artışı ile yüzey kuvvetlerin etkin olduğu yapılar meydana geldiği düşünülmektedir [33].

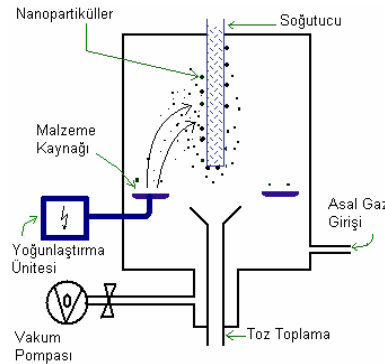
4.4.1. Üretim yöntemleri

Nano boyutlu malzeme üretiminde kullanılan yöntemler; aşağıdan yukarıya “bottom up” ve yukarıdan aşağı “top down” olarak adlandırılır. Yukarıdan aşağıya yöntemi; hacimsel olarak hazırlanmış malzemeye, dışarıdan mekaniksel ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilerek, malzemenin nano boyuta kadar indirilmesi esas alınır. Genel olarak örnek verilirse bunlar mekanik öğütme ve aşındırma olabilir. Bu

tekniklerde klasik öğütme işlemlerinden çok daha fazla enerji tüketimi gerçekleştiğinden, yüksek enerjili öğütme veya yüksek hız değirmenleri kullanılır. Aşağıdan yukarıya yönteminde ise; atomik veya moleküler boyuttaki yapıların, kimyasal reaksiyonlarla büyütülerek, partikül oluşumunun gerçekleştirilmesi olarak tanımlanır. Nano-kristalin metal ve alaşımlarının üretiminde kullanılan ilk yöntem olan gaz yoğunlaştırma tekniği aşağıdan yukarıya yaklaşımla çalışmaktadır. Kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma ve sol-jel yöntemleri de bu yaklaşımın en çok bilinenleridir.

4.4.1.1. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi

Kimyasal buhar yoğunlaştırma (CVC) ilk olarak 1994 yılında Almanya'da geliştirilmiş olup, yüksek miktarda nano-partikül üretimi için ideal bir yöntemdir. Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak metalorganik, karbonil, klorür ve hidrür grupları gibi buhar fazına kolaylıkla geçebilen bileşikler kullanılmaktadır. CVC yönteminin avantajı farklı kimyasal içerikli başlangıç malzemelerinin ticari olarak kolaylıkla temin edilebilmesidir. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yönteminin şematik görünümü Şekil 4.3'te verilmiştir.



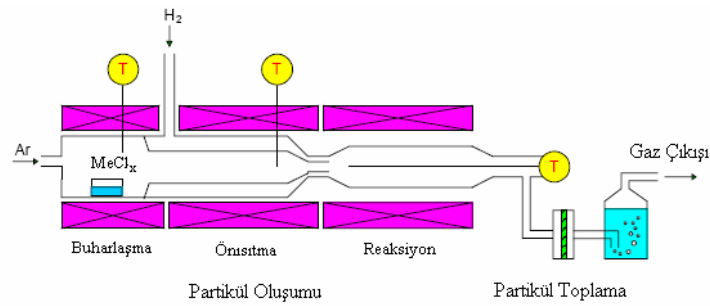
Şekil 4.3. Kimyasal buhar çöktürme (CVC) yönteminin şematik gösterimi [34]

Temel olarak gaz fazındaki malzemenin ısı parçalanması ile partiküle dönüşümüne dayanmaktadır. İşlem akışında; başlangıç malzemesinin gaz fazına geçtiği bölgeye gaz akışı verilerek buharın fırın içine taşınıp burada ısı parçalanmanın sağlanmasıdır. Taşıyıcı gaz olarak He, Ar veya N₂ gibi inert gazlar kullanılmakla

birlikte bileşiğin redüklenmesi için H₂, CO veya CH₄ gibi gazlar da taşıyıcı gaza ilaveten kullanılabilir. Isıl parçalanma sonucu oluşan atom kümeleri veya nano-partiküller, fırın çıkışında toz toplama yöntemleriyle toplanmaktadır.

4.4.1.2. Hidrojen redüksiyon yöntemi

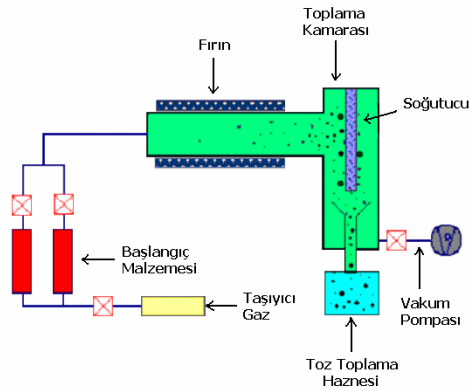
Gaz fazında redüksiyon yöntemi ile metalik nano tanelerin üretimini gerçekleştiren bir yöntemdir. İşlem sırasında hidrojen gazı tek başına hem redükleyici, hem de taşıyıcı olarak kullanılabilir gibi azot ve argon gibi inert gazlarda taşıyıcı olarak kullanılabilirler. Bu yöntemde; reaktantların konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, ön ısıtılmış bölgenin sıcaklığı ve buhar/partikülün fırın içerisinde kalış süresi, partikül boyutu, boyut dağılımı ve kristalitesini kontrol eden faktörlerdir. Hidrojen redüksiyon yönteminin şematik gösterimi Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Hidrojen redüksiyon yöntemi [34]

4.4.1.3. Asal gaz yoğunlaştırma(IGC)

İlk defa 1984 yılında nano-partikül üretimi için kullanılan asal gaz yoğunlaştırma (IGC) yöntemi nano-kristalin metal ve alaşımlarının direkt olarak aşırı doymuş buhar fazından üretiminde kullanılan en eski tekniktir. IGC yöntemi çok yönlü oluşundan dolayı günümüzde laboratuvar ölçekli nano-yapılı tozların sentezinde kullanılmaktadır. Yöntemde metalik ve seramik esaslı nano-partiküller üretildiği gibi oksijen gibi bir reaktif gaz kullanılarak, oksitler veya diğer bileşikler de üretilebilir.

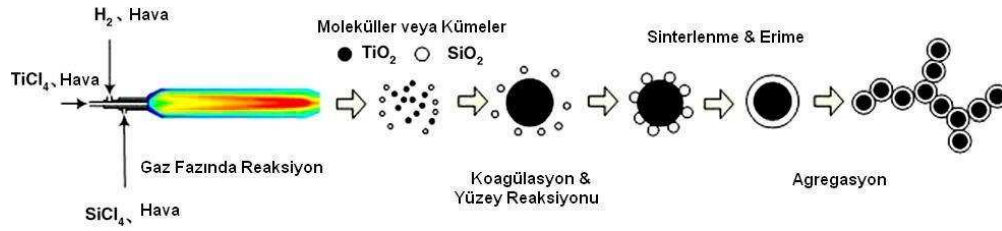


Şekil 4.5. Asal gaz yoğunlaştırma yönteminin şematik görünümü [34]

Bu yöntemde; buhar kaynağının üzerinde aşırı doyumluğa ulaşılmakta ve başlangıç malzemesinin buharlaşan atomları ile sistem içinde var olan gaz moleküllerinin çarpışması sonucu enerjilerini kaybetmeleriyle çekirdeklenme ve partikül oluşumu sıvı metale yakın bölgede gerçekleşmektedir (Şekil 4.5). Bu sebepten yüksek gaz basıncı partiküllerin çarpışma sayısını artıracığından, daha hızlı soğuma ile çok ince partiküllerin oluşması sağlanmaktadır.

4.4.1.4. Alev sentezi

Nano-partiküllerin ticari miktarlarda üretimi için yaygın olarak kullanılan alev sentezi tekniği diğer metotlardan farklı avantajlara sahiptir. Bunlar kimyasal bileşim aralığı, partikül morfolojisinin kontrolü, partikül boyut dağılımının kontrolü ve düşük maliyettir. Alev ortamının yüksek oksitleyici etkisinden dolayı, yöntem özellikle oksit esaslı nano-partiküllerin üretimi için uygundur. Kolay uçuculuğa sahip metal halojenürler başlangıç malzemesi olarak kullanılırken, oluşan buhar fazının hava, hidrojen veya oksijen gibi bir gazla alev ortamına taşınmasıyla gerçekleşen gaz fazındaki reaksiyonlar sonucu atom kümelerinin oluşumu ve bunların birleşimleriyle de nano-partikül oluşumu gerçekleşmektedir. Alev sentezi yöntemi Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Kabuk/çekirdek nano-partikül üretiminin şematik görünümü [34]

4.4.1.5. Mekanik aşındırma

Mekanik aşındırma yöntemi ile toz partikül üretimi 1970'li yıllarda endüstriyel uygulamalar için geliştirilmiş olup, yeni alaşımlar ve faz karışımlarının üretimi bu teknik sayesinde başarıyla gerçekleştirilmektedir. Mekanik alaşımlandırma yönteminde; alaşım, intermetalik ve seramik gibi nano-yapılı malzemelerin geniş bir bileşim aralığında üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Bu amaç için kullanılan farklı bilyalı öğütücüler aşağıda listelenmiştir.

- Aşındırılmalı Öğütücüler
- Gezege Öğütücüler
- Titreşimli Öğütücüler
- Yüksek Enerjili Bilyalı Değirmenler

Öğütme işleminin en büyük dezavantajı, mekanik aşınma sırasında öğütülen malzeme bileşimine, kullanılan bilyalardan safsızlık karışmasıdır. Ayrıca açık atmosferde gerçekleşen proseslerde, metalik partiküller oksitlenmekte veya yüzeyde azotlu yapılar oluşmaktadır. Bu sorun öğütücü haznesinin asal gaz ile doldurulması ve sızdırmaz uygun contaların kullanılmasıyla, ortadan kaldırılabilir [34].

Öğütme dinamikleri üzerine yapılan birkaç çalışma; mikron altı ve nano boyutlu partiküllerin üretilmesinin yavaş olduğunu ve kırılma oranının arttırılmasına ihtiyaç duyulduğunu göstermiştir. Islak karıştırılmalı ortam değirmenlerinin çoğunda 0.1~1.0 μm boyutunda mikronaltı parçacıklar oluşmuştur.

10 nm den küçük tamamen nano-boyutlu partiküllerin oluşumu için geleneksel karıştırmalı ortam değirmenlerinin oldukça geliştirilmesi gerekmektedir. Son on yılda; Kodak Şirketindeki araştırmacılar öğütme ortamı olarak çapraz bağlı küçük polistiren bilye kullanarak, nanopartiküllerin öğütülmesinde büyük bir adım atmışlardır. Birçok patentte; nanopartikül pigmentlerinin polimerik ortam ile ıslak karıştırmalı ortam değirmenlerinde üretilebileceği ve bu ortamın kayda değer olmadığı iddia edilmiştir. Bu patentler ayrıca; mürekkep formüllerinde geleneksel mikronaltı partiküllerin yerine, pigment nanopartikülleri kullanılarak püskürtmeli mürekkeplerde gelişim sağlanabileceğini göstermiştir.

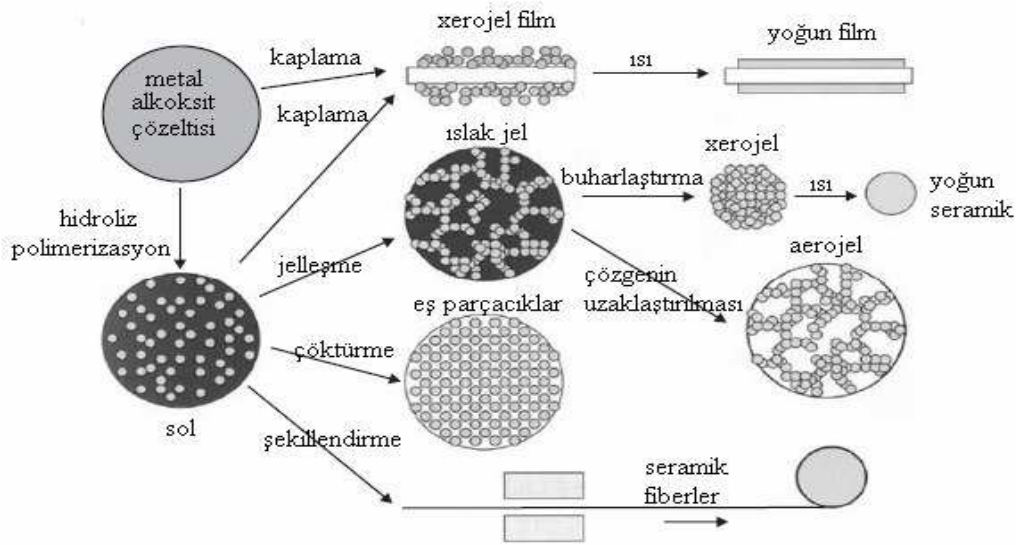
E. Bilgili ve arkadaşları yaptığı çalışmada; Kodak patentlerinin iddialarını teyit eden birçok deneyi rapor edilmiştir. Pigment partiküllerinin öğütülmesinde 100 nm den daha küçük olan partiküller üzerinde polimerik ortamın etkili olduğu bulunmuştur [35].

4.4.1.6. Sol-jel yöntemi ile üretim

Sol-jel yöntemi, teknolojik öneme sahip olmasından dolayı birçok alanda sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Sahip olduğu avantajlardan dolayı günümüzde kullanımı gittikçe artmaktadır. Sol-jel uygulamalarında “sol” kelimesi sıvı içindeki katı kolloidal parçacıkları, “jel” ise katı ve sıvı arasındaki fazı sembolize eder [36].

Sol-jel yöntemi, bir metal oksidin, M-O-M ağ yapısı oluşturarak, metal hidroksite dönüşmesi ve bu esnada su ve alkol oluşması şeklinde gerçekleşen bir dizi tepkimeyi içerir. Şematik gösterimi Şekil 4.7’de verilmiştir [37].

Seramik tekniğiyle üretilen pigmentlerde atomik boyutta homojenizasyon sağlanmamakta ve kalsinasyon için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Sol-jel ile üretilen pigmentlerde ise yüksek seviyede homojenizasyon sağlanarak nano boyutta malzeme üretilebilmektedir.

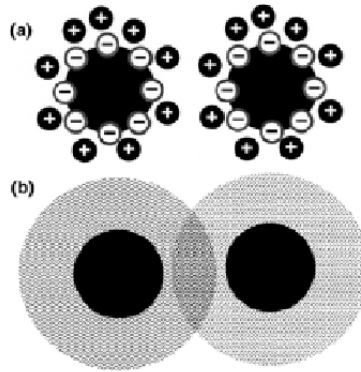


Şekil 4.7. Sol-jel yöntemiyle elde edilecek ürünler [37]

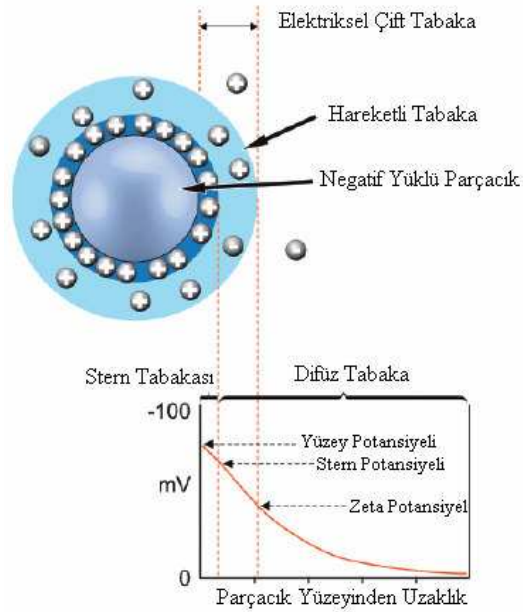
Bir sol içerisinde gerçekleşecek kimyasal sentez çekirdeklenme, parçacık büyümesi ve sonlanma olmak üzere üç basamaktan oluşur. Burada en önemli basamağı oluşturan Ostwald olgunlaşması (Ostwald ripening) adı verilen parçacık büyümesi basamağıdır. Ostwald olgunlaşması monomer veya iyonlar halinde çözeltide bulunan parçacıkların, daha büyük parçacıklar oluşturmak üzere bir araya gelmesidir. Büyüyen parçacıkların çözelti içerisinde çözünürlüğünün azalması parçacık büyümesini sınırlandırır. Çekirdeklenme, büyüme ve sonlanma basamakları çoğunlukla eş zamanlı olarak gerçekleşir ve birbirinden ayırt edilemez. Ancak derişim ve sıcaklık gibi parametrelerin değiştirilmesi ile bu basamaklar daha belirgin hale gelebilir [29].

Nano kristaller içeren solüsyonlar bilinen kolloidler gibi davranırlar. Parçacıkların kararlılıkları ortamın iyonik gücüne bağlıdır. Nano kristal solüsyonların kararlılığını sağlamada en önemli etken bir ligant tabakasının veya parçacık yüzeyine absorbe olmuş ince bir tabakanın varlığıdır. Ligant tabakası olmadan parçacıklar, bir araya gelerek çözücü üzerine toplanma veya kabın tabanına çökme eğilimindedir. Dağıtılan ortama bağlı olarak ligantlar parçacığın kararlılığını iki yolla sağlar. Bunlar, sulu ortamda, yüklü ligantların meydana getirdiği elektriksel çift tabaka nedeniyle oluşan Coulomb etkileşiminden kaynaklanan itme kuvvetleri ve tanecikler arasında meydana gelen Van der Waals çekme kuvvetleridir. Organik ortamda, ligantların

bağımsız hareketlerinin kaybı ve artan derişim gerekli itme kuvvetlerini sağlar. Nano kristal; sıvılar içerisinde, hem yüklerin kontrolü ile hem de sterik olarak kararlı hale getirilebilir. Solüsyon içerisindeki parçacıkların etkileşimleri ve zeta potansiyel gösterimler Şekil 4.8-4.9'da gösterilmiştir [37].



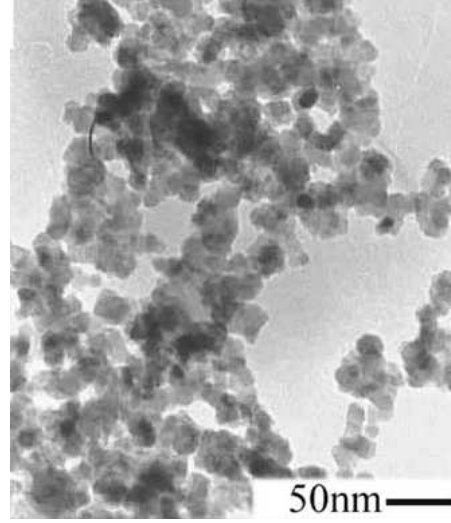
Şekil 4.8. Bir sol içerisinde parçacıkların etkileşimleri a) elektriksel çift tabaka b) zincir tipi laginatların bağımsız hareketlerinin kaybı [37]



Şekil 4.9. Yüklü bir parçacık üzerinde çift tabaka ve zeta potansiyelin gösterimi [37]

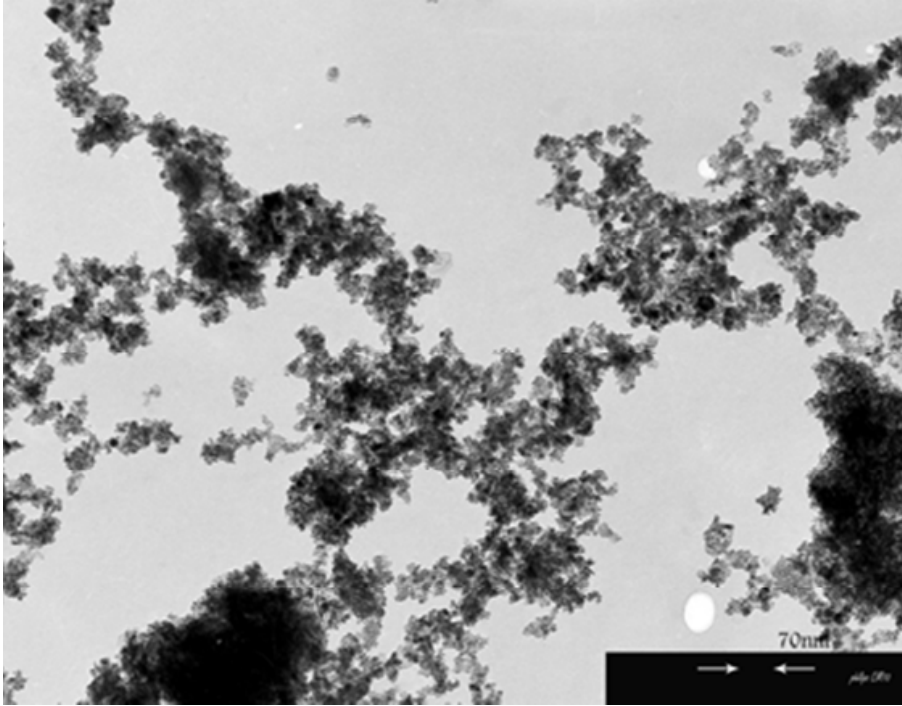
M. Salavati-Niasari ve arkadaşları nanokristal CoAl_2O_4 mavi pigmenti; sol-jel metoduyla başarılı bir şekilde sentezlemiştir. Uygulanan farklı sıcaklıkların (400, 600 ve 800 °C), CoAl_2O_4 üzerindeki etkileri araştırılmıştır. CoAl_2O_4 partikülünün yüzey

morfolojisinin küre şeklinde olduğu Şekil 4.10-4.11’de görülmüştür ve boyutunun 14 nm civarında olduğu SEM ve TEM’de görüntülenmiştir [31].



Şekil 4.10. CoAl_2O_4 pigmentinin 800 °C TEM görüntüsü [31]

Hashemian S. çalışmasında mavi Co (CoAl_2O_4) seramik nano pigmentinin yapısına bakır katkısının etkisini araştırmıştır. Bakır katkısına rağmen CoAl_2O_4 kübik latis yapısı değişmemiştir. Yapının 500 °C’de spinel yapıya dönüştüğü gözlenmiştir [38].



Şekil 4.11. $\text{Cu}_{(0.374)}\text{Co}_{(0.626)}\text{Al}_2\text{O}_4$ nano pigmentinin TEM görüntüsü [38]

4.4.2. Ticari uygulamalar

Nano boya sektörü dünyada ve ülkemizde gelişmekte olan ürünler sıralamasında önemi bir yer edinmiş daha da gelişmesi beklenmektedir. Buna paralel olarak da sürekli ürün geliştirme için çalışmalarda devam etmektedir.

Dünya pazarında; CoO (50 nm, 1250 \$/kg), Cr_2O_3 (60 nm, 450 \$/kg), SiO_2 (20 nm, 180 \$/kg), Fe_3O_4 (15-20 nm, 850 \$/kg), TiO_2 (50 nm 416 \$/kg) vb. boyutlarda satılmaktadır [39]. JETCOLOUR, CANON, HP gibi dünya çapındaki firmaların nano boya gibi nano boyutlu ürünleri piyasaya satışa sunulmuştur. Bu alanda birçok ürün ve metod geliştirilerek patent başvuruları yapılmaktadır.

Nano teknoloji ülkemizde de ilgi uyandıran bir alan olmuştur. NANOen (kaplamalar), NanoTek Teknoloji, Fabrel Boya, BEKBARS (kaplama ve pigment) ve DYO [40] firmaları nanoteknolojik ürünlerle sektörde yer edinmeye çalışmaktadır. Özellikle boya sektöründe en önemli adımı DYO atmıştır. Şu anda piyasada Nanotex ve Nanomat ürünleri satılmaktadır.

4.5. Yardımcı Pigmentler (Extenders)

Bu maddeler, bir pigment çeşidi olup, boya tabakasına belirli özellikler kazandırmak için kullanılır. Yardımcı pigmentler; parlaklık, ovma dayanımı, dış mekanda rengin korunumu v.b. özellikler üzerinde etkilidir. Boya içine konulduklarında direkt örtücülük vermezler [22].

4.6. Katkı ve Dolgu Maddeleri

Boyanın yoğunluk, yüzey düzgünlüğü, matlığı, maliyeti gibi unsurlarını ayarlamak amacıyla, boya içine katkı ve dolgu malzemeleri katılır [22].

Dolgu maddeleri:

Talk

Kalsit

Barit

Katkı maddeleri:

Islatıcılar

Kurutucular

Matlaştırıcılar

Kaymak kesici

Çökme engelleyici

Köpük kesiciler

UV ışınlarından koruyucular

Optik beyazlaştırıcı

Antibakteriyellerdir.

Son yıllarda; dolgu maddeleri üretimindeki teknolojik gelişmeler doğrultusunda, dolgu maddelerinin titanyum dioksitin yerini alması gündemdedir. Bu gelişmenin sağlayacağı en büyük avantaj, boya üretim maliyetinin önemli miktarda ucuzlamasıdır. Çünkü dolgu maddelerinin ortalama fiyatı, titanyum dioksitin bedelinin onda biridir.

Katkı maddeleri çok çeşitli ve pahalı olup; aşağıdaki işlevleri sağlarlar;

Dispersanlar: Pigmentleri dağıtmaya yararlar.

Yüzey ajanları: Yüzeyi düzgünleştirir, kayganlaşmasını sağlar ve yüzey sertliklerini ayarlar.

Köpük kesiciler: Boyadaki havanın dışarıya atılmasını sağlar.

Çökme önleyiciler: Pigmentlerin ve dolgu maddelerinin dibe çökmesini önler.

Viskozite ayarlayıcılar: Boyayı rahat sürülebilir hale getirir ve damlamasını engeller.

Bakteri önleyiciler: Zehir içerir ve bakterileri öldürür.

Antifriz: Boyanın donmasına engel olur [23].

4.7. Kimyasal Katkılar ve Yardımcılar

Boyaya düşük oranlarda ilave edilse de boya üretimi, boya kürlenmesi veya boyanın depolanması ve uygulanması sırasında boyaya önemli özellikler kazandırır.

Bunlar; dispersanlar, ıslatıcılar, pigment yüzmesini önleyiciler, düzgün yayılmayı sağlayıcılar, çökme önleyiciler, köpük kesiciler, akışkanlığı kontrol ediciler, kabuk önleyiciler, sarkma önleyiciler, kurutucular, matlaştırıcılar, fungusitler (küf ve bakteri önleyiciler), kayganlaştırıcılar, elektrik direncini azaltan katkılar, U.V. sararması önleyiciler, katalistler vs kimyasallardır [22].

4.8. Solventler ve İncelticiler

Boya üretimi ve uygulaması sırasında, bağlayıcıya ve boyaya uygun bir uygulama kıvamı (viskozite) sağlayarak, boya içindeki diğer bileşiklerin homojen bir faz oluşturması amacıyla, boyaya ilave edilen ve boyanın uçucu kısmını oluşturan kimyasal maddelerdir. Boyanın üretimi ve uygulanması sırasında, boyanın özelliklerinde değişiklik yapmadan inceltici olarak görev yaparlar. Örnek olarak; toluen, ksilen, beyaz ispirto, aseton ve su verilebilir. Bu sıvılar, uygulama sonrası yüzeyden buharlaşarak, yüzeyi terk eder ve geride koruyucu ve dekoratif bir boya (bağlayıcı+pigment) tabakası bırakırlar.

İncelticilerden; püskürtme yönteminin kullanıldığı durumlarda, boya kalınlığının ve viskozitesinin ayarlanmasında da yararlanılmaktadır. İnceltmenin fazla yapılması, boyanın opaklığı, örtücülüğü ve diğer özellikleri üzerinde olumsuz sonuçlar doğurur. Bu nedenle inceltici seçilirken dikkatli olunmalıdır [22-23]. İncelticilerin çeşitli boyalarda kullanılması için dikkat edilmesi gereken özellikler; çözünürlük gücü, buharlaşma hızı, kaynama noktası ve alevlenme noktasıdır [22].

4.9. Seramik Boyaları

Seramik boyaları; silika, alümina veya silikat, alüminat ve boratların renk veren metal oksitlerle, yüksek sıcaklığa ısıtılmasıyla meydana gelen renkli bileşiklerdir. Sıra doğrudan doğruya ilave edilen metal oksitler, bir kaç dışında sırda çözünerek veya sırda mevcut silika, alümina ile reaksiyona girerek, renk verirler. Sonuçta oluşan renkte; kullanılan sıranın bileşimi ve pişirme sıcaklığı önemli rol oynamaktadır. Bunlardan dayanıklı olanlar spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$) gibi, 2 değerlikli bir metal oksitle, 3 değerlikli bir metal oksitten meydana gelenlerdir. Bünyelerindeki 3 değerlikli metalin cinsine göre alümina, kromit, ferrit, kobaltit olarak sınıflandırılabilirler .

Spineller, içeriğindeki miktar kadar metal nitrat karışımlarının kızdırılması veya suda çözünen tuzlarının, hidroksit halinde çöktürüldükten sonra kızdırılmasıyla elde edilirler. Oluşumları için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır. Bu sıcaklığı düşürmek için borik asit ilave edilebilir.

Spinel tipinde olmayan boyalar ise; renkli metal oksitlerin belirli oranlarda (SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , SnO_2 , Sb_2O_3 , B_2O_3 gibi), aslında renksiz veya beyaz olan oksitlerle kızdırılarak, silikat, alüminat, zinkat, stannat, antimonat, borat haline geçirilmeleriyle elde edilirler. Bu boyalar çeşitli nedenlerle kullanılabilir.

- a) Sırlara belirli oranlarda katılarak renklendirilmelerinde,
- b) % 50-90 kolay eriyen sırça (eritici) ilave ederek, sır üstü boyalarının yapılmasında,
- c) % 10-30 kullanılan renksiz saydam sır veya kullanılan hamur ilave edilerek, sır altı boyası olarak,

d) Hamur veya astar boyamalarında.

Renkler üzerine sır bileşiminin ve sıcaklığın büyük etkisi vardır [18]. Seramik boya ları, çeşitli metal oksit karışımlarının yüksek sıcaklık uygulaması ile oluşan kristalin katılardır ve boya ların özellikleri onları oluşturan kristallerin özelliklerine bağlıdır. Diğerlerine göre daha kararlı olan, uygulama ve pişme esnasında çok fazla değişikliğe uğramayan bazı metal oksitler de seramik renklendiricileri olarak kullanılabilir. Belirli proseslerden geçirilerek elde edilmiş (üret ilmiş) seramik boya ların, metal oksit boya lara göre bazı üstünlükleri vardır:

- 1- Normalde zehirli olabilen bazı oksitler, seramik boya sı olarak hazırlandıklarında, daha güvenli bir şekilde kullanılabilir.
- 2- Proseslerden geçirilerek üretilmiş seramik boya ları, boya olarak kullanılan ham oksitlere göre, çok daha fazla dayanıklı, kararlı ve tekrarlanabilir renkler verir.

Birçok seramik boya sının kristal yapısı; yüksek sıcaklıklarda sır, ergitici ve camsı bünyeler gibi ergitici malzemelerin varlığından etkilenirler. Sonuç olarak kararlı bir kristal yapı, çok yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında, kararsız bir yapıya dönüşebilir ve renk değişikliğine uğrar. Bu nedenle seramik dekorasyonunda kullanılan birçok renklendirici, pişirme şartlarına karşı oldukça hassastır. Başarılı bir endüstriyel renk uygulaması; kristal yapı, ısı etkisi ve çevre şartlarının uygun kombinasyonlarının seçimi ile elde edilir. Böylelikle renk uygulamalarında sonuç tekrarlanabilir ve standart olur.

Seramik boya ları sırlanabilen seramik parçanın üzerine masse boya sı, astar, sır altı boya sı, renkli sır ve sır üstü boya olmak üzere beş farklı şekilde uygulanabilir.

1. Masse boya sı, pigmentin masse içine karıştırılması demektir.
2. Astar kullanma tekniğinde pigment, ham masse üzerine uygulanır.
3. Sır altı dekorasyonu, boyanın bisküvi gövde üzerine uygulanması anlamına gelir.
4. Renkli sırlarda pigment, sırnın içine homojen olarak dağıtılmıştır.

5. Sır üstü uygulamalarda boya, önceden pişirilmiş sır üzerine uygulanarak, tekrar pişirilir.

Sır altında, sır üzerinde ve sırn içinde boyama görevi yapan, çeşitli metal oksitlerden elde edilen, özel renklendiriciler olan seramik boya; sır içinde çok ince dağılarak, renk verme özellikleri ile, renk veren oksitlerden ayrılırlar. Seramik boyalarının bileşimlerinde renk veren oksitler tek başlarına kullanılabildikleri gibi, birkaçı bir arada da kullanılarak, çok geniş renk paletlerinin ve çeşitli koşullara dayanıklı seramik boyalarının elde edilmeleri sağlanabilir. Seramik boyalarının dayanıklılığını ve boyama gücünü etkileyen en önemli faktörler, boyanın kendi bileşimi, kullanıldığı sırn bileşimi ile pişme sıcaklığı ve fırın atmosferidir [41].

4.9.1. Seramik boyalarının üretilmeleri

Seramik boyaların üretimlerinde kullanılan 2 yöntem aşağıda açıklanmıştır [18];

1. Yöntem

Seramik boyalarının üretilmeleri için kullanılan birinci yöntem, dört önemli aşamada gerçekleşir.

a. Hazırlama

Hazırlanan boyada elde edilmek istenen özellik, sadece boyaya rengini veren okside bağlı olmayıp, büyük ölçüde boyada yer alan diğer maddelere de bağlıdır. Bu nedenle kullanılan hammaddeler, bileşimleri kesinlikle bilinen ve değişmez olanlardan seçilmelidir. İstenen rengin elde edilmesinde seçilecek en uygun yöntem, boya bileşiminde mümkün olduğunca sentetik bileşikler kullanmaktır.

Öğütme işlemi, genellikle bilyalı değirmenlerde sulu olarak yapılır. Bileşiminde suda çözünen maddelerin bulunduğu boyalar, kuru olarak öğütülürler. Başarılı sonuçlar almak için, öğütmenin sıkı bir denetim altında tutulması gerekir. Öğütme, çok homojen bir karışım elde edilmesi açısından önemlidir. Öğütmenin ardından

püskürtmeli kurutucuda, kurutma ve toz haline getirme işlemi yapılır. Boya reçetesini oluşturan tüm maddeler, öğütülmeye gerek göstermeyecek kadar ince iseler, bu maddeler oranlarına göre, çeşitli karıştırıcılarda yalnızca karıştırılırlar.

b. Kızdırma (Kalsinasyon)

Kızdırma reaksiyonu ile seramik boyasına kalıcı özellikler kazandırılması sağlanır. Boyanın bileşimine bağlı olarak kızdırma sırasında, birçok farklı kimyasal reaksiyonlar oluşur. Bu oluşumlarda hammadde bileşimleri, sıcaklığın artış hızı ve maksimum sıcaklık ile fırının atmosferi rol oynar. Boyanın fırındaki kızdırma sıcaklığı, en az boyanın kullanım sıcaklığına eşit yada daha yüksek olmalıdır.

Kızdırma sırasında oluşan farklı reaksiyonlar olup, bazı maddeler bu sırada kristal sularını kaybeder, bazı maddeler ise karbonat, sülfat, nitrat gibi gazlar verirler. Bu aşama boya üretiminin önemli bir bölümünü oluşturur ve reaksiyonların tam olmasına özen gösterilir. Çünkü seramik boyasının sır içinde kullanılması sırasında, çıkması olası olan gaz kabarcıkları sır hatalarına yol açar. Başarılı bir kızdırma reaksiyonu sonucunda oluşan silikat bileşikler ile spineller, boyanın kalıcı rengini belirlerler.

Seramik boyalarının kızdırma işlemi, çok sayıdaki potalar içinde, elektrikli veya gazlı mufl fırınlarda yapılabilir. Bu amaç için çok küçük kesitli tünel fırınlar da kullanılabilir.

c. Yıkama

Kızdırılan boyanın yıkama işleminin iyi yapılabilmesi için belirli bir inceliğe kadar, ön öğütme yapılmalıdır. Yıkamanın amacı; boyanın bünyesinden henüz uzaklaşmamış olan çözünür maddelerin uzaklaştırılmasıdır. Bu işlem, yıkama suyu saydam olarak akana ve gerekli pH değeri elde edilinceye kadar sürer. Yıkamada çeşitli teknikler kullanılabilir. Örneğin merkezkaç sistemi ile suyun uzaklaştırılması, sıcak su ile yıkama yöntemleri gibi.

d. Öğütme

Seramik boyaaların üretilmesinde son aşamayı öğütme işlemi oluşturur. Bu işlem için kullanılan değirmenler, bilyalı değirmenler olup, öğütme yaşı olarak yapılır. Öğütme sırasında, değirmenin dönme hızı, su/reçete oranı, vb. parametreler kontrol edilmelidir.

Öğütme süresi çoğu zaman 72 saatin üzerinde olup, boyanın tane büyüklüğünün, yaklaşık 50 mikron ve daha altında bir incelikte olması istenir. Boyanın yeterli incelikte öğütülmemesi, kullanma sırasında noktacık ve iyi dağılmama gibi hatalar ortaya çıkarır. Boyanın gereğinden daha fazla öğütülmesi de, boya bileşiklerinin sırt üzerinde toplanması ve atması hatalarını oluşturur.

Değirmenden alınan öğütülmüş boya karışımı, paslanmaz metal kaplar içinde kurutma odalarında, özel kurutma bantları ve püskürtmeli kurutucularda kurutulabilirler.

2. Yöntem

Seramik boyaalarının bu dört aşamadan oluşan süreçte elde edilme yönteminden başka, ikinci bir yöntem daha vardır. Bu da boya karışımlarının toplu olarak çöktürülmesi yöntemidir.

Çöktürme yönteminde; metal tuzları 10 ile 20 katı ağırlıklarındaki sıcak su (asit ilave edilmiş) içinde çözülür. Sonrasında; metal tuzlarının çözüldüğü suya, bu kez de alkali reaksiyon elde edilinceye kadar %10'luk soda çözeltisi katılır. Çökelti şeklinde dipte biriken boya, filtre edildikten sonra yıkanarak, kurutulur. Bundan sonraki işlemler ilk yöntemde olduğu gibi kızdırma ile sürer. Çeşitli değerliklere sahip olan tuzların, örneğin demir tuzlarının çökmeden önce, nitrik asit ile işlem yapılması gerekir [18].

4.9.2. Seramik boyalarının hazırlanması

Boyanın oluşumunda meydana gelen reaksiyonlar katı fazda gerçekleşeceğinden, ancak iyi bir karıştırma ile boya içerisinde reaksiyona girecek maddeler yan yana gelebilirler. Kullanılan maddelerin suda çözünüp çözünmediğine göre, karıştırma ve öğütme, kuru veya yaş yöntemle yapılır. Her 2 yöntemde de karıştırma ve öğütme, porselen bilyeli değirmenlerde gerçekleştirilir. Kuru olarak karıştırılan/ öğütülen maddeler, belirli sıcaklıkta kızdırılır ve tekrar öğütülür, bazı durumlarda birçok defalar ara yıkama işlemi yapılır. Kuru olarak karıştırılarak kızdırılan boyalar, kızdırıldıktan sonra da çok sert olmazlar ve öğütülmeleri kolaydır.

Yaş metod ile boya hazırlamada, katı olarak tartılan maddeler, sulu bir çamur elde edilecek şekilde porselen bilyalı değirmende karıştırılıp, kurutulur (alçı kalıpta veya fitler preste) ve toz haline getirilmeden parçalar halinde, her boya için belirli sıcaklıkta kızdırılır. Yaş olarak hazırlanıp, kızdırılan boyalar çok serttir. Proses sonrası tekrar ezilmeleri veya daha ince öğütülmeleri için bilyalı değirmenler kullanılması gerekebilir. Boyaların daima aynı renk ve kalitede olabilmesi için hazırlamanın daima aynı şartlar altında yapılması gereklidir. En önemli faktörler;

1. Doğru tartım
2. Değişmeyen kalitede hammadde kullanımı (özellikle SnO₂ içerenlerde)
3. Aynı sıcaklık ve atmosferde, aynı sürede kızdırma
4. Kullanılan suyun miktarının aynı olması
5. Yıkaması gerekenlerde, yıkamanın düzgün yapılarak, suda çözünen maddelerin tamamen uzaklaştırılması [18].

4.9.3. Seramik boya türleri

Kullanma amaçları ve yerlerine göre seramik boyaları dört ana grup altında toplanırlar.

1. Sıraltı boyaları
2. Ham sır sırustü boyaları

3. Pişmiş sır sırustü boyları
4. Çözelti boyları

1. Sıraltı boyları

Tüm sıraltı boylarına katkı olarak % 5-10 oranında plastik ve beyaz pişen kil veya kaolenler katılır. Amaç, boyanın bisküvi üzerinde daha iyi tutunmasını sağlamaktır. Sıraltı boyası amacıyla üretilen seramik boyların kızdırma sıcaklıkları, bileşiklerine göre farklılıklar gösterirler. Örneğin,

Demir içeren boylar: en çok 1200°C'de
 Bakır oksit içeren boylar; en çok 1050°C'de,
 Spinel boylar ise 1400°C'de kızdırılabilirler.

Karışımın kızdırma sıcaklığını, yaklaşık 1300°C'ye indirmek amacı ile bor oksit katkısından yararlanır. Pink boylar: 1200 – 1300°C sıcaklıklar arasında, çok iyi oksitleyici atmosferde kızdırılırlar. Sır altı boyası amacı ile kullanılacak tüm diğer seramik boyları, 1100°C ile 1200°C arasında değişen sıcaklıklarda kızdırılırlar.

Aşağıda çeşitli sıraltı boyların elde edildiği bileşikler verilmiştir.

Mavi: Kobaltın oksidi, fosfatı veya arsenatının, Al_2O_3 , CaO, MgO veya SiO_2 ile karıştırılması sonucu elde edilir. Örneğin, $Al_2O_3.CoO$ -ressam mavisi. Boyada kobaltın fosfat veya arsenatının kullanılması ile koyu maviden, mor laciverte kadar değişen renkler elde edilir.

Yeşil: Bu rengin oluşmasında esas rolü Cr_2O_3 oynar. Yüksek sıcaklığa dayanıklılığı, boyama gücü, çözünmezliği ile tercih edilir. Yeşil rengin oluşması için Al_2O_3 ile birleşmesi koşulu yoktur. Al_2O_3 yeşil rengi, açıcı olarak kullanılır. Krom yeşili adı ile anılan boylarda sadece Cr_2O_3 kullanılır. Koyu ve açık tonları için çeşitli katkılardan yararlanır.

Kırmızı sır altı seramik boyalarının yapımında, Cr_2O_3 den büyük ölçüde yararlanılır. Bu nedenle pink oluşumlu bileşikler ile çalışılır.

Demir kırmızı boyalar: En çok 1000 °C sıcaklığa kadar dayanıklı boyalar olup, kiremit kırmızısı bir renk elde etmek için, demirin üç değerliliğe okside edilmiş olması gerekir.

Selen kırmızısı: Tek başına elementel selen ile kırmızı renk elde edilebilirse de, bu renk kırmızından çok, koyu şarap rengini andırır. Çeşitli oranlarda kadmiyum sülfid (CdS) ile karıştırılan selenin, kadmiyum bileşiği (CdSe) ile sarıdan, koyu kırmızıya kadar değişen renkler elde edilebilir.

Sarı: En çok tanınan sarı, Napoli sarısı olarak bilinen kurşun antimonattır. Kurşun antimonat bileşiminde olan bu boya, en çok 1050°C sıcaklığa kadar dayanıklıdır. Daha yüksek sıcaklığa dayanıklılık, başka oksitlerin katılımı ile sağlanabilir.

Genel olarak sıraltı boyası amacı ile kullanılan seramik boyalarında, iki belirgin hata ortaya çıkar. Bunlar, üste çekilen sıranın boya üzerine gelen kısımlarda toplanması ve matlaşmasıdır. Bu hataların önüne geçmek için, sıraltı boyası olarak kullanılacak boyanın içine, ¼ oranında üzerine dekor yapılan çamurdan ve 1/4 oranında da boyanın üzerine çekilen sırdan birlikte katılması önerilmektedir [18].

2. Ham sır sırustü boyalar

Adından da anlaşıldığı gibi, bu sınıfa giren seramik boyalar, bisküvi üzerinde bulunan örtücü ve henüz pişmemiş ham sıranın üzerine, dekor yapmak amacı ile kullanılırlar. Yaygın bir şekilde “mayolika” olarak da adlandırılan bu boyaların esaslarını, yoğun renklendirilmiş alkalice zengin sırlar oluşturur.

Boyalar sır pişirim sıcaklığında sır ile birlikte erirler ve önemli bir miktarda da sıranın içine gömülürler. Ham sır sırustü boyalar ile dekor yapılan bir parçanın üzerine ayrıca ince bir saydam sır tabakası (koperta) çekilebilir. Böyle iki sır tabakası arasında kullanılan boyalar, sert boyalardan seçilebilir.

Genel olarak; ham sır sırüstü boyaların bileşimlerinde, 0,5 mol alkali ve 0,5 mol de renk veren oksitler vardır. Al_2O_3 hiç bulunmaz ve buna karşın SiO_2 , 1-1,5 mol arasında yer alır.

Ham sır sırüstü boyaların hazırlanmasında kullanılan en yaygın yöntem, bir sırça ile, aynı oranda boyanın karıştırılıp, yeniden sırçalaştırılmasıdır (sırça-ergitici). Kullanılan sırça, bir alkali-kurşun-bor sırçası, boya da, sıraltı boyalarında adları geçen boyaların birçoğu olabilir. Ham sır üstü boyalardaki renklerden bazıları aşağıda verilmiştir:

Mavi: Sır altında kullanılan boyalar, burada da kullanılabilir. Ancak Al_2O_3 'ün mümkün olduğu kadar uzaklaştırılması gerekir. Mavi renk; çinko, kalsiyum, baryum ve magnezyum oksitler ile çeşitli tonlarına dönüştürülebilir. Boyalara katılacak olan sırçanın, alkalice zengin olması istenir.

Yeşil: Belli başlı iki oksitten yararlanır, bunlar bakır ve krom oksitlerdir. Bakır ile elde edilen yeşil, sırüstü boyası, eski Mısır'dan beri kullanılmaktadır. Özellikle alkalice zengin sırların üzerine bakır oksitli boyalar ile yapılan dekorlardan, krom ile yapılanlara oranla daha güzel sonuçlar alınır. Kullanılan sırçanın alkali-kurşun dengesi, yeşil ve tonları üzerinde büyük rol oynar.

Mor: Yeşil boyalarda olduğu gibi, aynı ölçüde sırça ve mangan bileşikleri ile hazırlanır. Sırçanın alkalice zengin seçilmesi, mor rengin başarısı için gereklidir.

Sarı: Titan ve Napoli sarısı boyalar, ham sırüstü boyaları şeklinde de hazırlanırlar. Özellikle Napoli sarısı türünde üretilen boyaların, kurşunca zengin sırçalar ile karıştırılmasından iyi sonuçlar alınabilir. Elde bol kurşunlu bir sırça bulunmadığı zaman; Napoli sarısı boyalar, bol kurşunlu saydam bir sır ile karıştırılarak, oldukça başarılı, ham sır sırüstü boyalar elde edilebilir.

Kahverengi: Daha önce, sözü edilen tüm kahverengi boyalar, uygun sırçalar ile karıştırıldıklarında sırüstü boyalar yapılabilir [18].

3. Pişmiş sır sırüstü boyları

Daha önce sır pişirimi yapılmış olan parçalar üzerine dekor yapmak için, pişmiş sır sırüstü boylar olarak tanımlanan, kolay eriyici boylar kullanılır. Kullanma sıcaklıkları 600-800°C arasında sınırlı olan bu boylar da, ham sır üstü boylarda olduğu gibi, boya ve düşük sıcaklıkta eriyebilen sırçadan (eritici) oluşur. Eritici olarak kullanılan sırçalar, düşük sıcaklıkta eriyebilen camlar olup, görevleri boyayı alttaki daha sert sır üzerinde, parlak bir şekilde eritmektir. Eriticilerin bileşimleri, tipik bir sır bileşiminden farklıdır. Düşük oranlarda SiO₂ ve yüksek oranlarda kurşun oksit, bor oksit ve alkaliler içerirler. Eriticiler; başlıca iki grup altında toplanabilir: a) Borsuz eriticiler, b) Borlu eriticiler.

Sırüstü boyların hazırlanmaları çeşitlidir. Boya ve eritici ile birlikte eritildikten sonra öğütülebildikleri gibi, çeşitli oranlarda karıştırılan eritici ve boya birlikte, kuru olarak da öğütülebilirler. Boyanın parça üzerine sürülmesinde, kolaylık sağlamak amacı ile boyaya terebantın yağı gibi maddeler karıştırılır. Bu yağ karışımı ya üretimde katılır veya kullanılırken cam üzerinde, boyayı inceleyecek şekilde sonradan katılabilir. Eriticilerin yapıları farklı olduğundan, her renk grubu için, boyanın bileşimine giren eritici de farklı seçilir.

Boyların düşük sıcaklıkta pişmelerinin getirdiği avantaj nedeni ile pişmiş sır sırüstü boylarının renk paleti çok geniştir. Pişmiş sır üstüne boylar ile yapılan dekorda, fırından çıktıktan sonra bazı hatalar görülebilir. Eğer renk bulanık ve donuk ise, ya boyanın eritici oranı artırılmalı, ya da dekor pişirim sıcaklığı yükseltilmelidir. Boya sırn üzerinde, özellikle ince sürülen yerlerde ve konturlarında çözülmüş bir görünüm veriyorsa, bu kez de eritici oranı azaltılmalı veya eritici değiştirilmelidir. Özellikle alkalili ve borlu eriticiler, diğer eriticilere oranla daha aktiftirler.

Sırüstü dekor boylarının çatlama hatasında alınacak önlemlerden biri, eriticiyi değiştirmek veya eriticiye % 10-30 boraks ve çinko oksit katmaktır. Ayrıca önlem olarak, dekor pişirim sıcaklığı da artırılabilir. Boyalar üzerinde görülen bulanık matlığın nedeni, fırın atmosferinde duman veya su buharının bulunmasıdır. Bu

nedenle dekor pişirimi sırasında, aynı fırında bisküvi pişiriminin de yapılması sakıncalıdır [18].

4. Çözelti boyalar

Çözelti boyaların temelini, renk veren metallerin tuzları oluşturur. En çok kullanılan metal tuzları; Kobalt nitrat, Mangan nitrat, Demir nitrat, Krom nitrat, Bakır nitrat, Uran nitrat, Altın klorid ve Platin kloridtir. Bu metal tuzlarının suda çözülmesi ile elde edilen boyalar, ham veya bisküvi pişirimi yapılmış parçalar üzerine, fırça ile sürülebilir veya püskürtülebilir. Bu boya çözeltilerinin içine, bisküvi pişirimi yapılmış parçalar daldırılarak da renklendirilebilirler. Bu yöntemle parça üzerinde son derece iyi bir renk elde etmek olanağı vardır.

Çözelti boyalar ile dekorlanmış veya renklendirilmiş olan parçalar, ya direkt olarak saydam bir sırla sırlanıp pişirilir veya 750-850°C'de kızdırıldıktan sonra sırlanırlar. Ham veya bisküvi pişirimi yapılmış parçalar üzerine çözelti boyalar ile daha kolay bir çalışma sağlamak amacı ile boyaya gliserin, tylos, alkol gibi kayganlık verici ve sürülmeyi kolaylaştırıcı maddeler katılır.

Çözelti boyalar, sırüstü dekorasyon amaçları için de kullanılabilirler. Burada üzerine dekor yapılan sırnın, pişmemiş olması gerekir. En başarılı dekorlar, mat ve örtücü sırlar üzerine yapılanlardır [18].

4.9.4. Seramik dekorasyon yöntemleri

Seramikte dekorasyon, üretimin cinsine göre çeşitli olabilir. Aynı parçadan aynı dekoru içeren çok sayıda imalat yapan fabrikalarda dekorasyon yöntemi tek tip olmasına karşın, artistik seramik üretiminde her türlü araç ve maddeden faydalandığı için orijinal ve birbirine benzemeyen parçalar üretilebilmektedir. Seri üretim yapan fabrikalarda dekorasyon; sır altı, sır üstü, astar, majolik dekorasyonu, el, şablon, çıkartma, elek baskı, lastik damga ve benzeri yöntemlerle yapılmaktadır. Artistik seramiklerde ise bunlara ilave olarak, sır üstüne başka renkte bir sır veya renkli camlar iliştiirmek, gömmek, doğrudan doğruya renk veren metal oksitleri veya

metalleri sır altına ve sır üstüne serpmek, ince veya kaba şamot veya kumu sır üzerine uygun şekilde iliştmek, gömmek gibi birçok yöntemler kullanılabilir. Farklı renkte sırların birbiri üzerinde akması veya tabak gibi düz parçalarda birbiri içinde yayılması sonucu, her zaman benzer olmasa da güzel görünen ürünler elde etmek mümkündür.

Genel olarak dekorlama için kullanılan yöntemler aşağıdaki gibidir.

1. Sır altı dekorasyonu
2. Sır üstü dekorasyonu
3. Fotoseramik
4. Seramikte kullanılan parlak altın yıldız

1- Sır altı dekorasyonu

a. Sır altı boyaları kullanılarak

Hazır boyalar bileşimlerine göre % 10-30 oranlarında kullanılan saydam renksiz sır veya kullanılan hamurla iyice ezilerek, su ile karıştırıldıktan sonra pişmiş ve pişmemiş parça üzerine, serbest fırça ile stanyol foli veya elekten yapılmış şablonlara fırçayla sürme veya tabanca ile püskürtme suretiyle ince bir tabaka halinde çekilir. İlave edilen sır veya çamur, hazır boyanın pişme sırasında hamura yapışmasını sağlar. Aksi takdirde özellikle içinde kurşun, alkali, bor bulunmayan boyalarda, kavlama veya sır çekilmesi gibi hatalar meydana gelir. Sır altı boyaları su ile ezilerek, fırça ile sürülecek veya püskürtülecek şekilde kıvama getirilirler. Fırçanın gözenekli parça üzerinde tutulmadan yumuşak olarak hareket etmesini ve sır altı boyasının pişmemiş haldeyken, parça üzerine iyi yapışmasını temin etmek için suya arap zamkı, gliserin, şeker, dekstrin gibi maddeler ilave edilir. Bazı hallerde, özellikle klişe ile yapılan sır altı dekorasyonunda, sır altı boyaları yağlı maddelerle ezilerek, kağıda basılacak kıvama getirilir. Bu kağıttan da parça üzerine yapıştırmak suretiyle alınrlar.

Sır altı dekorasyonu yapıldıktan sonra üzerinin saydam ve ekseriye renksiz bir sırla kaplanması gerekir. Buradaki sırlama, daldırma ile olabileceği gibi tabanca ile püskürtme yolu ile yapılabilir. Yalnız sır altı boyası parça üzerine suyla sürülmüşse, tamamen kuruması, yağla sürülmüşse 300-400°C'ye kadar kızdırılarak, yağın uçurulması gereklidir. Her iki durumda da bu uygulamalar yapılmazsa, sır hataları meydana gelir ve dekorasyonun yapıldığı kısımlar sırsız kalabilir. Yağ ile yapılan dekorasyon, klişeden parça üzerine alınmada veya lastik damga kullanıldığı zaman yapılır. Son zamanlarda lastik damga ve klişe baskısı için yakılması gerekmeyen karışımlar (medyumlar) da, farklı firmalar tarafından üretilmektedir.

Sır altı dekorasyonunda boyaların ezilmesinde kullanılan yağlardan herhangi birisiyle sır altı boyası karıştırılır ve şekil işlenmiş sıcak çelik veya bakır plaka üzerine, yumuşak bir tahta spatül ile bastırılarak sürülür. Plaka oyuklarına giren boya, baskı kağıdına çıkartılır. Dekorasyon yapılacak yüzeye boyalı kağıt, ıslak süngerle bastırılarak uygulanır. Kağıt uzaklaştırılır, yağ kızdırılır. Eğer aynı dekor binlerce ürüne uygulanacaksa, silindir üzerine işleme yöntemi kullanılır.

b. Elek baskı yöntemi

Son senelerde cam, emaye ve seramikte sır altı ve sır üstü dekorasyonunda, elek baskı yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemde prensip; naylon, bronz, paslanmaz çelikten yapılmış, ince bir elekte, elek gözlerinin bir kısmını jelatin veya polivinil alkolle kapatarak, bir resim meydana getirmektir. Bir çerçeveye gerilmiş olan bu elek, dekor yapılacak parça üzerine konduktan sonra, eleğe geniş bir lastik spatülle, diğer tarafından bastırılarak, boya sıvanır. Eleğin jelatinle kapanmamış kısmından geçen boya, parça üzerine çıkarak, istenen resim elde edilmiş olur. Bu boya; cam, emaye, sır üstü, sır altı boyları olabileceği gibi matbaa veya kumaş boyları da olabilir. Elek baskı şablonların hazırlanmasında çerçeveye gerilmiş olan eleğin tamamı, amonyum kromatla ışığa karşı hassas yapılmış jelatin veya polivinil alkolle kaplanır. Işıklandırılmamış haldeyken, bu tabaka suda çözünür. Işık gördüğü takdirde suda çözünmez.

Elek baskı yöntemi, çeşitli endüstrilerde seramik dekorasyon yöntemi olarak kullanılır. Gerek seramik sır altı, gerekse sır üstü dekorasyon yöntemlerinde, hazırlanan elek şablonlarla, çeşitli otomatik makinelerle, parçalar üzerine doğrudan doğruya aktarmalı olarak veya çıkartma yapılarak, dekorasyon yapma imkanları mevcuttur [26].

c. Gravür baskı yöntemi

d. Metal çözeltileriyle sır altı dekorasyonu

Sırda çözünen metal tuzları ile yapılan bu dekorasyon yönteminde, kolay bozunarak oksitleri meydana getirmesi dolayısıyla daha çok nitratlar tercih edilir. Eğer altın ve platin kullanılacak ise o takdirde bunların klorürleri kullanılır. Kobalt, nikel, bakır, mangan, krom, demir, uran nitratları ve altın, platin klorürlerinin derişik çözeltileri, bisküvi pişirimi yapılmış parça üzerinde, fırçayla iyi çalışılabilmesi için şurup, alkol ve sudan oluşan bir karışımla karıştırılarak kullanılırlar.

Adı geçen metal tuzları ayrı ayrı kullanılabilceği gibi değişik renkler meydana getirebilmek için bir kaçı bir arada kullanılabilir. Çözeltinin fırçayla sürülmesinde veya tabancayla püskürtülmesinde, boyanan yerlerin daha iyi görünmesi için anilin bovalarıyla renk şiddetlenebilir. Dekorasyonu takiben, tuzların parçalanarak, sırda çözünmeyen oksitler haline getirilmesi ve kullanılan organik maddelerin yanması için, parçalar 700-900°C’de kızdırılır. Ürünün cinsine göre değişen (fayans, porselen) saydam bir sırla sırlanarak, tekrar gerekli sıcaklıkta pişirilir [26].

2- Sır üstü dekorasyonu

Sır üstü boyalar ile yapılan bu dekorasyon şekli; sırlanmış, pişmiş kullanılacak haldeki bir ürün üzerine estetiğini arttırmak ve parçayı daha kıymetli bir hale sokmak için fırça, lastik ıstampa, çelik baskı, çıkartma, elek-baskı, püskürtme teknikleri ile yapılan bir dekorasyon şeklidir. Sır üstü boyası olarak, sır altı bovalarında da kullanılan renk veren oksitler ve hazırlanmış seramik bovaları kullanılırlar. Bunları

sır altı boyalarından ayıran fark, çok kolay eriyen sırçaların bu boyalara karıştırılmalarıdır.

600-850°C arasında kullanılan bu boyalarda, kullanılan sırçaların görevleri; bu sıcaklık aralığında eriyerek, parlak bir yüzey meydana getirmeleri, parçanın üzerindeki sıra yapışmaları ve karıştırıldıkları boyaları içlerinde dağıtarak (bazen çözerek) istenilen rengi meydana getirmeleridir.

Seramik boyası yapan firmalar, sır üstü boyalarını sırça ile öğütülmüş hazır bir halde, hatta ezilmiş hazır macunlar şeklinde satmakta ve bunları fırça ile sürecekle veya diğer dekorasyon yöntemlerini uygulayacak kıvama getirici sıvıları da kendileri hazırlamaktadır [26].

Sır üstü lüster boyalar

İçinde Fe_2O_3 , MnO_2 , CoO , CuO vs gibi renk veren oksitlerin bulunduğu sırların, fırının soğuması esnasında indirgenmeleri ile meydana gelen lüster, sırlardan farklı olarak, sır pişirimi yapılmış parçalar üzerine fırça ile sürüldükten sonra veya pistole ile püskürtüldükten sonra 600-800°C arasında pişirilerek, elde edilebilirler. Bu çeşit lüster boyalara örnek olarak; demirli lüster, kromlu lüster, manganlı lüster, kobaltlı lüster, bakırlı lüster, bronz lüster, pembe lüster, altın lüster verilebilir [26].

3- Fotoseramik

Elek baskı yöntemindekine benzer şekilde bir cam plaka üzerinde, jelatin ve potasyum kromatla ışığa hassas bir tabaka meydana getirildikten sonra, bu tabaka üzerine bir resmin negatifi konarak, ışığa tutulur. Işık alan yerler sertleşir, diğer yerler ise henüz taze iken yapışkan olduğundan, üzerine toz halinde serpiştirilen, sır üstü boyasını tutar. Tamamı üzerine ince bir kolodyum tabakası döküldükten sonra camdan alınan bu tabaka, sırlı bir seramik ürün üzerine yapıştırılır. Sır üstü boyası hariç, diğerlerinin yanmasından sonra, parça üzerinde arzu edilen resim çıkar [26].

4- Seramikte kullanılan parlak altın yaldız

İlk defa 1830 yılında Almanya'da uygulanmaya başlamıştır. Altın yaprak, HNO_3 ve HCl içinde (kral suyu) hafifçe ısıtılarak çözülür. Daha sonra birçok aşamadan geçirilip bizmut nitrat, terebentin yağı ve lavanta yağı ile karıştırılır. Böylece kullanılacak kıvamda altın yaldız elde edilmiş olur [26].

4.9.5. Sırların renklendirilmeleri

Renk veren oksitlerin birkaçının sırlara ilavesiyle farklı renkler elde etmek mümkün olup birkaçı karıştırılarak ilave edildiğinde, farklı renkler elde etmek mümkündür. Örtücülük verenler dışında, fazla olmayan miktarlarda ilave edilen renk veren oksitler, sırn saydamlığını bozamaz. Renk, oksitlerin sırda çözünmeleriyle meydana gelir. Örneğin; demir, kobalt, nikel, mangan ve bakır oksitlerde renk, çözünmeye meydana geldiğinden, saydam olan sırlar yine saydam kalır. İlave edilen oksit miktarı, sırn çözebileceği miktardan fazla olduğu takdirde, miktarın artmasıyla birlikte, sırn saydamlığı da azalır. Renk verici oksitlerin sonuçta ne renk vereceği, genelde reçetede belirtilmesine karşın, ilave edilen oksit miktarı, sırn bileşimi, pişme sıcaklığı ve atmosferi de, nihai renk üzerinde az çok değişiklik meydana getirir. Hazır boyaların sırn boyaması, sırda çözünmeye olmayıp, daha önce meydana getirilmiş renk maddesinin, sır içinde ince dağılmasıyla olur. Bundan dolayı saydam sırlara ilave edilen bu boyalar, ilave edilen miktarın artması oranında, saydamlığı azaltır [26].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Giriş

Bu çalışmada geleneksel İznik çinilerinin kuru presleme yöntemiyle üretimi; 4 katmandan oluşan İznik çinilerinin, katmanlarını oluşturan her bir hammaddesinin karakterize edilerek, karışım dizaynlarının yapılması, katmanların uygulanma biçimi ve pişirilme rejimleriyle, hammadde boyutunun, katmanlar arası ara yüzeylere etkisinin, ileri teknoloji ürünü cihaz ve yöntemlerle incelenmesi ve irdelenmesi yapılmıştır. Çalışmada ayrıca; İznik çinilerinde desen uygulamalarında kullanılan geleneksel pigmentler karakterize edilmiştir. Desen uygulamalarında kullanılan pigment boyutunun mekanik olarak nanoboyuta düşürülmüştür.

5.2. İznik Çinilerinin Yapısında Bulunan Hammaddelerin Temini ve Karakterizasyonu

Çalışmada geleneksel İznik çinilerinin geliştirilmesi için kullanılması gereken hammaddeler; İznik Çini ve Seramikleri San. ve Tic. Ltd. Şti.'nden temin edilmiştir.

5.2.1. Hammadde kimyasal ve mineralojik analizleri

Hammaddelerin kimyasal analizleri Philips PW-2404 model Dalgaboyu dağılımlı X-Işını Floresan Spektrometre cihazında (WDXRF) yarı kantitatif olarak yapılmıştır. Yarı kantitatif element analizlerinde periyodik cetvelde oksijenden uranyuma kadar olan elementler saptanabilmektedir. Element analizlerinde WDXRF cihazı oksijenden uranyuma kadar olan elementleri saptayabildiğinden, selülöz gibi karbon içeren numunelerde karbon elementi hariç, tanımlama yapılmakta ve değerler normalize edilmektedir. Değerlendirmelerde bu duruma özellikle dikkat edilmiştir.

5.2.2. Hammaddelerin tane boyutunun belirlenmesi

Çalışmalarda kullanılacak hammaddelerin tane boyutlarının bilinmesi; şekillendirme aşamasında preslenebilirlik, astarlama aşamasında düzgün bir astar tabakası elde edilmesi, dekorlama aşamasında desen boyalarının, bu astar tabakası üzerine uygulanabilirliği, sırlama aşamasında sırnın homojen bir şekilde desen üzerine uygulanması ve nihayetinde son ürün kalitesini etkilemektedir. Tane boyut özellikleri ayrıca astar ve sırnın viskozitesini de etkileyen önemli bir parametredir.

Hammadde tane boyut analizleri MALVERN MASTERSIZER-X cihazında lazer difraksiyon yöntemine göre yapılmıştır. Tane boyut ölçümlerinde kullanılan dağıtıcılar (dispersant), ölçümü yapılacak numune çeşitlerine göre listelenmiş olan, ilgili cihaz dokümanlarından belirlenmiştir. Analizler, sıvı içerisinde bu listelerden seçilmiş uygun dispersant ile dağıtılmış olan toz numunelerde, lazer difraksiyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

5.2.3. Hammaddelerin mikroyapılarının belirlenmesi

Geleneksel yöntemle üretilmiş mevcut ürün İznik çini numunelerinde olduğu gibi, bu çalışmada kullanılacak olan hammaddelerin de JOEL/ JSM-6335F – INCA-EDS model Taramalı Elektron Mikroskop ve Enerji Dağılımlı Spektrometre sistemiyle mikroyapıları incelenmiştir.

5.3. İznik Çinilerinin Üretim Çalışmaları

5.3.1. Masse hazırlama süreçleri

Masse hazırlama süreçleri; reçetelerin belirlenmesi, hammadde öğütme, karıştırma ve şekillendirme şartlarının optimizasyonu, masse kurutma tekniklerinin standardizasyonu, termal analizlerin yapılması, tane boyut ölçümleriyle, presleme basıncına bağlı olarak, optimum mukavemet değerlerinin belirlenmesi, gözenek miktarlarının ölçülmesini içermektedir. Yapılan çalışmalar aşağıda verilmiş olup çalışmaların görüntüleri EK-1 'de verilmiştir.

5.3.1.1. Masse hazırlama

Çalışmada; masse, astar, desen uygulama ve sır ayrı incelenmiştir. Ancak altyapıda gerçekleştirilen tüm çalışmaların etkileri, üst yapıda kendini göstereceğinden, deneyler yapılırken adımlar, birbirine geçişli şekilde uygulanmıştır. Böylelikle üretilen masse üzerine astar, desen ve sır uygulamaları da gerçekleştirilerek, olası problemlerin çözülmesi sağlanmıştır.

Geleneksel İznik çini hammaddeleri kullanılarak 4 temel süreç içerisinde TÜBİTAK-MAM'da araştırma geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Deneylerde izlenen süreçler aşağıda belirtilmiş olup ayrıca Şekil 5.1'de verilmiştir.

Bunlar;

1. Çamur hazırlama
2. Astar hazırlama
3. Boya hazırlama ve Desen uygulama
4. Sır hazırlama

Çalışmalara, çini üretiminin ilk aşaması olan masse için çamur hazırlanmasıyla başlanmıştır. Hazırlanan çamurda İznik çinilerinin karakteristiği olan kuvarsa ilave olarak, feldspat, grog, cam ve kil kullanılmıştır. Masse üretiminde kullanılan bileşenler ve bu bileşenlerin bazı özellikleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Masse reçetesi

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

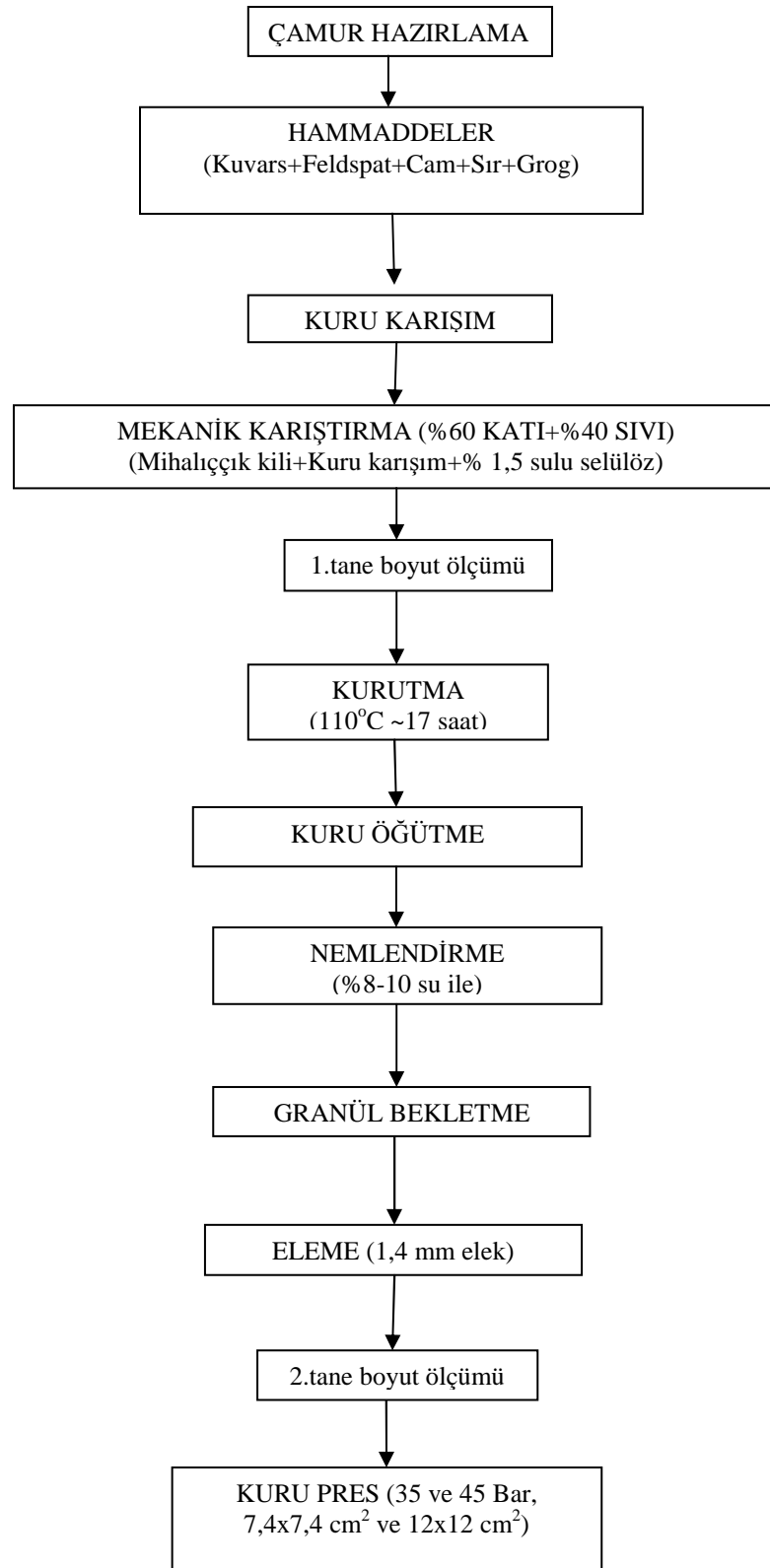
Hammaddeler öncelikle kuru olarak tartılıp, kabaca el ile karıştırılmıştır. Bu karışıma, Mihaliççık kili eklenerek Heidolph RZR 2102 Control marka mekanik karıştırıcıda karıştırma işlemi başlatılmıştır. Yarım saat karıştırma işlemine devam edilmiş, karışımın viskozite ve pH ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

İznic Vakfı'ndan % 50,4 sulu olarak gelen ve hammadde karışımına bu şekilde eklenen, Mihaliççık kiline ait viskozite ve pH değerleri ölçülmüştür.

Çamurda bağlayıcı olarak selülöz kullanılmıştır. Selülözün karışım içerisinde homojen dağılımını sağlayabilmek için öncelikle; %96 su + %4 toz selülöz (%4'lük CMC) karışımı, ayrı bir yerde ve manyetik karıştırıcı kullanarak hazırlanmıştır. Selülözün manyetik karıştırıcıda dağıtılmasını takiben, çamur karışımına, karışımın ağırlıkça % 1,5 oranında, bu selülözden ilave edilmiştir. Çamura ilave edilmeden önceki selülöz karışımının pH ve viskozitesi ölçülmüştür:

Selülöz ilaveli çamur (%60 su + %40 katı); mekanik karıştırıcıda 2 saat süresince karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında pH ve viskozite değerleri ölçülmüştür.

İçerisinde bağlayıcı olarak selülöz içeren karışım, homojenliği sağlamak için gerçekleştirilen 2 saatlik karıştırma işlemi sonrasında, etüvde (110°C) kurumaya bırakılmıştır. Sabit ağırlığa gelene kadar sürdürülen kurutma işlemi, yaklaşık 17 saat sürmüştür. Bu aşamaya kadar gerçekleştirilen karıştırma işlemi; sulu ortamında etkisiyle hammaddelerin ve bağlayıcının birbirleri içerisinde homojen bir biçimde karıştırılması ve öğütülmesi içindir. Etüv sonrası kurutulmuş karışım, homojenliği sağlamak için bilyalı değirmende, 74 devir/dakika hızla, 30 dakika süre ile kuru olarak tekrar karıştırılmış ve öğütülmüştür.



Şekil 5.1. Çamur akım şeması

Masse reçetesine giren hammaddelerin ve hazırlanan karışımlarının tane boyut ölçümleri MALVERN MASTERSIZER-X cihazında lazer difraksiyon yöntemine göre yapılmıştır. Kullanılan cihaz Şekil 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. MALVERN mastersizer-X tane boyut analiz cihazı

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 ve 12x12 cm²) şeklinde preslenmiştir. Preslenen plakalar, astar uygulaması öncesi 24 saat laboratuvar ortamında bekletilmiştir.

5.3.2. Astar

Bu aşamada; astar karışımlarının hazırlanması, reolojik özelliklerinin incelenmesi, termal genişleme davranışının belirlenmesi, tane boyutunun astar reolojisine etkisinin incelenmesi, astar uygulaması, astar kurutma şartlarının belirlenmesi ve sonuçların irdelenmesi çalışmaları yapılmıştır. Yapılan araştırma geliştirme çalışmaları aşağıda verilmiştir:

- Astar hazırlama hammaddelerin karıştırılması
- Selülöz hazırlanması
- Sulu öğütme
- Elekten geçirme ve kullanıma hazır astar eldesi

5.3.2.1. Astar hazırlama

Dekor uygulamalarının yapıldığı 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. İznik çinilerinin üretimi çalışmalarında kullanılan astar reçetesi Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2. Astar reçetesi

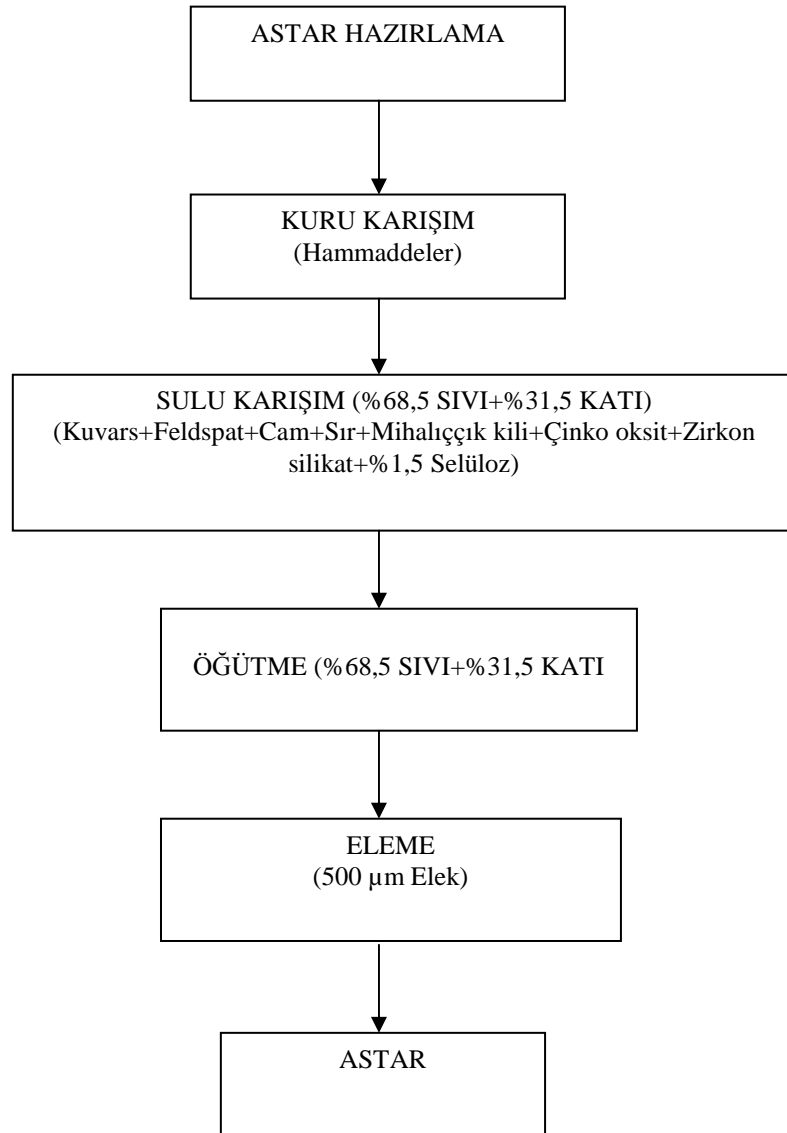
Hammadde	% Ağırlıkça
Aydın kuvarısı	44
501 Sodyum feldspat	25
Zirkon silikat	10
Çinko oksit	3
Cam	6
Mihalıççık kili	4
Astarlık sır (Frit)	8
TOPLAM	100
Sulu selüloz (%4'lük)	1.5

Çini plakaları daha pürüzsüz bir dekor yüzeyi elde etmek için astarlanmaktadır. Astarı oluşturan hammaddeler, hamurda kullanılanlara benzemekle birlikte daha ince taneli ve saftır. Astar, katkı ve hammaddelerin uygun katı madde/su oranı ile, yoğunluk ve akışkanlık elde edecek şekilde, mekanik karıştırıcıda karıştırılmasıyla hazırlanmaktadır. İznik çinilerinde astar, masse bileşimi gibi kuvars esaslı olup, masse ye örtücülük vermek, yüzey kusurlarını örtmek ve boyanın yüzeyde daha kalıcı olmasını sağlamak amacıyla uygulanmaktadır. Astar hazırlamasına başlarken, öncelikle hammaddeler tartılıp, kuru olarak, kabaca karıştırılmıştır. Bu karışıma, Mihalıççık kili ve % 4'lük selülöz karışımı ilave edilmiştir. Bu aşamada elimizde mevcut olan yaklaşık olarak ağırlıkça % 31,5 su + % 68,5 katı içeren bir karışımdır. 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 500µm'lik elekten geçirilmiştir. Eleme sonrası karışımın; yoğunluk, tane boyut, pH ve viskozite ölçümleri yapılmıştır. Astar karışımı hazırlandıktan, su ile karıştırılıp, öğütülüp, elekten geçirilip, kurutulduktan sonra gerçekleştirilen XRF yapılmıştır.

1 saatlik karıştırma süresi sonucunda hazırlanan astar karışımı, masse üzerine uygulandığında yer yer topaklaşmalar ve astar kalınlaşması olduğu görülmüştür. Bu nedenle astarın reolojik özelliklerinin daha detaylı incelenmesine karar verilmiştir.

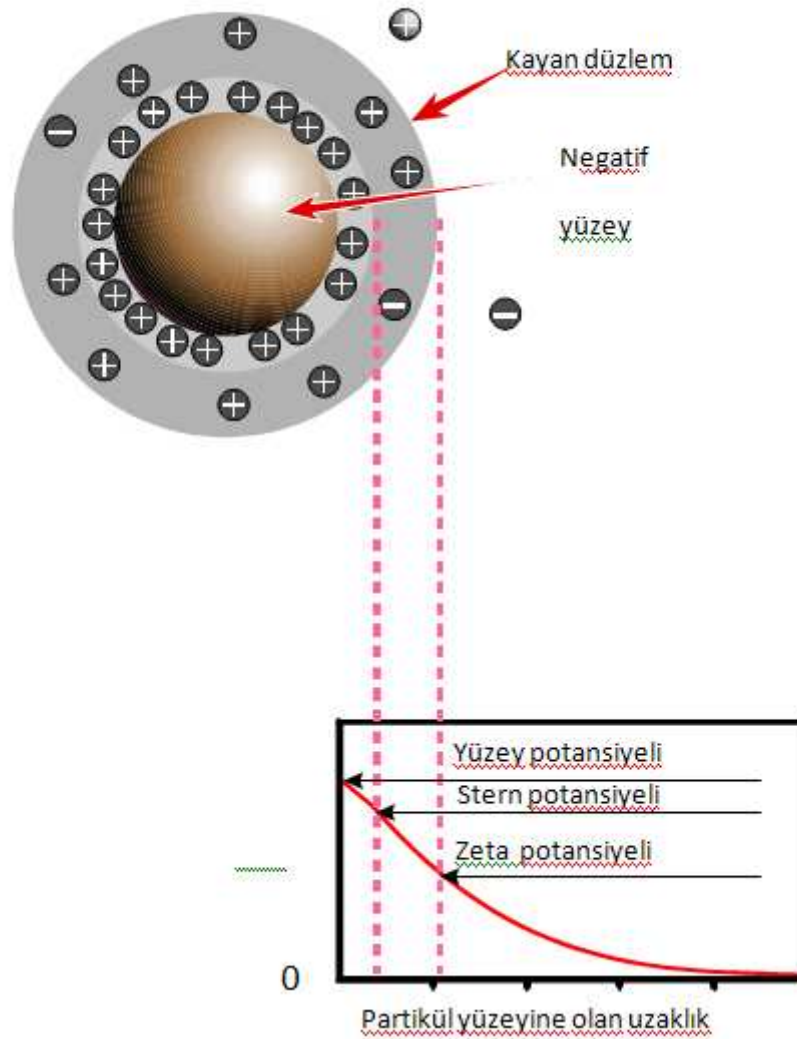
5.3.2.2. Astarın reolojik özelliklerinin belirlenmesi

Astar uygulanmasından önce reolojik özelliklerinin belirlenebilmesi ve astar uygulamalarında sorun yaşamamak için; astar sulu karışımı hazırlanarak, karıştırma süresine bağlı olarak, pH ve viskozite ölçümleri yapılmış ve Malvern marka Zeta potansiyel cihazında pH'ya karşı zetapotansiyel değerlerinin değişimleri incelenmiştir. Astar hazırlama akım şeması Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3. Astar hazırlama akım şeması

Zeta potansiyelinin şematik gösterimi Şekil 5.4'te verilmiştir. Zeta potansiyelinin büyüklüğü, koloidal sistemin potansiyel kararlılığı hakkında bir fikir verir. Eğer tüm parçaların fazla negatif veya pozitif zeta potansiyeli varsa, bunlar birbirini iter ve dağılma kararlılığı vardır. Eğer partiküllerin düşük zeta potansiyeli değerleri varsa, partiküllerin bir araya gelmesini engellemek için bir kuvvet bulunmaz ve dağılma kararsızlığı oluşur. Kararlı ve kararsız dağılımlar arasında bir ayırma çizgisi genellikle +30 veya -30 mV'ta alınır. +30mV'tan daha pozitif potansiyele sahip parçacıklar kararlı olarak kabul edilir. -30mV'tan daha negatif potansiyele sahip parçacıklar kararlı olarak kabul edilir.

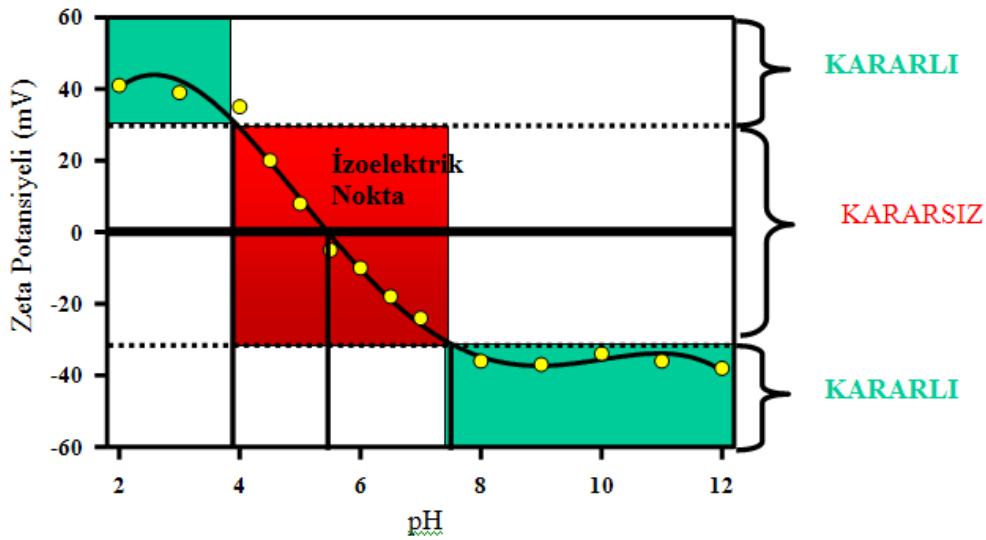


Şekil 5.4. Zeta potansiyelinin şematik gösterimi [42]

Zeta potansiyelini etkileyen faktörler; pH değişiklikleri, iletkenlik (konsantrasyon ve/veya tuzun tipi), katkı maddesinin konsantrasyonundaki değişikliklerdir. Bir partikül dağılımının zeta potansiyelinin bunlardan herhangi birinin bir fonksiyonu olarak ölçümü, azami kararlılık sağlamak için ürünün formülasyonu veya sistemin flokülasyonu için en uygun koşulları belirlemede bilgi sağlayabilir.

Zeta potansiyelini etkileyen en önemli faktör pH'tır. pH olmadan belirlenen bir zeta potansiyeli değeri anlamsız bir sayıdır. Negatif zeta potansiyelli bir süspansiyon içinde bir partikül düşünüldüğünde eğer bu süspansiyona daha fazla alkali ilave edilirse, partiküller daha fazla negatif yüklenmeye meyillendirirler. Eğer bu

süspansiyona asit ilave edilirse, yükün nötralize edileceği bir noktaya ulaşılabacaktır. Daha fazla asit ilavesi, pozitif yükün oluşmasına sebep olur. Bir zeta potansiyeli ile pH eğrisi, düşük pH'ta düşük ve yüksek pH'ta yüksek olacaktır. Eğrinin sıfır zeta potansiyelinden geçtiği bir nokta olabilir. Bu noktaya “**İzoelektrik Nokta**” denir ve pratik açısından çok önemlidir. Bu, normalde kolloidal sistemin en az kararlı olduğu noktadır. İzoelektrik noktanın şematik gösterim Şekil 5.5'te verilmiştir [42].



Şekil 5.5. İzoelektrik noktanın şematik gösterimi [42]

Zeta potansiyel, taneler arasındaki itme veya çekme değeri ölçümüdür. Zeta potansiyelini ölçmede kullanılan dört temel yöntemden (Elektroforesiz, Elektroozmosiz, Akım potansiyeli ve Sedimentasyon potansiyeli); bu çalışmada elektroforesiz yöntemi kullanılmıştır. Ölçüm Malvern Zetasizer Nanozs 3600 zetasizer cihazında yapılmıştır. Ölçüm esnasında; yüklü bir parçacık, bir hücre içerisinde bulunan iletken bir çözelti içerisine konulup, bu hücreye de elektrotlar yardımıyla bir elektrik alan (E) uygulandığında, parçacıklar kendi yükünün ters işaretindeki elektrota doğru hareket eder. Bu hareketin hızı, parçacığın zeta potansiyeli ile doğru orantılıdır. Yani parçacığın zeta potansiyeli ne kadar yüksek ise parçacığın hareket hızı da o oranda yüksektir. İşte parçacıkların bu hareketi ve mobilitesi (U) cihaz tarafından gözlenmekte ve ölçülmektedir. Bu şekilde belirlenen parçacığın elektrik alanda hareket hızı (elektroforetik mobilitesi) aşağıdaki denklem ile cihaza bağlı analiz programında zeta potansiyele çevrilmektedir.

$$U_E = \frac{2 e z f(ka)}{3 h} \quad (5.1)$$

UE = elektrophoretik mobilite
 z = zeta potansiyel
 e = dielektrik sabiti
 h = viskozite
 f(ka) = Henry fonksiyonu

k'nın birimleri, uzunluğun tersidir ve $1/k =$ çiftli katmanın " kalınlığı" dır (Debye uzunluğu)

a = parçacık yarıçapı

ka = parçacık yarıçapının çiftli katman kalınlığına oranı

Malvern Zetasizer Nano ZS ile zeta potansiyel ölçümünde "Laser Doppler Elektrophoresis" yöntemini kullanmaktadır. Lazer Doppler Elektroforez olarak adlandırılan ölçüm tekniği, bir elektrik alan uygulandığında partikülün sıvı içinde ne kadar hızla hareket ettiğini, örneğin hızını ölçer. Viskozite ve dielektrik sabiti gibi iki numune sabiti kullanılarak, uygulanan elektrik alan ve hız bilindiğinde zeta potansiyel tespit edilebilir [43].

Birim yüzey için tüketilen astar miktarının hesaplanması için; öncelikle masse ağırlığı ölçülmüştür. Numune astarlandıktan sonra tekrar astarlanmış ağırlık ölçülerek, aradaki farkın 1 numune için tüketilen astar miktarı olduğu belirlenmiştir.

Preslenen masselerin astarlanması akıtma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Astarlanmış masseler, 80°C'de ~2 saat, 110°C'de ~22 saat değişmez ağırlığa kadar kurutulmuştur.

5.4. Bisküvi Pişirim, Ara Yüzey İncelemesi

Masse ve astarın birlikte bisküvi pişirim rejiminin belirlenmesi, ara yüzeyin ileri teknoloji cihazlarıyla incelenmesi, bisküvi gözenek miktarı ve dayanımının hesaplanması çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir:

- Astarın normal boyutlu tozlar ve akıtma ile uygulanması
- Bisküvi pişirimi
- Bisküvide mekanik testler ve karakterizasyon testleridir.

Astarlanmış masse numuneleri; Protherm model 1200°C'lik fırında, 2°C/dakika ısıtma hızı ile 950-1000-1050°C sıcaklıklarda 1 saat süre ile sinterlenmiştir.

5.4.1. Bisküvi pişirimi sonrası karakterizasyon çalışmaları

5.4.1.1. % Boyutsal küçülme

35 ve 45 bar basınç uygulanarak preslenen ve astarlanan plakaların, bisküvi pişirimi öncesi ve sonrası uzunluk ve kalınlıkları kumpas ile ölçülmüş ve aşağıdaki formül kullanılarak boyutsal küçülmeler hesaplanmıştır [44-45].

$$\% \text{ boyutsal küçülme} = [(L_0 - L_1) / L_0] \times 100 \quad (5.2)$$

$$\% \text{ boyutsal küçülme} = [(d_0 - d_1) / d_0] \times 100 \quad (5.3)$$

L_0 : Kurutma sonrası ölçülen uzunluk

L_1 : Sinterleme sonrası ölçülen uzunluk

d_0 : Presleme sonrası ölçülen kalınlık

d_1 : Sinterleme sonrası ölçülen kalınlık

5.4.1.2. Eğilme ve kırılma dayanımı

Bisküvi pişirimi yapılmış örneklerde, eğilme ve kırılma dayanımı ölçümü ZWICK/Z250 UNIVERSEL Test cihazında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Pişirim sıcaklığına bağlı olarak aşağıdaki formüller yardımıyla değişen eğilme dayanımları belirlenmiştir.

$$\text{Eğilme Dayanımı} = \frac{3.F.L}{2.b.h^2} \quad (5.4)$$

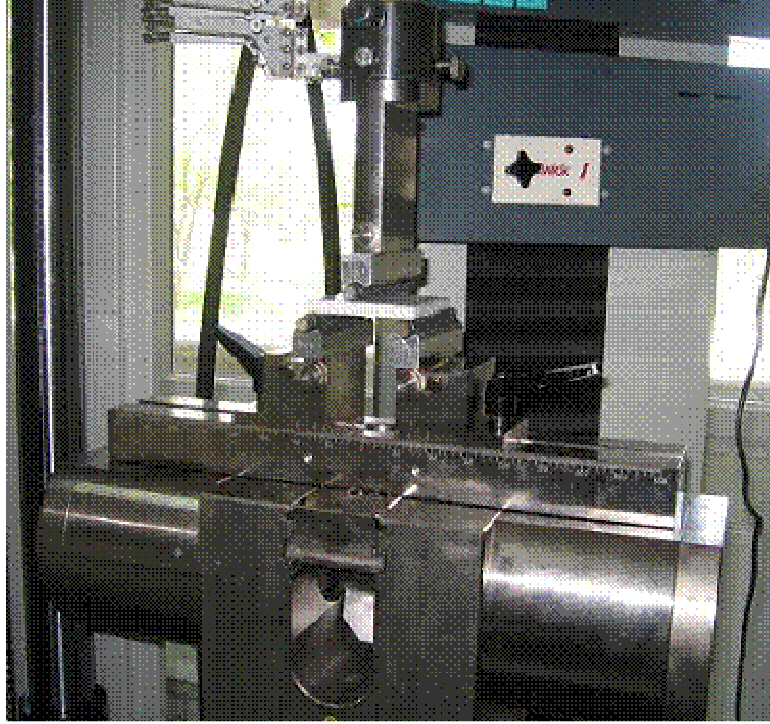
Burada;

F= Kırılma yükü (N)

L= Mesnet çubukları arasındaki mesafe (62 mm)

b= Deneysel numunesinin genişliği (mm)

h= Kalınlık (mm).



Şekil 5.6. Üç nokta eğme-kırma deney düzeneği

$$\text{Kırılma Dayanımı (N)} = \frac{F \cdot L}{b} \quad (5.5)$$

Formülde;

F= Kırılma yükü (N)

L= Mesnet çubukları arasındaki mesafe (62 mm)

b= Deneysel numunesinin genişliği (mm)

Numunelerin kırılma dayanımı yukarıdaki formüle göre hesaplanmış, çini numunelerinin sıcaklığa bağlı değişen kırılma dayanımı yapılmıştır.

5.4.1.3. % Su emme ve yoğunluk ölçümleri

Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerde; su emme, porozite ve yoğunluk ölçümleri; TS EN ISO 10545-3 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 dk bekletilerek, tartımları alınmıştır. Su emme, porozite ve yoğunluk değerleri, aşağıda verilmiş olan formüllere göre belirlenmiştir [46-47].

$$\text{Yoğunluk} = \frac{W_a}{(W_c - W_b)d_s} \quad (5.6)$$

$$\% \text{ Porozite} = \frac{(W_c - W_a)}{(W_c - W_b)} 100 \quad (5.7)$$

$$\% \text{ Su emme} = \frac{(W_c - W_a)}{W_a} 100 \quad (5.8)$$

Formüllerde,

W_a = kuru ağırlık (g)

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

W_b = sıvı içerisindeki ağırlık (g)

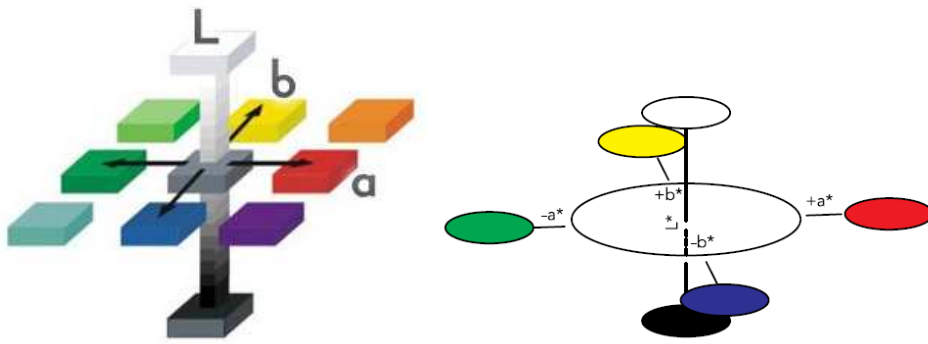
d_s = sıvının yoğunluğu (g/cm^3)'dur.

5.4.1.5. Renk ölçümü

Bisküvi pişirimi yapılmış çini numunelerinin renk ölçümleri, X-Rite (portatif) SP64 model Renk Ölçüm Spektrofotometre cihazında L^* , a^* ve b^* değerleri (CIE $L^*a^*b^*$) ASTM E313-05 standardına göre ölçülmüştür. CIE $L^*a^*b^*$ (Commission Internationale de l'Éclairage-The International Commission on Illumination) renk skalasında, renk gösterilirken (Şekil 5.7.);

L^* renk açıklığı-koyuluğu,
 a^* kırmızı/yeşil değerini ve
 b^* sarı/mavi değerini vermektedir.

L^* 0 ila 100 arasındaki değerlerle belirtilmektedir. $L=0$ siyah ve $L=100$ beyaza karşılık gelmektedir. a^* pozitif ekseninde 0 ile 100 arasında kırmızı değerleri verirken, negatif ekseninde ise 0 ile -100 arasında yeşili vermektedir. b^* ise pozitif ekseninde 0 ve 100 arasında sarı, negatif ekseninde 0 ile -100 arasında maviyi göstermektedir.



Şekil 5.7. CIELAB renk skalası [48]

Renk ölçümlerinde kullanılan diğer bir sistem olan CIE $L^*c^*h^*$ ise; açıklık-koyuluk, doygunluk (chroma-saturation) ve hue açısının küresel koordinatlarını kullanmaktadır (Şekil 5.8-5.12). Burada;

L^* eksenini CIE $L^*a^*b^*$ ile aynıdır.

c^* eksenini 0 ve 100 arasında değer almaktadır. c^* değeri yükseldikçe renk daha parlak, küçüldükçe ise daha mat gözlenir.

h^* ise hue açısını göstermekte olup (Şekil 5.9), 0 ila 360° arasında değer almaktadır.

Burada;

0 ile 90° arasında kırmızı, turuncu ve sarı renkler,

90 ile 180° arasında sarı, sarı-yeşil ve yeşil,

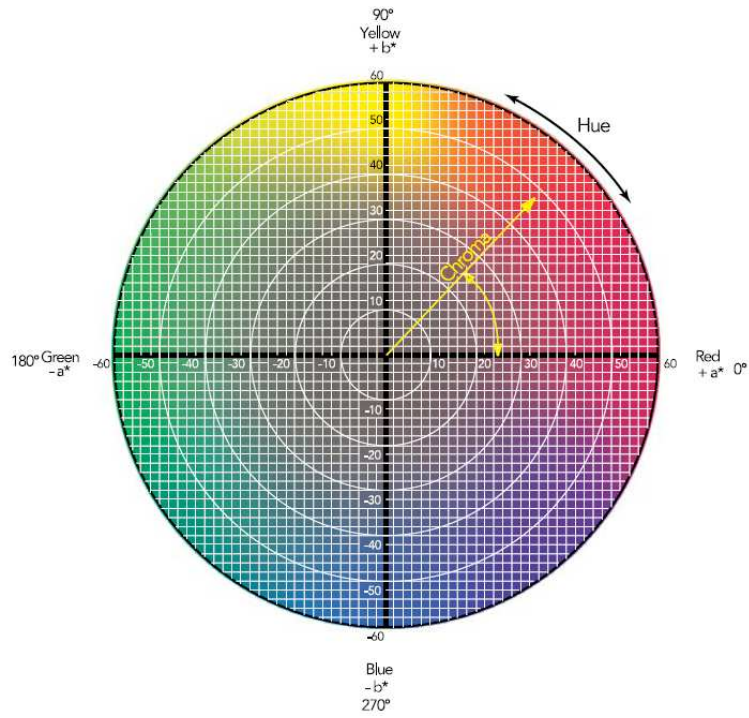
180 ile 270° arasında yeşil, cyan (cam göbeği mavi) ve mavi renkler bulunurken,

270 ile 360° arasında ise mavi, mor, magenta (morumsu kırmızı) ve kırmızıya dönüşüm vardır. Bir rengin $L^*a^*b^*$ koordinatları; aşağıdaki eşitlikler kullanılarak, $L^*c^*h^*$ koordinatlarına çevrilir.

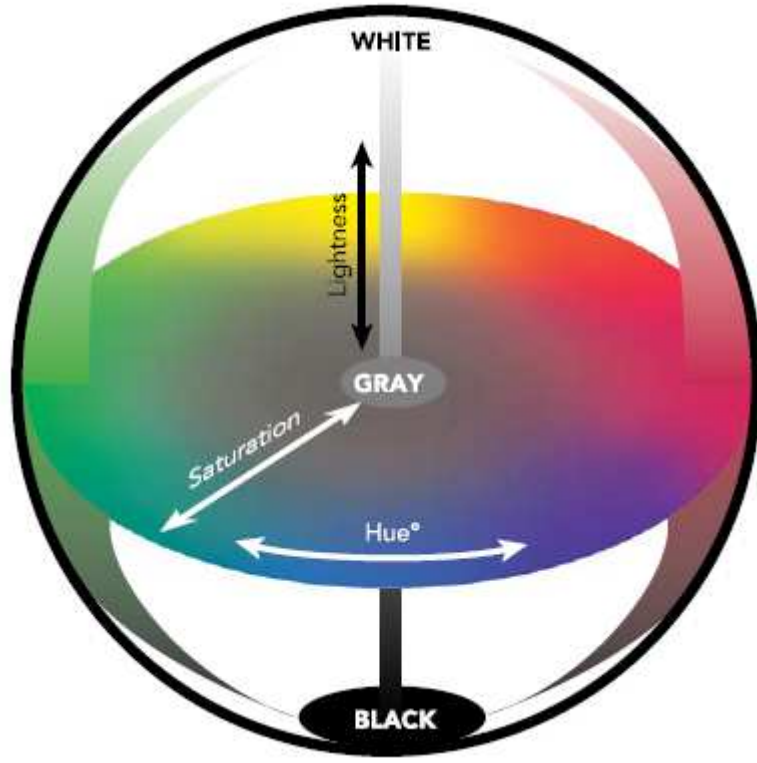
$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$$

$$H^* = \arctan \frac{b^*}{a^*}$$

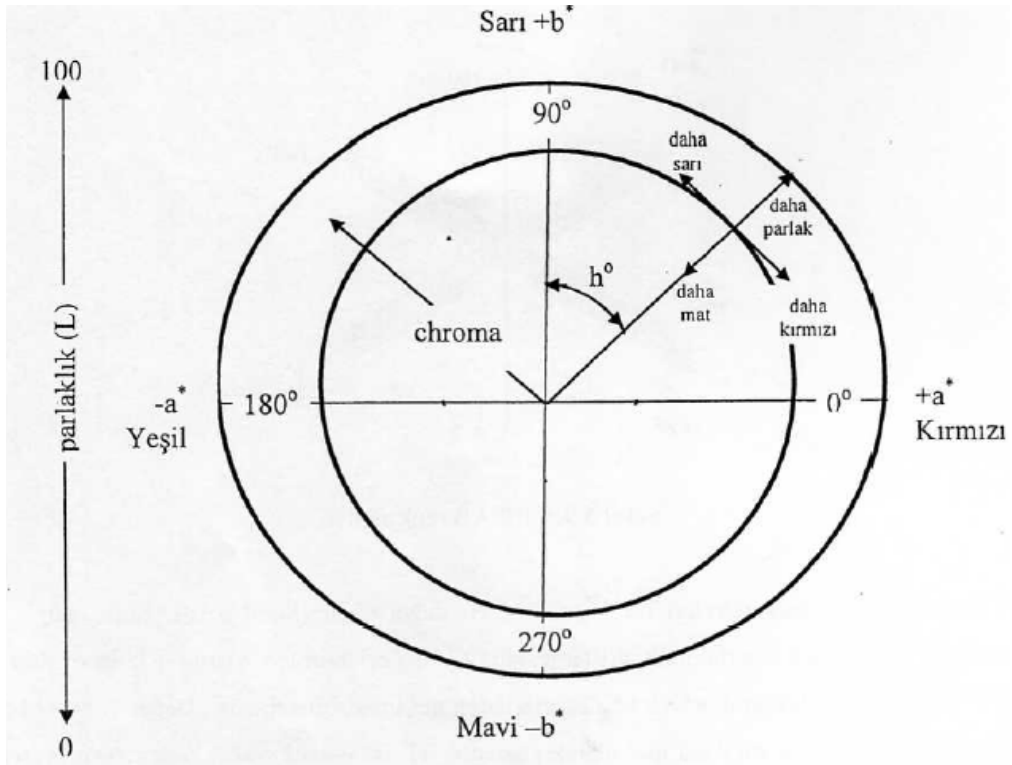
(5.9)



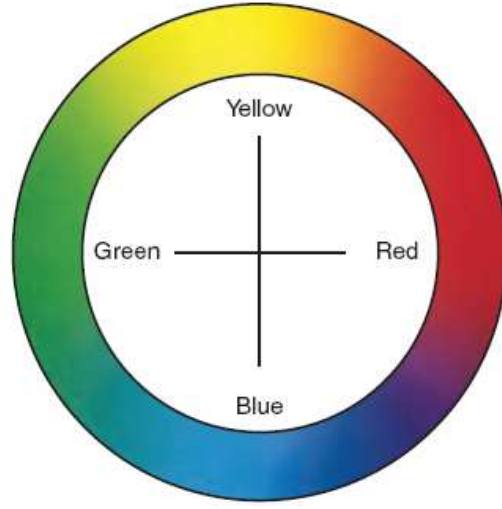
Şekil 5.8. CIE $L^*c^*h^*$ renk skalası [48]



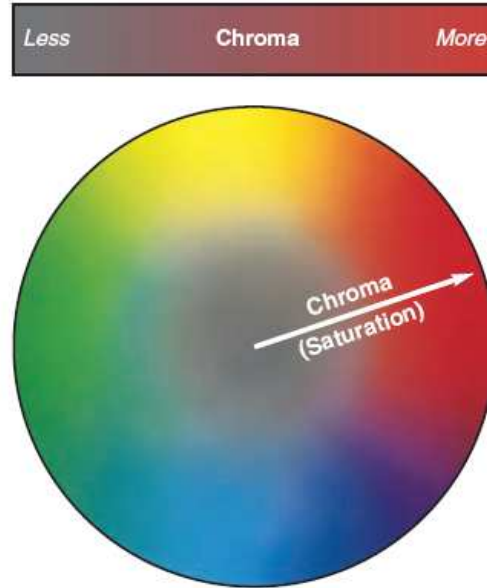
Şekil 5.9. CIE L*c*h* renk skalası [48]



Şekil 5.10. CIE L*a*b* renk skalası [48]



Şekil 5.11. Hue [48]



Şekil 5.12. Doğunluk (Chromaticity) [48]

Renk ölçümünde öncelikle CIELAB'ı kullanarak, referans rengin yeri, $L^*a^*b^*$ renk skalasında kesin olarak belirlenir. Daha sonra bu rengin etrafında teorik bir tolerans küresi çizilir. Bu küre standart renkli örnekler arasındaki, kabul edilebilir renk farkı miktarını gösterir. Yapılan ölçüm bu kürenin içindeyse, renk farkı kabul edilebilirdir.

Bu tezdeki renk ölçümlerinin amacı; nano boyutlu pigment ve devamında nano boyutlu boya kullanımıyla, geleneksel boyaya göre olası farklılıkların belirlenmesi olduğundan, referans olarak geleneksel boyalar seçilmiştir. Nano boyutlu boyalar ise, referans olarak kabul edilen geleneksel boyalara karşılık gelecek örnek olarak alınmıştır. Bu nedenle, çalışmada referans renkler olan geleneksel boyalara yakın renkler değil, gelenekselden daha canlı renkler elde edilmeye çalışıldığından, örneklerimizin tolerans küre içinde olması gerekmemektedir.

Tolerans kürenin büyüklüğü renk farklılığı ölçüsüyle belirlenir. Bunlar Delta E- ΔE birimiyle gösterilir. Sadece ΔE değerine bakılarak, fark görülebildiği gibi, a^* eksenindeki fark için Δa , b^* eksenindeki fark için de Δb değerleri de kontrol edilebilir. Ölçümlerde eğer;

ΔL ; yani açıklık-koyuluk (parlaklık) farkı, (+) çıkmış ise örnek, referanstan daha açık demektir.

ΔL ; yani açıklık-koyuluk (parlaklık) farkı, (-) çıkmış ise örnek, referanstan daha koyu demektir.

Bunun yanında ölçümlerde eğer;

Δa ; (+) çıkmış ise örnek, referanstan daha kırmızı,

Δa ; (-) çıkmış ise örnek, referanstan daha yeşil demektir.

Δb ; (+) değer vermişse örnek, referans renkten daha sarı,

Δb ; (-) değerde ise örnek, referans renkten daha mavi demektir.

Ölçümlerde tüm bu Δa , Δb ve ΔL değerlerinden ΔE değeri elde edilmekte olup dünyada farklı endüstriler için belirlenmiş renk farkı tolerans değerlerine göre kıyaslamalar ve değerlendirmeler yapılmaktadır. Ülkemizde ve dünyada geliştirilen çiniler için belirlenmiş bir renk standardı bulunmamaktadır. Bu nedenle ilk kez gerçekleştirilen bu çalışma bir referans niteliği taşımakta olup, Laboratuvarlarımızda geliştirilen İznik çinilerinde uygulanan geleneksel ve nano boyutlu boyaların farklılıklarını ortaya koymak bakımından son derece önemlidir [48].

5.4.1.5. Kalitatif faz (mineralojik) analizi

Farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış numunelerdeki faz değişimleri SHIMADZU XRD-6000 cihazı ile kalitatif faz (mineralojik) analizi yapılarak belirlenmiştir. Ayrıca farklı sıcaklıklarda tek başlarına sinterlenmiş masse ve astarların kalitatif faz (mineralojik) analiz sonuçları bulunmaktadır.

5.4.1.6. Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerde ara yüzey incelemeleri

Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) hammadde ve ürünlerin gözle görülmeyen kristal yapılarını inceleyerek mineral ve ürünlerin cinsi hakkında bilgi veren bir araçtır. SEM analizi ile numunede, tane boyutu, yüzey kabalığı, porozite, partikül tane dağılımı, malzeme homojenliği ve kaplama kalınlığı belirlenebilir. Odaklanmış elektronlar numunenin yüzeyini tarar, tarama sonucunda oluşan sinyaller detektörler vasıtası ile tutulur. Taramalı elektron mikroskobu enerji dispersif spektrometresi analizi (EDS) ile kullanılarak elementel analizde yapılır. SEM' in çalışma prensibi; yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların numune üzerine gönderilmesi ile elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimler olur [46].

Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerde, masse ve astar ara yüzeyleri ile mikroyapılar, JEOL/ JSM-6335F – INCA-EDS model SEM ve EDS sistemiyle incelenmiş ve bazı numunelerde elementel dağılım belirlenmiştir.

5.4.1.7. Termal genleşme katsayısı tayini

Dilatometre, sıcaklığın fonksiyonu olarak numunenin boyutunda meydana gelen değişimi (genleşme veya büzülme) ölçme tekniğidir. Dilatometre eğrisinden sıcaklık artışına bağlı olarak numunedeki termal uzama değişimi, faz değişimi, biçim bozulması, yeniden kristalleşme ve sinterleşme gözlenebilir.

Şekil 5.13'te gösterilen NETZSCH 402C model Dilatometre cihazında, 2-5°C/dk ısıtma hızı ile ortam sıcaklığından 1100°C'ye çıkılarak, numunelerin lineer ısı genleşme değerleri belirlenmiştir.



Şekil 5.13. NETZSCH marka DIL 402 C model dilatometre cihazı

5.5. Desen Uygulama Öncesi Pigment Karakterizasyonu ve Hazırlık

Çalışmalarda kullanılacak olan desen boyları (pigmentler) temin edilerek, Philips PW204 model XRF spektrometre cihazında yarı kantitatif olarak kimyasal bileşimleri belirlenmiştir. Desen boylarının kimyasal kompozisyonları mineralojik analizleri yapılmıştır. XRF Spektrometrede oksijen uranyum arasındaki elementler saptanabilmektedir.

Desen uygulamalarında geleneksel ve nanoboyutlu pigmentlerden hazırlanan boylar ile bisküvi pişirimi yapılmış numuneler üzerinde desen uygulamaları yapılmıştır. Pigmentlerin karakterizasyonu, geleneksel pigmentlerin mekanik olarak nanoboyutlara indirgenmesi ile çinilerde oluşabilecek renk farklılıkları incelenmiştir. Bu çalışmada; pigmentlerin boyutlarının nano boyuta mekaniksel olarak düşürülmesi için jet değirmen kullanılmıştır. Öğütme sonrası tane boyut ölçülmüştür. Gerçekleştirilen çalışmalar aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir:

1. Geleneksel boya karışımlarıyla desen uygulaması
2. Fiziksel olarak pigmentlerin boyutlarının nanaboyuta düşürülmesi

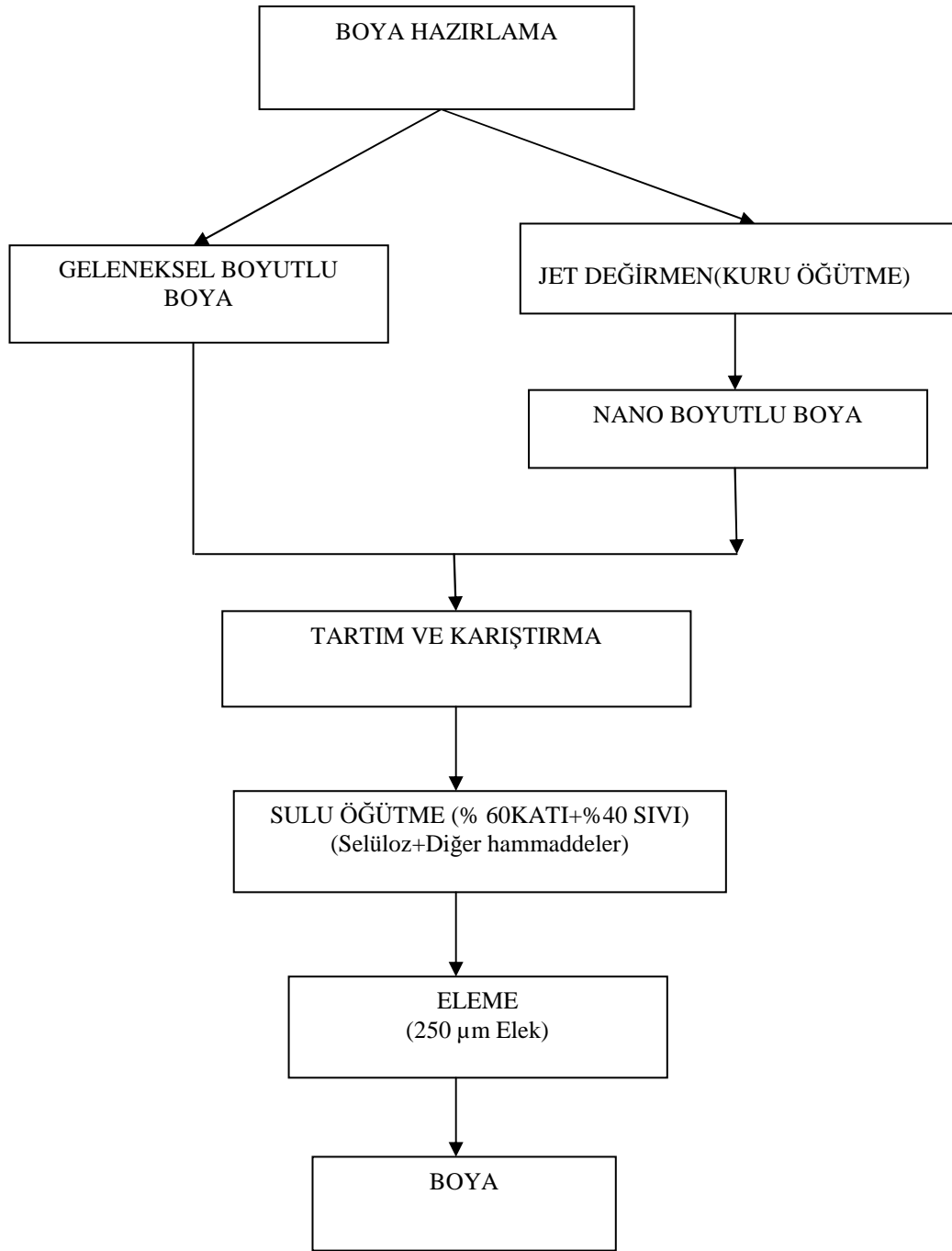
5.5.1. Boya karışımlarının hazırlanması ve desen uygulaması

5.5.1.1. Boya karışımlarının hazırlanması

Seramik boyları; sır altında, sır üstünde ve sırın içinde boyama görevi yapan, çeşitli metal oksitlerden elde edilen, özel renklendiricilerdir. Sır altı boyları genelde pişirim yapılmamış masse üzerine fırça ile uygulanmakta daha sonra örnekler sırlanmaktadır. Sır altı boyasının bisküvi üzerinde daha iyi tutunmasını sağlamak için katkı olarak % 5-10 oranında plastik ve beyaz pişen kil veya kaolinler kullanılmakta olup bu sayede desen üzerine uygulanan sırın parlaklığı da korunmaktadır.

İznic çini karoları desen çalışmalarında kullanılacak olan desen boylarının, kimyasal kompozisyonlarının bilinmesi, pişmiş ürünlerdeki renklerin, astar üzerinde ve sır altında sergileyecekleri ton bakımından önemlidir.

Pigmentleri kullanarak boya reçeteleri hazırlanmıştır. Boya hazırlama iş akış şeması Şekil 5.14'te gösterilmiştir. Hazırlanan reçeteler de Tablo 5.3-5.6'da verilmiştir.



Şekil 5.14. Boya hazırlama akım şeması

Tablo 5.3. Kırmızı boya reçetesi

Hammadde	%Ağırlıkça
Astarlık sır	29.41
Şeffaf sır	11.76
Kil 248	14.12
Kuvars	35.29
GS-2836 boya (kırmızı)	9.42
Toplam	100

Tablo 5.4. Yeşil boya reçetesi

Hammadde	% Ağırlıkça
Astarlık sır	61.86
SiO ₂	10.31
Kil 248	10.31
GS-351 boya (kobalt)	3.09
GS-115 boya (yeşil)	8.25
GS-318 boya (sarı)	6.18
Toplam	100

Tablo 5.5. Turkuaz boya reçetesi

Hammadde	%Ağırlıkça
Cu ₂ O	35
Cam	10
Kil 276	7
Astarlık sır	48
Toplam	100

Tablo 5.6. Kobalt mavisi boya reçetesi

Hammadde	%Ağırlıkça
Astarlık sır	43.48
Şeffaf sır	28.98
GS-351 boya (kobalt)	20.29
Kil 248	7.25
Toplam	100

Reçeteye göre hazırlanan boya karışımları; bilyalı değirmende, %60 katı - %40 destile su oranlarıyla homojenizasyon için 10 saat öğütülmüştür. Öğütmede kullanılan bilya miktarları aşağıda verilmiştir:

Orta bilya (Φ 27mm) 5 adet

Küçük bilya (Φ 20-18 mm) 19 adet

En küçük bilya (Φ 15 mm) 15 adet

Öğütme sonrası boya karışımı; sulu olarak 250 μ m'lik elekten geçirilmiştir. Eleme sonrası boyaların; tane boyut ölçümleri yapılmıştır.

Ayrıca, nano boyutlu pigmentlerden 3 dakika boyunca jet değirmende öğütülenlerin; JEOL 2100 HRTEM model Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskop ve Enerji Dağılımlı Spektrometre sistemiyle mikro yapısal karakterizasyonu ve yarı kantitatif mikro analitik yöntemle incelemesi yapılmıştır. HRTEM için numune hazırlarken; öncelikle nem içermeyen kuru tozlar 100 mg kadar miktarda plastik kaba konduktan sonra, saf etanol ile ultrasonik karıştırıcıda 10 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra karbon kaplı 3mm'lik bakır TEM gridi çözeltiye daldırılmış, grid filtre kağıdı ile kurutulup, 2 saat grid kutusunda bekletilmiştir. Cihazın ayırım gücü: 0.19 nm. ve analiz hassasiyeti: atom no \geq C'dir. Benzer çalışmalar nano pigmentlerin kullanıldığı nanoboyalarda da yapılmıştır.

5.5.1.2. Boyaların reolojik özelliklerinin belirlenmesi

Geleneksel ve nano boyutlu pigment içeren boyalara ait viskozite ölçümleri Brookfield CAP 2000+ Cone&Plate Viskozimetre cihazıyla, pH ölçümleri ise Sartorius marka pH metre cihazı ile ölçülmüştür. Her numuneden 7 ölçümün alındığı viskozite ölçüm şartları aşağıdaki gibidir:

20 rpm

Run time: 30 s

Hold time: 20 s

Spindle No: 1.

Ayrıca boyaların Malvern marka Zeta potansiyel cihazında pH'ya karşı zetapotansiyel değerlerinin değişimleri incelenmiştir.

5.5.1.3. Geleneksel boya karışımları ile desen uygulaması

Boyalar hazırlandıktan sonra desen uygulama aşamasına geçilmiştir. Bisküvi pişirimi 950, 1000 ve 1050°C’de gerçekleştirilmiş plaka numuneler üzerinde, desen çalışması yapılmıştır.

Desen tasarımının tek tek iğnelenerek delme işlemi ile eskiz kağıtlarına aktarımı, İznik Vakfı tarafından yapılmıştır. Boya uygulamalarında bu eskiz kağıtları kullanılmıştır. Eskiz kağıdına iğnelenen desen, bisküvi pişirimi yapılmış plakaların üzerine konarak, kömür tozu ile karolar üzerine aktarılmıştır. Daha sonra kontür boyası olarak siyah pigment içeren karışım kullanılarak, desenlerin sınırları çizilmiştir. Son aşamada ise reçetelere hazırlanan göre boyalar ile desenler çizilmiş ve boyanmıştır. Bisküvi pişirimi farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş plakalar üzerine, tek ve çift kat boya uygulaması çalışmaları yapılmıştır.

Boya uygulanmasından sonra plakalar, 80°C’ta 2 saat ve 110°C’ta 22 saat kurutulmuşlar ve sırlama aşamasına geçilmiştir.

5.5.1.4. Nano boyutlu pigmentler kullanılarak hazırlanan boya karışımları ile desen uygulaması

Çalışmanın hedefi; geleneksel boyutlu pigmentler yerine, nanoboyutlu pigmentlerin kullanılmasıyla hazırlanan boyalar ile desen uygulaması sonucu, İznik çinisi renk performanslarının araştırılmasıdır. Nano boyutlu pigmentler ticari olarak satın alınabilecek olduğu gibi Laboratuarda da hazırlanabilir. Bu çalışmada; boyalarda kullanılan pigmentlerin boyutları, Laboratuarda mekanik olarak yapılan öğütme işlemi ile nano boyuta düşürülmüştür.

Geleneksel boyutlu pigmentler Franco Gabrielli Technology marka jet değirmende 1, 3 ve 5 dakika boyunca öğütülmüş, tane boyutları ölçülmüştür. Nano boyutlu pigmentler kullanılarak reçetelere göre kırmızı, turkuaz, yeşil ve mavi boyalar hazırlanmıştır. Hazırlanan bu boyalarda, tekrar tane boyut ölçümleri yapılmıştır. Nano pigmentler ile hazırlanan boyalar ile, geleneksel boyalarda olduğu gibi 950,

1000 ve 1050°C'de bisküvi pişirimi gerçekleştirilmiş plaka numuneler üzerinde, desen çalışması yapılmıştır. Yine benzer şekilde, boya uygulanmasından sonra plakalar, 80°C'ta 2 saat ve 110°C'ta 22 saat kurutulmuşlar ve sırlama aşamasına geçilmiştir.

5.6. Sır Uygulaması ve Nihai Üründe Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışmanın bu bölümünde; hazır fritlerle hazırlanan, kurşun içeren alkali sır karışımlarının, bir önceki iş adımıda astarlanmış, bisküvi pişirimi yapılmış ve desen uygulanmış plakalar üzerine sır çalışmaları yapılmıştır.

5.6.1. Sır hazırlanması ve uygulanması

Sır; desen uygulanmış alt bünye üzerinde eriyerek, ince bir tabaka şeklinde kaplayan, cam veya camsı tabakadır. Seramik sırlarının üzerine uygulandığı alt bünye (bisküvi pişirimi yapılmış ve desen uygulanmış) ile fiziksel ve kimyasal bağlar kurması, desen renklerinin özelliklerini değiştirmemesi beklenmektedir. Sır; dekoratif olmalı, parlak düzgün bir yüzey sağlamalı, alt bünyenin su emmesini azaltmalı, mukavemeti ve kimyasal dayanımı arttırmalıdır. Sır ayrıca, kullanım yerine göre gerektiğinde çarpma ve darbe dayanımını yükseltmeli, sır altına uygulanan dekorasyonu koruyup, dış etkilerden yalıtmalı ve hijyen sağlamalıdır.

Çalışmalarda alkali esaslı kurşun içeren sır uygulanmıştır. Kullanılan sır reçetesi Tablo 5.7'de, TÜBİTAK MAM'da uygulanan sır hazırlama akış şeması ise Şekil 5.15'te gösterilmektedir. XRF Spektrometre ile sırların kimyasal analizi ölçülmüştür.

Tablo 5.7. Sır reçetesi

Hammadde	%Ağırlık
Astarlık frit	60
Destile su	40
Sulu selüloz (%4'lük)	1,5

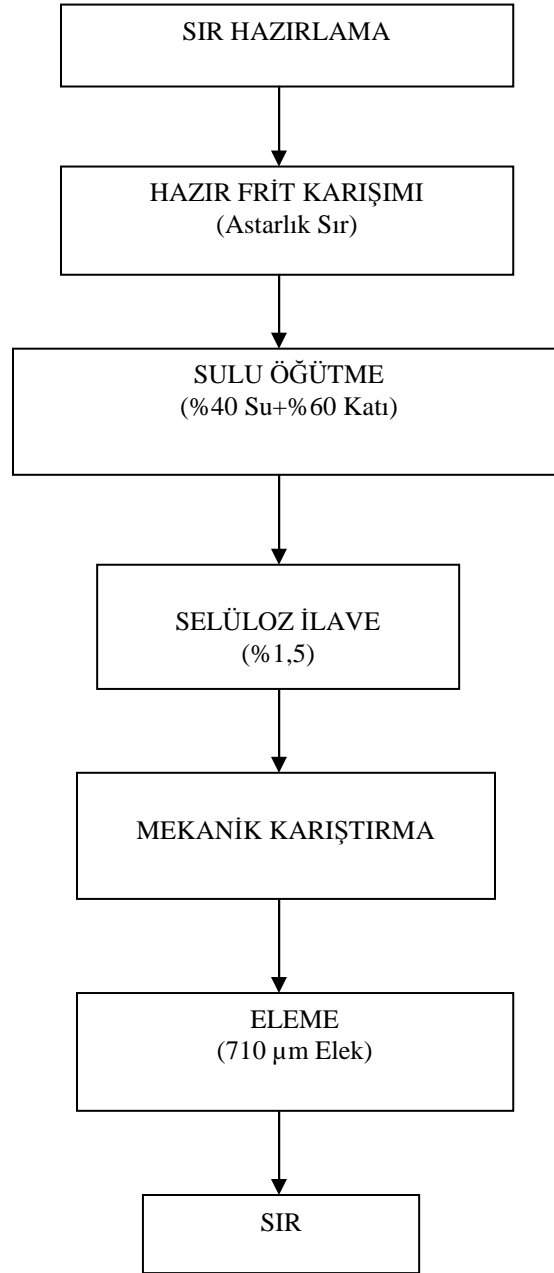
%40 destile su + % 60 astarlık frit kullanılarak hazırlanan sır karışımı, bilyalı değirmende 4 saat boyunca sulu olarak karıştırılmalıdır. 2 kg sır hazırlamak için, bilyalı değirmende kullanılan bilyalar ve miktarları aşağıda verilmiştir:

Büyük bilya (Φ 33mm) 5 adet 347,66 g

Orta bilya (Φ 27 mm) 17 adet 640,96 g

Küçük bilya (Φ 20-18 mm) + En küçük bilya (Φ 15 mm) 514,72 g

Bilyalı değirmen kapatıldıktan sonra bu karışımın pH ve yoğunluğu belirlenmiştir. Sulu sır karışımına, karışımın % 1,5'i kadar, %4'lük selülöz eklenerek, karıştırma işlemine mekanik karıştırıcıda, selülöz homojen bir şekilde dağılana kadar (30-40 dakika) devam edilmiştir. Karıştırma işleminden sonra sır 710 μ m elekten geçirilmiş ve tane boyutu ölçülmüştür. Elek sonrası sır karışımının pH ve yoğunluğu ölçülmüştür.



Şekil 5.15. Sır hazırlama akım şeması

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.

Sırlı pişirim Protherm model fırında rejim uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Tablo 5.8’de verilen sırlı pişirim rejimi ile 950°C sıcaklıkta 20 dakika pişirilmiştir. Soğuma hızı 1.44°C/dakikadır.

Tablo 5.8. 950°C’de uygulanan sırlı pişirme rejimi

Sıcaklık (°C)	Hız (°C/dk)	Süre (Dakika)
25- 100	1,25	60
100- 300	2,22	90
300- 500	2,22	90
500- 600	0,83	120
600- 666	1,1	60
666- 732	1,1	60
732- 798	1,1	60
798- 864	1,1	60
864- 950	1,43	60
950	-	20
TOPLAM PİŞİRİM SÜRESİ :	680 dakika/ 11 saat 20 dakika	
SOĞUMA :	1,44	640
TOPLAM Sırlı PİŞİRİM SÜRESİ:	1320 dakika/ 22 saat	

5.6.2. Sırlı reolojik özelliklerinin belirlenmesi

Çalışmada kullanılan sırlı reolojik özelliklerinin belirlenmesi için pH ve zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

5.6.3. Nihai üründe karakterizasyon çalışmaları

5.6.3.1. Eğilme ve kırılma dayanımı

Sırlı pişirimi gerçekleştirilmiş çini örneklerinde, eğilme ve kırılma dayanımı ölçümü ZWICK/Z250 UNIVERSEL Test cihazından elde edilen veriler kullanılarak denklem 5.3 ve 5.4 yardımıyla hesaplanmıştır.

5.6.3.2.Knoop sertlik testi

35 ve 45 barda preslenmiş, bisküvi pişirimi 950, 1000 ve 1050°C’de yapılmış ve 950°C sırlı pişirim yapılan çinilerde sertlik ölçümleri, ZWICK/ ZHV10 Mikrosertlik

cihazında, 9,807 N yük uygulanarak yapılmıştır. Her üç çini üzerinde 5'er okuma ile çini ürünlere ait Knoop hardness sertlik değerleri ölçülmüştür.

5.6.3.3. % Su emme ve yoğunluk ölçümleri

Çini numunelerinde; su emme, porozite ve yoğunluk ölçümleri; TS EN ISO 10545-3 standardına göre yapılmıştır. Deneyde 3 adet çini karo numunesi kullanılarak elde edilen veriler denklem 5.5, 5.6 ve 5.7'den hesaplanmıştır.

5.6.3.4. SEM ile mikroyapı inceleme

Sırlanmış nihai çini numunelerinin, JEOL/ JSM-6335F – INCA-EDS model SEM ve EDS sistemiyle mikroyapısı ve elementel dağılımı incelenmiştir.

5.6.3.5. Termal genleşme katsayısı ölçümü

Termal genleşme ölçümleri öncesinde; toz frit, 10°C/dk ısıtma hızı ile 1300°C'ye çıkılarak, burada 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. Serbest soğutma uygulanmıştır. 20-24 mm boyutlarında dikdörtgenler prizması şeklinde numuneler, elmas diskli kesici ile kesilerek termal genleşme ölçümlerinde kullanılmıştır.

Masse ve astar karışımları orijinal reçetelerine göre, kuru presleme ile 41x8 mm boyutlarında numuneler hazırlanmıştır. Preslenmiş numuneler, etüvde 110°C'de değişmez ağırlığa kadar kurutulduktan sonra, 2°C/dakika ısıtma hızıyla 950°C'de 1 saat süresince sinterlenmiştir. Sinterlenen numunelerden, 23-25 mm boyutlarında numuneler kesilerek, termal genleşme ölçümlerinde kullanılmıştır.

Tüm katmanların termal genleşmeleri hava atmosferi altında 5°C/dk ısıtma hızlarında ölçülmüştür. Masse ve astar numuneleri oda sıcaklığı ile yaklaşık 1000°C aralığında, frit numunesi ise yaklaşık oda sıcaklığı ile 550°C aralığında çalışılmıştır.

Nihai ürünün termal genişleme ölçümlerinde ise; 35 barda preslenmiş, 950°C'de 1 saat sinterlenmiş, desen uygulanarak, 950°C'de sır pişirimi yapılmış çiniden, 23-25 mm boyutlarında kesilen numuneler kullanılmıştır. Isıtma hızı 2°C/dk seçilmiş ve deney hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Tüm termal genişleme katsayısı ölçümleri NETZSCH marka 402C model Dilatometre cihazında TS EN ISO 10545-8 standardı esas alınarak gerçekleştirilmiştir.

5.4.1.6. Renk ölçümü

Bisküvi pişirimi yapılmış çini numunelerinde olduğu gibi boya yapımında kullanılan pigmentlerin ve nihai ürünlerin (çinilerin) renk ölçümleri de X-Rite (portatif) SP64 model Renk Ölçüm Spektrofotometre cihazında L*, a* ve b* değerleri (CIE L*a*b*) ASTM E313-05 standardına göre ölçülmüştür.

5.4.1.7. Parlaklık ölçümü

Bir yüzeyin parlaklığı, yüzeye gelen ışın yoğunluğunun, yüzeyden yansıyan ışın yoğunluğuna oranı olarak tanımlanmaktadır. Parlaklık, ışığın yansımaya kabiliyetinden dolayı, yüzeyin özellikleriyle doğrudan ilgilidir. Yüzey pürüzlülüğü ve düzensizlikleri ışığın düzgün yansımalarını engellemekte, dolayısıyla, bu da yüzeyin parlaklığını azaltmaktadır. Bunun yanı sıra; yine malzemenin özelliğine bağlı olarak, yüzeye gelen ışınlar, cisim tarafından kısmen kırılmakta ve yansıtma kabiliyetini azaltmaktadır. Tam yansımada; gelen ışın yönünü geldiği açıyla tamamen değiştirip, maksimum parlaklık elde edilirken, yüzeydeki mikro ve makro seviyedeki pürüzlülükler, gelen ışığı değişik açılarda yansıtarak dağıtmakta ve cisim yüzeyi donuk gözükmektedir (mat).

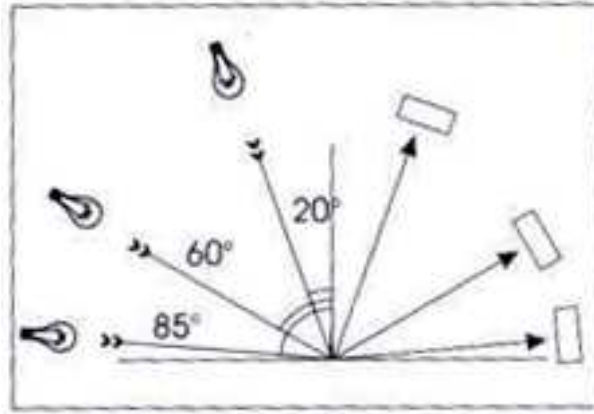
Glossmetreler, yüzeylerin reflektif kalitelerini ölçen cihazlardır. Belirli şiddette parlayan bir ışığın yüzeye çarpıp, geri gelen yansımaya miktarını ölçme prensibiyle çalışırlar. Bu cihazlarda; yarı parlak yüzeylerin parlaklık ölçümü 60°de yapılmakta ve sonuç 10-70 gloss units (parlaklık birimi) aralığında çıkmaktadır. Eğer, 60°de parlaklık değeri 70 gloss unit'i geçiyorsa, yüzeyin yansıtıcılığı yüksek olarak

değerlendirilip, parlaklık ölçümü 20°de yapılarak, yeniden değerlendirilmelidir. Eğer 60°de yapılan ölçümde; parlaklık 10 gloss units değerini geçmiyorsa, yüzey mat olarak kabul edilip, numune yüzeyi 85° geometride ölçülmelidir. Özet ile parlaklık ölçümlerinde 60°de yapılan ölçüm belirleyici olup, numune hakkında ön karara bu ölçümde varıldıktan sonra, yüzeyin parlak ve mat oluşuna göre parlaklık ölçümleri 20 veya 85°de tekrarlanarak sonuca ulaşılmalıdır. Bu projede; yüzey parlaklık ölçümleri Erichsen Picogloss 503 model Glossmetre cihazı ile gerçekleştirilmiştir [49]. Cihaza ait teknik özellikler Tablo 5.9'da ve ölçüm geometrisi de Şekil 5.16'de verilmiştir.

Tablo 5.9. Cihazın teknik özellikleri

Ölçüm geometrisi	20°	60°	85°
Ölçüm alanı (mm)	10x10	9x15	5x38
Ölçüm aralığı (GU)	0-2000	0-1000	0-160

Cihazın ölçüm geometrisi ve ölçümler “ASTM D523-08 Standard Test Method for Specular Gloss” standardı ile uyumludur.



Şekil 5.16. Cihaz ölçüm geometrisi [49].

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

6.1. Hammadde Karakterizasyonu

6.1.1. Hammaddelerin kimyasal ve mineralojik analizleri

Deneylerde kullanılan hammaddelerin XRF ile yapılan kimyasal analiz sonuçları Tablo 6.1-6.15’de verilmiştir. Tablo 6.16’da ise hammaddelerin XRD cihazıyla yapılan kalitatif faz (mineralojik) analizi sonuçları yer almaktadır.

Tablo 6.1. Kuvars 741 numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	% Element	% Oksit
Kuvars 741	Al = 0.190	Al ₂ O ₃ = 0.358
	Ca =0.021	CaO = 0.030
	Cr=0.016	Cr ₂ O ₃ =0.024
	Cu = 0.002	CuO = 0.003
	Fe = 0.148	Fe ₂ O ₃ = 0.211
	K = 0.040	K ₂ O = 0.048
	Mg = 0.059	MgO = 0.098
	Mn = 0.003	MnO ₂ = 0.005
	Ni = 0.001	NiO = 0.001
	O = 53.136	
	S = 0.032	SO ₃ = 0.081
	Si = 46.309	SiO ₂ =99.071
	Ti =0.040	TiO ₂ = 0.067
	Zr = 0.001	ZrO ₂ = 0.255

Tablo 6.2. 644 Sodyum feldspat numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	% Element	% Oksit
644 Sodyum feldspat	Al = 11.377	Al ₂ O ₃ = 21.496
	Ca =0.950	CaO = 1.329
	Cl=0.031	Cl=0.031
	Cr=0.005	Cr ₂ O ₃ =0.008
	Cu = 0.001	CuO = 0.001
	Fe = 0.081	Fe ₂ O ₃ = 0.116
	Ga=0.002	Ga ₂ O ₃ =0.002
	K = 0.209	K ₂ O = 0.251
	Mg = 0.102	MgO = 0.169
	Na = 4.011	Na ₂ O= 5.407
	Ni=0.003	NiO=0.004
	O = 49.922	
	P=0.041	P ₂ O ₅ =0.093
	Rb=0.001	Rb=0.001
	S = 0.009	SO ₃ = 0.022
	Si = 33.146	SiO ₂ =70.910
	Sr=0.051	SrO=0.061
	Ti =0.058	TiO ₂ = 0.097
Y=0.001	Y ₂ O ₃ =0.002	

Tablo 6.3. Grog numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	% Element	% Oksit
Grog	Al =3.672	Al ₂ O ₃ =6.939
	Ca =0.970	CaO = 1.357
	Co =0.004	CoO = 0.005
	Cr=0.009	Cr ₂ O ₃ =0.013
	Cu = 0.009	CuO = 0.012
	Fe = 0.186	Fe ₂ O ₃ = 0.266
	K = 0.179	K ₂ O = 0.215
	Mg = 1.252	MgO = 2.076
	Mn=0.005	MnO ₂ =0.008
	Na = 2.340	Na ₂ O= 3.154
	O = 44.064	
	P=0.039	P ₂ O ₅ =0.090
	Pb=14.221	PbO=15.319
	Rb=0.004	Rb=0.004
	S = 0.056	SO ₃ = 0.140
	Si = 32.767	SiO ₂ =70.099
	Sr=0.004	SrO=0.004
	Ti =0.038	TiO ₂ = 0.064
Zn=0.092	ZnO=0.115	
Zr=0.088	ZrO ₂ =0.119	

Tablo 6.4. Cam numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	% Element	% Oksit
Cam	Al = 1.031	Al ₂ O ₃ =1.947
	Ba=0.021	BaO=0.024
	Ca=8.023	CaO =11.225
	Cl=0.057	Cl=0.057
	Fe =0.055	Fe ₂ O ₃ =0.079
	K= 0.294	K ₂ O = 0.354
	Mg =1.728	MgO = 2.865
	Na=6.084	Na ₂ O=8.201
	O= 47.533	
	P=0.019	P ₂ O ₅ =0.045
	Pb=0.020	PbO=0.021
	Rb=0.001	Rb=0.001
	S=0.170	SO ₃ = 0.426
	Si =34.889	SiO ₂ = 74.639
	Sr=0.005	SrO=0.006
	Ti=0.051	TiO ₂ =0.085
	Zn=0.008	ZnO=0.009
	Zr=0.013	ZrO ₂ =0.017

Tablo 6.5. Mihalıççık kili numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	% Element	% Oksit
Mihalıççık kili	Al = 4.252	Al ₂ O ₃ =8.034
	Ba=0.027	BaO=0.031
	Ca=0.266	CaO =0.372
	Cl=0.037	Cl=0.037
	Cr=0.004	Cr ₂ O ₃ =0.007
	Cu=0.003	CuO=0.003
	Fe =1.469	Fe ₂ O ₃ =2.100
	K= 1.368	K ₂ O = 1.648
	Mg =12.216	MgO = 20.257
	Mn=0.030	MnO ₂ =0.047
	Na=1.589	Na ₂ O=2.141
	Nb=0.001	Nb ₂ O ₅ =0.001
	Ni=0.003	NiO=0.004
	O= 48.153	
	P=0.010	P ₂ O ₅ =0.022
	Pb=0.030	PbO=0.032
	Rb=0.010	Rb=0.010
	S=0.063	SO ₃ = 0.157
	Si =30.298	SiO ₂ = 64.818
	Sr=0.005	SrO=0.006
	Ti=0.150	TiO ₂ =0.250
	Y=0.002	Y ₂ O ₃ =0.002
	Zn=0.004	ZnO=0.005
Zr=0.011	ZrO ₂ =0.015	

Tablo 6.6. Altyapı için işletme sırtı numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	%Element	% Oksit
Altyapı için işletme sırtı	Al = 0.465	Al ₂ O ₃ =0.878
	Ca=1.202	CaO =1.682
	Cu=0.016	CuO=0.020
	Fe =0.083	Fe ₂ O ₃ =0.118
	K= 0.122	K ₂ O = 0.147
	Mg =0.472	MgO = 0.782
	Na=3.085	Na ₂ O=4.159
	O= 28.023	
	Pb=47.111	PbO=50.749
	Rb=0.058	Rb=0.058
	Si =19.344	SiO ₂ = 41.383
	Zn=0.018	ZnO=0.023

Tablo 6.7. Selüloz numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	%Element	% Oksit
Selüloz	Al = 3.034	Al ₂ O ₃ =5.733
	Ca=0.473	CaO =0.662
	Cl=13.112	Cl=13.112
	Cr=0.123	Cr ₂ O ₃ =0.179
	Cu=0.061	CuO=0.076
	Fe =0.794	Fe ₂ O ₃ =1.135
	K= 0.192	K ₂ O = 0.231
	Mo =0.074	MoO ₃ = 0.111
	Na=51.688	Na ₂ O=69.673
	Ni=0.044	NiO=0.056
	O= 26.421	
	Pb=0.127	PbO=0.136
	S=1.794	SO ₃ = 4.480
Si =2.063	SiO ₂ = 4.413	

Tablo 6.8. Aydın kuvarısı numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	% Element	% Oksit
Aydın kuvarısı	Al = 0.662	Al ₂ O ₃ = 1.250
	Ca =0.089	CaO = 0.125
	Cl=0.029	Cl=0.029
	Cr=0.011	Cr ₂ O ₃ =0.015
	Cu = 0.002	CuO = 0.002
	Fe = 0.079	Fe ₂ O ₃ = 0.113
	K = 0.183	K ₂ O = 0.221
	Mg = 0.018	MgO = 0.031
	Na = 0.115	Na ₂ O= 0.155
	O = 52.978	
	P=0.017	P ₂ O ₅ =0.039
	Pb=0.003	PbO=0.003
	S = 0.019	SO ₃ = 0.047
	Si = 45.790	SiO ₂ =97.960
	Ti =0.006	TiO ₂ = 0.010

Tablo 6.9. 501 Sodyum feldspat numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	% Element	% Oksit
501 Sodyum feldspat	Al =10.329	Al ₂ O ₃ =19.516
	Ca =0.527	CaO = 0.737
	Cr=0.003	Cr ₂ O ₃ =0.005
	Cu = 0.001	CuO = 0.001
	Fe = 0.048	Fe ₂ O ₃ = 0.069
	Ga= 0.002	Ga ₂ O ₃ =0.002
	K = 0.172	K ₂ O = 0.207
	Mg = 0.111	MgO = 0.184
	Na = 4.342	Na ₂ O= 5.853
	O = 50.118	
	P=0.062	P ₂ O ₅ =0.141
	S = 0.006	SO ₃ = 0.015
	Si = 34.188	SiO ₂ =73.140
	Sr=0.018	SrO=0.022
	Ti =0.039	TiO ₂ = 0.065
	Y= 0.001	Y ₂ O ₃ =0.001
Zn=0.025	ZnO=0.031	
Zr=0.008	ZrO ₂ =0.010	

Tablo 6.10. Zirkon silikat numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	% Element	% Oksit
Zirkon silikat	Al = 0.403	Al ₂ O ₃ =0.761
	Ca=0.032	CaO =0.045
	Fe =0.048	Fe ₂ O ₃ =0.068
	Hf=1.083	HfO ₂ =1.277
	Mg =0.063	MgO = 0.105
	Mn=0.016	MnO ₂ =0.025
	O= 34.411	
	Sb=0.073	Sb ₂ O ₃ =0.087
	Si =14.386	SiO ₂ = 30.777
	Ti=0.075	TiO ₂ =0.125
	Y=0.150	Y ₂ O ₃ =0.190
	Zn=0.009	ZnO=0.011
	Zr=49.250	ZrO ₂ =66.527

Tablo 6.11. Çinko oksit numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	% Element	% Oksit
Çinko oksit (ZnO)	Al =0.040	Al ₂ O ₃ =0.076
	Ni= 0.007	NiO = 0.009
	O = 19.873	
	Pb=0.023	PbO =0.025
	S = 0.034	SO ₃ = 0.084
	Si = 0.204	SiO ₂ =0.436
	Zn=79.657	ZnO=99.150
	Zr=0.162	ZrO ₂ =0.219

Tablo 6.12. Astarlık sır (frit) numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	% Element	% Oksit
Astarlık sır (frit)	Al = 0.416	Al ₂ O ₃ =0.786
	Ca=1.304	CaO =1.824
	Cu=0.009	CuO=0.011
	Fe =0.083	Fe ₂ O ₃ =0.119
	K= 0.113	K ₂ O = 0.136
	Mg =0.312	MgO = 0.518
	Na=2.475	Na ₂ O=3.336
	O= 28.350	
	Pb=46.953	PbO=50.579
	Rb=0.056	Rb=0.056
	Si =19.929	SiO ₂ = 42.636

Tablo 6.13. Kil 248 numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	% Element	% Oksit
Kil 248	Al = 18.443	Al ₂ O ₃ =34.848
	Ba=0.064	BaO=0.071
	Ca=0.180	CaO =0.252
	Cr=0.011	Cr ₂ O ₃ =0.016
	Cu=0.007	CuO=0.008
	Fe =0.593	Fe ₂ O ₃ =0.848
	Ga=0.004	Ga ₂ O ₃ =0.006
	K= 1.178	K ₂ O = 1.419
	Mg =0.204	MgO = 0.339
	Mn=0.004	MnO ₂ =0.006
	Na=0.103	Na ₂ O=0.139
	Nb=0.002	Nb ₂ O ₅ =0.003
	Ni=0.004	NiO=0.005
	O= 50.055	
	P=0.059	P ₂ O ₅ =0.136
	Pb=0.013	PbO=0.013
	Rb=0.008	Rb=0.008
	S=0.122	SO ₃ = 0.305
	Si =28.275	SiO ₂ = 60.490
	Sr=0.043	SrO=0.051
	Ti=0.596	TiO ₂ =0.994
	Y=0.004	Y ₂ O ₃ =0.005
	Zn=0.002	ZnO=0.002
Zr=0.027	ZrO ₂ =0.036	

Tablo 6.14. Kil 276 numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	% Element	% Oksit
Kil 276	Al = 18.499	Al ₂ O ₃ =34.952
	Ba=0.040	BaO=0.045
	Ca=0.459	CaO =0.642
	Cl=0.042	Cl=0.042
	Cr=0.015	Cr ₂ O ₃ =0.022
	Cu=0.004	CuO=0.006
	Fe =0.560	Fe ₂ O ₃ =0.801
	Ga=0.004	Ga ₂ O ₃ =0.006
	K= 1.274	K ₂ O = 1.534
	Mg =0.212	MgO = 0.352
	Mn=0.003	MnO ₂ =0.005
	Na=0.121	Na ₂ O=0.163
	Nb=0.001	Nb ₂ O ₅ =0.002
	Ni=0.004	NiO=0.005
	O= 49.924	
	P=0.029	P ₂ O ₅ =0.067
	Pb=0.006	PbO=0.006
	Rb=0.009	Rb=0.009
	S=0.050	SO ₃ = 0.124
	Si =28.188	SiO ₂ = 60.303
	Sr=0.010	SrO=0.012
Ti=0.521	TiO ₂ =0.868	
Y=0.003	Y ₂ O ₃ =0.004	
Zn=0.001	ZnO=0.002	
Zr=0.021	ZrO ₂ =0.028	

Tablo 6.15. Şeffaf sır numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	% Element	% Oksit
Şeffaf sır	Al = 8.087	Al ₂ O ₃ =15.280
	As=0.017	As ₂ O ₃ =0.023
	Ba=0.035	BaO=0.039
	Ca=4.676	CaO =6.542
	Cr=0.005	Cr ₂ O ₃ =0.008
	Cu=0.003	CuO=0.003
	Fe =0.177	Fe ₂ O ₃ =0.253
	Ga=0.002	Ga ₂ O ₃ =0.002
	K= 0.374	K ₂ O = 0.450
	Mg =0.239	MgO = 0.397
	Mn=0.003	MnO ₂ =0.004
	Na=2.616	Na ₂ O=3.526
	O= 49.301	
	P=0.098	P ₂ O ₅ =0.224
	Pb=0.060	PbO=0.065
	Rb=0.003	Rb=0.003
	S=0.007	SO ₃ = 0.018
	Si =34.002	SiO ₂ = 72.741
	Sr=0.105	SrO=0.124
	Ti=0.130	TiO ₂ =0.218
	Y=0.002	Y ₂ O ₃ =0.002
Zn=0.019	ZnO=0.024	
Zr=0.040	ZrO ₂ =0.055	

Tablo 6.16. Hammadde kalitatif faz (mineralojik) analizleri

Hammadde adı	Fazlar	
	Bileşim Adı	Kimyasal Formül
Kuvars 741	Kuvars	SiO ₂
	Feldspat	Cinsi lab.da tespit edilememektedir.
644 Sodyum feldspat	Feldspat	Cinsi lab.da tespit edilememektedir.
Grog	Kuvars	SiO ₂
	Feldspat	Cinsi 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	Cinsi lab.da tespit edilememektedir.
	Kuvars	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	Kuvars	SiO ₂
	Amorf bir yapı	Camsı yapılarda XRD'de tanımlama yapılamaz.
Selüloz	Organik yapı	Tanımlaması lab.da yapılamaz.
Aydın kuvarası	Kuvars	SiO ₂
	Feldspat	Cinsi lab.da tespit edilememektedir.
501 Sodyum feldspat	Feldspat	Cinsi lab.da tespit edilememektedir.
Zirkon silikat	Zirkon	ZrSiO ₄
Çinko oksit (ZnO)	Zinkit	ZnO
Astarlık sır (frit)	Kuvars	SiO ₂
	Amorf bir yapı	Camsı yapılarda XRD'de tanımlama yapılamaz.
Kil 248	Kuvars	SiO ₂
	Kaolen	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	Feldspat	Cinsi lab.da tespit edilememektedir.
	İllit	(K,H ₃ O)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂
Kil 276	Kuvars	SiO ₂
	Feldspat	Cinsi lab.da tespit edilememektedir.
	Kaolen	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	İllit	(K,H ₃ O)Al ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂
Şeffaf sır	Amorf bir yapı	Camsı yapılarda XRD'de tanımlama yapılamaz.
	Kaolen	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	Kuvars	SiO ₂

6.1.2. Hammaddelerin tane boyutu

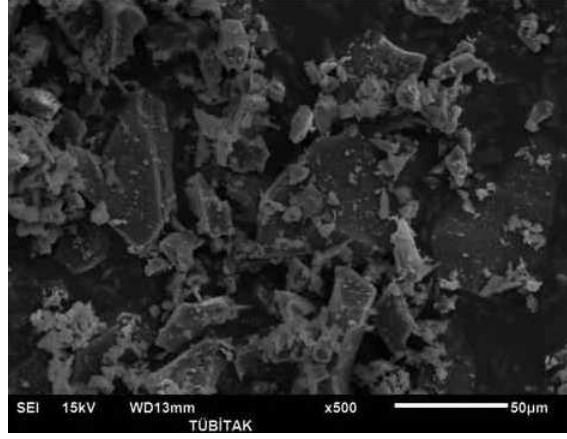
Deneylerde kullanılan hammaddelerin tane boyut analizleri Tablo 6.17.'de verilmiştir.

Tablo 6.17. Hammaddelerin tane boyut ölçüm sonuçları

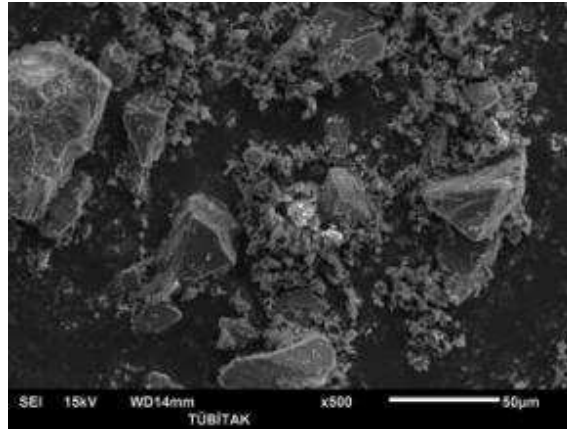
Hammadde	% 10'u (μm)	% 50'si (μm)	% 90'ı (μm)
Kuvars 741	4.74	46.45	129.57
644 Sodyum feldspat	1.85	20.68	75.16
Grog	3.33	31.68	102.31
Cam	8.31	55.70	211.90
Mihalıççık kili	0.77	3.79	13.55
Altyapı için işletme sırası	10.61	57.71	168.11
Aydın kuvarsı	1.81	13.35	45.63
501 Sodyum feldspat	2.31	21.13	65.09
Zirkon silikat (ZnO)	0.59	1.59	3.84
Çinko oksit	0.62	1.44	3.57
Astarlık sır (Frit)	12.13	57.82	190.28
Kil 248	1.59	3.78	29.34
Kil 276	0.90	7.15	49.46
Şeffaf sır	1.32	7.61	27.62
GS 2836 (Kırmızı pigment)	5.66	13.06	29.11
GS 318 (Sarı pigment)	1.57	8.01	20.74
GS 115 (Yeşil pigment)	1.87	6.86	18.98
Bakır oksit (Cu_2O)	2.02	4.84	10.85
GS 351 (Kobalt pigment)	3.06	7.98	16.42
Siyah pigment	0.96	2.78	6.93

6.1.3. Hammaddelerin Mikroyapıları

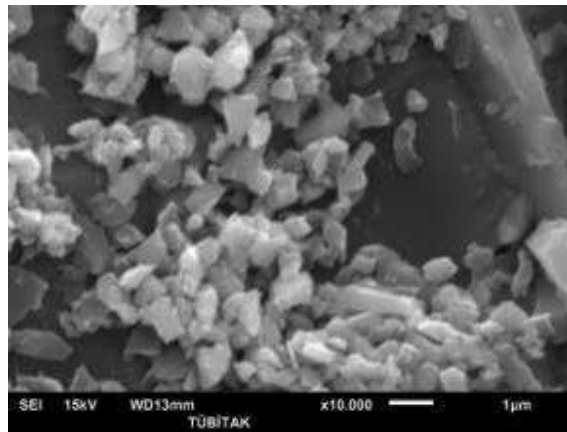
Deneylede kullanılan hammaddelerin mikroyapı görüntüleri Şekil 6.1-6.15'de gösterilmiştir.



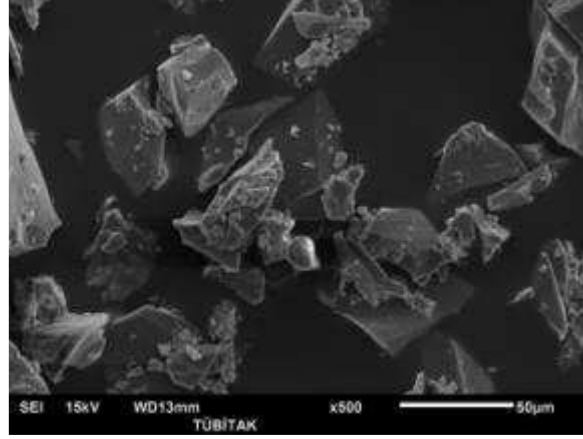
Şekil 6.1. Kuvars 741 numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü



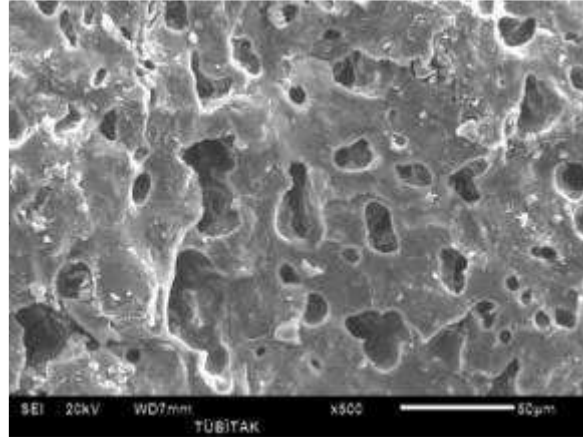
Şekil 6.2. 644 Sodyum feldspat numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü



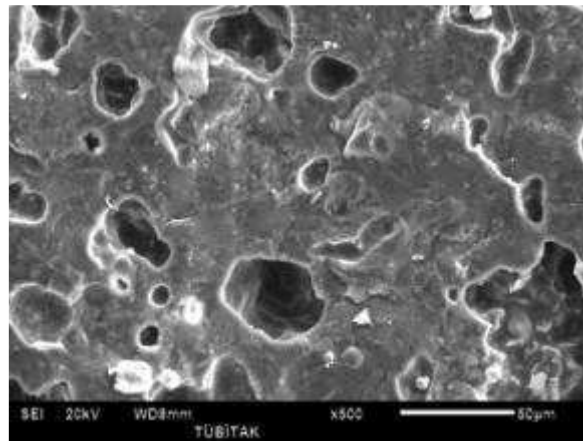
Şekil 6.3. Grog numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü



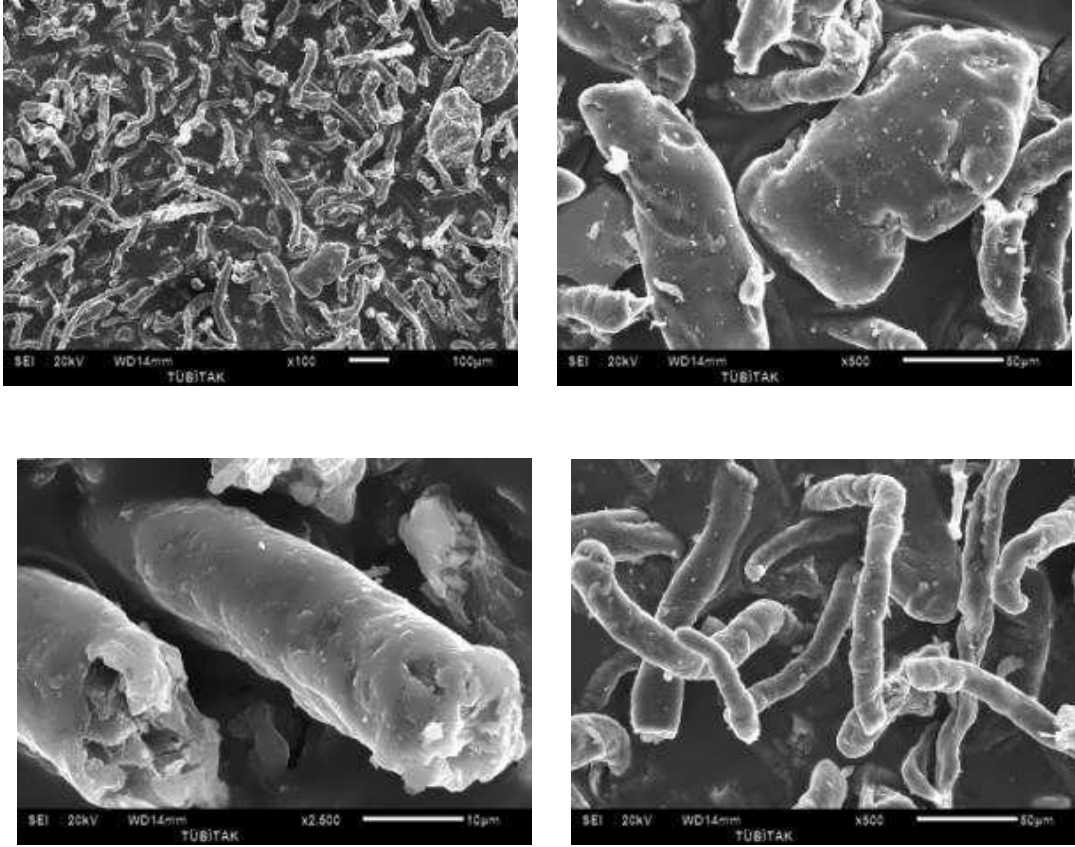
Şekil 6.4. Cam numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü



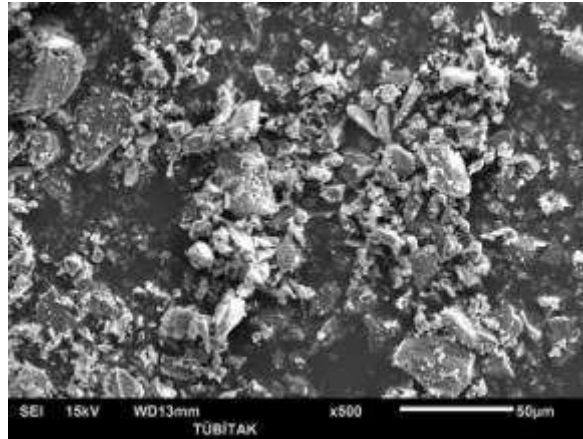
Şekil 6.5. Mihaliççık kili numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü



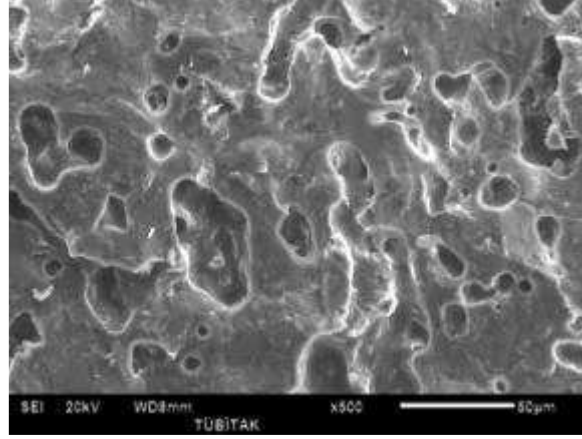
Şekil 6.6. Altyapı için işletme sırası numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü



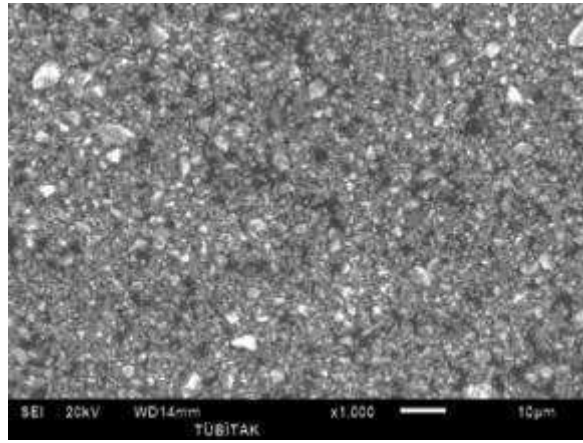
Şekil 6.7. Selüloz numunesine ait SEM mikroyapı görüntüleri



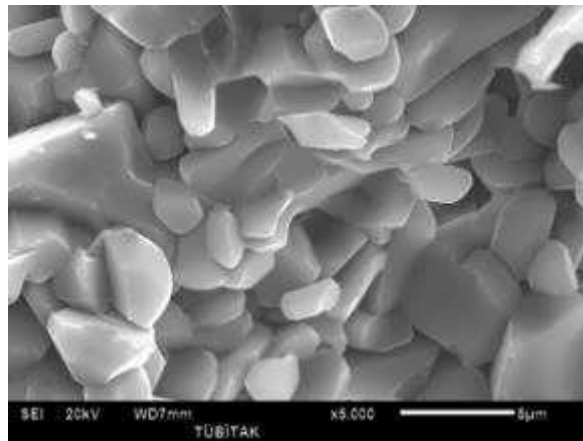
Şekil 6.8. Aydın Kuvarısı numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü



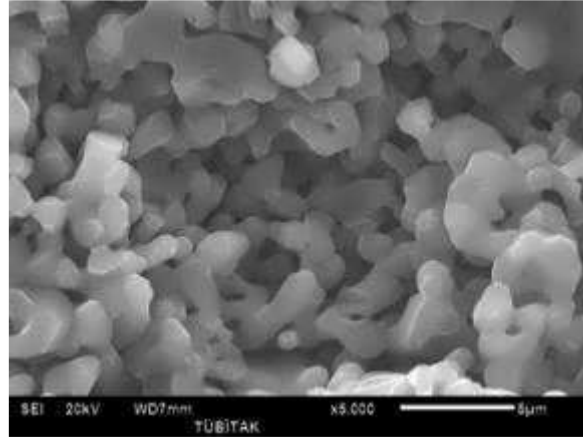
Şekil 6.9. 501 Sodyum feldspat numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü



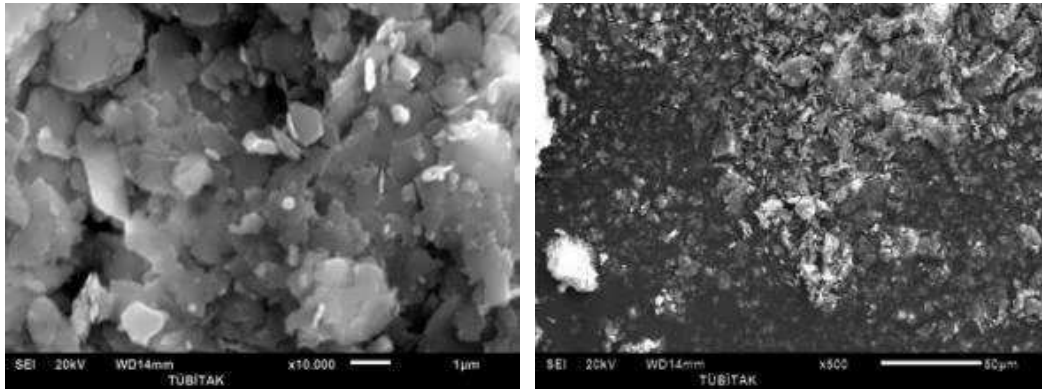
Şekil 6.10. Zirkon silikat numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü



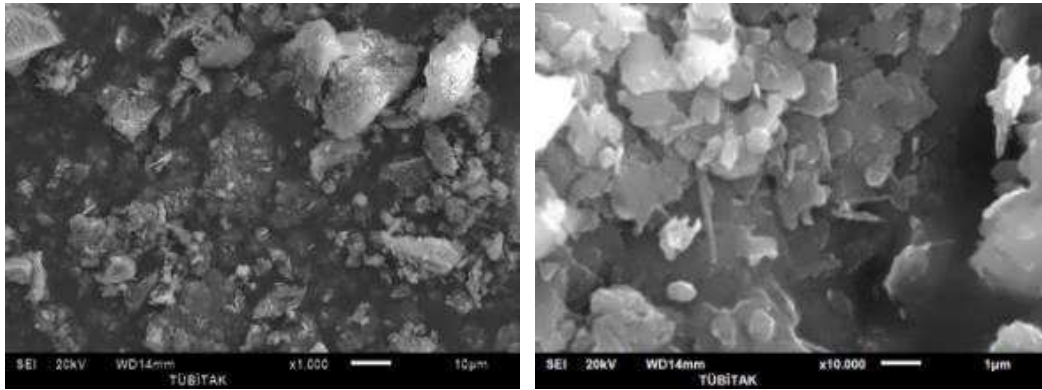
Şekil 6.11. Çinko oksit (ZnO) numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü



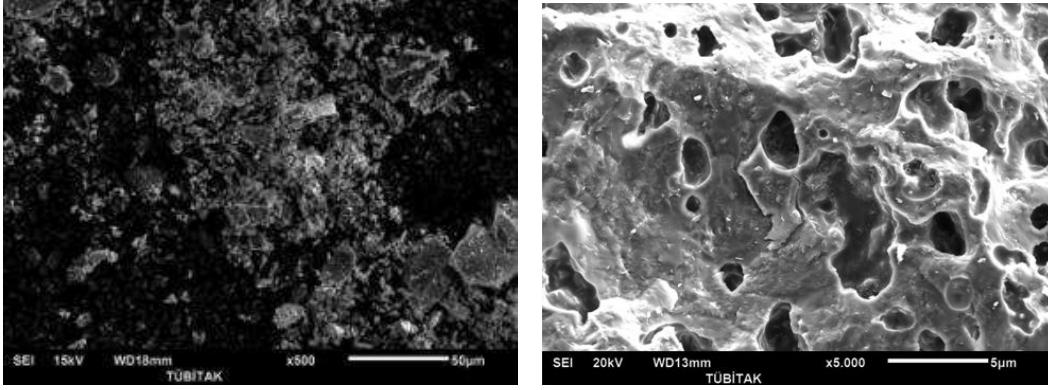
Şekil 6.12. Astarlık sır (Frit) numunesine ait SEM mikroyapı görüntüsü



Şekil 6.13. Kil 248 numunesine ait SEM mikroyapı görüntüleri



Şekil 6.14. Kil 276 numunesine ait SEM mikroyapı görüntüleri



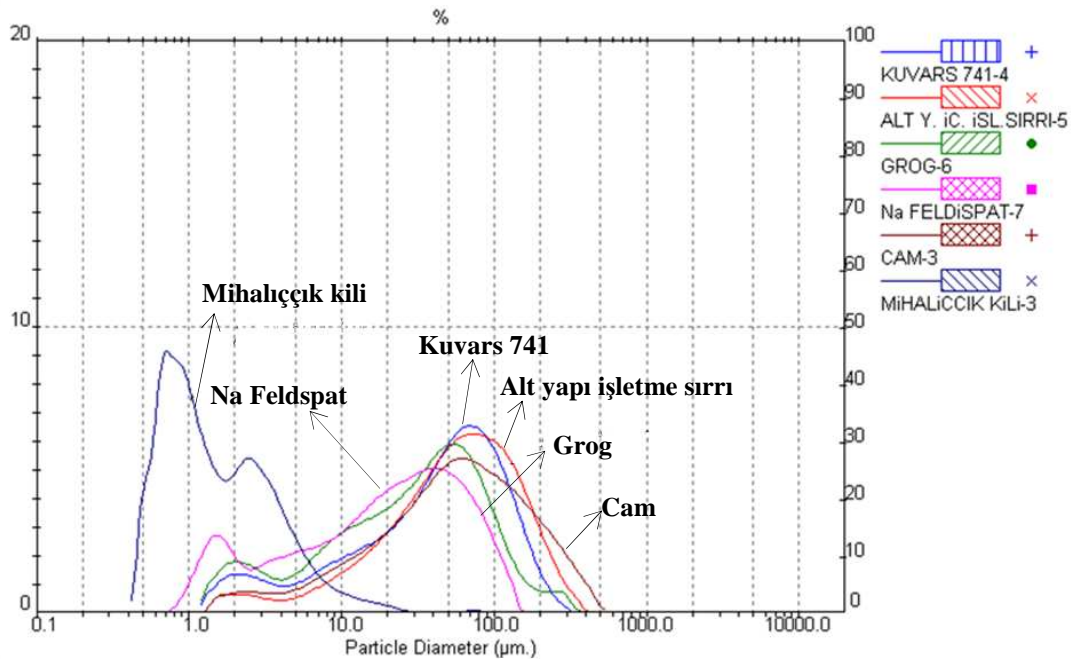
Şekil 6.15. Şeffaf sır numunesine ait SEM mikroyapı görüntüleri

6.2. Masse

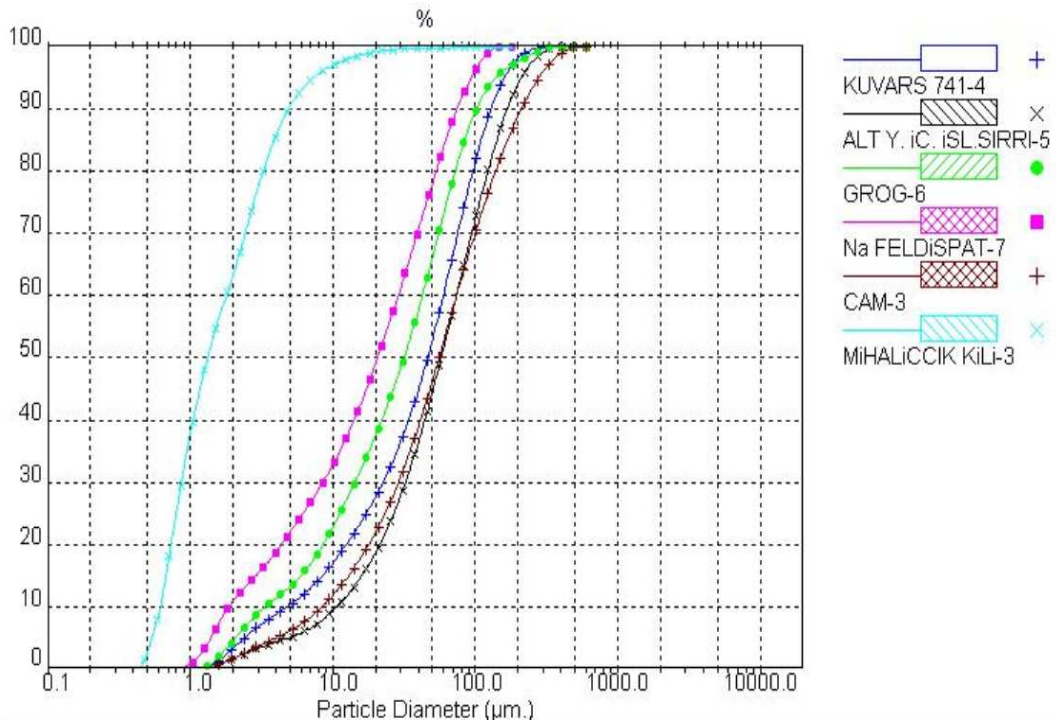
Çini üretiminin ilk aşaması masse için ilk aşama çamur hazırlanmıştır. Hazırlanan masse karışımının viskozitesi: 386 cP ve karışım pH'sı: 10,85 olarak ölçülmüştür.

İznic Vakfı'ndan % 50,4 sulu olarak gelen ve hammadde karışımına bu şekilde eklenen, Mihaliççık kiline ait viskozite ve pH değerleri ise; sırasıyla 2100 cP ve 9,3'tür. Çamur karışımının homojen dağılmasını sağlayabilmek için öncelikle, %96 su+ %4 toz selüloz (%4'lük CMC) hazırlanmış olup karışıma % 1,5 oranında eklenmeden pH ve viskozitesi ölçülmüştür. Viskozite: 1520-1540 cP (sıcaklık ~80°C), 2280-2320 cP (oda sıcaklığında) ve pH:6,65 olarak bulunmuştur.

Selüloz ilaveli çamur (%60 su + %40 katı); mekanik karıştırıcıda 2 saat süresince karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında pH:10,8, viskozite:450 cP olarak ölçülmüştür. Üretim akım şemasına göre; 2 saat karıştırma sonrası 1. ve masse karışımının kurutulularak, tekrar öğütülmesini takiben presleme öncesi 2. Tane boyut ölçümü yapılarak Tablo 6.18'de verilmiştir. Hammaddelerin boyut dağılım ve kümülatif elek altı eğrileri ise Şekil 6.16 ve 6.17'de gösterilmiştir. 1. ve 2. tane boyut ölçümleri de sırasıyla Şekil 6.18 ve 6.19'da verilmiştir.



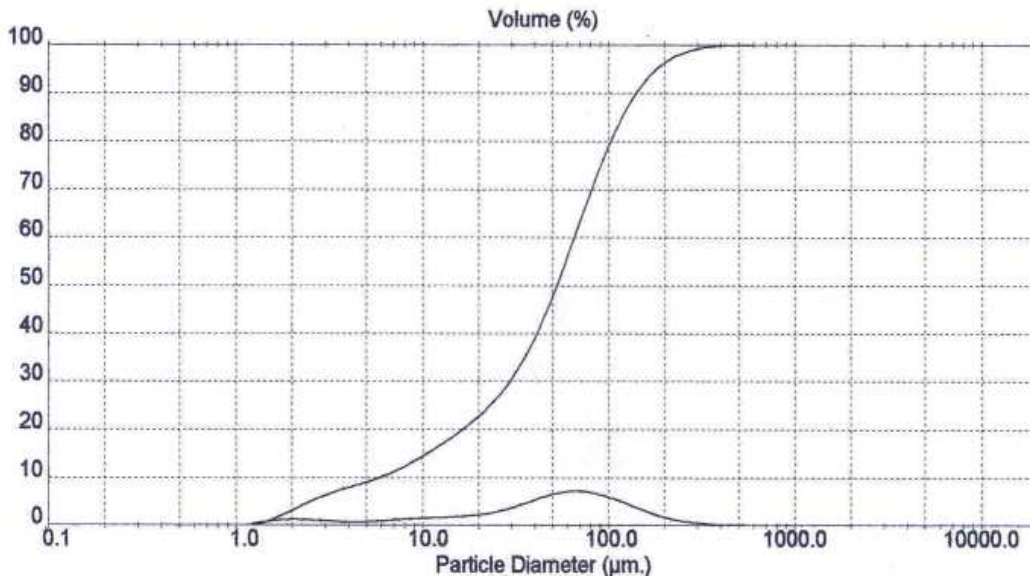
Şekil 6.16. Masse reçetesine giren hammaddelerin tane boyut dağılımı



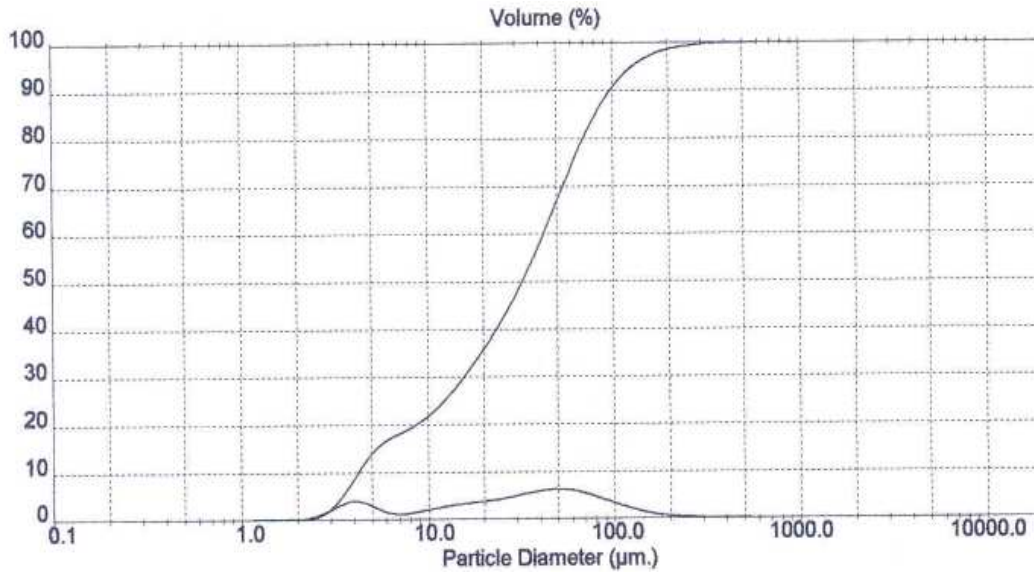
Şekil 6.17. Masse reçetesine giren hammaddelerin kümülatif elek altı eğrisi

Tablo 6.18. Masse karışımların tane boyut ölçüm sonuçları

Numune Kod No	%10'u (μm)	%50'si (μm)	%90'ı (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



Şekil 6.18. 2 saat karıştırma sonrası masse karışımının dağılım ve elek altı grafiği



Şekil 6.19. Kuru presleme öncesi masse karışımının dağılım ve elek altı eğrisi

Etiv sonrası kurutulmuş karışımın, homojenliğini sağlamak için 30 dakika boyunca 74 devir/dakika hızla öğütülmüştür.

Masse karışımları hazırlandıktan, su ile karıştırılıp, öğütülüp, elekten geçirilip, kurutulduktan sonra gerçekleştirilen XRF sonuçları Tablo 6.19’da verilmiştir.

Tablo 6.19. Masseye ait XRF Spektrometre ile kimyasal analiz

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

6.3. Astar

6.3.1. Astar hazırlama

Sulu olarak 500µm elekten geçirilen astar karışımında eleme sonrası yoğunluk, tane boyut, pH ve viskozite ölçümleri yapılarak, sonuçlar aşağıda verilmiştir:

Astar karışımı hazırlandıktan, su ile karıştırılıp, öğütülüp, elekten geçirilip, kurutulduktan sonra gerçekleştirilen XRF sonuçları Tablo 6.20’de verilmiştir.

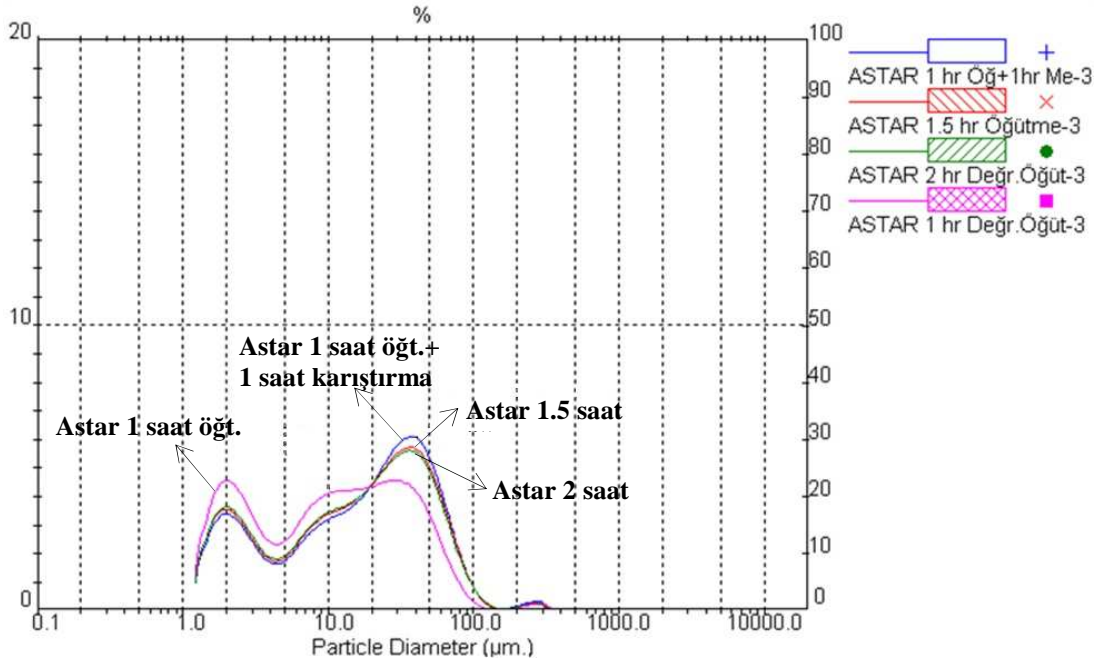
Tablo 6.20. Astarla ait XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

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	

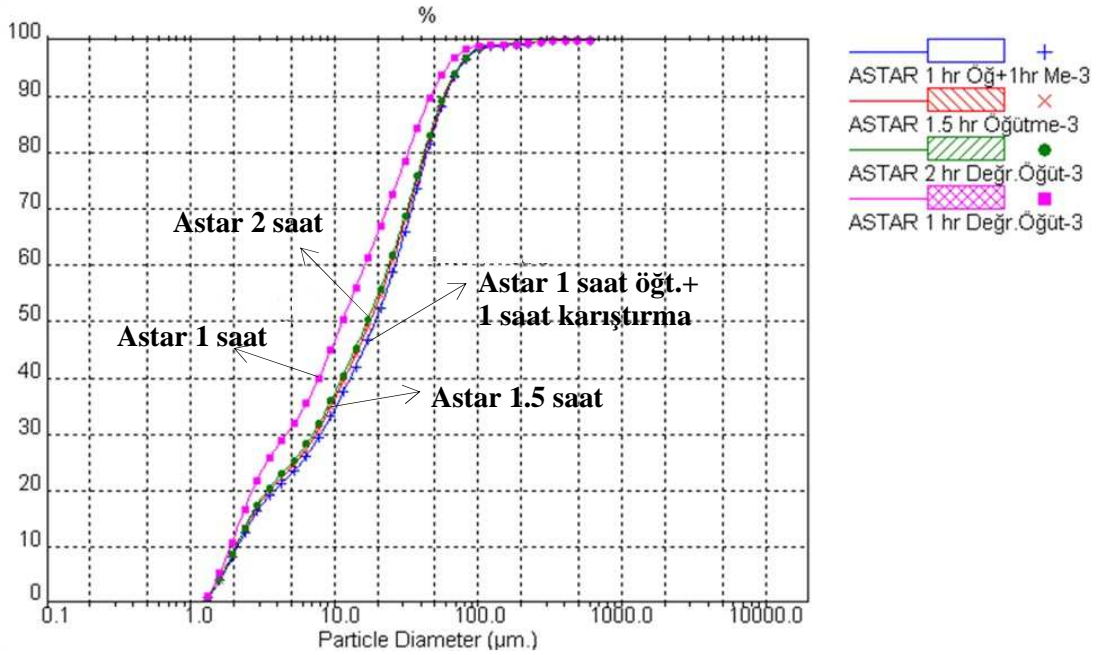
1 saatlik karıştırma süresi sonucunda hazırlanan astar karışımı, masse üzerine uygulandığında yer yer toplandığı ve astar kalınlaşması olduğu görülmüştür. Bu nedenle astarın reolojik özelliklerinin daha detaylı incelenmesine karar verilmiş ve farklı sürelerde öğütülmüş ve karıştırılmıştır. Farklı sürelerde öğütülen ve karıştırılan astarın tane boyutları Tablo 6.21’de, tane boyut ve kümülatif elek altı grafiği de Şekil 6.20-6.21’de verilmiştir.

Tablo 6.21. Farklı sürelerde öğütülmüş ve karıştırılmış astar karışımlarına ait tane boyutlar

Astar Kodu	%10’u (µm)	%50’u (µm)	%90’u (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 6.20. Farklı sürelerde öğütülmüş ve karıştırılmış astar karışımlarına ait tane boyut dağılım grafiği



Şekil 6.21. Farklı sürelerde öğütülmüş ve karıştırılmış astar karışımlarına ait kümülatif elek altı grafiği

Birim yüzey için tüketilen astar miktarı Tablo 6.22’de verilmiştir.

Tablo 6.22. Astar özellikleri

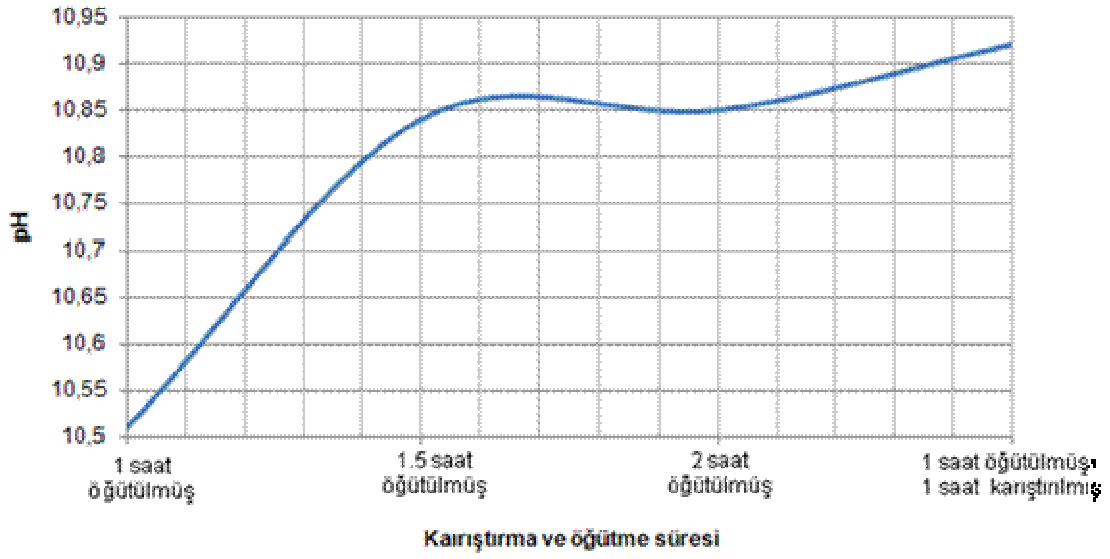
Astar	Yoğunluk (g/cm³)	Astardaki su miktarı (%)	Astar kuru madde miktarı (%)	Birim yüzey için tüketilen astar miktarı (g/cm²)
	1.77	31.5	68.5	0.317

Astarlanan plakalar, etüvde 105°C’de sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulduktan sonra elektrikli fırında 2°C ısıtma hızı ile ısıtılarak, 950-100-1050°C sıcaklıklarda 1 saat süre ile bisküvi pişirimleri yapılmıştır. Soğutma hızı 1.44°C uygulanmıştır. Preslenen masselerin astarlanması akıtma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Astarlanmış masseler, 80°C’de ~2 saat, 110°C’de ~22 saat değişmez ağırlığa kadar kurutulmuştur.

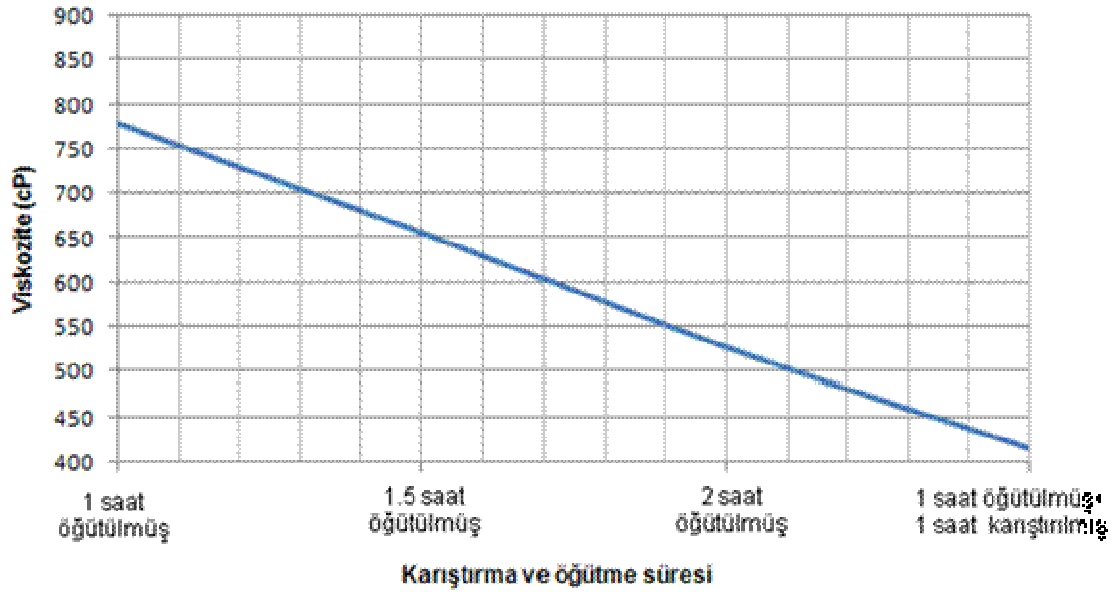
6.3.2. Astarın reolojik özellikleri

Reolojik özelliklerin belirlenmesi ve zetapotansiyel analizleri; tanelerin yüzey özelliklerinin incelenmesi, kil-su kolloidal sistemlerinde flokülasyon, koagülasyon ve dispersiyon şartlarının araştırılması ve en uygun akışkanlık şartlarının belirlenmesi için önemlidir.

Astarın reolojik özelliklerini belirlemek için; astar sulu karışımının karıştırma ve öğütme süresine karşı yapılan pH ve viskozite ölçümleri Şekil 6.22 ve 6.23’te verilmiştir.

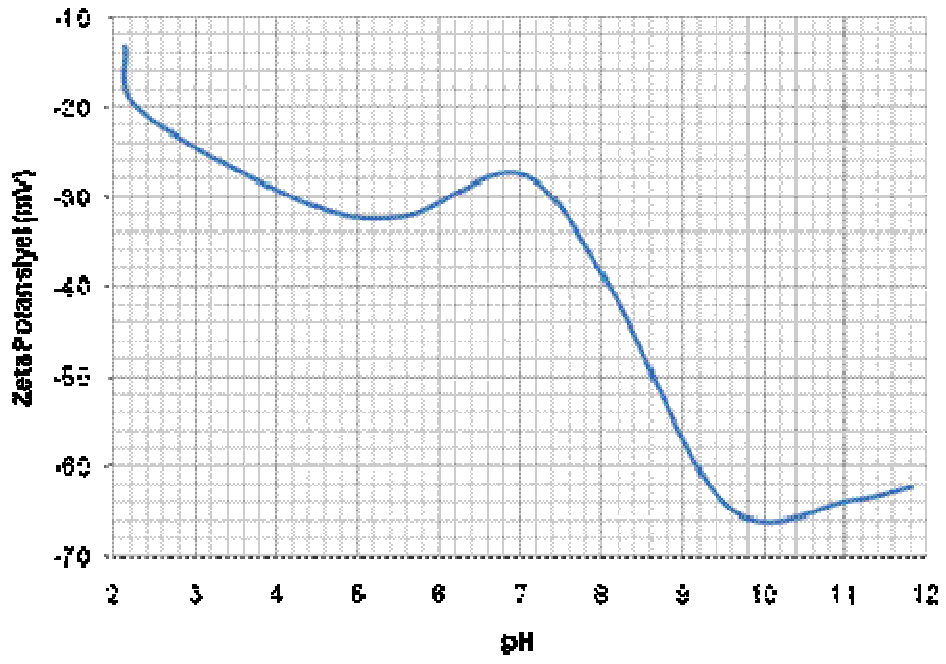


Şekil 6.22. Astarın karıştırma ve öğütme süresine bağlı olarak pH değişim grafiği

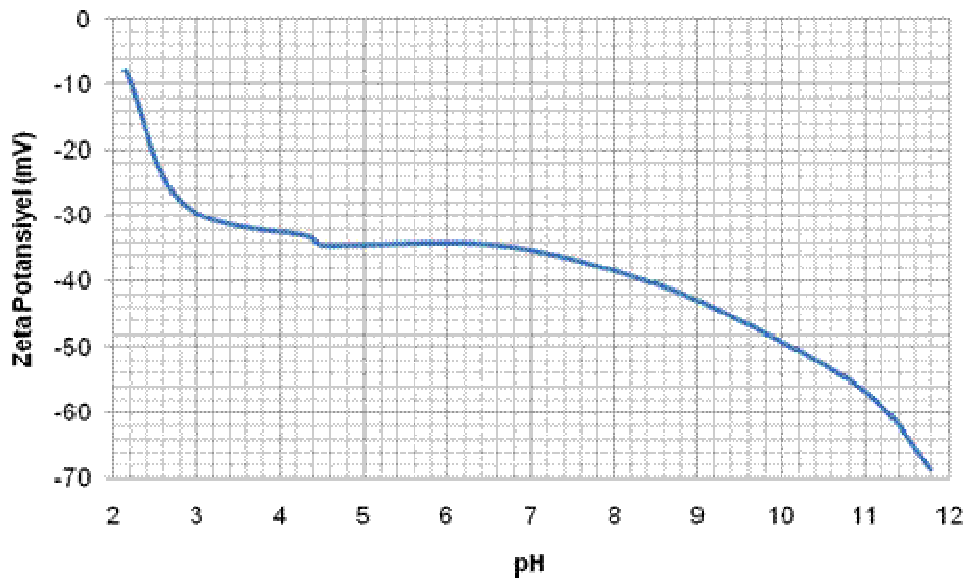


Şekil 6.23. Astarın karıştırma ve öğütme süresine bağlı olarak viskozite değişim grafiği

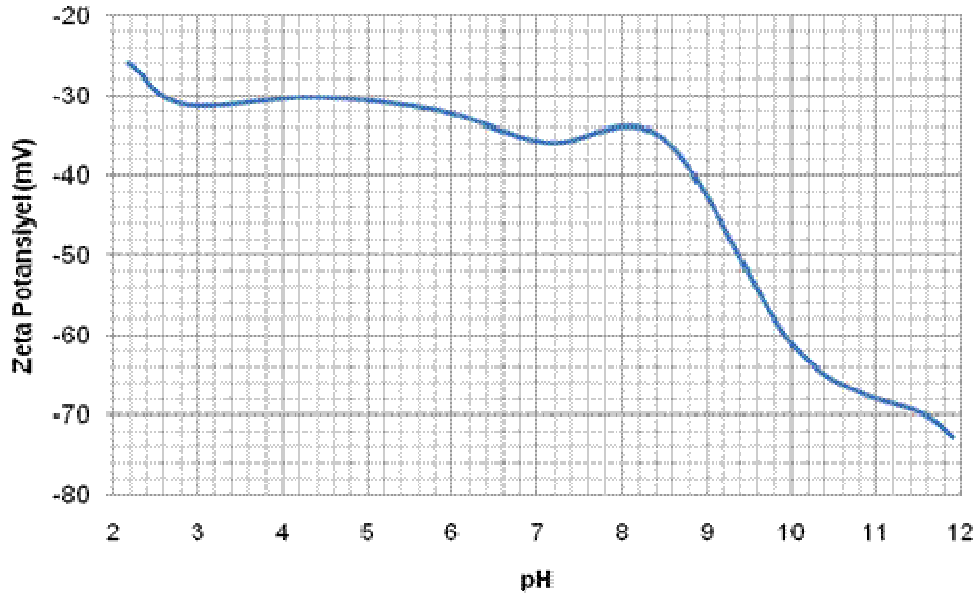
Astarın karıştırma süresine bağlı olarak viskozitenin (akmaya karşı direnç) azaldığı gözlenmiştir. 4 durumda öğütülen astar karışımlarının her biri için pH'ya karşı zetapotansiyel ölçümleri Şekil 6.24-6.27'de verilmiştir. Astar karışımlarının izoelektrik noktaları (elektriksel yüklerin sıfırlandığı nokta) ile, karıştırma sonrası pH ve viskozite değerleri Tablo 6.23'te verilmiştir.



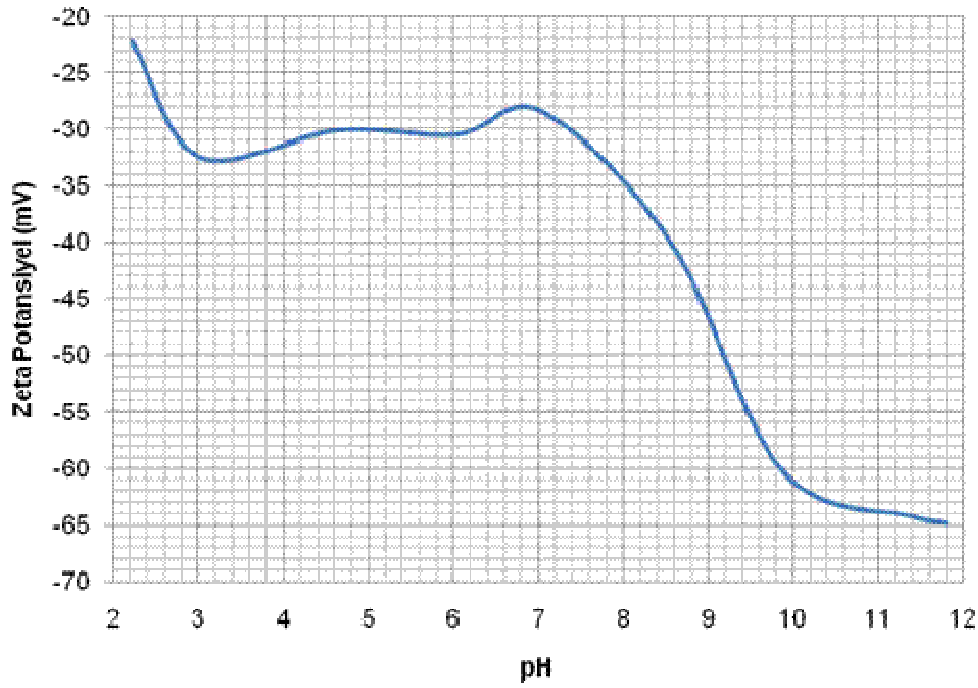
Şekil 6.24. 1 saat bilyalı değirmende öğütülmüş astara ait zeta potansiyel eğrisi



Şekil 6.25. 1,5 saat bilyalı değirmende öğütülmüş astara ait zeta potansiyel eğrisi



Şekil 6.26. 2 saat bilyalı değirmende öğütülmüş astara ait zeta potansiyel eğrisi



Şekil 6.27. 1 saat bilyalı değirmende öğütülmüş ve 1 saat mekanik karıştırıcıda karıştırılmış astara ait zeta potansiyel eğrisi

Tablo 6.23. 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

Şekil 6.24-6.27’de ile Tablo 25’te birlikte değerlendirildiklerinde; öğütme sürelerine göre zetapotansiyel değerlerinin en kararlı biçimde değişim gösterdiği süre olarak, astarın 1,5 saat bilyalı değirmende öğütülmesi seçilmiştir.

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. Bu nedenle ve işletmeye uygulandığında ekonomik olması açısından, bundan sonraki çalışmalarda öğütmenin bilyalı değirmende 1,5 saat olarak uygulanmasına karar verilmiştir. Bu şekilde hazırlanan astarların, masse üzerine uygulanmasında, astar hataları ve topaklaşmalar görülmemiştir.

6.4. Bisküvi Pişirim

6.4.1. Bisküvi pişirimi sonrası karakterizasyon

6.4.1.1. % Boyutsal küçülme

Boyutsal küçülme ölçümleri Tablo 6.24. de verilmiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ve presleme basıncıyla % küçülme değerleri artış göstermektedir. Sıcaklığın artışı daha iyi ve daha çok sinterlenmenin oluşumuna neden olmakta olup buda boyutsal küçülmeyi arttırmaktadır. Presleme basıncının artması da tozların daha iyi sıkışması sonucu daha fazla küçülmeye neden olmaktadır.

Tablo 6.24. 35 ve 45 barda preslenmiş bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin farklı sıcaklıklara bağlı olarak değişen pişme küçülmeleri (%)

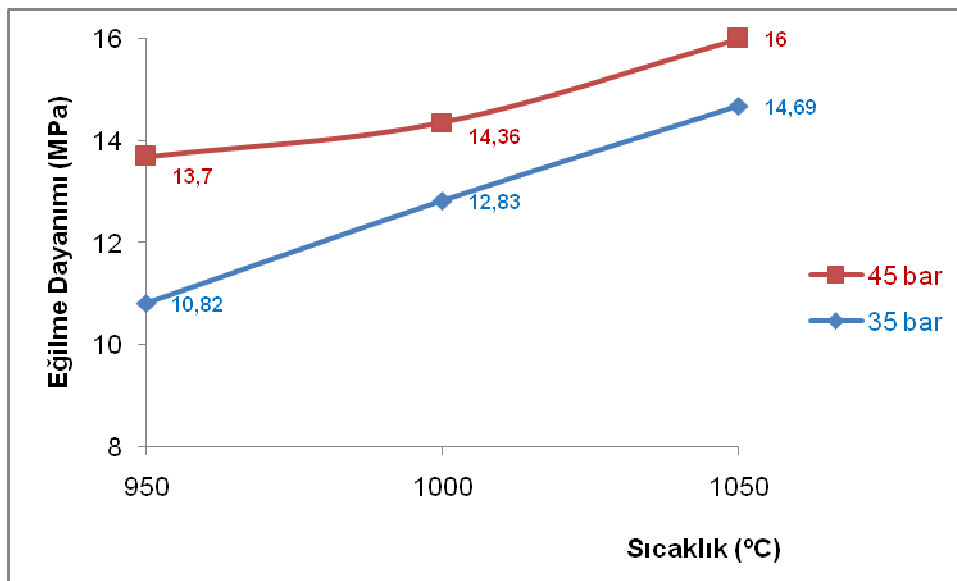
Sıcaklık (°C)	Uzunluk		Yükseklik	
	35 bar	45 bar	35 bar	45 bar
950	1.330	0.683	1.334	1.199
1000	2.687	1.448	2.777	2.637
1050	4.415	2.155	4.669	6.784

6.4.1.2. Eğilme ve kırılma dayanımı

Pişirim sıcaklığına bağlı olarak değişen eğilme ve kırılma dayanım sonuçları Tablo 6.25 ve Şekil 6.28’de verilmiştir.

Tablo 6.25. 35 bar basınç uygulanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak değişen eğilme dayanımı testleri (10 numuneden ortalama alınmıştır)

Numune Kodu	Eğilme Dayanımı (MPa)	
	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



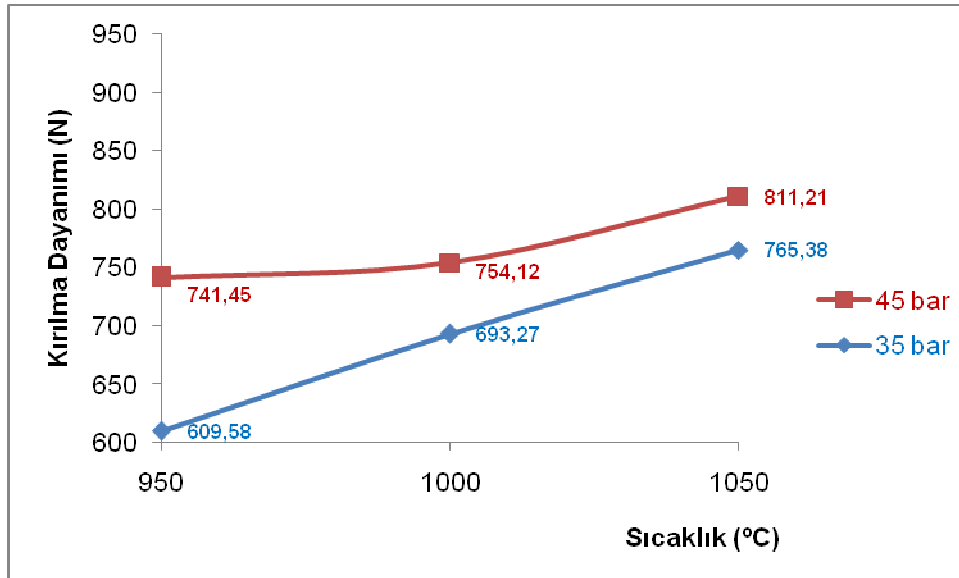
Şekil 6.28. Bisküvi pişiriminde farklı sıcaklıklara bağlı olarak değişen eğilme dayanımları

Tablo 6.25 ve Şekil 6.28'den görüldüğü gibi sıcaklık ve presleme basıncı arttıkça mukavemet değerleri de artmaktadır.

Numunelerin sıcaklığa bağlı değişen kırılma dayanım sonuçları Tablo 6.26 ve Şekil 6.29'da verilmiştir.

Tablo 6.26. 35 ve 45 bar basınç uygulanan numunelerin sıcaklığa bağlı olarak değişen kırılma dayanım testleri (10 numuneden ortalama alınmıştır)

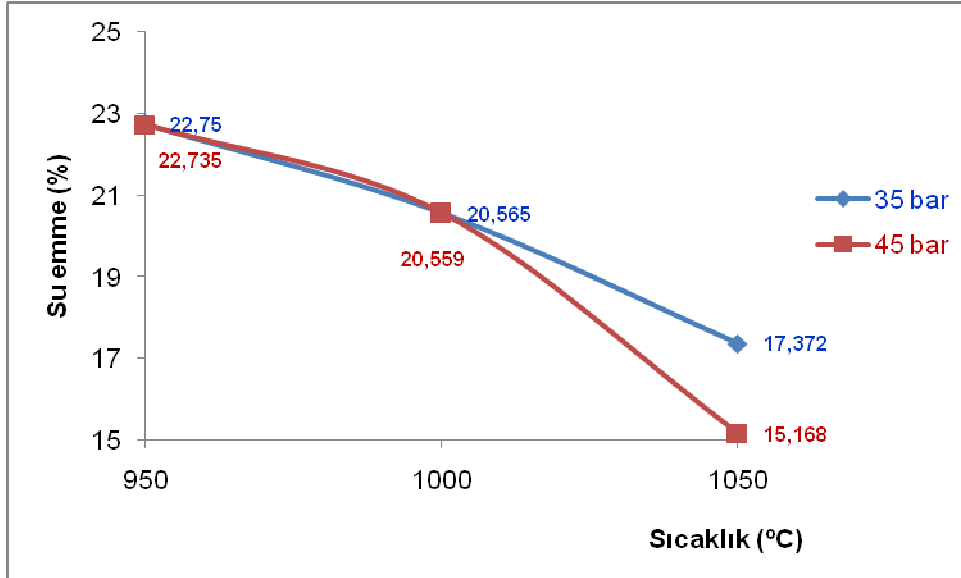
Numune Kodu	Kırılma Dayanımı (N)	
	35 bar	45 bar
950°C (Astarlı, bisküvi pişirimli)	609.58	741.45
1000°C (Astarlı, bisküvi pişirimli)	693.27	754.12
1050°C (Astarlı, bisküvi pişirimli)	765.38	811.21



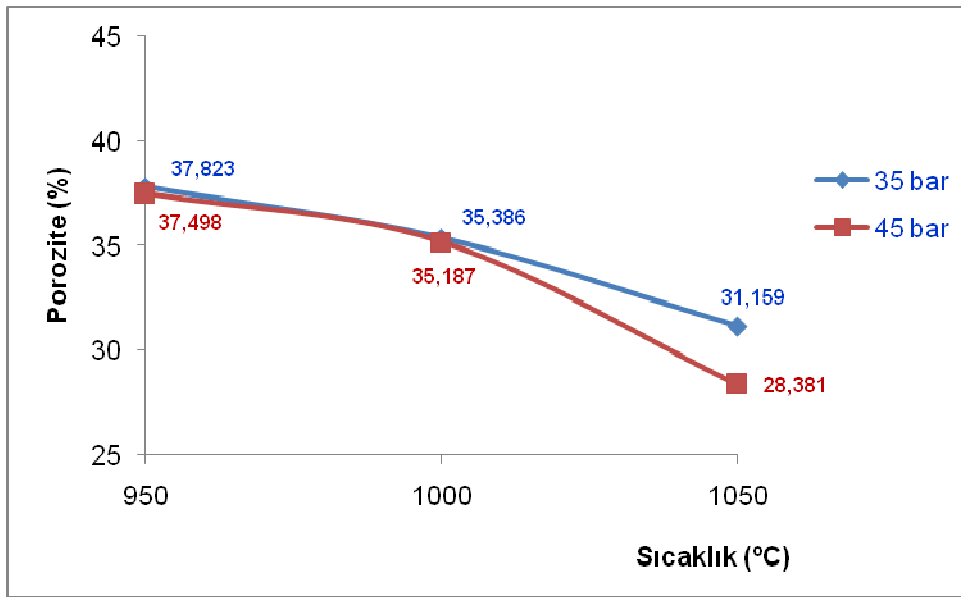
Şekil 6.29. Bisküvi pişiriminde farklı sıcaklıklara bağlı olarak değişen kırılma dayanımları

6.4.1.3. % Su emme ve yoğunluk ölçümleri

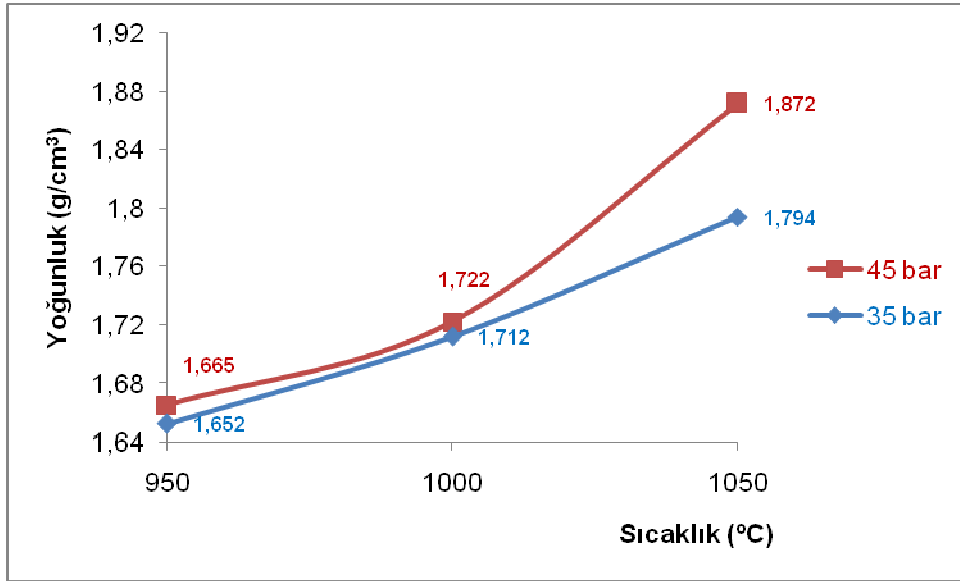
Su emme, porozite ve yoğunluk değerleri Şekil 6.30-6.32 ile Tablo 6.27'de verilmiştir. Şekiller ve tablodan görüldüğü gibi sıcaklığın ve pres basıncının artmasıyla birlikte yoğunluk artmakta, su emme ve porozite düşmektedir.



Şekil 6.30. Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin sıcaklığa göre değişen su emme değerleri (%)



Şekil 6.31. Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin sıcaklığa göre değişen porozite değerleri (%)



Şekil 6.32. Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin numunelerin sıcaklığa göre değişen yoğunluk değerleri (%)

Tablo 6.27. 35 ve 45 barda preslenmiş, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin yoğunluk, porozite ve su emme değerleri

Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)		Porozite (%)		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

6.4.1.4. Renk Ölçümü

Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerde renk ölçüm analizi Tablo 6.28'de gösterilmiştir.

Tablo 6.28. Farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış çinilere ait L, a, b değerleri

Numune Kodu	Parlaklık Derecesi (L)	a	b
950°C	94.61	+0.26	+3.68
1000°C	93.97	+0.18	+3.35
1050°C	93.64	-0.06	+2.70

Tüm pişirim sıcaklıklarında tespit edilen yüksek L değerlerinden de görüldüğü gibi astarlar oldukça açık renklidir (beyaza yakın).

6.4.1.5. Kalitatif faz (mineralojik) analizi

Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerde farklı sıcaklıklardaki kalitatif faz (mineralojik) analizi Tablo 6.29'da verilmiştir.

Tablo 6.29. Farklı sıcaklıkta astar pişirimi yapılmış numunelere ait kalitatif faz (mineralojik) analizler

Sıcaklık	Fazlar	
	Bileşim Adı	Kimyasal Formül
950°C	Kuvars	SiO ₂
	Feldspat	
	Kristobalit	SiO ₂
	Amorf bir yapı	
1000°C	Kuvars	SiO ₂
	Feldspat	
	Kristobalit	SiO ₂
	Amorf bir yapı	
1050°C	Kuvars	SiO ₂
	Feldspat	
	Kristobalit	SiO ₂
	Amorf bir yapı	

Ayrıca Tablo 6.30. ve 6.31'de farklı sıcaklıklarda tek başlarına sinterlenmiş masse ve astarların kalitatif faz (mineralojik) analiz sonuçları bulunmaktadır.

Tablo 6.30. Tek başına masse reçetesi kullanılarak farklı sıcaklıklarda pişirilmiş masselere ait kalitatif faz (mineralojik) analiz sonuçları

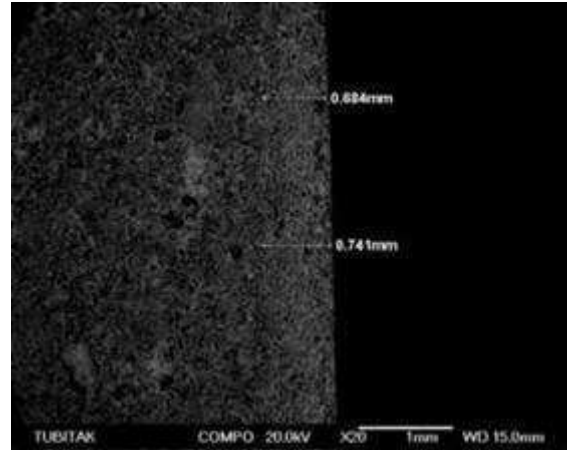
Sıcaklık (°C)	Fazlar	
	Bileşim Adı	Kimyasal Formül
Masse (pişirilmemiş)	Kuvars	SiO ₂
	Feldspat	
	Montmorillonit	NaO ₃ (Al, Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ 4H ₂ O
950°C	Kuvars	SiO ₂
	Kristobalit	SiO ₂
	Feldspat	
1000°C	Kuvars	SiO ₂
	Kristobalit	SiO ₂
	Feldspat	
1050°C	Kuvars	SiO ₂
	Kristobalit	SiO ₂
	Feldspat	

Tablo 6.31. Tek başına astar reçetesi kullanılarak preslenmiş ve farklı sıcaklıklarda pişirilmiş astarlara ait kalitatif faz (mineralojik) analiz sonuçları

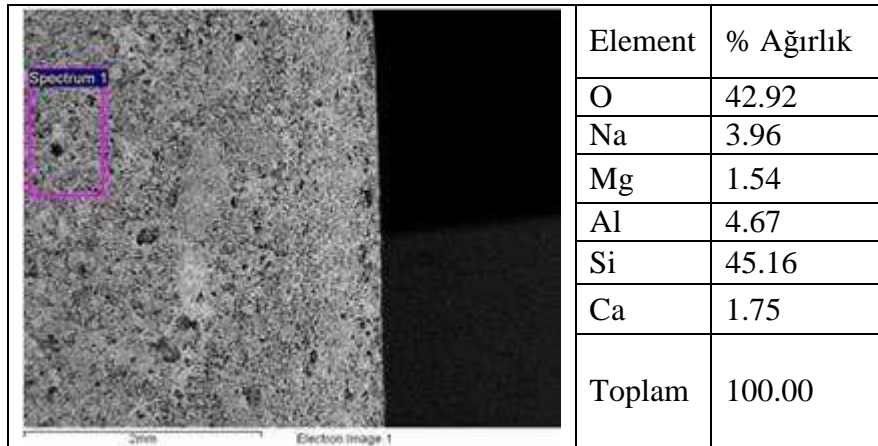
Sıcaklık (°C)	Fazlar	
	Bileşim Adı	Kimyasal Formül
Astar pişirilmemiş	Kuvars	SiO ₂
	Zirkon	ZrSiO ₄
	Feldspat	
	Kurşun Çinko Silikat	Pb ₂ ZnSi ₂ O ₇
	Çinko	ZnO
950°C	Kuvars	SiO ₂
	Kristobalit	SiO ₂
	Zirkon	ZrSiO ₄
	Feldspat	
	Kurşun Çinko Silikat	Pb ₂ ZnSi ₂ O ₇
1000°C	Amorf bir yapı	
	Kuvars	SiO ₂
	Kristobalit	SiO ₂
	Zirkon	ZrSiO ₄
	Feldspat	
	Kurşun Çinko Silikat	Pb ₂ ZnSi ₂ O ₇
1050°C	Amorf bir yapı	
	Kuvars	SiO ₂
	Kristobalit	SiO ₂
	Zirkon	ZrSiO ₄
	Feldspat	
	Kurşun Çinko Silikat	Pb ₂ ZnSi ₂ O ₇

6.4.1.6. Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerde ara yüzey incelenmesi

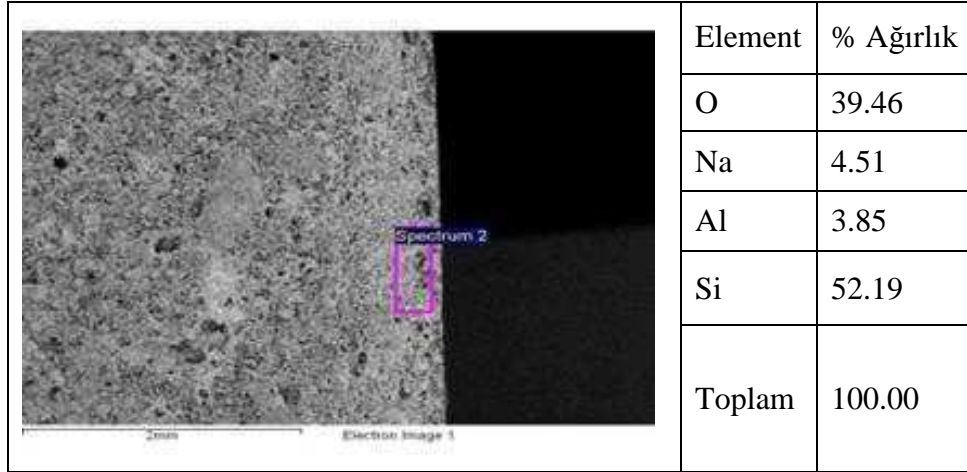
Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerde, masse ve astar ara yüzeyleri ile mikroyapıları ve bazı numunelerde EDS analizleri gerçekleştirilmiş olup, sonuçlar Şekil 6.33-6.45'te gösterilmiştir.



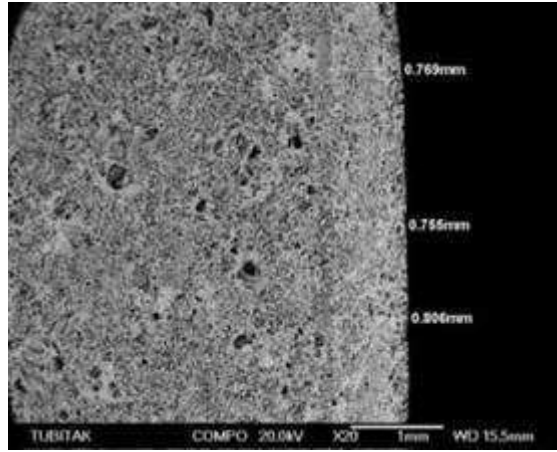
Şekil 6.33. 950°C'de bisküvi pişirimi yapılmış numunenin SEM görüntüsü (x20)



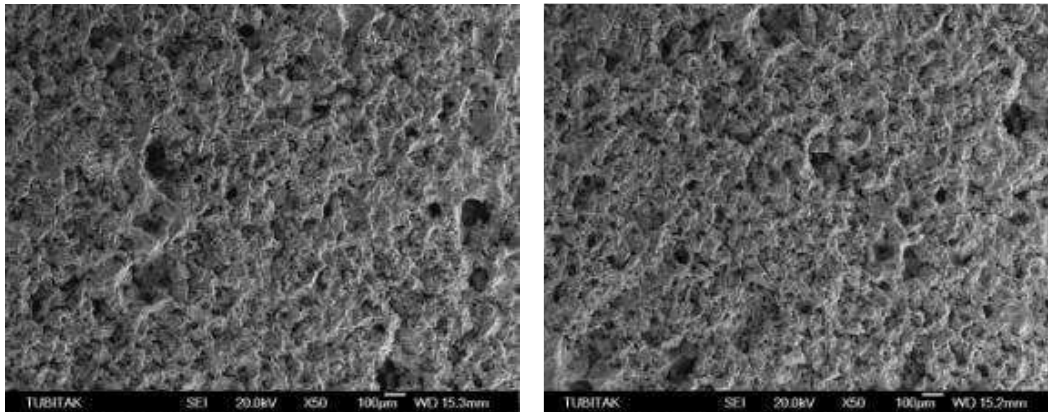
Şekil 6.34. 950°C'de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, masseye ait mikroyapı görüntüsü ve analizi



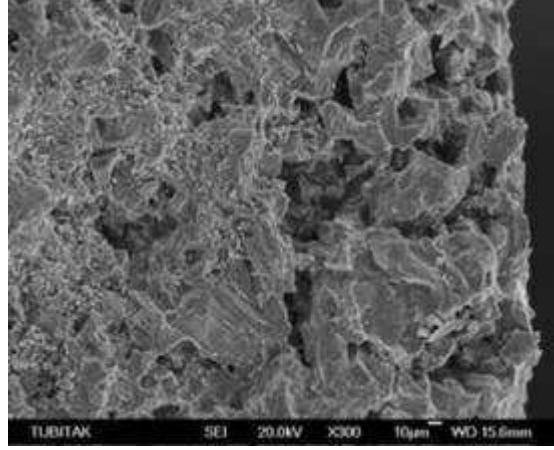
Şekil 6.35. 950°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, astara ait mikroyapı görüntüsü ve analizi



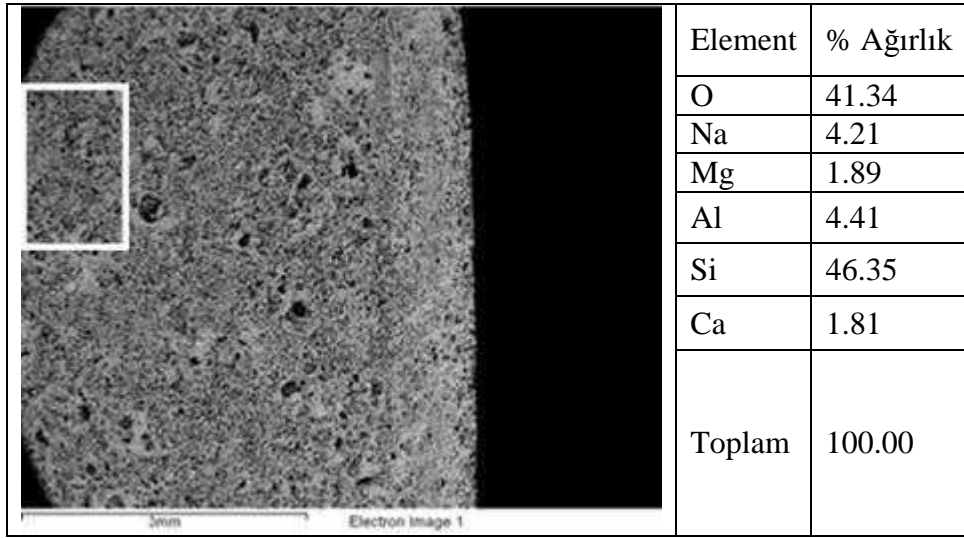
Şekil 6.36. 1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede SEM görüntüsü (x20)



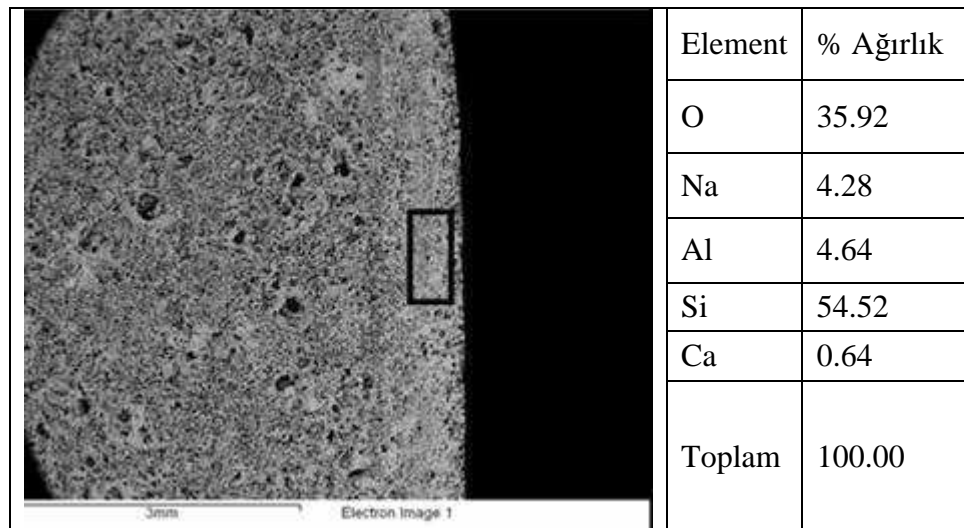
Şekil 6.37. 1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, masseye ait SEM görüntüsü



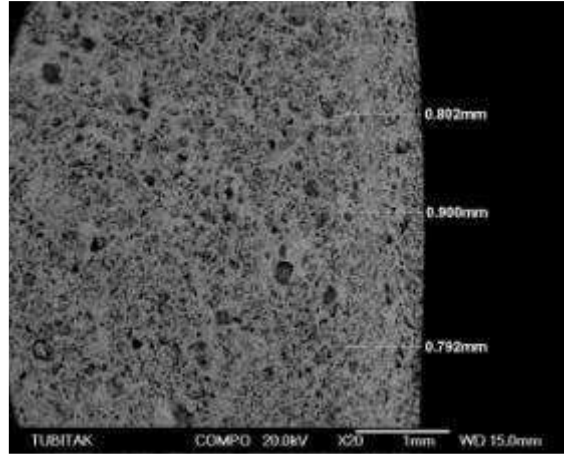
Şekil 6.38. 1000°C'de bisküvi pişirimi yapılmış numunede astara ait SEM görüntüsü



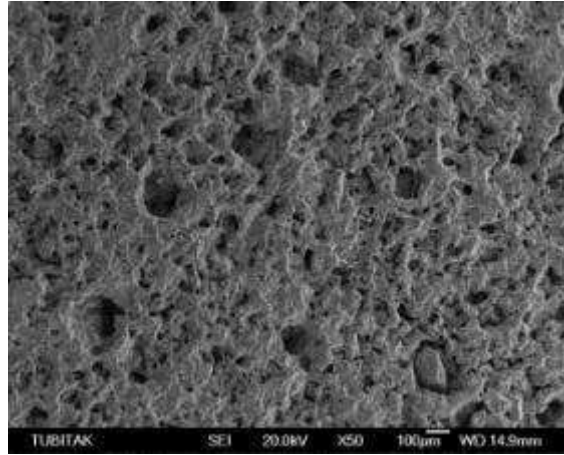
Şekil 6.39. 1000°C'de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, masseye ait mikroyapı görüntüsü ve analizi



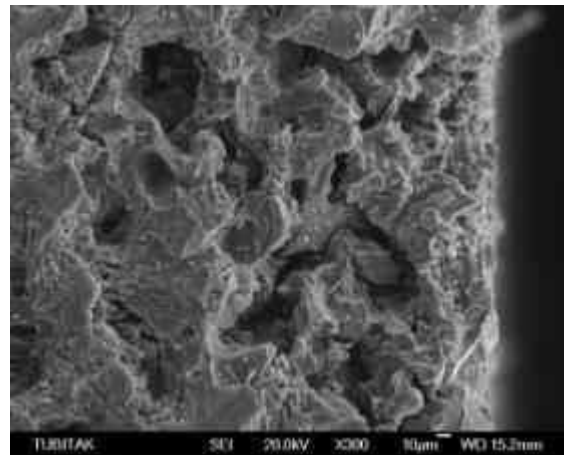
Şekil 6.40. 1000°C'de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, astara ait mikroyapı görüntüsü ve analizi



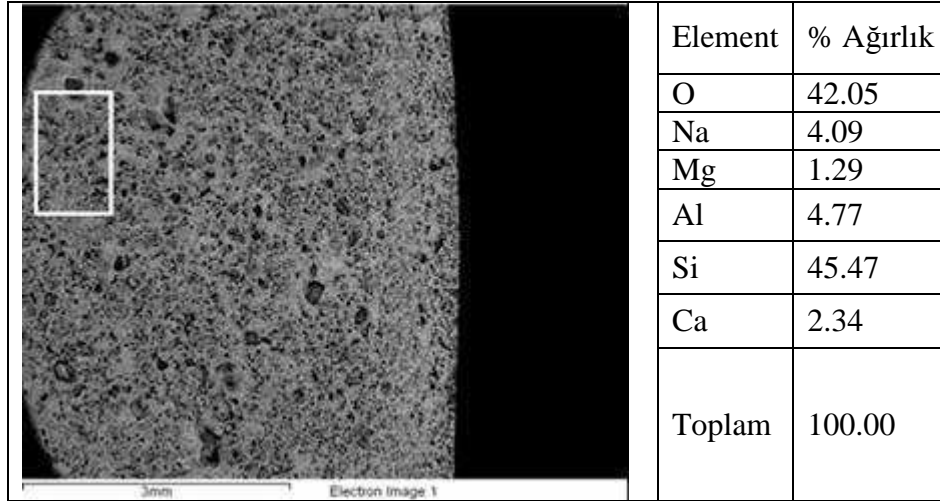
Şekil 6.41. 1050°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede SEM görüntüsü (x20)



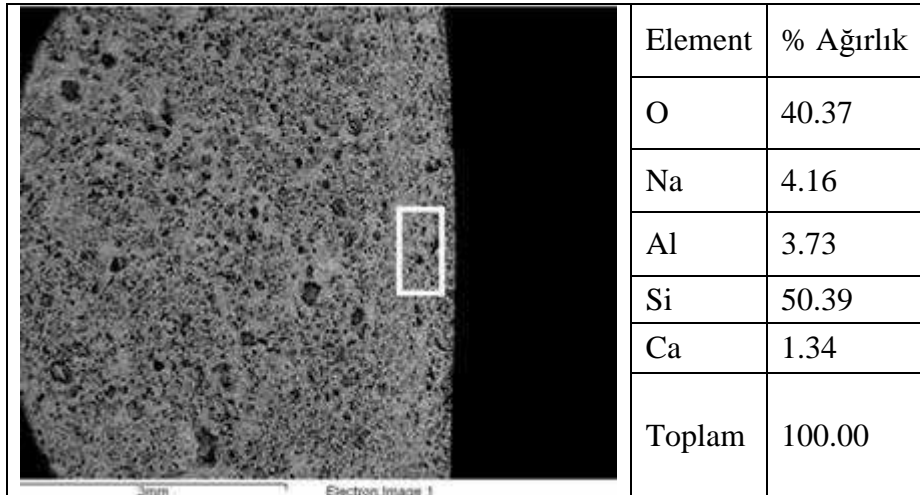
Şekil 6.42. 1050°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, masseye ait SEM görüntüsü (x50)



Şekil 6.43. 1050°C’de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, astara ait SEM görüntüsü (x100)



Şekil 6.44. 1050°C'de bisküvi pişirimi yapılmış numunede, masseye ait mikroyapı görüntüsü ve analizi



Şekil 6.45. 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 poroziteli bir yapıya sahip olduğu ve çok iyi bir uyum gösterdiği de gözlenmiştir.

6.4.1.7. Termal genleşme katsayısı tayini

Numunelerin lineer ısı genleşme katsayısı değerleri Tablo 6.32 ve 6.33'te verilmiştir.

Tablo 6.32. Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerinin (2°C/dakika ısıtma rejimi) termal genleşme katsayıları (10⁻⁶)

Numune Kodu	Sıcaklık 32-1100°C
950°C	5.9534
1000°C	8.6502
1050°C	8.9990

Tablo 6.33. Bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin (5°C/dakika ısıtma rejimi) termal genleşme katsayıları (bisküvi pişirim rejiminde uygulanan hızdır.) (10⁻⁶)

Numune Kodu	Sıcaklık 32-1100°C
950°C	8.4833
1000°C	4.5244
1050°C	4.9446

6.5. Desen Uygulama Öncesi Pigment Karakterizasyonu

6.5.1. Geleneksel ve nano boyutlu pigmentler

İznic çini karoları desen çalışmalarında kullanılacak olan pigmentlerin, kimyasal kompozisyonları yarı kantitatif olarak belirlenmiştir. Pigmentlerin kimyasal kompozisyonları Tablo 6.34-6.39'da, mineralojik analizleri de Tablo 6.40'da yer almaktadır. Tane boyut analizleri Şekil 6.46-6.47'de ve Tablo 6.41'de verilmiştir.

Tablo 6.34. GS 2836 (Kırmızı pigment) numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	%Element
GS 2836 (Kırmızı pigment)	Al = 0.247
	Ca = 0.238
	Cd = 6.435
	Cl = 0.104
	Cr = 0.035
	Cu = 0.023
	F = 1.121
	Fe = 0.170
	Hf = 1.240
	Na = 0.110
	O = 33.338
	S = 1.140
	Se = 1.809
	Si = 13.149
	Ti = 0.017
Zr = 40.825	

Tablo 6.35. GS 318 (Sarı pigment) numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	%Element
GS 318 (Sarı Pigment)	Al = 0.831
	Ca = 0.071
	Cl = 0.180
	Cr = 0.015
	Cu = 3.548
	F = 4.813
	Fe = 0.067
	Hf = 1.207
	K = 0.021
	Na = 0.623
	Nd = 0.086
	O = 32.978
	Pr = 6.117
	S = 0.077
	Si = 15.654
	Ti = 0.078
	Y = 0.157
Zr = 33.477	

Tablo 6.36. GS 115 (Yeşil pigment) numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	%Element
GS 115 (Yeşil Pigment)	Al = 3.115
	Cl = 0.042
	Co = 16.852
	Cr = 43.730
	F = 1.576
	Fe = 0.156
	K = 0.064
	Mg = 0.074
	Na = 0.634
	Ni = 0.038
	O = 29.845
	P = 0.007
	S = 0.110
	Si = 0.943
	Sn = 0.465
	Ti = 0.017
	Zn = 2.326
Zr = 0.007	

Tablo 6.37. Bakır oksit (Cu_2O) numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	% Element
Bakır Oksit (Cu_2O)	Al = 2.414
	Ca = 0.117
	Cl = 0.975
	Cu = 74.869
	Fe = 0.042
	Mg = 0.131
	O = 21.279
	P = 0.022
	S = 0.018
	Si = 0.049
	Zn = 0.084

Tablo 6.38. GS 351 (Kobalt pigment) numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

Numune Kodu	% Element
GS 351 (Kobalt Pigment)	Al = 33.584
	Ba = 0.030
	Ca = 0.056
	Co = 13.159
	Cr = 0.008
	F = 1.418
	Fe = 0.036
	K = 0.028
	Na = 2.892
	O = 37.485
	S = 0.021
	Si = 0.204
	Ti = 0.019
	Zn = 11.052
	Zr = 0.009

Tablo 6.39. Siyah pigment numunesinin XRF Spektrometre ile kimyasal analizi

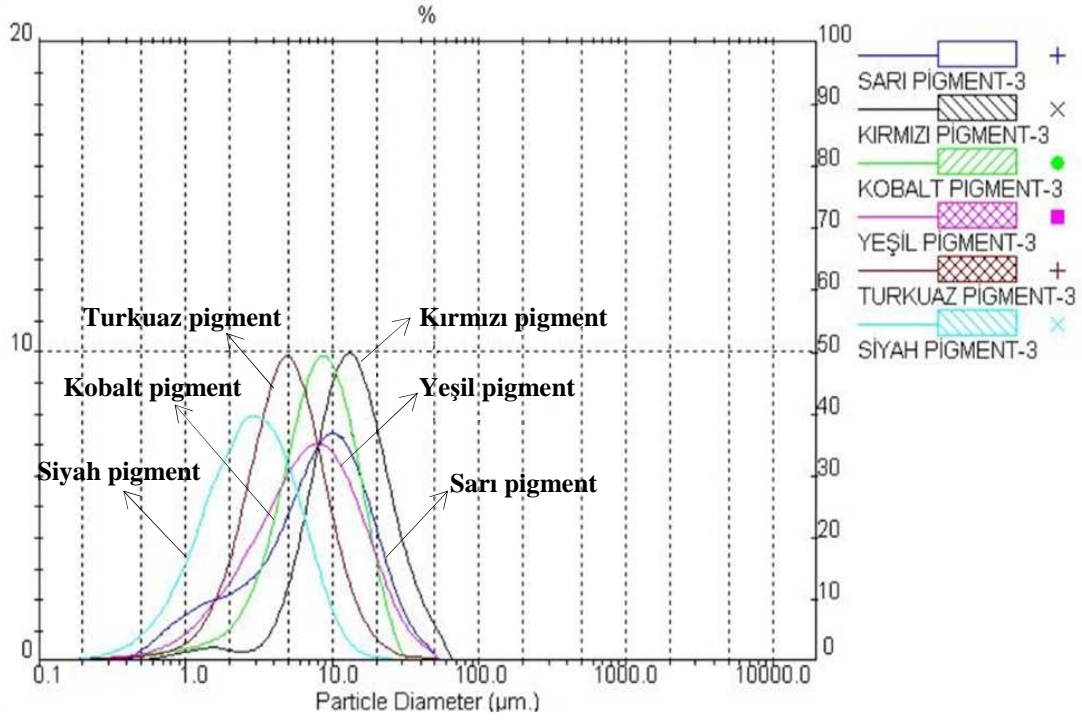
Numune Kodu	% Element
Siyah Pigment	Al = 0.522
	Ba = 0.041
	Ca = 0.029
	Co = 13.851
	Cr = 27.208
	Cu = 0.048
	F = 1.156
	Fe = 20.802
	K = 0.023
	Mg = 0.077
	Mo = 0.006
	Na = 0.121
	Nb = 0.005
	Ni = 6.994
	O = 28.420
	P = 0.010
	S = 0.017
	Sb = 0.022
	Si = 0.529
	Sn = 0.039
Zn = 0.008	
Zr = 0.006	

Tablo 6.40. Boyaların hazırlanmasında kullanılan pigmentlerin mineralojik analizi

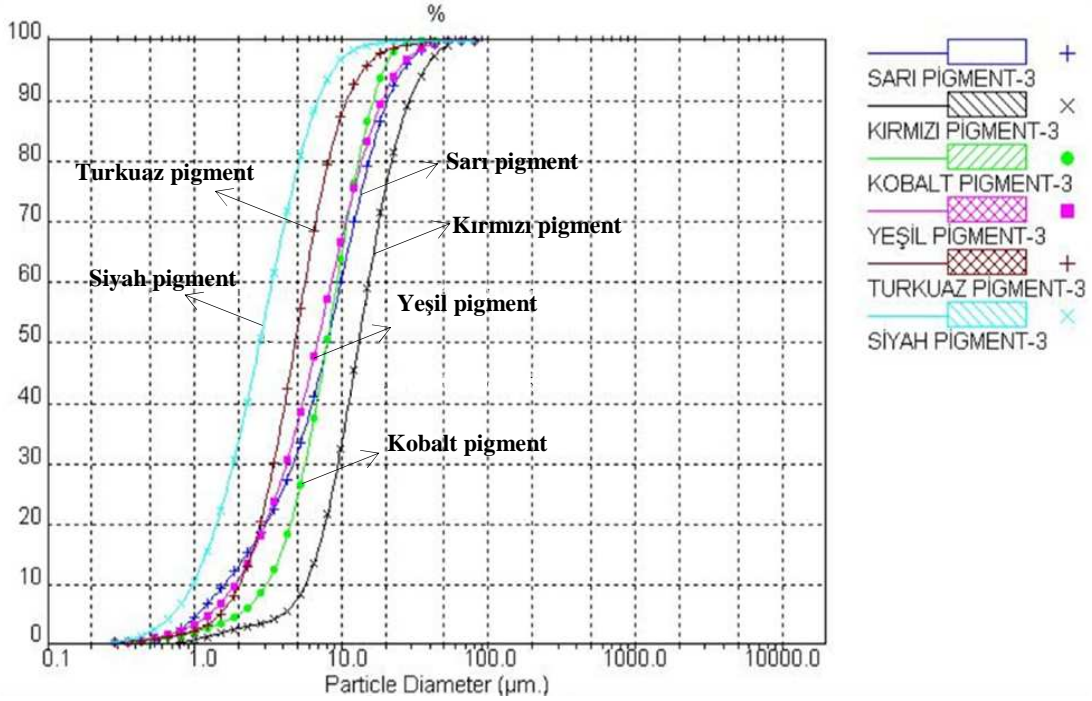
Hammadde adı	Fazlar	
	Bileşim Adı	Kimyasal Formül
GS 2836 (Kırmızı pigment)	Zirkon	ZrSiO ₄
	Baddeleyit	ZrO ₂
	Kadmiyum Selenit Sülfat	Cd ₁₀ S _{5.71} Se _{4.29}
	Hafnon	HfSiO ₄
GS 318 (Sarı pigment)	Zirkon	ZrSiO ₄
	Praseodmiyum Fluoride	Pr ₂ F ₂
	Kuvars	SiO ₂
	Baddeleyit	ZrO ₂
	Hafnon	Hf(SiO ₄)
	Bakır Praseodmiyum	Cu ₅ Pr
	Praseodmiyum Oksit	Pr ₅ O ₉
	Praseodmiyum Alüminyum Oksit	PrAlO ₃
GS 115 (Yeşil pigment)	Kokromit	CoCr ₂ O ₄
	Eskolait	Cr ₂ O ₃
	Çinkokromit	ZnCr ₂ O ₄
	Korundum	Al ₂ O ₃
	Kobalt Florit	CoF ₃
	Krom Silikat	Cr ₂ SiO ₄
Bakır oksit (Cu ₂ O)	Küprit	Cu ₂ O
	Bakır Alüminyum	Cu ₄ Al
GS 351 (Kobalt pigment)	Kobalt Oksit	Co ₃ O ₄
	Gahnit	ZnAl ₂ O ₄
	Korundum	Al ₂ O ₃
	Diaoyudaoite	NaAl ₁₁ O ₁₇
Siyah pigment	Kokromit	CoCr ₂ O ₄
	KromDemir Nikel Oksit	CrFeNiO ₄

Tablo 6.41. Sır altı boyalarda kullanılan geleneksel pigmentlerin tane boyut ölçüm sonuçları

Pigment Kod No	%10'u (µm)	%50'si (µm)	%90'ı (µm)
Siyah (24137)(kontür için)	0.96	2.78	6.93
Turkuaz (Cu ₂ O)	2.02	4.84	10.85
Yeşil (GS 115)	1.87	6.86	18.98
Kobalt (GS 351)	3.06	7.98	16.42
Sarı (GS 318)	1.57	8.01	20.74
Kırmızı (GS 2836)	5.66	13.06	29.11



Şekil 6.46 Geleneksel pigmentlerden üretilen sır altı boya larının boyut dağılımı



Şekil 6.47 Sır altı boya larında kullanılan geleneksel pigmentlerin kümülatif elek altı eğrisi

Eleme sonrası boya ların; tane boyut ölçümleri yapılmış ve sonuçlar Tablo 6.42'de ifade edilmiştir.

Tablo 6.42. Geleneksel boyutlu boyalara ait tane boyut ölçüm sonuçları

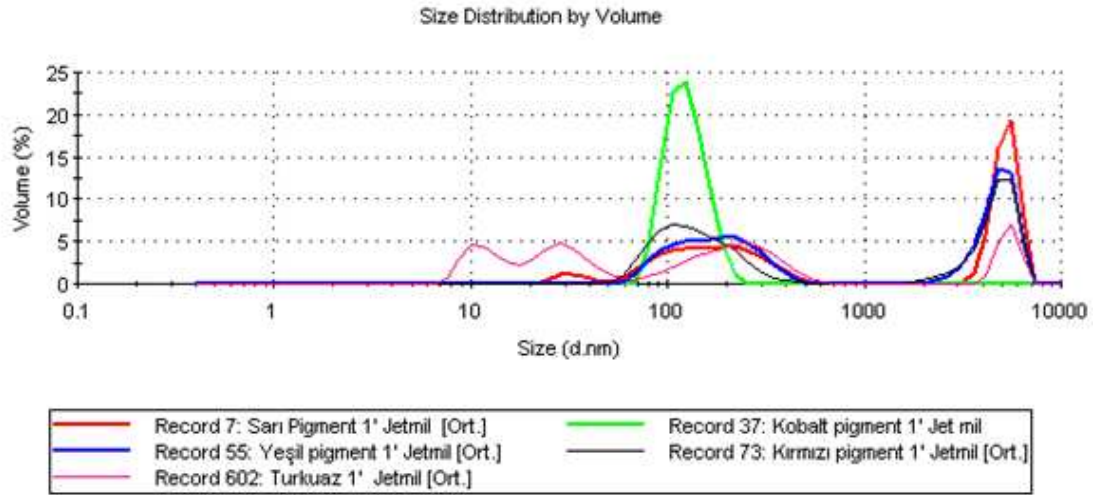
Sır altı boya kodu	%10'u (μm)	%50'si (μm)	%90'ı (μm)
Kobalt	0.84	3.20	8.51
Yeşil	0.77	3.11	8.83
Turkuaz	0.83	3.54	10.82
Kırmızı	0.84	3.04	8.16

Geleneksel boyutlu pigmentlerin, Franco Gabrielli Technology marka jet değirmende 1,3 ve 5 dakika boyunca öğütülmesiyle elde edilen nano boyutlu pigmentlerin ortalama tane boyutları Tablo 6.43'te verilmiş olup, 150,2-223,6 nm arasındadır. Sır altı boyaların (D_{50}), 3- 3.5 μm aralığındadır.

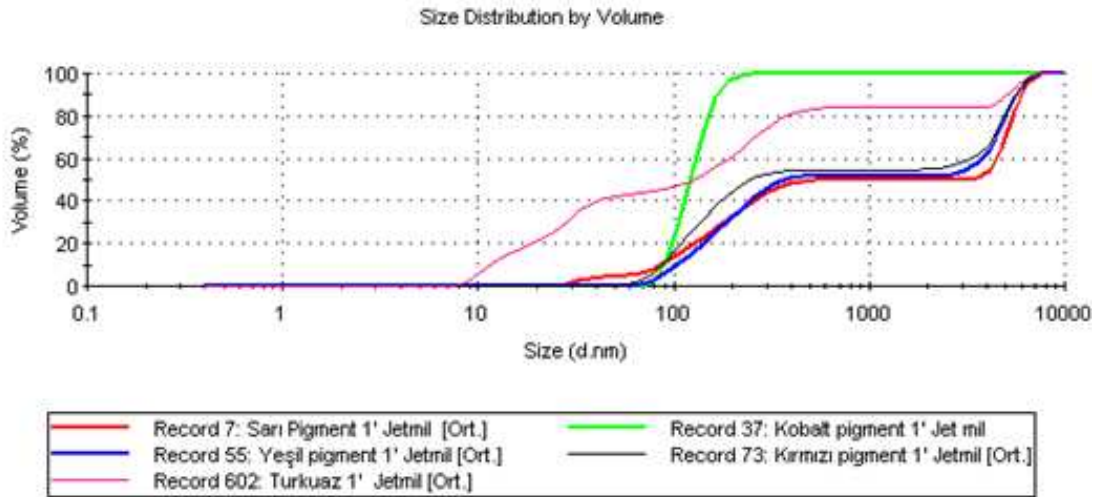
Tablo 6.43. Sır altı boyalarda kullanılan 1', 3' ve 5' jet değirmende öğütülmüş nano-pigmentlerin tane boyut ölçüm sonuçları

Pigment Kodu	%50'si (nm)		
	1'	3'	5'
Turkuaz (Cu_2O)	208.1	223.6	185.3
Yeşil (GS 115)	176.0	169.6	162.5
Kobalt (GS 351)	187.7	176.2	163.2
Sarı (GS 318)	163.4	150.9	163.0
Kırmızı (GS 2836)	156.7	150.2	145.6

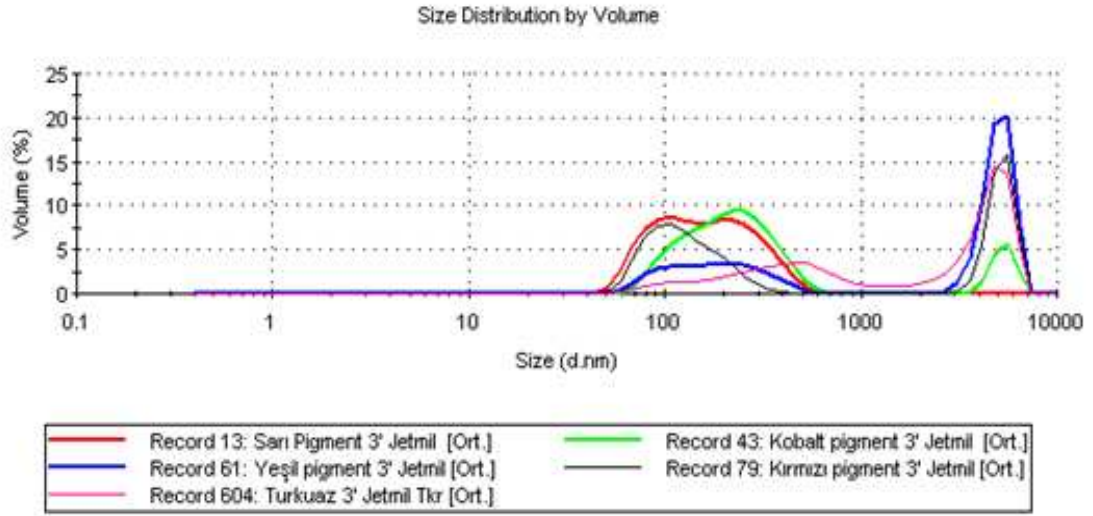
Sır altı boyalarda kullanılan geleneksel pigmentlerden mekanik öğütme ile elde edilen nano pigmentlerin tane boyut dağılım grafikleri ve kümülatif elek altı eğrileri Şekil 6.48-6.53'te verilmiştir.



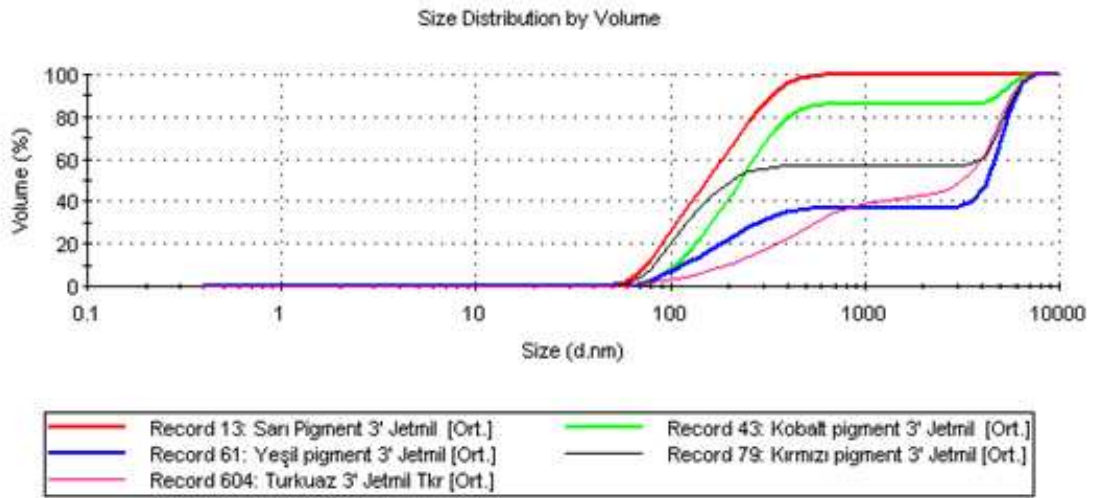
Şekil 6.48. Sır altı boyalarda kullanılan 1' jet değirmende öğütülmüş nano pigmentlerin tane boyut ölçüm sonuçları



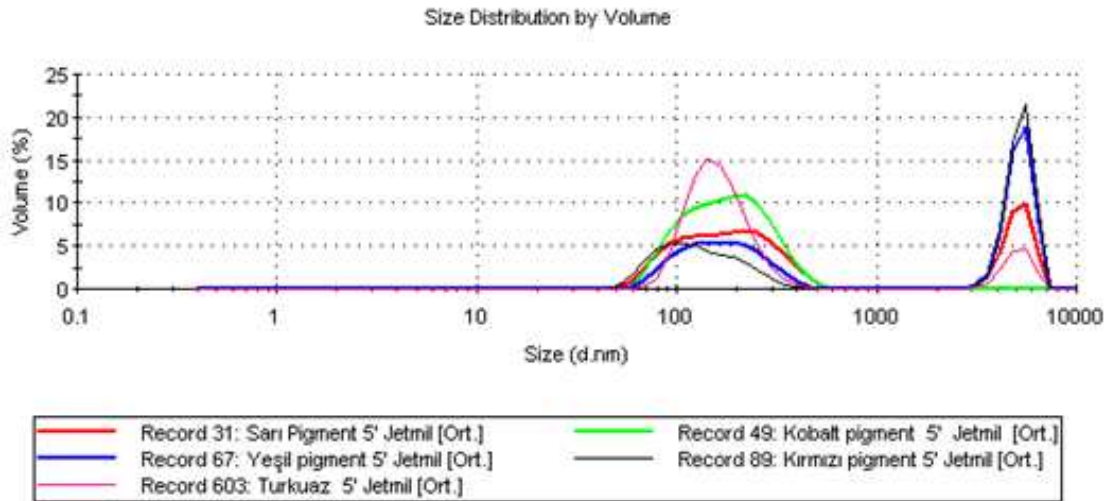
Şekil 6.49. Sır altı boyalarda kullanılan 1' jet değirmende öğütülmüş nano pigmentlerin kümülatif elek altı eğrisi



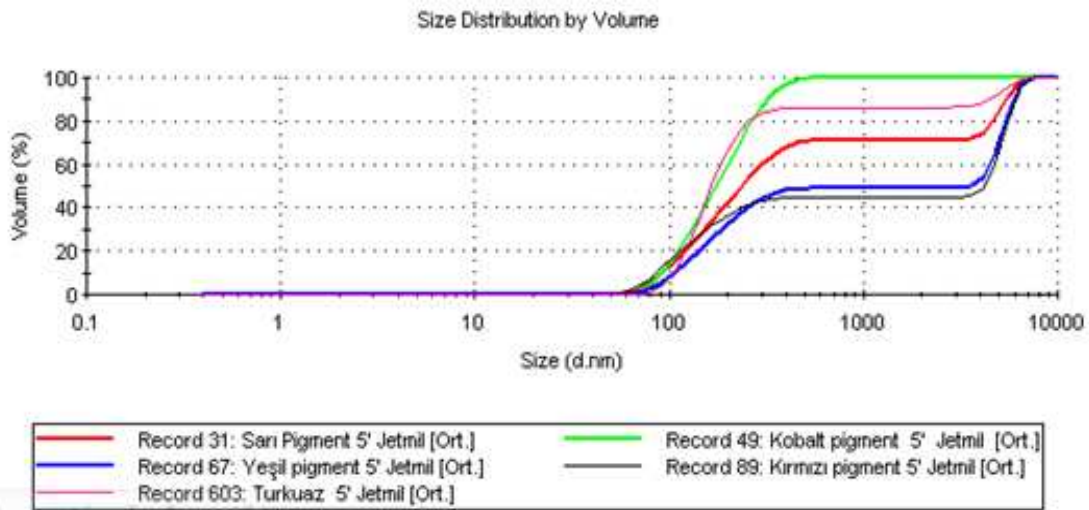
Şekil 6.50. Sır altı boyalarda kullanılan 3'jet değirmende öğütülmüş nano pigmentlerin tane boyut ölçüm sonuçları



Şekil. 6.51 Sır altı boyalarda kullanılan 3' jet değirmende öğütülmüş nano pigmentlerin kümülatif elek altı eğrisi



Şekil 6.52. Sır altı boyalarda kullanılan 5' jet değirmende öğütülmüş nano pigmentlerin tane boyut ölçüm sonuçları



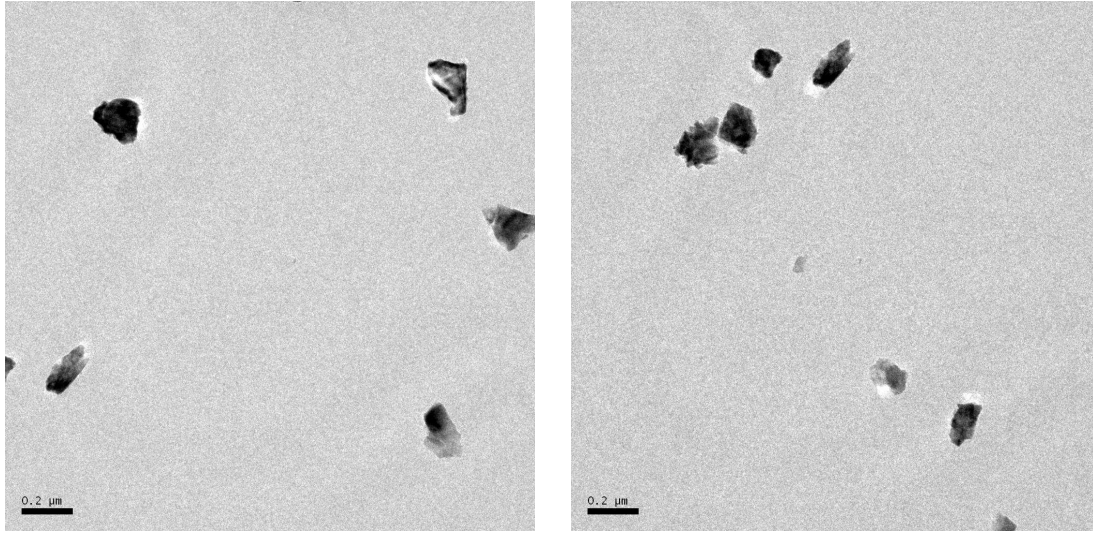
Şekil 6.53. Sır altı boyalarda kullanılan 5' jet değirmende öğütülmüş nano pigmentlerin kümülatif elek altı eğrisi

Nano boyutlu pigmentler kullanılarak, verilen reçetelere göre hazırlanan nanoboyalarda, tekrar tane boyut ölçümleri yapılarak, ortalama tane boyutları Tablo 6.44'te verilmiştir. Nano boyaların ortalama tane boyutları 160,2 - 230,3 nm arasındadır. Hem nano pigmentlerde, hem de bu pigmentlerle hazırlanan boyalarda, mikron boyutlarında tanelerin de olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmada nanometre seviyesinde olan ortalama tane boyutu esas alınmıştır.

Tablo 6.44. Sır altı boyalarda kullanılan 1', 3' ve 5' jet değirmende öğütülmüş nano-pigmentlerden oluşan boyaların tane boyut ölçüm sonuçları

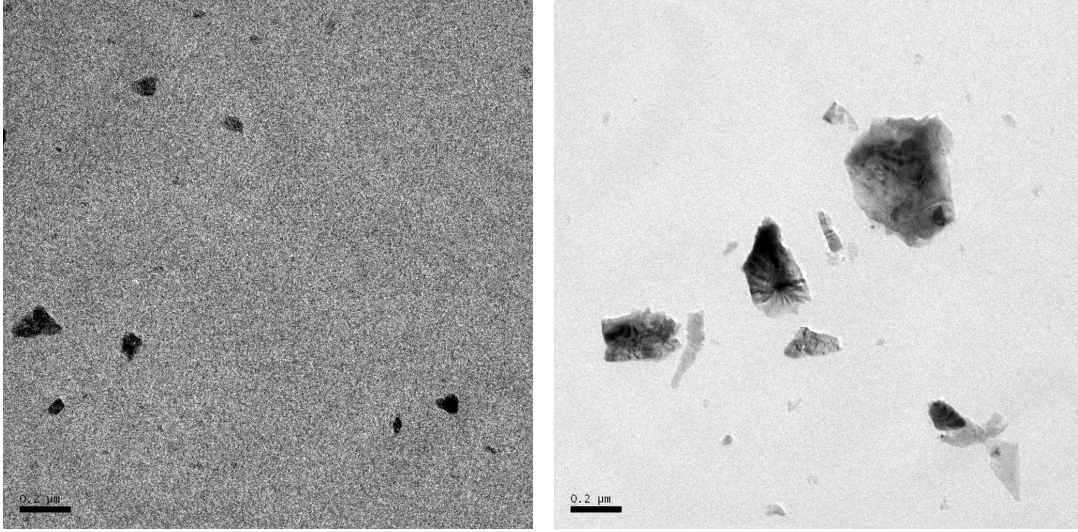
Boya Kod	%50'si (nm)		
	1'	3'	5'
Turkuaz Boya	191.9	160.2	171.1
Yeşil Boya	325.3	195.0	184.4
Kobalt Boya	260.1	230.3	201.5
Kırmızı Boya	245.4	192.5	186.9

Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskop ve Enerji Dağılımlı Spektrometre ile incelenen nano boyutlu pigment numunelerine ait sonuçlar Şekil 6.55-6.57'de verilmiştir.



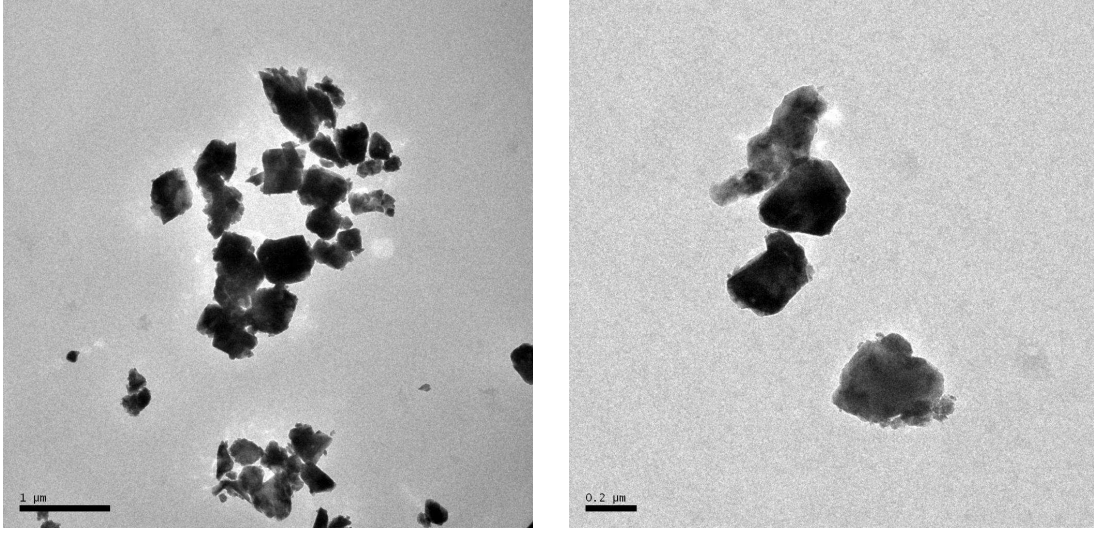
Element	% Ağırlık
O	25.50
Al	2.22
Si	4.26
K	0.40
Cr	44.00
Co	21.08
Zn	2.55
Toplam	100.00

Şekil 6.54. 3 dakika jet değirmende öğütülmüş GS 115 yeşil pigmente ait TEM görüntüleri ve analizleri



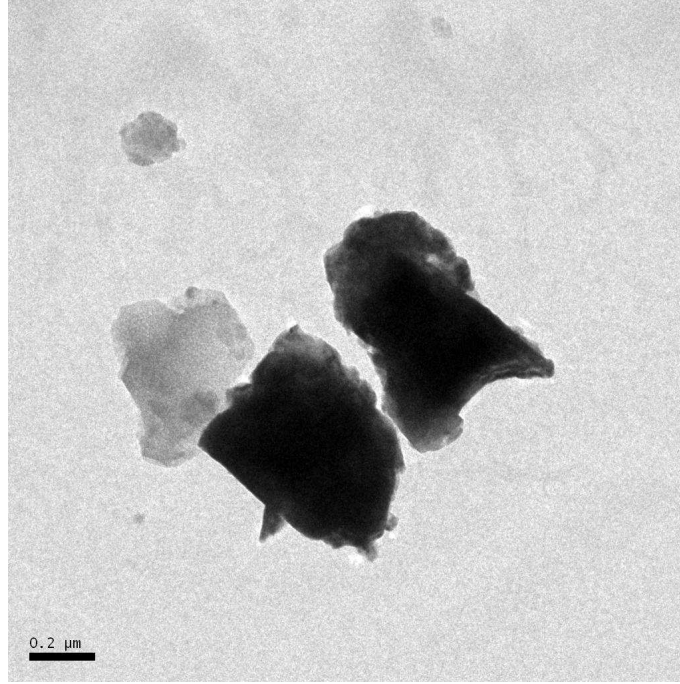
Element	% Ağırlık
O	25.66
Si	20.97
Zr	49.16
Pr	4.21
Toplam	100.00

Şekil 6.55. 3 dakika jet değirmende öğütülmüş GS 118 sarı pigmente ait TEM görüntüleri ve analizleri



Element	% Ağırlık
O	29.18
Al	34.37
Co	21.35
Zn	15.11
Toplam	100.00

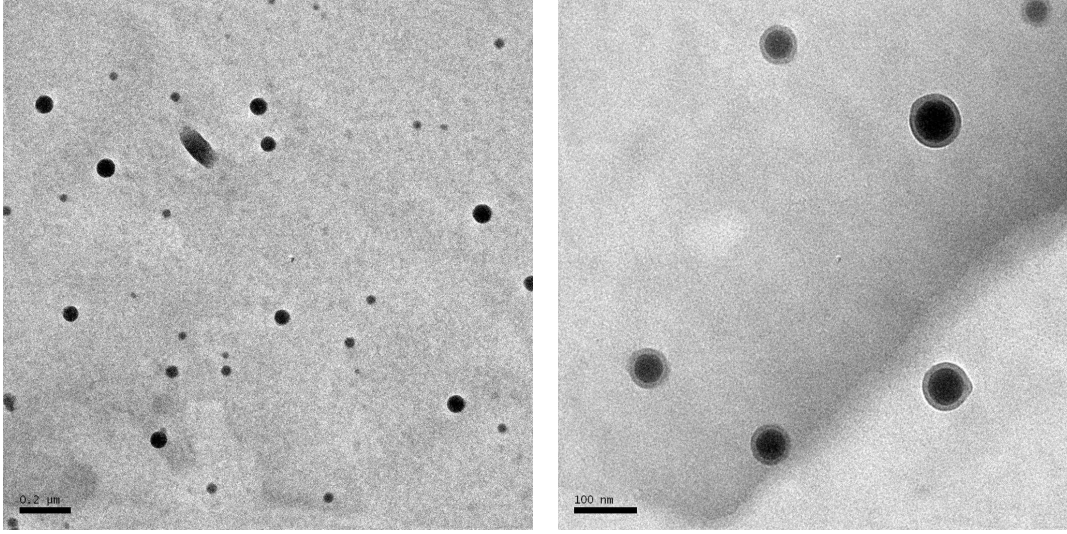
Şekil 6.56. 3 dakika jet değirmende öğütülmüş GS 351 kobalt pigmente ait TEM görüntüleri ve analizleri



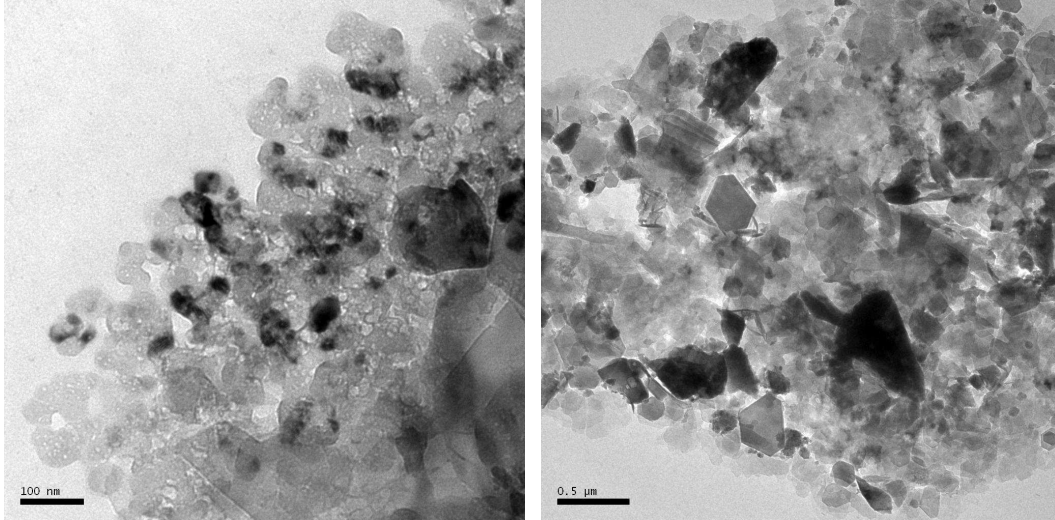
Element	% Ağırlık
O	26.07
Si	20.85
Se	0.72
Zr	48.51
Cd	3.86
Toplam	100.00

Şekil 6.57. 3 dakika jet değirmende öğütülmüş GS 2836 kırmızı pigmente ait TEM görüntüleri ve analizleri

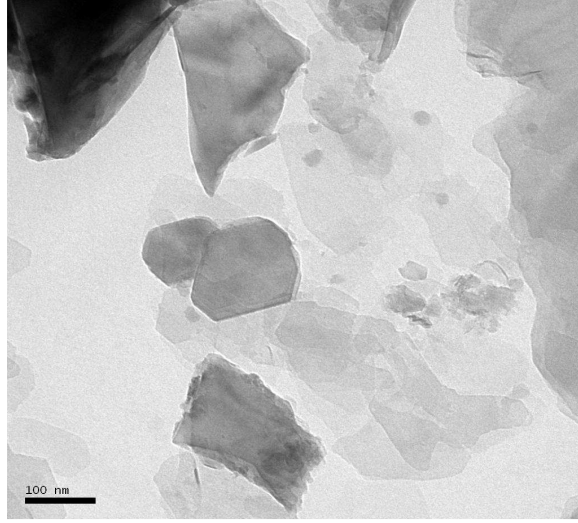
Geleneksel boyutlu pigmentlerin 3 dakika boyunca jet değirmende öğütülmeleri ile elde edilen nano boyalar yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskop ile çekilen mikroyapı fotoğrafları Şekil 6.58-6.61’de verilmiştir.



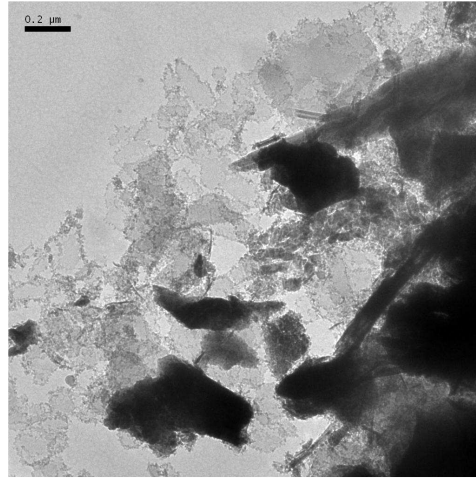
Şekil 6.58. Nano yeşil boyaya ait TEM görüntüleri



Şekil 6.59. Nano kobalt boyaya ait TEM görüntüleri



Şekil 6.60. Nano kırmızı boyaya ait TEM görüntüleri



Şekil 6.61. Nano turkuaz boyaya ait TEM görüntüleri

TEM fotoğraflarından, geleneksel pigmentlerin mekanik olarak öğütme ile nano boyuta düşürülebildiği belirlenerek, tane boyut ölçüm sonuçları desteklenmiştir. Nano boyutlu pigmentlerle hazırlanan boyalarında, ortalama tane boyutlarının nanometre seviyesinde olduğu görülmüştür. Pigmentlerde olduğu gibi nano boyalarda da tane şekillerinde farklılıklar gözlenmiştir.

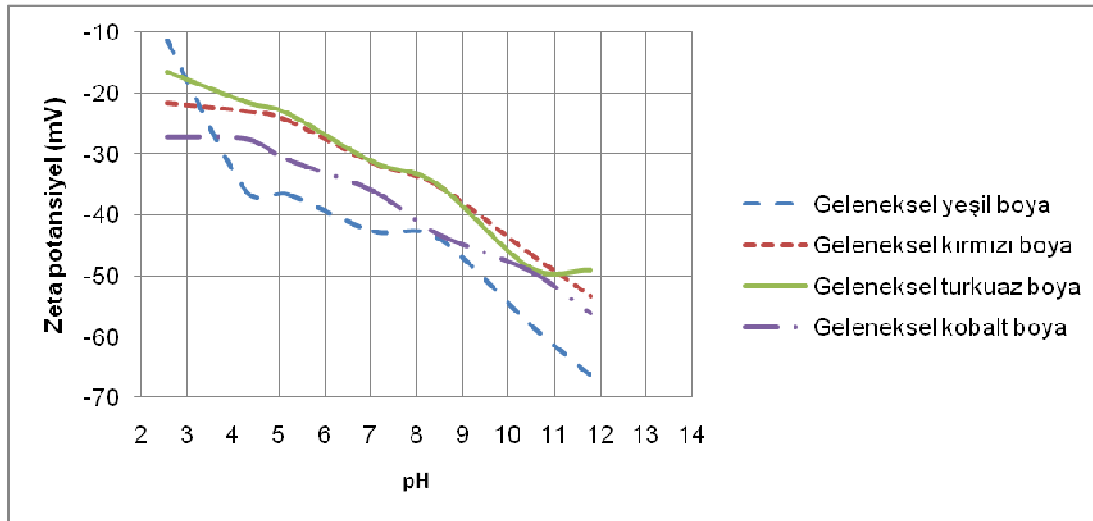
6.5.2. Boyaların reolojik özellikleri

Geleneksel ve nano boyutlu pigment içeren boyalara ait viskozite ve pH sonuçları Tablo 6.45'te verilmiştir.

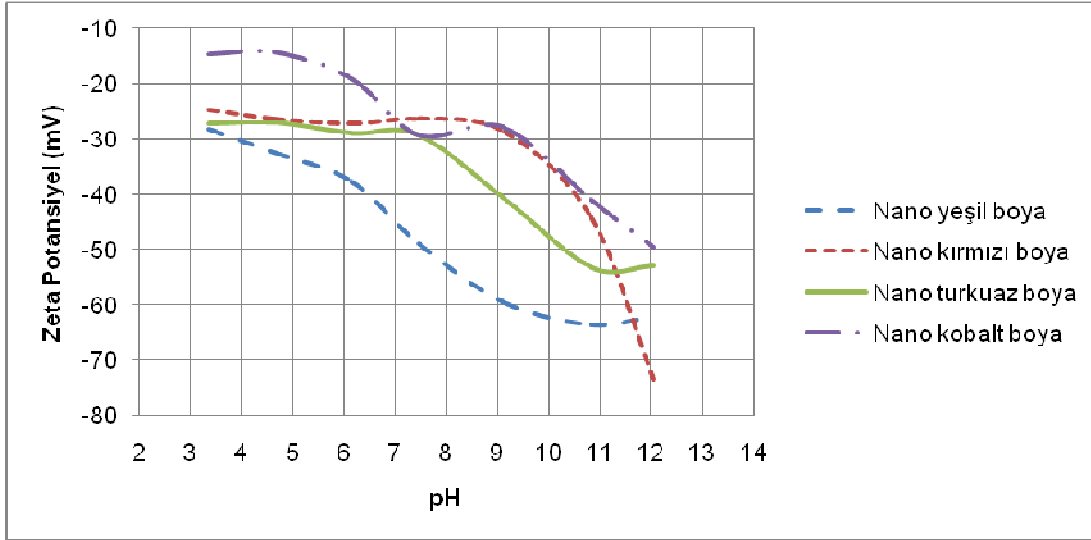
Tablo 6.45. Geleneksel ve nano boyutlu boyalara ait viskozite ve pH değerleri

Boya	Viskozite (cP)	pH
Geleneksel yeşil boya	49.9-35.9	10.99
Geleneksel kobalt boya	63.9-42.5	10.3
Geleneksel kırmızı boya	51.6-45.8	9.73
Geleneksel turkuaz boya	52.8-41.3	11.23
Nano yeşil boya	59.0-45.8	10.99
Nano kobalt boya	54.9-42.1	10.45
Nano kırmızı boya	49.5-42.5	9.79
Nano turkuaz boya	47.8-38.4	11.28

Geleneksel ve nano boyutlu boyaların Malvern marka Zeta potansiyel cihazında pH'ya karşı zeta potansiyel değerlerinin değişimleri Şekil 6.62-6.63'te verilmiştir.



Şekil 6.62. Geleneksel boyalara ait zeta potansiyel grafiği



Şekil 6.63. Nano boyalara ait zeta potansiyel grafiği

Viskozite ölçümleriyle, zetapotansiyel değerleri birlikte değerlendirildiğinde; geleneksel ve nano boyalarda, çökme sorunuyla karşılaşmadan, uygun bir boya süspansiyonu elde edebilmek için zeta potansiyel değerinin -30 mV üzerini gösterdiği pH'larda çalışılması gerektiği belirlenmiştir. Bu nedenle yüksek pH'larda boya süspansiyonları hazırlanmıştır.

6.5.3. Desen uygulaması

Boyalar hazırlandıktan sonra desen uygulama aşamasına geçilerek, bisküvi pişirimi 950 ve 1000°C'de gerçekleştirilmiş plaka numuneler üzerinde fırça ile desen çalışması yapılmıştır. Kişiden kaynaklanan olumlu ya da olumsuz etkileri (fırça kullanma biçimi gibi) ortadan kaldırmak için 3 grup numune üzerinde ve her grup için tek bir desen uygulayıcısı fırça ile desen uygulanmıştır. Desen uygulanan numunelerin listesi Tablo 6.46'da verilmiştir.

Tablo 6.46. Desen uygulanan numuneler ve özellikleri

Plaka N	Pres basıncı ve plaka boyutları	Bisküvi pişirim sıcaklığı ve boya çeşidi
Ç-1,D-1	35 bar – 7.4x7.4 cm	950°C geleneksel kobalt,kırmızı,turkuaz ve yeşil boya
Ç-2	35 bar – 7.4x7.4 cm	950°C 1 dakika jet mill nano kobalt, nano kırmızı, nano turkuaz ve nano yeşil boya
Ç-3,D-2, Ç-17	35 bar – 7.4x7.4 cm	950°C 3 dakika jet mill nano kobalt, , nano kırmızı, nano turkuaz ve nano yeşil boya
Ç-4	35 bar – 7.4x7.4 cm	950°C 5 dakika jet mill nano kobalt, , nano kırmızı, nano turkuaz ve nano yeşil boya
Ç-5,D-3	35 bar – 7.4x7.4 cm	1000°C geleneksel kobalt, kırmızı,turkuaz ve yeşil boya
Ç-6	35 bar – 7.4x7.4 cm	1000°C 1 dakika jet mill nano kobalt, nano kırmızı, nano turkuaz ve nano yeşil boya
Ç-7,D-4, Ç-18	35 bar – 7.4x7.4 cm	1000°C 3 dakika jet mill nano kobalt, nano kırmızı, nano turkuaz ve nano yeşil boya
Ç-8	35 bar – 7.4x7.4 cm	1000°C 5 dakika jet mill nano kobalt, nano kırmızı, nano turkuaz ve nano yeşil boya
Ç-9,D-5	45 bar – 7.4x7.4 cm	950°C geleneksel kobalt, kırmızı,turkuaz ve yeşil boya
Ç-10	45 bar – 7.4x7.4 cm	950°C 1 dakika jet mill nano kobalt, nano kırmızı, nano turkuaz ve nano yeşil boya
Ç-11,D-6,Ç-19	45 bar – 7.4x7.4 cm	950°C 3 dakika jet mill nano kobalt, nano kırmızı, nano turkuaz ve nano yeşil boya
Ç-12	45 bar – 7.4x7.4 cm	950°C 5 dakika jet mill nano kobalt, nano kırmızı, nano turkuaz ve nano yeşil boya
Ç-13,D-7,E-1,E-2,E-3	45 bar – 7.4x7.4 cm	1000°C geleneksel kobalt, kırmızı,turkuaz ve yeşil boya
Ç-14	45 bar – 7.4x7.4 cm	1000°C 1 dakika jet mill nano kobalt, nano kırmızı, nano turkuaz ve nano yeşil boya
Ç-15,D-8,E-4,E-5,E-6,Ç-20	45 bar – 7.4x7.4 cm	1000°C 3 dakika jet mill nano kobalt, nano kırmızı, nano turkuaz ve nano yeşil boya
Ç-16	45 bar – 7.4x7.4 cm	1000°C 5 dakika jet mill nano kobalt, nano kırmızı, nano turkuaz ve nano yeşil boya

6.6. Sır Uygulaması ve Nihai Üründe Karakterizasyon

6.6.1. Sır karakterizasyonu

Kullanılan sırnın, XRF Spektrometre ile ölçülen kimyasal analiz sonuçları Tablo 6.47'de verilmiştir.

Tablo 6.47. Sırın kimyasal analizi (XRF)

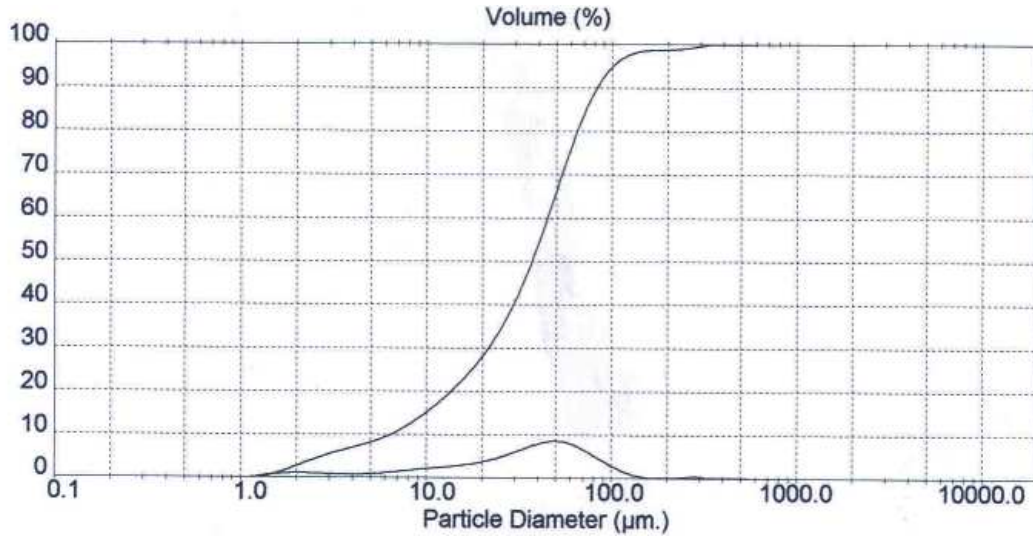
Numune Kodu	%Element	% Oksit
Sır	Al = 0.442	Al ₂ O ₃ = 0.835
	Ca = 0.955	CaO = 1.336
	Cu = 0.012	CuO = 0.014
	Fe = 0.055	Fe ₂ O ₃ = 0.078
	K = 0.111	K ₂ O = 0.134
	Mg = 0.284	MgO = 0.470
	Na = 1.735	Na ₂ O = 2.339
	Ni = 0.008	NiO = 0.010
	O = 22.906	
	Pb = 58.690	PbO = 63.222
	Rb = 0.010	Rb = 0.010
	Si = 14.671	SiO ₂ = 31.385
	Zr = 0.123	ZrO ₂ = 0.166

%40 sıvı + %60 katı oranında hazırlanan sır karışımı, bilyalı değirmende 4 saat boyunca sulu olarak karıştırılmış ve tane boyut ölçümü yapılmıştır. Bilyalı değirmen kapatıldıktan sonra bu karışımın pH'ı 10,8, yoğunluğu 1,95 g/ml olarak belirlenmiştir.

Bu karışıma sıra tutunmayı sağlamak ve yeterli kuruma ile iyi bir kaplama yapabilmek için % 1,5 oranında sulu (CMC) eklenmiş ve mekanik karıştırıcıda homejen bir şekilde dağılana kadar (30-40 dakika) karıştırmaya devam edilmiştir. Karıştırma işleminden sonra sır 710 µm elekten geçirilmiştir. Elek sonrası sır karışımının pH değeri 10,7 ve yoğunluğu ise 1,92 g/ml olarak bulunmuştur. Sırın tane boyut ölçümleri Tablo 6.48'de gösterilmiştir. Dağılım ve elek altı eğrisi Şekil 6.64'de verilmiştir.

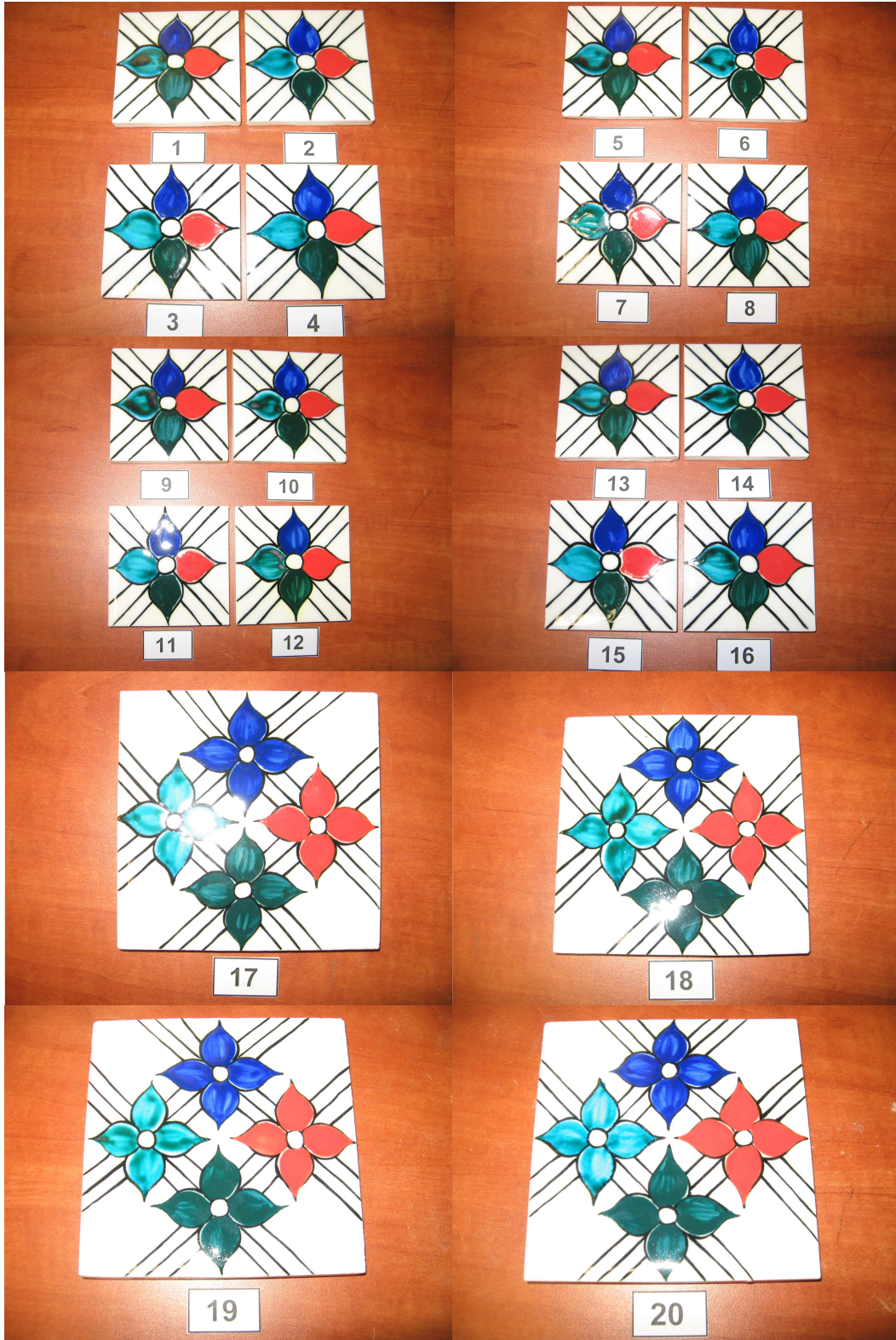
Tablo 6.48. Sır karışımının tane boyut ölçüm sonuçları

Numune Kod No	%10'u (µm)	%50'si (µm)	%90'ı (µm)
Sır	6,40	37,02	82,66

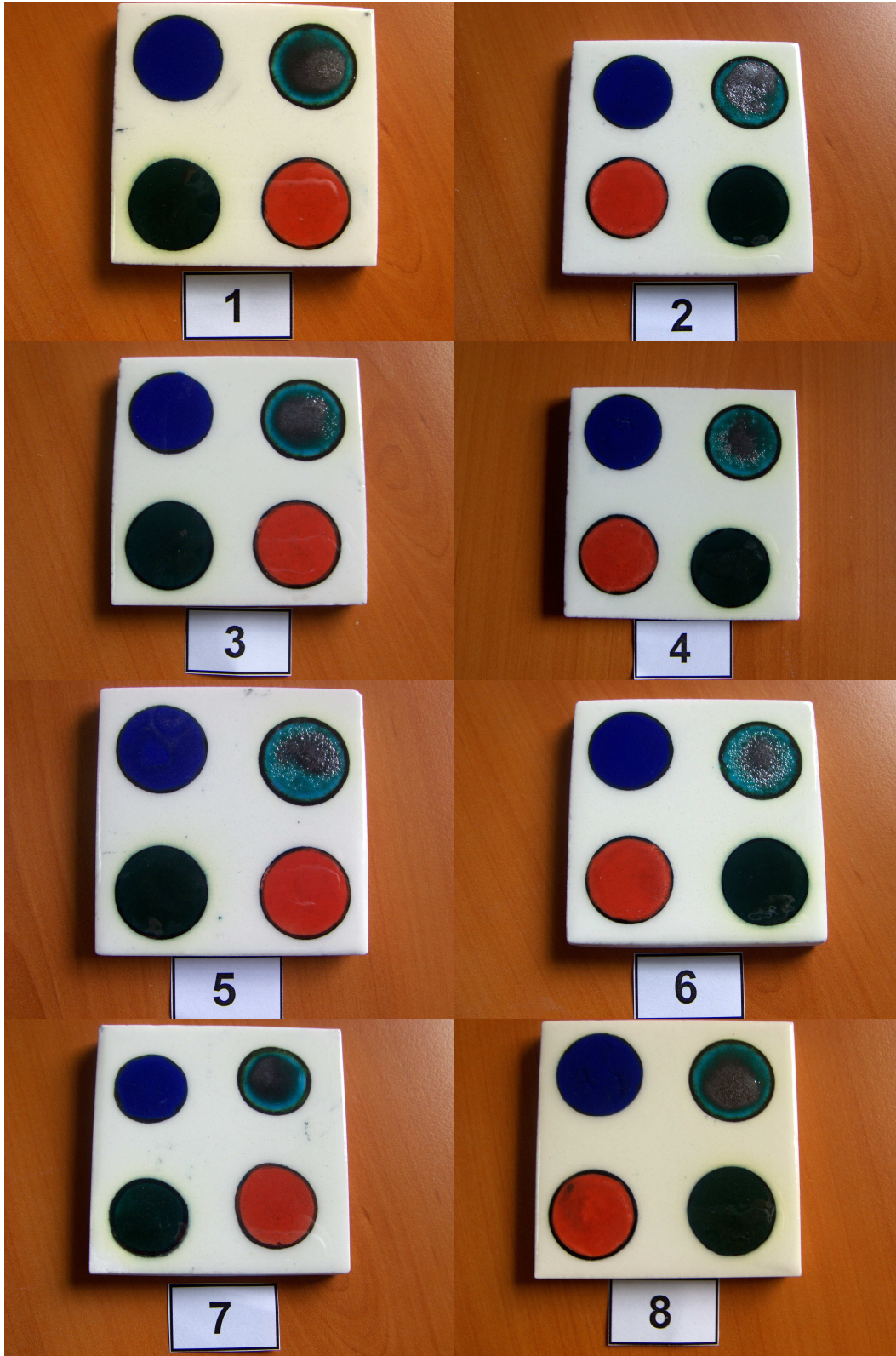


Şekil 6.64. Sır karışımının dağılım ve elek altı eğrisi

Sırlanmış numunelerin fotoğrafları Şekil 6.65-6.67'de verilmiştir.



Şekil 6.65. Desen uygulanmamış ve sırlanmış çinilerin sırlı pişirim sonrası makro fotoğrafları



Şekil 6.66. Desen uygulanan ve sirlanan D kodlu plakaların makro fotoğrafları

Makro fotoğraflar incelendiğinde genel olarak boya ve sırların uyumlu olduğu görülürken turkuaz boyalarda problem göze çarpmaktadır. Turkuaz boyadaki problem Bölüm 6.6.4'te açıklanmıştır.



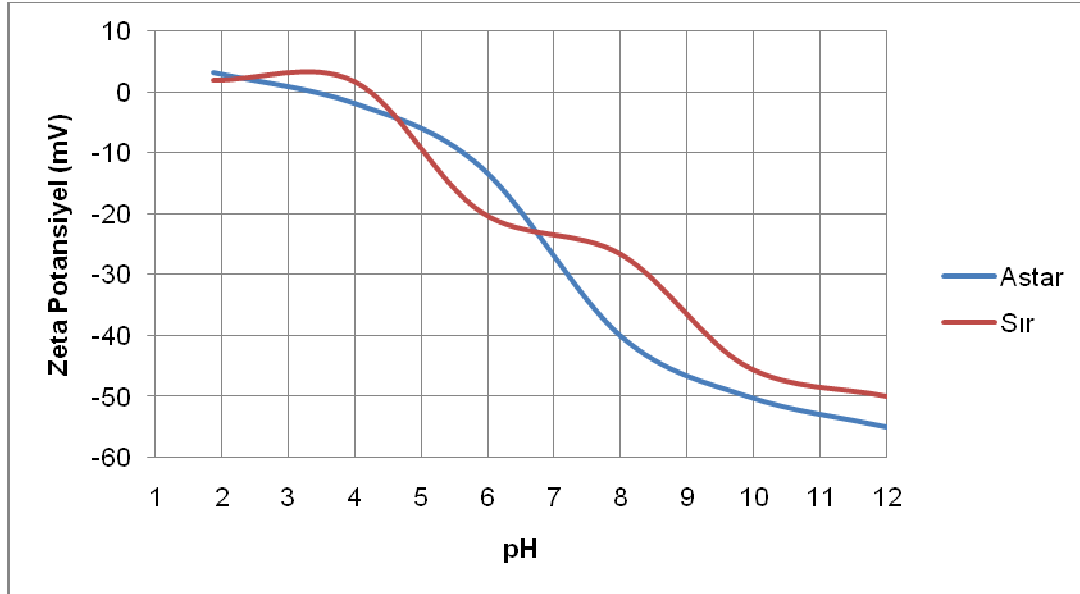
Şekil 6.67. Desen uygulanan ve sırlanan E kodlu plakaların makro fotoğrafları

6.6.2. Sırın reolojik özellikleri

Sır hazırlamada eleme sonrası sır karışımının pH değeri 10,7 olarak belirlenmiştir. Zeta potansiyel değerinde -30 mV'un üzeri olduğundan geliştirilen son ürünlerde herhangi bir astar ve sır topaklaşması gözlemlenmemiştir.

Bu çalışmada 1,5 saat bilyalı değirmende öğütülmüş astarın pH'sı 10,84 ve viskozite değeri 656 cP olarak ölçülmüştür. Astar ile sırın pH'ya karşı zeta potansiyel değişimi Şekil 6.68'de beraber verilmiştir. Buna göre; izoelektrik noktanın astarda pH-2,63, sırda ise pH-4,08 dolaylarında olduğu ve iyi bir astar ve sır süspansiyonu hazırlamak için bu pH'larda çalışılması gerektiği belirlenmiştir. Çünkü izoelektrik noktanın bu

pH değerinde astar ve sır içerisindeki taneler çökecektir. Hem astar hem de sırda yüksek pH'larda zeta potansiyel değerinin -30 mV'un üzerine çıktığı ve iyi bir süspansiyon hazırlanabilmesi için 8 ve yukarısındaki pH'larda çalışması gerektiği belirlenmiştir.



Şekil 6.68. Astar ve sır ait zeta potansiyel grafiği

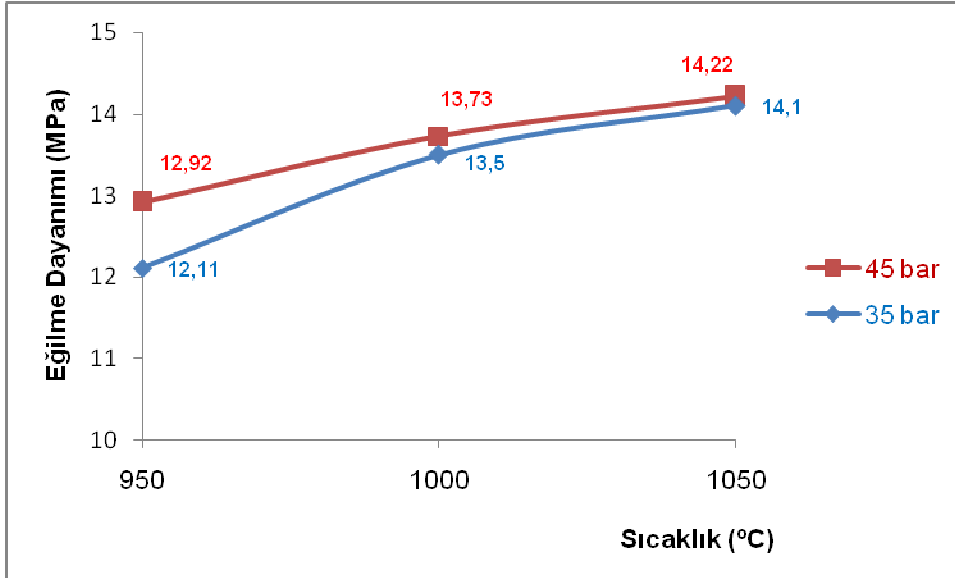
6.6.3. Nihai ürün karakterizasyonu

6.6.3.1. Eğilme ve kırılma

Çini numunelerin eğilme dayanım sonuçları Tablo 6.49'da verilmiştir. Sıcaklık ve presleme basıncı arttıkça mukavemet değerlerinin de arttığı Şekil 6.69'da görülmektedir.

Tablo 6.49. 35 ve 45 bar basınç uygulanmış, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış çini numunelerinin sırlı pişirim sonrası eğilme sonuçları

Numune Kodu	Eğilme Dayanımı (MPa)	
	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

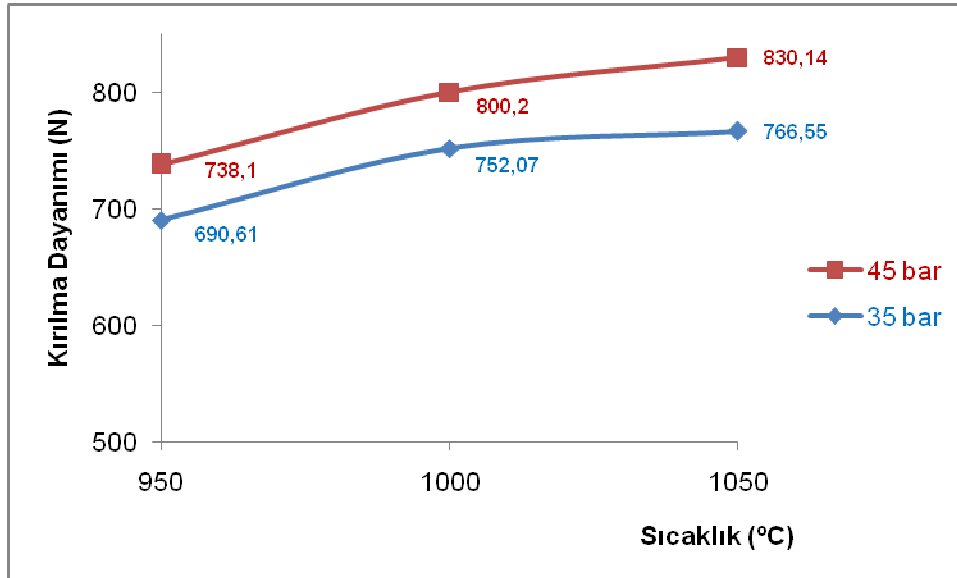


Şekil 6.69. 35 ve 45 bar basınç uygulanmış, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış çini numunelerinin sırlı pişirim sonrası eğilme dayanımları

Çini numunelerin sıcaklığa ve presleme basıncına bağlı değişen kırılma dayanım sonuçları Tablo 6.50’de verilmiştir. Sıcaklık ve basınç arttıkça kırılma dayanımı değerlerinin de arttığı Şekil 6.70’de görülmektedir.

Tablo 6.50. 35 ve 45 bar basınç uygulanmış, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış çini numunelerinin sırlı pişirim sonrası kırılma dayanımı sonuçları

Numune Kodu	Kırılma Dayanımı (N)	
	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 6.70. 35 ve 45 bar basınç uygulanmış, farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış çini numunelerinin sırlı pişirim sonrası kırılma dayanımları

6.6.3.2. Sertlik ölçümü

Çinilerin sertlik değerleri Tablo 6.51’de verilmiştir. Mohs sertliğine çevrim yapıldığında, çinilerin sertlik değerleri ~4,5 değerine denk gelmektedir.

Tablo 6.51. 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

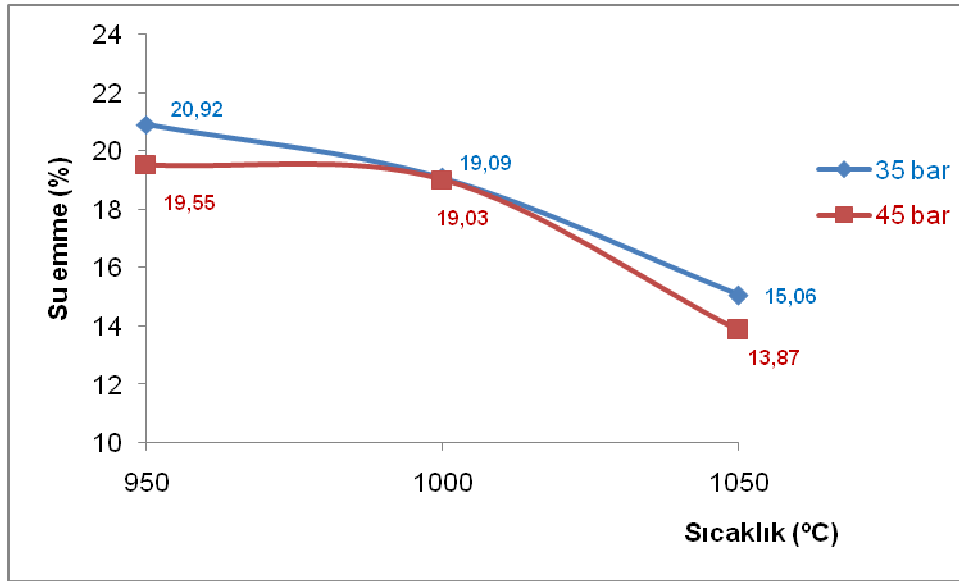
Nihai ürünlerde, sertlik bakımından çok önemli bir fark bulunmadığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni sertlik ölçümlerinin sırlı yüzeyinden yapılması ve aslında sırlı sertliğinin ölçülmesidir.

6.6.3.3. % Su emme ve yoğunluk ölçümleri

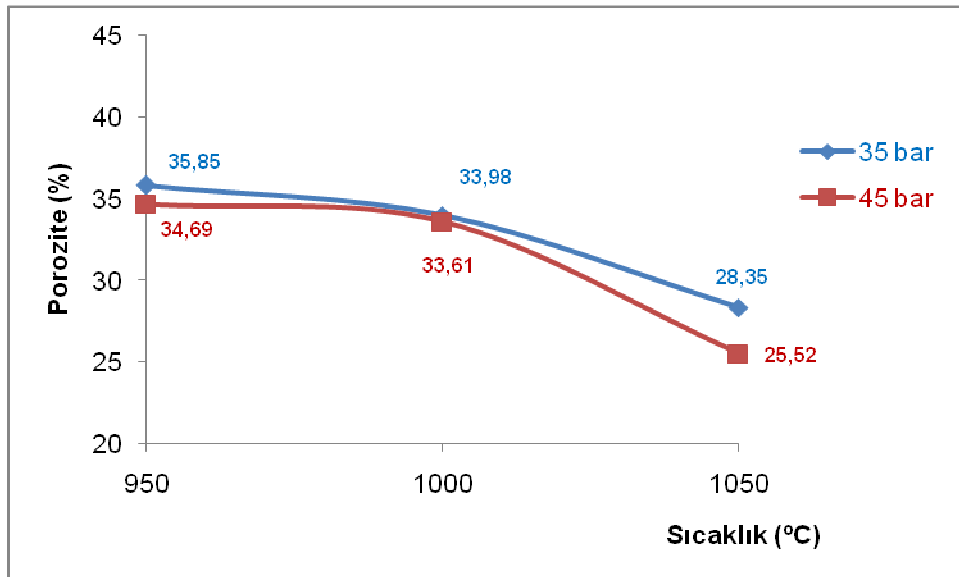
Çini numunelerinin su emme ve yoğunluk sonuçları Tablo 6.52’de gösterilmiştir. Su emme, porozite ve yoğunluk grafikleri de Şekil 6.71-6.73’te verilmiştir.

Tablo 6.52. 35 ve 45 barda preslenmiş, sırlı pişirimi yapılmış çini numunelerinin farklı sıcaklıklara bağlı olarak değişen yoğunluk, porozite ve su emme değerleri

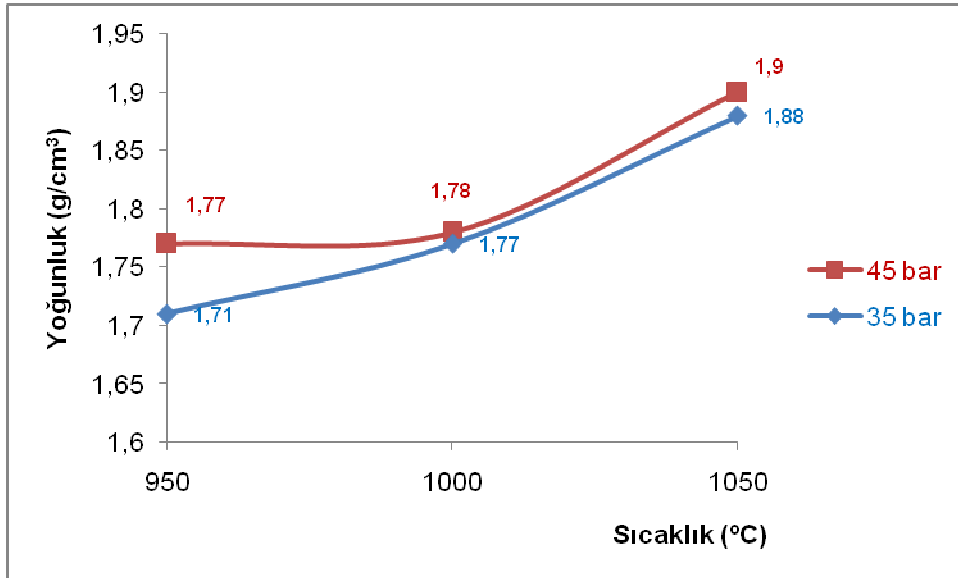
Sıcaklık (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)		Porozite (%)		Su emme (%)	
	35 bar	45 bar	35 bar	45 bar	35 bar	45 bar
950	1.71	1.77	35.85	34.69	20.92	19.55
1000	1.77	1.78	33.98	33.61	19.09	19.03
1050	1.78	1.90	28.35	25.52	15.06	13.87



Şekil 6.71. Sırlı pişirimi yapılmış çini numunelerinin su emme değerleri



Şekil 6.72. Sırlı pişirimi yapılmış çini numunelerinin porozite değerleri

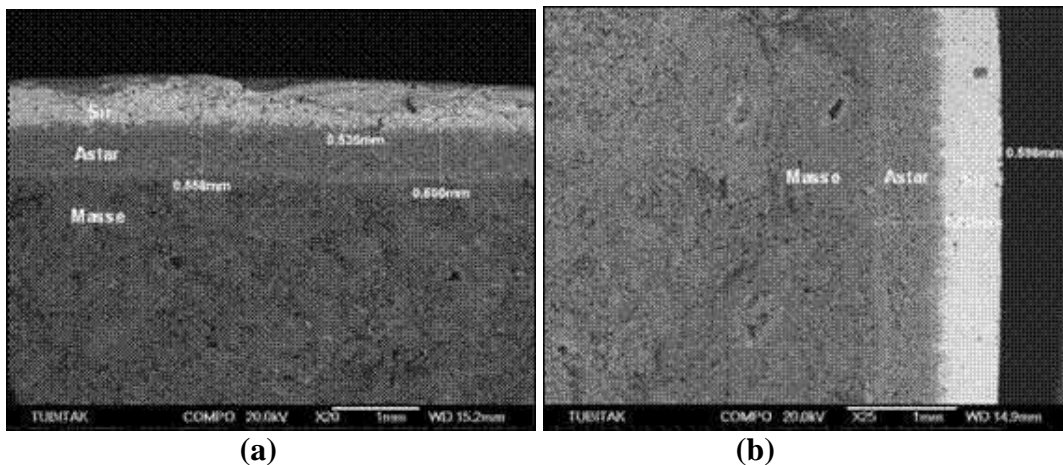


Şekil 6.73. Sırlı pişirimi yapılmış çini numunelerinin yoğunluk değerleri

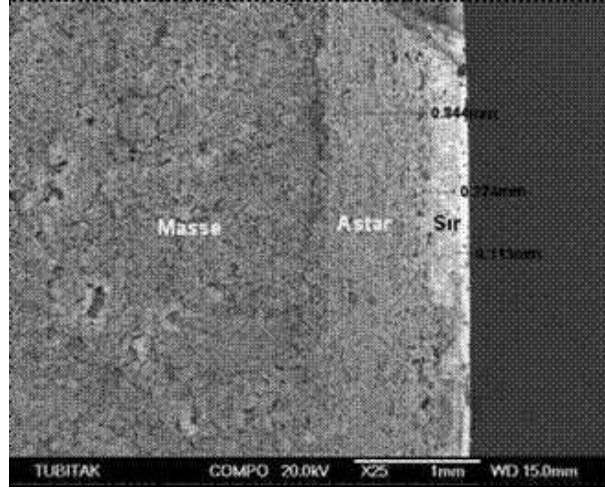
Piştirim sıcaklığı ve presleme basıncı arttıkça, su emme ve porozite değerleri azalmakta ve yoğunluklar artmaktadır.

6.6.3.4. SEM ile mikroyapı inceleme

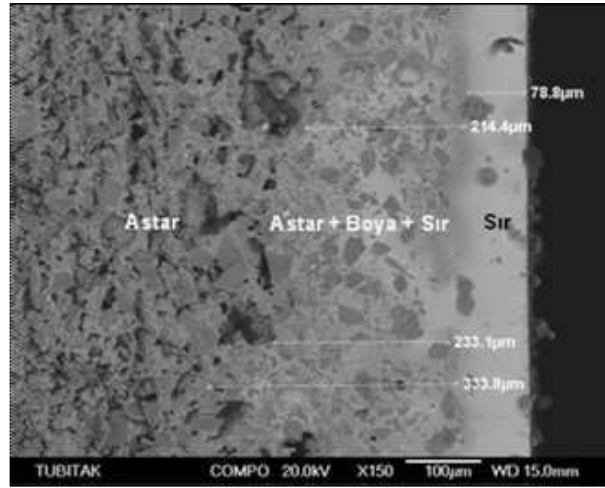
Sırlanmış nihai çini numuneleri Taramalı Elektron Mikroskop ve Enerji Dağılımlı Spektrometre sistemiyle mikroyapısı ve elementel dağılımı incelenmiş ve sonuçlar Şekil 6.74-6.85'te verilmiştir.



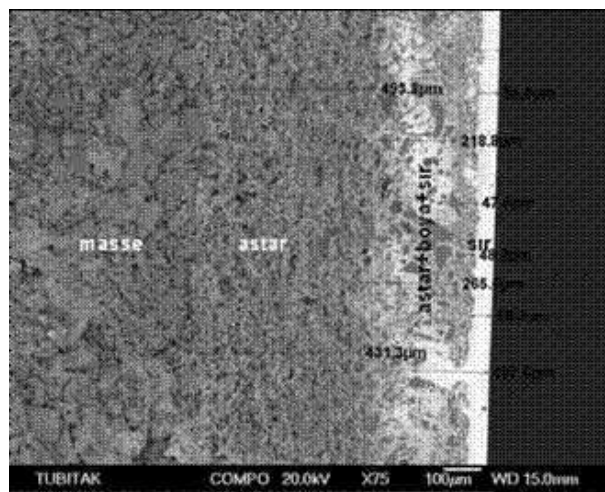
Şekil 6.74. Sırlanmış çini örneği SEM görüntüsü.a) (x20), b) (x25)



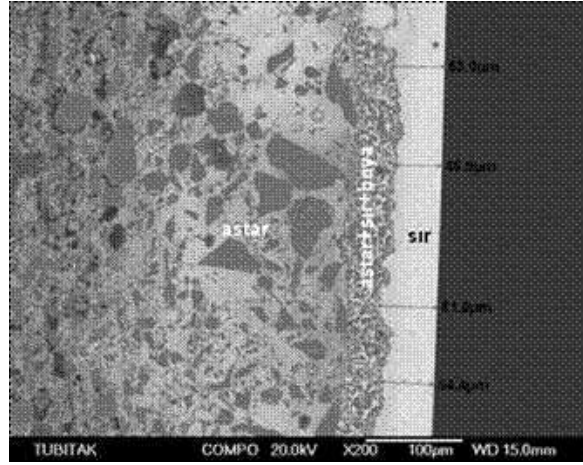
Şekil 6.75. 950°C bisküvi pişirimi yapılmış, tek kat boya uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde masse ve astara ait SEM görüntüsü (x25)



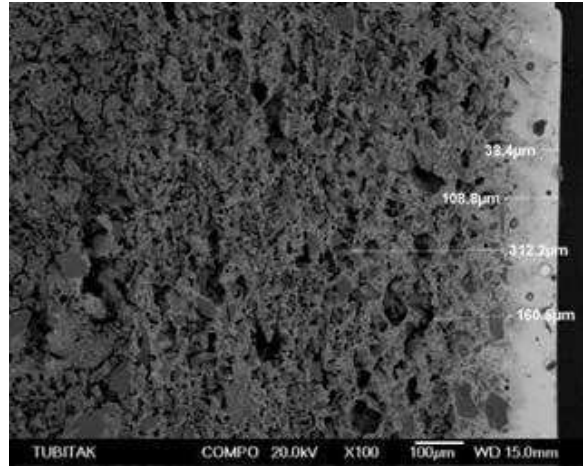
Şekil 6.76. 950°C bisküvi pişirimi yapılmış, tek kat boya uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde astar, boya ve sıra ait SEM görüntüsü (x25)



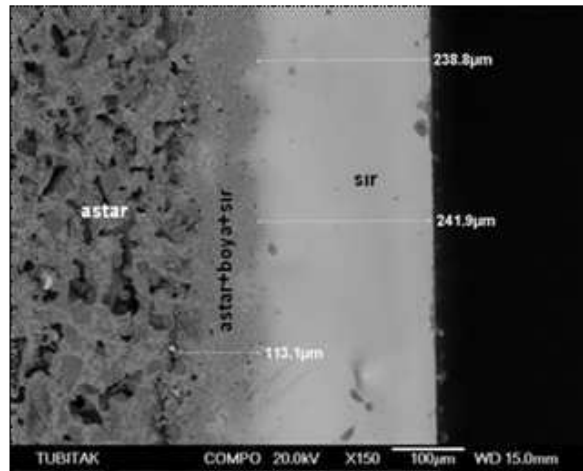
Şekil 6.77. 950°C bisküvi pişirimi yapılmış, çift kat desen uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde astar, boya ve sıra ait SEM görüntüsü (x75)



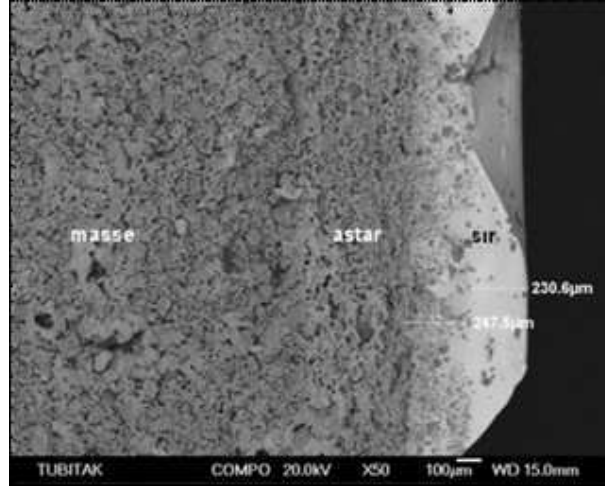
Şekil 6.78. 950°C bisküvi pişirimi yapılmış, çift kat desen uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde astar, boya ve sıra ait SEM görüntüsü (x200)



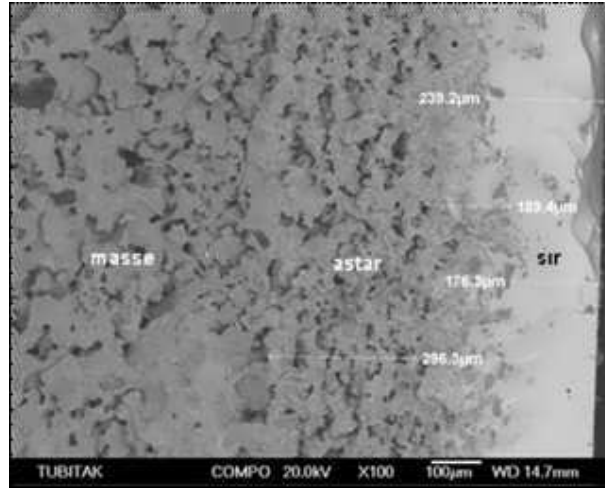
Şekil 6.79. 950°C bisküvi pişirimi yapılmış, desen uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde astar, boya ve sıra ait SEM görüntüsü (x100)



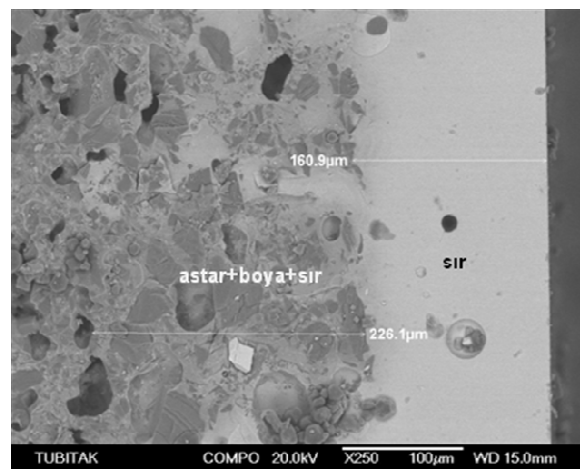
Şekil 6.80. 1000°C bisküvi pişirimi yapılmış, çift kat boya uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde astar, boya ve sıra ait SEM görüntüsü (x150)



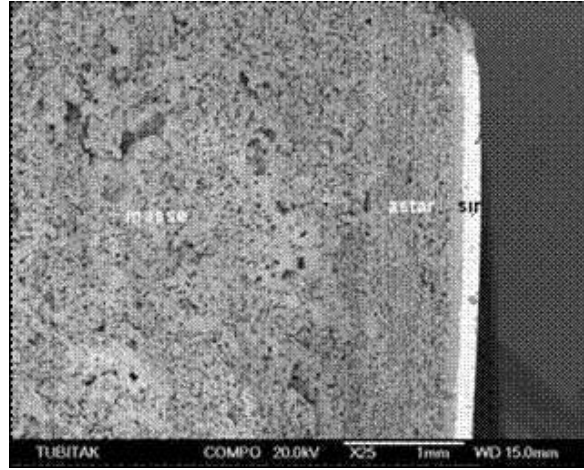
Şekil 6.81. 1000°C bisküvi pişirimi yapılmış, desen uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde masse, astar ve sıra ait SEM görüntüsü (x50)



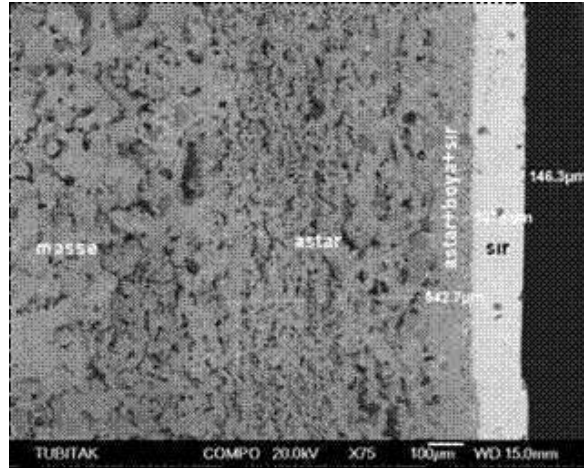
Şekil 6.82. 1050°C bisküvi pişirimi yapılmış, tek kat boya uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde masse, astar ve sıra ait SEM görüntüsü (x100)



Şekil 6.83. 1050°C bisküvi pişirimi yapılmış, çift kat boya uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde astar, boya ve sıra ait SEM görüntüsü (x250)



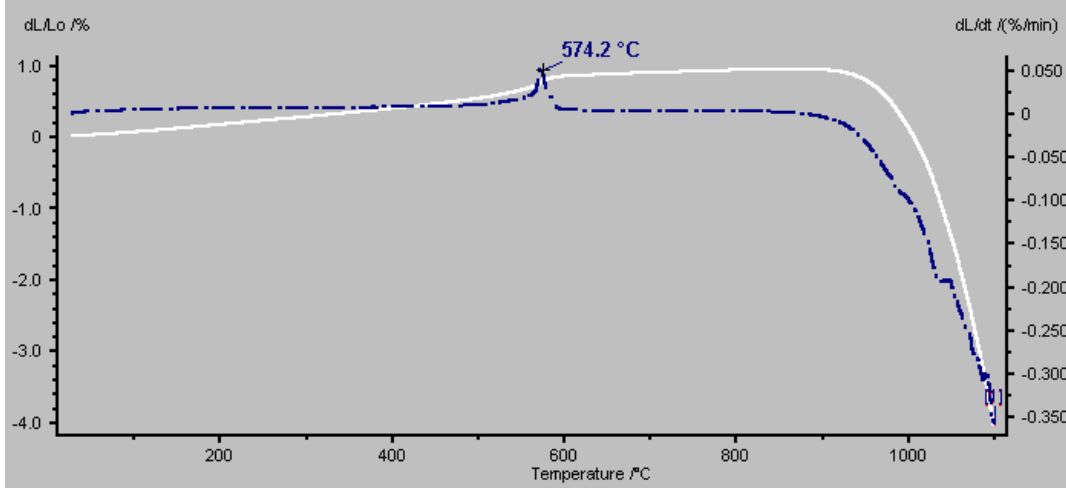
Şekil 6.84. 1050°C bisküvi pişirimi yapılmış, desen uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde masse, astar ve sıra ait SEM görüntüsü (x25)



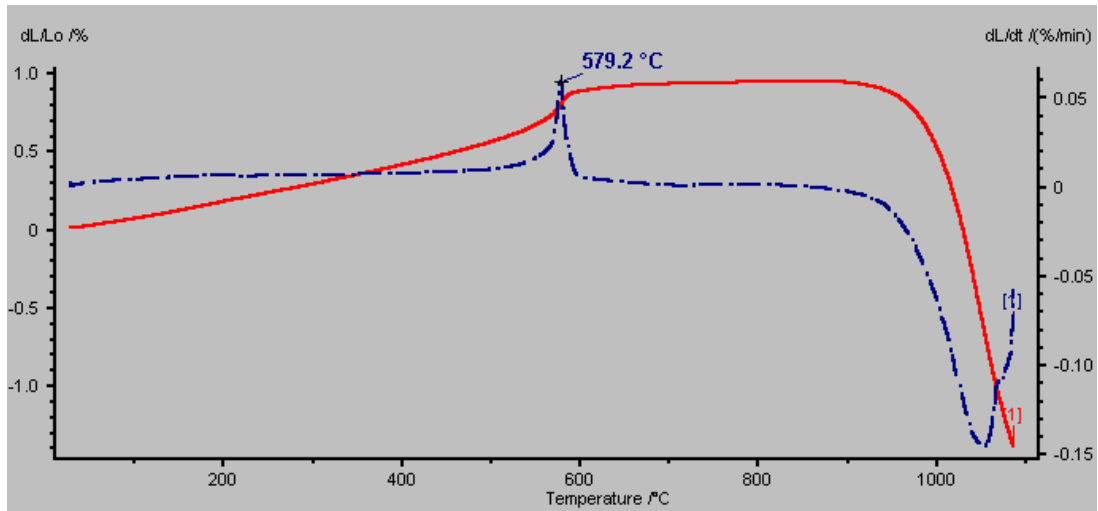
Şekil 6.85. 1050°C bisküvi pişirimi yapılmış, desen uygulanmış ve sırlanmış çini numunesinde masse, astar boya ve sıra ait SEM görüntüsü (x75)

6.6.3.5. Termal genleşme katsayısı tayini

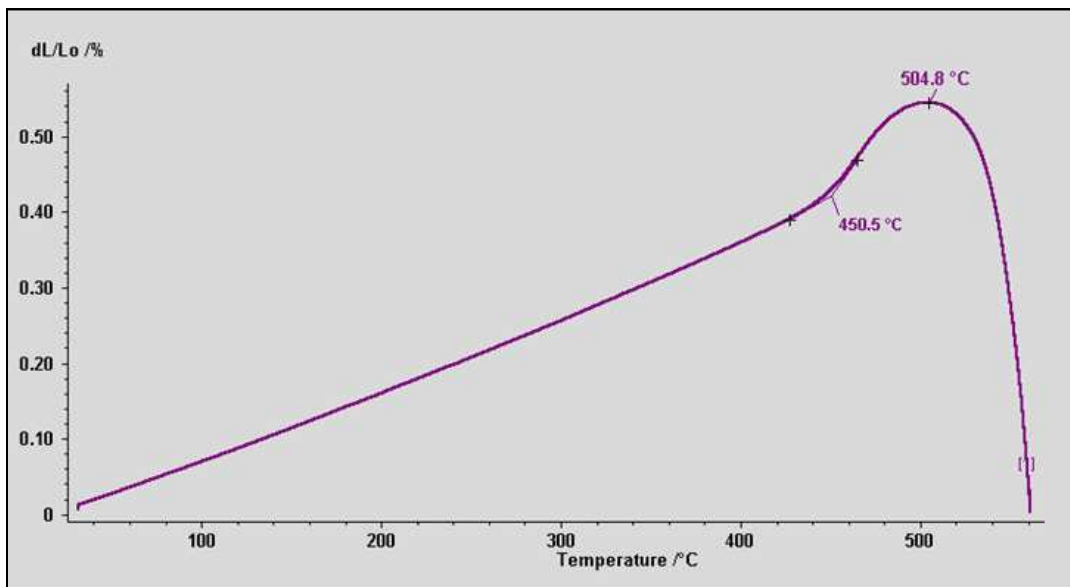
Şekil 6.86-6.89'da sırasıyla masse, astar, frit ve nihai ürünün termal genleşme eğrileri verilmiştir.



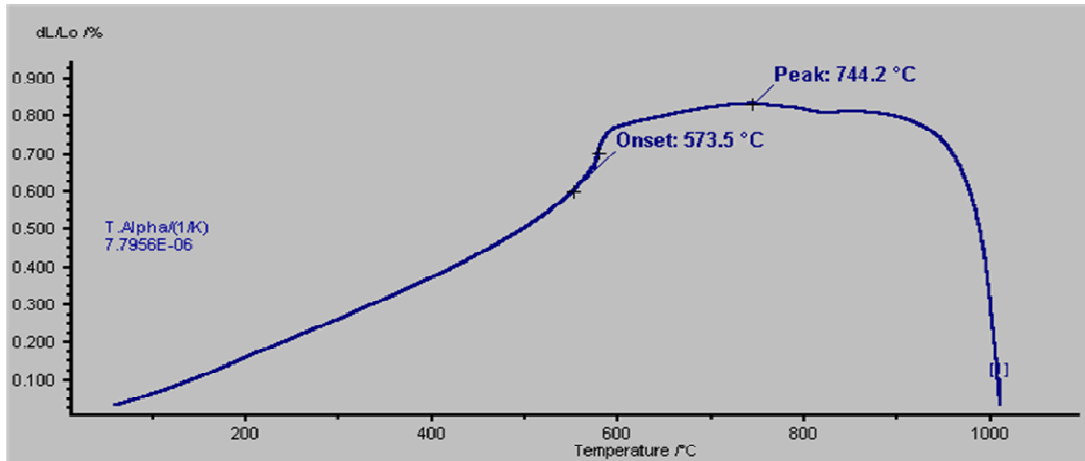
Şekil 6.86. Masse numunesine ait termal genişleme eğrisi



Şekil 6.87. Astar numunesine ait termal genişleme eğrisi



Şekil 6.88. Frit numunesine ait termal genişleme eğrisi



Şekil 6.89. İznik çini numunesine ait termal genişleme eğrisi

Seramik altyapı (masse ve astar) numunesinin termal genişmesi, genel olarak sıcaklıkla doğru orantılı olarak artar. Buna karşın sıranın termal genişmesinin transformasyon sıcaklığına kadarki artışı ile bu sıcaklıktan sonraki artışı farklı şekilde olmaktadır. Transformasyon sıcaklığından sonraki artış, daha fazladır. Masse ve sır uyumunda önemli olan; bu sıcaklığın üstünde yumuşak bir kıvamda olan sır bünyesinde, gerilimlerin ve dolayısıyla bir hasarın söz konusu olmamasıdır.

Çatlak oluşumu; soğutma esnasında, eğer sıranın transformasyon noktasının (Şekil 6.88'de, 450.5°C) altındaki ısısal genişleme katsayısı, bünyeden büyük ise ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle; dilatometre ölçümleriyle tespit edilen transformasyon sıcaklığının altındaki sır termal genişleme değerlerinin, bünyenin (masse ve astar) değerlerinin altında olması gerekir. Sıranın genişleme katsayısı alt bünye genişleme katsayısından bir miktar küçük olmalıdır. Bu durumda sır; alt bünye tarafından az miktarda basınç altında tutulmaktadır. Eğer bu miktar fazla olursa, sır atmasına sebebiyet vermektedir. Sıranın genişleme katsayısının, bünyenin(masse ve astar) genişleme katsayısından büyük olması, bu sıranın basınç altında bulunmaması demektir. Sır gerilimdedir ve çatlamaya meyillidir, sır çatlağı oluşur.

Şekil 6.88'de vakıf frit numunesine ait sıcaklığa bağlı % genişleme eğrisi verilmektedir. Fritin dilatometre eğrisinde yaklaşık 440°C'ye kadar düzenli artış ve bu dereceden sonra ani bir büzülme vardır. Dilatometre eğrisinde ani artış sıcaklığı, numunenin yapısındaki bir geçiş bölgesi olarak tanımlanmaktadır. Fritin T_g cam

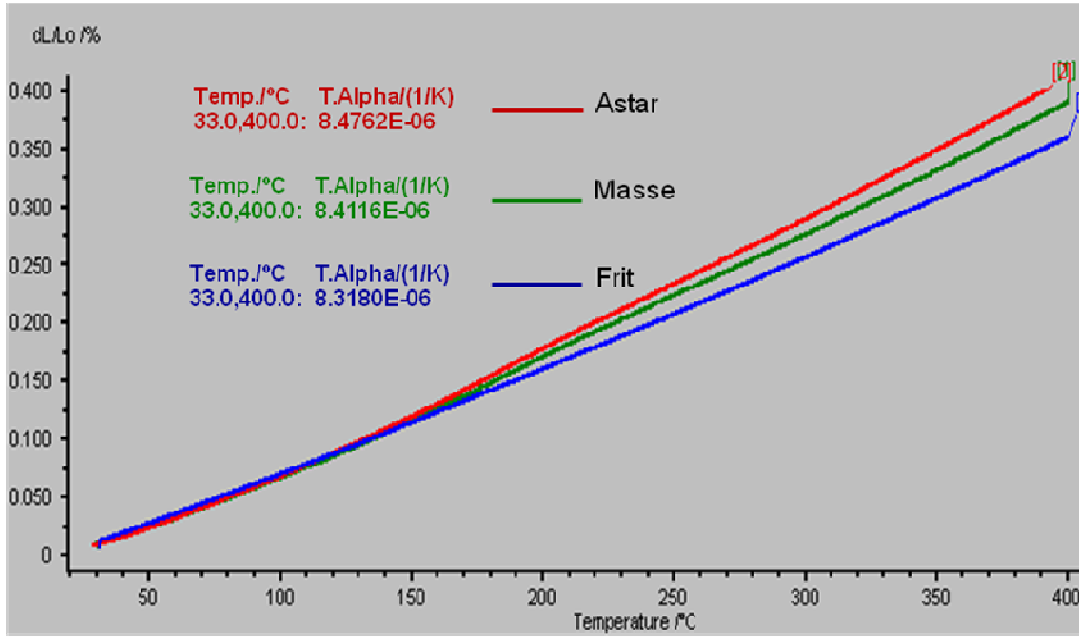
geçiş sıcaklığı ise 450.5°C 'dir. 504.8°C 'de fritin yumuşama bölgesidir. Bu bölgede bünyedeki gazların uzaklaşması gerekmektedir. Sır bu bölgeden sonra viskozitesi çok düştüğü için, alt bünye üzerinde yayılmaya başlamaktadır. Şekilde; transformasyon noktası olan 450.5°C 'ye kadar sırn katı olduğu bölge, 450°C ile 504.8°C aralığı sırn yumuşak olduğu bölgedir. 504.8°C sırn akma noktasıdır. Akma noktası ile yaklaşık 560°C sıcaklık aralığı, sırn akışkan olduğu bölge, sonrası ise sırn artık eriyik olduğu durumdur. Pratikte transformasyon sıcaklığına kadar hızlı, ondan sonra yavaş soğutma yapılır.

$2^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile hava atmosferinde elde edilen termal genişleme eğrisine göre; çini numunesinin lineer termal genişleme katsayısı $7,7956 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ olup, termal genişleme eğrisi Şekil 6.89'da verilmiştir.

Ayrı ayrı hazırlanan masse, astar ve frit numunelerinin termal genişmeleri Tablo 6.53'de, karşılaştırma eğrisi ise Şekil 6.90'da verilmiştir. $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile hava atmosferinde elde edilen $33-400^{\circ}\text{C}$ 'deki termal genişleme eğrilerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Standartta istenilen değer $\max. 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olup, tez çalışmasında geliştirilen nihai çini numunesi ve üç tabaka da (masse, astar ve sır) şartları sağlamaktadır.

Tablo 6.53. Numunelerin lineer termal genişleme katsayıları ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)

Numune Kodu	α (33-100°C)
Masse	8.4116
Astar	8.4762
Frit	8.3180



Şekil 6.90. Masse, astar ve frit numunelerine ait sıcaklığa bağlı termal genişleme eğrileri

6.6.3.6. Renk ölçümleri

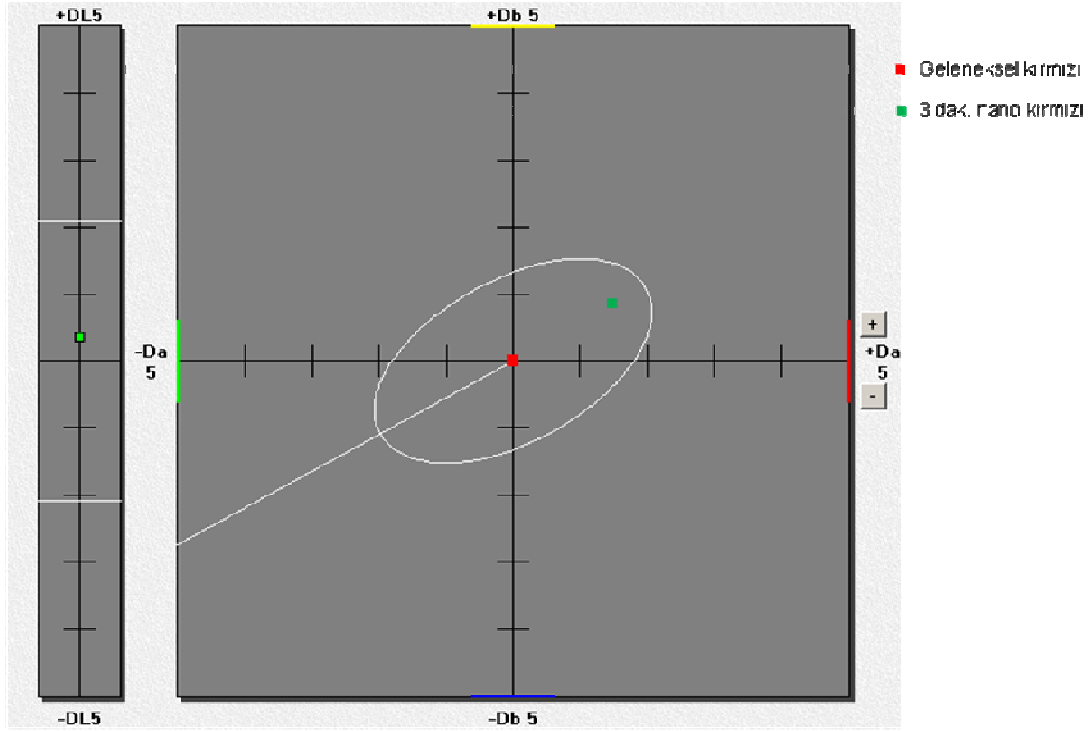
Pigmentlerin renk ölçüm sonuçları Tablo 6.54'te verilmiştir. CIELAB renk skalasına göre L değerinin 100 olması beyaza, 0 olması ise siyaha denk gelmektedir. Buna göre L değeri olarak beyaza en yakın GS 318 (Sarı pigment)'dir. Beyazlık değeri olarak GS 318'i GS 2836 (Kırmızı pigment), GS 351 (Kobalt pigment), Bakır oksit (Cu₂O) ve GS 115 (Yeşil pigment) takip etmektedir. GS 2836 (Kırmızı pigment), GS 318 (Sarı pigment), Bakır Oksit (Cu₂O) ve siyah pigment CIELAB renk skalasında +a kırmızı ve +b sarı arasındadır. GS 115 (Yeşil pigment) -a yeşil ve -b mavi arasındadır. GS 351 (Kobalt pigment) +a kırmızı ve -b mavi bölgesindedir.

Tablo 6.54. Pigmentlere ait L, a, b değerleri

Pigment kodu	Parlaklık derecesi (L)	a	b
GS 2836 (Kırmızı pigment)	45.41	+42.07	+22.98
GS 318 (Sarı pigment)	79.63	+3.20	+61.44
GS 115 (Yeşil pigment)	33.24	-21.47	-4.41
Bakır oksit (Cu ₂ O)	37.42	+30.54	+16.95
GS 351 (Kobalt pigment)	39.39	+8.21	-53.85
Siyah pigment	20.10	+0.49	+0.77

Bu tezde renk ölçümlerinin amacı; nano boyutlu pigment ve devamında nano boyutlu boya kullanımıyla, geleneksel boyaya göre olası farklılıkların belirlenmesi olduğundan, referans olarak geleneksel boyalar seçilmiştir. Nano boyutlu boyalar ise, referans olarak kabul edilen geleneksel boyalara karşılık gelecek örnek olarak alınmıştır. Bu nedenle, çalışmada referans renkler olan geleneksel boyalara yakın renkler değil, gelenekselden daha canlı renkler elde edilmeye çalışıldığından, örneklerimizin tolerans küre içinde olması gerekmemektedir.

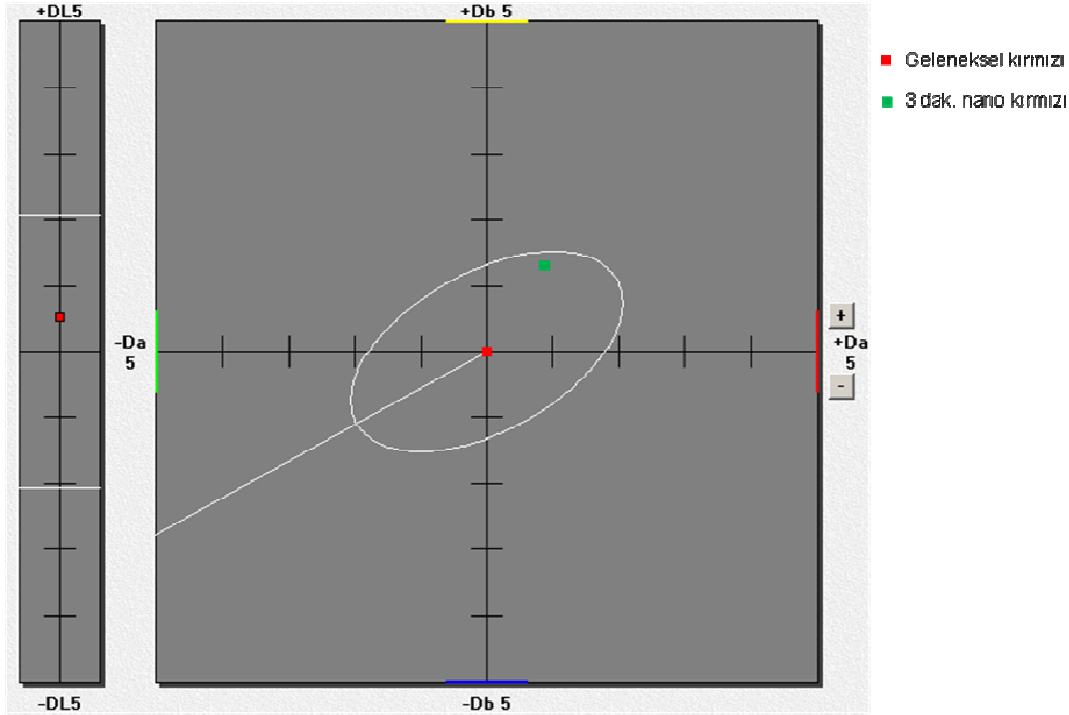
Tez çalışmalarımızda geliştirilen 950°C ve 1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış nihai ürünlerdeki (çinilerde) kırmızı boya renk ölçüm sonuçları Şekil 6.91-6.92 ve Tablo 6.55-6.55’da verilmiştir. Ölçümlerde referans olarak geleneksel kırmızı, örnek olarak ise nano kırmızı alınmıştır. Hem 950°C, hem de 1000°C’de bisküvi pişirilmiş yapılmış çinilerde Δa değerleri (+) çıktığından, nano boyanın geleneksele göre daha kırmızı olduğu görülmüştür. Parlaklık kıyaslaması için h^* değerlerine bakıldığında ise nano kırmızı boya kullanımı ile geleneksele göre h^* değerinde artış olmuştur. Bu sonuç, nano boyutlu kırmızı boyanın, geleneksel kırmızı boyadan daha parlak olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.91. 950°C'de bisküvi pişirimi yapılmış çinlerde kırmızı boya renk ölçüm sonuç grafiği

Tablo 6.55. 950°C'de bisküvi pişirimi yapılmış çinlerde kırmızı boya renk ölçüm değerleri

	Geleneksel	Nano	Delta
L*	46.06	46.42	0.36
a*	33.67	35.15	1.47
b*	18.47	19.34	0.87
C*	38.41	40.11	1.71
h°	28.74	28.82	0.08

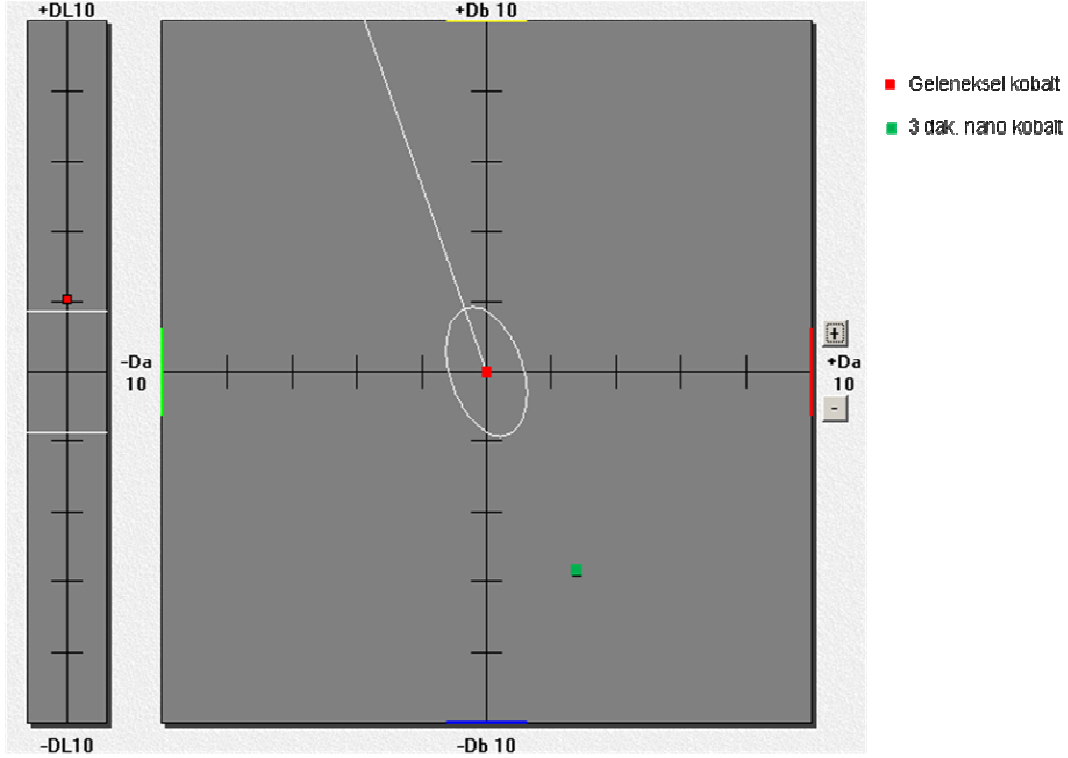


Şekil 6.92. 1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde kırmızı boya renk ölçüm sonuç grafiği

Tablo 6.56. 1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde kırmızı boya renk ölçüm değerleri

	Geleneksel	Nano	Delta
L*	45.77	46.30	0.54
a*	33.34	34.23	0.89
b*	18.43	19.74	1.31
C*	38.10	39.51	1.42
h°	29.84	29.98	1.04

1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde kobalt boya renk ölçüm sonuçları Şekil 6.93 ve Tablo 6.57’de verilmiştir. Ölçümlerde referans olarak geleneksel kobalt, örnek olarak ise nano kobalt alınmıştır. Çinilerde Δb değeri (-) çıktığından; nano boya, geleneksele göre daha mavidir. Parlaklık kıyaslaması için h^* değerleri dikkate alındığında; nano kobalt boya kullanımı ile geleneksele göre h^* değerinde artış olmuştur. Bu sonuç; nano boyutlu kobalt boyanın, geleneksel kobalt boyadan daha parlak olduğunu göstermektedir.

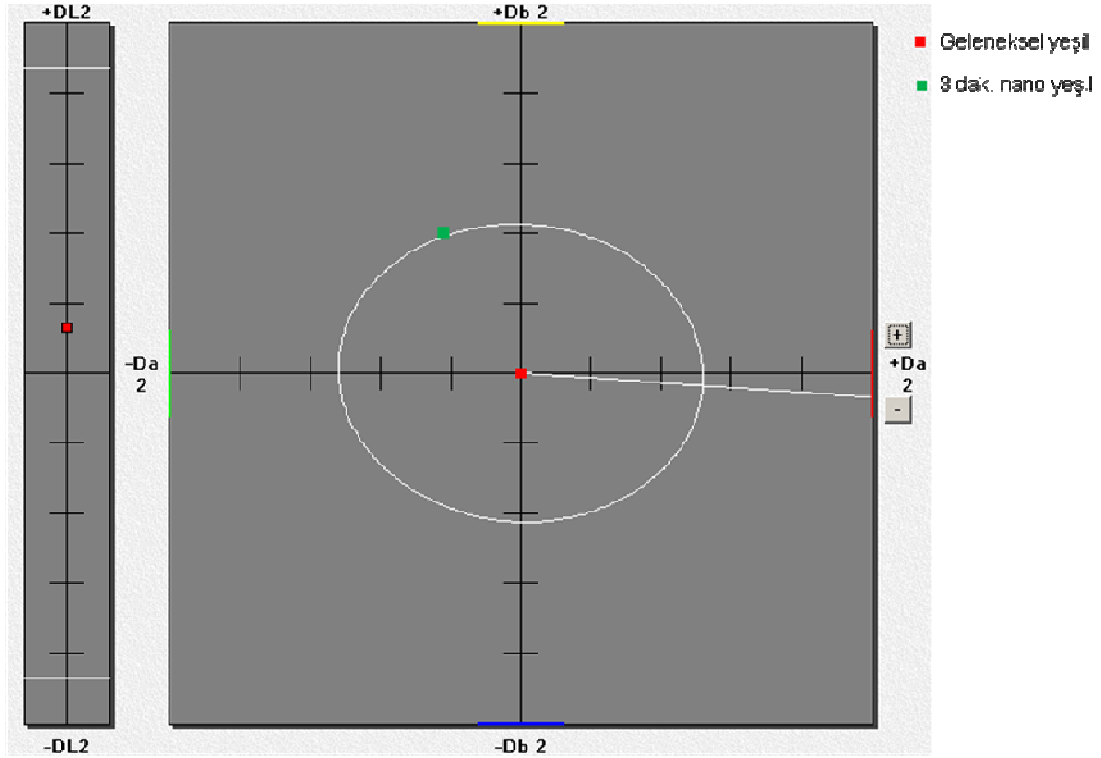


Şekil 6.93. 1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde kobalt boya renk ölçüm sonuç grafiği

Tablo 6.57. 1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde kobalt boya renk ölçüm değerleri

	Geleneksel	Nano	Delta
L*	34.69	36.75	2.06
a*	9.68	12.49	2.82
b*	-25.76	-31.45	-5.69
C*	27.52	33.84	6.32
h*	290.59	291.67	1.07

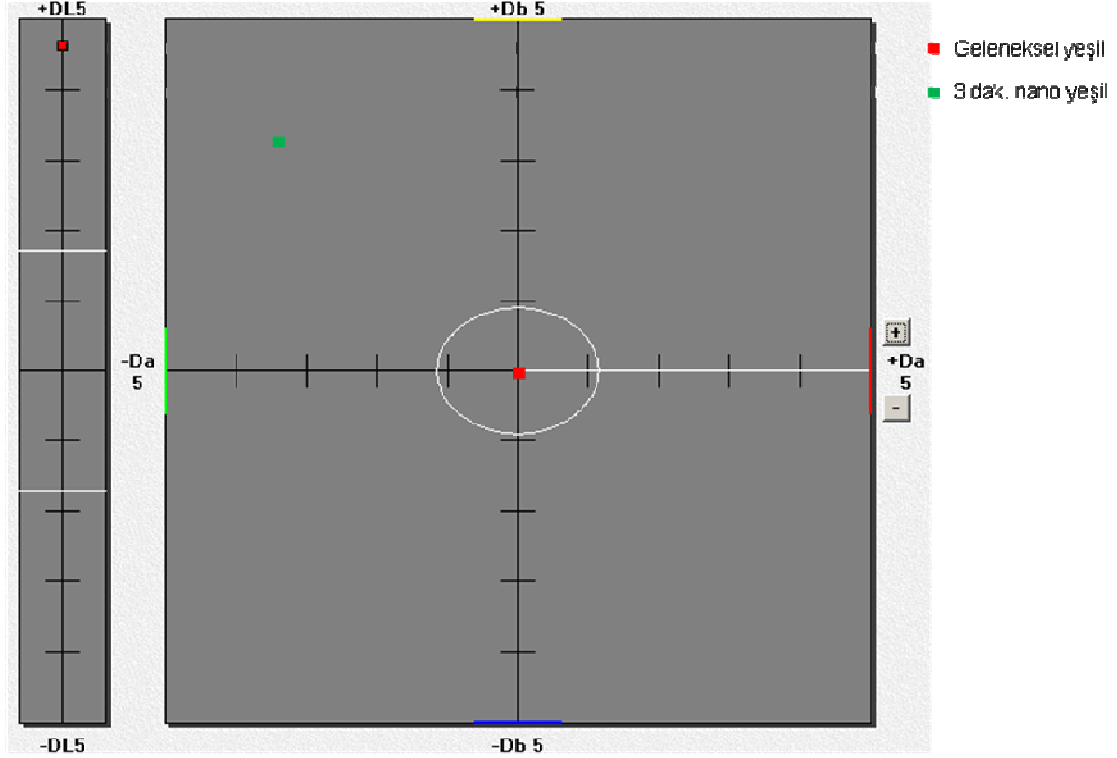
950°C ve 1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde, yeşil boya renk ölçüm sonuçları Şekil 6.94-6.95 ve Tablo 6.58-6.59’da verilmiştir. Ölçümlerde referans olarak geleneksel yeşil, örnek olarak ise nano yeşil alınmıştır. Hem 950°C, hem de 1000°C’de bisküvi pişirilmiş yapılmış çinilerde Δa değerleri (-) çıktığından, nano boya geleneksele göre daha yeşildir. Parlaklık kıyaslaması için h^* değerlerine bakıldığında ise; nano yeşil boya kullanımı ile geleneksele göre h^* değerinde artış olmuştur. Bu da nano boyutlu yeşil boyanın, geleneksel yeşil boyadan, daha parlak olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.94. 950°C'de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde yeşil boya renk ölçüm sonuç grafiği

Tablo 6.58. 950°C'de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde yeşil boya renk ölçüm değerleri

	Geleneksel	Nano	Delta
L*	34.16	34.42	0.27
a*	-6.87	-7.30	-0.44
b*	0.48	1.30	0.81
C*	6.88	7.42	0.54
h°	175.97	169.93	-6.04

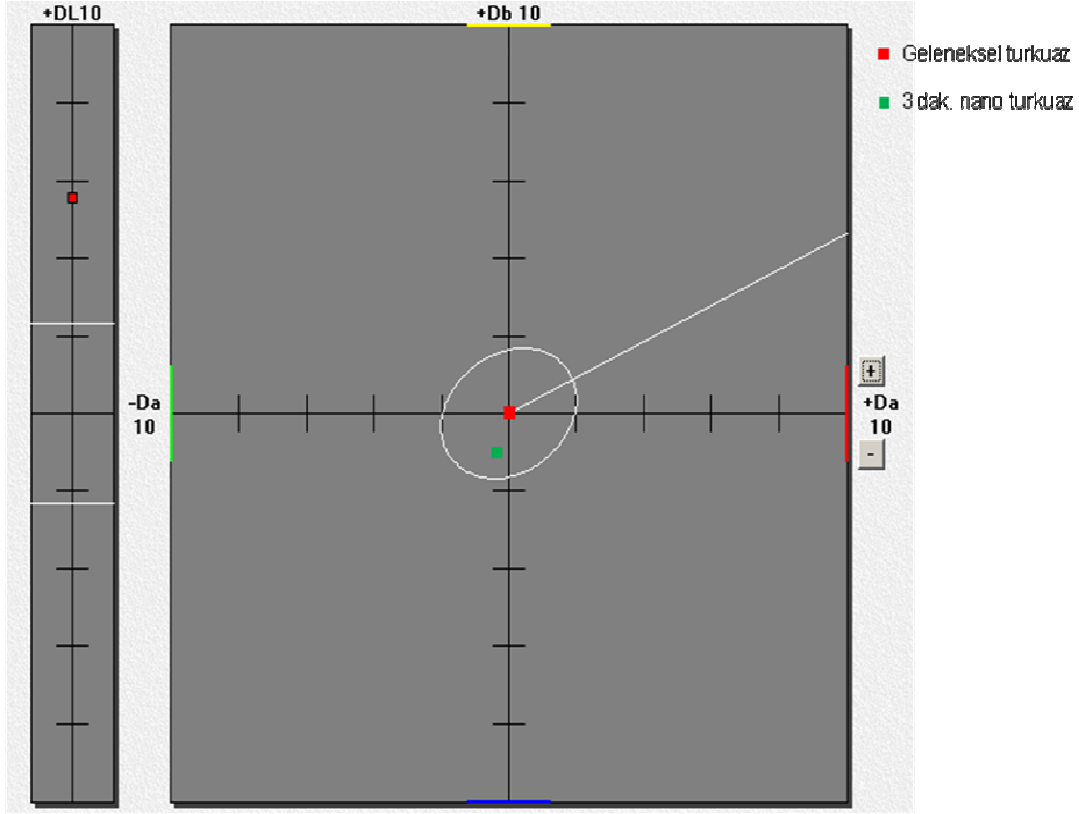


Şekil 6.95 1000°C'de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde yeşil boya renk ölçüm sonuçları

Tablo 6.59. 1000°C'de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde yeşil boya renk ölçüm değerleri

	Geleneksel	Nano	Delta
L*	33.11	37.74	4.63
a*	-9.11	-12.52	-3.40
b*	-0.01	3.26	3.27
C*	9.11	12.93	3.82
h°	180.09	165.40	-14.69

1000°C'de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde turkuaz boya renk ölçüm sonuçları Şekil 6.96 ve Tablo 6.60'da verilmiştir. Ölçümlerde referans olarak geleneksel turkuaz, örnek olarak ise nano turkuaz boya alınmıştır. Çinilerde Δa ve Δb değerleri (-) çıktığından, nano boyutlu boyanın geleneksele göre daha turkuaz renkli veya daha canlı renkli olduğu belirlenmiştir. Parlaklık kıyaslaması için kullanılan h^* değerlerine bakıldığında ise nano turkuaz boya kullanımı ile geleneksele göre h^* değerinde artış olmuştur. Bu durumda da nano boyutlu turkuaz boyanın, geleneksel turkuaz boyadan daha parlak olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.96. 1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde turkuaz boya renk ölçüm sonuç grafiği

Tablo 6.60. 1000°C’de bisküvi pişirimi yapılmış çinilerde turkuaz boya renk ölçüm değerleri

	Geleneksel	Nano	Delta
L*	56.33	61.89	5.56
a*	-29.96	-30.37	-0.41
b*	-13.94	-14.96	-1.02
C*	33.05	33.85	0.80
h°	204.96	206.22	1.27

Parlaklık ve renk ölçümleri birlikte değerlendirildiğinde sırlama yapılmadan sadece boyanmış yüzeylerde nano boyutlu boya kullanımının rengin kalitesine etkisinin kullanılan renk ve/veya pigmentin özelliğine göre değiştiği belirlenmiştir. Öte yandan boyama sonrası sırlanmış ve sır pişirimi yapılmış numunelerde elde edilen tüm sonuçlar; İznik çinilerinde kullanılan dört ana renk için (kırmızı, kobalt, turkuaz ve mavi) nano boyutlu boya kullanımının çinilerin renk performanslarını olumlu yönde etkilediği ve parlaklıklarını arttırdığını göstermiştir.

6.6.3.7. Parlaklık ölçümü

Bu Tez çalışması kapsamında parlaklık ölçümleri karşılaştırma yapılabilmesi için;

1. Boyanmış ancak sırlanmamış numunelerde (Şekil 6.97),
2. Boyanmış ve sırlanarak sır pişirimi yapılmış numunelerde (Şekil 6.98),- boyamadaki fırça izi yönüne dik olarak
3. Boyanmış ve sırlanarak, sır pişirimi yapılmış numunelerde (Şekil 6.98)- boyamadaki fırça izi yönüne paralel olarak (Tablo 6.61) yapılmıştır. Standartta ölçüm açıları; 20°, 60° ve 85° olarak belirlendiğinden, ölçüm açıları bu değerler olan optik sistem kullanılmış ve 6 ölçümün ortalaması olarak sonuçlar Tablo 6.62-6.63'te verilmiştir.



Şekil 6.97. Boyanmış -sırlanmamış numunelerin fotoğrafları (1-2-3-4 numaralı numuneler geleneksel boya ile, 5-6-7-8 numaralı numuneler nano boya ile boyanmıştır.)

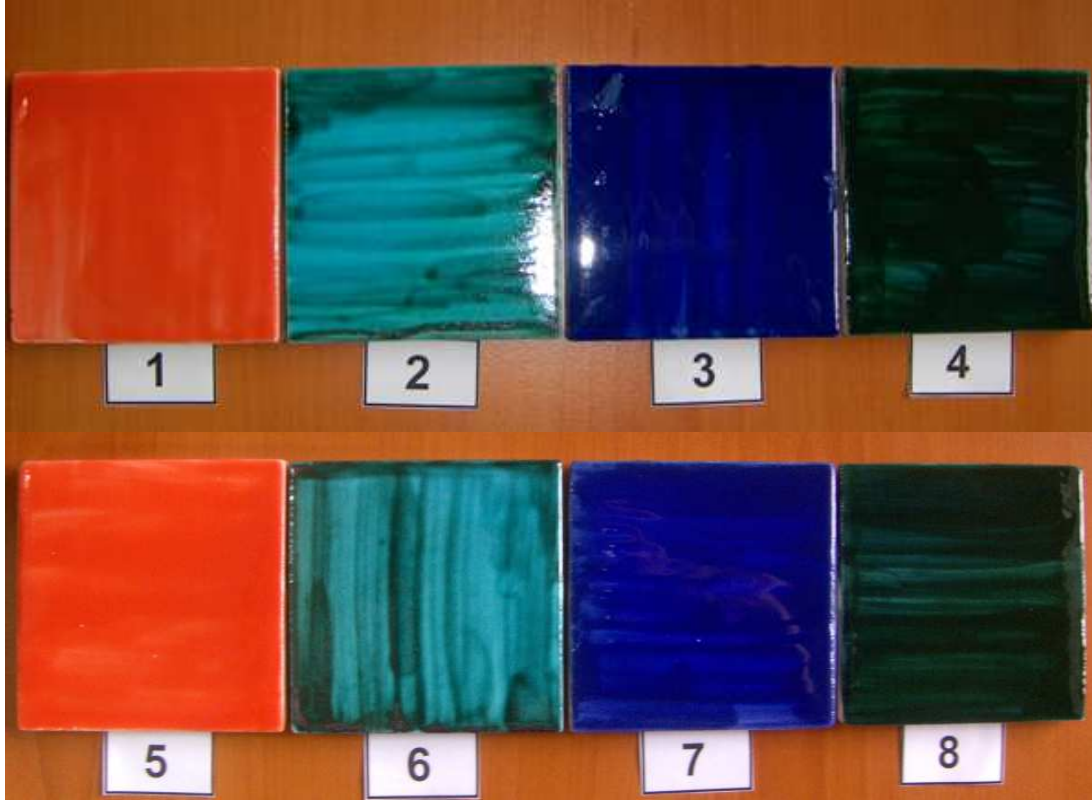
Boyanmış ancak sırlanmamış numuneler (Şekil 6.97); 60°deki ölçüm sonucuna göre mat yüzey sınıfına girmekte olduğundan (10'dan düşük) parlaklık ölçümlerinde 85°deki değerlere göre karşılaştırma yapılmıştır. Buna göre; geleneksel kırmızı boyanın parlaklığı 9,7 iken, nano boyanınki 13,5'tir. Nano kırmızı boyanın,

geleneksele göre daha parlak olduğu görülmüştür. Turkuaz boyada hem geleneksel, hem de nano boyanın parlaklığı 9,5'tir. Turkuaz boyada, sırlanmamış numunede boya tane boyutunun parlaklığa etkisi olmamıştır. Geleneksel kobalt boyanın parlaklığı 8,5, nano kobalt boyanın ise 10,1'dir. Buna göre nano boya kullanımı, kobalt rengin parlaklığında artışa neden olmuştur. Geleneksel yeşil boyanın parlaklığı 6,3 iken, nano yeşil boyanın parlaklığı ise 4,3'tür. Kırmızı ve turkuaz boyanın tersine, nano boya kullanımı sırlama öncesi parlaklık ölçümlerinde, yeşil renkte parlaklıkta azalmaya neden olmuştur.

Tablo 6.61. Boyanmış plakaların (SIRLANMAMIŞ) parlaklık ölçümleri (Değerler gloss units olarak verilmiştir.)

Plaka N	20°	60°	85°
1-Nano kırmızı boya	0.8	2	13.5
2-Nano turkuaz boya	0.5	1.5	9.5
3-Nano kobalt boya	0.5	1.5	10.1
4-Nano yeşil boya	0.4	1.1	4.3
5-Geleneksel kırmızı boya	0.8	2	9.7
6-Geleneksel turkuaz boya	0.5	1.5	8.5
7-Geleneksel kobalt boya	0.5	1.5	9.5
8-Geleneksel yeşil boya	0.4	1.1	6.3

Aynı numuneler sırlanarak, sır pişirimleri yapılmış ve fotoğrafları Şekil 6.98'de verilmiştir. Sır, bir numunenin yüzeyine yapılan kaplamaya benzetilebilir. Normal koşullarda kaplamanın numune yüzeyine eşit şekilde yayıldığı varsayılabilirken (ör. sol jel kaplama), özellikle fırça ile desen uygulaması yapılmış bir yüzey üzerine, el ile gerçekleştirilen sırlama sonrası, uygulayıcıdan ve fırçayı kullanma biçiminde kaynaklanabilecek nedenlerle, numune yüzeyindeki parlaklığın değişebileceği düşünülmüştür. Bu nedenle boyanmış ve sırlanmış numunelerde parlaklık ölçümleri, boyamadaki fırça izi yönüne dik ve paralel olarak 2 şekilde gerçekleştirilerek, kişi ve fırçadan kaynaklanabilecek ölçüm hataları minimuma indirilmiştir (Tablo 6.62-6.63). İlk ölçüm sonuçlarına göre; (60°), bu numunelerin parlak yüzey sınıfına girdiği belirlendiğinden, kıyaslamalarda 20°deki değerler kullanılmıştır. Hem fırça yönüne paralel, hem de dik yönde Nano boyalar ile geleneksel boyalara oranla, fırça yönüne paralel ve dik olarak daha parlak yüzeyler elde edilmiştir.



Şekil 6.98. Boyanmış ve sırlanmış numunelerin fotoğrafları (1-2-3-4 numaralı numuneler geleneksel boya ile, 5-6-7-8 numaralı numuneler nano boya ile boyanmıştır.)

Tablo 6.62. Boyanmış, sırlanmış ve sırlı pişirimi yapılmış plakaların fırça izi yönüne paralel parlaklık ölçümleri (Değerler gloss units olarak verilmiştir.)

Plaka No	20°	60°	85°
1-Nano kırmızı boya	107.3	115.2	100
2-Nano turkuaz boya	83.1	112.6	96.8
3-Nano kobalt boya	92.7	114.5	97.3
4-Nano yeşil boya	92.7	120.7	96
5-Geleneksel kırmızı boya	69.4	113	95.3
6-Geleneksel turkuaz boya	77.6	109.8	92.6
7-Geleneksel kobalt boya	69.4	114.2	88.4
8-Geleneksel yeşil boya	66.2	113	92.7

Tablo 6.63. Boyanmış, sırlanmış ve sırlı pişirimi yapılmış plakaların fırça izi yönüne dik parlaklık ölçümleri (Değerler gloss units olarak verilmiştir.)

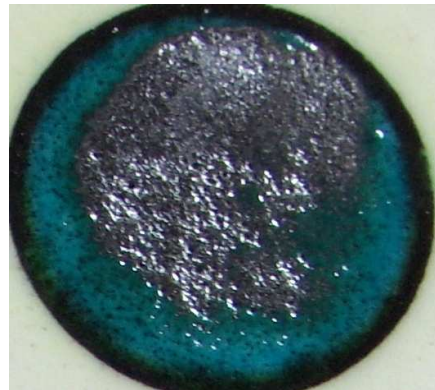
Plaka No	20°	60°	85°
1-Nano kırmızı boya	108.5	115	97.1
2-Nano turkuaz boya	71.9	108.1	87.4
3-Nano kobalt boya	81.2	106	87.9
4-Nano yeşil boya	60.3	106.5	77
5-Geleneksel kırmızı boya	68.5	105.46	88
6-Geleneksel turkuaz boya	59.7	106.8	81.8
7-Geleneksel kobalt boya	39.4	77.7	69.6
8-Geleneksel yeşil boya	43.2	93.9	74.2

Sonuç olarak; boyanmış ancak sırlanmamış numunelerde parlaklık boya rengine veya özelliğine göre değişirken, sırlama sonrası, hem desen uygulanan fırça yönüne paralel, hem de dik yönde yapılan ölçümlerde, nano boyalar ile geleneksel boyalara oranla, daha parlak yüzeyler elde edildiği belirlenmiştir.

6.6.4. Turkuaz boyada yaşanan sorunlar

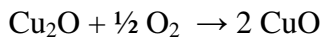
Şekil 6.66'da (D kodlu numune fotoğrafları) ve Şekil 6.99'da görüldüğü üzere sır pişirimi sonrası, turkuaz boyanın uygulandığı bazı numunelerde, rengin karardığı ve yüzeyde erime/yanma benzeri siyah renkli bir görüntü oluştuğu gözlenmiştir. Turkuaz boya reçetesinde sırlı pişirim öncesi; Kuprit (Cu_2O), cam, kil ve sır bulunmakta ve boya diğer boya reçetelerinde olduğu gibi %40 sulandırılmaktadır. Bu görüntünün nedenlerinin saptanması için bir dizi deney yapılmıştır:

Öncelikle sorunlu yüzeyden numune alınarak, XRD'de incelenmiş ve CuO (tenorit) bileşiği görülmüştür.

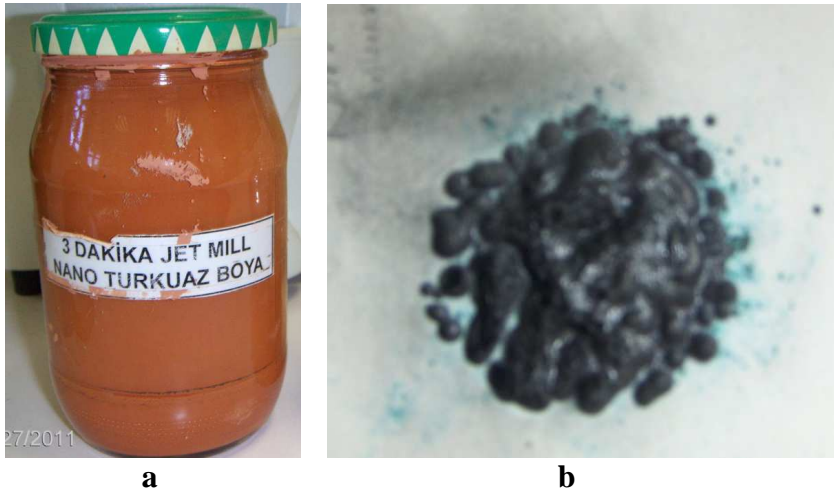


Şekil 6.99. Sır pişirimi sonrası sorunlu turkuaz boya yüzeyi fotoğrafı

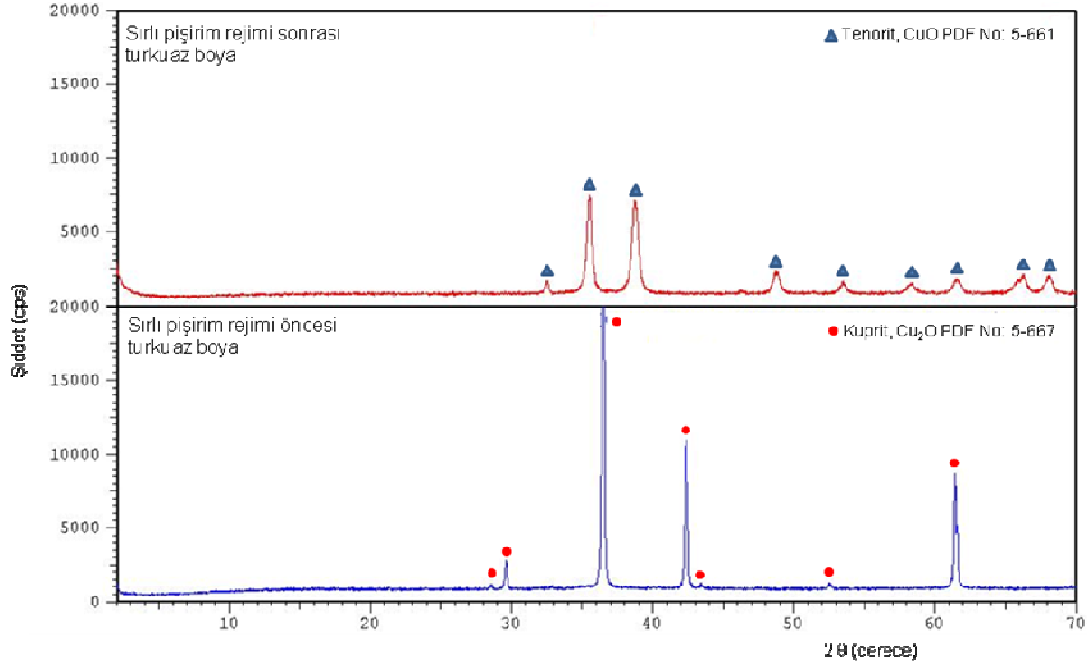
Turkuaz boya desen uygulama ve sırlı pişirim öncesi Şekil 6.96'da gösterilen renge sahiptir. Boya içerisinde bakır oksit, kuprit (Cu_2O) bileşiği şeklindedir. Bu boyadan alınan numune, elektrikli fırında sırlı pişirim rejimiyle pişirilmiş ve Şekil 6.96b'de verilen görüntü elde edilmiştir. XRD incelemesinde pişirim sonrası numunenin tenorit fazı (CuO) içerdiği görülmüştür. Buna göre; kupritin başlangıç bileşiği olarak seçilmesi durumunda, sıcaklık ile bakırın yükseltgenerek, +1 değerlikli bakırdan, +2 değerlikli bakıra geçiş yaptığı belirlenmiştir (Şekil 6.101). Sırlı veya sırsız pişirilmiş tüm numunelerde



şeklinde oluşan yükseltgenme reaksiyonu sonucu; oluşan son fazın tenorit olduğu gözlenmektedir.

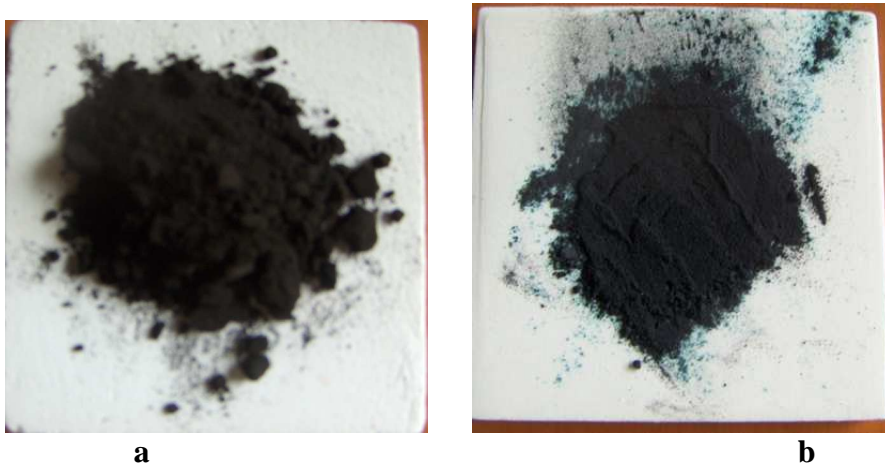


Şekil 6.100. Sırlı pişirim rejimiyle ısıtma öncesi (a) ve ısıtma sonrası boya karışımı görüntüleri

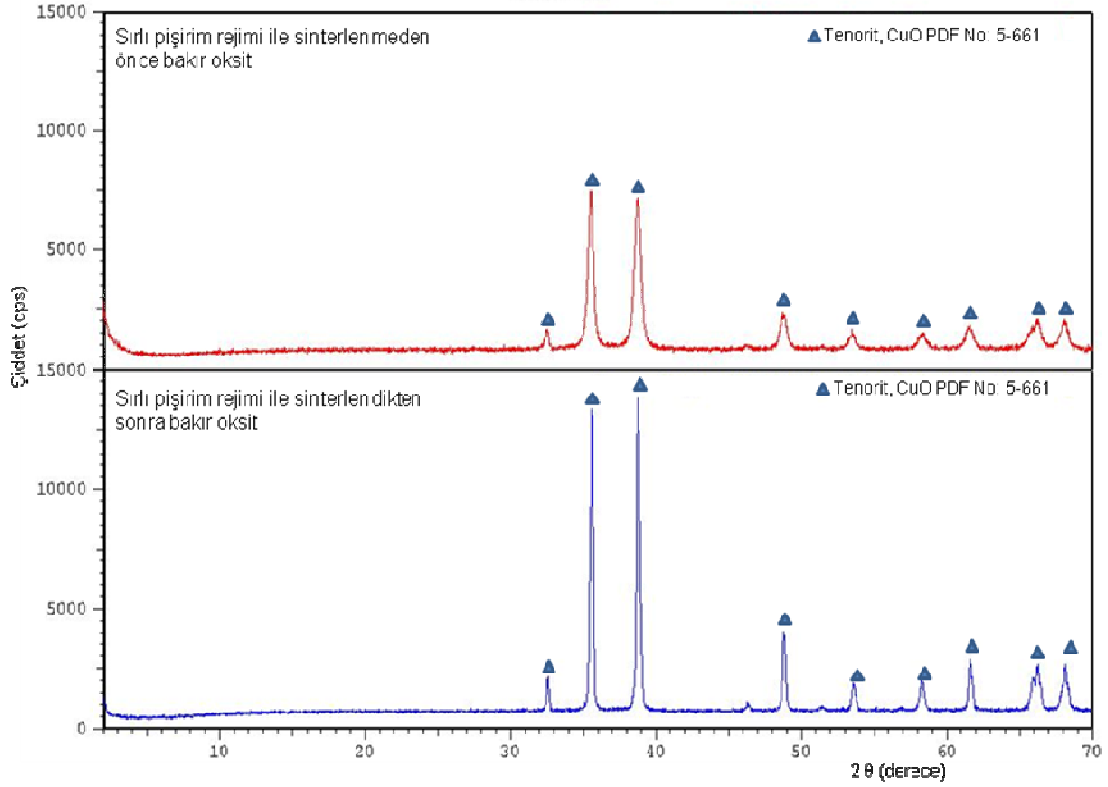


Şekil 6.101. Sırlı pişirim rejimi ile pişirme önce ve sonrası turkuaz boyaya ait XRD paternleri

Tenoritin başlangıç bileşiği olarak seçilmesi durumunda, sıcaklık karşısında yapıda olabilecek değişimi gözleyebilmek için Laboratuvarlarımızda bulunan kimyasallar arasından saf bakır oksit tozu (tenorit, CuO) alınarak, sırlı pişirim rejiminde pişirilmiştir. (Şekil 6.102). Pişirim öncesi ve sonrası XRD analizlerinde numunenin yapısında değişim olmadığı ve tenorit fazının pişirim öncesi ve sonrası tenorit (CuO) olarak kaldığı ve kararlı olduğu görülmüştür (Şekil 6.99).



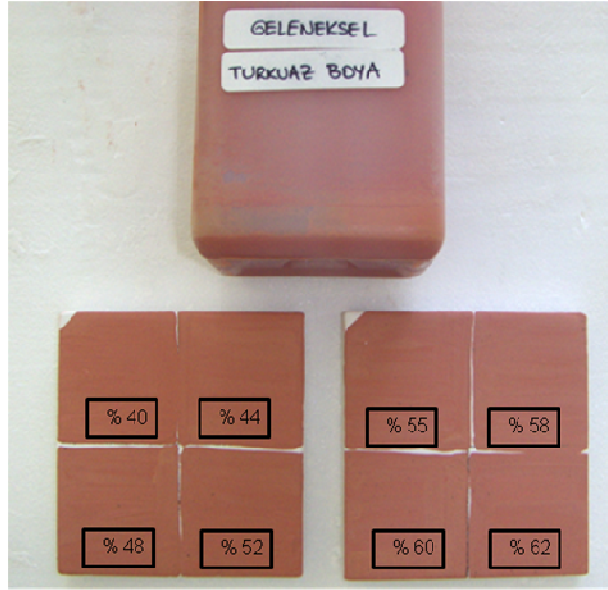
Şekil 6.102. Sırlı pişirim rejimi ile ısıtma öncesi (a), ısıtma sonrası (b) bakır oksit (tenorit) tozu fotoğrafı



Şekil 6.103. Tenorit esaslı bakıroksit tozunun XRD paternleri

Şekil 6.103'te XRD paternleri arasında gözlenen tek fark, sırlama pişiriminden sonra oluşan CuO piklerinin daha keskin ve uzun olmasıdır, bu da CuO kristallerinin daha iyi oluştuğu ve kristalit boyutlarının büyüdüğü ve % kristallenmenin arttığı şeklinde yorumlanabilir.

Farklı boya yoğunluklarında geleneksel ve nano boyutlu turkuaz boya uygulamalarının pişirim sonrası renklerinin izlenebilmesi için deneyler yapılmıştır. Şekil 6.102'de verildiği gibi turkuaz boya süspansiyonu içerisindeki su oranı, dereceli olarak %40- 44- 48- 52- 55- 58- 60 ve 62'ye artırılarak, diğer bir ifadeyle boyadaki katı oranı düşürülerek, bisküvi pişirimi yapılmış, altyapı üzerine boya uygulanmıştır.



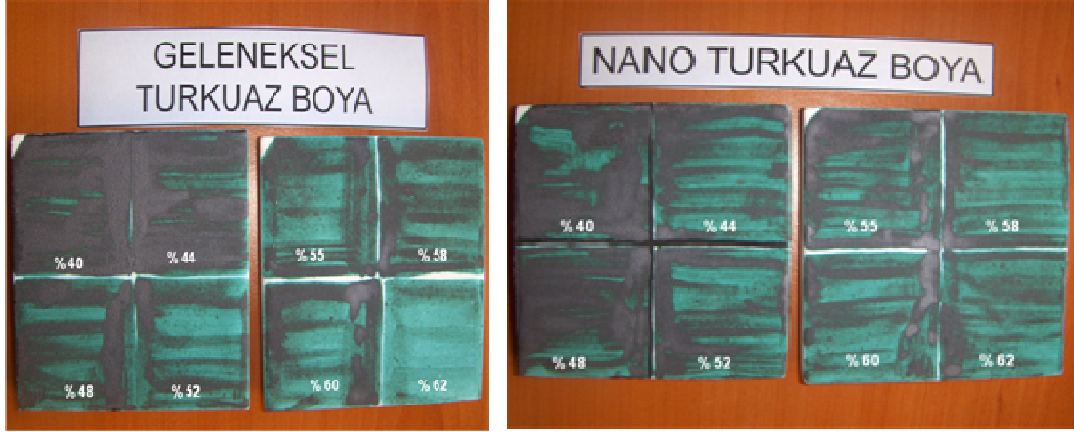
(a)



(b)

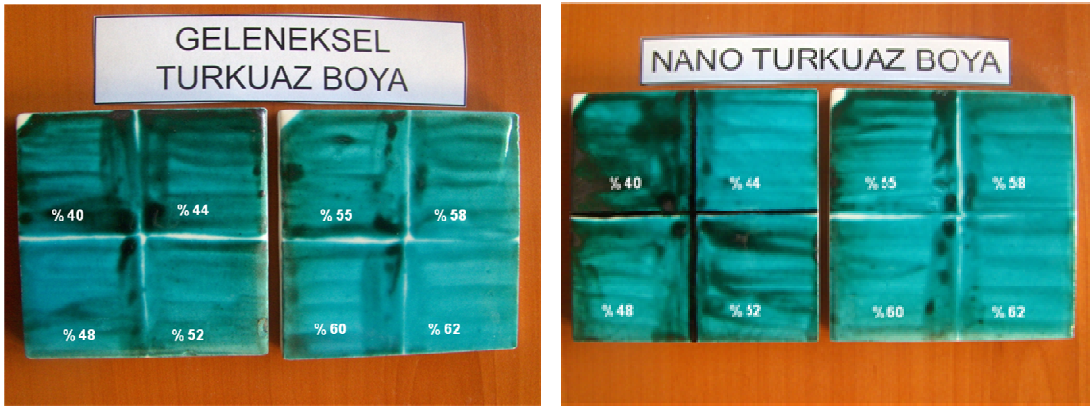
Şekil 6.104. Su oranı dereceli olarak artırılarak, turkuaz boya uygulama denemeleri (sırlı pişirim öncesi) (a) Geleneksel turkuaz boya (b) Nano turkuaz boya

Öncelikle sır uygulanmadan, numuneler sadece etüvde kurutulup, sırlı pişirim rejiminde pişirilmiştir. Pişirim sonrası numunelerin görüntüleri Şekil 6.105'te verilmiştir. Sır uygulanmamış olan bu numunelerde, numune yüzeyinde kararmalar gözlenmiştir. Bu kararmalar genel olarak boyanın kalın olarak uygulandığı numunelerde daha belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. Örneğin en fazla kararma (siyahlanma) boyadaki su oranının %40 olduğu numunelerde ortaya çıkmıştır.



Şekil 6.105. Farklı oranlarda su kullanılarak hazırlanmış turkuaz boya ile boyanmış plakaların, sırlanmadan sadece etüvde kurutulduktan sonra sırlı pişirim rejimi ile pişirim sonrası görüntüleri

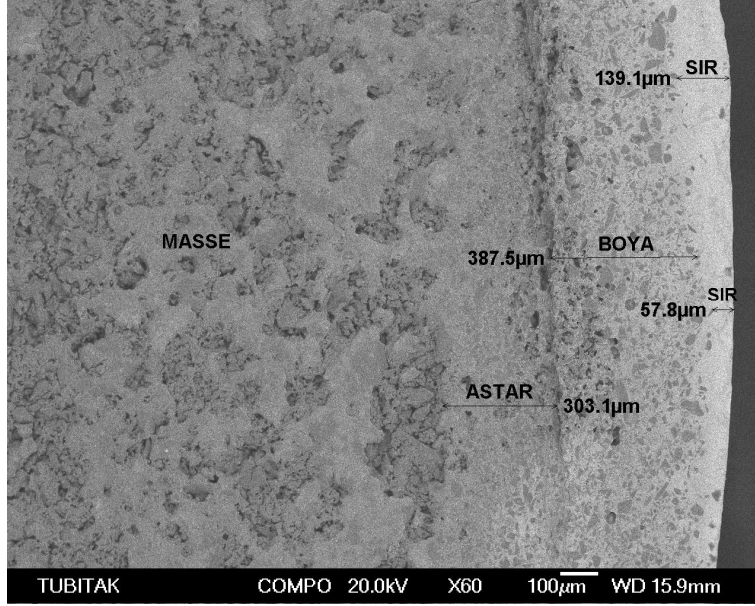
İkinci grup numune üzerine; akıtma ile sır uygulaması yapılmış ve numuneler sır pişirim rejimiyle pişirilmiştir. Pişirim sonrası numunelerin fotoğrafları Şekil 6.106'da verilmiştir. Boya reçetesindeki su miktarı arttırıldıkça, kararmaların azaldığı saptanmıştır. Bileşiminde % 62 oranında su içeren boya ile boyanmış ve sır pişirimiyle pişirilmiş numune yüzeyinde kararma yok denecek kadar azdır.



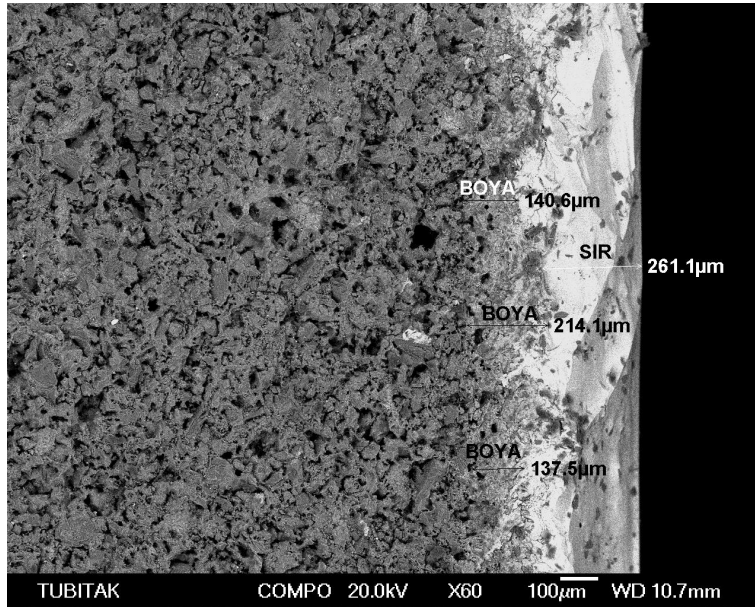
Şekil 6.106. Farklı oranlarda su kullanılarak hazırlanmış turkuaz boya uygulanmış plakaların sırlı pişirim sonrası görüntüleri

Pişirim sonrası siyahlanmış bölgelerde ve sorunsuz olarak turkuaz rengi veren bölgelerde boya kalınlığının ve mikroyapısının incelenmesi için SEM çalışmaları yapılmış ve sonuçlar Şekil 6.107-6.108'de verilmiştir. Şekil 6.107'den görüldüğü gibi kararma görülen bölgedeki boya kalınlığı 303,1-387,5 μm arasında olup, bu boya tabakası üzerinde yer alan sır tabakası oldukça incedir (57,8-139,1 μm). Şekil 6.108'de verilen mikroyapı fotoğrafı pişirim sonrası turkuaz boyada herhangi bir sorunun yaşanmadığı bölgeye aittir. Bu bölgede boya tabakası kalınlığı 137,5-140,6

μm olup, sorunlu bölgeye göre boya kalınlığı ortalama $150 \mu\text{m}$ daha incedir. Bu bölgenin üzerinde, yaklaşık $261,1 \mu\text{m}$ kalınlığında homojen bir sır tabakası yer almaktadır.



Şekil 6.107. Yüzeyle kararma gözlenen turkuaz boyalı bölgeye ait mikroyapı fotoğrafı



Şekil 6.108. Yüzeyle kararma gözlenmeyen turkuaz boyalı bölgeye ait mikroyapı fotoğrafı

Sonuç olarak; hem geleneksel, hem de nano boyutlu turkuaz boyalarda ortaya çıkan kararma (siyahlanma) ve renk değişimi sorunu için yapılan incelemeler sonucunda;

Turkuaz renk için kullanılan bakır oksit tozunun sıcaklık karşısındaki değişimleri gözönüne alındığında; kuprit veya tenoritin başlangıç hammaddesi olarak seçilmesi bir fark yaratmamaktadır. Her 2 tozda da yükseltgen ortamda pişirim sonrası tenorit fazı elde edilmektedir. Sırlanmış ve sırlanmamış numunelerde de, pişirim sonrası kararın (siyahlaşma) görülmekte olup, tenorit fazı oluşmaktadır. Dolayısıyla kararmanın ana nedeni, başlangıç hammaddesi veya sırlı pişirim koşulları veya bakırın yükseltgenmesi değildir.

Farklı su oranlarında hazırlanan boya karışımlarıyla ilgili olarak gerçekleştirilen boya uygulama çalışmalarının amacı, boya kalınlığının kararmaya olan etkisini incelemektir. Çalışma sonucunda; turkuaz renkli boyada ortaya çıkan kararın sorununun, boya kalınlığı ile ilgili olduğu ve belirli kalınlıktan sonra kararmanın, tüm numunelerde ortaya çıktığı gözlenmiştir. Bu nedenle; İznik çinilerinde turkuaz boya uygulamasında, diğer boya reçetelerine göre (kırmızı, kobalt ve yeşil) katı madde oranı azaltılmalı ve mümkün olduğunca seyreltik boya (minimum %62 sulu) ile çalışılmalıdır.

6.7. Nihai Ürünlerin Standartlara Uygunluğu

Sırlı pişirim sonrası geliştirilen nihai İznik çinilerinde kalite kontrol testleri yapılmış ve sonuçlar TS 202 Nisan 2004 “Seramik Karolar-Çini Karolar standardına göre değerlendirilmiştir. Bu tez çalışmasının amacı seramik yer ve duvar karosu geliştirmek olmamasına rağmen, Tablo 6.64’den de görüleceği üzere geliştirilen İznik çinisinin özelliklerinin bu standartta verilen aralıklarda olduğu belirlenmiştir.

Tablo 6.64. 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)	NIHAİ ÜRÜN (ÇİNİ) (35 Bar)(950, 1000 ve 1050°C için aralık)	NIHAİ ÜRÜN (45 Bar)(950, 1000 ve 1050°C için aralık)
Su Emme Oranı (%)	TS EN ISO 10545-3/ Nisan 2000 “Seramik Karolar- Bölüm 3: Su Emme, Görünen Gözeneklilik, Görünen Bağıl Yoğunluk ve Hacim Kütlesinin 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 /°C)	TS EN ISO 10545-8/ Aralık 1997 “Seramik Karolar- Bölüm 8: Lineer Isıl Genleşme Tayini”	Max. 9x10 ⁻⁶ K ⁻¹	7,7956x10⁻⁶K⁻¹	

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

İznik çinisi; en alt tabakadan başlayarak sırasıyla masse, astar, desen ve sırtı içeren 4 katmandan oluşmaktadır. Bu tez çalışmasında 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 sır da ilave edilmiştir. Kuru presleme ile şekillendirme sonrası masse kurutulduktan sonra, daha pürüzsüz bir dekor yüzeyi 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 silikat kullanılmıştır. Çalışmada farklı pres basınçlarının, altyapının fiziksel özelliklerine (su emme, yoğunluk ve porozite gibi) etkisinin incelenmesi için 35 ve 45 Bar olarak 2 farklı pres basıncı uygulanmıştır. 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 pişirime geçilmiştir. Sıcaklığın alt yapının kimyasal, mineralojik ve fiziksel özelliklerine etkisini görebilmek için bisküvi pişirimi 950, 1000 ve 1050 °C'ta 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

İznik çinisinin üçüncü tabakası dekor tabakasıdır. Dekorlama aşamasında, astarlı plakaların yüzeyine desenler, özel şablonlar kullanılarak grafit tozu yardımı ile aktarılmış ve daha sonra kontürler belirlenerek, desen çizilmiştir. Bu çalışmada desen uygulamada kullanılan boyalar ilk olarak orijinal halde (geleneksel), 2. durumda ise nano boyutlara düşürülerek kullanılmıştır.

Boyalar hazırlandıktan sonra desen uygulama aşamasına geçilerek, bisküvi pişirilmiş bu seramik plakalar üzerinde fırça ile desen çalışması yapılmıştır. Desen uygulanmış plakalar kurutulduktan sonra yüzeyleri alkali içeren kurşun esaslı sır ile akıtma yöntemiyle sırlanmıştır. Sır pişirme sıcaklığı 950 °C ve sır pişirim süresi 22 saattir. Sır hazırlanmasında hazır frit kullanılmıştır.

Elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

1. Astar uygulanmasından önce reolojik özellikler incelenmiş ve astar sulu karışımının, karıştırma süresine bağlı olarak, pH ve viskozite ölçümleri yapılmıştır. Farklı öğütme sürelerine göre zetapotansiyel değerlerinin en kararlı biçimde değişim gösterdiği süre olarak, astarın 1,5 saat bilyalı değirmende öğütülmesi seçilmiştir. Astar üretim akım şemasına göre; bilyalı değirmende 1,5 saat öğütme sonrası masse üzerine uygulanan astarda topaklaşmalar görülmemiştir.
2. Birim yüzey için tüketilen astar miktarı $0,317 \text{ g/cm}^2$ 'dir. Astarın ortalama tane boyutu masseye göre daha ince olup, ortalama $17,70 \mu\text{m}$ 'dir.
3. Bisküvi pişirimi sonrası numunelerde % küçülme miktarları hesaplanmış yoğunluk-su emme ve porozite ölçümleri yapılmıştır. Aynı sıcaklıkta artan pres basıncıyla % boyutsal küçülmelerin azaldığı görülmüştür. Sıcaklık ve pres basıncı arttıkça yoğunlukların, 3 noktada eğme ve kırılma mukavemet değerlerinin artmakta, su emme ve porozitenin ise düşmekte olduğu tespit edilmiştir.
4. İznik çinilerinde desen uygulamasında kullanılacak boya karışımlarının hazırlanmasında 6 farklı pigment (sarı, siyah, turkuaz, yeşil, kırmızı ve kobalt) kullanılarak, 4 ana rengi veren (kırmızı, turkuaz, yeşil ve kobalt) boya reçetesi hazırlanmıştır. Geleneksel pigmentlerin ortalama tane boyutları (D_{50}); $2,78-13,06 \mu\text{m}$, bu pigmentleri kullanarak, hazırlanan boyaların

ortalama tane boyutları ise (D_{50}), 3- 3,5 μm aralığındadır. Geleneksel pigmentlerin nano boyuta indirilmesi için jet değirmende 1, 3 ve 5 dakika boyunca pigmentler öğütülmüştür. Öğütme sonrası elde edilen pigmentlerin ortalama tane boyutları; 150,2 - 223,6 nm aralığındadır. Nanoboyutlu pigmentler ile hazırlanan boyaların ortalama tane boyutları 160,2 - 230,3 nm olarak ölçülmüştür.

5. Astar, sır ve boyanın elektrokinetik davranışları incelenmiştir. pH'ya karşı zeta potansiyel değişim eğrilerine göre; izoelektrik noktanın astarda pH-2,63, sırda ise pH-4,08 dolayında olduğu ve iyi bir astar ve sır süspansiyonu hazırlamak için yüksek pH değerlerine sahip süspansiyonların hazırlanması gerektiği belirlenmiştir.

6. 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. Buna göre;

a) TS EN ISO 10545-3 “Seramik Karolar- Bölüm 3: Su Emme, Görünen Gözeneklilik, Görünen Bağlı Yoğunluk ve Hacim Kütlesinin 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 Tablo 6.52’den de görüldüğü gibi % 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 $\geq 7,5$

mm için ortalama değer en az 12 N/mm² olarak istenilmektedir. 35 barda preslenen ve farklı sıcaklıklarda pişirilip sırlanan nihai ürünlerin eğilme dayanımı 12-14 MPa aralığında değişmektedir. 45 barda preslenen ve farklı sıcaklıklarda pişirilip sırlanan, nihai ürünlerin eğilme dayanımı ise 13-14 MPa 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 $\geq 7,5$ 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, desen uygulama sonrası sırlanan numunelerde ise kırılma dayanımı 738-830 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 $\sim 7,7956 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ olup, standartta istenilen şartları sağlamaktadır.

e) 35 bar ve 45 barda preslenen ve farklı sıcaklıklarda bisküvi pişirimi yapılmış numunelerin, 950°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. Standartta göre birden fazla çiziliğin 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. Hali hazırda İznik vakfında üretilen ürünlerin eğilme mukavemeti 6,8-8,9 N/mm² arasında değişmekte olup, bu değer ~14 MPa değerlerine kadar çıkarılmış ve yaklaşık 2 katı mukavemet artmıştır. İznik vakfında üretilen mevcut çinilerin su emme değerleri %20,5-20,7 arasında olup, tezde çalışmalar sonucunda elde edilen çini numunelerin ise su emme değerleri %14'lere kadar düşmektedir.

7. Nihai ürünlerin (çinilerin) renk ölçümleri, X-Rite (portatif) SP64 model Renk Ölçüm Spektrofotometre cihazında L*, a* ve b* değerleri (CIE L*a*b*) ASTM E313-05 standardına göre ölçülmüştür. Bu tezdeki renk ölçümlerinin amacı; nano boyutlu pigment ve devamında nano boyutlu boya kullanımıyla, geleneksel boyaya göre olası farklılıkların belirlenmesi olduğundan, referans olarak geleneksel boyalar seçilmiştir. İznik çinilerinde kullanılan dört ana renk için (kırmızı, kobalt, turkuaz ve yeşil) nano boyutlu boya kullanımının çinilerin renk performanslarını olumlu yönde etkilediği ve parlaklıklarını arttırdığını göstermiştir.
8. Yüzey parlaklık ölçümleri Erichsen Picogloss 503 model Glossmetre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Boyanmış ancak sırlanmamış numunelerde; parlaklık boya rengine veya özelliğine göre değişirken, sırlama sonrası, hem desen uygulanan fırça yönüne paralel, hem de dik yönde yapılan ölçümlerde, nano boyalar ile geleneksel boyalara oranla, daha parlak yüzeyler elde edildiği belirlenmiştir.

7.2. Öneriler

1. Bu çalışmada geleneksel İznik çini renklerini elde etmek için pigmentler, mekanik olarak nanometre boyutuna düşürülmüştür. Gelecek çalışmalarda kimyasal yöntemlerle nano boyutlu pigment sentezi ve bu pigmentlerden elde edilecek boyaaların, İznik çinisinin renk performansına etkisi önerilmektedir.
2. Geleneksel ve nanoboyutlu boyalar ile geliştirilen çini örneklerinde; atmosferik şartlara dayanım ve ömür testleri yapılarak, süre, nem ve sıcaklığa bağlı olarak renk performansları incelenmelidir.
3. Tez çalışmasında alkali esaslı kurşunlu sır kullanılmıştır. Farklı sır reçeteleri ile geleneksel ve nano boyaaların uyumu ve renk performanslarının değişimi incelenmelidir.
4. Bu tez çalışmasında; nano pigment kullanımının renk performansına olumlu yönde etki ettiği, İznik çinilerinde kullanılan 4 ana renk üzerinde belirlenmiştir. Geleneksel İznik çinilerinde çok sık rastlanmasa da farklı renkler (kahverengi, sarı vb.) elde edilmesi için uygun pigmentler ile de benzer çalışmalar yapılabilir.
5. Geleneksel ve nano boya uygulamaları otomatik cihazlarla yapılarak daha homojen desenlerin olduğu çini yüzeyleri elde edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] VANDIVER, P.B., Venuses and Wolverines: The Origins of Ceramic Technology, ca. 26,000 B.P., in Ceramics and Civilization Series, ed: Kingery W.D., Vol: 5, The American Ceramic Soc., Westerville, Pp: 13-81, 1990.
- [2] KINGERY, W.D., VANDIVER, P.B., İn Ceramic Masterpieces; Art, Structure And Technology, New York, 1986.
- [3] RADO, P., An Introduction to the Technology of Pottery, Oxford, Pergamo, 1988.
- [4] OKYAR, F., İznik Keramiklerinin Karakterizasyonu, (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, 1995.
- [5] ERDOĞDU, C., Çini ve Çinçilik, İstanbul Teknik Üniversitesi, Mimarlık Fakültesi, Şehir Ve Bölge Planlama Bölümü, 2005.
- [6] ALTUN, A., ARLI, B. D., İznik Çinçiliği, Tarih Boyunca İznik, ed: Akbaygil, I., İnalçık, H., Aslanapa, O., Türkiye İş Bankası Kültür Yayınları, Pp: 237-244, 2004.
- [7] Miras - İznik Çinisi- İznik Çinilerinin Günümüze Yansıması, Seramik Federasyonu Seramik Dergisi, Nisan-Haziran Sayısı, No:25, Pp: 104-107, 2008.
- [8] OKYAR, F., KAVAKLI, B., İznik Çinilerine Uygun Preslenebilir Masse Geliştirilmesi, Proje Sonuç Raporu Tübitak Mam, Malzeme Enstitüsü, Gebze, 2000.
- [9] OKYAR, F., Geleneksel ve Antik Seramik Üretiminde Çevre Dostu Astarlar ve Sırlar, Proje Sonuç Raporu, TÜBİTAK MAM, Malzeme Enstitüsü, Gebze, 2006.
- [10] AÇIKALIN E., ATICI O., I. Poli (Metil Metakrikat) Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. I. Polimer Kompozitler Sempozyumu, İzmir, 2006.
- [11] DERİN, N.,Seramik Pigmentler. Yüksek Lisans Tezi. Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, 2007.
- [12] İŞMAN, F., Seramik Teknolojileri (Sır, Seramik Boyaları, Seramik Dekorasyon Teknikleri), İst. Devlet Tatbiki Güzel Sanatlar Yüksek Okulu, 1972.

- [13] The Enchanted Forest of Iznik - Los Angeles Historic International Destinations, Mart 2010, <http://www.examiner.com/historic-international-destinations-in-los-angeles/the-enchanted-forest-of-iznik>, (10 Şubat 2011 tarihinde erişilmiştir).
- [14] İznik and Ottoman ceramics, Louvre Museum, <http://mini-site.louvre.fr/trois-empire/en/ceramiques-ottomanes.php>, (07 Şubat 2011 tarihinde erişilmiştir).
- [15] İznik Turkish Designs, <http://www.kwintessential.co.uk/articles/article/Turkey/Iznik-Turkish-Designs-/3261>, (07 Şubat 2011 tarihinde erişilmiştir).
- [16] http://www.turkishtileart.com/turkish/cini_hakkinda.htm, (07 Mart 2011 tarihinde erişilmiştir).
- [17] AKSOY, F.A., “ Porselen Üretiminde Bazaltın Kullanılabilirliğinin Araştırılması”, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Mayıs, 2007.
- [18] ÖZDEMİR, İ.; “Yüksek Fırın Cürufurundan Yapı Malzemesi Üretim Koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi”, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eylül, 2003.
- [19] ALTUN, A., Osmanlı’da Çini ve Seramik Öyküsü, İstanbul, 1997.
- [20] ARCASOY, A., Seramik Teknolojisi Kitabı, Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Anasanat Dalı Yayınları, No:2, Beşiktaş, 1983.
- [21] HERMANN, R., Glazing Of Whitewares, Ceramic Monographs 1.6.1, Handbook of Ceramics, 38, 1989.
- [22] KARTAL, A., Sır Ve Sırlama Tekniği, Çizgi Matbaacılık, Banaz, 1998.
- [23] ASLANAPA, O., YETKİN, Ş., ALTUN, A., İznik Çini Fırınları Kazısı II. Dönem 1981-1989, İstanbul, 1989.
- [24] KARA, F., TURAN, S., Seramik Malzemeler İçin Termal Analiz Teknikleri, Seramik Araştırma Merkezi, Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 1993.

- [25] Pigment hakkında ansiklopedik bilgi, <http://www.turkcebilgi.com/pigment/ansiklopedi#ansiklopedi>, (04 Şubat 2011 tarihinde erişilmiştir).
- [26] Boya Nedir, <http://www.scribd.com/doc/9136636/BOYA-NEDR>, (04 Şubat 2011 tarihinde erişilmiştir).
- [27] Boyex, Boya Exchange, <http://www.boyex.com/3100.asp>, <http://www.boyex.com/4008.asp>, (04 Şubat 2011 tarihinde erişilmiştir).
- [28] DERİN, N. Seramik Pigmentler, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, 2007.
- [29] ÖZEL, E. Seramik Pigmentlerin Üretimi, Karakterizasyonu ve Uygulaması, Anadolu Üniversitesi, Doktora Tezi, 2004.
- [30] CAVALCANTE, PMT., DONDİ, M., GUARİNİ, G., RAİMONDO, M., BALDİ G., Color Performance of Ceramic Nano-pigments, Published on Dyes and Pigments Vol: 80, 2009 , Pp: 226-232, 2009.
- [31] Masoud Salavati-Niasari, Masoud Farhadi-Khouzani, Fatemeh Davar, Bright Blue Pigment CoAl₂O₄ Nanocrystals Prepared by Modified Sol-gel Method, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol: 52, Pp: 321-327, 2009.
- [32] PERERA, Y.D., Effect of Pigment on Organic Coating Characteristics, Progress in Organic Coatings, Vol: 50, Pp: 247-262, 2004.
- [33] BENLİ, B., Nanoteknoloji ve Antik Çağlara Uzanan Killi Nanoyapılar, İTÜ, Kil Bilim ve Teknoloji Derigisi Vol:3, Pp: 143-162, 2009.
- [34] EBİN, B., Demir Nano-Partiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz ve Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi İle Üretimi, İTÜ , Yüksek Lisans Tezi, 2008.

- [35] BİLGİLİ, E., HAMEY, R., SCARLETT, B., Production of Pigment Nanoparticles Using a Wet Stirred Mill With Polymeric Media, China Particuology, Vol: 2, No: 3, Pp: 93-100, 2004.
- [36] BOZTOPRAK, Y., KAHRAMAN, V.M., KAYAMAN, A.N., GÜNGÖR, A., Sol-jel Tekniğiyle Kaplanan Polikarbonatların Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi, 8. Uluslar Arası Kırılma Bildirmeleri Kitabı, 2007.
- [37] VURAL, S., Nanometrik Boyutlardaki Metal Oksitlerinin Oluşumları, Yapısal Kontrolü ve Fizikokimyasal Özelliklerinin Araştırılması, İnönü Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [38] HASHEMİAN, S., SHAMSI, A., Effect of Copper Doping on CoAl₂O₄ Ceramic Nano Pigment, Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science Vol II, 2010.
- [39] www.nanoamor.com, (8 Mart 2011 tarihinde erişilmiştir).
- [40] BAYKARA, T., GÜNAY, V., MUSLUOĞLU, E., Nanoteknoloji ve Nano-Malzeme Süreçleri, TÜBİTAK MAM, Malzeme Enstitüsü, Pp:39, 2010.
- [41] Mühendislik Terimleri,
<http://www.serki.com/index.php?bolumsec=terimler&id=rtt5ra>,
- [42] DTS Nano Series Customer Training Course Zeta Potential, Malvern Presentation, 2003.
- [43] Malvern Zetasizer Nano Series, User Manual, Man0317, Issue 3.1, July, 2007.
- [44] <http://www.kultur.gov.tr/TR/belge/2-15085/the-characteristics-of-iznik-tiles.html>, (8 Mart 2011 tarihinde erişilmiştir).

- [45] <http://www.turkeireiseleiter.com/?p=302&lang=tr>, (8 Mart 2011 tarihinde erişilmiştir).
- [46] BAYDUR, G., Malzeme, M.E.B yayınları, 10. Baskı, Eskişehir, 1998.
- [47] ERCENK, E.; “ZnO - % 6 Bi₂O₃ İkili Sisteminde İlavesinin Mikroyapı Ve Tane Büyüme Kinetiğine Etkileri”, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Haziran, 2005.
- [48] ŞAHİNBAŞKAN, T., GENÇOĞLU, N.E., Basım Sektöründe Renk ve Renk Yönetimi, Nisan, 2010.
- [49] ASTM D523-08 Standard Test Method for Specular Gloss, 2008.

EK-1 ÇALIŞMALARIN FOTOĞRAFLARI



Fotoğraf 1. Çamur hazırlama toz halde hammadde eklenmesi



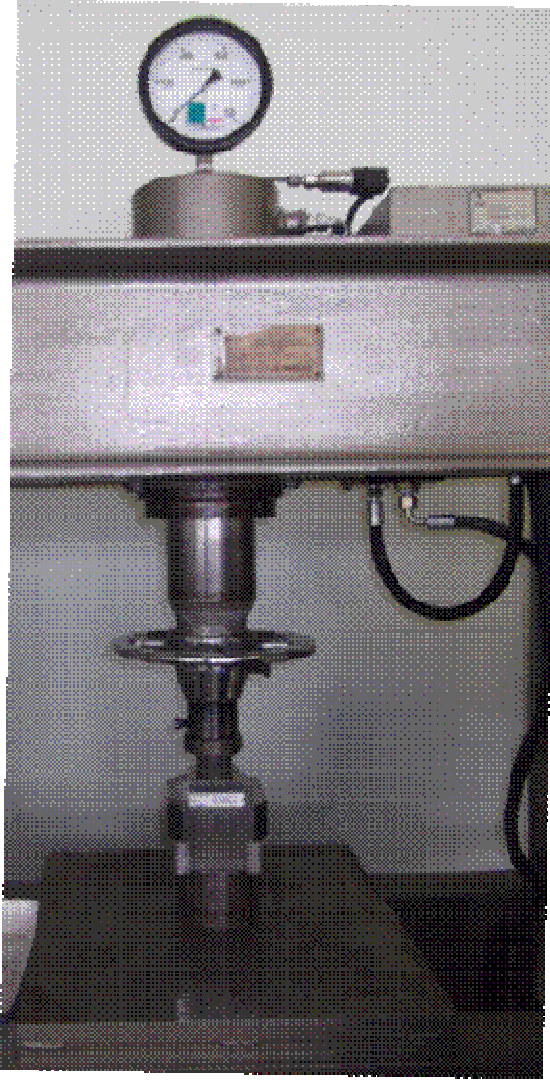
Fotoğraf 2. Selüloz hazırlama



Fotoğraf 3. Çamur hazırlama sırasında selüloz eklenmesi



Fotoğraf 4. Pres öncesi tartım



Fotoğraf 5. OHC marka Hidrolik pres



Fotoğraf 6. Pres çalışması



Fotoğraf 7. Astar karıştırma



Fotoğraf 8. Astarın viskozite ölçüm cihazı



Fotoğraf 9. Astarın pH ölçümü



Fotoğraf 10. Numunelerin akıtma yöntemiyle astarlanması



Fotoğraf 11. Astarlanan numunelerin etüvde 80°C'de ~2 saat, 110°C'de ~22 saat kurutulması



Fotoğraf 12. Etüvde kurutulan numunelerin bisküvi pişirimi için fırına dizilmesi



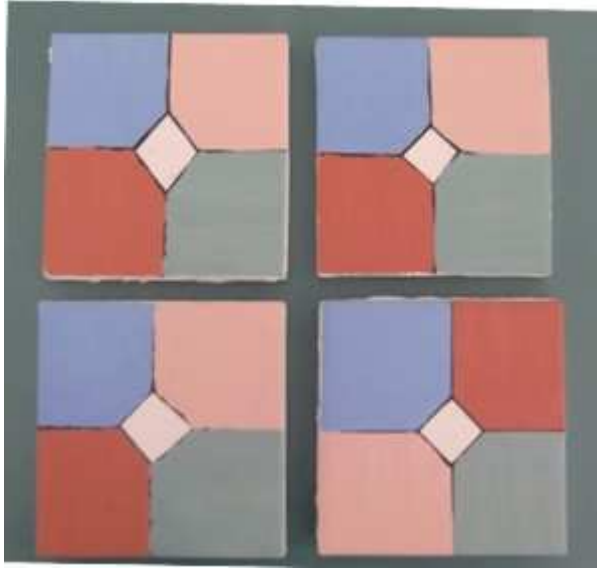
Fotoğraf 13. Boya numuneleri değirmende döndürülmesi



Fotoğraf 14. Nano boyutlu pigment elde etmek için jet değirmende öğütme



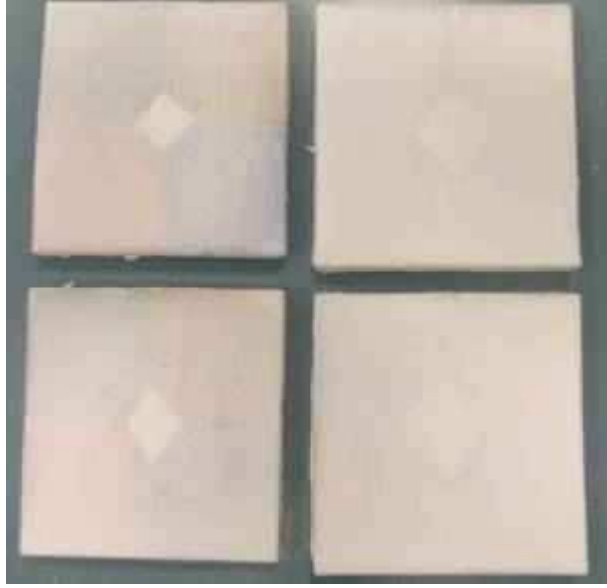
Fotoğraf 15. Değirmen sonrası boyaların 250 μm elekten geçirilmesi



Fotoğraf 16. Boya uygulanmış numuneler



Fotoğraf 17. Akıtma yöntemiyle sır uygulaması



Fotoğraf 18. Sırlanmış numuneler



Fotoğraf 19. Sırlama sonrası numunelerin etüvde kurutulması



Fotoğraf 20. Nihai (sırlı) pişirim öncesi numunelerin fırına dizilmesi

ÖZGEÇMİŞ

Murat YILMAZ, 1987 yılında Denizli’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Denizli’de tamamladı. 2004 yılında Kazım Kaynak Lisesini bitirdi. 2004 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği eğitimini tamamlayıp 2009 yılında mezun oldu. Aynı yılda Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır.