



BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ SONUÇ RAPORU

PROJE BAŞLIĞI

Avanos Çömlekleri İçin Uygun Sır Kompozisyonlarının Geliştirilmesi
Development of Appropriate Glaze Compositions for the Avanos Pottery

Proje No: NEÜBAP13F45

Proje Yürütücüsü:

Elif Eren Gültekin

Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi
Güzel Sanatlar Fakültesi/Seramik ve Cam Bölümü

Araştırmacılar:

Ferhat Kara

Anadolu Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi/Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

Betül Aytepe

Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi

Güzel Sanatlar Fakültesi/Seramik ve Cam Bölümü

Bahadır Cem Erdem

Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi

Avanos Meslek Yüksekokulu/El Sanatları Bölümü

NEÜ BAP

Nevşehir, 2015

ÖNSÖZ

Yrd. Doç. Dr. Elif EREN GÜLTEKİN

Yrd. Doç. Dr. Betül AYTEPE

Öğr. Gör. Bahadır Cem ERDEM

İnsanlığın başlangıcından beri tarih sahnesinde yer alan çömlüklerin, Nevşehir İlinin Avanos İlçesinde Hititler'den bu yana yapımına devam edilmektedir. Proje kapsamında, Avanos çömlükleri için sır kompozisyonları geliştirilerek çömlük ürünlerin, standartlarının yükseltilmesi, pazarlama gücünün ve dolayısıyla satışlarının artırılmasına katkıda bulunulması hedeflenmiştir. Araştırmaya, finansal destek veren başta Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne, deneylerin yapılmasında destek sağlayan Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ne, Seramik Araştırma Merkezi'ne (Eskişehir), hammadde desteği için Güray Seramik'e ve Ava Seramik-Sır Üretim Merkezi'ne teşekkür ederiz.

AVANOS ÇÖMLEKLERİ İÇİN UYGUN SIR KOMPOZİSYONLARININ GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

El sanatlarının ve çömlekçiliğin önemli geçim kaynağı olduğu ilçelerden biri olan Avanos, çömlek üretimi konusunda Türkiye'de önde gelen yerler arasında yer almaktadır. Avanos ilçesi ve Nevşehir iline bağlı çömlek üretimi yapılan diğer bölgelerde çömlek çamuru kullanılan uygulamalarda, sırlı üretim her ürün yelpazesinde tercih edilmemekle birlikte sırlı ürünlere de rastlamak mümkündür. Avanos ve civarında çıkan kırmızı killerle elde edilen çömlekçi çamurlarına sır uygulandığında, sır çatlakları, sır atmaları ve dökülmeler olduğu gözlenmektedir. Bu nedenle sağlıklı ürünler üretilmemektedir. Çömlekçi ustalarının kullandığı sırlar, fabrikalardan satın alınmakta ve sırların bünye ile uyuşmasında çeşitli sorunlarla karşılaşabilmektedir. Bu projede Avanos çömlek çamuruna uygun Avanos hammaddeleri kullanılmıştır ve hazırlanan sırların ısıl genleşme katsayıları dilatometre cihazıyla belirlenmiştir. Böylece bünye ile sır uyumunu sağlayacak uygun sır kompozisyonlarının üretilmesi amaçlanmıştır. Projede, Avanos'taki çömlek atölyelerinin kullandığı çömlek çamuru çeşitleri belirlenerek, deneylerde kullanılmıştır. Belirlenen bünyelere uygun sır reçeteleri oluşturulmuş ve her bir reçete için firitler hazırlanmıştır. Ürünlerin kromatik koordinatları (L^* , a^* , b^*) Minolta CM-3600d renk ölçüm cihazı ile yapılmış ve elde edilen renk değerleri kıyaslanmıştır. Deney plakaları dışında, aynı kil bünyelerden artistik formlar şekillendirilerek sırların dokulu yüzeylerdeki etkileri gözlemlenmiştir. Ayrıca sırların ergime davranışı incelenmiş, mikroyapıları araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çömlek, sır, firit, kil

DEVELOPMENT OF APPROPRIATE GLAZE COMPOSITIONS FOR THE AVANOS POTTERY

ABSTRACT

The Avanos district of Nevsehir is a major handicraft center of both the Cappadocia region and of Turkey. The craft sector has become increasingly important for commercial purposes, with pottery being considered to be the most important area of the sector. This project aimed to develop appropriate glaze compositions for Avanos pottery. Glaze raw materials have been used in suitable for Avanos muds and thermal expansion coefficient of the prepared glazes were determined by dilatometry device. Thus, compliance with the glazes and the bodies are intended to provide the proper glaze composition production. In the project, determined types of mud used by pottery producers in Avanos have been used in the experiments. The glaze compositions appropriate to bodies were designed and frits were prepared for each glaze composition. Chromatic coordinates (L^* , a^* , b^*) of products were performed by Minolta CM-3600d device, and the resulting color values were compared. Except from experiment plates, artistic forms were shaped with same bodies to observe surface texture. The melting behavior of the glazes were also examined, microstructures were investigated.

Keywords: Pottery, Glaze, Frit, Clay

1. Giriş

Nevşehir ilinin Avanos ilçesi, sadece Kapadokya'nın değil, ülkemizin de önemli el sanatları merkezlerinden biridir. Hatta adını bu konuda dünyaya duyurmayı başarmış ender yörelerimizden biridir. Çanak, çömlek, seramik yapımından, el halısı dokumacılığına ve oniks mermerinden yapılan hediyelik çeşitlere kadar Avanos'ta el sanatları ürünlerinin farklı çeşitlerini bir arada görebilmek mümkündür. Avanos çömlekçiliğinde ise dikkat çeken en önemli özellik ürün çeşitliliğinin çok fazla olmasıdır. Türkiye'de ürün çeşitliliği anlamında bu kadar geniş yelpazeye sahip başka bir bölge yoktur.

2007 yılının verilerine göre Kapadokya Bölgesi'ni ziyaret edenlerin sayısı 1380362 kişidir. Bu rakamın %29,4'ü yerli, %70,6'sı ise yabancıdır. Kapadokya bölgesine gelen yerli ve yabancı turistlerin %80'inin Avanos'u ziyaret ettiği bilinmektedir [1]. Bu ziyaretçiler, Avanos'un el sanatlarına ilgi göstermekte ve ürünlerden satın almaktadırlar. Avanos çömlekleri de talep edilen ürünlerdendir.

Düşük sıcaklıkta sinterlenen çömlekler yüksek miktarda açık gözenekler içermektedir. Ürünler sırsız kullanıldığında, endüstriyel açıdan değerlendirildiğinde toprak üründe pişirilen bir yemekte ürün çatlayabilmekte, yemeğin suyunu ve yağın emmektedir. Bu durumu önlemek amacıyla, projede Nevşehir ilinin Avanos ilçesinde üretilen çömleklerin bünyesi ile uyumlu, düşük maliyetli, düşük ergime sıcaklığına sahip sır kompozisyonları üretilmiştir.

2. Amaç ve Kapsam

Avanos çömlekçiliği, turizmde gerçekleşen gelişmelere bağlı olarak talebin arttığı bir el sanatıdır. Kapadokya bölgesine gelen turistler de bu ürünlerden satın almaktadır. Kullanım aşamasında bu ürünlerden bir kısmı, mutfak eşyası olarak kullanılmaktadır. Çömlek ürünlerin standartlarının yükseltilmesi, pazarlama gücünün ve dolayısıyla satışların arttırılmasına katkıda bulunacaktır. Bu amaçla yapılacak düzenli ve disiplinli Ar-Ge çalışmaları ile üretilen çömlekler için uygun sır kompozisyonları geliştirilebilir.

Bu projede Avanos çömlekleri için düşük maliyetli, düşük ergime sıcaklığına sahip sır kompozisyonlarının geliştirilmesi hedeflenmiştir.

3. Çömlek Üretimi

Anadolu'da çanak-çömlek yapımının Neolitik devirlerde M.Ö. 7000 yıllarında Konya Çatalhöyük'te başladığı, M.Ö. 2000 yıllarında Mezopotamya'dan ticaret için gelen Asurlu'ların Anadolu'da yaşayan Hititler'e çanak-çömlek yapımını öğrettikleri, Avanos'ta da Hititler'den beri çarkla çanak-çömlek yapıldığı bilinmektedir. Bu el sanatı kavimden kavime, babadan oğla geçerek günümüze kadar gelmiştir [2].

Bu ürünlerin yapımı Avanos'a özgü bir el sanatıdır. Çok sayıda çanak çömlek atölyesi bulunan ilçede seramik yapım geleneği binlerce yıldan bu yana Hititler'den günümüze sürüp gelmektedir. Yapım oldukça ilkelidir. Fabrikasyon üretimi kullanılmamaktadır [3, 4].

Çanakçılık, yapımından satışına kadar yorucu bir çalışma ve beceri gerektiren el sanatıdır. Avanos'ta 1970'li yıllara kadar, günlük hayatımızda kullandığımız yemek kapları, su testileri, kışlık yiyecek saklamak için çömlekler ve küpler, su künkleri yapılmış hem ilçenin ve bölgenin ihtiyacını karşılamış, hem de Tokat ve Samsun illerine kadar eşeklerle ve at arabalarıyla götürülerek satılmıştır.

Çanakçılık; plastik kullanım araçlarının günlük hayatımıza girmesiyle kısa bir süre duraklama geçirmiş, ancak 1980'li yıllardan itibaren bölgemizde gelişen turizmle birlikte yeni bir canlılık kazanmıştır. Çanak ürünlerinin kolayca kırılabilir olmasını, XVIII. yy.da yaşamış olan halk ozanı Seyrani 'Kör de bilir Avanos'un yolunu, testi bardak kırdığından bellidir' diyerek belirtmiştir. Eskiden beri Seyrani'nin özdeğişiyile tanınan Avanos, günümüzde ziyaret eden yerli ve yabancılar tarafından 'Kapadokya'nın el sanatları ve alış-veriş merkezi' olarak tanınmakta ve bilinmektedir. Avanos'a gelişlerinin anısı olarak çanaktan yapılmış hediyelik eşyalar alan ziyaretçiler, tezgâh başına geçerek kendi elleriyle çanak yapmayı da denemektedirler [2].

Avanos'un dağlarından ve Kızılırmak'ın eski yataklarından yumuşak ve yağlı kil topraklar elenir, mil de katılır ve iyice yoğrularak çamur haline getirilir. Elde edilen bu çamur dinlendirildikten sonra şekillendirme işlemine geçilir. Çark adı verilen ve ayakla döndürülen tezgâh üzerindeki çamurun maharetle şekillendirilmesiyle istenen çanak yapılmış olur. İşlik denilen atölyelerde üretilen çanaklar önce güneşte, daha sonra da gölgede kurutulduktan sonra, saman ve talaşla yakılan fırınlarda pişirilmektedir [2-4].

3.1. Çanak-çömlek yapımında kullanılan topraklar

3.1.1. Gevşek (yumuşak) toprak: Yapısında kuvars miktarı fazladır. Büyük parçaların üretimine elverişli olmayan bu toprağı işlemesi oldukça zordur. Avantajı ise ürünlerin fire vermeyip, fırından sağlam çıkmalarıdır.

3.1.2. Yağlı (sert) toprak: İşlenmesi kolay olup, molekül bağları birbirini sıkıca tutmuştur. Katkısız kullanıldığı zaman pişirilme sırasında kırılır.

3.1.3. Milli toprak: Kumlu olan bu toprak, Kızılırmak'ın kavisinden alınır. Çamur hazırlamada katkı maddesi olarak kullanılır [5].

Sırlı ürünlerde ise 750-950°C arasında bisküvi pişirimi yapıldıktan sonra sırlama işlemine geçilmektedir. [6]. Literatürde Avanos çömlek sırnın bileşimi belirtilmemekle birlikte yöredeki topraklardan hazırlanan sırn çok ince elenmesi ve ince bezden süzülmesi gerektiği belirtilmiştir [5, 6]. Ancak Kınık çömleklerinin sırlarının %80 boraks, %10 kaolin veya kuvars, %10 kil karışımından oluştuğu ve öğütme işleminin “sır kayası” adı verilen bir tür değirmende yapıldığı belirtilmektedir [5]. Başka bir çalışmada boraks içeren sırların yanında kurşunlu sırların da kullanıldığı söylenmektedir [7]. Üst sınır kurşun çözünürlüğü değerinin Sofra Eşyası Standartlarına (TS 10850) göre 5 mg/dm³ olması gerekmektedir. Çömlek sırlarına yönelik tez çalışmaları bu nedenle kurşunsuz sır reçeteleri geliştirmeye yönelik gerçekleştirilmiştir [7, 8]. Avanos çömlekçi çamuru üzerine ham sır üstü (mayolika) dekor uygulamasında ise Avanos ilçesinin çömlekçi çamurundan yapılan seramik formları, beyaz opak sır ile sırlanıp, ham sır üzerine mayolika dekorunu uygulanarak 1050°C’de pişirilmiştir [9]. Sertalp de tezinde Avanos çömlekleri üzerinde çinicilik denemelerinin bile mevcut olduğunu belirtmiştir [10].

4. Sırlar ve Firitler

Sırlar, kimyasal bileşimlerine göre temelde ham veya firitli sırlar şeklinde sınıflandırılmıştır. Firit esaslı sırlar, suda çözünebilir hammaddelerin firitleştirilerek kullanım avantajı ve geniş bir sıcaklık aralığında olgunlaşma özellikleriyle farklı bir bölümü oluştururlar. Firitleştirme; alkali karbonat, nitrat, borat vb. suda çözünebilir maddeler ile firiti oluşturan diğer hammaddelerle bir araya getirilip ergitilerek çözünmeyen bir cam oluşturma işlemidir. Firit yapılmadan hammaddelerin doğrudan tartılıp suyla karıştırılarak hazırlanması esnasında bazı tuzlar çözünerek bileşenlerde kayıp oluşmaktadır. Ayrıca, gözenekli bünye bu tuzları absorplama eğilimindedir ve sonuçta da daldırma havuzundaki sır bileşimini değiştirirler. Gözenekli bünye tarafından alınan çözünebilir tuzlar, kurutma esnasında köşelerde kristallenmeye yol açarlar. Bu kısımlar daha yoğun bir şekilde yanar ve sırda sorunlara yol açarlar. Çözünebilir tuzlar renklerin bozulmalarına neden olurlar.

Firitleştirmenin amaçları:

1. Baryum bileşikleri gibi düşük sıcaklıkta reaksiyona girmesi yavaş olan maddeler firit bileşeni olduklarında akıcılığı kuvvetlendirirler. Daha güçlü akışkanlaştırıcılar firitleştirme performansını artırır ve albeniyi de iyileştirirler.
2. Sır hazırlama aşamasında birebir temaslarının sakıncalı olduğu hammaddelerin firitleştirilmesi, söz konusu zararları da ortadan kaldırır.
3. Firit, sır yığınının özünü oluşturur. Karşılık geldiği hammadde miktarından daha az yer kaplar. Ayrıca, kimyasal açıdan daha az aktiftir çünkü ayrışmanın ve reaksiyonların

olduğu ısı süreçler tamamlanmıştır. Dolayısıyla, firit kullanıldığında bünyedeki ve sır altı renklerindeki sorunlar minimuma indirilir. Firitleştirilmiş sır daha ince bir tabaka şeklinde uygulanarak ürün hatlarına daha iyi uyum sağlar.

4. Hammaddeler yoğunluk, boyut, şekil veya sertlik gibi özellikleri açısından farklılık gösterebileceğinden yığında ayrışmaya (segregasyona) neden olur. Firitleştirme bu eğilimi önlediğinden hem yığında hem de son üründe homojenlik sağlar. Ayrıca, sırda renkler daha parlaktır [11].

Firitler şoklama yoluyla üretilen camın parçacık formudur ve firit esaslı sırların ana bileşenidirler. Çeşitli hammaddelerin toz halde karıştırılması ve özel firit fırınlarında viskoz sıvı haline dönüştürülmesi ile üretilirler. Bu işlemde sonra su veya hava yardımıyla hızla soğutulan firit, granül veya camsı ince parçalar halini alır. Bir firit diğer firitlerle veya uygun miktarda camsı olmayan hammaddeler ile karıştırılırsa, kolayca tekrar ergitilebilir ve ilave edilen bileşenleri kendi yapısına katar. Böylece başlangıçtakinden farklı karakteristiklere sahip homojen bir cam oluşturur. Bu özellik sınırlı sayıda firit ve hammaddelerden çok farklı sayıda farklı sır oluşturmayı olanaklı kılar.

4.1. Sırların Kompozisyonu

Sırlar, camsı ve kristal faz olmak üzere iki faz içermektedir. Cam yapmak için oksit formunda çok farklı elementler kullanılabilir. Bunların farklı yüzdelerde bir araya getirilmesi ile farklı nihai karakteristiklere sahip, çok değişik tipte cam oluşturulması mümkündür. Temel özellikleri ile birlikte seramik sırlarında genel olarak kullanılan oksitler şunlardır:

4.1.1. Silisyum Dioksit: Ana cam yapıcı oksit olarak her zaman ve genellikle yüksek yüzdelerde kullanılır. Yüksek silika içeriğine sahip bir cam HF dışındaki asitlere karşı oldukça dayanıklıdır ve yüksek ergime noktası sergiler.

4.1.2. Alümina: Ana cam dengeleyici olarak her zaman yapıda bulunur ve hem alkali oksitler hem de silika ile birleşebilir. Camın kimyasal dayanım ve mekanik mukavemetini artırır, genleşme katsayısını düşürür. Matlaştırıcı katkı olarak davranır.

4.1.3. Bor Oksit: Genelde silika ile birlikte ana cam yapıcı olarak davranır ve renkleri iyi dağıtma özelliğine sahiptir. Yüksek yüzdelerde kullanıldığında cama bulanık bir görüntü verir.

4.1.4. Alkali (Li, Na, K) Oksitler: Camın ergime sıcaklığını ve viskozitesini düşürdükleri için hemen her zaman kompozisyonda bulunurlar. Çözünbildikleri ve camın kimyasal dayanımını düşürme eğiliminde oldukları, aynı zamanda camın genleşme katsayısını arttırdıkları için hiçbir zaman yüksek yüzdelerde kullanılmazlar.

Çözünebilirlik ve akışkanlaştırma kapasitesi en yüksek lityum oksitte, en düşük potasyum oksitedir.

4.1.5. Toprak Alkali (Ca, Mg, Sr) Oksitler: Alkali oksitlerin çözünebilirliğini azaltan ve genleşme katsayısını nispeten daha az yükselten, cam modifiye edici ve dengeleyicilerdir. Kalsiyum oksit yüksek oranlarda matlaştırma etkisine sahiptir.

4.1.6. Kobalt Oksit, Krom Oksit, Nikel Oksit, Antimon Oksit, Mangan Oksit, Vanadyum Oksit, Bakır Oksit, Demir Oksit, Kadmiyum ve Selenyum Oksitler: Çeşitli renkleri elde etmek için doğada oldukları gibi ve pigment formunda kullanılırlar [12].

4.2. Seramik Sırların Formüsel Anlatımı

Seramik sırlarını bir moleküler formülde, aynı zamanda bu moleküler formülde yer alan oksitlerin birbirlerine olan oranlarını da belirten bilim adamı Seger, kendi adı ile anılan ‘Seger Formülünü’ ortaya koymuştur. En basit anlatımı ile sır formülü, sır eğer yalnızca bir metal oksit ve silisyum dioksitten oluşuyorsa, şu şekilde belirlenebilir: $RO \cdot SiO_2$.

RO olarak adlandırdığımız oksitlerin tümü “bazik oksitler” adını alır ve şu oksitlerden oluşurlar: PbO , K_2O , Na_2O , CaO , ZnO , BaO , MgO , SrO , Li_2O .

Renkli sırlarda ise bu oksitlere CoO , CuO , FeO , NiO , MnO , CdO gibi oksitler de katılır. Ancak RO adı altında topladığımız bazik oksitleri, kendi aralarında mol sayılarının toplamı 1 olacak şekilde bir araya getirilmektedir. Seger aynı zamanda bazik oksitlerde olduğu gibi amfoter ve asit oksitleri de şu şekilde gruplar altında toplanmaktadır.

R_2O_3 : Amfoter oksitler (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Sb_2O_3 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3)

RO_2 : Asit oksitler (SiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , TiO_2 , UO_2 , CeO_2)

Tüm bu oksit gruplarını içeren Seger formülü yazmak gerektiğinde şu bağlantıyı sağlayan bir formül ortaya çıkmaktadır [13]: $1RO \cdot xR_2O_3 \cdot yRO_2$

4.3. Firit Çeşitleri

4.3.1. Parlak saydam (transparan) firitler

a- Geleneksel çift pişirim için

Düşük sıcaklıkta ergiyebilmeleri ile karakterize edilirler. Yüksek oranda SiO_2 (%50-60) ve düşük oranda ergitici elementler (%20-25, Na_2O - K_2O - PbO - B_2O_3) içerirler. Kompozisyonun geri kalanı stabilleştiricileri (Al_2O_3 - ZnO - CaO - BaO - MgO) içerir, genellikle sadece sınırlı yüzdelerde (en fazla %5-7) kullanılırlar. Düşük sıcaklıkta fırınlanan bazı sırlarda düşük yüzdelerde kullanılmalarına rağmen, bu firitler başlıca saydam (transparan) sırların hazırlanmasında kullanılır. $1100^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda tüm sırların hazırlanmasında camlaştırmayı, ergiticiliği iyileştirici olarak düşük yüzdelerde kullanılırlar.

b- Hızlı çift pişirim için

Hızlı çift pişirimde kullanılan fritler, daha hızlı fırın döngülerindeki termal spesifikasyonları sağlamak için, bir önceki firitten çok farklıdır. Sadece birkaç dakikada olgunlaşan sır ihtiyacı, tamamen yeni cam formülasyonunu gerektirmektedir. Daha özellikli olarak, silika-bor-alkali-toprak alkali oranları değişmiştir.

c- Monoporoza için

Tek pişirim poroz teknolojisi, yüksek karbonat (%8-14) içerikli gövdelerin spesifik ihtiyaçlarında, frit kompozisyonu radikal farklılıklar içermektedir. Bu durum 950°C üzerinde yumuşayan yüksek ergime dereceli fritlerin, kalsit ve/veya dolomitin bozulması sonucu ortaya çıkan karbon dioksitin tamamen gaz çıkışına izin verecek şekilde geliştirilmesi ve ayarlanması sonucunu doğurmaktadır. Isıl mikroskop kullanılarak yapılan incelemelerde bu fritlerin bir önceki anlatılan fritle yakın küre noktası ile yüksek yumuşama noktalarına sahip olmaları gerekmektedir. Bu ihtiyaçları karşılamak ve bu ötektik erimeyi yardım/tetikleyici olmak için CaO, ZnO, MgO ve BaO oksit içeriğini artırmak gerekmektedir (çift pişirime oranla).

4.3.2. Parlak opak viskoz fritler

a- Geleneksel çift pişirim için

Bu frit ve bir önceki grupta anlatılan fritler arasındaki tek fark opaklaştırılmış olmalarıdır. Karakteristik ve kompozisyon olarak benzerdirler. Opaklaştırma zirkonyum silikat yardımı ile olur, kompozisyona %8-14 arasında değişen oranlarda ilave edilir. Bu fritler, yüksek ve düşük sıcaklık fırınlama tiplerinin her ikisi için de, başlıca parlak beyaz sırların hazırlanmasında kullanılır.

b-Hızlı çift pişirim için

Temel olarak parlak saydam fritlerle aynıdır. Burada da hızlı pişirimle ergimenin uyumu için formülasyonda modifikasyonlara ihtiyaç vardır. Hızlı çift pişirim için uygun beyaz, opaklaştırılmış ve saydam fritlerin genleşme katsayısı, geleneksel çift pişirim için kullanılan fritlerden biraz daha yüksektir (lineer genleşme katsayısı 60.10^{-7} ile 70.10^{-7} arasındadır).

c-Poroz tek pişirim için

Zirkonyum silikat kullanımından ayrı olarak, parlak fritler için yukarıda belirtilen genel kavramlar uygulanır.

4.3.3. Mat fritler (CaO-ZnO-TiO₂)

a- Geleneksel çift pişirim için

Bu grup, uygun camsı baza büyük miktarlarda eklenen ve net devitrifikasyon karakteristiği gösteren tüm fritleri kapsamaktadır. Devitrifiye elementler: kalsiyum, baryum, çinko ve titanyumdur. İlk ikisi alkali-borlu camsı bazlarda normal olarak devitrifiye olurlarken, çinko ve titanyum kurşunlu bazlarda devitrifiye olurlar. Kalsiyum ve baryum matları kurşun içermezler, bu fritler ayrıca viskoz ve opaktır. Çinko matı fritler ergiyebilir, kurşunlu (%25-30 PbO) ve yarı-opaktır. Titanyum matı fritler de ergiyebilir, kurşunlu, örtücü (opaklaştırılmış) ve her zaman sarımsı renktedir. Genelde mat sırların hazırlanmasında veya diğerlerinin düzeltilmesinde kullanılır. Birçok durumda firitte, hammaddelerden almak yerine, ZnO-CaO-BaO-TiO₂ ilavesi tercih edilir. Bu durum, higroskopik hammaddeleri (ZnO) veya CO₂ gibi uçucu maddeleri içeren karbonatları (CaCO₃-BaCO₃) kullanmayı önlemek içindir.

b-Hızlı çift pişirim için

Bu fritler geleneksel fırınlanan fritlere göre farklılıklar gösterirler, uygulandıkları teknoloji nedeniyle serbest alümina ve zirkonyum yüksek yüzdelerde uygulanır, bu hızlı pişirimde mümkün değildir.

c- Poroz tek pişirim için

Bu fritlerin hızlı çift pişirim için uygun olan fritlerden, yüksek kurşun içeriği dışında (>%10) önemli formulasyon farkları yoktur.

4.4.4. Parlak, saydam orta derece ergiyebilir fritler

Bunlar kristal viskoz fritlerden daha ergiyebilir olmaları ile ayrılırlar.

Silika yüzdesi %35-50 oranına düşer, ergitici elementlerin (Na₂O-K₂O-PbO-B₂O₃-Li₂O) miktarı ise %30-40 oranına kadara yükselir. Bu fritler düşük sıcaklıkta fırınlanan sırların hazırlanmasında kullanılır. Ara sıra yüksek sıcaklıkta fırınlanan sırların hazırlanmasında da düşük yüzdelerde kullanılır (örneğin “deri” ve “inci görünümlü” sırlar).

4.4.5. Ergitici fritler (kurşunlu ve kurşunsuz)

Bu fritler yüksek ergitici özelliklidir. Kullanılan ergitici elementine göre, kurşunlu (kurşun silikatlar) veya kurşunsuz (borlu-alkali veya alkali-borlu ergiticiler) olabilirler. Bazı sırlarda bu fritler düşük yüzdelerde kullanılır. Kullanılmalarındaki amaç ergitici elementleri sıra ilave etmektir aksi takdirde suda çözünür (alkali ve bor) veya zehirli (kurşun) hammaddeler olarak kullanmak mümkün değildir. Bu gruba ait fritler elek baskı boyalarında,

bazı hazırlama bazlarında ve bazı püskürtme tabancası alev etkileri için kullanılır. Sır pişirim sıcaklığı arttıkça bu firitlerin kullanımı azalır ve yüksek sıcaklıklarda tamamen kullanılmazlar. Kurşun borosilikat ergiticiler ve lityum kurşunsuz ergiticiler bu gruba dâhildir. Kurşun borosilikat “Monobor” ve “Lüster” firitlerini içerir, yaklaşık kompozisyonları şöyledir:

Monobor : PbO %68-70, B₂O₃ %15-20, SiO₂ %10-15

Lüster : PbO %40-45, B₂O₃ %18-20, SiO₂ %33-38

Yüksek ergiyebilirliğe ek olarak, bu firitler güçlü reaktiviteleri ile karakterize olurlar, fırınlama esnasında temas ettikleri gövdeye ve tüm sırlara, hücum etme ve nüfuz etmeye karşı belirgin eğilimleri vardır.

Bu firitler sadece düşük sıcaklıkta fırınlanan bazı reaktif sırlarda kullanılır ve her zaman düşük yüzdelerde ilave edilir (özel “parçalanmış”, “stone” ve “damarlı” sırlar hariç).

Yüksek sıcaklıkta pişirilen sırların ve renklerin hazırlanmasında bu firitlerin kullanımı çok nadirdir.

4.4.6. Ergimedeki renklenmiş firitler

Bu firitler önceki gruplardaki firitlerden renkli olmalarından dolayı farklıdır.

Eğer renklendirme için olmasalardı, kolaylıkla grup 2 ve grup 3 içine dâhil edilerek sınıflandırılabilirlerdi. Genelde kullanılan renklendirme elementleri demir, kobalt, mangan, bakır, kadmiyum ve selenyumdur. Kadmiyum ve selenyum firitleri, başka bir şekilde üretilmeyen, kişisel sırları elde etmek için kullanılır. Renkli firitler sadece bazı renkli saydamları veya alev ya da disk uygulamalarında kararlı formda renklendirici ilave etmek için kullanılır [14].

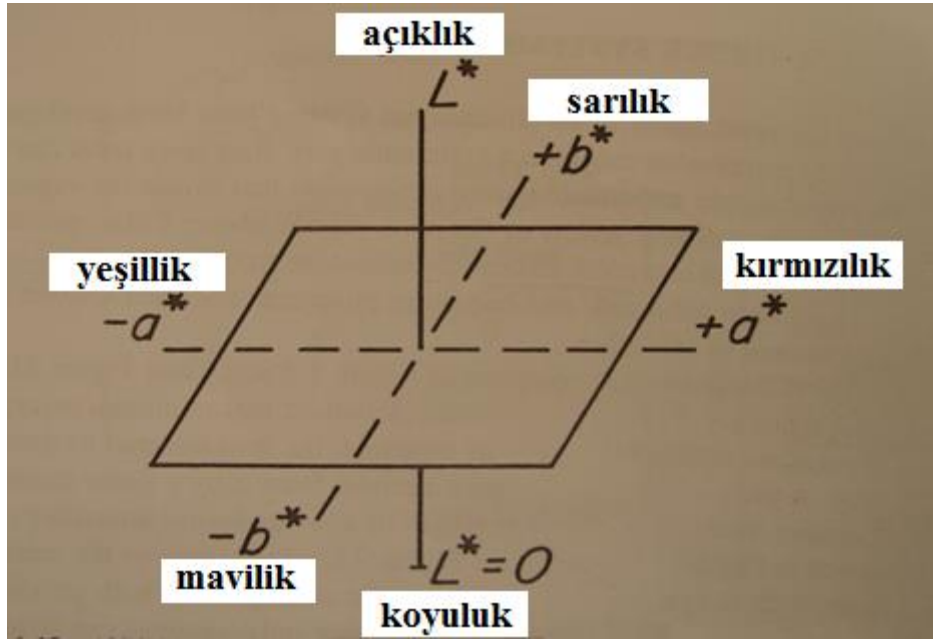
5. Dilatometre ile Isıl Genleşme Katsayılarının Belirlenmesi

Dilatometre, bünyenin ve sırların ısıl genişmesini ölçmek için kullanılır. Bu testte 5 cm uzunluğunda özel olarak hazırlanan numune, küçük bir fırının içindeki pişmiş silikadan yapılmış tüpün içerisinde yatay olarak yerleştirilir. Daha sonra kontrollü bir hızla ısıtılır, numunenin ısıl genişmesi takip edilir ve uzama miktarı mikro metre biriminde düzenli aralıklarla ölçülür. Numunenin konulduğu silika tüpünün genişmesi yönünden aritmetik bir dengelemenin yapılması gerekir. Böylece doğrusal genişleme kesin olarak belirlenir ve genellikle 20°C-400 °C arasındaki doğrusal genişleme yüzdesi olarak ifade edilir. Seramik bünyelerin ve sırların çatlama direncinin kontrol edilmesinde ve ısıl şok direnci analizlerinde, ısıl genişleme ölçümleri çok önemlidir [15]. Üretilen sır reçetelerinde sır ve bünye

uyumunun tespiti için uygulanan analizlerde; sıcaklığa bağlı olarak gerçekleşen uzama miktarı ölçülmüş ve ısıl genleşme katsayıları hesaplanmıştır.

6. Renk Ölçümü

Renk, günlük hayatımızın bir parçasıdır ve verdiğimiz kararlarda rol oynar. Renk bilimciler ve sanatçılar rengi tanımlamak için çaba sarf etmişlerdir. Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) rengi tanımlamak için standart bir dil kullanmayı sağlamıştır. CIE, Fransa'da kurulan, günümüzde merkezi Viyana'da bulunan uluslararası bir komisyondur. 1976 yılından günümüze renk ölçümünde kullanılan en yaygın yöntem, renk uzayı ile renk ölçümüdür. Renk uzayında, kırmızı ve yeşillik ' a^* ', sarılık ve mavilik ise ' b^* ' koordinatlarıyla ifade edilmektedir. Renk, ' a^* ' pozitifse kırmızı, negatifse yeşil ve ' b^* ' pozitifse sarı, negatifse renk mavidir. ' L^* ' değeri ise rengin açıklığını/koyuluğunu belirtir. Bütün renk ölçümlerinde parametrelerin üç eksenli bir koordinat sisteminde ifade edilmesi kıyaslanabilirliği sağlamaktadır. Renk koordinatları Şekil 1'de görüldüğü gibi koordinat merkezine uzaklık ve dik eksen ile ifade edilebilir [16-17].

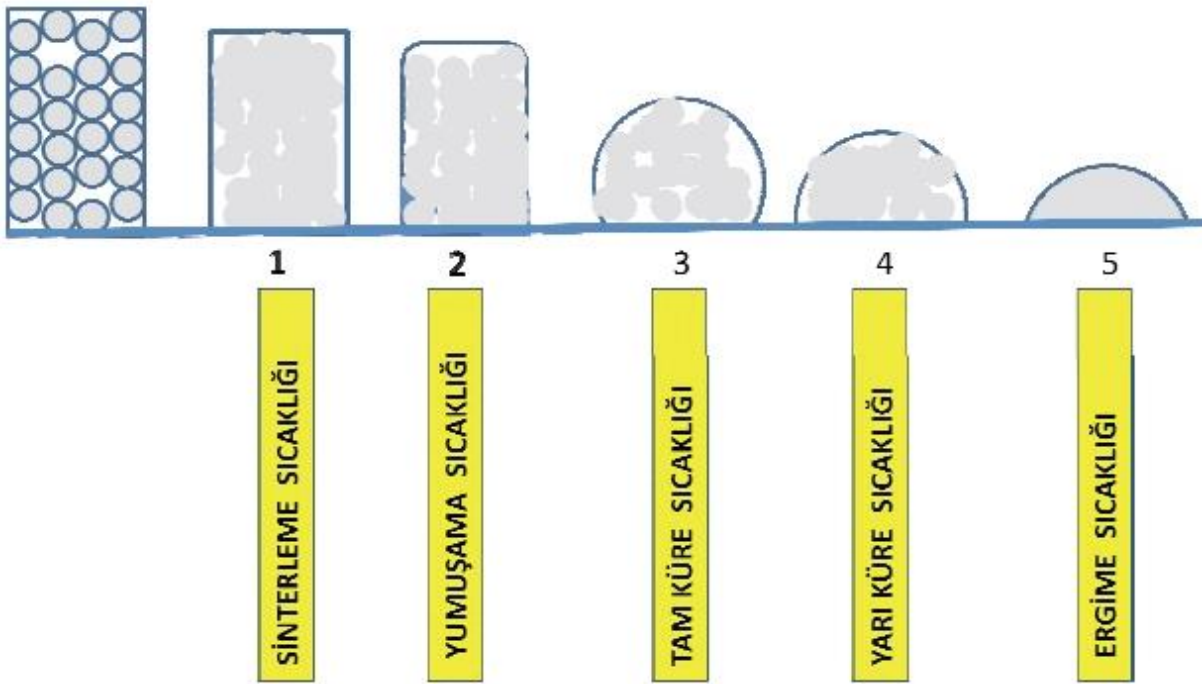


Şekil 1. Renk parametrelerinin renk uzayında görülmesi [17].

7. Isı Mikroskobu ile Ergime Sıcaklıklarının Belirlenmesi

Isı mikroskobu analizi ile hazırlanan sırların sinterleme sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı, tam ve yarı küre sıcaklıkları ve sırların ergime sıcaklığı bulunabilmektedir. Isı mikroskobu ile elde edilen temel sıcaklıklara dair şematik gösterim Şekil 2'de verilmiştir. Sinterleme sıcaklığı; numunenin başlangıçtaki boyutuna göre boyutunun %5 oranında azaldığı sıcaklık

olarak tanımlanır. Yumuşama sıcaklığı; sıvı fazın numune yüzeyinde görüldüğü sıcaklıktır. Bu sıcaklıktan itibaren sıvı fazın yüzey geriliminden dolayı numunenin şekli belirgin bir biçimde değişir. Yumuşama sıcaklığında numune köşeleri belirgin bir şekilde yuvarlaklaşır. Küre sıcaklığında numune küre şeklini alır ve numune tamamen sıvı fazdan oluşur. Bu sıcaklıkta numunenin şekli yüzey gerilimi tarafından kontrol edilmektedir. Numunenin yüksekliğinin tabanın yarısı olduğu sıcaklık yarı küre sıcaklığıdır. Sırın ergime sıcaklığı ise numune yüksekliğinin başlangıç yüksekliğinin üçte birinin altına düştüğü sıcaklık olarak tanımlanır [18]. Hazırlanan sırların ergime davranışının analizi de sırlı pişirim sıcaklığının belirlenmesi açısından önem taşımaktadır.



Şekil 2. Isı mikroskobu ile bulunan temel sıcaklıklar [18].

8. Mikroyapı

Mikroyapı tasarımında iki anahtar parametre öne çıkmaktadır; kompozisyon ve süreç değişkenleri... Çömlek sırlı oluşturmada seçilecek firin kompozisyonu kadar; fırın rejimi ve atmosferi gibi süreç değişkenleri de son mikroyapıyı belirlemede etkin rol oynamaktadır. Firinlerde kompozisyon değişikliklerinin; sırlın ısıl davranışı (sinterleme ve kristalizasyon prosesleri) üzerindeki dolayısıyla da son mikroyapı ve sırlın optik özellikleri (renk, matlık ve parlaklık vb.) üzerindeki etkisine dair bilimsel bir anlayış geliştirilmesi hedeflenmiştir [19].

Oluşan fazların tespiti için faz analizleri yapılarak bu fazları oluşturan fazlara taramalı elektron mikroskobunda incelenmektedir. Elde edilen ürünlerin mikroyapılarının taramalı elektron mikroskobu ile incelenmesi oluşan kristallerle ilgili kıyaslama yapmayı sağlamaktadır.

9. Malzeme ve Yöntem

Firit ve sır reçetelerini hazırlamak amacıyla bölgeden temin edilen ve kodlanan hammaddelerin X-ışınları floresans spektrometresi XRF-Rigaku ZSX Primus ile %'sel olarak belirlenen kimyasal analizleri (Tablo 1) Seger hesaplamalarında kolaylık sağlaması açısından mol'e çevrilmiştir (Tablo 2). Hammadde içindeki molü 0,005 molün altında bulunan oksitler tabloda gösterilmemiştir. Hammaddelerin analizi ise Rigaku Rint 2200 ile 4°/dk tarama hızıyla 2θ, 5°'den 70°'ye tarama yapılarak 40 kV ve 30 mA'da (Şekil 3-10) gerçekleştirilmiştir. Çömlek sırlarının çatlaksız olarak üretilmesi hedeflenmektedir. Sırı oluşturacak firitlerin Seger reçeteleri (1RO . xR2O3 . yRO2) belirlenmiş ve bölgemizdeki hammaddeler kullanılarak kompozisyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan firit kompozisyonlarının her biri krozelere 200 gr tartılmış, Protherm plf 150/9 fırında 5 °C/dk ısıtma hızıyla 1350°C'ye çıkılarak ve en yüksek sıcakta 1 saat tutularak ergitilmiştir. Ergitilen firitler suda şoklanmıştır (Şekil 11). 1 numaralı reçete ergimiştir. Fakat krozeden suya dökülemediği. Ergitme sıcaklığı 2 numaralı reçete için yeterli gelmemiştir. 2 numaralı sır, krozedeki ergimeden kalmıştır. 3, 4 ve 5 numaralı reçetelerden elde edilen firitler jet değirmenlerde %60 su ilavesi ile yarım saat öğütülmüş ve 45 mikronluk elekten geçirilerek litre ağırlıkları ve ford cup viskozimetre kabından akış süreleri ölçülmüştür (Tablo 3). Hazırlanan sırlar Güray Seramik ve Ava Seramik-Sır Üretim Merkezi tarafından hazırlanan iki farklı Avanos çömlek bünyesine uygulanmıştır. Sırlı bünyeler Protherm plf 150/9 fırında 5°C/dk ısıtma hızıyla 1000°C'ye çıkılarak ve en yüksek sıcaklıkta 1 saat tutularak sinterlenmiştir (Şekil 12). Bünyelerle birlikte dilatometre için hazırlanan sır (Şekil 13) ve bünye numunleri de sinterlenmiştir.

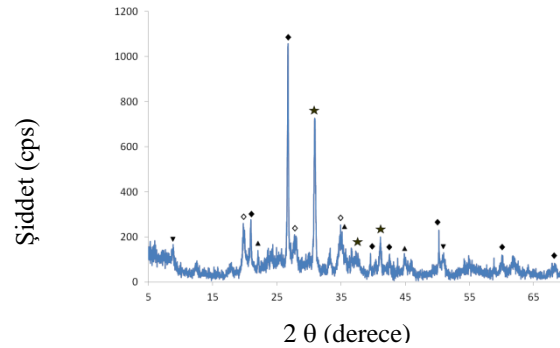
Tablo 1. Hammaddelerin kimyasal analizi (%).

Hammaddeler	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	BaO	A.Z.*
1 (Güray Ayhan küçük)	46,63	26,01	7,13	5,85	5,61	0,76	4,63	0,11	0,13	0,11	0,61	0,06	-	12,38
2 (Güray mil küçük)	46,52	21,45	7,01	4,66	2,92	0,57	4,89	0,09	0,10	0,09	0,53	0,14	-	11,02
3 (Güray sert küçük)	49,64	18,21	7,93	5,19	2,28	0,70	4,38	0,14	0,09	0,12	0,73	0,06	-	10,53
1 (Güray Ayhan küçük)	72,22	12,33	1,31	0,87	-	4,08	4,68	-	0,07	0,08	0,08	-	0,24	4,04
2 (Güray mil küçük)	46,68	20,09	7,01	5,38	2,77	0,77	4,57	0,09	0,12	0,11	0,53	0,14	-	11,74
3 (Güray sert küçük)	43,13	13,18	6,33	14,21	2,00	0,28	3,12	0,13	0,18	0,11	0,57	0,26	-	16,49
1 (Güray Ayhan küçük)	54,83	9,66	3,62	13,23	1,05	0,78	2,78	0,07	0,09	0,12	0,43	-	0,22	13,14
2 (Güray mil küçük)	70,67	11,83	1,32	1,34	0,35	2,17	4,56	-	-	0,09	0,15	-	-	7,51

*A.Z.: Ateş Zaiyatı

Tablo 2. Hammaddelerin kimyasal analizi (mol olarak).

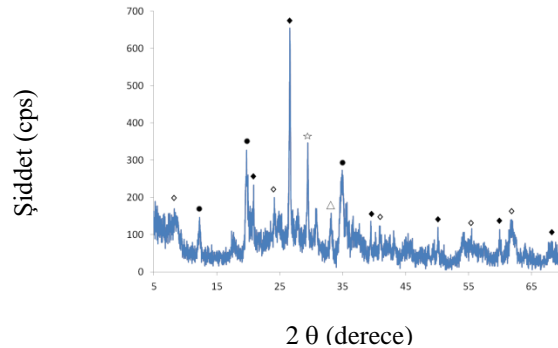
Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂
1 (Güroy Ayhan küçük)	0,777	0,255	0,044	0,104	0,140	0,012	0,049	0	0	0	0,007
2 (Güroy mil küçük)	0,775	0,210	0,043	0,083	0,073	0,009	0,052	0	0	0	0,006
3 (Güroy sert küçük)	0,827	0,178	0,049	0,092	0,057	0,011	0,046	0	0	0	0,009
1 (Güroy Ayhan küçük)	1,203	0,120	0,008	0,015	0	0,065	0,049	0	0	0	0
2 (Güroy mil küçük)	0,778	0,196	0,043	0,096	0,069	0,012	0,048	0	0	0	0,006
3 (Güroy sert küçük)	0,718	0,129	0,039	0,253	0,05	0,004	0,033	0	0	0	0,007
1 (Güroy Ayhan küçük)	0,913	0,094	0,022	0,236	0,026	0,012	0,029	0	0	0	0,005
2 (Güroy mil küçük)	1,177	0,115	0,008	0,023	0,008	0,035	0,048	0	0	0	0



2 θ (derece)

Şekil 3. 1 numaralı hammaddenin XRD analizi.

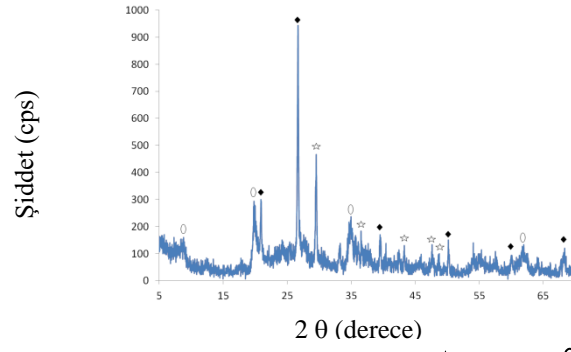
(☆:Dolomit, ◇:İllit, ◆:Kuvars, ▼:Biotit, ▲:Ankerit).



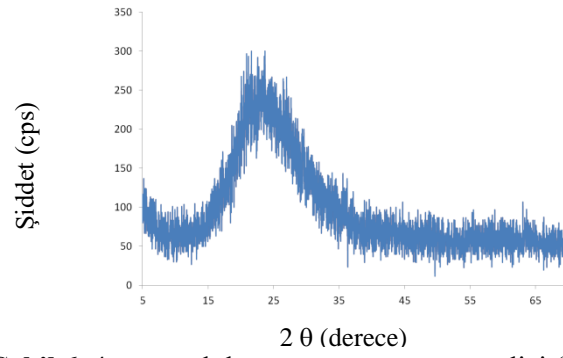
2 θ (derece)

Şekil 4. 2 numaralı hammaddenin XRD analizi.

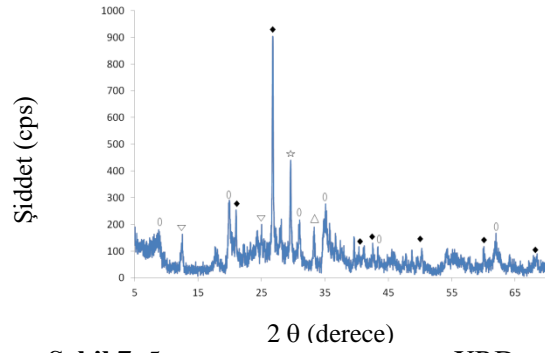
(☆:Kalsit, ◇:İllit, ◆:Kuvars, ●:Kaolinit, Δ:Kalsiyum Alüminyum Oksit).



Şekil 5. 3 numaralı hammaddenin XRD analizi (☆:Kalsit, 0:Muskovit, ◆:Kuvars).

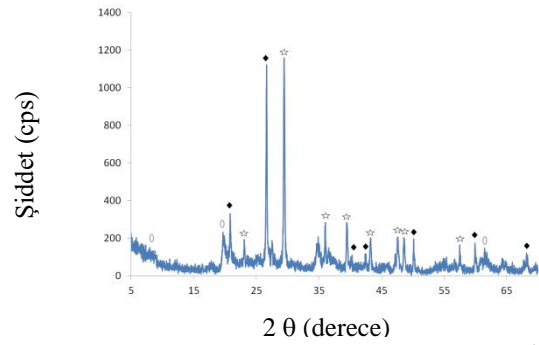


Şekil 6. 4 numaralı hammaddenin XRD analizi (Camsı faz).

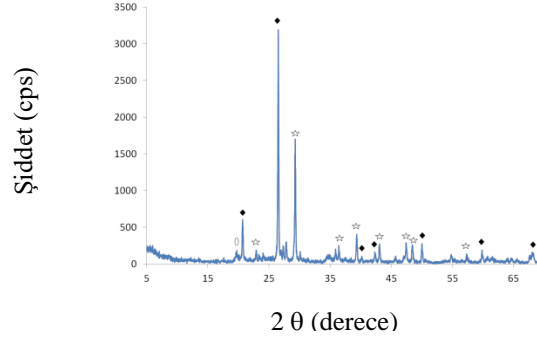


Şekil 7. 5 numaralı hammaddenin XRD analizi.

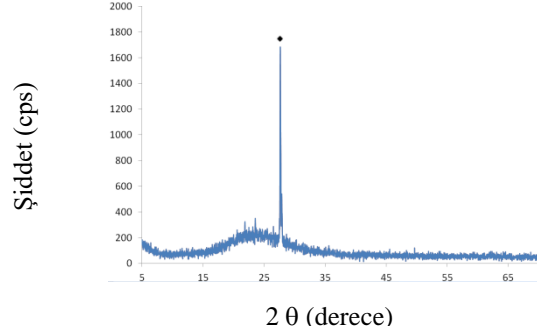
(☆:Kalsit, 0:Muskovit, ◆:Kuvars, ▽:Amesit, △:Kalsiyum Alüminyum Oksit).



Şekil 8. 6 numaralı hammaddenin XRD analizi (☆:Kalsit, 0:Muskovit, ◆:Kuvars).



Şekil 9. 7 numaralı hammaddenin XRD analizi (☆:Kalsit, ○:Muskovit, ◆:Kuvars).



Şekil 10. 8 numaralı hammaddenin XRD analizi (◆:Kuvars).

Reçete 1

1 RO	x R ₂ O ₃	y RO ₂
0,543 CaO	0,553 Al ₂ O ₃	0,016 TiO ₂
0,10 MgO	0,097 Fe ₂ O ₃	4,412 SiO ₂
0,169 Na ₂ O		1,4 B ₂ O ₃
0,187 K ₂ O		

Bölgemizin hammaddelerinden 4 ve 6 numaralı hammaddeler kullanılarak reçete 1 hazırlanmıştır. 2,48 mol 4 numaralı hammadde ve 2 mol 6 numaralı hammadde kullanılmıştır. Ayrıca borik asit de ergiticiliği kolaylaştırmak üzere 1,4 mol olarak ilave edilmiştir.

Hammaddeler (ağ. %):

Hammadde 4: 46,37

Hammadde 6: 37,39

Borik asit: 16,23

Toplam: 99,99 gr

Reçete 2

1 RO	x R ₂ O ₃	y RO ₂
0,593 CaO	0,532 Al ₂ O ₃	0,017 TiO ₂
0,198 MgO	0,094 Fe ₂ O ₃	3,521 SiO ₂
0,063 Na ₂ O		1,4 B ₂ O ₃
0,144 K ₂ O		

Hammaddelerden 1, 7 ve 8 numaralı hammaddeler kullanılarak reçete 2 hazırlanmıştır. 1 mol 1 numaralı hammadde, 2 mol 7 numaralı hammadde ve 0,78 mol 8 numaralı hammadde kullanılmıştır. Borik asit Reçete 1’de belirlenen miktarda 1,4 mol olarak ilave edilmiştir.

Hammaddeler (ağ. %):

Hammadde 1: 21,51

Hammadde 7: 43,03

Hammadde 8: 16,78

Borik asit: 18,67

Toplam: 99,99 gr

Reçete 3

1 RO	x R ₂ O ₃	y RO ₂
0,40 CaO	0,25 Al ₂ O ₃	2,8 SiO ₂
0,60 Na ₂ O		0,30 B ₂ O ₃

Hammaddeler (ağ. %):

CaO: 6,59

Boraks: 33,75

Özsüz Avanos Kaoleni (Hammadde 8): 18,99

Kuvars: 40,64

Toplam: 99,97 gr

Reçete 4

1 RO	x R ₂ O ₃	y RO ₂
0,40 CaO	0,30 Al ₂ O ₃	2,0 SiO ₂
0,10 BaO		0,60 B ₂ O ₃
0,20 ZnO		0,20 TiO ₂
0,30 MgO		

Hammaddeler (ağ. %):

Kolemanit: 25,17

BaCO₃: 6,01

MgCO₃: 7,69

ZnO: 4,95

Özsüz Avanos Kaoleni (Hammadde 8): 29,31

TiO₂: 4,87

Kuvars: 22

Toplam: 100,00

Reçete 5

1 RO	x R ₂ O ₃	y RO ₂
0,80 Na ₂ O	0,20Al ₂ O ₃	2,3 SiO ₂
0,10 MgO		0,40 B ₂ O ₃
0,10 ZnO		

Hammaddeler (ağ. %):

Boraks: 54

MgO: 1,41

ZnO: 2,86

Özsüz Avanos Kaoleni (Hammadde 8): 18,26

Kuvars: 23,36

Toplam:99,89

Tablo 3. Sırların litre ağırlıkları ve akış süreleri.

	3	4	5
Litre ağırlığı (gr/L)	1418	1495	1404
Akış Süresi (sn)	18,3	12,4	14,5



(a)



(b)



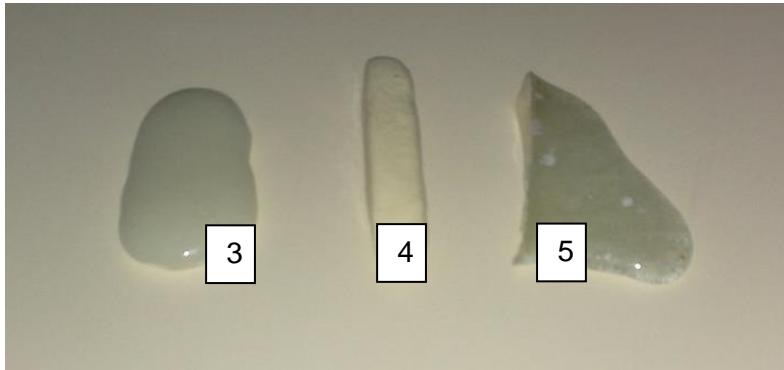
(c)

Şekil 11. 3 (a), 4 (b), 5 (c) numaralı fritler.



Şekil 12. İki farklı bünye üzerine uygulanarak sinterlenen sırlı numuneler.

Sinterlenen sırlı numuneler incelendiğinde (Şekil 12) 3 numaralı sırda şeffaf sır içinde oluşmuş beyazlıklar şeklinde bor tülü oluşumu gözlenmektedir. Şekil 12’de 4 numaralı sırda oluşan kristal fazlar sonucunda sır bünyeyi tamamen kaplamıştır. 5 numaralı sır ise şeffaftır (Şekil 12). Bünyelerin rengi görülebilmektedir.



Şekil 13. Dilatometre için sinterlenen 3, 4, 5 numaralı sırlar.

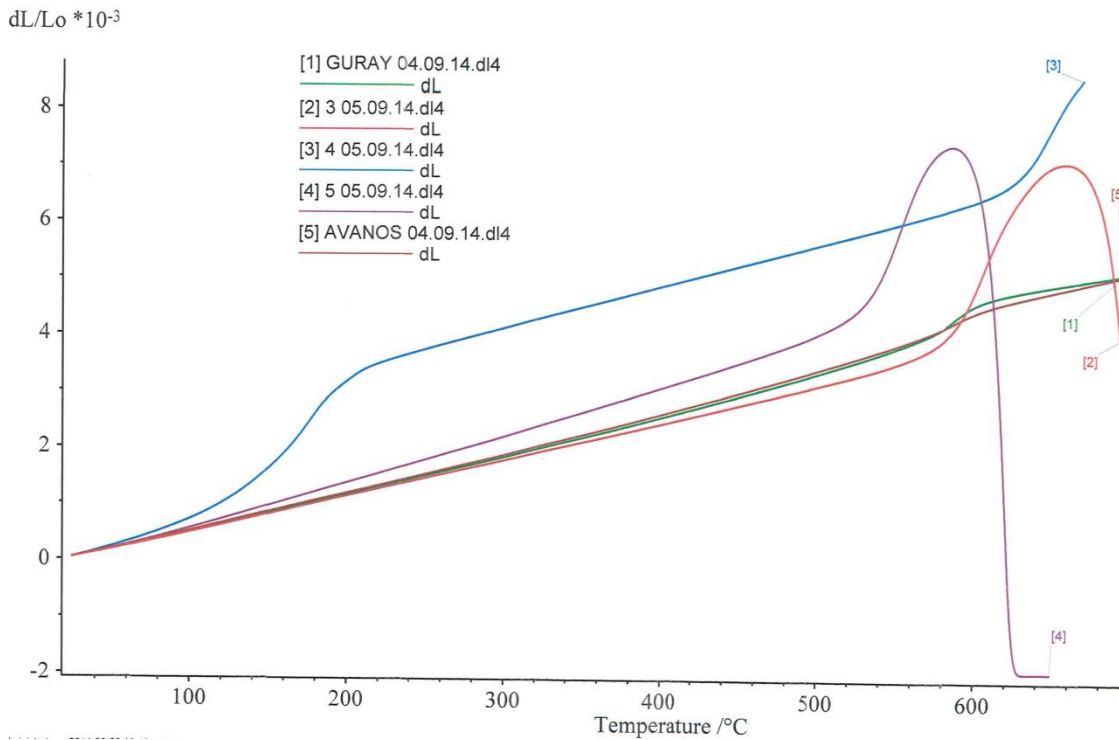
Sır ve bünye dilatometre numuneleri cihaza yerleştirilmek üzere 50 mm x 5 mm x 5 mm ebatlarında hassas kesme cihazında kesilmiştir. Netzsch marka dilatometre cihazında 10°C/dk ısıtma hızıyla 650°C’ye kadar ısıtılarak uzama miktarları tespit edilmiştir (Şekil 14).

580°C altındaki sıcaklıklarda 4 ve 5 numaralı sırlar, bünyelere göre daha fazla uzama göstermiştir. 3 numaralı sırnın ise 580°C altındaki sıcaklıklarda uzaması en düşüktür. Sır ve bünyelerin 20-400°C arasındaki ısı genleşme katsayıları da hesaplanarak Tablo 4’te

verilmiştir. Kullanım esnasında bir problem yaşanmaması için sıranın ısıl genleşme katsayısının bünyeninkinden daha küçük olması ve aradaki ısıl genleşme katsayısı farkının en fazla $5.10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ olması gerekmektedir. Güray Seramik ve Ava Seramik Üretim Merkezi'nin çömlek bünyelerinin ısıl genleşme katsayıları sırasıyla $67.10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ve $68.10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 'dir. Bünyelerin ısıl genleşme katsayıları yaklaşık aynıdır. Her iki bünyenin ısıl genleşme katsayısından küçük ve aradaki farkın $5.10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 'den az olduğu sır kompozisyonu sadece 3 numaralı sırdır. Bu sır ile sırlanan bünyeler hiçbir çatlama olmadan pişirme işlemlerinde kullanılabilir. 5 numaralı sıranın sinterleme işlemi sonrasında her iki bünyede de çatladığı görülmektedir (Şekil 1). Fırından çıkarıldıktan sonra 4 numaralı sıranın yüzeyinde çatlak oluşumu görülmemiştir. Çömleklerin 4 numaralı sırla sırlandığı takdirde kullanım esnasında ısıtma-soğuma esnasında oluşan genleşme farkına bağlı olarak çatlayacağı düşünülmektedir. Çünkü ısıl genleşme katsayısı bünyelerinkinden çok yüksektir.

Tablo 4. Numunelere göre ısıl genleşme katsayıları.

Numune	Isıl genleşme katsayısı ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
Güray Seramik'in çömlek bünyesi	67.10^{-7}
3 numaralı sır	64.10^{-7}
4 numaralı sır	129.10^{-7}
5 numaralı sır	81.10^{-7}
Ava Seramik-Sır Üretim Merkezi'nin çömlek bünyesi	68.10^{-7}



Şekil 14. Numunelerin dilatometre eğrileri

(1: Güray Seramik'in çömlek bünyesi, 2: 3 numaralı sır, 3: 4 numaralı sır, 4: 5 numaralı sır, 5: Ava Seramik Üretim Merkezi'nin çömlek bünyesi.

Ürünlerin kromatik koordinatları (L^* , a^* , b^*) Minolta CM-3600d renk ölçüm cihazı ile yapılmış ve elde edilen renk değerleri kıyaslanmıştır. Deney plakaları dışında, aynı kil bünyelerden artistik formlar şekillendirilerek dokulu yüzeylerdeki etkileri gözlemlenmiştir.

Bünyelerin, sırların ve sırlı ürünlerin kromatik koordinatları, Seramik Araştırma Merkezi'nde (Eskişehir) Minolta CM-3600d renk ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Tablo 5'te Ava Seramik-Sır Ür. Merk. Bünyesinin Güray Seramik bünyesine göre L^* açıklık değerinin daha yüksek olduğu, a^* kırmızılık ve b^* sarılık değerlerinin ise daha düşük olduğu görülmektedir. Sırlar arasında en yüksek L^* açıklık değerine ($L^*:87,23$) ve b^* sarılık değerine ($b^*:20$) 4 numaralı sır sahiptir. a^* negatif olduğunda yeşilliği ifade etmektedir. Yeşillik değeri sıfıra en yakın olan yani yeşilliği en az olan da 4 numaralı sırdır. Tablo 6'da sırlı bünyeler incelendiğinde 3 numaralı sırların Güray Seramik bünyesine daha kalın uygulanması nedeniyle renk değerlerinden L^* değeri miktarı daha açıktır. Güray Seramik bünyesine sırlanan 3 numaralı sır daha beyazdır ($L^*: 56,61$). Aynı sırların a^* kırmızılık değeri ve b^* sarılık değerleri de yine kalınlığın fazla olması nedeniyle daha düşük çıkmıştır. 4 ve 5 numaralı sırların her iki bünyede elde edilen renk değerleri birbirine yakın elde edilmiştir. 4 numaralı sır, en yüksek L^* açıklık değerini (Güray Seramik bünyesine sırlandığında $L^*: 81,56$ ve Ava Seramik-Sır Ür. Merk. Bünyesine sırlandığında $L^*: 80,14$) ve en yüksek b^* sarılık (Güray Seramik bünyesine sırlandığında $b^*: 16,70$ ve Ava Seramik-Sır Ür. Merk. Bünyesine sırlandığında $b^*: 16,29$) değerlerine sahiptir. Sırların ürünlerde etkisini görmek amacıyla kırmızı çamurdan dekoratif ürünler hazırlanmıştır. Bu ürünler 900 °C'de sinterlendikten sonra Avanos çömlükleri için üretilen sırlarla sırlanmış ve sırlı ürünler 1000 °C'de pişirilmiştir. Şekil 15-17'de, sırların artistik seramik bünyelerinde uygulamaları görülmektedir.

Tablo 5. Bünyelerin ve sırların kendi başlarına renk değerleri.

	L^*	a^*	b^*
Ava	52,87	19,84	18,72
Güray	50,70	21,22	24,56
3	62,41	-1,89	3,64
4	87,23	-0,64	20
5	51,86	-2,01	2,73

Tablo 6. Bünyeler üzerine sırlanan ürünlerin renkleri.

Bünyeler	Uygulanan sırlar	L*	a*	b*
Ava	3	47,74	9,61	8,83
	4	80,14	-1,35	16,29
	5	38,65	13,04	14,09
Güray	3	56,61	6,49	3,94
	4	81,56	-1,29	16,70
	5	38,37	13,79	14,25

Araştırma kapsamında hazırlanan üç farklı sır, artistik seramik bünyelerde uygulanarak, dokulu yüzeylerdeki etkileri incelenmiştir. Sırın artistik etkilerinin dokulu olan yüzeylerde başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür. Şekil 15, 16 ve 17’de sırların görselleri verilmiştir.

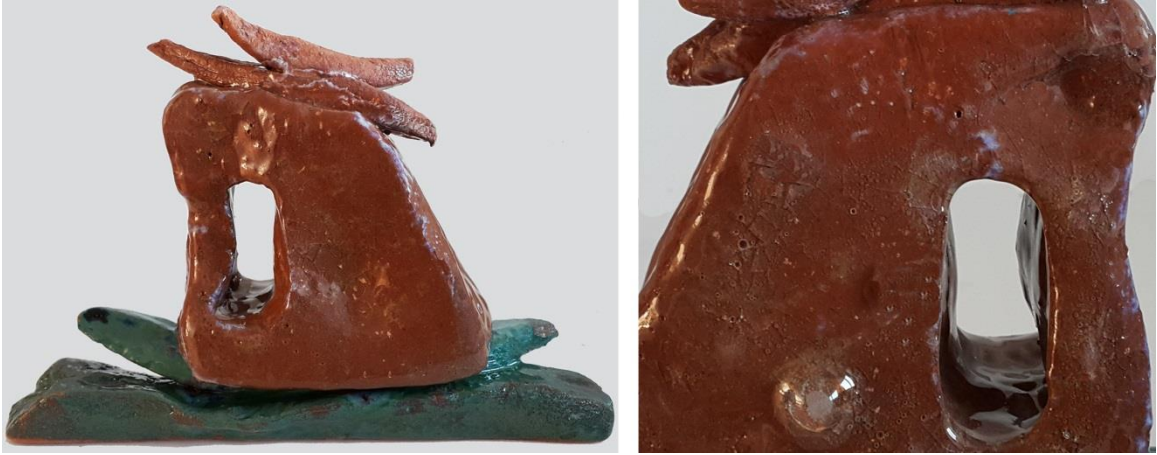
**Şekil 15.** 3 numaralı sırlın uygulama örneği.

Betül AYTEPE, 1050°C, Elle Şekillendirme, 20x22x12 cm, 2015.



Şekil 16. 4 numaralı sırn uygulama örneği.

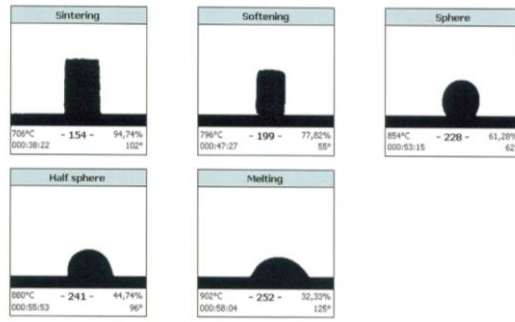
Betül Aytepe, 1050°C, Elle Şekillendirme, 15x18x10 cm, 2015.



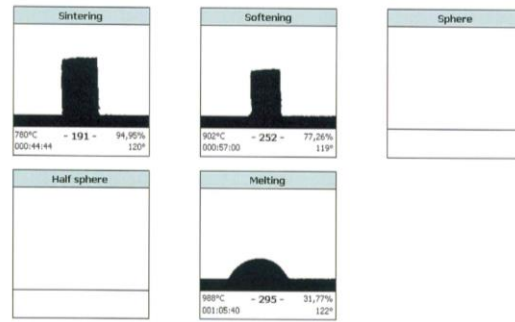
Şekil 17. 5 numaralı sırn uygulama örneği.

Betül Aytepe, 1050°C, Elle Şekillendirme, 25x20x13 cm, 2015.

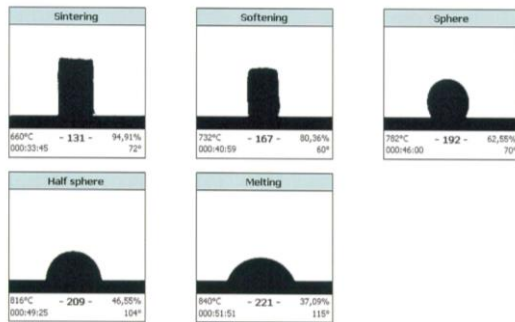
Hazırlanan sırlar için ısı mikroskobu ile bulunan temel sıcaklıklar Şekil 18-20'de yer almaktadır. Şekil 21'de tüm sırların ergime davranışı aynı grafikte görülmektedir. 5 numaralı sırn sinterlenme, yumuşama, küre, yarı-küre ve ergime sıcaklıkları en düşüktür. 3 numaralı sırn temel sıcaklıkları daha 5 numaralı sıra kıyasla daha yüksektir. Sinterleme, yumuşama ve ergime sıcaklıkları en yüksek olan sır 4 numaralı sırdır. Şekil 19'da görüldüğü üzere 4 numaralı sırda küre ve yarı-küre sıcaklıkları görülmeden ergime gerçekleşmiştir.



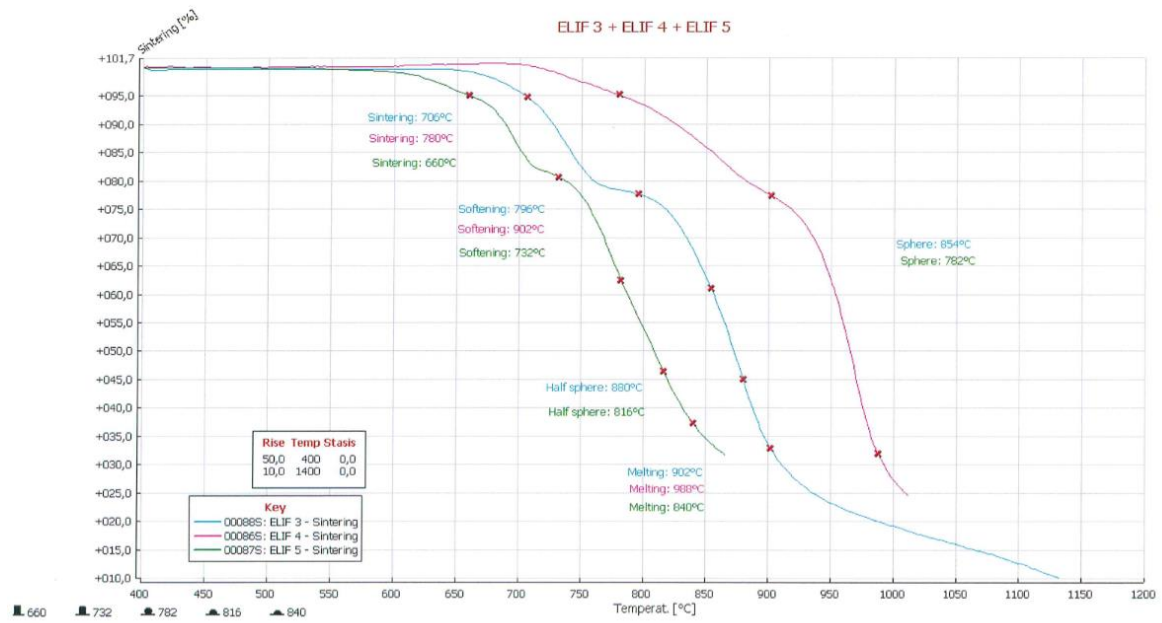
Şekil 18. Hazırlanan 3 numaralı sıvı için ısı mikroskobu ile bulunan temel sıcaklıklar.



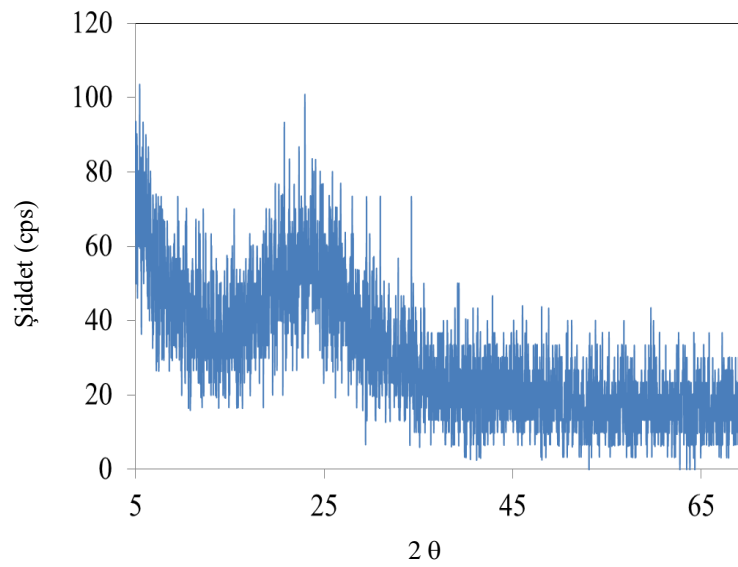
Şekil 19. Hazırlanan 4 numaralı sıvı için ısı mikroskobu ile bulunan temel sıcaklıklar.



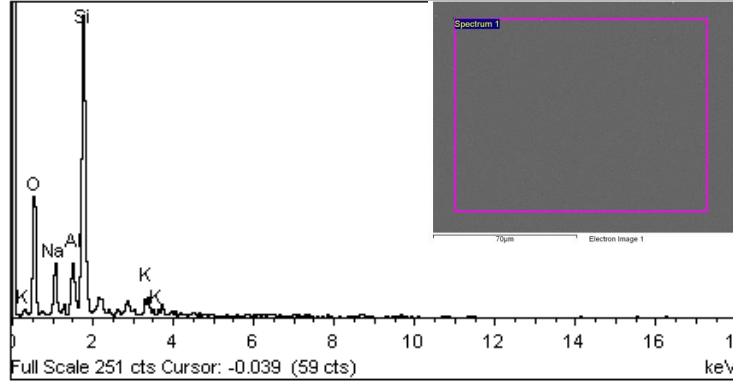
Şekil 20. Hazırlanan 5 numaralı sıvı için ısı mikroskobu ile bulunan temel sıcaklıklar.



Şekil 21. Tüm sırların ergime davranışı.



Şekil 22. 5 numaralı sıra ait XRD analizi.



Şekil 23. 5 numaralı sıra ait SEM görüntüsü.

Şekil 21'deki XRD sonuçlarına göre 5 numaralda kristaller oluşmadığı ve amorf fazdan oluştuğu belirlenmiştir. SEM-EDX sonuçlarına göre (Şekil 22) camsı faz, %10,94 Na₂O, %9,29 Al₂O, %77,21 SiO₂, %2,56 K₂O içermektedir.

10. Sonuçlar ve Tartışma

Isıl genişleme katsayısının belirlenmesi, üründe zaman içerisinde görülebilecek problemleri önceden tespit etmeyi sağlamaktadır. Sır-bünye uyumunun olabilmesi için sırnın ısıl genişleme katsayısının bünyeden küçük olması ve aradaki farkın da en fazla $5 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ olmasıyla mümkün olmaktadır. Araştırmanın sonucunda çömlek bünyeleri üzerine uygulandığında çatlak oluşumu gerçekleşecek ve çatlak oluşmayacak sır kompozisyonları belirlenmiştir.

3 numaralı sır reçetesinin ısıl genişleme katsayısı açısından Avanos çömleklerine uygun olduğu tespit edilmiştir. Bu sır ile sırlanan çömleklerde pişirme işlemleri sırasında herhangi bir çatlama görülmeyecektir. Çömleklerde güven içinde pek çok defa yemek pişirilebilecek, endüstriyel amaçlı kullanılabilir ve ürünlerde problem olmayacaktır. 4 ve 5 numaralı sırlar, artistik amaçlı kullanılabilir yapıdadır.

3 numaralı sırda şeffaf sır içinde oluşmuş beyazlıklar şeklinde bor tülü etkileri gözlenmektedir. Şekil 15'te kilin kıvrımlarının olduğu yerlerde bor tülü etkisi ile renk tonları ortaya çıkmıştır. Artistik açıdan değerlendirildiğinde, oldukça başarılıdır.

4 numaralı sırda kristal fazlar oluşmuş ve sonucunda renkli bir sır elde edilmiştir. En yüksek L* açıklık değerine ve b* sarılık değerine 4 numaralı sır sahiptir. Şekil 16'da sırnın incelik, kalınlık ve ayrıca yüzeydeki yükseklik ve alçaklık durumuna göre artistik efektler oluşmuştur. Sonuç başarılıdır.

5 numaralı sır ise şeffaftır. Bünyelerin rengi görülebilmektedir. Şekil 17’de görülen sır, şeffaf camsı bir tabaka şeklindedir. Avanos kilinde, kalın atılan alanlarda çatlak etkileri ortaya çıkmış ve bazı yerlerde yoğun kalınlıklar gözlenmiştir.

11. Öneriler

- 3, 4 ve 5 numaralı sırlara renklendirici oksitler ve pigment boyalar katılarak farklı tonlarda renkli sırlar elde edilebilir.
- Avanos bölgesinde yer alan kil yatakları ve hammaddeler özellikle çömlekçilikte plastikliği ve çömlek tornasında başarıyla çekilmesine uygunluğu açısından önemli bir yere sahiptir. Tek sorun bünyenin içine karışan kireçtir. Kireç sorununu çözümenin bir yolu, ürünleri bisküvi pişiriminden sonra suda bekletmektir. Ancak bu kesin bir sonuç değildir. Avanos ustaları, Avanos’un odun yakıtlı yöresel Kara Fırınında 700°C civarında ilk pişirimi yapmaktadırlar. Bu ısı kireç taşının çömlekten uzaklaşma sıcaklığının altında kalmaktadır. Kireç sorununun çözümlenebilmesi için bisküvi pişiriminin 700-750°C’de değil daha yüksek derecelerde yapılması gerekmektedir. Böylece karbonatların çömleğin yapısından uzaklaşması sağlanacak ve atmalar engellenebilecektir.

12. Kaynaklar

[1] Y. İşçen, Avanos Yaşam ve Gezi Rehberi, Avanos Belediyesi Kültür Yayınları-03, Koza Yayın Dağıtım A.Ş., Ankara, 37-79, 2011.

[2] Nevşehir İl Yıllığı, Başbakanlık Basımevi, 205,1998.

[3] Nevşehir İli, Komisyon: E. Güney, H. Güney, H. Güney, S. Güney, Matbaa 13, İstanbul, 84, 1974.

[4] T.C. Nevşehir Valiliği, Nevşehir Kültür Envanteri, Koordinatör: M. Coşkun, 292, 2009.

[5] S. Ünal, Avanos ve Kınık Çömlekçiliğinden Kişisel Yorumlara, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, 6-14, 1989.

[6] B. Hayırsever, Avanos Çömlekçiliği, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, 1997, 8.

[7] M. E. Erdiñ, Kımık (Pazaryeri-Bilecik) Çömlekçiliğinin Sorunları, Kilinin Karakterizasyonu, Çömleklerine B₂O₃ İçerikli Transparant ve Renkli Sır Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.

[8] D. Çakar, Çömlekçi Çamuruna Uygun Kurşunsuz Ham Sır Araştırması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1993.

[9] O. Demir, Avanos Çömlekçi Çamuru Üzerine Ham Sırüstü (Mayolika) Dekor Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, 2011.

[10] E. Sertalp, Avanos Seramik ve Çömlek Atölyelerinde Çıraklık Eğitimi Yoluyla Meslek Edinmiş Elemanların Durumu Üzerine Bir Araştırma, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, 2005.

[11] K. Pekkan, Zirkonsuz Opak Firit Üretimi ve Hızlı Pişirim Duvar Karosu Sırlarının Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.

[12] A. Gönül, ZrO₂-CaO-MgO-SiO₂ (ZrCMS) Firit Esaslı, Yüksek Aşınma Dayanımlı Yer Karosu Sırlarının Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.

[13] Seramik Teknolojisi, Ateş Arcasoy, Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Anasanat Dalı Yayınlar No:2, İstanbul, 1986.

[14] Uygulamalı Seramik Teknolojisi 1, Editör: Rasih Ener Oyman, Çeviren: İlker Özkan, Sacmi.

[15] H. Fraser, Seramik Hataları ve Çözüm Yöntemleri, Çevirenler: Zeliha Mete ve İlker Özkan, Karakalem Kitabevi Yayınları, 2010.

[16] V.C. Gupte, Expressing Colours Numerically, Colour Measurement, Editör: M.L. Gulrajani, Woodhead Publishing Limited, Philadelphia, PA, U.S.A., 70, 2010.

[17] K. Nassau, The Physics and Chemistry of Color: The Fifteen Causes of Color, John Wiley, U.S.A., 20, 2001.

[18] B. Yıldız, Cam Seramik Sırlar-Derleme, 8. Uluslararası Eskişehir Pişmiş Toprak Sempozyumu, Eskişehir Tepebaşı Belediyesi Yayını, 267-286, 2014.

[19] B. Yıldız, Diopsit Esaslı Duvar Karosu Sır ve Angoplarının Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.