



**FOSFORESANS YETENEĞİNE SAHİP
ÇEŞİTLİ ÇİNİ SIRLARINDA
SIR BÜNYE İLİŞKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Yalçın GÜN

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Keriman PEKKAN

Uşak

Nisan, 2018

**FOSFORESANS YETENEĞİNE SAHİP ÇEŞİTLİ ÇİNİ SIRLARINDA
SIR BÜNYE İLİŞKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Yalçın GÜN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Geleneksel Türk Sanatları Ana Sanat Dalı

Danışman: Doç. Dr. Keriman PEKKAN

Uşak

Uşak Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü

Nisan, 2018

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yaptığımı bildiririm.

Yalçın GÜN



YÜKSEK LİSANS TEZ ÖZETİ

FOSFORESANS YETENEĞİNE SAHİP ÇEŞİTLİ ÇİNİ SIRLARINDA SIR BÜNYE İLİŞKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Yalçın GÜN

Geleneksel Türk Sanatları Ana Sanat Dalı

Uşak Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Nisan 2018

Danışman: Doç Dr. Keriman PEKKAN

Belirli bir reçeteye göre hazırlanarak bir araya getirilen hammaddelerin şekillendirilmesi ve pişirilmesi ile üretilen bisküvilerin dekorlanıp sırlanarak yeniden ısıtılma tabii tutulması sonucunda çini adı verilen sanatsal ürünler elde edilir. Sıralı dekoru günümüzde üretilen çinilerin büyük çoğunluğunda kullanılmakta olup bu dekoru ön plana çıkarmak amacıyla şeffaf firit ile hazırlanmış sırlar kullanılmaktadır. Fosfor ışıdamalı pigmentler birçok alanda kullanıldığı gibi son zamanlarda geleneksel çini sırlarında değerlendirilmektedir. Bu çalışmanın amacı fosforesans yeteneğine sahip çeşitli çini sırlarında sırbünye ilişkilerinin araştırılmasıdır. Çalışmada kullanılan firitlerin yumuşama sıcaklıkları ısı mikroskobu analizi ile belirlenmiş ve analiz sonuçları dikkate alınarak dört farklı sırbünye sistemi geliştirilmiştir. Hazırlanan sırlar bisküvi çini bünyeler üzerine uygulanarak 850 °C’de pişirilmiştir. Pişirim sonrası olumlu sonuç gösteren sırbünye bileşimlerine % 9 oranında fosforesans pigment ilave edilerek sırlar yeniden üretilmiştir. Sırbünye özellikleri açısından incelenen sırların yüzeyleri fotoğraflanmış ve bu numunelere ait yayılım dalga boyu aralığı ölçümleri floresans spektrofotometre ile yapılmıştır. Çalışma sonuçları incelendiğinde fosforesans pigment katkılı çini sırbünye ile uyum gösterdiği gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Fosforesans pigment, Çini sırbünye, Sırbünye etkileşimi, Firit

ABSTRACT**INVESTIGATION OF THE GLAZE-BODY RELATIONSHIPS IN
VARIOUS TRADITIONAL TURKISH TILE GLAZES CAPABLE OF
PHOSPHORESCENCE ABILITY****Yalçın GÜN****Major Arts of Traditional Turkish Arts****Uşak University Institute of Social Sciences, April 2018****Advisor: Assoc. Prof. Dr. Keriman PEKKAN**

Tile bodies are produced by shaping and firing of raw materials according to a certain recipe. After that, these biscuits are decorated and glazed to produce artistic products namely called traditional Turkish tile. Under glaze decoration is generally used in most of the traditional Turkish tile products and in order to highlight the effect of this decoration, transparent frit based glazes are used. Nowadays, phosphorescence pigments are evaluated in these glazes. The aim of the study is to investigate the glaze-body relationships in various traditional Turkish tile glazes capable of phosphorescence ability. In this study, softening temperatures of the frits are determined by hot stage microscopy and four different glaze systems are developed according to these results. Glazes are applied onto biscuits and fired at 850 °C. After that, 9 % wt phosphorescence pigment is added into the selected smooth textured recipes. Glazes are examined in terms of glaze-body relationship and their surfaces are photographed. The excitation and emission spectra of glazes are recorded by fluorescence spectrophotometer. According to the results it is determined that phosphorescence pigment added glazes are suitable with traditional Turkish tile bodies.

Keywords: Phosphorescence pigment, Traditional Turkish tile glaze, Glaze-body interaction, Frit



UŞAK ÜNİVERSİTESİ
SOSYAL BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
Tezli Yüksek Lisans Jüri ve Enstitü Onayı

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Geleneksel Türk Sanatları Ana Sanat Dalı Yüksek Lisans Programı 134014015 No'lu öğrencisi Yalçın GÜN 'ün " Fosforesans Yeteneğine Sahip Çeşitli Çini Sırlarında Sır Bünye İlişkilerinin Araştırılması " adlı tezi 20 / 04 / 2018 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Uşak Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca, Yüksek Lisans Tezi olarak değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Jüri	Adı Soyadı	İmza
Danışman	: Doç. Dr. Keriman PEKKAN	
Üye	: Doç. Dr. Eda TAŞÇI	
Üye	: Dr. Öğretim Üyesi Ezgi GÖKÇE	
Üye	: Dr. Öğretim Üyesi Müge TARHAN	
Üye	: Dr. Öğretim Üyesi Şefik Baran TARHAN	

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

“Fosforesans Yeteneğine Sahip Çeşitli Çini Sırlarında Sır Bünye İlişkilerinin Araştırılması” başlıklı tez çalışmamın her aşamasında değerli fikirleri, bilgi, teşvik, tecrübe ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, yıllar boyunca üzerimde büyük emeği olan, çalışmalarım boyunca desteğini her zaman hissettiğim, danışman hocam Sayın Doç. Dr. Keriman PEKKAN’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmalarım sırasında benden bilgilerini ve desteklerini eksik etmeyen Sayın Prof. Dr. Bekir KARASU'ya ve Doç. Dr. Eda TAŞÇI'ya çok teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarım sırasında sağlamış oldukları destekten dolayı, Seramik Mühendisi Sayın İsmail Özden ALP'e ve Altın Çini ve Seramik San. A.Ş, Çinikop A.Ş ve Gizem Firit A.Ş çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm hayatım boyunca yanımda olan, eğitim öğretim sürecimde maddi ve manevi destekleriyle beni yalnız bırakmayan değerli aileme, anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Yalçın GÜN

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler:

Adı Soyadı : Yalçın GÜN
Doğum Tarihi : 03.04.1988
İletişim : yalcingun.tr@gmail.com

Eğitim Durumu:

Ön Lisans : Anadolu Üniversitesi, Bozüyük Meslek Yüksekokulu, Seramik, Cam ve Çinicilik Bölümü
Lisans : Dumlupınar Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik ve Cam Bölümü

ESERLER

A. Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

A1. Pekkan K., Taşçı E., **Gün Y.**, “The Effect of ZnO on Development of Crystals in Crystal Glaze Applications”, Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 30 (2) 281-287, 2015.

B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (*Proceedings*) basılan bildiriler:

- B1.** Pekkan K. ve **Gün, Y.**, “Effect of Different Metal Oxides on Vickers Hardness of the Frit Based Crystalline Glaze”, 2nd International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC’17), 215-219, Nevşehir, October 11-13, 2017 (Sözlü Sunum-Tam Metin).
- B2.** Pekkan, K., **Gün, Y.**, Taşçı, E. ve Karasu, B, “Fosforesans Etkili Sırların Fiziksel Özelliklerinin Işımaya Etkisi”, X. Uluslararası Pişmiş Toprak Sempozyumu, Eskişehir,633-646, 17 Eylül 2 Ekim 2016 (Sözlü Sunum-Tam Metin).
- B3.** Pekkan, K., **Gün, Y.**, Taşçı, E. ve Karasu, B, “Mavimsi-Yeşil ve Sarımsı-Yeşil Fosforesans Pigmentlerin Çini Sırında Değerlendirilmesi”, IX. Uluslararası Pişmiş Toprak Sempozyumu, Eskişehir, 249-259, 5-20 Eylül 2015 (Poster Sunum-Tam Metin).

- B4.** Pekkan K., **Gün Y.**, Taşçı E., Gülaçtı N., “Determining The Firing Regime of Glazes Containing Large Individual Crystals for Floor Tile Bodies” International Porous Powder Materials Symposium & Exhibition” Çeşme-İzmir, 450-455, 15-18 September 2015 (Sözlü Sunum-Tam Metin).
- B5.** Pekkan K., Gülaçtı N., **Gün Y.**, “Yüksek Parlaklığa Sahip Şeffaf SiO₂-PbO Sır Sisteminde Fe₂O₃, MnO, CoO ve CuO’ın Etkisi” Çukurova Üniversitesi I. Uluslararası Sanat Araştırmaları Sempozyumu, Adana, 299-301, 8-11 Nisan 2015 (Poster sunum-Tam Metin).
- B6.** Kaymakçı E., Taşçı E., Pekkan K., **Gün Y.** “The Development of Copper Oxide Added Pigments for the Wall Tile Ceramic Glazes”, 7th International Powder Metallurgy Conference & Exhibition, Ankara, 46-47, 24-28 June 2014 (Poster sunum-Tam Metin).

D. Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

- D1.** Pekkan, K., **Gün, Y.**, Kaymak, K., Taşçı, E. ve Karasu B., “Farklı Renk Veren Fosfor Işıl Pigmentler Açısından Düşük Sıcaklık Sır Bileşimlerinin Belirlenip Çini Bünyelerde Uygulanması”, Şişecam Teknik Bülten, 46-3(232), 20-27, 2017.
- D2.** **Gün Y.**, Taşçı E., Pekkan K., Karasu B., “Farklı Ticari Firitlerin Değişen Sıcaklık Aralıklarında Fosforesans Işımaya Etkisi”, Uluslararası Hakemli Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 26-41, 2017.
- D3.** Pekkan K., **Gün Y.**, “Villemmit Esaslı Kristal Sır Sistemlerinde Lityum Oksitin Etkisi”, Uluslararası Hakemli Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 26-41, 2017.

G. Diğer Yayınlar:

- G1.** Pekkan K., Taşçı E. ve **Gün, Y.** “Development of Low Temperature Temmoku Glazes and Their Industrial Applications”, 5th Mediterranean Clay Meeting, 91, 25-29 September, Çeşme, İzmir, Turkey, 2016 (Poster Sunum-Özet Metin).
- G2.** Pekkan K., Taşçı E., **Gün Y.**, Yörür M. ve Ayma A., “Production of Metallic Glazes for Wall Tiles and Their Industrial Applications”, 13th International Conference of The European Ceramic Society, ECERS 2013, Limoges, France, Book of Abstracts, 720, 22-24 June 2013 (Sözlü sunum-Özet Metin).

H. Projelerde Yaptığı Görevler:

H1. Fe₂O₃ İçeren Endüstriyel Sırlarda Kimyasal Dayanıklılığın Artırılması, DPÜ-BAP PROJESİ, Proje No: 2017/52, **Proje Çalışanı**, 2017-Devam Ediyor.

H3. Fosforesans Pigmentler İçin Çini Sırı Geliştirilmesi, Üretimi ve İlgili Bünyeler Üzerine Uygulanması, TÜBİTAK 3001 BAŞLANGIÇAR-GE PROJESİ, Proje No: 114M135, **Proje Bursiyeri**, 2014-2016 (Tamamlandı).

H4. Sanatsal Seramiklerde Kullanılan Firit Esaslı Kristal Sır Sistemlerinin Endüstriyel Yer Karosu Sırı Olarak Değerlendirilmesi, DPÜ-BAP PROJESİ, Proje No: 2014/48, **Proje Çalışanı**, 2014-2015 (Tamamlandı).



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
ÖZGEÇMİŞ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xii
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
GİRİŞ.....	1
1. ÇİNİNİN TANIMI, TARİHÇESİ VE ÇİNİ ÜRETİM AŞAMALARI..	3
1.1. ÇİNİNİN TANIMI.....	3
1.2. ÇİNİNİN TARİHÇESİ.....	3
1.3. ÇİNİ ÜRETİM AŞAMALARI.....	6
1.3.1.Şekillendirme.....	6
1.3.1.1. Kuru Şekillendirme Yöntemleri.....	6
1.3.1.2. Yarı Yaş Şekillendirme Yöntemleri.....	6
1.3.1.3. Deri Sertliğinde Şekillendirme.....	7
1.3.1.4. Yaş Yöntemle Şekillendirme.....	7
1.3.2. Kurutma, Astarlama ve Bisküvi Pişirimi.....	8
1.3.3. Firitin Tanımı, Çeşitleri ve Kullanım Alanları.....	8
1.3.4. Sır Hazırlama ve Sırlama Yöntemleri	10
1.3.5. Sırlı Pişirim.....	12
	7
2. SIR-BÜNYE İLİŞKİLERİ.....	13
2.1. SIR-BÜNYE ARASINDAKİ ETKİLEŞİM.....	13
2.2. SIRLI ÜRÜNDE ORTAYA ÇIKAN HATALAR.....	15

3. FOSFORESANSIN TANIMI, MEKANİZMASI, FOSFORESANS PİGMENTLER VE SİRDA KULLANIMI.....	19
3.1. FOSFORESANSIN TANIMI VE TARİHÇESİ.....	19
3.2. FOSFORESANS MEKANİZMASI.....	21
3.3. FOSFORESANS PİGMENTLERİN SİRDA KULLANIMI.....	22
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	24
4.1. YÖNTEM.....	24
4.2. BULGULAR.....	35
4.3. TARTIŞMALAR VE YORUMLAR.....	56
4.4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	62
KAYNAKÇA.....	64

SEKİLLER LİSTESİ**Sayfa**

Şekil 1. Firit üretimi akış şeması.....	9
Şekil 2. Kalıcı Fosfor Mekanizmasını Gösteren 3 Seviyeli Enerji Modeli....	21
Şekil 3. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} 'ün kristal yapısı.....	22
Şekil 4. A, B, C, D ve E kodlu firitlerden hazırlanan sırların fosforesans pigment ilavesiz (a) fosforesans pigment ilaveli (b) görünümleri.....	24
Şekil 5. A, B, C, D ve E kodlu firitlerin karşılaştırmalı çekme eğrileri.....	25
Şekil 6. Sistem çalışmalarının şematik gösterimi.....	26
Şekil 7. Sırların uygulanacağı bünyelerin dijital tasarımları.....	27
Şekil 8. Tasarımı yapılan modellerin şekillendirme aşaması.....	28
Şekil 9. Tasarımı yapılan modellerin kalıpları.....	29
Şekil 10. Bisküvi pişirimi yapılan plakaların fotoğrafları.....	30
Şekil 11. K serisi için kullanılan 3'lü sistem.....	31
Şekil 12. L serisi için kullanılan 4'lü sistem.....	32
Şekil 13. P serisi için kullanılan 3'lü sistem.....	32
Şekil 14. R serisi için kullanılan 4'lü sistem.....	33
Şekil 15. Baskı için kullanılacak plakaların kalıpları.....	34
Şekil 16. Baskı yapılan ham (a) ve bisküvi (b) plakalar.....	34
Şekil 17. Desenli baskı eleği.....	34
Şekil 18. Baskı sonrası plakaların yüzey fotoğrafları.....	35
Şekil 19. K serisi plakaların pişirim sonrasındaki sırlı yüzey görünümleri...	35
Şekil 20. L serisi plakaların pişirim sonrasındaki sırlı yüzey görünümleri...	38
Şekil 21. P serisi plakaların pişirim sonrasındaki sırlı yüzey görünümleri...	42
Şekil 22. R serisi plakaların pişirim sonrasındaki sırlı yüzey görünümleri...	45
Şekil 23. K sisteminden seçilerek üretilen fosforesans pigmentli sırların pişirim sonrasında aydınlık ortam görünümleri.....	50
Şekil 24. L sisteminden seçilerek üretilen fosforesans pigmentli sırların pişirim sonrasında aydınlık ortam görünümleri.....	50
Şekil 25. P sisteminden seçilerek üretilen fosforesans pigmentli sırların pişirim sonrasında aydınlık ortam görünümleri.....	51

ŞEKİLLER LİSTESİ (Devam)**Sayfa**

Şekil 26. R sisteminden seçilerek üretilen fosforesans pigmentli sırların pişirim sonrasında aydınlık ortam görünüşleri.....	51
Şekil 27. K sistemi pigmentli sırların karanlık ortam görünüşleri.....	52
Şekil 28. L sistemi pigmentli sırların karanlık ortam görünüşleri.....	53
Şekil 29. P sistemi pigmentli sırların karanlık ortam görünüşleri.....	53
Şekil 30. R sistemi pigmentli sırların karanlık ortam görünüşleri.....	54
Şekil 31. K 5, K 24 ve K 26 kodlu sırların yayınım dalga boyu ve şiddeti ölçümü.....	54
Şekil 32. L 10, L 23 ve L 64 kodlu sırların yayınım dalga boyu ve şiddeti ölçümü.....	55
Şekil 33. P 5, P 24 ve P 26 kodlu sırların yayınım dalga boyu ve şiddeti ölçümü.....	55
Şekil 34. R 10, R 23 ve R 64 kodlu sırların yayınım dalga boyu ve şiddeti ölçümü.....	56

TABLolar LİSTESİ**Sayfa**

Tablo 1. Ağırlıkça (%) sır bileşimi.....	24
Tablo 2. A, B, C, D ve E fritlerinin ısı mikroskobu analiz sonuçları.....	25
Tablo 3. K sisteminde hazırlanan sırların pişirim sonrası yüzey görünüm özellikleri.....	36
Tablo 4. L sisteminde hazırlanan sırların pişirim sonrası yüzey görünüm özellikleri.....	39
Tablo 5. P sisteminde hazırlanan sırların pişirim sonrası yüzey görünüm özellikleri.....	43
Tablo 6. R sisteminde hazırlanan sırların pişirim sonrası yüzey görünüm özellikleri.....	46

GİRİŞ

Uzun ışıldama süreli veya ışık depolayan fosforlar belli bir süre boyunca mevcut ortamda kalıcı fosforesans özelliğe sahip malzemelerdir. Günümüzde uzun süreli ışıldama etkisine sahip fosforlar; sülfürler ve oksitlerdir. Aydınlık ortamdaki ışığı depolayarak karanlık ortamda etrafa ışık saçan fosforesans yeteneğine sahip pigmentler yüz yıldan uzun bir süredir araştırmacılar için ilgi çeken bir malzeme olarak yerini korumaktadır. Bu pigmentler havaalanı, mimari yapı, seramik, cam, tekstil, uyarı işaretleri, karayolu çizgileri ve yol işaretleri gibi birçok alanda kendilerine kullanım alanı bulmuşlardır (Gao, Xiong, Xue ve Liu, 2009).

Belirli ve özel bir reçeteye göre üretilen çini, genel olarak şeffaf sır ile kaplanarak yaklaşık olarak 850-900 °C sıcaklıklarda pişirilir. Böylesi düşük pişirim sıcaklıklarında olgunlaşmanın sağlanabilmesi için, çini üretiminde firit esaslı sırlar kullanılır. Fosfor ışıldamalı pigmentlerin çini alanında kullanımı ile ilgili olarak son yıllarda çalışmalar yürütülmüş ancak bunlar yeterli sayıda olmayıp dar bir alanı kapsamıştır. İlgili çalışmalarda pişirim sıcaklığı, kullanılan firitler ve farklı tür pigmentlerin etkileri incelenmiştir (Pekkan, Gün, Taşçı ve Karasu, 2015; Pekkan, Gün, Taşçı ve Karasu, 2016; Pekkan, Gün, Kaymak, Taşçı ve Karasu, 2017; Gün, Taşçı, Pekkan ve Karasu, 2017). Literatürde fosforesans pigment ilaveli çini sırlarında, sır ve bünye arasındaki etkileşimi inceleyen bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışma ile fosforesans pigmentlerle uyum sağlayabilen üçlü ve dörtlü sır sistemleri geliştirerek ilgili bünyelere uygulanması, sır-bünye arası etkileşim sonucu yüzey görünümlerinin incelenmesi, ışıldama özelliklerinin belirlenmesi ve ilgili alandaki mevcut literatüre katkıda bulunulması amaçlanmıştır. Ayrıca tarihsel süreç içerisinde yoğrularak zenginleşmiş olan çinilerin günümüz teknolojisi ve estetik anlayışıyla yeniden yorumlanması, görsel etkisinin artırılması, sır-bünye ilişkilerinin teknik ve estetik yönden daha da güçlenerek, katma değeri yüksek çinilerin üretilmesi ve ülkemize yeni değerlerin kazandırılması hedeflenmiştir.

Bu tez çalışmasında çininin tanımı, tarihçesi, çini üretim aşamaları, çini sırları ve firit, pişirim, fosforesans pigmentler, sır-bünye ilişkileri hakkında bilgiler verilmiştir. Deneysel çalışmalarda plastik çini çamuru kullanılarak bünyeler

hazırlanmış ve bisküvi pişirimleri gerçekleştirilmiştir. Farklı yumuşama sıcaklıklarına sahip beş çeşit firit ile dört farklı sır sisteminde reçeteler geliştirilmiştir. Numunelerin yüzey özellikleri incelenerek bünye ile uyum gösteren sırlar tespit edilmiş ve olumlu sonuç gösteren sır bileşimleri içerisine fosforesans pigment ilave edilmiştir. Elde edilen bulgulara göre fosforesans pigmentli sırların pişim sonuçları ve sırların yüzey özelliklerine olan etkisi değerlendirilmiştir. Son olarak, sır-bünye ilişkileri açısından incelenen sırların aydınlık ortamda bekledikten sonra, karanlık ortamdaki ışıldama özellikleri incelenmiştir.



1. ÇİNİNİN TANIMI, TARİHÇESİ VE ÇİNİ ÜRETİM AŞAMALARI

1.1. ÇİNİNİN TANIMI

Çini kendine özgün bir çamur massesi ile hazırlanan, sır altı boyaları ile geleneksel desenlerde dekorlanan, bir yüzü veya her iki yüzü sırlı sanat ürünüdür (Öney ve Erginsoy, 1992; Şahin, 1983). Ayrıca, farklı boyutlardaki düz plakaların astarlama, dekor uygulama ve sırlama işlemine tabi tutularak duvar kaplama malzemesi olarak üretildiği çiniler de vardır (Bayazit ve Işık, 2012; Diyanet İslam Ansiklopedisi, 1993). Asırlar boyunca geniş bir yelpazede fazlasıyla ürün ortaya koyan Türk çini sanatında çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bazıları her devirde kullanılmış bazıları ise belirli devirlere yenilik getirmiş veya yeni renk ve desenlerle tek başına ayırt edici bir nitelik elde etmiştir. Çini sanatı cami, mescit, medrese, türbe ve saray yapılarında önemli bir süsleme ögesi olarak kullanılmıştır (Öney ve Erginsoy, 1992). Dekor ve renk, sır yüzeyinin görünümüne etki eden bir parametredir. Günümüzde çini karo üretiminde çoğunlukla, renkli dekorun etkisini göstermek için şeffaf sır uygulanmaktadır (Parmelee, 1951).

1.2. ÇİNİNİN TARİHÇESİ

Çini sanatının tarihi sırlı tuğla ve kabartmalı sırlı duvar kaplamalarına dayanmaktadır. Bu tür uygulamalar Eski Mısır, Mezopotamya, Asur ve Babil'de görülmektedir. Eski Mısır'da II. ve III. Ramses için yapılan saray ve mabetlerde bu tarz sırlı plakalar kullanılmıştır. Çininin mimari yapılarda sırlı ürün şeklinde kullanılması Asur'da M.Ö. 12.yy.'da başlamış ve M.Ö. 6.'yy. a kadar süregelmiştir. Özellikle İran'da (M.Ö. 1400 - M.S 224) Part dönemine kadar bu tür çalışmalarla karşılaşılmamış ancak, bu dönemde üzerine sır uygulanmış plakalar yeniden kendini göstermiştir (Altun, 1997; Arlı ve Altun, 2008; Yetkin, 1972).

Orta Asya'nın bazı bölgelerinde gerçekleştirilen kazı çalışmalarından elde edilen veriler Hun, Kırgız, Karluk gibi Türk soylarının göçebe tarihleri süresince elde veya çarkta imal ettikleri sırsız pişmiş toprak eşya kullandıkları ortaya çıkmaktadır. İdihut ve Karahoça buluntuları Göltürklerin 7. ve 8. yüzyıllarda mabetlerine mavi renkli sırlı plakalar ile döşeme yaptıklarını göstermiştir. Uygurlar, Gazneliler ve

Karahanlılar döneminde de çininin böylesi uygulamalarına yönelik üretimler devam etmiştir (Aslanapa, 1993; İznik, 2018; Pasinli ve Balaman, 1992; Yetkin, 1972). Türkler'in Müslüman olmasından sonra Abbasiler dönemi ile birlikte (9.yy.), Karahanlılar ve Gazneliler de çini bezemelerini çeşitli mimari yapılarda kullanmışlardır. Lüster tekniğinin ilk örneklerinden olan duvar çinileri, 9. yüzyılda Samara kentinde yapılan kazılarda keşfedilmiştir (Altun, 1997; Arlı ve Altun, 2008; Arık ve Arık, 2007; Aslanapa, 1993; Öney ve Erginsoy, 1992; Yetkin, 1972).

Günümüzde 9. yy. ve 11. yy. arasında geçen sürede çini sanatına ait eser bulgularına rastlanmamıştır. Ancak Damgan'daki 1058 tarihli minareden başlamak üzere 11. yüzyılda Büyük Selçuklular döneminde çini ve sırlı tuğla kullanımı sürmüş, kullanımı yaygınlaşmıştır (Altun, 1997; Arlı ve Altun, 2008; Çoruhlu, 2000; Yetkin, 1972). Çinicilik, 1071 yılında Selçukluların Bizans ile Malazgirt Savaşındaki zaferiyle Anadolu'ya giriş yapmıştır. Anadolu Selçuklu öncesinde İslami yapılarda sınırlı miktarda kullanılan çiniler 13. yüzyılda büyük bir ilerleme kaydetmiştir (Kültür Bakanlığı[KB], 1993; Müze Uzmanları, 1969; Öney ve Erginsoy, 1992).

Sırlı tuğla tekniği ve düz renkli çiniler Anadolu Selçukluları dönemindeki ilk önemli teknik ilerleme olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca, mozaik tekniği de yine bu dönemde görülen bir diğer yeniliktir. Anadolu Selçuklularının, çini ve seramik ile ilgili üretimleri ilk olarak Konya, Sivas, Erzurum ve Tokat'taki yapılarda görülmektedir. Cami duvarlarında kullanılan çinilerin çoğunlukla tek renkli olduğu ve mozaik tekniği kullanılarak yapıldığı gözlenmiştir (İznik, 2018; Müze Uzmanları, 1969; Şahin, 1989).

Anadolu'daki Selçuklu çini sanatı en büyük gelişimini 13. yy.' da göstermiş ve Selçuk mimarisinin en yüksek başarı düzeyine ulaşılmıştır. Anadolu ve İslam mimarisinin ilk örnekleri olarak kabul edilen Konya'daki Kubadabâd sarayı çinilerinde sır altı ve lüster tekniği kullanılmıştır. Aynı dönemde mozaik tekniği ile birlikte böylesine zengin çeşitliliğe sahip tekniklerin yer alması Anadolu Selçuklularının başkenti olan Konya'nın çini merkezi haline gelmesinde büyük rol oynamıştır (Arık, 2000; Merçil ve Sevim, 1995; Öney, 1987; Şahin, 1989; Yetkin, 1972).

Beylikler döneminde kullanılan çiniler incelendiğinde Selçuklu dönemi çinilerinin özelliklerini tam olarak yansıtmadığı gözlenmektedir. Selçuklu mimarisinde yaygın olarak görülen çini süslemelerin etkisi bu dönemdeki yapılarda ve eserlerde azalarak devam etmiştir. Beylikler döneminde ortaya çıkan ve yeni bir uygulama olan renkli sırlı çini dekorasyonu bu dönemde yavaş bir ilerleme gösterse de Selçuklu çini sanatı ile Osmanlı'da kullanılan sırlı duvar çinileri arasında adeta bir köprü vazifesi görmüştür. Daha sonra Osmanlı dönemi eserlerinde de bu teknik kullanılmaya devam etmiş ve yaygınlaşmıştır (Altun, 1997; Öney, 1987; Serin, 2010).

Osmanlı döneminde renkli sır tekniğinin ilk örnekleri 14. yüzyıl yapılarında görülmektedir. Çini sanatının zayıfladığı beylikler döneminin ardından Osmanlı döneminde, sarayın da desteği ile Selçukluların parlak dönemi yeniden canlandırılmıştır. Verilen bu destek sayesinde Selçuklu mozaik tekniği ile renkli sır tekniği bir araya gelerek farklı tekniklerin ve desenlerin oluşmasına, bununla beraber de Osmanlı çinilerinin ortaya çıkmasına zemin hazırlamıştır (Aslanapa, 1989; İznik, 2018; Pasinli ve Balaman, 1992).

16. yüzyıla kadar renkli sır tekniğinin hüküm sürdüğü Osmanlı döneminde çok renkli sır altı tekniği keşfedilmiş ve içinde bulunduğu asrın ortasından itibaren renkli sır geleneği terk edilerek sadece sır altı tekniğinde eserler verilmeye devam edilmiştir (Aslanapa, 1989; Çoruhlu, 2000; Müze Uzmanları, 1969; Serin, 2010). 16. yüzyılın sonlarına doğru Osmanlı çini sanatı adeta altın çağını yaşamıştır. Bu dönemin en önemli çini merkezi İznik'tir. Bizanslılar döneminde de bir seramik merkezi olarak bilinen İznik, Osmanlı döneminde 14. yüzyıldan 18. yüzyıla kadar önemini korumuştur. Ancak 18. yüzyıla gelindiğinde çini sanatının İznik'te tamamen kaybolduğu görülmektedir. İznik'teki çini üretiminin bitmesinin ardından 15. yüzyıldan itibaren bir diğer çini merkezi olan Kütahya ön plana çıkarak çini geleneğini sürdürmeye devam etmiştir. Kütahya'daki atölyeler, 18. yüzyıldan bugüne çini üretimine devam etmektedir (Çoruhlu 2000; İznik, 2018; KB, 1993; Müze Uzmanları, 1969; Serin, 2010; Şahin, 1989).

1.3. ÇİNİ ÜRETİM AŞAMALARI

1.3.1. Şekillendirme

Çini bünyelerin şekillendirilebilmesi için kullanılan kilin su ile teması halinde plastik özellik kazanması ve yoğrulabilir duruma gelmesi gerekmektedir (Ayda, 2001). Şekillendirme yöntemleri bünyenin özelliğine göre farklılık göstermektedir. Bu yöntemleri kuru, yarı yaş, deri sertliğinde ve yaş yöntemle şekillendirme olarak sınıflandırmak mümkündür (Sümer, 1992).

1.3.1.1. Kuru Şekillendirme Yöntemleri

Ateş tuğlası, karo fayanslar, yer karoları, elektro porselen gibi ürünler bu şekillendirme yönteminde otomatik pres ile şekillendirilirler. Diğer yöntemler ile kıyaslandığında kuru şekillendirme tekniği ile üretim hızı artar. 150 kg/cm^2 basınç altında üretilen ürünlerin plastiklik özelliği bulunmaz ve presleme işlemi ile anında kuru dayanım kazanırlar (Ayda, 2001).

1.3.1.2. Yarı Yaş Şekillendirme Yöntemleri

Çift burgulu karıştırıcılar ve filterpres ile hazırlanan plastik çamurların kullanıldığı bir yöntemdir. Bu sebeple plastik şekillendirme olarak da adlandırılır. Üretilen çamurlar vakumlu ve vakumsuz pres makineleri yardımıyla karıştırılarak homojen hale getirilir. Şekillendirilecek ürünlerin boyutları, kullanım alanları ve miktarlarındaki değişkenlik bu yöntemin altında çeşitli alt yöntemlerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Arcasoy, 1983).

Serbest Elle Şekillendirme

Bu yöntem el becerisi gerektiren bir şekillendirme yöntemidir. Çimdikleme, levha ve sucukla şekillendirme gibi çeşitli teknikler kullanılarak yapılır (Kibici, 2002). Elle şekillendirilen ürünler tek parçadan oluşmuyor ve daha sonra ekleme gerektiriyorsa, şekillendirmeye ara verilen ürünün kurumamasına dikkat edilmelidir. Ürünün, eklenecek parça ile aynı nem oranına sahip olması gerekmektedir. Ürün üzerinde çalışmaya devam edilirken, çalışılan bölge dışında kalan yerlerin ıslak bez veya bir poşet ile sarılı kalması nem kaybını engelleyerek malzemeyi korur (Peterson ve Peterson, 2009; Ayda, 2001).

Tornada Elle Şekillendirme

Şekillendirme yöntemleri arasındaki en eski tekniklerden biridir ve geçmişten günümüze kadar yaygın olarak kullanılmıştır (Ayda, 2001). Torna düzeneğinin dönmesini sağlayan güç manuel olarak ayakla veya bir elektrik motoru yardımıyla sağlanır. Bu yöntemde döner başlığa sahip bir düzeneğe konulan plastik kıvamdaki çamura el ile müdahale edilerek şekil verilir. Tecrübe gerektiren bu yöntemde çamurun dönmesiyle ve el yardımıyla sıkıştırılması suretiyle çeşitli boyutlarda ve şekillerde ürünler yapılabilmektedir (Sümer, 1992).

İç ve Dış Sıvama (Kalıba Basma) Tekniği ile Şekillendirme

Bu yöntemde çamur, bir kalıbın iç veya dış kısmına sıvanarak şekillendirilir. Şekillendirme yapılırken çamurun et kalınlığının her yerde aynı olması sağlanır. Kalıp seçimi yapılırken kalıp tasarımına dikkat edilmeli, çamurun rahatlıkla şekillendirilebilmesi ve kalıptan rahatlıkla ayrılabilmesi göz önünde bulundurulmalıdır (Özen, 2002).

1.3.1.3. Deri Sertliğinde Şekillendirme

% 10-15 su içeren kısmen plastik çamurlar bu yöntemde şablonlar kullanılarak şekillendirilir. Yarı kuru pres ismiyle de anılan bu şekillendirme yönteminde büyük bir çamur kütlesi yatay veya dikey tornalara yerleştirilerek dönmeye başlarlar. Çamur kütlesi üzerinde hareket eden bir bıçak yardımıyla istenilen şekil verilir (Arcasoy, 1983). Elektro porselen, kaplama malzemesi, alçak ve yüksek gerilim izolatörleri gibi ürünler bu yöntemle şekillendirilmektedirler (Ayda, 2001).

1.3.1.4. Yaş Yöntemle Şekillendirme

Döküm yoluyla şekillendirme olarak da bilinen bu yöntemde akışkan haldeki döküm çamurunun çeşitli modellerdeki alçı kalıplar içine dökülmesi ile üretim yapılır (Doğan, 1998). Döküm çamuru alçı kalıp içerisine boşaltıldıktan bir süre sonra kalıp tarafından çamurun suyu emilir. Bununla birlikte kalıbın iç çeperinde zamana bağlı olarak çamur et kalınlığı alır. Bu kalınlık istenilen düzeye ulaştığında kalıp içerisindeki döküm çamuru boşaltılır. Kalıp içerisindeki çamurun bir süre daha kurumması beklenir ve kalıp parçaları ayrılarak içinden ürün alınır (Callister ve Retwisch, 2013).

1.3.2. Kurutma, Astarlama ve Bisküvi Pişirimi

Şekillendirilen kil esaslı seramik malzemedeki suyun uzaklaştırılması işlemine kurutma denir (Sümer, 1992). Bünyede bulunan su esas itibariyle kil taneciklerini çevreler ve bu parçacıkları birbirinden ayırır. Kurutma işlemi ile birlikte suyun uzaklaşmasıyla kil tanecikleri birbirlerine yakınlaşmaya başlarlar. Bunun sonucunda büzülme ve ürünün boyutunda küçülme meydana gelir. Buna kuruma küçülmesi denmektedir. Bünyenin bu aşamada kuruma hızını kontrol altında tutmak önemlidir. Çok hızlı bir kurutma işlemine tabi tutulan ürünlerde çatlakların oluşması hataya yol açar. Kurutma işleminden sonra rötuşa geçilir. Üründeki çapaklar sivri uçlu bir bıçak yardımı alınır ve nemli bir sünger ile ürünün yüzeyi temizlenir (Callister ve Retwisch, 2013; Özen, 2002).

Kullanılan çamurun dış görünüşünü tamamen değiştirmek, pişme rengi koyu olan ürünleri daha açık renkli veya daha beyaz göstermek, estetik ve dekoratif değer katmak veya renklendirmek gibi birçok amaçla kullanılan astarlar, seramik çamurlarından hazırlanırlar (Sümer, 2005; Altuniç, 2002). Erken Osmanlı döneminde de görülen astarlama işlemi çinide yüzeyi pürüzsüz hale getirmek ve sır altı dekorlarını ön plana çıkarmak amacıyla zemini beyazlatmak için kullanılmaktadır. Günümüzde de endüstriyel olarak üretilen kaplama malzemelerinde ve çinilerde astar kullanılmaktadır (Çobanlı, 1996). Bünyenin üzerine astar uygulandıktan sonra bisküvi pişirimi gerçekleştirilir. Pişirim işlemi, şekillendirilmiş ve kurutulmuş yarı mamulün, bir program içinde belirli bir rejime tabi tutularak ısıtılması ve soğutulması işlemidir. Farklı türlerde fırınlar kullanılarak yapılan pişirim işlemi ile seramik ürünün sinterlenmesi sağlanır. Buradaki amaç çamur içindeki reaksiyonların önceden tamamlanmasını ve nihai üründe hatasız, düzgün, sırlı bir yüzey elde edilmesini sağlamaktır (Taylor ve Bull, 1986).

1.3.3. Firitin Tanımı, Üretimi, Çeşitleri ve Kullanım Alanları

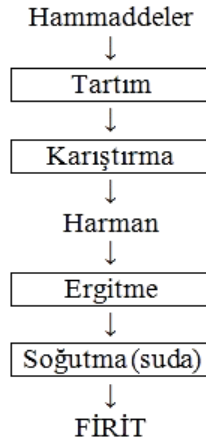
Firitin Tanımı

Belirlenen bir reçete dikkate alınarak hazırlanan çeşitli hammaddelerin öğütülerek harmanlanması, karıştırılması ve yüksek sıcaklıkta ergitilmesi ile oluşan eriyiğin suya dökülerek aniden soğutulması sonucu oluşan camsı ara ürüne firit denilir (Eppler ve Eppler, 1998; Sacmi, 2005). Firitleme işlemi suda çözünen

maddeleri çözünmez hale getirmek, zehirli hammaddelerin zararından korumak, sırların pişirim sıcaklığını düşürmek ve renk veren oksitler ile daha homojen sırlar elde etmek amacıyla yapılmaktadır (Arcasoy, 1983; Sacmi, 2005; Sümer, 2005).

Firit Üretimi

İşletmelerde yüksek miktarlarda kullanılan firitlerin üretimi genellikle fabrikalardaki firit fırınlarında yapılır. Özel ürünler için kullanılan az miktarlardaki firitler ise piyasadan temin edilmektedir. Firmaların kendi bünyesinde firit üretimi için kullandığı hammaddeler de tedarikçilerden sağlanmaktadır. Firit üretim sürecini gösteren şema Şekil 1’te verilmiştir (Pekkan, 2009). Ögütülüp toz haline getirilen hammaddeler belirlenen bir reçeteye göre tartılır. Tartımı yapılan her bir hammadde homojen bir şekilde karıştırılır. Firit fırınına aktarılan karışım belirlenen sıcaklığa çıkarılarak tamamen ergitilir. Oluşan eriyik suya dökülerek şoklanarak soğutulabildiği gibi, silindirler arasına dökülerek de soğutulabilirler. Bu işlemler sonucunda elde edilen firit çeşitli sırların hazırlanmasında kullanılır (Gölpek, 2002; Kartal, 1998).



Şekil 1. Firit üretimi akış şeması.

Firit Çeşitleri

Firit sektöründe zengin çeşitliliğe sahip çeşitli ürünler bulunmaktadır. Bunlar parlak saydam (transparan) firitler, parlak opak firitler, mat firitler, parlak saydam orta derecede ergiyebilen firitler, ergitici firitler (kurşunlu ve kurşunsuz) ve ergitmede renklenen firitler olarak gruplandırılabilirler. Firitler tek pişirim veya çift pişirim firiti olarak da sınıflandırılabilir. Bu firitler içerisinde ergitici firitler, yüksek akışkanlık ve eritici özellik gösterir. Kurşunlu veya kurşunsuz olarak hazırlanabilen bu firitler düşük pişirim sıcaklığına sahip sırlarda kullanılmaktadırlar (Sacmi, 2005).

Firitin Kullanıldığı Yerler

Firit olarak adlandırılan yarı mamul, temel olarak sır üretiminde kullanılır. Ayrıca aşındırıcılarda özel bir bağlayıcı, elektronik bileşenlerde kaplayıcı, seramik-metal ve cam-metal altlıklarda yapıştırıcı olarak da kullanımı mümkündür (Taylor ve Bull, 1986). Firitlerin başlıca kullanım alanı duvar ve yer karosu sektörüdür. Bu tür ürünlerde sır bileşiminde firitin kullanılması homojenliği ve standardizasyonu sağlamaktadır. Firitler içerisine kaolen ve çeşitli renklendiriciler katılarak değirmenlerde öğütülüp sır haline getirilir. İşletme şartlarında uygulaması yapılan firitli sırlar 35-40 dakikada hızlı pişirim fırınlarında pişirilerek ürün eldesi sağlanır (Kato, 1973; Parmelee, 1951).

Firitin en önemli kullanım alanlarından biri de çinidir. 12. yüzyılda Selçuklu döneminde ve Osmanlı döneminde çini bünyelerde firit kullanıldığı yapılan kazılarda elde edilen verilerle tespit edilmiştir. Anadolu Selçuklu ve Osmanlı döneminde kullanılan sır çeşitleri günümüzde yapılan analizlerle ortaya konmuştur. Analizlere göre Osmanlı döneminde kurşunlu sırların kullanıldığı belirlenmiştir (Arık ve Arık, 2007; Öney, 2007). Günümüzde kurşunun zehirli olması ve dayanıksızlığı sebebiyle sırlarda kullanılmamaktadır. Ancak firitleştirilerek yeniden kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde üretilen çinilerin büyük çoğunluğunda sır altı dekoru kullanıldığından bu dekoru ön plana çıkarmak amacıyla şeffaf firit ile hazırlanmış sırlar kullanılmaktadır (Eren, 2003; Pekkan vd. 2015).

1.3.4. Sır Hazırlama ve Sırlama Yöntemleri

Belirli bir reçeteye göre hazırlanmış çamurun pişirilmesi ile oluşan bünyeye bisküvi denir. Bu bünyenin yüzeyini saran camsı kaplamaya ise sır denir. Sırlar pişirim esnasında eriyerek, uygulandıkları bünyenin üzerinde 0.15-1.00 mm kalınlığında kaplayan camsı bir tabaka oluştururlar (Lawrence ve West, 1982; Parmelee ve Harman, 1973). Sır ile kaplanan yüzeyler mekanik olarak güçlü, aşınmaya ve çizilmeye karşı da dayanıklı olurlar. Bununla birlikte sıvı, gaz ve kimyasallara karşı dirençli özellik gösterirler. Ayrıca uygulandıkları bünyelere estetik değer kazandırarak ürünün değerini artırır (Leonelli, Manfredini ve Siligardi, 2002).

Sır reçete bileşimlerinde firitin yer alması suda çözünen hammaddelerin kullanımına imkan verir ve sırların pişirim esnasında daha geniş bir aralıkta olgunlaşmasını sağlar (Eppler ve Eppler 1998). Firitleştirme işlemi sayesinde sırlamada ortaya çıkan gözenek hatalarının önüne geçilebilmektedir. Aynı zamanda firitli sırların hazırlanması esnasında kullanılan bir miktar kil ufak çaplı kabarcıkların oluşmasını da engeller (Parmelee 1951; Taylor ve Bull 1986). Firit esaslı sır bileşimine ilave edilen ağırlıkça % 5 kaolin ve çeşitli bağlayıcılar ile sırnın çökmesi önlenerek sırnın bünyeye uygulanmasında kolaylık sağlanır (Sümer, 1992).

Sırlama işlemi için hazır durumda olan uygun bünyeler birçok farklı yöntemle sırlanabilmektedirler. Bu yöntemler tek başına uygulanabildiği gibi gerekli olan durumlarda ya da özel etkiler elde edilmek istendiğinde bir arada kullanılabilir (Özen, 2002). Belirlenen ürünün yüzeyi ıslak bir sünger veya basınçlı hava ile tozlardan arındırılarak temizlenir ve daldırma, püskürtme, fırça veya akıtma gibi teknikler kullanılarak sırlama işlemi gerçekleştirilir (Ayda, 2001; Sümer, 1992).

Daldırma yönteminde, ham veya bisküvi (ilk pişirimi yapılmış) parçalar, homojen yoğunluğa sahip sır dolu bir kabın içine batırılmak suretiyle sırlanırlar. Daldırma işlemi istenilen sır kalınlığına ulaşıldığında sona erdirilerek parçanın tüm yüzeyinin eşit kalınlıkta sır tabakası ile kaplanması sağlanır (Doğan, 1988). Başarılı sonuç veren ve yaygın olarak kullanılan sırlama yöntemlerinden biri de püskürtme yöntemidir. Bu yöntem kullanılan püskürtme tabancası ile yoğunluğu ayarlanmış sırnın belirli bir mesafeden parçaya püskürtülmesi ile uygulanır (Peterseon ve Peterson, 2009).

Artistik görüntüler kazandırmak için özgün ve sanatsal seramik formlarda genellikle fırça ile sırlama metodu kullanılır. Özellikle bisküvi mamul üzerine fırça ile uygulama yapabilmek ustalık ve sabır gerektirir (Ayda, 2001). Bir başka sırlama yöntemi olan akıtma, sır karışımının yüzeylere akıtılması ile yapılır. Bu aşamada düzgün bir uygulama yapılabilmesi için sırnın viskozitesi önemli bir parametredir. Sırnın istenilen kalınlığı alabilmesi ve bünye üzerinde hatasız bir şekilde yayılabilmesi için akışkanlığın doğru ayarlanması gerekmektedir (Özen, 2002).

1.3.5. Sırlı Pişirim

Pişirim genel olarak tek ve çift pişirim olarak ikiye ayrılır (Arcasoy, 1983). Çift pişirimde seramik parçalar iki kez fırınlanır. İlki yüzeyi kolaylıkla dekorlanabilir ve sırlanabilir hale getirecek şekilde sertleştiren bisküvi fırınlamasıdır. İkincisi ise bisküvi halindeki ürüne astar, dekor veya sır uygulandıktan sonra yapılan pişirimdir (Altuniç, 2002).

Sıcaklık seramik malzeme üzerinde geçici ve kalıcı değişikliklere yol açar. Çamur 100 °C'ye kadar ısıtıldığında suyunu kaybeder ve küçülür. Kurutma olarak adlandırılan bu aşamada malzeme suyla ıslatılırsa tekrar çamur haline gelir (Arcasoy, 1983). Fırın sıcaklığı 600-700 °C civarına geldiğinde seramik malzeme su geçirgen ve gözenekli bir yapıdadır. Ancak suyla ıslatılarak eski çamur haline dönemez. Sıcaklık 900-1000 °C'ye kadar ulaştığında bu aşamada çamurun birleşimi ve camsı faz miktarı sinterlemenin gerçekleşmesinde önemli rol oynar. Böylece, yüksek sıcaklık altında dayanıklı ve sağlam bir seramik ürün elde edilir. Çift pişirimde öncelikle, seramik mamulün ilk pişirimi gerçekleşir. Bisküvi pişirimi olarak adlandırılan bu pişirimde ürünler fırın içerisinde yer ve enerji tasarrufu sağlamak adına üst üste ya da iç içe birbirleri ile temas halinde yerleştirilebilirler. Sırlı pişirime geçildiğinde ise sırlın yüzeyde erimesi sebebiyle parçalar birbirlerine değmeyecek şekilde sıralanırlar (Ayda, 2001; Rahaman, 2007).

Sırlı ürünlerin sinterlenmesi işlemi en fazla dikkat gerektiren aşamalardan biridir. Fırının kapasitesi, doluluk oranı, pişirim esnasında çıkan gazların uzaklaştırılması ve pişirim süresi gibi birçok ayrıntı bu süreci etkilemektedir. 1000 °C ile 1200 °C veya daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen sırlı pişirim, bisküvi sıcaklığının üzerinde yapılmaktadır. Sırlı pişirim işlemindeki diğer önemli nokta da sır çatlakları gibi hataların oluşmaması için uygun bir soğuma programına ihtiyaç duymasındır (Özen, 2002). Tek pişirim döngüsünde bünye ve sır aynı anda ısıya tabi olduğundan, bünye ve sır kompozisyonu uygun bir şekilde tasarlanmalı ve pişirim rejimi bünye ve sırlın hatasız bir şekilde sinterlenmesini sağlayacak şekilde belirlenmelidir. Fırınlama sıcaklığı genellikle 1060 °C ve 1120 °C arasında değişir ve fırın döngüleri boyuta bağlı olarak 30 ile 50 dakikadır. Bu özellikleriyle tek pişirim işlemi maliyet düşürücü avantajıyla bilinmektedir (Sacmi, 2005).

2. SIR-BÜNYE İLİŞKİLERİ

2.1. SIR-BÜNYE ARASINDAKİ ETKİLEŞİM

Sıcaklığın artmasıyla birlikte sır tabakasında oluşan reaksiyonlar, sır bileşimde bulunan hammaddelere bağlı olarak farklılık göstermektedir. Isıl işleme tabi tutulan bileşenler arasındaki reaksiyon ilk aşamada azdır. Sıcaklık 200 °C'ye kadar yükseldiğinde yüzey suyu atılarak kuruma gerçekleşir ve tanelerin birbirlerine yaklaşmaları ile küçülme meydana gelir. 400-600 °C arasında bünyedeki kristal su uzaklaşmaya başlar ve 700 °C'ye kadar magnezit, talk ve mika gibi hammaddelerde bulunan karbon bileşiklerinin parçalanması ile CO₂ ve H₂O buharının açığa çıktığı reaksiyonlar devam eder (Kingery, Bowen ve Uhlmann, 1975; Reed, 1995). 700-900 °C aralığında ise dolomit ve mermerin parçalanması ile CO₂ açığa çıkar (Arcasoy, 1983; Doğan, 1988).

Bileşimlerde oksijen veya hidrojen iyonları yerine F iyonlarının bulunduğu killerdeki parçalanma ile 800 °C'den itibaren flor açığa çıkar. Sıcaklık 1100 °C'ye ulaştığında Fe₂O₃ indirgenmesi sonucu O₂ çıkışı olabilir. Isıl işlemle birlikte çeşitli gaz ve su buharı açığa çıkarken diğer yandan bileşenler arasında kimyasal reaksiyonlar oluşur ve yeni kristal fazlar meydana gelir. Katı hal reaksiyonu ile başlayan tepkimelerin ardından sıcaklığın yükselmesi ile birlikte çeşitli oksitlerin meydana getirdiği ötektik noktalarda erime başlar. Sır bileşiminde düşük ergime sıcaklığına sahip PbO ve B₂O₃ gibi oksitlerin bulunması ile 500 °C gibi düşük sıcaklıklarda erimesinin başlamasını sağlar (Doğan, 1988).

Sırlı pişirim yüksek sıcaklıklarda yapılırsa kalsit, dolomit ve magnezit bileşenleri parçalandıktan sonra katı faz reaksiyonları gerçekleşir ve 1000 °C civarında feldspat ve diğer oksitler arasındaki etkileşimle erimeler başlar. Bu erime ile birlikte gözeneklerin azalır ve sır tabakasında küçülmeler meydana gelir. Sırın erimesiyle yüzeydeki gözenekler kapanır ancak bu aşamadan sonra oluşacak gaz çıkışları hataların oluşmasına yol açabilir (Fraser, 2010). Özellikle tek pişirim prosesinde sır kompozisyonları bu nedenle, bünyedeki gaz çıkışı tamamlandıktan sonra sırlın erimesini sağlayacak şekilde ayarlanarak sır bünye ara yüzeyinin gazları geçirici nitelikte olması sağlanır (Sacmi, 2005).

SiO_2 ve bazik oksitlerin katı faz reaksiyonları ile bir araya gelmesi sonucu vollastonit, diopsit ve anortit gibi çeşitli silikatlar meydana gelir (Abdel-Hameed ve El-Kheshen, 2003; Baldi, Generali, Leonelli, Manfredini, Pellacani ve Siligardi, 1995; Barbiery, Bondioli, Lancellotti, Leonelli ve Montrosi, 2005; Pekkan ve Karasu, 2009a; Pekkan ve Karasu, 2009b; Romero, Rincón ve Acosta, 2002). Bileşimde B_2O_3 bulunması ile borat fazları meydana gelir ve sıcaklığın artmasıyla bu fazlar bir araya gelerek erimenin gerçekleşmesini sağlar (Parmelee, 1951). Sır bir yandan erirken diğer yandan seramik bünye ile reaksiyona girerek her iki tabakayı birbirine bağlayan bir ara tabaka oluşturur. Bu ara tabakanın oluşmasında sır ve bünyenin kimyasal bileşimi, pişirim sıcaklığı ve süresi de etkin rol oynar. Pişirim esnasında eriyen sır içerisinde hava kabarcıkları yer alabilmektedir. Sırın viskozitesi ve yüzey gerilimi, pişirim esnasında yüzeye doğru ilerleyen hava kabarcıklarının hareketlerini etkilemektedir (Parmelee ve Harman, 1973; Taylor ve Bull, 1986). Yüzeye ulaşan kabarcıkların patladıktan sonra oluşturduğu delikler tamamen kapanmıyorsa iğne deliği adı verilen yüzey hatalarına yol açar. Yüzeyde patlayan kabarcıklar büyük ise bu hatalar daha da belirginleşir. Düşük viskoziteye sahip sırların açık kalan deliklere doğru akması ile bu hatalar tamamen ortadan kalkabilir.

Sır ile bünye arasındaki aratabaka oluşumunu engelleyen en önemli faktörlerden biri hammaddede bulunan ve suda çözünen tuzlar veya bünye yüzeyindeki tuz tabakasıdır. Sırlı pişirimde, pişirim sıcaklığı ve pişirim süresi ara tabaka oluşumunu etkileyen parametreler arasında yer alır. Pişirim süresinin uzun olması daha iyi ve kuvvetli bir ara tabaka oluşmasını sağlar. Bununla birlikte sır ve bünnyede yer alan bileşimlerin benzer olması da ara tabaka oluşumunu olumlu yönde etkiler. Pişirim esnasında oluşan sırın elastikliğinin yüksek olması sır ve bünye arasındaki gerilimlere direnç göstermesi ve bu gerilimlerden kaynaklanan hataların önüne geçmesine yardımcı olur. Oluşan ara tabakanın iyi olması ile sırın elastikliği doğru orantılıdır (Eppler ve Eppler, 1998; Taylor ve Bull, 1986).

Seramik sırları çeşitli seramik bünyeler üzerine uygulanmaktadır ve uygulandıkları bünye ile uyum sağlamaları istenir. Aksi takdirde sır tabakasının ayrılması ve sırların çatlaması gibi istenmeyen hatalar ortaya çıkmaktadır (Doğan, 1988). Sırlı pişmiş ürünlerde en çok rastlanan hatalardan biri sır çatlağıdır. Bu hata sır ile bünye arasındaki genleşme katsayısı farkının yüksek olması ve bununla

birlikte sır ile bünye arasında oluşan gerilimlerdir. Bu gerilim çatlama ve kavlama gibi iki çeşit hatanın oluşmasına neden olur (Arcasoy, 1983). Bu tür hatalarla birlikte sır-bünye arasındaki etkileşime bağlı olarak ayrıca iğne deliği, toplanma, matlaşma, kaynama, istenmeyen kristalizasyon, kavlama, lekelenme ve yumrulaşma gibi hatalar da görülmektedir.

2.2. SIRLI ÜRÜNDE ORTAYA ÇIKAN HATALAR

Çatlama

Sır ile bünye arasındaki aratabakadan sır yüzeyine kadar devam eden çatlaklar ısıl şok sebebiyle oluşabilmektedir. Ancak bu hatanın ortaya çıkmasındaki en önemli sebep sır ile bünye arasındaki genleşme katsayısı farklılığından doğan gerilimlerdir. Yüksek genleşme katsayısına sahip sır çekme gerilimine maruz kalarak çatlaklar (Kingery vd. 1975). Eğer sıranın genleşme katsayısı bünyeden çok daha küçük ise bu sefer de kavlama hatası görülür (Doğan, 1988). Çatlama hataları sıranın soğuması esnasında fırındayken görülebildiği gibi, uzun kullanım sürelerinden sonra da ortaya çıkabilmektedir (Arcasoy, 1983). Genleşme katsayısı yüksek olan Na_2O ve K_2O gibi alkali oksitlerin sır bileşiminde yüksek oranda yer alması bu hatalara sebebiyet verir. Sır bileşiminde bu oksitlerin azaltılması veya SiO_2 ve B_2O_3 ilavesi ile sıranın genleşme katsayısı düşürülerek çatlama hatalarının önüne geçilebilir. Bisküvi pişirim sıcaklığını artırmak veya sıranın yumuşama sıcaklığını düşürmek alternatif çözüm yöntemlerinden biridir (Fraser, 2010).

Kavlama

Sıranın genleşme katsayısının, uygulandığı bünyeye göre çok küçük olması sonucu sıranın pul pul dökülmesi ile sonuçlanan bir hata türüdür. Bu hata sıranın basma geriliminin çok yüksek olmasıyla açıklanabilmektedir ancak sadece basma geriliminin yüksek olması bu hataya yol açmaz. Sır-bünye aratabakasının iyi ölçüde gelişmemesi veya bünyenin yüzeyindeki çeşitli hatalar da kavlama hatasının ortaya çıkmasına sebep olabilmektedir. Çatlama hatası ile karşılaştırıldığında daha az karşılaşılan kavlama hatasının çözümü de çatlama hatası için uygulanan çözüm yöntemlerinin tam tersidir. Çoğunlukla kullanılan çözüm yöntemleri sıranın genleşme katsayısının artırılması veya bünyenin genleşme katsayısının azaltılmasıdır (Arcasoy, 1983).

İğne Deliği

Sırlı seramik ürünlerde çokça görülen ve ürünün kalitesini düşüren hatalardan biridir. Sırdaki hava kabarcıklarının yüzeye ulaştıktan sonra patlayarak oluşturdukları küçük kraterlerin kapanmaması ve pişirim sonrasında bu izlerin olduğu gibi kalması sonucu bu hata meydana gelir (Levitskii ve Mazura 2005). Bu hatanın meydana gelmesinde; sır bünye arasındaki reaksiyonlar, sırda veya bünyede yüksek karbon bileşikleri barındıran hammaddelerin yer alması, kimyasal suyun uzaklaşması, uygun olmayan fırın rejimi ve çeşitli kirlilikler gösterilebilir (Sümer, 2002). Bu hatayı bertaraf etmek için, sırnın yüksek sıcaklıkta erimesi, temiz hammadde kullanımı, yavaş ön ısıtma, uygun fırın rejiminin belirlenmesi ve optimum sır kalınlığının ayarlanması sağlanabilir (Taylor ve Bull, 1986).

Toplanma

Pişirimi yapılan sırlı ürünlerin yüzeyindeki sırların toplanması ve buna bağlı olarak sırsız veya kısmen sırlı alanların oluşmasıyla ortaya çıkan bir hata türüdür. Bu tür hataların meydana gelmesindeki en önemli sebepler kullanılan sırnın yüksek yüzey gerilime sahip olması, sır-bünye arasındaki aratabakanın zayıf olması, sırnın kuruma esnasında fazla küçülmesi, kalın sır uygulamaları ve sır bileşiminde plastik hammaddelerin fazla olmasıdır. Sırnın çok kalın uygulanması ve sırların bünye yüzeyindeki çukurlarda birikmesi de pişirim sonrası toplanma hatasına yol açar (Fraser, 2010; Sümer, 2002). Sırların pişirim işlemiyle birlikte akışkanlık kazanmasında viskozite özelliklerinin yanında yüzey gerilimi özelliklerinin de büyük önemi vardır. Yüksek yüzey gerilimine sahip eriyik veya sıvıların toplanarak küre şekline girme eğilimleri vardır. Yüksek yüzey gerilimine sahip sırlar da bünye üzerinde toplanarak yüzey hataları meydana getirirler. Sır bileşiminde yüksek yüzey gerilimine sahip MgO ve Al₂O₃ gibi oksitlerin yüksek miktarda yer alması sırnın da yüzey gerilimini artırmaktadır. Al₂O₃, pişirim esnasında sırların viskozitesini düzenler ancak yüksek oranda kullanımı sonucu sırnın toplanmasına neden olur ve yüzey hatalarının oluşmasına yol açar (Doğan, 1988; Taylor ve Bull 1986).

Sır bileşiminde yer alan ve yüksek yüzey gerilimine sahip hammaddelerin azaltılması ve böylelikle sırnın yüzey gerilimi düşürülmesi bu tür hataların oluşmasını engeller. Ayrıca sırlarda eritici özellik göstererek sırnın yumuşama ve ergime sıcaklığını düşüren ve sırnın yüzey gerilimini azaltan B₂O₃, sır bileşimine ilave

edilebilir (Djambazov ve Damgaliev, 2000). Eritici oranının artırılması, öğütme süresinin azaltılması, yüzeyin temiz tutulması, daha ince sır uygulaması ve CMC (Sodyum Tripolifosfat) gibi sırn mukavemetini artıran organik maddelerin ilave edilmesi ile de toplanma hatasın önüne geçilebilir (Taylor ve Bull, 1986).

Matlaşma

Bazı sır bileşenlerinin pişirim esnasında uçması veya kristalleşmesi, sırn bünye içinde absorblanması sırn parlaklığını etkiler ve matlaşmasına yol açar. Sırlı pişirimde bazı sır bileşenlerinin tepe sıcaklığında çözünmeden kalması da aynı hataların oluşmasına neden olur. Sırn ergime sıcaklığının düşürülmesi veya sırlı pişirim sıcaklığının artırılması ile bu sorun giderilebilir. Sır bileşiminde yüksek oranda yer alan ZnO ve CaO gibi oksitler de soğuma esnasında matlaşan bölgeler oluşturabilir (Sümer, 2002).

Kaynama

Genel olarak aşırı pişirim sebebiyle meydana gelen bu hatanın oluştuğu bölgede çeşitli boyutlarda ve sayıda kraterler, baloncuklar ve iğne delikleri bir arada bulunur. Sır ve bünyenin olgunlaşma sıcaklığına yaklaşırken pişirim işleminin çok hızlı olması sonucu da bu hata görülebilir. Sırlı pişirimin yapıldığı tepe sıcaklığının aşağıya düşürülmesi, sırn olgunlaşma noktasına yaklaşırken pişirim işleminin yavaşlatılması ve bileşimde B₂O₃ miktarının artırılması ile bu hatanın oluşması engellenir (Fraser, 2010).

İstenmeyen Kristalizasyon

Genellikle şeffaf sırların kalın olarak uygulandığı ve bu sırların kristalleşmesi ile sütlü bir görünüm kazanarak opaklaşmasıyla meydana gelen hatalardır. Sırlarda oluşan kalsiyum ve çinko silikatlar veya kalsiyum boratlar ile birlikte bu hatalar görülmeye başlar. Tamamen olgunlaşan sırn soğumaya başladığı andan itibaren sıcaklığın 200 °C'lik bir düşüş gösterdiği aralıkta devitrifikasyon gerçekleşir. Sıcaklık, yüksek sıcaklık sırlarında 900 °C'ye, gözenekli ürün sırlarında 750 °C'ye düştüğünde, sır katılaşmaya başladığından devitrifikasyon engellenir. Ancak soğuma esnasında bu sıcaklıklarda bekleme yapılması istenmeyen kristalizasyon oluşmasına sebep olur. Kurşunsuz gözenekli ürün sırlarında büyük miktarda borakslı firitin kullanılması, bünyedeki kalsiyum ile bor oksidin reaksiyona girerek kalsiyum borat

oluşumuna neden olur. Düşük çözünürlüklü sır kullanılması veya sır bileşimimde % 5-20 kaolen ilave edilmiş kurşun bisilikatlı firit yer alması bu problemi çözer (Fraser, 2010).

Lekelenme

Pişmemiş bünyelerde veya kullanılan sırlarda lekelenmeye neden olan hammaddelerin bulunması, pişmemiş ürün, bisküvi veya sırlı ürünlerdeki toz ve kirler sırlı pişirim sonucu lekelenme hatalarının görülmesine sebep olabilir. Ayrıca pişirim problemleri de bu sebepler arasında gösterilebilir. Bünyenin hazırlama aşamaları kontrol edilerek pişmemiş veya bisküvi pişirimi yapılmış bünyedeki hataların büyük çoğunluğu giderilebilir. Sadece yüzeyde oluşan lekelenme hatalarına depolama şartları veya pişirim esnasında yüzeye yapışan tozların sebep olduğu söylenebilir. Genel boyutta yaşanan bir lekelenme söz konusu ise bünyede bulunan kirlilikler ve pişirme problemleri bu hatanın kaynağı olarak gösterilebilir. Depolama şartlarının iyileştirilmesi ile toz ve kirliliklerin önüne geçilebilir. Sırda lekelenmeye yol açan hammaddeler yerine daha temiz hammadde kullanımı da bu tür hataların önüne geçmek için alınabilecek önlemler arasındadır (Sacmi, 2005).

Yumrulaşma

Yumrulaşma çoğunlukla pekişmiş ürün veya porselen gibi vitrifikasyon sıcaklığına kadar pişirilmiş ürünlerde ve nadiren gözenekli ürünlerde görülen şişkinlikler olarak tanımlanır. Bu hatalar yüzeyde çeşitli boyutlarda kabarmalar şeklinde ortaya çıkar ve kırılarak incelendiğinde altlarının boş olduğu görülür. Bu hatanın meydana gelmesindeki en önemli sebepler aşırı pişirme, hızlı pişirim rejimi ve bünyedeki uçucu maddelerin fazla olmasıdır. Kil bünyelerde bulunan eriticiler aşırı pişirimle birlikte kaynamaya başlar ve yüzeyin altında baloncuklar veya hava kabarcıkları oluşur. Pişirim sıcaklığını yaklaşık olarak 20 °C düşürmek genellikle bu problemi çözer. Pişirim sırasında yüzey tabakası eriyip camsı hale gelmeden önce bünyedeki kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan gazlar bünyeden uzaklaşırlar. Pişirme süresi, oluşan bu gazların çıkışı için yeteri uzun değil ise veya bünyeden gaz çıkışına neden olan reaksiyonlar tam olarak gerçekleşmemiş ise bu hatalar meydana gelebilir. Bu sebeple daha yavaş bir pişirim süresi ve bisküvi pişirim sıcaklığının artırılmasıyla bu hatanın oluşması engellenebilir (Fraser, 2010).

3. FOSFERANSIN TANIMI, MEKANİZMASI, FOSFERANS PİGMENTLER VE SİRDA KULLANIMI

3.1. FOSFORESANSIN TANIMI VE TARİHÇESİ

Parıldama veya ışık yayan malzemeleri tanımlamak için 17. yüzyılın başlarında ortaya çıkan “fosfor” kelimesi Yunancadan gelmektedir ve günümüze kadar anlamını korumuştur (Kitai, 2008). Bu tür malzemelerle ilgili fosfor ışıldama özelliği gösteren Bolonya taşı bu dönemde ortaya çıkmıştır. İtalya'nın Bolonya kentinde yaşayan Vincentinus Casciarolo isimli simyacı çalışmaları sırasında tesadüf eseri, aydınlık ortamda bekledikten sonra karanlıkta kırmızı ışık yayan bir malzeme elde etmiştir ve bu malzeme Bolonya taşı olarak isimlendirilmiştir. Günümüzdeki bilgiler ışığında, elde edilen bu malzemenin barit ($BaSO_4$) olduğu düşünülmektedir. Yapılan bu keşif ile birlikte Avrupa'nın çeşitli bölgelerinde benzer çalışmalar ortaya çıkmış ve bunlar da fosfor olarak adlandırılmıştır (Arıkan, 2010; Yeşilay Kaya, 2011).

Bir maddenin radyasyonla uyarılmasının ardından kalıcı bir şekilde ışık yayması olayına fosforesans denir. Günümüzde uyarıma maruz kalan bir malzemenin ışık saçması olayı; uyarım kaynağı ortadan kalktıktan sonra ışıldama sona eriyorsa flüoresans, ışıldama devam ediyor ve insan gözüyle algılanabiliyorsa fosforesans olarak adlandırılır (Yen, Jia, Lu ve Yuan, 2000; Yen, Shionoya ve Yamamoto, 2007). Bir ışık kaynağı ile uyarıldıktan sonra oda sıcaklığında birkaç saat boyunca fosforesans özellik gösteren malzemeler uzun ışıldama süreli fosforlar veya ışık depolayan fosforlardır. Uzun ışıldama süreli fosforlar olarak sülfürler ve oksitler ön plana çıkmaktadır (Wehry, Rossiter ve Baetzold, 1993).

20. yüzyılın başından itibaren günümüze kadar uzanan süre zarfında uzun ışıldama süreli fosforlar olarak yeşil renkte ışık saçan ZnS:Cu sisteminde fosforlar bilinmekte ve çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Ancak bu malzemelerdeki fosfor etkisi kolaylıkla bozunmakta ve bu etki birkaç saatten fazla sürmemektedir. Bu sebeple uygulama alanları kısıtlı kalmıştır (Murazaki, Arai, Tomaki ve Oishi, 1997). Daha etkili sonuçlar alabilmek ve ışımaya süresini uzatabilmek için ZnS:Cu fosfor içerisine çeşitli radyoaktif elementler ilave edilmiş ancak üretim zorlukları ve sağlığa

zararlı olması gibi bir çok problem ortaya çıkmıştır. Bu problemler de üretilen pigmentin kullanımını sınırlandırmıştır (Clabau, Rocquefelte, Jobic, Deniard, Whangbo, Garcia ve Le Mercier, 2005). Böylesi bir dezavantajı ortadan kaldırmak ve yeni ürünler geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalar sayesinde yüksek etkinliğe sahip stronsiyum alüminat ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$) sistemleri geliştirilmiştir.

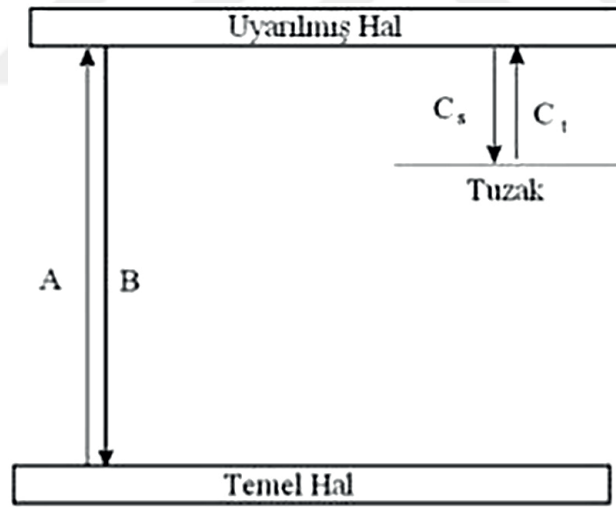
Europiyum (Eu) ve disporsiyum (Dy) ile aktive edilmiş stronsiyum alüminat sisteminde üretilen fosforlar klasik $\text{ZnS}:\text{Cu}$ fosforları ile kıyaslandığında ışımaya şiddetinin yüksek olması, renk saflığı, ışıltama süresinin uzunluğu, kimyasal kararlılık, güvenli olmaları ve radyasyon içermemeleri açısından avantaj sağlamaktadırlar (Bem, Luyt, Dejene, Botha ve Swart, 2009; Yen vd. 2007). Günümüzde yüksek ışıltama özellikli, kimyasal direnci yüksek, uzun süre ışıltama özelliği gösteren böylesi yeni malzemeler endüstriyel alanda kullanılmakta ve geliştirilmektedir. 1996 yılında Matsuzawa ve çalışma arkadaşları, V. Abbruscato tarafından 1971'de keşfedilen $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$ fosforunu geliştirerek 520 nm dalga boyu aralığında sarı-yeşil renkte ışık yayabilen yeni bir fosfor çeşidi üretmişlerdir ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$) (Matsuzawa vd. 1996).

Sülfür bazlı fosforlar ile kıyaslandığında birçok özelliği ile ön plana çıkan stronsiyum alüminat fosforlar gün ışığında uyarılabilen ve başka bir uyarım kaynağına ihtiyaç duymamaktadır. Bu özellikleri sebebiyle Matsuzawa ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalar büyük ilgi görmüş ve Eu ve Dy ile katkılanmış SrAl_2O_4 sisteminde üretilen fosforlar birçok çalışmanın da konusu olmuştur (Arıkan, 2010; Ozawa, 2007). Ülkemizde 1999 yılından itibaren stronsiyum alüminat sistemlerinde çeşitli renklerde fosforesans özelliğe sahip pigment üretimi ile ilgili çalışmalar Karasu ve arkadaşları tarafından yapılmaktadır (El Kazazz, Karacaoğlu, Karasu ve Ağatekin, 2012; El Kazazz, Karasu, Yeşilay Kaya ve Ağatekin, 2011; Karacaoğlu ve Karasu, 2012; Karacaoğlu ve Karasu, 2013, Karacaoğlu ve Karasu, 2014; Karacaoğlu, Yeşilay Kaya, Karasu ve Kaya 2011; Karasu, 2013b; Karasu, Kısacık, Kaya, Uçar ve Toplutepe, 2005; Karasu, Kaya ve Kibici, 2006; Ünal, Karasu ve Yeşilay Kaya, 2011; Yeşilay Kaya, Karacaoğlu, ve Karasu, 2012a; Yeşilay Kaya, Karacaoğlu ve Karasu, 2012b; Yeşilay Kaya ve Karasu, 2011; Yeşilay Kaya, Karasu ve Karacaoğlu, 2009; Yeşilay Kaya, Karasu, Kaya ve Karacaoğlu, 2010a; Yeşilay Kaya, Karasu, Kaya ve Karacaoğlu, 2010b).

3.2. FOSFORESANS MEKANİZMASI

Fosforesans malzemeler genellikle inorganik malzemeler içerisinde çeşitli nadir toprak elementlerinin ilave edilmesi ile üretilir (Kotan, 2013; Ronda, 2008). Kristalin ana malzeme ve çözünen aktivatörlerden meydana gelen fosforlar az miktarda belirli safsızlık içerirler (Yen ve Weber, 2004). Uzun süre kalıcı fosforesans özellik gösteren malzemeler uzun ışıltama süresine sahiptirler. Bu özelliğin ortaya çıkmasındaki sebep, uyarım kaynağı tarafından tuzaklanmış elektronlardır (Yen vd. 2007; Ronda, 2008).

Kalıcı fosforesans mekanizmasını anlatan temel durum, uyarılmış durum ve yarı kararlı tuzaklama durumunun yer aldığı 3 aşamalı enerji modeli Şekil 2'deki görsel ile açıklanabilir. Kalıcı fosfor mekanizmasını gösteren 3 seviyeli enerji modeli, C_s ve C_t sırasıyla tuzaklanma ve salınma oranını, A ve B uyarılma ve yayılım oranını ifade etmektedir. Uzun süreli ışıltama özelliği genellikle uyarılmış malzemedeki tuzak derinliği ile tuzaklama-yayılma hızına bağlıdır (Luitel, 2010).

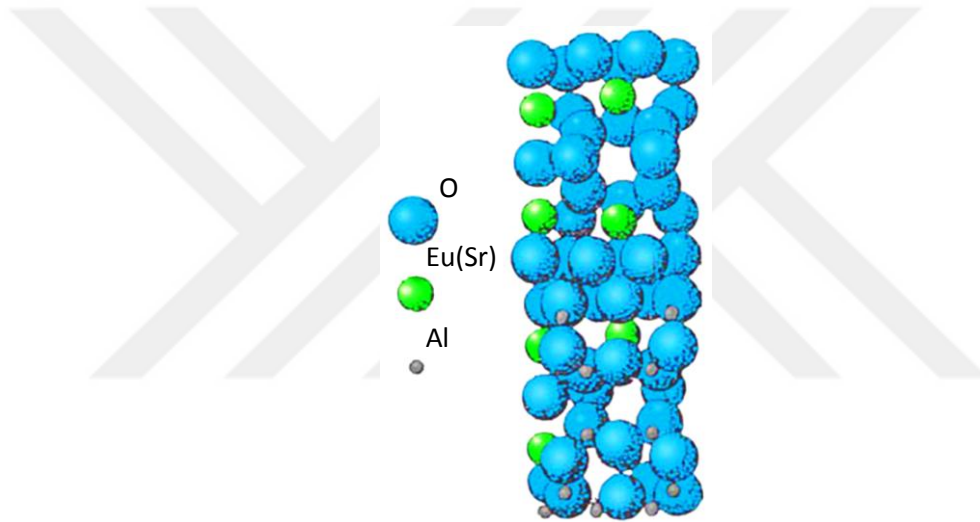


Şekil 2. Kalıcı Fosfor Mekanizmasını Gösteren 3 Seviyeli Enerji Modeli.

Yeterince karmaşık olan ve birçok ayrıntının hala açıklanamadığı fosforesans mekanizması genel olarak boşlukların oluşması ve bu boşlukların doldurulması prensibine dayanmaktadır. Alüminatlardan elde edilen fosforesans; kristaldeki Eu^{+2} iyonlarının 4f-5d geçişine bağlıdır. Boşluklar Eu^{+2} iyonlarının uyarılmasıyla oluşur ve ikinci aktivatör olarak ilave edilen Dy^{+3} tarafından doldurulur. Sisteme ilave edilen Dy ışıltama süresinin uzun ve parlaklığın yüksek olmasını sağlar.

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} fosforunun kristal yapı modeli Şekil 3'te yer almaktadır. Bu sistemde boşluk tutma mekanizmasına bağlı olarak fosforesans özellik oluşmaktadır (Karasu vd. 2005; Karasu vd. 2006; Matsuzava, Aoki, Takeuchi ve Murayama, 1996).

Fosforesans etkinin oluşması için ışık, kimyasal, biyokimyasal, elektrik ya da mekanik kaynaklardan elde edilen bir enerjiye ihtiyaç duyulur. Aldıkları bu enerji ile elektronlar daha yüksek enerji seviyesine taşınarak yarı kararlı hale geçerler. Enerjinin ya da uyarım kaynağının ortadan kalkması ile elektronlar kararlı hale geri dönerler. Bu esnada enerji fosforesans etki yaratarak ortaya çıkar (Katsumata, Nabaie, Sasajima, Komuro ve Morikawa, 1997).



Şekil 3. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} 'ün kristal yapısı (Murazaki vd. 1997).

3.3. FOSFORESANS PİGMENTLERİN SİRDA KULLANIMI

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} fosforu; güvenli, kimyasal açıdan kararlı, parlaklığı yüksek, radyasyon yaymayan, sağlığa zararsız ve uzun süre ışıltama özelliği sergileyen malzemeler olması sebebiyle havaalanı, mimari yapı, seramik, cam, tekstil, uyarı işaretleri, karayolu çizgileri ve yol işaretleri gibi bir çok alanda kullanılmaktadır (Gao, Xiong, Xue ve Liu, 2009). Günümüzde birçok sektör çeşitli teknik özelliklere sahip fosforesans pigmentler geliştirmek için çalışmalarını yürütmektedir. Üretilen tozlar genellikle belirli dalga boyutundaki ışınları absorbe edip karanlık ortamda etrafa ışık saçarlar. Bu tozlar floresan ışığı ile 30 dak uyarılmaları sonucu 8 saat boyunca ışıltama yapabilmektedirler. Ancak

dezavantajları yüksek sıcaklıklarda bozunarak ışık depolama ve ışıltama özelliklerinin azalmasıdır (Murazaki vd. 1997; Tile Glows, 1998).

Fosforesans pigmentin sıra içerisinde değerlendirildiği çalışmalara bakıldığında Japonya'da Seramik Araştırma Enstitüsü'nde fosfor etkinin 8 saat sürdüğü karoların üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen karonun mor ötesi ışık altında uyarılması ve ışık kaynağının ortadan kalkması ile karanlık ortamda ışıltama özelliği gösterdiği gözlenmiştir. Ancak pişirim sıcaklığının artmasıyla (genelde >900 °C) pigmentlerin kristal yapısı bozunuma uğrayarak fosforesans etki kaybolmuştur (Pekkan vd. 2016; Tile Glows, 1998).

Ülkemizde, Karasu ve çalışma arkadaşları tarafından stronsiyum alüminat sistemlerinde üretilen pigmentlerin yer karosu, duvar karosu sırası, vetroza uygulamaları ve dekoratif cam sistemlerinde kullanımları ile ilgili yapılan çalışmalarda birçok olumlu sonuçlar ortaya konmuştur (Karasu, 2011; Karasu, 2013a; Yeşilay Kaya ve Karasu, 2011; Yeşilay Kaya ve Karasu, 2012b; Yeşilay Kaya ve Karasu, 2012d; Yeşilay Kaya, Karasu ve Karacaoğlu, 2010a). Fosfor ışıltamalı pigmentler birçok alanda kullanılmasına rağmen ancak son birkaç yılda etkili bir şekilde çini sırlarında değerlendirilmeye başlanmıştır. Bu çalışmalarda fosforesans pigmentin düşük ergime sıcaklığına sahip firit esaslı çini sırlarında kullanıldığı görülmektedir. Yapılan çalışmalarda sıcaklığın etkisi, firit bileşiminin etkisi ve sırların fiziksel özelliklerinin etkisi gibi birçok parametre araştırmaların konusu olmuştur (Gün vd. 2017; Pekkan vd. 2015; Pekkan vd. 2016; Pekkan vd. 2017).

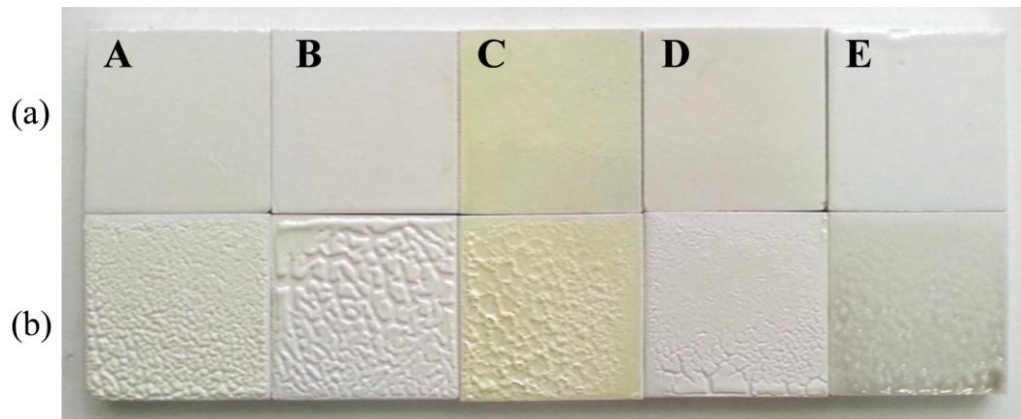
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. YÖNTEM

Deneysel çalışmalar kapsamında Çinikop A.Ş. firmasından temin edilen plastik çini çamurundan bünyeler hazırlanmıştır. Bünyelerin ön pişirimi yapıldıktan sonra sırlama işlemine geçilmiştir. Sırlar hazırlanırken Altın Çini ve Seramik, Çinikop A.Ş ve Gizem Firit A.Ş firmalarından temin edilen 5 farklı ticari firit kullanılmıştır. Kullanılan firitler Tablo 1'deki oranlarda tartılarak karıştırılmış ve öğütülerek sır haline getirilmiştir. Hazırlanan sırlar bisküvi pişirimi yapılan plakalar üzerine akıtma yöntemiyle uygulanmıştır ve 850 °C'de pişirilmiştir. Sırlı pişirimi yapılan numunelerin yüzey özellikleri incelenerek bünye ile uyum gösteren sırlar tespit edilmiştir. Olumlu sonuç gösteren sır bileşimleri içerisinde % 9 oranında fosforesans pigment ilave edilerek nihai sırların yüzey özellikleri incelenmiştir.

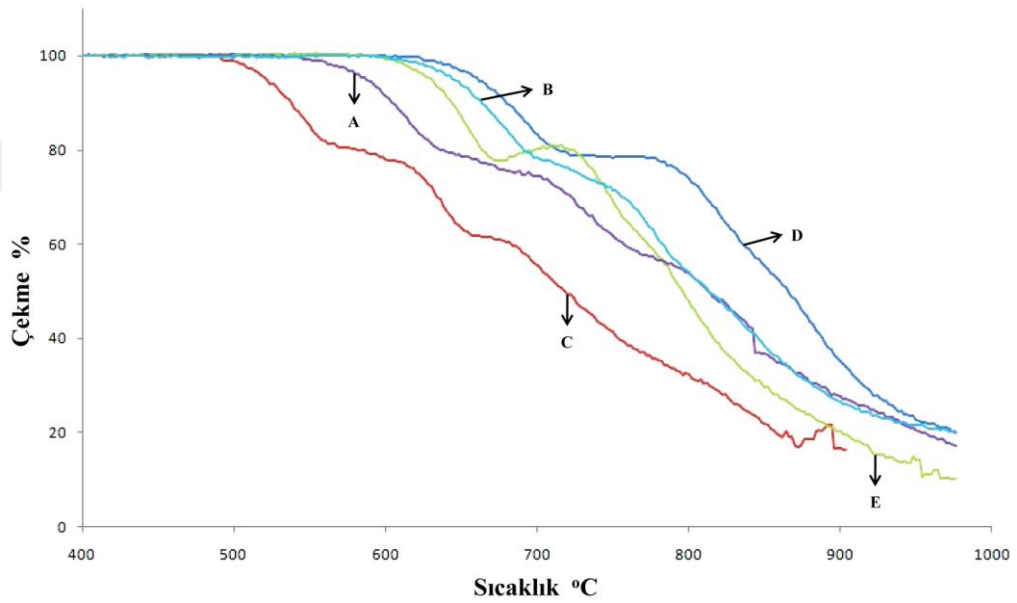
Tablo 1. Ağırlıkça (%) sır bileşimi

Malzeme	Ağırlıkça %
Firit	95
Kaolen	5
Su	50
Karboksimetilselüloz (CMC)	0,15
Sodyumtripoli fosfat (STPP)	0,25



Şekil 4. A, B, C, D ve E kodlu firitlerden hazırlanan sırların fosforesans pigment ilavesiz (a) fosforesans pigment ilaveli (b) görünüşleri.

850 °C’de pişirimi gerçekleşen numunelerin yüzeyleri incelendiğinde çatlama, köpürme, toplanma ve sırn gelişmemesi gibi birçok hata ile karşılaşmıştır. Bu sonuçlar göz önüne alınarak yüzeylerin iyileştirilmesi için sistematik bir yöntemle fritlerin belirli sistemler dahilinde kullanılmasına karar verilmiştir. Elde edilen fritlerin ısı mikroskobu analiz sonuçları incelenmiş ve fritlerin yumuşama sıcaklıkları göz önüne alınarak 3’lü ve 4’lü sır sistemleri hazırlanmıştır. Fritlere ait çekme eğrileri Şekil 5’te, ısı mikroskobu analizi verileri Tablo 2’te sunulmuştur.



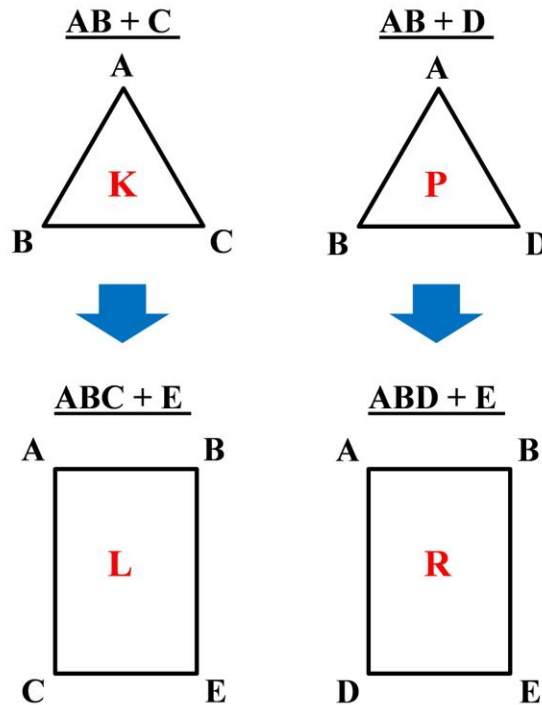
Şekil 5. A, B, C, D ve E kodlu fritlerin karşılaştırmalı çekme eğrileri.

Tablo 2. A, B, C, D ve E fritlerinin ısı mikroskobu analiz sonuçları

Sıcaklık(°C)	A	B	C	D	E
Sinterleme	588	646	522	662	632
Yumuşama	684	738	604	776	700
Küre	756	780	646	830	758
Yarı küre	830	836	732	878	802
Erime	856	870	772	902	830

Isı mikroskobu verileri incelendiğinde 604 °C ile C kodlu firit en düşük yumuşama sıcaklığına ve 776 °C ile D kodlu firit en yüksek yumuşama sıcaklığına sahiptir. A ve B kodlu firitlerin yumuşama sıcaklıkları sırasıyla 684 °C ve 738 °C'dir. E kodlu firitin yumuşama sıcaklığı ise 700 °C'dir.

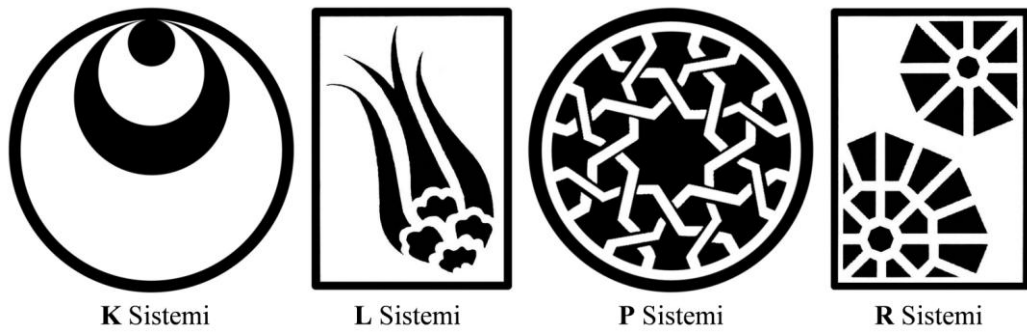
Literatürdeki bilgiler ve ısı mikroskobu sonuçlarından yola çıkılarak 4 farklı sıvı sistemi hazırlanmıştır (Sutherland, 2005). Ara değerlere sahip olan A ve B firitleri sabit tutularak bu firitler içerisine en düşük yumuşama sıcaklığına sahip olan C firiti ilave edilmiş ve ABC üçlü sistemi oluşturulmuştur. Bu ABC sistemi çalışmalarda "K" olarak adlandırılmıştır. A ve B firitleri içerisine en yüksek yumuşama sıcaklığına sahip olan D firiti ilave edilerek ABD üçlü sistemi oluşturulmuş ve bu sistem de "P" olarak adlandırılmıştır. Daha sonra ABC sistemi içerisine ara bir yumuşama sıcaklığına sahip olan E firiti ilave edilmiş ve "L" olarak isimlendirilen ABCE dördü sistem hazırlanmıştır. Son olarak ABD sistemi içerisine yine ara bir yumuşama sıcaklığına sahip olan E firiti eklenmiş ve "R" olarak kodlanan ABDE dördü sistem elde edilmiştir. Oluşturulan sistemlerin şematik gösterimi Şekil 6'da sunulmuştur.



Şekil 6. Sistem çalışmalarının şematik gösterimi.

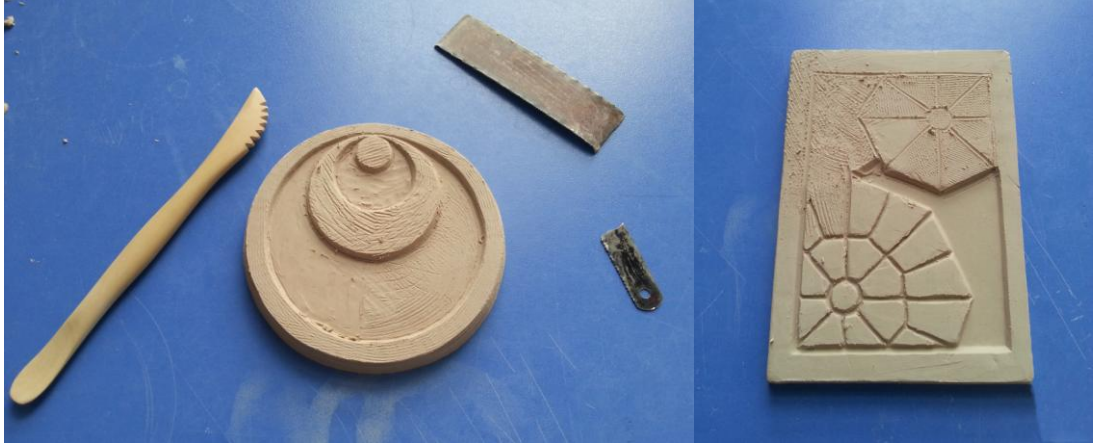
Model Tasarımı ve Çini Bünyelerin Hazırlanması

Bünyeler üzerine uygulanan sırlar 4 farklı sistem içerisinde hazırlandığından çalışmaların daha rahat bir şekilde takip edilebilmesi açısından her bir sistem için farklı bir tasarıma sahip deneme plakaları hazırlanmıştır. Bu amaçla çinilerde kullanılan klasik desenler ve geometrik şekillerden yola çıkılarak 2 adet geometrik şekilli ve 2 adet klasik çini desenli tasarım bilgisayar ortamında çizilmiştir. Birbirini takip eden K ve L sistemleri için klasik desenler, P ve R sistemleri için ise geometrik desenler seçilmiştir. Şekil 7’de bilgisayar ortamında çizilen tasarımlar ve temsil ettikleri sistemler yer almaktadır.



Şekil 7. Sırların uygulanacağı bünyelerin dijital tasarımları.

Model hazırlama işlemi alçı kullanılarak yapılabildiği gibi plastik çamur kullanılarak da gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışmada yumuşak plastik çamur kullanılmıştır. Öncelikle Çinikop A.Ş. firmasından temin edilen şekillendirmeye uygun vakumlu plastik çamur plaka şeklinde açılmıştır. Plaka hazırlanırken eşit kalınlıkta olmasına dikkat edilmiştir. Hazırlanan tasarımların çıktıları alınarak düz plakalar üzerine yerleştirilmiştir. Çıktılarda yer alan desenlerin kenar çizgileri üzerinden bir kalem ile geçilerek ilgili desenler düz çamur plakaya aktarılmıştır. Aktarılan desenler çeşitli şekillendirme aletleri ile rölyef (kabartma) olarak hazırlanmıştır. Şekillendirme aşamasında fotoğrafları çekilen plakalar Şekil 8’de gösterilmektedir.



Şekil 8. Tasarımı yapılan modellerin şekillendirme aşaması

İlgili modeller şekillendirilirken modellerin dış hatları ve üzerlerinde bulunan kabartmalar kalıplanmaya uygun şekilde açılara dikkat edilerek hazırlanmıştır. Yapımı tamamlanan modeller rötuşlanarak kalıplamaya hazır hale getirilmiştir. Su dolu bir kap içerisine kartonpiyer alçı (çabuk donan alçı) ilave edilerek iyice karıştırılmıştır. Ahşap destekler ile çevresi kapatılan modellerin üzerine hazırlanan alçı dökülmüş ve birkaç saat boyunca alçıların donması beklenmiştir. Alçılar tamamen donduktan sonra kaldırılmış ve içlerindeki modeller çıkartılmıştır. Kalıpların içerisindeki modeller yumuşak plastik çamurdan hazırlandığı için çıkarılırken alçı kalıpların zarar görmemesine dikkat edilerek yavaş ve titiz davranılmıştır. Modeller çıkarıldıktan sonra kalıplar bir sünger yardımı ile temizlenmiştir. Kalıplar içerisine basılacak plakaların alçı kalıptan rahat bir şekilde ayrılabilmesi için bu kalıplar bir gün boyunca açık havada kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işlemi tamamlanan kalıpların fotoğrafları Şekil 9’da yer almaktadır.



Şekil 9. Tasarımı yapılan modellerin kalıpları

Kurutma işlemi tamamlanan kalıplar içerisinde Çinikop A.Ş firmasından temin edilen şekillendirmeye uygun vakumlu plastik çini çamurları basılmıştır. Kalıplar içerisinde bırakılan çamurlar bir tokmak yardımı ile sıkıştırılarak yüzeydeki kabartmalı desenlerin daha net bir şekilde oluşması sağlanmıştır. Daha sonra alçı kalıp yüzeyinde kalan fazla çamurlar bir sistire yardımı ile alınarak ilgili plakaların tabanları düzleştirilmiştir. Üç dakika boyunca bekletilen kalıplar ters çevrilerek plakaların rahatlıkla çıkması sağlanmıştır. Elde edilen plakaların alt ve üst kısımlarına kâğıt konularak daha rahat bir şekilde kurutulması sağlanmıştır. Bunun yanında plakaların üzerine düzgün şekilli ağırlıklar koymak suretiyle kuruma ve küçülme esnasında oluşabilecek deformasyonların önüne geçilmiştir. Kurutma süresince günde bir defa plakaların üzerindeki ağırlıklar yarım saat süreyle kaldırılarak kurutma işleminin hızlanması, küçülme sırasında oluşan gerilimin düşürülmesi ve buna bağlı olarak oluşabilecek şekil bozukluklarının en aza indirgenmesi sağlanmıştır.

Kurutma işlemi tamamlanan plakalar yumuşak sünger zımparalar ile rötuşlanmıştır. Plakalar rötuşlandıktan sonra astarlama işlemine geçilmiştir. Hazır olarak temin edilen astar sulandırılarak bir fırça yardımıyla kuru plakalar üzerine uygulanmıştır. Astarlama yapılırken rölyefli plaka yüzeylerinde boşluk kalmamasına dikkat edilmiştir. Astarlama işlemi ile plakalar yeniden ıslandığından tekrar kısa süreli bir kurutma yapılmıştır. Hazırlanan plakaların bisküvi pişirimleri laboratuvar ortamında 910 °C’de gerçekleştirilmiştir. Pişirimi yapılan astarlı bisküvi plakaların fotoğrafları Şekil 10’da verilmiştir.



Şekil 10. Bisküvi pişirimi yapılan plakaların fotoğrafları.

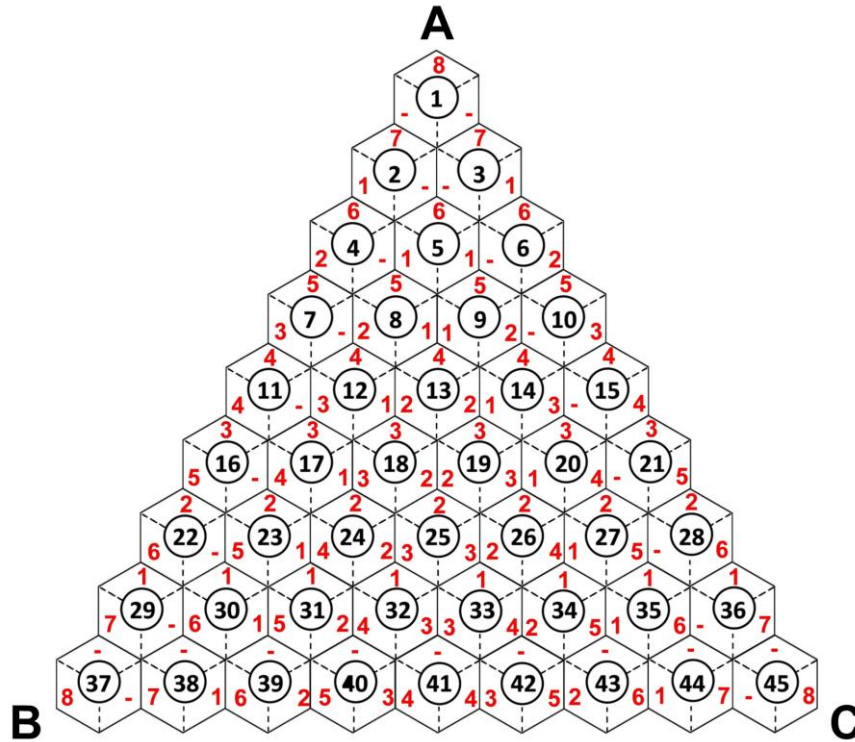
Çini Sırlarının Hazırlanması

Literatüre göre üçlü sistemdeki reçeteler 8 gr, dördü sistemdeki reçeteler ise 64 gr üzerinden verilmiştir (Sutherland, 2005). Çalışmanın standardizasyonu açısından belirlenen sistemler dahilindeki ilgili reçeteler 100 gr üzerinden hesaplanmış ve Tablo 1’deki oranlara göre tartılarak porselen jet değirmene yüklenmiştir. Her bir reçete jet değirmende 20 dakika boyunca öğütme işlemine tabi

tutulmuştur. Öğütme işlemi tamamlanan sırlar, 63 µm'luk elekten geçirilerek bir kaba aktarılmıştır. Sırlama yapılacak bisküvi plakalar nemli bir sünger yardımı ile silinerek sırlama işlemi için hazırlanmıştır. Hazırlanan sır, eğimli bir şekilde tutulan plaka üzerine akıtılarak sırlama işlemi tamamlanmıştır. Plaka yüzeyinden taşan sırlar bir sünger yardımıyla temizlenmiştir. Etüvde 30 dakika süreyle kurumaya bırakılan sırlı plakalar laboratuvar ortamında 850 °C sıcaklıkta pişirilmiştir. Bu bağlamda dört farklı sır sistemi için toplamda 252 adet deneme yapılmıştır. Bu denemelerin sonuçları incelenirken her bir sistem kendi içerisinde değerlendirilmiştir.

K Sistemi

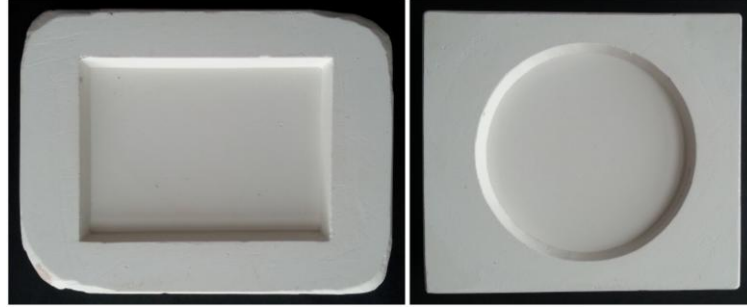
Bu sistem için toplamda 45 farklı sır reçetesi hazırlanmıştır. Reçetelerde A, B ve C kodlu firtiler yer almaktadır. K sistemi için Şekil 7'de sunulan plaka deseni kullanılmıştır. Oluşturulan sır reçeteleri ise Şekil 11'de yer alan 3'lü sistem dikkate alınarak hazırlanmıştır.



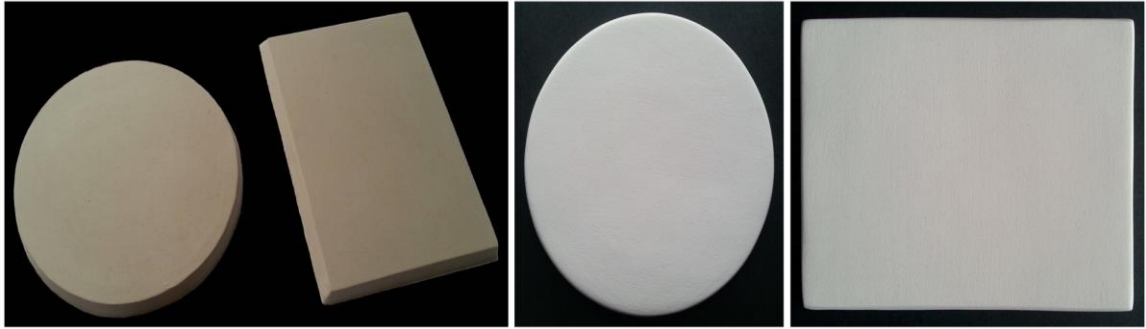
Şekil 11. K serisi için kullanılan 3'lü sistem.

L Sistemi

K sisteminde yer alan A, B ve C kodlu firtilere ilave olarak E firtili sisteme dahil edilerek L sistemi geliştirilmiştir. Bu çalışma için kullanılan sistem Şekil 12'de yer almaktadır.

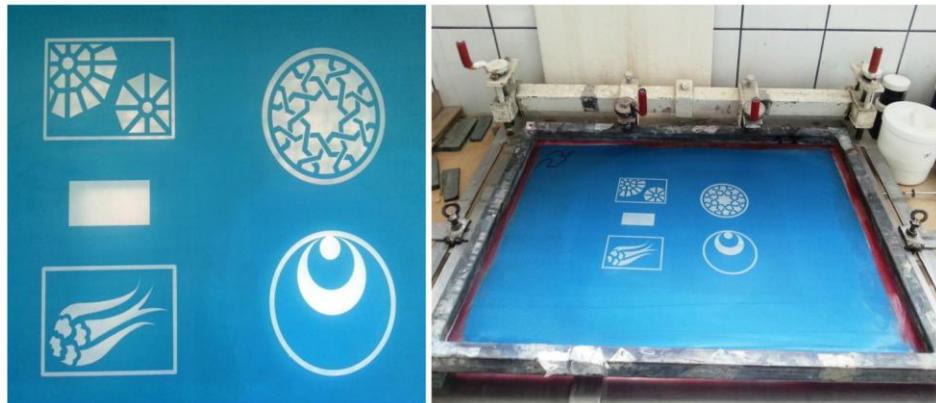


Şekil 15. Baskı için kullanılacak plakaların kalıpları.

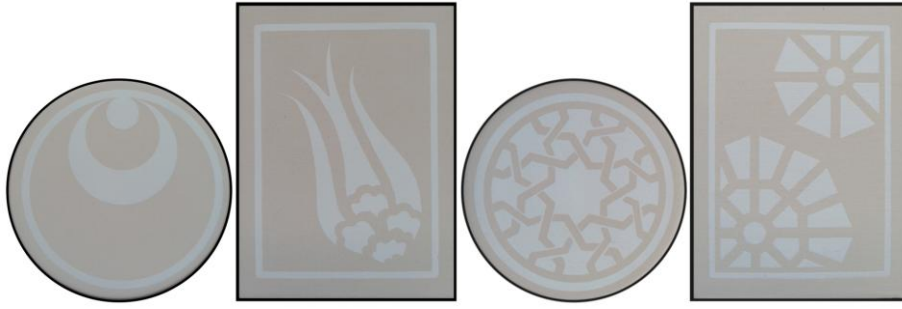


a) b)
Şekil 16. Baskı yapılan ham (a) ve bisküvi (b) plakalar.

Hazırlanan düz plakalar üzerine yapılan baskılarda K, L, P ve R sistemleri için bilgisayar ortamında çizilmiş olan desenler kullanılmıştır (Şekil 7). Bu desenlerin baskı işleminde kullanılabilmesi için elek üzerine aktarılması gerekmektedir. Bu çalışmada kullanılan desenlerin baskı eleğine aktarılması işlemi Altın Çini ve Seramik A.Ş. firmasında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan baskı eleğinin fotoğrafları Şekil 17’de sunulmuştur. Elektteki desenler başarılı bir şekilde plakalar üzerine aktarılmıştır. Baskı işlemi yapılan desenlerin pişmeden önceki fotoğrafları Şekil 18’de yer almaktadır.



Şekil 17. Desenli baskı eleği.



Şekil 18. Baskı sonrası plakaların yüzey fotoğrafları.

4.2. BULGULAR

A, B, C, D, E fritlerinin yumuşama sıcaklıkları sırasıyla 684 °C, 738 °C, 604 °C, 776 °C ve 700 °C'dir. Bu fritlerin farklı oranlarda birleşimiyle hazırlanan çini sırlarındaki fritlerin birbirlerine olan oranının sır özelliklerini nasıl etkilediğini belirlemek ve sır-bünye ilişkilerini incelemek amacıyla sistemler kendi içlerinde değerlendirilmiştir.

K sistemi

K sisteminde hazırlanan sırlı numunelerin pişirim sonrası fotoğrafları Şekil 19'da gösterilmektedir.



Şekil 19. K serisi plakaların pişirim sonrasındaki sırlı yüzey görüntüleri.

Tablo 3. K sisteminde hazırlanan sırların pişirim sonrası yüzey görünüm özellikleri

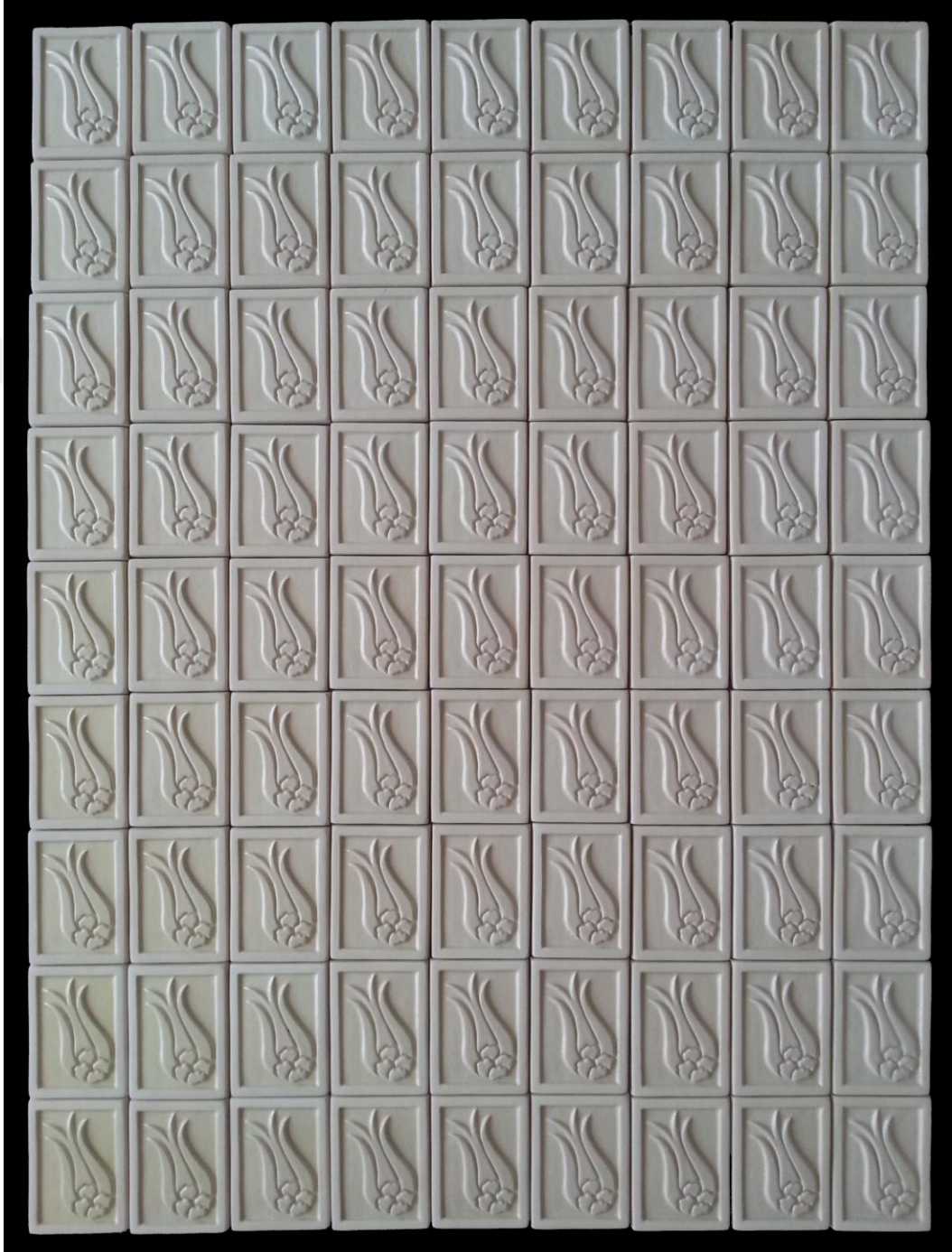
NO	FİRİT BİLEŞİMİ				YÜZEY GÖRÜNÜM ÖZELLİKLERİ			
					MAT	PARLAK	ÇATLAMA	İĞNE DELİĞİ
K 1	100 0	A B	0	C		+	+	
K 2	87,5 12,5	A B	0	C		+	+	+
K 3	87,5 0	A B	12,5	C	+		+	
K 4	75 25	A B	0	C		+	+	+
K 5	75 12,5	A B	12,5	C	+		+	
K 6	75 0	A B	25	C	+		+	
K 7	62,5 37,5	A B	0	C		+	+	
K 8	62,5 25	A B	12,5	C	+		+	+
K 9	62,5 12,5	A B	25	C	+		+	+
K 10	62,5 0	A B	37,5	C	+		+	+
K 11	50 50	A B	0	C		+	+	+
K 12	50 37,5	A B	12,5	C	+		+	+
K 13	50 25	A B	25	C		+	+	+
K 14	50 12,5	A B	37,5	C		+	+	+
K 15	50 0	A B	50	C		+	+	+
K 16	37,5 62,5	A B	0	C		+	+	
K 17	37,5 50	A B	12,5	C	+		+	+
K 18	37,5 37,5	A B	25	C	+		+	+
K 19	37,5 25	A B	37,5	C	+		+	+
K 20	37,5 12,5	A B	50	C	+		+	+
K 21	37,5 0	A B	62,5	C		+	+	+
K 22	25 75	A B	0	C		+	+	
K 23	25 62,5	A B	12,5	C	+		+	+
K 24	25 50	A B	25	C		+	+	+
K 25	25 37,5	A B	37,5	C	+		+	
K 26	25 25	A B	50	C	+		+	+

NO	FİRİT BİLEŞİMİ	YÜZEY GÖRÜNÜM ÖZELLİKLERİ			
		MAT	PARLAK	ÇATLAMA	İĞNE DELİĞİ
K 27	25 A 62,5 C 12,5 B	+		+	
K 28	25 A 75 C 0 B	+		+	
K 29	12,5 A 0 C 87,5 B		+	+	
K 30	12,5 A 12,5 C 75 B		+	+	+
K 31	12,5 A 25 C 62,5 B	+		+	
K 32	12,5 A 37,5 C 50 B	+		+	+
K 33	12,5 A 50 C 37,5 B	+		+	+
K 34	12,5 A 62,5 C 25 B		+	+	
K 35	12,5 A 75 C 12,5 B		+	+	
K 36	12,5 A 87,5 C 0 B		+	+	+
K 37	0 A 0 C 100 B		+	+	
K 38	0 A 12,5 C 87,5 B	+		+	+
K 39	0 A 25 C 75 B	+		+	+
K 40	0 A 37,5 C 62,5 B		+	+	
K 41	0 A 50 C 50 B		+	+	+
K 42	0 A 62,5 C 37,5 B		+	+	+
K 43	0 A 75 C 25 B		+	+	+
K 44	0 A 87,5 C 12,5 B		+	+	
K 45	0 A 100 C 0 B		+	+	

K sisteminde yer alan sırların tamamında ergime gerçekleşmiş ve sırlar olgunlaşmıştır. Şeffaf özellik gösteren sırların bir kısmında, özellikle kurşun oksit içerikli C firitinin yüksek miktarda bulunduğu reçetelerde sarımsı tonlarda renklenme oluşmuştur. Sırların hepsinde sır çatlağı, büyük bir kısmında ise iğne deliği hataları oluşmuştur. B firitinin artış gösterdiği sır bileşimlerindeki yüzeylerin matlaştığı, C firitinin artmasıyla ise parlak yüzeylerin oluştuğu tespit edilmiştir.

L sistemi

Seksen bir farklı sır reçetesinin yer aldığı bu çalışmanın sırlı pişmiş sonuçları Şekil 20’de sunulmuştur.



Şekil 20. L serisi plakaların pişirim sonrasındaki sırlı yüzey görünümleri.

Tablo 4. L sisteminde hazırlanan sırların pişirim sonrası yüzey görünüm özellikleri

NO	FİRİT BİLEŞİMİ				YÜZEY GÖRÜNÜM ÖZELLİKLERİ					
					MAT	PARLAK	ÇATLAMA	İĞNE DELİĞİ	TOPLANMA	KAYNAMA
L 1	100 0	A B	0 0	C E		+	+		+	
L 2	87,5 12,5	A B	0 0	C E		+	+		+	
L 3	75 25	A B	0 0	C E		+	+		+	
L 4	62,5 37,5	A B	0 0	C E		+	+			
L 5	50 50	A B	0 0	C E		+	+		+	
L 6	37,5 62,5	A B	0 0	C E		+	+		+	
L 7	25 75	A B	0 0	C E		+	+		+	
L 8	12,5 87,5	A B	0 0	C E		+	+	+	+	
L 9	0 100	A B	0 0	C E		+	+	+	+	
L 10	87,5 0	A B	12,5 0	C E		+	+			
L 11	76,56 10,94	A B	10,94 1,56	C E		+	+			
L 12	65,62 21,87	A B	9,38 3,13	C E		+	+		+	
L 13	54,69 32,81	A B	7,81 4,69	C E		+	+		+	
L 14	43,75 43,75	A B	6,25 6,25	C E		+	+		+	
L 15	32,81 54,69	A B	4,69 7,81	C E		+	+		+	
L 16	21,87 65,62	A B	3,13 9,38	C E		+	+		+	
L 17	10,94 76,56	A B	1,56 10,94	C E		+	+		+	
L 18	0 87,5	A B	0 12,5	C E		+	+		+	
L 19	75 0	A B	25 0	C E		+	+		+	
L 20	65,62 9,38	A B	21,87 3,13	C E		+	+			
L 21	56,25 18,75	A B	18,75 6,25	C E		+	+		+	
L 22	46,88 28,13	A B	15,63 9,38	C E		+	+			
L 23	37,5 37,5	A B	12,5 12,5	C E		+	+			
L 24	28,13 46,88	A B	9,38 15,63	C E		+	+			
L 25	18,75 56,25	A B	6,25 18,75	C E		+	+			
L 26	9,38 65,62	A B	3,13 21,87	C E		+	+		+	
L 27	0 75	A B	0 25	C E		+	+		+	

NO	FİRİT BİLEŞİMİ				YÜZEY GÖRÜNÜM ÖZELLİKLERİ					
					MAT	PARLAK	ÇATLAMA	İĞNE DELİĞİ	TOPLANMA	KAYNAMA
L 28	62,5 0	A B	37,5 0	C E		+	+			
L 29	54,69 7,81	A B	32,81 4,69	C E	+		+	+	+	
L 30	46,88 15,63	A B	28,13 9,38	C E		+	+			
L 31	39,06 23,44	A B	23,44 14,06	C E		+	+			
L 32	31,25 31,25	A B	18,75 18,75	C E		+	+			
L 33	23,44 39,06	A B	14,06 23,44	C E		+	+			
L 34	15,63 46,88	A B	9,38 28,13	C E		+	+		+	
L 35	7,81 54,69	A B	4,69 32,81	C E		+	+	+	+	
L 36	0 62,5	A B	0 37,5	C E		+	+		+	
L 37	50 0	A B	50 0	C E	+		+	+	+	
L 38	43,75 6,25	A B	43,75 6,25	C E	+		+		+	
L 39	37,5 12,5	A B	37,5 12,5	C E		+	+			
L 40	31,25 18,75	A B	31,25 18,75	C E		+	+	+		+
L 41	25 25	A B	25 25	C E	+		+	+		+
L 42	18,75 31,25	A B	18,75 31,25	C E	+		+	+	+	
L 43	12,5 37,5	A B	12,5 37,5	C E	+		+	+		+
L 44	6,25 43,75	A B	6,25 43,75	C E	+		+	+		
L 45	0 50	A B	0 50	C E		+	+	+	+	
L 46	37,5 0	A B	62,5 0	C E		+	+			
L 47	32,81 4,69	A B	54,69 7,81	C E		+	+			
L 48	28,13 9,38	A B	46,88 15,63	C E	+		+			+
L 49	23,44 14,06	A B	39,06 23,44	C E	+		+	+		
L 50	18,75 18,75	A B	31,25 31,25	C E	+		+	+		+
L 51	14,06 32,44	A B	23,44 39,06	C E		+	+			
L 52	9,38 28,13	A B	15,63 46,88	C E		+	+			
L 53	4,69 32,81	A B	7,81 54,69	C E		+	+	+	+	
L 54	0 37,5	A B	0 62,5	C E		+	+		+	

NO	FİRİT BİLEŞİMİ				YÜZEY GÖRÜNÜM ÖZELLİKLERİ					
					MAT	PARLAK	ÇATLAMA	İĞNE DELİĞİ	TOPLANMA	KAYNAMA
L 55	25 0	A B	75 0	C E		+	+			
L 56	21,87 3,13	A B	65,62 9,38	C E		+	+			
L 57	18,75 6,25	A B	56,25 18,75	C E		+	+			
L 58	15,63 9,38	A B	46,88 28,13	C E		+	+			
L 59	12,5 12,5	A B	37,5 37,5	C E		+	+	+		+
L 60	9,38 15,63	A B	28,13 46,88	C E		+	+			+
L 61	6,25 18,75	A B	18,75 56,25	C E		+	+	+		
L 62	3,13 21,87	A B	9,38 65,63	C E		+	+	+		+
L 63	0 25	A B	0 75	C E	+		+	+	+	
L 64	12,5 0	A B	87,5 0	C E		+	+			
L 65	10,94 1,56	A B	76,56 10,94	C E	+		+			
L 66	9,38 3,13	A B	65,62 21,87	C E		+	+	+		
L 67	7,81 4,69	A B	54,69 32,81	C E	+		+	+		
L 68	6,25 6,25	A B	43,75 43,75	C E		+	+	+		+
L 69	4,69 7,81	A B	32,81 54,69	C E		+	+	+		
L 70	3,13 9,38	A B	21,87 65,62	C E		+	+	+		
L 71	1,56 10,94	A B	10,94 76,56	C E		+	+	+		+
L 72	0 12,5	A B	0 87,5	C E	+		+	+		+
L 73	0 0	A B	100 0	C E		+	+			
L 74	0 0	A B	87,5 12,5	C E		+	+	+		
L 75	0 0	A B	75 25	C E		+	+	+		+
L 76	0 0	A B	62,5 37,5	C E		+	+	+		+
L 77	0 0	A B	50 50	C E		+	+	+		
L 78	0 0	A B	37,5 62,5	C E		+	+	+		
L 79	0 0	A B	25 75	C E		+	+	+		
L 80	0 0	A B	12,5 87,5	C E		+	+	+		+
L 81	0 0	A B	0 100	C E		+	+	+		+

Genel olarak L sistemi sırlarında matlık, çatlama, iğne deliği, kaynama ve toplanma gibi yüzey hataları vardır. Sır çatlağı hatası sırların hepsinde mevcuttur. L 40 kodlu sırdan sonra L sisteminde yer alan sırlarda iğne deliği hataları yaygınlaşmıştır. E firinin miktarca fazlaştığı sırlarda toplanma hatalarının azaldığı, kaynama hatalarının ise arttığı görülmektedir.

P Sistemi

P sistemi pişirim sonuçları Şekil 21’de gösterilmektedir.



Şekil 21. P serisi plakaların pişirim sonrasındaki sırlı yüzey görünümleri

Tablo 5. P sisteminde hazırlanan sırların pişirim sonrası yüzey görünüm özellikleri

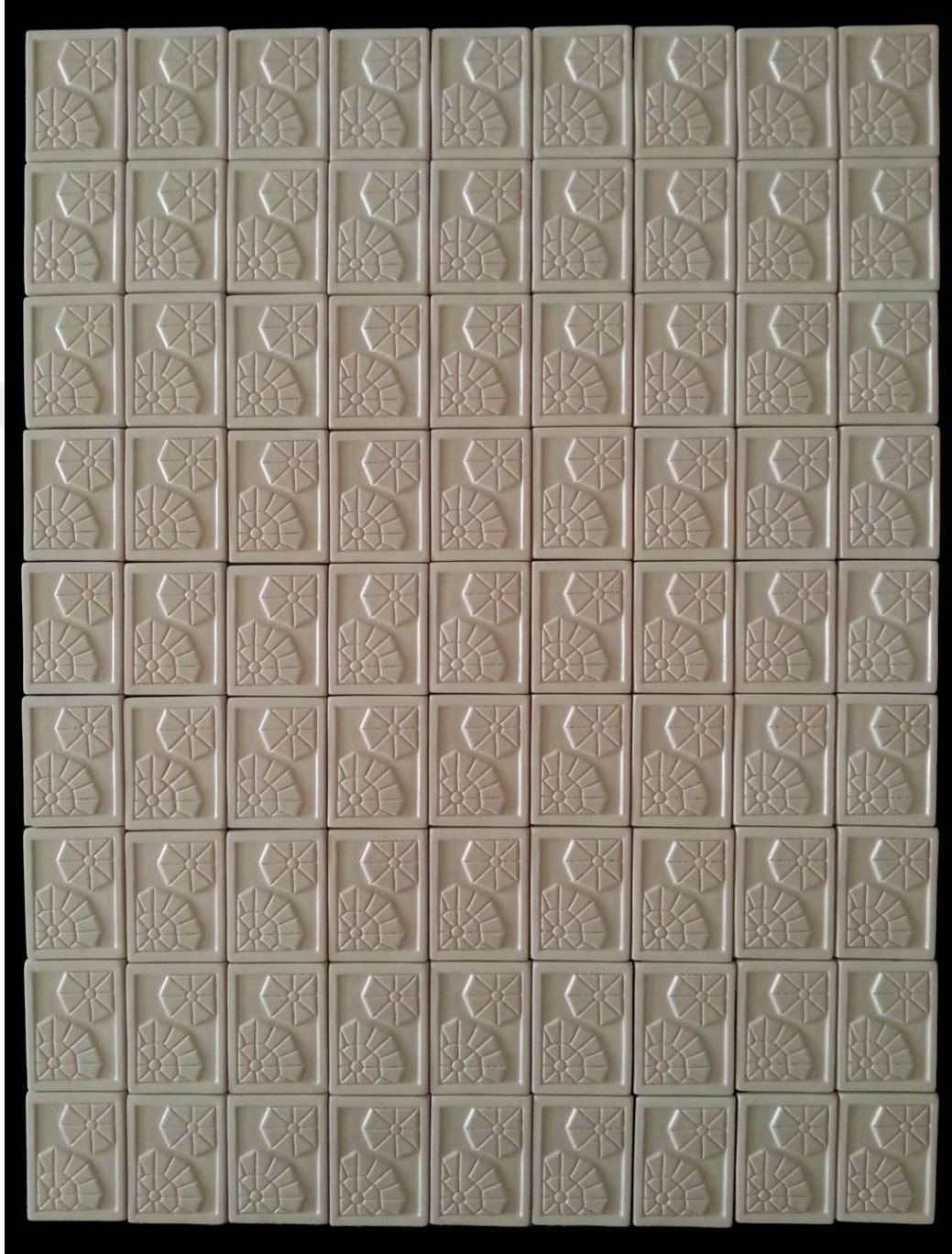
NO	FİRİT BİLEŞİMİ	YÜZEY GÖRÜNÜM ÖZELLİKLERİ			
		MAT	PARLAK	ÇATLAMA	İĞNE DELİĞİ
P 1	100 A 0 D 0 B		+	+	
P 2	87,5 A 0 D 12,5 B		+	+	
P 3	87,5 A 12,5 D 0 B		+	+	
P 4	75 A 0 D 25 B		+	+	
P 5	75 A 12,5 D 12,5 B		+	+	
P 6	75 A 25 D 0 B		+	+	
P 7	62,5 A 0 D 37,5 B		+	+	
P 8	62,5 A 12,5 D 25 B		+	+	
P 9	62,5 A 25 D 12,5 B		+	+	
P 10	62,5 A 37,5 D 0 B		+	+	
P 11	50 A 0 D 50 B		+	+	
P 12	50 A 12,5 D 37,5 B		+	+	
P 13	50 A 25 D 25 B		+	+	
P 14	50 A 37,5 D 12,5 B		+	+	
P 15	50 A 50 D 0 B		+	+	
P 16	37,5 A 0 D 62,5 B		+	+	
P 17	37,5 A 12,5 D 50 B		+	+	
P 18	37,5 A 25 D 37,5 B		+	+	
P 19	37,5 A 37,5 D 25 B		+	+	
P 20	37,5 A 50 D 12,5 B		+	+	
P 21	37,5 A 62,5 D 0 B		+	+	
P 22	25 A 0 D 75 B		+	+	
P 23	25 A 12,5 D 62,5 B		+	+	
P 24	25 A 25 D 50 B		+	+	
P 25	25 A 37,5 D 37,5 B		+	+	
P 26	25 A 50 D 25 B		+		

NO	FİRİT BİLEŞİMİ	YÜZEY GÖRÜNÜM ÖZELLİKLERİ			
		MAT	PARLAK	ÇATLAMA	İĞNE DELİĞİ
P 27	25 A 62,5 D 12,5 B		+	+	
P 28	25 A 75 D 0 B		+		
P 29	12,5 A 0 D 87,5 B		+	+	
P 30	12,5 A 12,5 D 75 B		+	+	
P 31	12,5 A 25 D 62,5 B		+	+	
P 32	12,5 A 37,5 D 50 B		+	+	
P 33	12,5 A 50 D 37,5 B		+	+	
P 34	12,5 A 62,5 D 25 B		+		
P 35	12,5 A 75 D 12,5 B		+		+
P 36	12,5 A 87,5 D 0 B		+		+
P 37	0 A 0 D 100 B		+	+	
P 38	0 A 12,5 D 87,5 B		+	+	
P 39	0 A 25 D 75 B		+	+	+
P 40	0 A 37,5 D 62,5 B		+	+	
P 41	0 A 50 D 50 B		+	+	
P 42	0 A 62,5 D 37,5 B		+	+	
P 43	0 A 75 D 25 B		+		
P 44	0 A 87,5 D 12,5 B		+		+
P 45	0 A 100 D 0 B		+		+

A, B ve D fritleri ile hazırlanan P kodlu sırların tamamen ergiyerek olgunlaştığı ve genellikle yüksek parlaklığa sahip olduğu dikkat çekmektedir. Ancak D fritinin artmasıyla iğne deliği hataları görülmeye başlamıştır. P sisteminde sadece P 35, P 36, P 39, P 44 ve P 45 kodlu sırlarda iğne deliği hatası vardır. Sistemin genelinde az miktarda yüzey hatasına rastlanılmaktadır.

R Sistemi

Sistemdeki sırların pişirim sonrası yüzey görüntüleri ise Şekil 22’de yer almaktadır.



Şekil 22. R serisi plakaların pişirim sonrasındaki sırlı yüzey görüntüleri

Tablo 6. R sisteminde hazırlanan sırların pişirim sonrası yüzey görünüm özellikleri

NO	FİRİT BİLEŞİMİ				YÜZEY GÖRÜNÜM ÖZELLİKLERİ					
					MAT	PARLAK	ÇATLAMA	İĞNE DELİĞİ	TOPLANMA	KAYNAMA
R 1	100	A	0	D		+	+		+	
	0	B	0	E						
R 2	87,5	A	0	D		+	+		+	
	12,5	B	0	E						
R 3	75	A	0	D		+	+		+	
	25	B	0	E						
R 4	62,5	A	0	D		+	+		+	
	37,5	B	0	E						
R 5	50	A	0	D		+	+		+	
	50	B	0	E						
R 6	37,5	A	0	D		+	+		+	
	62,5	B	0	E						
R 7	25	A	0	D		+	+		+	
	75	B	0	E						
R 8	12,5	A	0	D		+	+		+	
	87,5	B	0	E						
R 9	0	A	0	D		+	+		+	
	100	B	0	E						
R 10	87,5	A	12,5	D		+	+		+	
	0	B	0	E						
R 11	76,56	A	10,94	D		+	+		+	
	10,94	B	1,56	E						
R 12	65,62	A	9,38	D		+	+		+	
	21,87	B	3,13	E						
R 13	54,69	A	7,81	D		+	+		+	
	32,81	B	4,69	E						
R 14	43,75	A	6,25	D		+	+		+	
	43,75	B	6,25	E						
R 15	32,81	A	4,69	D		+	+		+	
	54,69	B	7,81	E						
R 16	21,87	A	3,13	D		+	+		+	
	65,62	B	9,38	E						
R 17	10,94	A	1,56	D		+	+		+	
	76,56	B	10,94	E						
R 18	0	A	0	D		+	+		+	
	87,5	B	12,5	E						
R 19	75	A	25	D		+	+		+	
	0	B	0	E						
R 20	65,62	A	21,87	D		+	+		+	
	9,38	B	3,13	E						
R 21	56,25	A	18,75	D		+	+		+	
	18,75	B	6,25	E						
R 22	46,88	A	15,63	D		+	+		+	
	28,13	B	9,38	E						
R 23	37,5	A	12,5	D		+	+		+	
	37,5	B	12,5	E						
R 24	28,13	A	9,38	D		+	+		+	
	46,88	B	15,63	E						
R 25	18,75	A	6,25	D		+	+		+	
	56,25	B	18,75	E						
R 26	9,38	A	3,13	D		+	+		+	
	65,62	B	21,87	E						
R 27	0	A	0	D		+	+			+
	75	B	25	E						

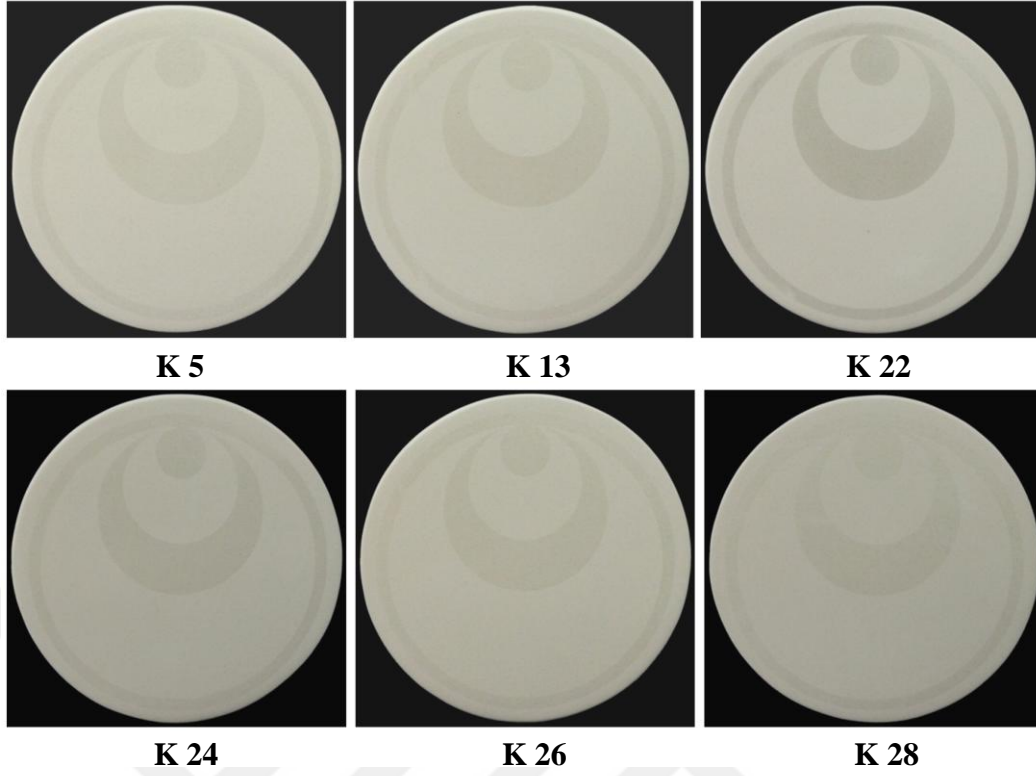
NO	FİRİT BİLEŞİMİ				YÜZEY GÖRÜNÜM ÖZELLİKLERİ					
					MAT	PARLAK	ÇATLAMA	İĞNE DELİĞİ	TOPLANMA	KAYNAMA
R 28	62,5 0	A B	37,5 0	D E		+	+			
R 29	54,69 7,81	A B	32,81 4,69	D E		+	+	+		+
R 30	46,88 15,63	A B	28,13 9,38	D E		+	+			
R 31	39,06 23,44	A B	23,44 14,06	D E		+	+			
R 32	31,25 31,25	A B	18,75 18,75	D E		+	+			+
R 33	23,44 39,06	A B	14,06 23,44	D E		+	+			+
R 34	15,63 46,88	A B	9,38 28,13	D E		+	+			+
R 35	7,81 54,69	A B	4,69 32,81	D E		+	+			+
R 36	0 62,5	A B	0 37,5	D E		+	+			+
R 37	50 0	A B	50 0	D E		+	+			
R 38	43,75 6,25	A B	43,75 6,25	D E		+	+			+
R 39	37,5 12,5	A B	37,5 12,5	D E		+	+	+		+
R 40	31,25 18,75	A B	31,25 18,75	D E	+		+	+	+	
R 41	25 25	A B	25 25	D E	+		+	+	+	
R 42	18,75 31,25	A B	18,75 31,25	D E	+		+	+	+	
R 43	12,5 37,5	A B	12,5 37,5	D E	+		+	+	+	
R 44	6,25 43,75	A B	6,25 43,75	D E	+		+	+	+	
R 45	0 50	A B	0 50	D E		+	+		+	
R 46	37,5 0	A B	62,5 0	D E		+	+	+	+	
R 47	32,81 4,69	A B	54,69 7,81	D E		+	+		+	
R 48	28,13 9,38	A B	46,88 15,63	D E		+	+		+	
R 49	23,44 14,06	A B	39,06 23,44	D E		+	+		+	
R 50	18,75 18,75	A B	31,25 31,25	D E	+		+	+	+	
R 51	14,06 32,44	A B	23,44 39,06	D E	+		+	+	+	
R 52	9,38 28,13	A B	15,63 46,88	D E	+		+	+	+	
R 53	4,69 32,81	A B	7,81 54,69	D E	+		+	+	+	
R 54	0 37,5	A B	0 62,5	D E	+		+	+	+	

NO	FİRİT BİLEŞİMİ				YÜZEY GÖRÜNÜM ÖZELLİKLERİ					
					MAT	PARLAK	ÇATLAMA	İĞNE DELİĞİ	TOPLANMA	KAYNAMA
R 55	25 0	A B	75 0	D E		+	+	+	+	
R 56	21,87 3,13	A B	65,62 9,38	D E		+	+	+	+	
R 57	18,75 6,25	A B	56,25 18,75	D E	+		+	+	+	
R 58	15,63 9,38	A B	46,88 28,13	D E	+		+	+	+	
R 59	12,5 12,5	A B	37,5 37,5	D E	+		+	+	+	
R 60	9,38 15,63	A B	28,13 46,88	D E	+		+	+	+	
R 61	6,25 18,75	A B	18,75 56,25	D E	+		+	+	+	
R 62	3,13 21,87	A B	9,38 65,63	D E	+		+	+	+	
R 63	0 25	A B	0 75	D E	+		+	+	+	
R 64	12,5 0	A B	87,5 0	D E		+	+	+	+	
R 65	10,94 1,56	A B	76,56 10,94	D E	+		+	+	+	
R 66	9,38 3,13	A B	65,62 21,87	D E	+		+	+	+	
R 67	7,81 4,69	A B	54,69 32,81	D E	+		+	+	+	
R 68	6,25 6,25	A B	43,75 43,75	D E	+		+	+	+	
R 69	4,69 7,81	A B	32,81 54,69	D E	+		+	+	+	
R 70	3,13 9,38	A B	21,87 65,62	D E	+		+	+	+	
R 71	1,56 10,94	A B	10,94 76,56	D E	+		+	+	+	+
R 72	0 12,5	A B	0 87,5	D E	+		+	+	+	+
R 73	0 0	A B	100 0	D E		+	+	+	+	
R 74	0 0	A B	87,5 12,5	D E		+	+	+	+	
R 75	0 0	A B	75 25	D E	+		+	+	+	
R 76	0 0	A B	62,5 37,5	D E	+		+	+	+	
R 77	0 0	A B	50 50	D E	+		+	+	+	
R 78	0 0	A B	37,5 62,5	D E	+		+	+	+	
R 79	0 0	A B	25 75	D E	+		+	+	+	
R 80	0 0	A B	12,5 87,5	D E		+	+	+	+	
R 81	0 0	A B	0 100	D E		+	+	+	+	

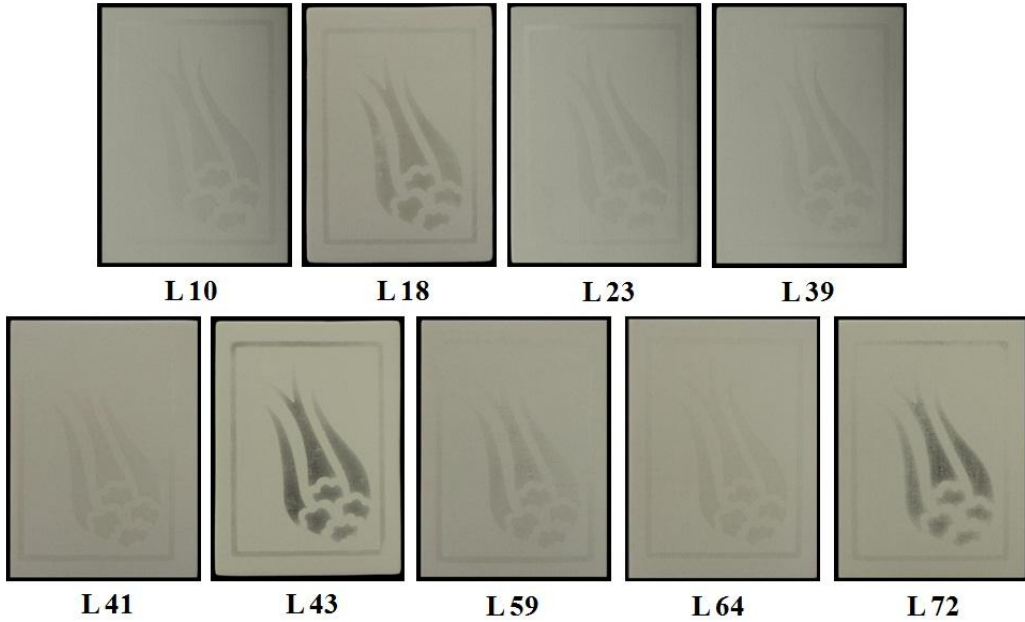
Dörtlü R sisteminde çatlama hatası tüm sırlarda görülmektedir. Bu sistemde yer alan A ve B firitlerinin artış gösterdiği sırlarda ise kaynama hataları ön plana çıkmaktadır. Bununla birlikte İğne deliği hatası ve mat yüzeyler D ve E firitlerinin artmasıyla daha belirgin hale gelmiştir. Sırların büyük çoğunluğunda toplanma hatası vardır. Şekil 22 incelendiğinde bu hatanın desenli bölgelerde yoğunlaştığı görülmektedir.

Fosforesans Pigment İlaveli Sırlar

Bu bölümde geliştirilen dört ayrı firit esaslı çini sırası sistemlerinden yüzey özelliklerine göre seçilen sırlar ele alınmıştır. Öncelikle, 850 °C'de yapılan pişirim sonrasında sır-bünye ilişkileri açısından olumlu özellikler sergileyen, toplanma, kavlama, çatlama ve iğne deliği gibi hatalar içermeyen, parlak ve tamamen olgunlaşmış olan sırlar belirlenmiştir. K ve P kodlu sistemlerin yer aldığı üçlü sır sistemleri içerisinde en iyi yüzey özelliklerini sergileyenler 5, 13, 22, 24, 26 ve 28 numaralı reçetelerdir. L ve R kodlu dörtlü sır sistemleri içerisinde ise 10, 18, 23, 39, 41, 43, 59, 64 ve 72 numaralı sırlar olumlu yüzey özelliklerine sahip olan sırlardır. Fosforesans pigment ilavesinin sır-bünye özelliklerine olan ilişkilerini incelemek adına seçilen bu sırlar, pigment ilavesi yapılarak yeniden hazırlanmış ve çini bünyelere uygulanarak yine 850 °C'de pişirilmiştir. K, L, P ve R sistemlerindeki fosforesans pigment katkılı çini sırlarının pişirim sonrası aydınlık ortam görünümü Şekil 23-26'da yer almaktadır. Pigmentli sır yüzeylerde toplanma, çatlama, köpürme gibi hataların oluşmadığı tespit edilmiştir. Ancak sır içerisine fosforesans pigment katılarak pişirimi yapılan bazı numunelerde, uygulanan sırnın renk değiştirerek karardığı gözlenmiştir. K ve P sistemlerindeki sırlarda belirgin bir kararın oluşmazken, K 22 ve P 22 sırlarında B firitinin miktarındaki artışa bağlı olarak pigmentin renginde hafif bir koyulaşma meydana gelmiştir. L ve R sistemlerindeki sırlarda pigmentli bölgelerin rengindeki koyulaşma ise çok daha belirgindir.

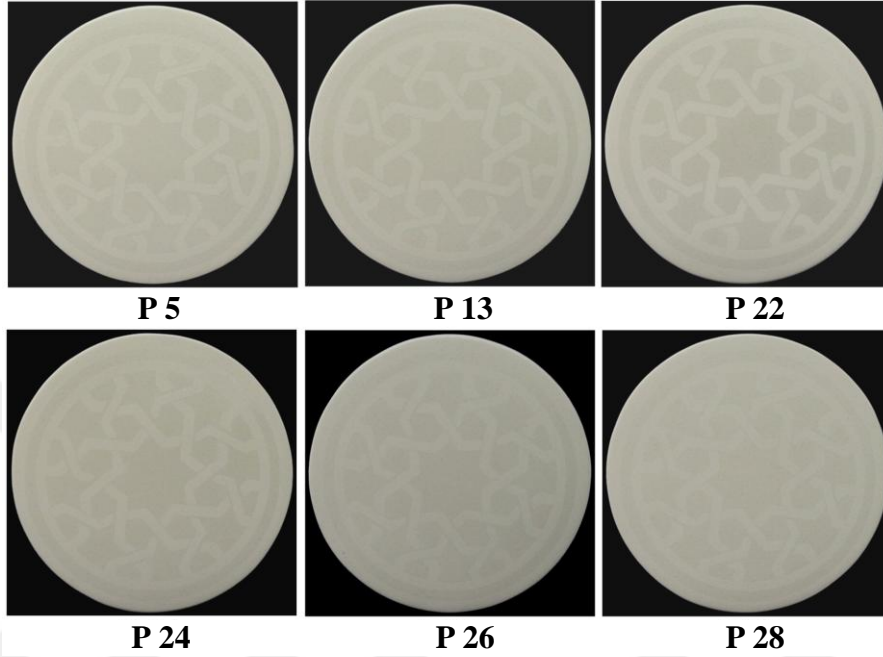


Şekil 23. K sisteminden seçilerek üretilen fosforesans pigmentli sırların pişirim sonrasında aydınlık ortam görünüşleri.

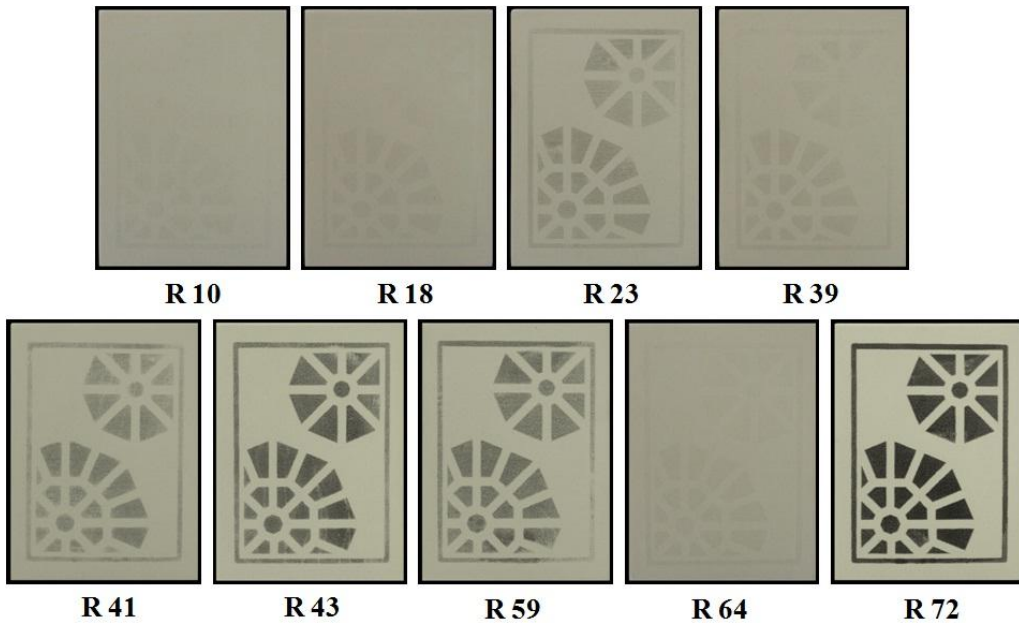


Şekil 24. L sisteminden seçilerek üretilen fosforesans pigmentli sırların pişirim sonrasında aydınlık ortam görünüşleri.

L sistemindeki L 18, L 43 ve L 72 numaralı sırlarda pigment içeren bölgelerin karardığı görülmektedir. Reçete bileşimleri incelendiğinde; B ve E firitlerini içermeyen sırların pigmentle etkileşimi daha olumlu bir yüzey görüntüsü sağlarken, B ve E firitlerini artan oranlarda içeren L 18, L 43 ve L 72 sırlarının fosforesans pigment içeren kısımları kararmıştır.



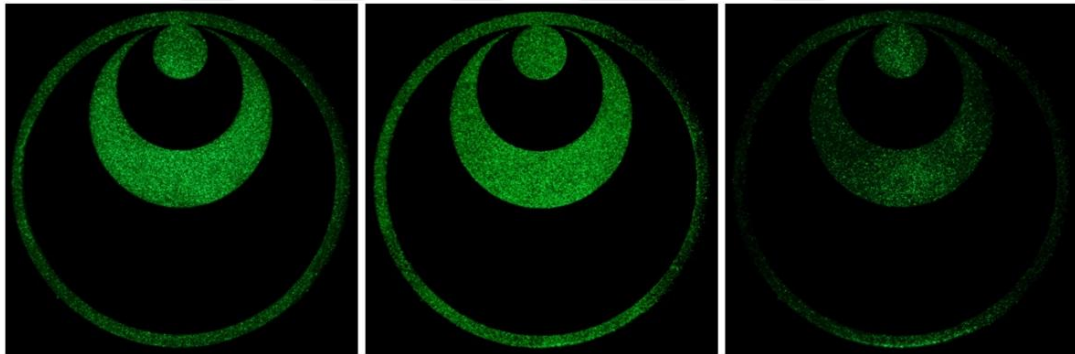
Şekil 25. P sisteminden seçilerek üretilen fosforesans pigmentli sırların pişirim sonrasında aydınlık ortam görünüşleri.



Şekil 26. R sisteminden seçilerek üretilen fosforesans pigmentli sırların pişirim sonrasında aydınlık ortam görünüşleri.

R 41 ve R 43 reçetelerinde B ve E firitlerinin eşit oranda artması yüzey renginde bozunuma yol açmıştır. Ayrıca, R 72 numaralı reçete incelendiğinde A ve D firitlerini içermeyen bu sırn içeriğinde B firitinin ağırlıkça % 12,5 ve E firitinin ağırlıkça % 87,5 yer alması en belirgin kararmaya neden olmuştur. B ve E firitlerinin bulunmadığı R 10 ve R 64 sırları ise kararma göstermemiş ve renk bozunumu olmamıştır.

Çalışmalar esnasında sır bileşimlerinde düşük tane boyutuna sahip pigmentler kullanılmıştır. Bu pigmentlerin kullanıldığı sırların ışıldama şiddetleri düşüktür. Bu sebeple ışıldama özelliklerini daha iyi gözlemleyebilmek adına pigmentli sırların kullanıldığı her bir sistemden üç adet sır seçilmiş ve bu sırlar içerisine sonradan tedarik edilen daha yüksek tane boyutuna sahip olan fosforesans pigmentler ilave edilerek sırlar yeniden hazırlanmıştır. Pişirilen numunelerin bir ışık kaynağı altında bekletildikten sonra çekilen karanlık ortam fotoğrafları Şekil 27-30'da sunulmuştur.



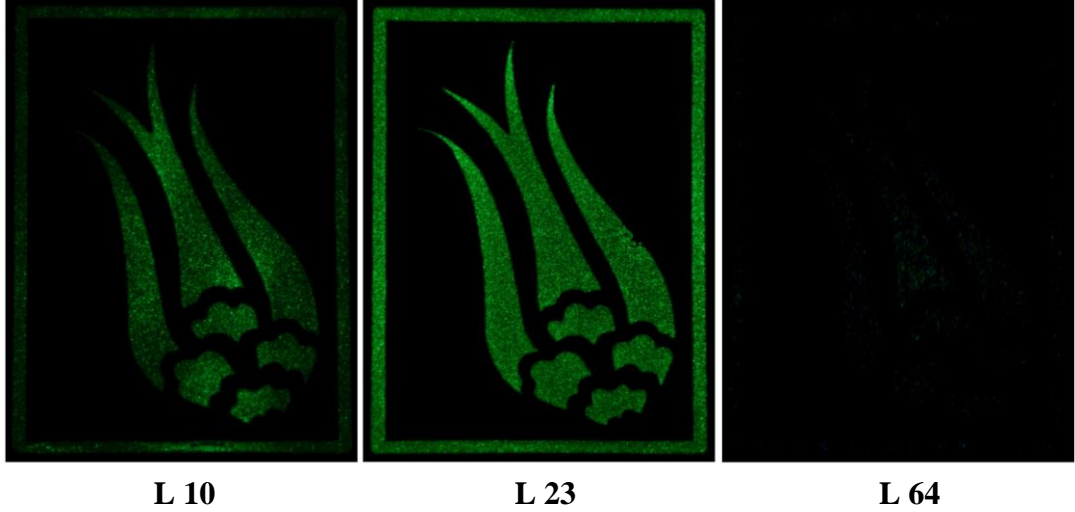
K 5

K 24

K 26

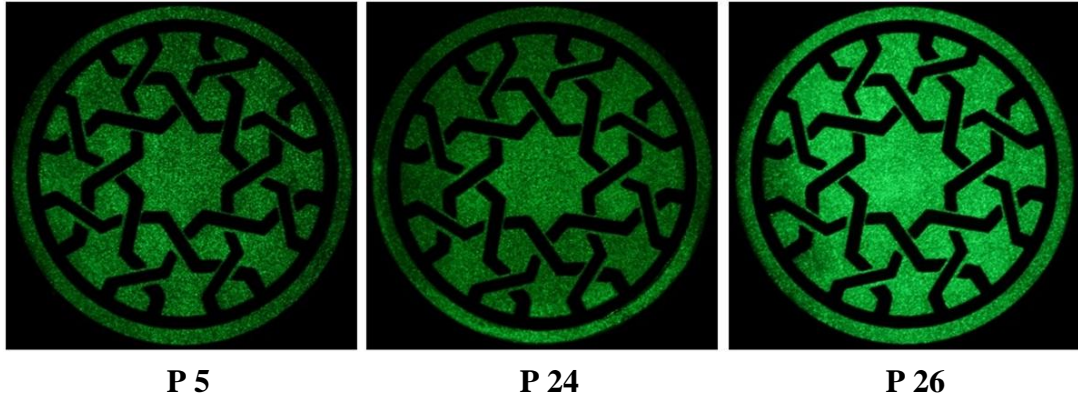
Şekil 27. K sistemi pigmentli sırların karanlık ortam görüntüleri.

Ağırlıkça % 25 A, % 25 B ve % 50 C firitlerinden oluşan K 26 sırında pişirim sonrasındaki ışıldamada, % 75 A, % 12,5 B, % 12,5 C oranlarında firit içeren K 5 ve % 25 A, % 50 B, % 25 C miktarında firit içeren K 24 sırına kıyasla kayıp oluşmuştur.



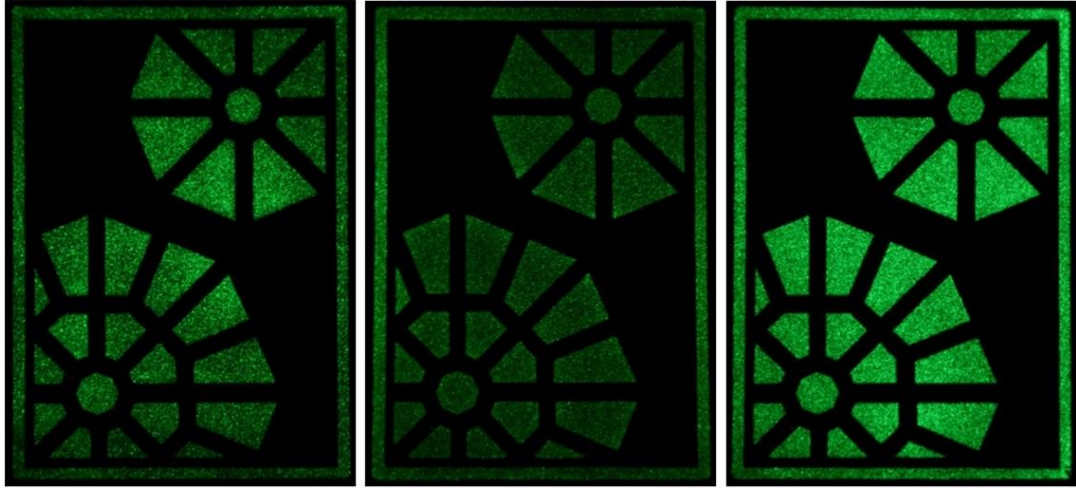
Şekil 28. L sistemi pigmentli sırların karanlık ortam görünüşleri.

L 64 sıradaki ağırlıkça % 12,5 A ve % 87,5 C firitinin yer alması ile pişirim sonrasındaki ışıltama yok denecek kadar azdır. A firitinin % 87,5'e çıkarılması ve C firitinin % 12,5'e düşürülmesi ile L 10 sırası karanlıkta ışıltama göstermiştir. Ağırlıkça eşit miktarlarda A ve B firitleri (% 37,5) ile C ve E firitlerinden (% 12,5) oluşan L 23 sıradaki ise pişirim sonrası ışıltama daha yüksektir.



Şekil 29. P sistemi pigmentli sırların karanlık ortam görünüşleri.

P 5 ve P 24 sırları karanlık ortamda benzer şekilde ışıltama göstermiştir. P 5 sıradaki ağırlıkça % 75 A, % 12,5 B ve % 12,5 D firiti yer almaktadır. P 24 sıradaki ise % 25 A, % 50 B ve % 25 D firiti bulunmaktadır. P 24 sıradaki A firitinde azalma olurken B ve D firitleri artmıştır. Ağırlıkça % 25 A, % 25 B ve % 50 D firiti içeren P 26 sıradaki pişirim sonrası ışıltama, P 5 ve P 24 sırları ile karşılaştırıldığında çok daha yüksektir.



R 10

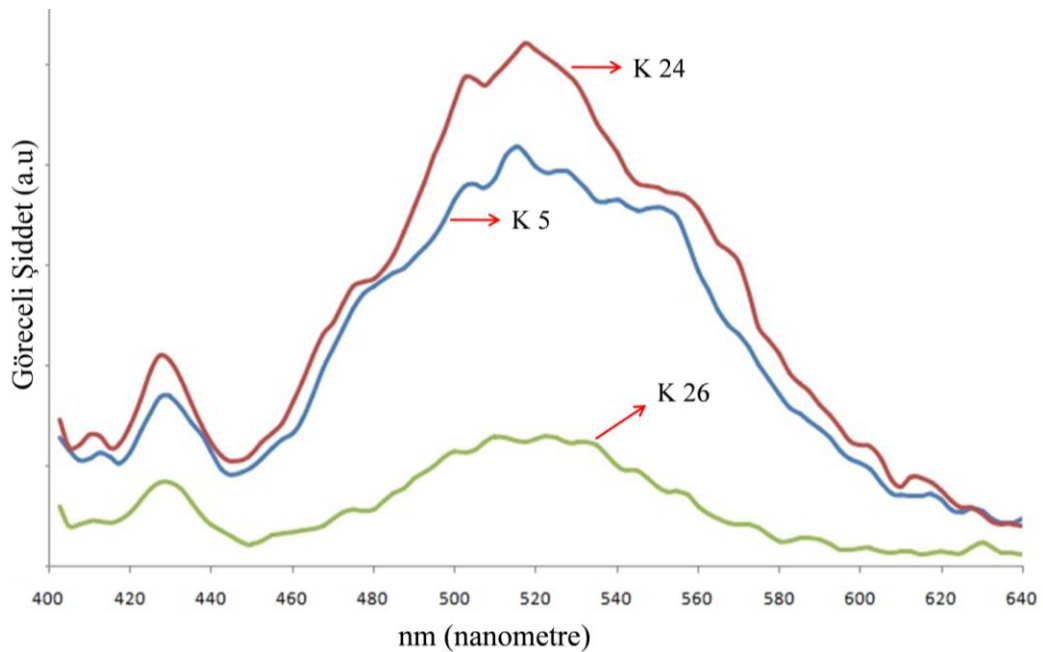
R 23

R 64

Şekil 30. R sistemi pigmentli sırların karanlık ortam görünüşleri.

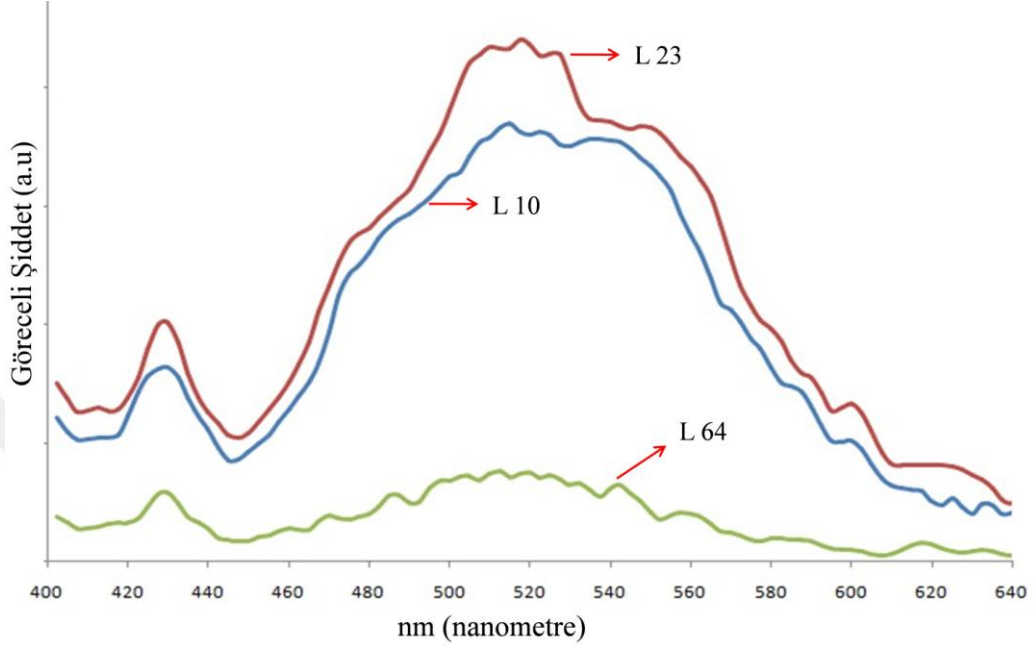
Reçete bileşiminde A ve B fritlerinin ağırlıkça % 37,5 oranında, C ve D fritlerinin ise % 12,5 oranında yer aldığı R 23 sırtı pişirim sonrası R 10 ve R 64 sırtına göre daha düşük bir ışıldama özelliği sergilemektedir. R 10 sırtında % 87,5 A friti ve % 12,5 D friti bulunmaktadır. R 64 sırtı ise % 12,5 A friti ve % 87,5 D friti içermektedir. A fritinin azalması ve D fritinin artması ile R 64 sırtındaki ışıldama diğer sırtlara kıyasla artış göstermiştir.

Her sistem için ayrı ayrı seçilen numunelerin yayılım yaptıkları dalga boyu aralıkları ve şiddet ölçümleri Şekil 31-34'te gösterilmiştir.



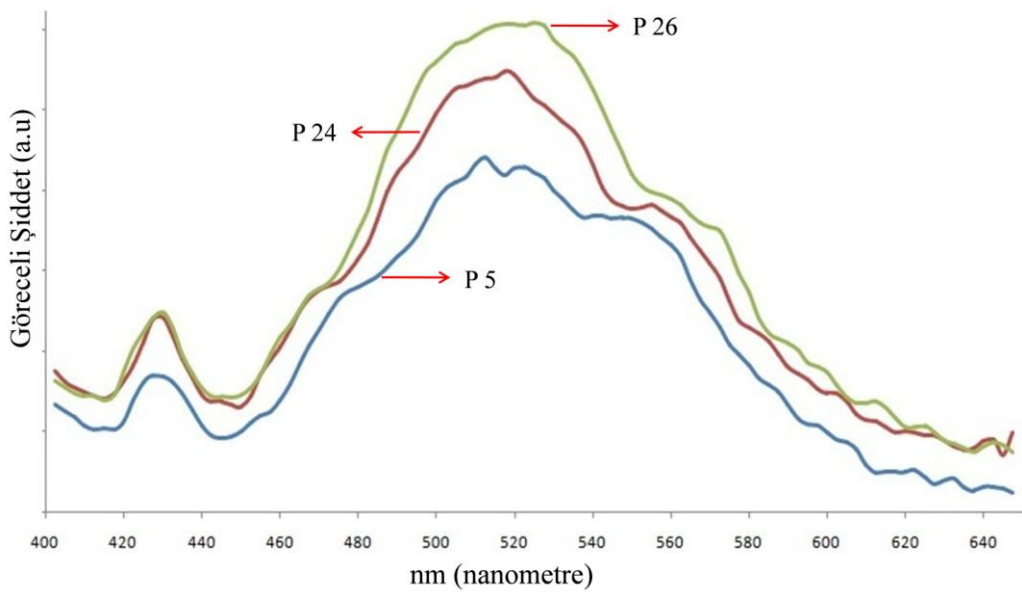
Şekil 31. K 5, K 24 ve K 26 kodlu sırların yayılım dalga boyu ve şiddeti ölçümü.

K sistemindeki sırların tamamı yaklaşık olarak 520 nm (nanometre) dalga boyu aralığında yayınım yapmaktadır. En yüksek yayınım şiddetine sahip sır K 24'tür. K 24'ün ardından en yüksek yayınım şiddeti değeri K 5'e aittir. K 26 kodlu sır ise daha düşük bir yayınım şiddeti değerine sahiptir.



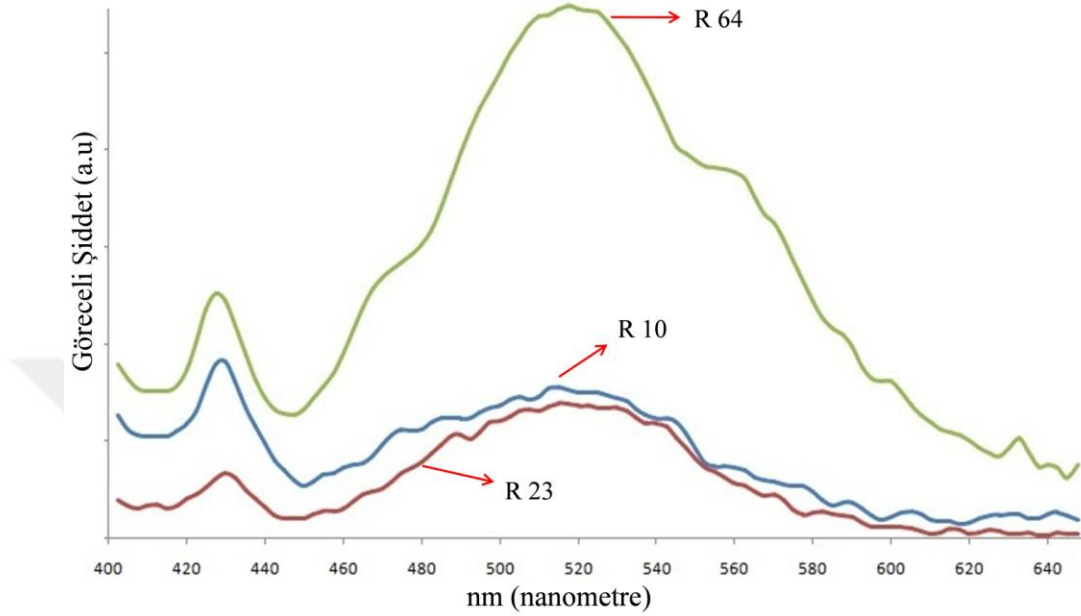
Şekil 32. L 10, L 23 ve L 64 kodlu sırların yayınım dalga boyu ve şiddeti ölçümü.

L sisteminde genel olarak sırların 520 nm dalga boyu aralığında yayınım yaptığı tespit edilmiştir. En yüksek yayınım şiddeti değerine sahip sır L 23 ve en düşük yayınım şiddetine sahip sır ise L 64'dür.



Şekil 33. P 5, P 24 ve P 26 kodlu sırların yayınım dalga boyu ve şiddeti ölçümü.

P sisteminde yer alan P 26 sırnın yayınım şiddeti P 5 ve P 23 sırina kıyasla artış göstermektedir. P 26 sırnından sonra en yüksek yayınım şiddeti P 24 sırina aittir ve en düşük yayınım şiddetine sahip sır P 5'tir. Sırların yayınım dalga boyu aralıkları yaklaşık 520 nm'dir.



Şekil 34. R 10, R 23 ve R 64 kodlu sırların yayınım dalga boyu ve şiddeti ölçümü.

R 64 sırnın yayınım şiddeti değeri R 10 ve R 23 sıri ile kıyaslandığında gözle görülür ölçüde daha yüksek seviyededir. R 10 sırnın yayınım şiddeti, R 23 sırnın yayınım şiddetine göre az bir fark ile daha fazladır. Bu sistemdeki sırların tamamı yaklaşık olarak 520 nm dalga boyu aralığında yayınım yapmaktadır.

4.3. TARTIŞMALAR VE YORUMLAR

Çalışmada ticari fritler kullanıldığından frit içerikleri bilinmemekle beraber böylesi düşük yumuşama sıcaklığına sahip fritlerde genel olarak alkali ve toprak alkali oksitlere ilaveten bor ve kurşun oksit de yer alabilmektedir. Na_2O ve K_2O gibi alkali oksitler sır içerisinde eritici olarak görev alırlar. Sırın viskozitesini düşürerek akışkanlığı artırılırlar. Ancak alkaliler yüksek genleşme katsayısına sahip olmaları nedeni ile sırlarda çatlama hatasına yol açabilmektedirler (Parmelee ve Harman, 1973; Lawrence ve West, 1982). Sır bileşiminde yer alan bor oksit ise sırın ergime sıcaklığını düşürür ve camlaşma özelliği için kullanılır. Bor oksidin az miktarda sır içerisine ilave edilmesi sır çatlaklarının giderilmesine de yardımcı olur. Bor oksit

miktarının artması reçete bileşimine bağlı olarak sır yüzeyinde örtücü beyaz renkte görünen ve bor tülü denilen bir hataya yol açabilir (Parmelee ve Harman, 1973). Genel olarak seramik çamurunun kimyasal bileşimi sır reaksiyonlarını da etkiler. Örneğin, karbonatlı hammaddelerin bileşimde yüksek oranlarda kullanımı sırlı pişirim esnasında gaz çıkışının ve iğne deliği hatasının kontrol edilmesi adına önemlidir.

Pişirim esnasında sıcaklık artışına bağlı olarak sıranın ergimeye başlamasıyla birlikte sıvı faz oluşumu başlar. Bu sıvı bir tür korozyona neden olur ve bünyeden sıra, sırdan da bünyeye difüzyon gerçekleşir. Bu esnada oluşan ara tabaka sıranın ve bünyenin kimyasal bileşimine bağlı olarak değişir. Sır ve bünye arasındaki etkileşime ve reaksiyonların hızına bağlı olarak farklı viskozite ve yüzey gerilimleri ve dolayısıyla da farklı gaz çıkışları meydana gelir. Sıranın parlaklığı ve kalitesi, içerdiği gözeneklere, serbest silika miktarına ve sır-bünye ara yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlara bağlı olarak değişir. Bu nedenle, sır yüzeyinin davranışı sıranın kalınlığına bağlı olarak sır-bünye arasında göç eden iyonlardan etkilenir ve reçete bileşimi nihai özellikleri belirler (Taylor ve Bull, 1986).

K sistemi

K kodlu üçlü sistemde kurşun oksit içeren C firitin artışıyla ilgili olarak sıranın rengindeki şeffaflık bozulmuş ve sarı renge doğru bir kayma gözlenmiştir. En düşük yumuşama sıcaklığına sahip olan C firiti sistem içerisinde arttığında sırların parlaklığının da arttığı gözlenmiştir. Firit ve sır bileşimlerinde sıkça kullanılan kurşun oksit sıranın ergime sıcaklığını düşürür ve sıra parlaklık kazandırır ancak artan miktarlarda kullanımı şeffaf sırlarda rengin sarıya dönmesine yol açar (Leonelli vd. 2002; Eppler ve Eppler, 1998; Taylor ve Bull, 1986). K sistemi içerisinde A firitin artmasıyla sırlarda parlaklık azalmaya başlamıştır. Sıcaklığın yetersiz kalması sebebiyle pişirim sonrası sırlarda matlık görülebilmektedir. Bunun yanı sıra firit bileşiminde CaO ve ZnO gibi oksitlerin bulunması da mat sırların oluşmasına neden olabilir (Taylor ve Bull, 1986).

Pişirim sırasında oluşan gazların sır yüzeyine kadar yükselerek patlaması ve oluşan deliklerin tamamen kapanmaması iğne deliği hatasına yol açar. Sıranın çok yumuşak olması ve pişirim döngüsünün erken evrelerinde akışkan hale gelmesi de

gaz çıkışını engelleyici bir bariyer oluşturabilir (Taylor ve Bull, 1986). Ayrıca, sırnın viskozitesinin yüksek olması bu tür gazların yüzeye ulaşmasını zorlaştırır (Fraser, 2010). Özellikle yüksek yumuşama sıcaklığına sahip B firitinin arttığı sıklarda yüzeydeki hataların çoğaldığı görülmektedir. K sisteminde yer alan sırların neredeyse tamamında sır çatlağı hatası oluşmuştur. Bu hata sır ile bünye arasındaki ısı genleşme katsayısı (α) farklılıklarından oluşan bir hatadır. Sırnın genleşme katsayısı bünyeye göre çok yüksekse sır çatlağı oluşur. Firit bileşiminde Na_2O ve K_2O gibi alkali oksitlerin yüksek oranda bulunması sırnın genleşme katsayısını artırarak bu hatalara sebebiyet verir (Eppler ve Eppler, 1998; Fraser, 2010).

L sistemi

A, B ve C firitlerine bağlı olarak L kodlu sır sisteminde de iğne deliği ve yüzey bozukluğu gibi hatalar gözlenmiştir. Sır bileşiminde parlaklığın artırılması için kullanılan K_2O ve Al_2O_3 kompozisyona bağlı olarak kaynama ve iğne deliği hatalarına yol açabilir. Alümina viskoziteyi düzenleyen bir oksittir ancak olgunlaşma sıcaklığı ve yüzey gerilimini artırması sebebiyle sır yüzeyinde bozulmalara neden olabilir. Ayrıca yüksek miktarlarda kullanımı viskoziteyi artırarak gaz çıkışı esnasında sır hatalarının oluşumuna sebep olur (Eppler ve Eppler, 1998; Pekkan ve Karasu, 2009b). Sır ile bünye arasındaki ısı genleşme katsayısı (α) farklılıklarından oluşan sır çatlağı hatası L sistemindeki sıklarda da görülmektedir. Sır içerisine belirli oranlarda Al_2O_3 , SiO_2 veya B_2O_3 gibi oksitlerin ilave edilmesi genleşme katsayısını düşürerek bu hataların önüne geçebilir (Eppler ve Eppler, 1998; Fraser, 2010).

Çatlamanın yanı sıra L sisteminde yer alan bazı sıklarda, kaynama hatasına da rastlanmıştır. Bu hatanın genel nedeni erimiş sırnın kaynaması ve aşırı pişirimidir. Pişirim işleminin hızlı olması da bu tür hatalara yol açabilmektedir. Sırnın viskozitesinin düşürülmesi gaz çıkışını kolaylaştırır. Sırnın olgunlaşma sıcaklığına yaklaşırken pişirim işleminin yavaşlatılması ve bir süre bekletilmesi veya pişirimin tepe sıcaklığının daha aşağıya düşürülmesi bu tür hataları önler (Fraser, 2010).

P Sistemi

P sisteminde yer alan sırların büyük çoğunluğunda sır çatlağı hatası görülmektedir. Yüksek genleşme katsayısına sahip sırların bünye ile arasındaki geriliminden dolayı bu tür hatalar oluşur. Çalışmalarda kullanılan ve en yüksek

yumuşama sıcaklığına sahip olan D firiti, A ve B firitleri ile birlikte P sisteminde yer almaktadır. Bu özelliği ile D firitinin sırn ergime sıcaklığını artırdığı söylenebilir. P sistemindeki sırların yüzey görüntüleri incelendiğinde sistem içerisinde D firitinin artmasıyla birlikte iğne deliği hatalarının arttığı görülmektedir. Ayrıca sistemdeki sırların tamamının parlak bir yüzeye sahip olduğu tespit edilmiştir. Yüksek ergime sıcaklığına sahip firit veya sır sistemlerinde genellikle SiO_2 ve Al_2O_3 gibi oksitler kullanılmaktadır. Pek çok sır çeşidi için Al_2O_3 vazgeçilmez bir elemandır ve reçetedeki miktarı çok geniş bir aralıkta değişir. Sır bileşiminde parlaklığın artırılması için kullanılan Al_2O_3 , aynı zamanda sıra geniş bir erime aralığı kazandırır. Genel olarak seramik sırlarında $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranı kristal oluşumunun kontrol edilmesine bağlı olarak 1/5 ile 1/10 arasında yer alır (Taylor ve Bull, 1986). $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ oranı 1/8 ve 1/10 arasında ise transparan ve parlak sırlar elde edilir (Pekkan, 2015). Aynı zamanda sırda Al_2O_3 miktarındaki artış viskoziteyi artırarak gaz çıkışını engeller ve iğne deliği gibi yüzey hatalarının ortaya çıkmasına sebep olabilir (Eppler ve Eppler, 1998; Pekkan ve Karasu, 2009b).

R Sistemi

R sisteminde sır yüzey özellikleri incelendiğinde P sistemine benzer şekilde parlak yüzeylere sahip sırların çoğunlukta olduğu görülmektedir. Sistemde yer alan E firitinin artış gösterdiği bölgelerde mat yüzeylerin oluştuğu gözlenmektedir. Yine reçete bileşiminde E firitinin bulunduğu bazı sırlarda L sisteminde olduğu gibi kaynama hataları oluşmuştur. Bu sistem içerisinde iğne deliği hataları D ve E firitinin artmaya başladığı sır reçetelerinde görülmektedir.

Ayrıca R sisteminde görülen hatalardan biri ise toplanmadır. Sırın pişirim sırasında damarlar ve adacıklar şeklinde çekilerek, yüzeyde alttaki sırı veya bünye görülecek şekilde toplanmasıdır. Bu oluşum sırın yüzey gerilimi ile ilgilidir. Sır bileşiminde CaO , Al_2O_3 , MgO , ZnO , SnO ve V_2O_5 gibi oksitlerin yer alması yüzey gerilimini artırarak bu hataya yol açar. Toplanma hataları sırın yüzey geriliminin yanı sıra, alttaki bünyenin gözenekliliği, sır-bünye etkileşmesi, ara tabaka oluşum özelliği, fırın atmosferi, sıcaklık artış hızı ve sırlama yöntemleri gibi faktörlerden de kaynaklanmaktadır (Arcasoy, 1983). Sırların uygulandığı bünyenin diğer sistemlerde kullanılan plakalara kıyasla çok daha fazla girinti çıkıntıya sahip olması da sırın toplanmasında etkili olabileceği düşünülmektedir. Sırın kalın uygulanması, sır

tabakası üzerinde daha kolay toplanmaya neden olan büyük çatlaklar oluşturarak, problemi ileri bir seviyeye taşır. Böyle toplanmalar sırn çok kalın olarak uygulandığı yerlerde, örneğin çukur veya kulp birleşim yerlerinde çok daha açık bir şekilde görülebilir (Fraser, 2010).

Fosforesans Pigmentli Sırlar

Genel olarak aydınlık ortamdaki yüzey özellikleri incelendiğinde L ve R sistemlerindeki B ve E fritlerinin pigment sır etkileşimini olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir. Çalışmada ticari fritler kullanıldığından, bu fritler kurşun içermeyen alkali esaslı fritler olmakla birlikte kimyasal bileşimleri tam olarak bilinmemektedir. Düşük yumuşama sıcaklıkları ve alkali esaslı oluşları nedeniyle ergitici olarak görev yapan bu fritler, geliştirilen sır sistemleri içerisinde kompozisyonel bileşimlerine ve miktarlarına bağlı olarak içine katıldıkları sırlarla etkileşime girmekte ve maruz kaldıkları pişirim sıcaklıklarında bozunuma uğramaktadırlar. Fırın pişirim sıcaklığına ve sırn kimyasal bileşimine karşı oldukça hassas olan bu fosforesans etkili pigmentler kullanılırken doğru miktarlarda ve uygun sıcaklıklarda değerlendirilmeleri ve sır reçetesine göre yüzey özelliklerini değiştirebilecekleri göz önünde bulundurulmalıdır.

Fosforesans etkili çini sırlarının karanlık ortamdaki yüzeyleri incelendiğinde K sistemi içerisinde en iyi ışıldama özelliği gösterenin K 24 kodlu sır, L sistemi içerisinde ise L 24 kodlu sır olduğu gözlenmiştir. P sistemi içerisinde P 26 kodlu sır en yüksek ışıldamaya sahiptir. R sisteminde ise R 64 kodlu sır ışıldama özelliği en iyi sırdır. Bütün sistemler içerisinde ışıldama özellikleri düşük olan sırlar K 26, L 64, P 5 ve R 23 kodlu sırlardır. Sarımsı-yeşil pigmentin ışıldama şiddeti sıcaklığa ve reçete bileşimine bağlı olarak azalmakta, bu da pigmentin ısıya duyarlı olduğunu göstermektedir.

ışıldama yayılım grafikleri incelendiğinde K, L, P ve R sistemlerinde yer alan bütün numunelerin ~520 nm dalga boyu aralığında yayılım yaptığı tespit edilmiştir. K sistemindeki numunelerin yayılım şiddeti değerleri en yüksekten en düşüğe K 24, K 5 ve K 26 şeklinde sıralanmaktadır. L sisteminde ise bu sıralama L 23, L 10 ve L 64 şeklindedir. L sistemindeki numunelerin yayılım şiddeti değerleri

birbirlerine yakın değerdedir. Fakat R sistemindeki R 64 kodlu numunenin yayınım şiddeti R 10 ve R 23 kodlu numunelere oranla daha yüksektir.

Şekil 27-28'de sunulan karanlık ortam fotoğraflarında en düşük ışımaya sergileyen K 26 ve L 64 sırlarının yayınım şiddetleri de en düşük seviyededir. Sırlar, kompozisyonel bileşimine ve fırın sıcaklığına bağlı olarak daha düşük bir seviyede ışıldama sergilemektedir. K 24 ve L 64 sırlarında en düşük yumuşama değerine sahip olan C kodlu firit yüksek oranda yer almaktadır. C firiti, üçlü K sistemindeki K 26 kodlu sırda 50 gr, dörtlü L sistemindeki L 64 kodlu sırda ise 87,5 gr bulunmaktadır. Seçilen sırlar içerisinde ağırlıkça en yüksek değerlere sahip olan C firitinin artan miktardaki kullanımının ışıldamayı olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir. Genel olarak düşük ergime sıcaklığına sahip firitler, pigmentli sırların ergime ısısını aşıya çekerek pigmentin yapısını bozmaktadır (Gün vd. 2017; Pekkan vd. 2015; Pekkan vd. 2016; Pekkan vd. 2017).

Şekil 29'daki karanlık ortam görünümünde P sisteminde en yüksek ışımaya özelliği gösteren sır P 26'dır. Aynı sistemde sırasıyla en iyi ışımaya P 24 ve P 5 kodlu sırlardadır. Şekil 33'teki P sistemi sırlarının yayınım şiddeti ölçüm sonuçlarında da P 26 kodlu sırların yayınım şiddeti en yüksek değere sahiptir ve bu sonuçları doğrular niteliktedir. R sistemi sırlarının karanlık ortam görüntülerinde R 64 kodlu sır gözle görülür ölçüde daha fazla ışıldama özelliği göstermektedir. Bu sırların yayınım şiddeti ölçüm grafiğinde diğer sırlara kıyasla daha yüksek şiddette pik verdiği görülmektedir. P ve R sistemleri içerisinde yer alan ve en düşük yumuşama değerine sahip olan A ve B firitlerindeki artışa bağlı olarak ışıldama özellikleri ve yayınım şiddeti değerlerinde azalma tespit edilmiştir.

Tüm sistemlerin sonuçları bir arada değerlendirildiğinde en düşük yumuşama değerine sahip olan C firiti ışıldama özelliklerini büyük ölçüde bozunuma uğratmıştır. C firitinin ağırlıkça en yüksek oranda (% 87,5) kullanıldığı L 64 sırda ışıldama yok denecek kadar azdır. % 25 oranlarında A ve B firitleri, % 50 oranında C firitinin yer aldığı K 26 sır ise K sistemi içerisindeki en düşük ışıldama özelliklerine sahiptir. K ve L sistemlerinde kullanılan en yüksek yumuşama değerine sahip firit B firitidir. Bununla birlikte B firitinin yüksek oranlarda yer aldığı sırların en iyi şekilde

ışıldama özelliği gösterdiği tespit edilmiştir. Her iki sistem için yapılan yayınım şiddeti ölçümleri ve elde edilen grafikler bu sonuçlarla doğru orantılıdır.

P ve R sistemlerinde kullanılan ve C firitinden sonra en düşük yumuşama değerlerine sahip firitler sırasıyla A ve B firitleridir. R sistemindeki R 23 sırası % 37,5 oranlarında A ve B firitleri, % 12,5 oranlarında D ve E firitleri içermekte olup en düşük ışıldama özelliği sergilemektedir. P sisteminde A firitinin % 75, B ve D firitlerinin % 12,5 kullanıldığı K 5 sırasında da aynı şekilde ışıldama özelliği azalmaktadır. P ve R sistemlerinde yer alan ve tüm çalışma içerisinde kullanılan en yüksek yumuşama değerine sahip D firitinin yüksek oranlarda kullanıldığı sıralar en iyi ışıldama özellikleri göstermişlerdir. Çalışmanın tamamında pigmentli sır çalışmalarında da en iyi sonuçlara sahip olan sır P 26'dır. Tüm sistemler içerisinde ise P 26 sırası yüzey özellikleri ve yüksek parlaklığı ile ön plana çıkmaktadır. Parlamanın artışı camsı faz miktarının artışına bağlı olduğundan, daha parlak sırlar üretildiğinde karanlıkta ışıldama özelliğinin de arttığı söylenebilir (Gün vd. 2017).

4.4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ticari firitler yumuşama sıcaklıklarına göre üçlü ve dördümlü sır sistemlerinde kullanılmış ve çini bünyeler için sır kompozisyonları geliştirilmiştir. Bu doğrultuda dört ayrı sır sisteminde toplam 252 adet sır üretilmiştir. Çalışmalarda kullanılan sistemlerde farklı yüzey görünümlerine sahip sırlar elde edilmiştir. Pişirim sonrası çini plakalar sır-bünye özellikleri açısından incelenmiş ve nihai yüzeyleri düzgün olarak belirlenen sırlar seçilerek fosforesans pigment ilavesiyle tekrar üretilmiştir. Böylece fosforesans pigment ilavesinin sır-bünye özelliklerine olan etkisi incelenmiş ve karanlık ortamda ışıldama özelliği sergileyen çiniler elde edilmiştir.

Düşük yumuşama sıcaklığına sahip firitlerin çini sırası bileşiminde artan oranda yer alması sır-bünye etkileşimi açısından iğne deliği, kaynama, sır çatlağı gibi hatalara yol açmıştır. Başarılı olarak seçilen sır reçetelerine fosforesans pigment ilave edilerek üretilen sırlar olgunlaşmış ve kullanılan çini bünye ile uyum sağlamıştır. Karanlık ortamda ışıldama özelliği gösteren sırların tamamı 520 nm dalga boyu aralığında yayınım yaptığı tespit edilmiştir. Ancak K 26 ve L 64 kodlu sırların

yayınım şiddeti ölçümleri diğer sırlara kıyasla daha düşüktür. Kurşun oksit esaslı firitlerle hazırlanan çini sırlarında artan firit miktarı ışıldamayı olumsuz yönde etkilemiştir. Bununla birlikte P ve R sistemlerindeki P 5 ve R 23 sırlarının yayınım şiddeti değerleri düşük çıkmıştır. P 5 ve R 23 sırlarda yüksek oranlarda yer alan ve düşük yumuşama değerlerine sahip A ve B firitlerinin sırların, ergime sıcaklığı değerlerini aşağıya çekerek bu sonuçlara etki ettiği düşünülmektedir.

Bundan sonraki çalışmalarda, farklı pigment çeşitleri kullanılarak çini sırlarında denemeler yapılabilir. Mevcut firitler değiştirilerek farklı bileşimlere sahip firitlerle yeni sistemler geliştirilebilir. Pişirim sıcaklığı ve süresi üzerine pigmentli sırlarla ilgili çalışmalar yürütülebilir. Ayrıca, yeni firit bileşimlerinin geliştirilerek fosforesans pigmentlerle kullanımının sağlanmasının yararlı olacağı düşünülmektedir. Fosforesans etki gösteren sır bileşimlerinin sıratlı dekoru içeren çini ürünlerde kullanımına ilişkin araştırmalar böylesi pigmentlerin kullanımını yaygınlaştırılmasına katkı sağlayacaktır.

KAYNAKÇA

Abdel-Hameed, S. A. M. & El-Kheshen, A. A. (2003). Thermal and chemical properties of diopside-wollastonite glass-ceramics in the SiO₂-CaO-MgO system from raw materials. *Ceramics international*, 29(3), 265-269.

Altun, A. (Ed.). (1997). *Osmanlı'da çini ve seramik öyküsü*. Creative Yayıncılık.

Altuniç, F. (2002). *Seramik-dekoratif teknikler*. İstanbul: İnkılap Kitabevi.

Arcasoy, A. (1983). *Seramik teknolojisi*. İstanbul: Marmara Üniversitesi Yayını.

Arık, R. (2000). *Kubad Abad: Selçuklu saray ve çinileri*. Türkiye İş Bankası.

Arık, R. ve Arık, O. (2007). *Anadolu toprağının hazinesi; çini Selçuklu ve Beylikler çağı çinileri*. İstanbul: Kale Grubu Kültür Yayınları.

Arıkan, M. O. (2010). *Katı Hal Reaksiyonuyla Stronsiyum Alüminat Esaslı Fosforesans Malzeme Sentezi*. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi. İstanbul.

Arlı, B. D. ve Altun, A. (2008). *Anadolu toprağının hazinesi çini Osmanlı dönemi*. İstanbul : Kale Grubu Kültür Yayınları.

Aslanapa, O. (1989). *Türk sanatı*. Remzi Kitabevi.

Aslanapa, O. (1993). *Türk sanatı el kitabı*. İstanbul: İnkılap Kitabevi.

Ayda, D. (2001). *Seramik tasarımı*. YA-PA Yayınları.

Baldi, G., Generali, E., Leonelli, C., Manfredini, T., Pellacani, G. C. & Siligardi, C. (1995). Effects of nucleating agents on diopside crystallization in new glass-ceramics for tile-glaze application. *Journal of materials Science*, 30(12), 3251-3255.

Barbieri, L., Bondioli, F., Lancellotti, I., Leonelli, C. & Montrosi, M. (2005). The anorthite-diopside system: structural and devitrification study. Part II: Crystallinity analysis by the Rietveld-RIR method. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 3131-3136.

Bayazit, M. ve Işık, İ. (2012). Geçmişten günümüze çini sanatı ve Kütahya çiniciliği. *Batman Üniversitesi Uluslararası Katılımlı Bilim ve Kültür Sempozyumu*. 18-20 Nisan.

Bem, D. B., Luyt, A. S., Dejene, F. B., Botha, J. R. & Swart, H. C. (2009). Structural, luminescent and thermal properties of blue $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} phosphor filled low-density polyethylene composites. *Physica B: Condensed Matter*, 404(22), 4504-4508.

Callister, W. D. & Retwisch, D. G. (2013). *Malzeme bilimi ve mühendisliği*. Nobel Akademik Yayıncılık.

Clabau, F., Rocquefelte, X., Jobic, S., Deniard, P., Whangbo, M. H., Garcia, A. & Le Mercier, T. (2005). Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors Eu^{2+} -doped SrAl_2O_4 with codopants Dy^{3+} and B^{3+} . *Chemistry of Materials*, 17(15), 3904-3912.

Çobanlı, Z. (1996). *Seramik astarları*. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Yayınları.

Çoruhlu, Y. (2000). *Türk İslam sanatının ABC'si*. Kabalcı Yayınevi.

Diyamet İslam Ansiklopedisi. (1993). *Çini*. İstanbul: TDV Yayınları.

Djambazov, S. & Damgaliev, D. (2000). Statistical investigation and optimisation of frit compositions containing B_2O_3 for monoporosa wall tile glazes. *in: The Proceedings of the Congress Qualicer 2000, Castellón, Spain, 3, 55-58*.

Doğan, Ş. (1988). *Açıklamalı seramik teknolojisi*. İstanbul: Nobel Yayın Dağıtım, Birsen Yayınevi.

El Kazazz, H., Karacaoğlu, E., Karasu, B. & Ağatekin, M. (2012). Production of Pr₆O₁₁-Doped SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺, Y³⁺ Yellowish-Green Phosphors and Their Usage in Artistic Glasses. *Anadolu University, Journal of Science and Technology A, Applied Sciences and Engineering*, 13(2), 81-87.

El Kazazz, H., Karasu, B., Yesilay Kaya, S. & Ağatekin, M. (2011). Production of Violet-blue Emitting Phosphors via Solid State Reaction and Its Use in Outdoor Glass Fountain. *Abstract Book of ECERS XII, XII.Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, Stockholm, Sweden.

Eppler R.A. & Eppler D.R. (1998). *Glazes and glass coatings*. The American Ceramic Society, 1998.

Eren, A. (2003). Günümüz İznik Seramiklerinin Kalite ve Pazar Problemleri. *III. Uluslararası Pişmiş Toprak Sempozyumu*. Eskişehir.

Fraser H. (2010). *Seramik hataları ve çözüm yöntemleri*. (çev.). Zeliha Mete, İlker Özkan, İzmir: Karakalem Kitabevi Yayınları.

Gao, F., Xiong, Z., Xue, H. & Liu, Y. (2009). Improved performance of strontium aluminate luminous coating on the ceramic surface. *In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 152, No. 1, p. 012082)*. IOP Publishing.

Gölpek, Ş. M. (2002). *Monoporoza firitlerinin maliyetlerinin azaltılması*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.

Gün, Y., Taşçı, E., Pekkan, K. ve Karasu, B. (2017). Farklı Ticari Firitlerin Değişen Sıcaklık Aralıklarında Fosforesans Işımaya Etkisi. *Uluslararası Hakemli Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 26-41.

Işık, İ. (2010). Kütahya çiniciliği. *Seramik Türkiye Dergisi*, 34, 42-45, İstanbul.

İznik. <http://www.iznik.com/iznik-cinilerinin-tarihi> [15 Mart 2018].

Karacaoglu E. & Karasu, B. (2012). Investigations on Luminescence Characteristics and Influence of Co-doping Different Rare Earth Ions of Bright White Long-Afterglow Phosphorescent Pigments. *IntertechPira's 10th Annual Phosphor Global Summit*. Arizona, USA.

Karacaoglu, E. & Karasu, B. (2013). The Effects of Re-Firing Process under Oxidizing Atmosphere and Temperatures on the Properties of Strontium Aluminate Phosphors. *Mater. Research Bull.*, 48(10), 3702-3706.

Karacaoglu, E. & Karasu, B. (2014). Investigations on Luminescence Characteristics of White Phosphorescence Materials Having Different Luminescent Centers. *Abstract Book of the CIMTEC 2010-13th International Ceramics Congress*. Montecatini Terme, Italy.

Karacaoglu, E., Yesilay Kaya, S., Karasu, B. & Kaya, G. (2011). The Synthesis of Violet Emitting Long Afterglow Calcium Aluminate Phosphors and Their Luminescence Properties. *Abstract Book of ECERS XII, XII. Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*. Stockholm, Sweden.

Karasu, B. (2011). Inorganic Phosphorescent Pigments in Glass Applications. *Abstract Book of SERES'11 II. International, Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress*. Eskişehir.

Karasu, B. (2013a). Inorganic Phosphorescent Pigments for the Usage on the Surfaces of Ceramics, Glasses and Metals. *Abstract Book of International Conference on Traditional and Advanced Ceramics 2013 (ICTA2013) in conjunction with ASEAN Ceramics 2013*. Bangkok, Thailand, 23.

Karasu, B. (2013b). Geleneksel Seramiklerde Kullanım Potansiyeline Sahip İnorganik Esaslı Fosfor Işıldamalı Pigmentler. *VII. Uluslararası Pişmiş Toprak Sempozyumu*. Eskişehir.

Karasu, B., Kaya, G. ve Kibici, A. (2006). Uzun İşildama Süresine Sahip Mavi ve Mavimsi-Mor Renkli Fosforesans Tozların Üretimi. *VI. Uluslar arası Katılımlı Seramik Kongresi*. Sakarya.

Karasu, B., Kısacık, Y., Kaya, G., Uçar, T. ve Toplutepe, N.Ö. (2005). Sarımsı-Yeşil Renkli Fosforlu Pigmentlerin Üretiminde Süreç Parametrelerinin İyileştirilmesi. *III. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri Bildiriler Kitabı*, 767-771.

Kartal, A. (1998). *Sır ve sırlama tekniği*. Ankara: Çizgi Matbaacılık.

Katoh, E. (1973). *The fundamentals of the glaze preparation*. Nagoya International Training Center, Japon International Cooperation Agency.

Katsumata, T., Nabae, T., Sasajima, K., Komuro, S. & Morikawa, T. (1997). Effects of Composition on the Long Phosphorescent $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} Phosphor Crystals. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(9), L243-L245.

Kibici, Y. (2002). *Seramik hammaddeleri ve teknolojik özellikleri*. Afyon: Afyon Kocatepe Üniversitesi Yayınları.

Kingery, W.D., Bowen, H.K. & Uhlmann, D.R. (1975). *Introduction to ceramics*. Sydney Toronto: John Wiley & Sons, London.

Kitai, A. (2008). *Luminescent materials and applications*. Canada: John Wiley & Sons.

Kotan Algın, Z. (2013). *Nadir toprak elementi katkılı SrSnO_3 ve $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ fosforlarının sentezlenmesi ve lüminesans karakterizasyonları*. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, Doktora Tezi, İzmir.

Kültür Bakanlığı. (1993). *Türk el sanatları*. Ankara: Halk Kültürlerini Araştırma ve Geliştirme Genel Müdürlüğü Yayınları, Türk Tarih Kurumu Basımevi.

Lawrence W.G. & West R.R. (1982). *Ceramic science for the potter*. Chilton Book, Radnor, PA.

Leonelli, C., Manfredini, T. & Siligardi, C. (2002). New tile glaze families based on glass ceramic systems. *International Ceramics Journal*, 31-35, April.

Levitskii, I. A. & Mazura, N. (2005). Opacified glazes produced by high temperature firing for sanitary ceramicware. *Glass and Ceramics*, 62, 7-8.

Luitel, H. N. (2010). *Preparation and properties of long persistent $Sr_4Al_{11}4O_{25}$ phosphors activated by rare earth metal ions*. Saga University, Graduate School of Science and Engineering, Department of Energy and Materials Science, Doctor of Philosophy.

Matsuzawa, T., Aoki, Y., Takeuchi, N. & Murayama, Y. (1996). A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness, $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(8), 2670-2673.

Merçil, E. ve Sevim, A. (1995). *Selçuklu devletleri tarihi*. Siyaset, Ankara: Teşkilat ve Kültür, Türk Tarih Kurumu Yayınları.

Murazaki, Y., Arai, K., Tomaki, H. & Oishi, T. (1997). A Blue Green Super Long Persistence Phosphor and 1st Applications, *Fourth International Display Workshops, IDW'97 Advance Program*, November Tokyo, Japan.

Müze Uzmanları, Topkapı Sarayı. (1969). *Türk el sanatları*. İstanbul: Yapı ve Kredi Bankası A.Ş. Yayını. Tör-as Ofset Basımevi.

Ozawa, L. (2007). *Cathodoluminescence and photoluminescence: theories and practical applications (Vol. 2)*. CRC Press.

Öney, G. (1987). *İslâm mimarisinde çini*. Ada Yayınları.

Öney, G. (Ed.). (2007). *Anadolu'da Türk devri çini ve seramik sanatı*. Kültür ve Turizm Bakanlığı Yayınları.

Öney, G. ve Erginsoy, Ü. (1992). *Anadolu Selçuklu mimari süslemesi ve el sanatları*. Türkiye İş Bankası Kültür Yayınları.

Özen, A. T. (2002). *Anadolu Üniversitesi güzel sanatlar fakültesi'nde seramik temel sanat eğitimi*. Eskişehir: T.C. Anadolu Üniversitesi Yayınları.

Parmelee C.W. (1951). *Ceramic glazes*. Industrial Publications, Inc. Chicago 3, Illinois.

Parmelee C.W. & Harman C.G. (1973). *Ceramic glazes*. Boston, MA: CBI Publishing.

Pasinli, A. ve Balaman, S. (1992). *Türk çini ve keramikleri*. Çinili Köşk, İstanbul Arkeoloji Müzeleri, A Turizm Yayınları.

Pekkan, K. (2009). *Zirkonsuz opak firit üretimi ve hızlı pişirim duvar karosu sırlarının geliştirilmesi*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Doktora Lisans Tezi, Eskişehir.

Pekkan, K. (2015). The Thermal and Microstructural Behavior of a $R_2O-RO-(ZnO)-Al_2O_3-(TiO_2)-SiO_2$ Based Macro-Crystalline Raw Glaze System. *Ceramics International*, 41, 7881-7889.

Pekkan, K., Gün, Y., Kaymak, K., Taşçı, E. ve Karasu B. (2017). Farklı Renk Veren Fosfor Işıl Pigmentler Açısından Düşük Sıcaklık Sır Bileşimlerinin Belirlenip Çini Bünyelerde Uygulanması. *Şişecam Teknik Bülten*, 46-3(232), 20-27.

Pekkan, K., Gün, Y., Taşçı, E. ve Karasu, B. (2015). Mavimsi-Yeşil ve Sarımsı Yeşil Fosforesans Pigmentlerin Çini Sırında Değerlendirilmesi. *IX. Uluslar arası Pişmiş Toprak Sempozyumu*. Eskişehir, 249-259.

Pekkan, K., Gün, Y., Taşçı, E ve Karasu, B. (2016). Fosforesans Etkili Sırların Fiziksel Özelliklerinin Işımaya Etkisi. *X. Uluslararası Pişmiş Toprak Sempozyumu*. Eskişehir, 640-646.

Pekkan K. & Karasu, B. (2009a). Production of Opaque Frits with Low ZrO₂ and ZnO Contents and Their Industrial Uses for Fast Single-Fired Wall Tile Glazes. *Journal of Materials Science*, 44 (10), 2533-2540.

Pekkan K. & Karasu, B. (2009b). Zircon-Free Frits Suitable for Single Fast-Firing Opaque Wall Tile Glazes and Their Industrial Productions. *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (9), 1571-1578.

Peterson, S. & Peterson, J. (2009). *Seramik yapıyoruz*. İzmir: Karakalem Kitabevi Yayınları.

Rahaman, M. N. (2007). *Sintering of ceramics*. CRC press.

Reed, J. S. (1995). *Principles of ceramics processing*.

Romero, M., Rincón, J. M. & Acosta, A. (2002). Effect of iron oxide content on the crystallisation of a diopside glass–ceramic glaze. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(6), 883-890.

Ronda, C.R. (2008). *Luminescence from theory to applications*. Willy-VCH, Germany, 3 pp.

Sacmi. (2005). *Uygulamalı seramik teknolojisi*, Cilt 1.

Serin, M. (2010). *İslam sanatları tarihi*. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Yayınları.

Sutherland, B. (2005). *Glazes from natural sources*. University of Pennsylvania Press.

Sümer, G. (1992). *Endüstriyel seramikler Cilt: 2*. TC Anadolu Üniversitesi Yayınları.

Sümer, G. (2005). *Seramik hammaddeleri*. Eskişehir: Ak Ofset Matbaacılar Sitesi.

Şahin, F. (1983). *Seramik sözlüğü*. Anadolu Sanat Yayınları.

Şahin, F. (1989). *Türk çini sanatı süslemeciliği* (Turkish Tile Art Ornamentation). Anadolu Üniversitesi Kütahya Meslek Yüksekokulu Yayınları.

Taylor J.R. & Bull A.C. (1986). *Ceramics glaze technology*. Oxford, Pergamon Press.

Tile Glows 8 Hours After 3 Hr Light Storage (1998). *Techno Japan*, 31 (11), 71.

Ünal, A., Karasu, B. & Yeşilay Kaya, S. (2011). Synthesis and Characterization of Blue Long Afterglow Strontium Silicate Phosphors and Luminescence Properties. *Abstract Book of ECERS XII, XII.Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, Stockholm, Sweden.

Wehry, E. L., Rossiter, B. W. & Baetzold, R. C. (1993). *Physical methods of chemistry* (8). New York: Wiley.

Yen, W. M., Jia, W., Lu, L. & Yuan, H. (2000). *Long persistence blue phosphors*. United States Patent, No: 6117362.

Yen, W. M. & Weber, M. J. (2004). *Inorganic phosphors: compositions, preparation and optical properties*. The CRC Press Laser and Optical Science and Technology Series, p 9.

Yen, M., W., Shionoya, S. & Yamamoto, H. (2007). *Fundamentals of phosphors*. CRC Pres, Taylor & Francis Group.

Yeşilay Kaya, S. (2011). *İnorganik Esaslı Fosforesans Pigmentlerin Üretimi, Geleneksel Sır ve Cam Sistemlerinde Kullanımı*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

Yeşilay Kaya, S., Karacaoğlu, E. & Karasu, B. (2012a). Effect of Al/Sr Ratio on the Luminescence Properties of SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} Phosphors. *Ceramics International*, 38(5), 3701-3706.

Yeşilay Kaya, S., Karacaoğlu, E. & Karasu, B. (2012b). Particle Size Influence of Starting Batches on the Phosphorescence Behavior of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ Based Bluish-Green Phosphors. *Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics*, 111(7), 393-397.

Yeşilay Kaya, S. ve Karasu, B. (2011). Mavimsi-Yeşil ve Sarımsı-Yeşil Fosforesans Pigmentlerin Üretimi, Duvar Karosu Vetroza Uygulamalarında Kullanımı. *Seramik Türkiye Dergisi, Seramik Federasyonu*, 35, Ocak-Mart Sayısı, 128-134.

Yeşilay Kaya, S. & Karasu, B. (2012a). Glass and Ceramics with Phosphorescent Ability. *Ceramics Technical*, 34, 94-99.

Yeşilay Kaya, S. & Karasu, B. (2012b). Process Parameters Determination of Phosphorescent Pigment Added, Frit-Based Wall Tiles Vetroza Decorations. *Ceramics International*, 38(4), 2757-2766.

Yeşilay, S., Karasu, B. ve Karacaoğlu, E. (2009). SrAl_2O_4 : Eu^{+2} , Dy^{+3} Sisteminde Mavimsi-Yeşil ve Sarımsı-Yeşil Fosforların Üretimi ve Karakterizasyonu. *III. Lüminensans Dozimetri Kongresi Bildiri Özetleri Kitapçığı, Bodrum*, 15.

Yeşilay Kaya, S., Karasu, B. ve Karacaoğlu, E. (2010). Camlarda Fosforesans Pigment Uygulamaları. *Camgeran 2010 Uluslararası Katılımlı Uygulamalı Cam Sempozyumu Bildiri Kitabı*, 41-44.

Yesilay Kaya, S., Karasu, B., Kaya, G. & Karacaoğlu, E. (2010a). Effects of Firing Temperature and Time on the Luminescency of Phosphors in Strontium Aluminate System Co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 and Prepared by Solid State Reaction Processing. *Advances in Science and Technology*, 62, 82-87.

Yesilay Kaya, S., Karasu, B., Kaya, G. & Karacaoğlu, E. (2010b). Influences of Eu^{3+} and Dy^{3+} Contents on the Properties of Long Afterglow Strontium Aluminate Phosphors. *Advances in Science and Technology*, 62, 88-94.

Yetkin, Ş. (1972). *Anadolu'da Türk çini sanatının gelişmesi*. İstanbul: İstanbul Üniversitesi Edebiyat Fakültesi Yayınları.

