150657

KONYA-ÇUKURÇİMEN VE DOĞANHİSAR ÇÖMLEKÇİ KİLLERİNİN KARAKTERİZASYONU VE RENKLENDİRİCİ MALZEME OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Şerife YALÇIN YASTI
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak – 2004

150653

KONYA-ÇUKURÇİMEN VE DOĞANHİSAR ÇÖMLEKÇİ KİLLERİNİN KARAKTERİZASYONU VE RENKLENDİRİCİ MALZEME OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

Şerife YALÇIN YASTI
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak – 2004

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Şerife Yalçın Yastı'nın Konya-Çukurçimen Ve Doğanhisar Çömlekçi Killerinin Karakterizasyonu ve Renklendirici Malzeme Olarak Değerlendirilmesi başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans (Doktora) tezi 13.02.2004 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	**: Yrd. Doç. Dr. Münevver ÇAKI**	.....
Üye	**: Prof. Dr. Nuran AY**	.....
Üye	**: Doç. Dr. Bekir KARASU**	.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17.02.2004 **... tarih ve ...**6/3**... sayılı kararıyla onaylanmıştır.**

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Altuğ İFTAR
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KONYA-ÇUKURÇİMEN VE DOĞANHİSAR ÇÖMLEKÇİ KİLLERİNİN KARAKTERİZASYONU VE RENKLENDİRİCİ MALZEME OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

ŞERIFE YALÇIN YASTI

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Münevver ÇAKI

2004, 99 sayfa

Bu tezde Konya Bölgesi Çukurçimen ve Doğanhisar kırmızı killerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri araştırılmış ve elde edilen veriler doğrultusunda bu killerin renk verici özelliği ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.

Her iki yöreye ait killerin erime derecelerinin 1200°C'den yüksek olması, bu killerin %4 -%7,5 arası demir içermeleri yüksek dereceli pişen sırlarda renklendirici malzeme(pigment) olarak kullanılabilmeleri için bir avantaj oluşturmaktadır. Bu konudaki çalışmanın, ilk aşamasında kırmızı killerin ham, 1000°C ve 1100°C`lerde kalsine edilmiş halleri renklendirici olarak kullanılmış, ikinci aşama olarak da Çukurçimen yöresi kili(ÇÇ), alüminyum oksit, mangan oksit üçlüsü ve yine çukurçimen kili(ÇÇ), çinko oksit, krom oksit üçlüsüne ait çeşitli bileşim miktarlarında pigmentler hazırlanmıştır. Elde edilen tüm pigmentler 1200°C`de olgunlaşan şeffaf sıra %3`ten %25`e kadar artan oranlarda ilave edilerek renk özellikleri incelenmiştir.

Sonuç olarak uzun yıllardır çömlek yapımında kullanılan bu killerin renklendirici malzeme olarak da değerlendirilebileceği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kırmızı Kil, Pigment, Çömlek

ABSTRACT

Master of Science Thesis

THE CHARACTERIZATION AND EVALUATION AS A COLORANT MATERIAL OF ÇUKURÇİMEN AND DOĞANHİSAR POTTERY CLAYS IN KONYA

ŞERIFE YALÇIN YASTI

Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Program

Supervisor: Ass. Prof. Dr. Münevver ÇAKI
2004, 99 pages

In this study, physical and chemical features of Çukurçimen and Doğanhisar pottery clays have been studied and according to data obtained, some studied relating to the chromophore feature of these clays have been carried out.

That the melting points of these clays from these two districts are higher than 1200°C and these clays include iron between %4-%7,5 is an advantage to use them as a pigment in the glaze which is baked in high temperature. In this study, firstly the position of these red clays as crude and calcined at 1000°C and 1100°C were used as pigment, secondly some pigment in various amounts relating to Çukurçimen clay (ÇÇ), aluminium oxide, manganese oxide trio were prepared. Added to transparent glaze which was matured at 1200°C in the amounts increasing from %3 to %25, all pigments have been studied to learn their color features.

As a result, it has been observed that these clays having been used in pottery for ages can be exploited as pigment.

Key Words: Red Clay, Pigment, Pottery

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada bilgi ve tecrübesinden istifade ettiğim değerli danışman hocam Yard. Doç. Dr. Münevver **ÇAKI** başta olmak üzere deney aşamasında bana yardımcı olan Araştırma Görevlileri Ayşe KALEMTAŞ, İrfan TÖRE ve Boğaç POYRAZ ile değerli arkadaşım Esra ÖZCAN'a; Çalışmalarımın çoğunu gerçekleştirdiğim Konya Selçuk Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Bölüm Başkanı Sayın Hocam Doç. Mezahir AVŞAR'a Araştırma Görevlileri Egemen IŞIK ve Naile SALMAN'a, Jeoloji Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi İsmail İNCE'ye, Çukurçimenliler Yardımlaşma ve Dayanışma Derneği Başkanı Halil ÖZTOPRAK'a, Konya Çimento Ar-Ge Şefi Tülin Hanıma, Konya Selçuklu Krom Ar-Ge Şefi Uğur KOCA ve diğer Ar-Ge çalışanlarına, Selçuklu Seramik işletmesi sahibi Faruk ACAR'a, Kalaçlar firması sahibi Murat KALAÇLAR ile çalışmalarımın tüm evresinde bana maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili eşim Mehmet YASTI'ya ve aile büyüklerime, en çok da yanında olamadığım biricik kızım Elif'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i

ABSTRACT ii

TEŞEKKÜR iii

İÇİNDEKİLER iv

ŞEKİLLER DİZİNİ v

ÇİZELGELER DİZİNİ vi

1. GİRİŞ 1

2. ANADOLU ÇÖMLEKÇİLİĞİ VE GÜNÜMÜZ ÇÖMLEK ÜRETİM MERKEZLERİ 2

3. ÇUKURÇİMEN VE DOĞANHİSAR ÇÖMLEKÇİLİĞİNİN DÜNÜ, BUGÜNÜ 5

3.1. Çukurçimen Çömlekçiliği 5

3.2. Doğanhisar Çömlekçiliği 11

4. SERAMİK MALZEMELERİN RENKLENDİRİLMESİ 19

4.1. Renk Nedir 19

4.1.1. Rengin Ölçülmesi 19

4.2. Pigment Nedir 21

4.2.1. Seramik Endüstrisinde İnorganik Pigmentlerin Üretimi 22

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 25

5.1. Deneylerde Kullanılan Hammaddeler 25

5.2. Deneylerde Kullanılan Alet ve Cihazlar 26

5.3. Hammadde Karakterizasyon Testleri 27

5.3.1. Kimyasal Analiz 27

5.3.2. Ateş Kaybı Miktarı 27

5.3.3. Pişme Rengi Tayini 28

5.3.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Deneyi 28
5.3.5. X Işınları Difaktometresi (XRD) Analizi 28
5.3.6. Yoğunluk Tayini 28
5.3.7. Kuru Küçülme, Pişme Küçülmesi ve
Boyutça Küçülme Deneyleri 29
5.3.8. Su Emme Deneyi 29
5.3.9. Kuru Mukavemet Tayini 29
5.3.10. Optimum Elektrolit Miktarı Tayini 30
5.4. Seramik Pigmentlerin Hazırlanması ve Uygulanması 31

6. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME 38
6.1. ÇÇ, DH4, DH5, DH6 Killerinin Kimyasal, Mineralojik ve
Fiziksel Özellikleri 38
6.2. ÇÇ, DH4, DH5 ve DH6 Killerinden Elde Edilen Pigmentlere Ait
Sonuçlar 47
6.2.1. ÇÇ-Al_2O_3-MnO_2 Üç Bileşenli Pigmentler 57
6.2.2. ÇÇ-ZnO-Cr2O3 Üç Bileşenli Pigmentler 74

7. GENEL DEĞERLENDİRME 96

8. KAYNAKLAR 98

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

3.1. Çukurçimen Kale ören yeri 5
3.2. Çukurçimen-Kale'de bulunan seramik parçaları..... 5
3.3. Çukurçimen testiciliğinde kullanılan ocaklardan biri.... 7
3.4. Çukurçimen çömlekçi tornası..... 8
3.5. Çukurçimen'de üretimi yapılan yöresel çömlek ürünlerinden örnekler.. 9
3.6. Soldan sağa; tuzluk-kürdanlık takımı, bardak, şamdan, oyuncak 10
3.7 Bir yapı malzemesi olan baca ve kullanımına örnek..... 10
3.8 Çukurçimen'de üretilmiş tuğlalardan yapılan minare 11
3.9. Doğanhisar'ın genel görünümü..... 12
3.10. Doğanhisar çömlek atölyelerinin kullanımına tahsis edilen ocak 13
3.11. Ocaktan gelen toprağın ıslatılıp dinlendirilmesi 14
3.12. Islatılmış toprağın valsli ezme makinesinden geçirilmesi..... 15
3.13. Çamurun tornada el ile şekillendirilmesi..... 15
3.14. Çömlekçi fırınının üstten görünüşü..... 16
3.15. Doğanhisar çömlekçi fırınının önden görünüşü 17
3.16. Doğanhisar testilerinden örnekler1 18
4.1. Renk parametrelerinin renk uzayında görülmesi..... 20
5.1. Ham killerin direk pigment olarak kullanılması aşamaları 32
5.2. Killerden kalsinasyon yoluyla pigment üretilmesi aşamaları..... 33
5.3. ÇÇ-Al_2O_3-MnO_2 üç bileşenli sisteminde hazırlanan pigment harmanları..... 35
5.4. ÇÇ-ZnO- Cr_2O_3 üç bileşenli sisteminde hazırlanan pigment harmanları..... 36
6.1. ÇÇ kırmızı kilinin TG/DTA grafiği 40
6.2. DH4 kırmızı kilinin TG/DTA grafiği..... 40
6.3. DH5 kırmızı kilinin TG/DTA grafiği..... 41
6.4. DH6 kırmızı kilinin TG/DTA grafiği..... 41
6.5. ÇÇ kilinin XRD Analizi..... 43
6.6. DH4, DH5ve DH6 killerinin XRD Analizleri 43
6.7. ÇÇ ve DH4 killerine ait elektrolit miktarı-viskozite grafiği..... 45

6.8. DH5 ve DH6 killerine ait elektrolit miktarı-viskozite grafiği.....45
6.9. Kırmızı killerin 1200°C'deki pişme renkleri..... 47
6.10. ÇÇ kilinin doğrudan renklendirici olarak sır içinde artan oranlarda kullanılması.....48
6.11. DH4 kilinin doğrudan renklendirici olarak sır içinde artan oranlarda kullanılması.....49
6.12. DH5 kilinin doğrudan renklendirici olarak sır içinde artan oranlarda kullanılması.....50
6.13. DH6 kilinin doğrudan renklendirici olarak sır içinde artan oranlarda kullanılması..... ...51
6.14. 1100°C'de kalsine olmuş ÇÇ, DH4, DH5 ve DH6 killerinin XRD analizleri.....52
6.15. 1100°C'de kalsine edilen ÇÇ'nin reklendirici olarak sır içinde artan oranlarda kullanılması.....53
6.16. 1100°C'de kalsine edilen DH4'ün reklendirici olarak sır içinde artan oranlarda kullanılması..... 54
6.17. 1100°C'de kalsine edilen DH5'in reklendirici olarak sır içinde artan oranlarda kullanılması..... 55
6.18. 1100°C'de kalsine edilen DH6'nın reklendirici olarak sır içinde artan oranlarda kullanılması.....56
6.19. Mn serisi pigmentlerin XRD analizleri.....60
6.20. Mn-1 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....61
6.21. Mn-2 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....62
6.22. Mn-3 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....63
6.23. Mn-4 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....64
6.24. Mn-5 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....65
6.25. Mn-6 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....65
6.26. Mn-7 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....66
6.27. Mn-8 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....67
6.28. Mn-9 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....68
6.29. Mn-10 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....69
6.30. Mn-11 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....70

6.31. Cr serisi pigmentlerin XRD analizleri.....77
6.32. Cr-1 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....78
6.33. Cr-2 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....79
6.34. Cr-3 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....80
6.35. Cr-4 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....81
6.36. Cr-5 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....82
6.37. Cr-6 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....83
6.38. Cr-7 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....84
6.39. Cr-8 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....85
6.40. Cr-9 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....86
6.41. Cr-10 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....87
6.42. Cr-11 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....88
6.43. Cr-12 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....89
6.44. Cr-13 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması.....90
6.45. ÇÇ ve DH4, DH5 ve DH6 killeriden doğrudan ve 1100°C'de kalsine hallerinden üretilen pigmentlerin bordür üzerine sır üstü uygulamarı.....93
6.46. Mn-1, Mn-3 ve Cr-2, Cr-4 pigmentlerinin sır üstü boya olarak bordür üretiminde denenmesi.....94
6.47. ÇÇ kilinden çömlekçi tornasında şekillendirilmiş sırlandıktan sonra 1000°C'de sır pişirimi yapılmış örnekler.....95
6.79. ÇÇ kilinden çömlekçi tornasında şekillendirilmiş sırlandıktan sonra 1100°C'de sır pişirimi yapılmış örnekler.....95

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

5.1. Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri 26
5.2. ÇÇ-Al_2O_3-MnO_2 pigment harmanlarının kodlanması ve % bileşimleri.....35
5.3. ÇÇ-ZnO-Cr2O3 pigment harmanlarının kodlanması ve % bileşimleri 36
6.1. ÇÇ, DH4, DH5 ve DH6 killerinin kimyasal analizleri 38
6.2. Kırmızı killerinin TG/DTA grafiklerinde saptanan reaksiyonlar, bu reaksiyonların pik aralıkları ve oluşan kütlesel kayıplar.....42
6.3. ÇÇ, DH4, DH5 ve DH6 killerinin optimum elektrolit miktarları ve optimum döküm konsantrasyonu değerleri.....45
6.4. ÇÇ, DH4, DH5 ve DH6 killerinin fiziksel özellikleri.....46
6.5. Mn serisi pigmentlerin..L*, a*, b* değerleri.....72
6.6. Cr serisi pigmentlerin..L*, a*, b* değerleri.....91

1.GİRİŞ

Doğada bulunan killerin çoğunluğu demir oksit ve diğer renklendiricileri içeren kırmızı, kahverengi killerdir. Doğal ve pişmiş haldeki kilin rengi kimyasal bileşimine ve pişme sıcaklığına bağlı olarak sarı, kırmızı ve kahverenginin farklı tonlarında olabilir. Bu tip killerin bazıları bileşimlerindeki silis ve benzeri bileşenlerden dolayı plastiklik özelliğine sahip değildir. Ancak genel olarak büyük bir kısmı plastik olarak şekillendirilmeye uygundur ve tek başlarına kullanılabilirler. Killerin bu türleri daha çok geleneksel olarak üretim yapan, işlevsel veya dekoratif ve sanatsal çalışmaların yapıldığı, çömlekçi merkezlerinde kullanılmaktadır.

Ülkemiz kil yatakları açısından oldukça zengindir. Konya-Doğanhisar ve Çukurçimen bölgelerinde bulunan kırmızı kilde bunlar arasındadır. Doğanhisar`da yaklaşık bir asır, Çukurçimen`de ise yarım asırdan bu yana devam eden bir çömlekçilik geleneği vardır.

Çalışmanın ikinci kısmında Anadolu'da çömlekçiliğin tarihine ve günümüzde Anadolu'da bulunan önemli çömlek üretim merkezlerine değinilmiştir. Çalışmanın üçüncü kısmında ise Çukurçimen ve Doğanhisar çömlekçiliğe ait bilgilere yer verilmiştir.

Saf oksitler dışında farklı malzemelerin kullanılmasıyla pigment üretimi konusunda son dönemlerde oldukça fazla araştırma yapılmıştır. Bu araştırmalardan başarılı sonuçlar elde edilmiş olup, pigment üretiminde hammadde kaynağı olarak genelde endüstriyel katı atıklar ve yerel hammaddeler kullanılmıştır.

Bu çalışmada Konya ili, Meram ilçesi, Çukurçimen köyü ve Doğanhisar ilçesinde çömlek üretiminde kullanılan dört farklı kırmızı kilin çömlek üretimi dışında pigment olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bunun için killerin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri belirlenmiş ve Çukurçimen kili farklı oksitlerle pigment formuna getirilerek, 1200°C`de gelişen stoneware sırlarında renklendirici olarak denenmiştir.

2. ANADOLU ÇÖMLEKÇİLİĞİ VE GÜNÜMÜZ ÇÖMLEK ÜRETİM MERKEZLERİ

Tarih öncesi dönemde Anadolu'da ilk seramik ürünlere Neolitik Çağda (MÖ 6800) Çatalhöyük'te ve Can Hasan'da rastlanmaktadır. Bu çağda saman kırıntıları karıştırılmış çamurdan, çark kullanılmadan elle şekillendirilerek yapılan çanak çömleklerde oval formlar egemen olup kahverengi, kırmızı, siyah tonları kullanılmıştır. Çağın sonlarına doğru kapların basit geometrik motiflerle bezendiği görülmektedir. Hacılar kapları kırmızı kahverengi veya kızıl kahve tonlarında yapılmışlardır" [1]

"MÖ 5400-4750 yıllarını kapsayan Kalkolitik Çağda teknik ve form açısından merkezi Can Hasan olan ileri bir düzeye erişmiş perdahlı, tek renkli çanak-çömleklerin yanı sıra, zengin bezeklere sahip boyalı çanak çömlekler giderek artış göstermiştir" [1].

Tunç Çağı: "Bu çağda çanak-çömlek elde yapılmış, tek renkli ve bunlardan pek azı boya ile süslenmiştir. Boyalı kaplar daha çok kırmızı ve açık zemin üzerine koyu renklerle süslüdür. Gerek kazıma ve gerekse boya ile süslü kaplarda motifler daima geometriktir. Çanak-çömleğin ana tipleri; gaga ağızlı testiler, üç ayaklı gaga veya yuvarlak ağızlı testiler, emzikli çaydanlıklar, siyah perdah üzeri yiv ve kabartmalarla geometrik süslü, geniş karınlı çömlekler, tek kulplu vazolar, insan yüzlü testilerdir" [2].

Asur Ticaret Kolonileri Çağında (MÖ 1950-1750) çömlekçi çarkı gelişmiştir ve bu dönemdeki seramikler tek renkli ince cidarlı ve perdahlıdır. Gaga ağızlı testiler, çaydanlıklar, çok iri kulplu meyvelikler bu çağı simgeleyen formlardır. Hayvan formlu içki kapları; aslan, kartal, kedi, antilop, salyangoz şeklinde görülmektedir.

Hitit Çağı (MÖ 1750-1200): Koloni çağında görülen eserlerin teknik ve form açısından devamı olan Hitit seramikleri, önceki dönemlerde erişilemeyen bir kalitededir. Kabartmalı vazolar, törensel içki kapları (riton), tek renkli perdahlı

geniş gaga ağızlı yüksek boyunlu kaplar, pişmiş topraktan içine oturulan banyolar bu çağın ilginç ürünleridir.

Frig Çağı (MÖ 1200-700): Merkezi Gordion olan Frig seramikleri, siyah ya da gri astarlı ve madeni eşyaların etkisinde kalınarak tek renkli yapılmış ve bunlar tornada şekillendirilmiştir. Dikdörtgenler, üçgenler, dalgalı ya da zikzak hatlar, tek merkezli daireler, satranç motifleri en çok verilen geometrik süslemelerdir. Kap yüzeylerinin panolara bölünmüş ve içinin hayvan figürleri ile doldurulmuş olanları da vardır. Törensel içki kapları da yapılmıştır.

Anadolu'da çömlekçilik Neolitik çağdan günümüze varlığını sürdürmüştür. Anadolu'da üretilen çömleklerde, el ile sucuk tekniği veya el ile çömlekçi çarkı kullanılarak şekillendirme yapılmıştır. Çömlek pişirimleri eskiden açık ateşte, tandırda, çeşitli tipteki kapalı alanlarda yapılırken, günümüzde modern pişirim yöntemleri de uygulanmaktadır. Çömlekler; sırsız, astarlı sırlı, astarlı ve sırlı olarak üretilmişledir[3].

Günümüzde Anadolu'nun bir çok yöresinde mevcut olan çömlek üretiminin önemli merkezlerinden biri Niğde ili, Avanos ilçesidir. Avanos'un her yeri çömlekçi atölyeleri ve çömleklerin satıldığı dükkanlarla doludur. Burada kullanılan toprak Kızılırmak yakınlarından alınır. Toprak kırmızı görünümlüdür. Demir oksit içeren ve kireç miktarı fazla olan kili şekillendirmede elektrikli tornalar kullanılmaktadır. Burada başlıca; peynir çömleği, testi, saksı, turistik eşya, yoğurt kabı gibi ürünler olmak üzere her çeşit çömlek üretilmektedir [1].

Bir diğer önemli çömlek üretim merkezi ise Bilecik ili, Pazaryeri ilçesi, Kınık köyüdür. Burada halk, Bulgaristan ve Romanya'dan gelen göçmenlerden oluşmuştur. Köy 100 yıllık bir geçmişe sahiptir. Çarkta şekillendirilen saksı, güveç kabı, kül tahtası, demlik gibi çömlek ürünlerinde astar ve sır kullanılmamaktadır.

İzmir'e bağlı Menemen ilçesinde ise 1530-33 yıllarında başlayan çömlekçilik üretimi hala devam etmektedir. Üretilen ilk ürünler genelde testi,

yoğurt çömleği ve turşu küpü şeklinde yapılırken, günümüzde büyük boyutlu saksılar, perdahlı ve rölyefli çalışmalar yapılmaktadır. Kullanılan çarklar genelde elektrikle çalışmaktadır.

İstanbul Boğazının Anadolu yakasında, Göksu Nehrinin kenarında bulunan Göksu da Rumlardan kalma çömlek üretimine hala devam eden önemli çömlek üretim merkezlerinden biridir. Daha önce sırsız büyük çömlekler yapılan Göksu'da artık sırlı güveç, balık tabağı ve dekoratif küçük eşyalar üretilmektedir. Diğer bölgelerden farklı olarak burada, artık kamara fırınlar kullanılmaktadır. Bu fırınlarda sırlı pişirim yapılmaktadır [4-5].

3. ÇUKURÇİMEN VE DOĞANHİSAR ÇÖMLEKÇİLİĞİNİN DÜNÜ, BUGÜNÜ

3.1. Çukurçimen Çömlekçiliği

Çukurçimen: Konya ili Meram ilçesine bağlı, Konya'ya 68km uzaklıkta bulunan bir dağ köyüdür. Güney Torosların bir kolu olan Alacadağ eteklerinde kurulmuştur. Arazisi derin vadilerle yarılmış, sarp dağlık ve yer yer kayalıklardan oluşmaktadır. Çevrede bulunan tepelerde sönmüş volkanlar bulunmaktadır. Çukurçimen köyünün kurulduğu bölge eski bir krater ağzıdır. Etrafı yüksek ortası çukur bir yerde kurulu bulunmasından olsa gerek Çukurçimen denilmiştir.

Çukurçimen köyünün kuruluşu bilinmemektedir. Köy arazisi içinde Örenardı, Öreniçi, Örenseki, Kale olmak üzere Rumlardan kalma ören yerleri bulunmaktadır. Bunlardan Kale diye anılan ve deniz seviyesinden yaklaşık 1700-1800 m yükseklikte bulunan ören yeri, Şekil 3.1 de görüldüğü gibi büyük bir şehir kalıntısı halindedir. Burada sekiz adet kilise tespit edilmiştir. Tüm ören yerlerinin özelliği çok sayıda çanak-çömlek kalıntısının bulunmasıdır. Şekil 3.2 de bu yerde mevcut olan seramik parçalarına ait örnekler verilmiştir.



Şekil 3.1. Çukurçimen Kale ören yeri



Şekil 3.2. Çukurçimen-Kale'de bulunan seramik parçaları

Çukurçimende çömlek yapımında köylüler tarafından kızıl toprak olarak adlandırılan toprak kullanılmaktadır. Kildere, Karacıyer, Buransırtı mevkilerinde bulunan ocaklardan alınan bu topraklardan testi, bardak, boduç, tavgana, küp, tufran (yayık), baca gibi çok çeşitli ürünler yapılmaktadır. Köyde sayıları sekizi bulan atölyelerden bugün sadece biri çalışmaktadır

Dağdaki ocaktan alınan toprak kesekleri hemen ocağın yanında tokmakla dövülerek ufalanır ve iyice ezilir. Sonra elekten geçirilir ve eşekler vasıtasıyla köye, atölyeye getirilir. Atölyeye getirilen toprak yerde sulanır ve yarım saat kadar bekledikten sonra sulanmış toprak iyice harman edilir. (Yerel deyişle karılır). Üç saat kadar çiğnenen toprak-su karışımı, yaklaşık on iki saat bekletilerek, dinlendirilir. Bunun sebebi bütün tanelerin suyu eşit çekmelerini sağlamaktır. Belli bir kıvama gelmiş ve dinlenmiş bu karışım artık testi çamurudur. Tezgahın üzerinde küçük parçalar halinde yoğrularak, şekillendirilmeye hazır çamurdan sucuklar haline getirilir. Sucuklar naylonla kaplanarak kullanılıncaya kadar bu şekilde saklanır. Çark yardımıyla

şekillendirilen çömlek kaplar kurumaya bırakılır ve yeterli miktarda fırınlanacak malzeme olduktan sonra fırın hazırlanır. Pişirme 1 gün sürer. Yakacak olarak dağdan getirilen meşe odunları kullanılır.



Şekil 3.3. Çukurçimen testiciliğinde kullanılan ocaklardan biri

Çukurçimen Köyü gerek yerleşim merkezlerine ve gerekse ulaşım yollarına uzak olması sebebiyle az gelişmiş bir köydür. Bu çömlekçilikte de görülmektedir. Çömlekçilikte hala geleneksel el aletleri kullanılmaktadır. Bu aletlerin yöreye has isimleri vardır. Örneğin:

Tokmak: Toprağı döverek inceltmek için kullanılan ahşap alet

Elek: Ocaktan çıkarılan toprak keseklerinin ezilmesinden sonra elemek için kullanılır.

Kürek: Ucu düz kürek, karılmış çamuru yerden kaldırmak için kullanılır.

Orak: Çamur kesmeye yarar. Sucuk halindeki çamurdan istenilen miktarda kesmek için kullanılır.

Eksiranı: Kazıyacak, çamuru tezgahtan kazımak için kullanılır.

Çark: Ayakla döndürülen çamur torna makinesine denir. Şekil 3.4' te Çukurçimen'de kullanılan çark(çamur tornası) görülmektedir.

Tarak(1): Tahtadan yapılan, ortası delik dikdörtgen plaka şeklinde bir alettir. Çamurun şekillendirme sırasında yüzeyin düzgün olması için kullanılır.



Şekil 3.4. Çukurçimen çömlekçi tornası

Tarak(2): Sık dişli veya geniş dişli plastik taraklardan yapılır. Süs yapmada kullanılır.

Tel: Şekillendirilerek son haline gelmiş yaş ürünü tornadan ayırmak için kullanılır.

Fırın: Çömlek pişirmede kullanılan fırın iki kısımdan oluşmaktadır. Üst kısımla alt kısım arasında ızgara şeklinde ara bölme bulunmaktadır. Fırına yerleştirme tepedeki baca ağzından yapılır. Kurumuş haldeki toprak kaplar, fırına ters olarak yerleştirilir Alt kısım fırının yanma yeridir. Fırının toplam yüksekliği ~2,5m üst bölme, ~1m de alt bölme olmak üzere ~3,5m kadardır.

Çukurçimen Köyü killeri, yörenin jeolojisinden kaynaklanan iri taneli bir yapıya sahiptir. Toprak yüksek oranda gözle de görülebilen şeffaf kuvars taneleri içermektedir. Kilin bu taneli yapısı ve plastiklik özelliği nedeniyle dar ve uzun boğazlı ürünlerin yapımına elverişlidir. Bu topraktan yapılan testiler yöre ve çevresinde geçmişten günümüze, özellikle suyu çabuk soğutmaları nedeniyle ün yapmıştır. Bunun dışında aşağıda isimleri geçen çoğunlukla yiyecek saklama

veya pişirme amaçlı bir çok ürün yapılmaktadır.

Boduç-küçük testi: Su soğutma maksatlı kullanılan tek saplı ve tek ağızlı kaptır.

Testi-Büyük testi: Su soğutma amaçlı kullanılan iki saplı ve tek ağızlı kaptır.

Yatık: Altı boğmaklı (boğumlu) su soğutma amaçlı kullanılan iki saplı ve tek ağızlı kaptır.

Küçük Yatık: Yatığın küçüğüdür.

Davgana: Uzun boğazlı sapsız su soğutma kabıdır.

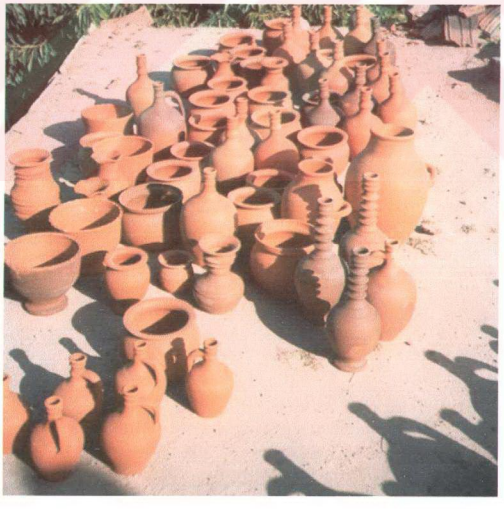
Şişe:Yatığın sapsızıdır.

Su küpü: İki saplı, ağzı geniş ve kapaklı kaptır. Suyun yanı sıra turşu, pekmez, sirke ve kuru yiyecekler saklamak amacıyla kullanılır. Dip kısmına musluk takılan çeşitleri de vardır.

Tencere: Yemek pişirme kabıdır.

Sarma taşı: Yemeğin iyi pişmesi için sarmanın üzerine konulan yaklaşık iki santim kalınlığında,yirmi santim çapında yapılan yemek pişirme malzemesidir.

Tufran: Topbaç da denir. Tereyağı yapmak için kullanılan bir çeşit küptür. Yayık olarak da bilinir.



Şekil 3.5. Çukurçimen'de üretimi yapılan yöresel çömlek ürünlerinden örnekler

Tepsi: Yiyecek pişirme ve taşıma malzemesi olarak kullanılır.

Bardak:Birleşik kap şeklindedir, su dökmede kullanılır. (Şekil 3.6)

Baca: Genelde 60-70 cm boyunda olup yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır (Şekil 3.7).

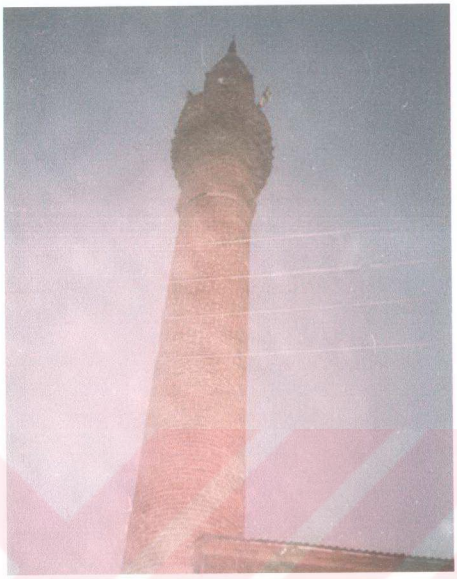
Tuğla: Kırmızı inşaat tuğlası olarak üretilip kullanılmaktadır (Şekil 3.8).



Şekil.3.6. Soldan sağa; tuzluk-kürdanlık takımı, bardak, şamdan, oyuncak



Şekil.3.7. Bir yapı malzemesi olan baca ve kullanımına örnek.



Şekil 3. 8. Çukurçimen'de üretilmiş tuğlalardan yapılan minare

3.2.Doğanhisar Çömlekçiliği

Konya iline bağlı bir ilçe merkezi olan Doğanhisar doğusunda Ilgın, batısında Yalvaç ve Akşehir, kuzeyinde Ilgın ve Akşehir, güneyinde Hüyük ilçeleri ile çevrili olup, Sultan dağlarının doğu eteklerinde yer almaktadır.

Doğanhisar'ın MÖ 500 yıllarında kurulduğu, ilk adının Metyos-(Meteos) olduğu ilçede bulunan bir lahit üzerinde yazılmaktadır. Arkeologlar yer altından çıkan eserlerden yola çıkarak bu tarihlerde büyük bir şehrin kurulu olduğunu ve bu şehrin büyük savaşlarda elden ele geçmesi sırasında kalelerin, mabetlerin harap olduğu sonucuna varmaktadırlar.



Şekil 3.9. Doğanhisar'ın genel görünümü

1900'lı yılların başından beri testi üretimi yapılan Doğanhisar'da testicilik geçmişte ilçenin önemli geçim kaynaklarından biriydi. Beş on sene öncesine kadar en az 150 toprak kap atölyesi bulunan ilçede günümüzde bu meslek önemini kaybetmiştir. Bir zamanlar halkın yarısı pişmiş topraktan kapların yapımı ve bunları satışı ile geçimini sağlarken, zamanla bu işle uğraşanların sayısı azalmış ve şu an sadece üç atölye çalışır durumda kalmıştır. Doğanhisar'ın ambleminde de testi, doğan kuşu ve kale ile birlikte yerini almıştır.

İlkel şartlarda ev atölyelerinde yapılan testi üretimi baharda havaların ısınmasıyla başlayıp, yaz sonuna kadar devam eder. Bir sezonda bir atölye en fazla 2000 adet kap üretebilmektedir. Üretilen ürünler Beyşehir, Ilgın, Akşehir ve Şarkikaraağaç ilçelerine götürülerek satılmaktadır. 2001 yılı içinde Doğanhisarda bulunan 14 testi atölyesinde 20 kişinin bu işte çalıştığı tespit edilmiştir [6].



Şekil 3.10. Doğanhisar çömlek atölyelerinin kullanımına tahsis edilen ocak

İlçenin hemen yakınındaki bir tepede testicilikle uğraşanlar için tahsis edilen arazideki ocaktan kepçe yardımıyla alınan kırmızı toprak (bu bölgeden çıkan kırmızı toprak çalışmamızda kullanılan DH-4 ile aynı özelliktedir) atölyeye götürülerek yığılır. Üzerine su dökülerek toprak ıslatılır. Islatılan bu toprağa *eleme toprağı* denir. Bu arada, yapılacak toprak kabın daha sağlam olması ve fırında pişme sırasında çatlamaması için içine birkaç kürek inşaat kumu ve biraz da yaldız denilen yine o bölgeye has sarı toprak(çalışmamızda DH-6 olarak geçmektedir) tan ilave edilmektedir. Bir süre dinlendirilen çamur halindeki toprak valslı çamur ezme makinesinden geçirilerek, hem içindeki iri tanelerin ezilmesi hem de homojen bir karışımın yapılması sağlanır. Birkaç kez dar aralıklı valsin arasından geçirilen çamurdan bir miktar alınıp, tezgahın üzerinde yoğrularak sucuk haline getirilir. Bu haldeki çamura *çamur topağı*, bu sucuktan bir testilik parça koparılıp yoğrulmasına da *künde* veya *topaç* denilmektedir. Şekillendirmesi biten testiler atölyedeki ahşap asma kata yerleştirilerek kuruması beklenir. Kuruyan toprak kapların üzerine ak sıva adı verilen evlerin sıvandığı bir çeşit topraktan yapılan beyaz astarla süsleme yapılır. Pişmeye hazır yarı mamuller fırını doldurmaya yetecek miktarda olduğunda fırına yerleştirilirler. Fırının pişirilecek

toprak kaplarla doldurulması bacadan yapılmaktadır. Kaplar fırına ağızları aşağıya bakacak şekilde konularak, yukarıya kadar dizilir. Fırının üstü büyük küp parçalarıyla kapatılır. Toplam pişirme süresi iki gündür. Yakacak olarak; kavak, söğüt, çam odunu ve bıçkı talaşı kullanılmaktadır. Sabah saat beşte yakılan fırının gece on ikide pişirme işlemi biter ve soğumaya bırakılır. Fırını ilk yakma sırasında öncelikle odun kullanılır. Odunlar fırının altında bulunan yanma bölgesinin ağız kısmına konulur. Akşam saatlerinde fırının en üstündeki kırık testilerin üzerine su atılır. Eğer köpürme varsa odun çekilir, onun yerine talaş yakmaya geçilir. Odun dumanıyla o zamana kadar temas eden testiler kararırken, talaşla beraber üzerindeki yanmamış karbon tanecikleri de tamamen yanar. En yukarıdaki alev temiz ve tam kırmızı hale gelince ateş kesilir. Bu işlem yaklaşık üç saat sürer. Bu işlemlerden sonra fırının soğuması beklenilerek, boşaltılma işlemine geçilir.



Şekil 3.11. Ocaktan gelen toprağın ıslatılıp dinlendirilmesi

Yörede bulunan atölyelerde Doğanhisar'ın ilçe olması ve çevre yerleşim merkezlerine yakın olmasının verdiği avantajlar açıkça görülmektedir. Buna belediyenin çömlek atölyelerinin toprak ihtiyacını karşılamaları için yer tahsis

etmesi, toprağın ocaktan alınırken iş makinesi kullanılması vs. gibi örnekler verilebilir.

Doğanhisarda çömlek yapımında kullanılan bazı aletler yöresel olarak adlandırılmıştır:

Sahtiyan: Saçtan yapılır. Geniş kısımları yapmak için kullanılır.

Boğaz sahtiyanı: Sahtiyanın küçüğüdür. Boğaz yapımında kullanılan bu alet cevizden yapılır.

Tel: Şekillendirilmiş testiyi tornadan ayırmak için kullanılır. Misina ipi veya saz teli olabilir.

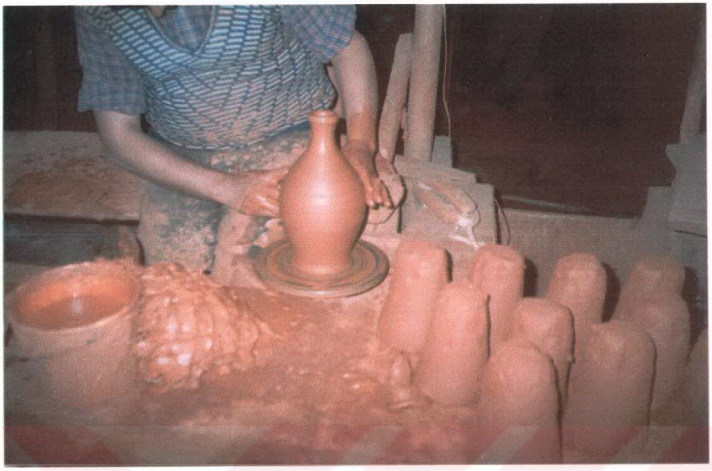
Çamur makinesi: Şekil 3.12' de gösterilmiş olan valslı ezme aletidir.

Tezgah: Ayak gücüyle çalışan şekillendirme aletine(torna) denir(Şekil 3.13).

Tezgah tahtası: Tezgah masasıdır(Şekil 3.13).

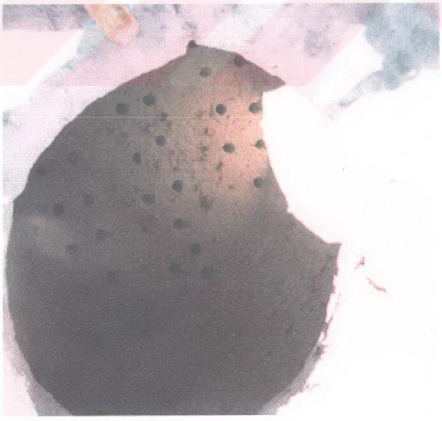


Şekil 3.12. Islatılmış toprağın valslı ezme makinesinden geçirilmesi

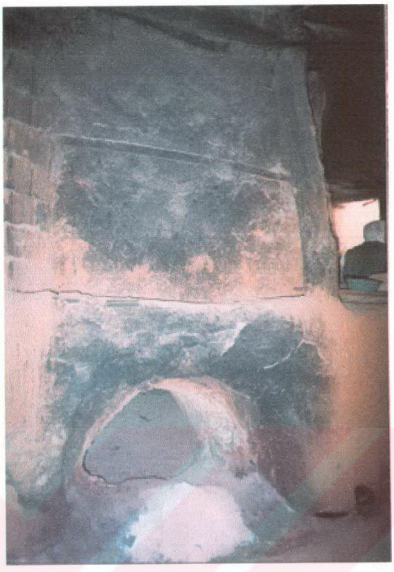


Şekil 3.13. : Çamurun tornada el ile şekillendirilmesi

Fırın: Yaklaşık üç metre yüksekliğinde ve iki metre çapında olan fırın, yanma bölgesi ve pişirilecek toprak kapların konulduğu bölüm olmak üzere delikli bölme ile iki kısma ayrılmıştır(Şekil 3.14. ve 3.15).



Şekil 3.14. Çömlekçi fırınının üstten görünüşü



Şekil 3.15. Doğanhisar çömlekçi fırınının önden görünüşü

Doğanhisar ilçesinde kırmızı kilden yapılan ürünler çeşitli kullanım alanlarına sahip olup, yöresel isimlerle adlandırılmışlardır.

Çocuk işi: Testinin küçüğüne denir.

Gli: Bir çeşit testidir.

Çiçek saksısı: Çiçek ekilen kaba denir.

Eldesti: Bardağa denir

Güğüm: Su saklama kabıdır.

Güveç: Yemek pişirilen toprak kapa denir.

Vazo: İçine çiçek konulan kaba denir.

Küçük güveç: Tatlıların yapıldığı küçük toprak kaplara denir

Çatal ibrik: İçi boş, tek sapı ve yedi ülüğü olan ibriktir. Ülüklerden sadece birinden su akar.

Yaprak taşı: Yemek pişirilirken, yemeğinin iyi pişmesi için sarmanın üzerine konulan yaklaşık iki santim kalınlığında, yirmi santim çapında yapılan yemek pişirme malzemesidir.

Herse çömleği: İçine pekmez konulan, peynir ve yöresel bir tür yemek yapmada kullanılan kaptır. Küp: Su kabı ve yiyecek saklama kabı olarak kullanılır. Küpler tekrar ısıtılıp içleri ziftlenerek, turşu kabı olarak da kullanılır. Küpler sırçalanarak turşu ve pekmez gibi sıvı yiyeceklerin saklanmasında da kullanılır.

Çömlek: Sırçalanarak yoğurt, salça ve yağ saklama kabı olarak kullanılır.



Şekil 3.16. Doğanhisar testilerinden örnekler

4. SERAMİK MALZEMELERİN RENKLENDİRİLMESİ

4.1. Renk Nedir?

Renk genelde insan gözü tarafından algılanan ışığın bir özelliği olarak tanımlanır. Işık dalgaları kendi başlarına ne parlaktır ne de renklidir. İnsan gözü 380nm ve 780nm arasındaki dalga boylarına karşı hassastır. Radyo dalgalarından gama ışınlarına doğru küçülerek giden bir yelpazede oldukça küçük bir yer kaplayan bu aralıkta en küçük dalga boyuna mor, en büyük dalga boyuna ise kırmızı ışık sahiptir. Herhangi bir ışık kaynağından elde edilen bir ışık bir nesneye çarpınca malzemenin yapısına göre ışık nesnenin derinliğine geçebilir veya yansıma yapar. Birçok seramik kaplama için yaklaşık 1,5 civarındaki kırınım indisinde hava sınırında oluşan yansıma yaklaşık %4 civarındadır. Kırınım indisi yükselmesi yansıma miktarını da yükseltmektedir. Bir nesnenin yeşil görünmesi aslında o nesnenin yeşil dışındaki diğer tüm dalga boylu ışıkları absorbe ettiği anlamındadır. Işık ve renk, görünür dalgaların sonucudur. Renklerin algılanması psikolojik ve fizyolojik faktörler tarafından etkilenebilen genel bir olaydır[7-9]

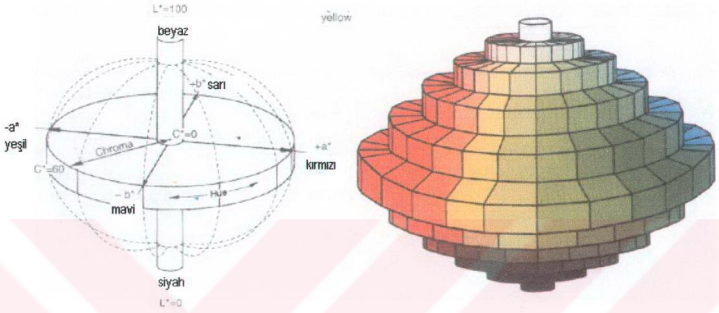
Renklendirici geçiş elementlerinin renkleri değerliklerine göre değişebilmektedir. Değerlik ise kimyasal bileşimle ve pişme atmosferiyle yakından ilgilidir. Çevre şartları elektron sıçramasını ve dolayısıyla rengi etkilediğinden bunların oksitleri her zaman aynı rengi vermezler. Örneğin Cu^{+2} kurşun içerikli sırlarda yeşil renk verirken alkali içerikli sırlarda mavi renk üretir[8].

Ağır ve polarize olmuş kurşun iyonu bakır iyonundaki elektron sıçramasını azalttığından rengi etkiler. Sıcaklık da rengi etkileyen faktörlerdendir. Ağ yapısındaki ısıl titreşimlere bağlı olarak mavi renkli bir sır 700-800°C sıcaklık değerinin altında yeşil renk verir [8]

4.1.2. Rengin Ölçülmesi

Günümüzde seramik endüsrisinde renk ölçümünde kullanılan en yaygın metot zıt renkli koordinat sistemidir. Bu koordinat sisteminde kırmızılık ve yeşillik 'a*', sarılık ve mavilikse 'b*' koordinatlarıyla ifade edilmektedir. 'a*' pozitifse kırmızı, negatifse yeşildir. Benzer şekilde 'b*' pozitifse renk sarı, negatifse renk

mavidir. 'L*' ise 3. koordinatı oluşturur ve pozitifse açıklığı, negatifse koyuluğu göstermektedir. Bütün renk ölçümlerinde parametrelerin üç uyarıcılı bir koordinat sisteminde ifade edilmesi kıyaslanabilirliği sağlamıştır. Renk koordinatları silindirik bir diyagramda Şekil.4.1'de görüldüğü gibi bir açı, koordinat merkezine uzaklık ve dik eksen ile ifade edilebilir. [7-9]



Şekil 4.1. Renk parametrelerinin renk uzayında görülmesi [7]

Rengin ölçümü için 2 farklı yöntem kullanılmaktadır.

- spektrofotometre
- kolorimetre

Spektrofotometre: Spektrumun 380-750nm görünür bölgesinde dalga boyuna göre ölçüm yapan bir alettir. Spektrofotometre, ışık kaynağı, izole edici monokromatik ışık ve algılama sisteminden oluşur. bir çok spektrofotometrede tungsten filament lambadan elde edilen beyaz ışık, bir prizmadan geçirilerek spektrumun içinde saçılır.

Spektrumun bir kısmını seçip örneği aydınlatmak için bir pencere kullanılır. Spektrumu tamamen örtmek için yapılan otomatik taramayla pencereden geçen ışığın dalga boyu değişir. Sonuçta numuneden yansıyan ışık bir monokromatör içinden geçirilerek algılanır. Modern renk spektrofotometreleri hassas renk ölçümleri yapabilirler.

Kolorimetre: Aletin içine yerleştirilmiş cam filtrelerle üç geniş data

noktasından ölçüm alarak üç veya dört renkli ışık kullanarak ölçüm yapan bir alettir. Filtreler spektrometrik verilerden üç boyutlu değerler elde etmek için optik nümerik veri analoğu oluşturmaya yarar.

Kolorimetre cihazının spektrometreye göre avantajları daha ucuz olması, iki numune arasındaki farklılıkları ölçebilme ve algılayabilme hassasiyetidir[8-10].

4.2.Pigment Nedir?

Pigment, matris içine ilave edilen, matriste çözülemeyen fiziksel ve kimyasal olarak onunla bir reaksiyona girmeyen, organik ,inorganik, beyaz, siyah, renkli veya ışıkta parlayan olarak tarif edilir. Pigmentler matris içinde dağıtıldıkları zaman matris içinde çözülmedikleri için renkli ve heterojen bir karışım olur. Pigmentlerin seramik malzemeler için önemli karakteristikleri sinterleşme sıcaklığında ısıl kararlılığı ve fazlar hususunda kimyasal kararlılıklarıdır [7].

Pigmentlerin sınıflandırılması (renklerine, kimyasal yapılarına, üretim metotlarına ve sonuçtaki kullanımlarına, vb..)değişik şekillerde olabilmektedir. Bu sınıflandırmaların en basiti inorganik pigmentleri, doğal ve sentetik olmalarına göre alt gruplara bölmektir. Bu tarihte de mevcut olan bir uygulama olmasına karşın hiçbir zaman tatmin edici olmamıştır [7].

Doğal pigmentler, doğada bulunabilen pigmentlerdir. Çok uzun bir zaman için pigment olarak sadece bunlar kullanılırdı. Doğal pigmentlerin en çok kullanılanları arasında basit oksitler (özellikle sarıdan kahverengiye geniş renklenme aralığına sahip olan demir oksit unutulmamalı) ve geçiş metallerini içeren spineller (kromit gibi)vardır. Bu malzemeler mükemmel renk özellikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle hala endüstride geniş miktarda kullanılmaktadır [7].

Sentetik pigmentler, kompleks inorganik renklendirici malzemelerdir. Doğal pigmentlerden farklı olarak endüstriyel olarak kimyasal süreçlerle hazırlanırlar. En yaygın endüstriyel metot geçiş elementlerini ihtiva eden maddelerin kalsinasyonu temeline dayanır. Sentez sıcaklığının azalması gayesiyle Ağırlıkça

%10 dan fazla farklı tip ve miktarlarda eriticinin kullanımını sağlar. Sıcaklık sistemin kullanımına göre 500°C den 1400°C'ye değişir.

Sentetik pigmentler aşağıdaki karakteristikleri gösterirler:

- Yüksek derecede kimyasal saflık ve benzerlikte üretilebilirler.
- Doğal inorganik pigmentlerle geliştirilmesi zor olan renkler üzerinde çalışılarak bu renkler formülize edilebilir.
- Yüksek sıcaklıklarda ısıl ve kimyasal kararlılığa sahiptirler, bu onları yüksek sıcaklıklarda fırınlanan malzemelerin renklendirilmesinde kullanılmalarına olanak sağlar.
- Hazırlanmaları bir dizi işlem gerektirdiğinden (yüksek saflıkta hammadde seçimi, ısıl işlem, öğütme, kalite kontrol) çoğunlukla doğal inorganik pigmentlerden daha pahalıdırlar [7].

Seramikte, sırda ya da bünyede pigmentin kullanımı özellikle o malzemenin estetik görüntüsünü geliştirmek amacıyladır. çok farklı renklerde olabilen pigmentlerde ana renkler siyah, kahve, mavi, kırmızı, yeşil, sarı ve beyazdır ve bunlardan en çok kullanılanları kahve ve siyah renklerdir [8,9].

4.2.1 Seramik Endüstrisinde İnorganik Pigmentlerin Üretimi

Pigment üretiminde belirli saflıkta oksitler, karbonatlar, tuzlar, doğal mineral gibi hammaddeler kullanılır. Hammaddelerin çok iyi karışması gerekir ve bunun için bilyalı, değirmenlerde sulu öğütme yapılır, daha sonra su uzaklaştırılır. Cam ve sır içinde renklenmeyi sağlayan geçiş metal oksitleri ergime sırasında çözünerek camsı yapıya geçerler. Pigmentler ise erimezler ve kristal yapılarını koruyarak matris içinde küçük taneler içinde yer alırlar. Pigmentler değişik metal bileşenli karışımların 800-1200°C arasında bir işlemden geçirilen ve bu arada oluşan katı hal reaksiyonları sonucu meydana gelen sentetik minerallerdir. Isıl işlemin amacı kararlı olmayan renk verici iyonları kararlı hale getirmektir[7,9,11].

Son ürünün oluşması için hammaddelerden hazırlanan karışımlar kalsine edilirler. Kalsinasyon sıcaklığı çok iyi kontrol edilmelidir. Kalsine edilmiş ürün sır içinde kullanılmadan önce öğütülmelidir. Renklendirici tanelerin boyutu 1-5μm aralığında tutulmaya çalışılır. Renklendiriciyi çözünen tuzlardan ayırmak

amacıyla yıkama işlemi yapılır. Çözünen tuzlar sır yüzeyinde lekelenme, küresel çubuklar gibi hatalara sebep olur [9].

Saf oksitler dışında farklı malzemelerin kullanılmasıyla pigment üretimi konusunda son dönemlerde oldukça fazla araştırma yapılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmalarda pigment üretiminde hammadde kaynağı olarak endüstriyel katı atıklar ve yerel hammaddeler kullanılmıştır.

Karasu ve arkadaşları[8,12]; bayer süreciyle alümina üretimi sonucunda ortaya çıkan atık kırmızı çamuru Fe_2O_3 kaynağı şeklinde kullanarak yer ve duvar karolarıyla, porselen karoların renklendirilmesinde değerlendirmişlerdir.

Benzer şekilde İnceefe[9]'nin yaptığı çalışmada kromit ve limonit cevherleri, Samsun bakır üretimi proses atığı, Küre prit atığı, Seydişehir kırmızı çamur atığı, kumlama atıklarından çeşitli oranlarda karıştırılıp pigment üretiminde değerlendirilmiştir.

Bir diğer çalışmada Ferro krom baca tozlarının Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 kaynağı olarak pigment üretiminde değerlendirilmesi üzerine Ay ve Çakı[13] tarafından yapılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiş.

Şahin ve arkadaşlarının[14] yaptığı çalışmada ülkemizde büyük oranda rezervi bulunan kromit Fe_2O_3 ve MgO gibi metal oksit katkılarıyla beraber kahverengi boya üretiminde değerlendirilmiş ve kromitin emaye ve seramik ürünlerde renklendirici olarak kullanımında olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Karasu ve arkadaşlarının[9,15] yaptığı bir çalışmada limonitin duvar karosu saten ve opak sırlarında renklendirici olarak kullanımı araştırılmıştır. Çalışmada, limonit farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek duvar karosu saten ve opak sırlarına %5'kadar değişen oranlarda ilave edilmiştir. Bu çalışma sonunda kullanılan limonitin konsantrasyonuna ve kalsine sıcaklığına bağlı olarak açık sarıdan koyu kahveye doğru değişen renk sıkalası elde edilmiştir.

Karasu ve arkadaşlarının[9,16] yaptığı diğer bir çalışmada ise limonitin yumuşak porselen şeffaf ve çinko kristal sırlarında kullanımı araştırılmıştır.

Çalışmada limonit, çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilerek %5'e kadar çeşitli oranlarda şeffaf sırlara, %1 oranında da kristalin sıra ilave edilerek öğütme işlemine tabi tutulmuş sonra da bisküvi plakalara uygulanmıştır. Sırlı plakalar şeffaf sır için 1280°C'de bir saat, kristalin sır için aynı sıcaklıkta üç saat pişirilmişlerdir. Bu çalışma sonunda limonitin yumuşak şeffaf sırda koyu kahve rengini, kristalin sırda ise buz mavisi rengini verdiği bunun yanında ham ve kalsine edilen limonitin kristalin sırda aynı etkiyi gösterdiği tespit edilmiştir.

Mete ve Çam[9,17], kromitin seramik sırlarında renklendirici olarak kullanımını araştırmışlardır. Bu çalışmada kromit kalsine edilmeden sır reçetelerine %2 ve 4 oranında katılmış ve döküm bünye ve şamot bünye üzerine uygulanarak 1000°C'de pişirilmiştir. Çalışmaların sonucunda kromitin yalnız artistik sırlarda renk elde edilmesinde yararlı olabileceği görülmüş ve kromitin boyar madde olarak kullanılabilmesi için kalsine edilmesi gerektiği belirtilmiştir.

Çukurçimen ve Doğanhisar bölgelerinde bulunan killere ait bu çalışmada ise çömlek üretiminde kullanılan dört farklı kırmızı kilin pigment olarak kullanılabilirliği üzerine araştırma yapılmıştır. Bunun için killerin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri belirlenmiş, killerin renklendirici özelliklerine bakılmıştır. Ayrıca Çukurçimen kili farklı oksitlerle pigment formuna getirilerek, 1200°C`de gelişen stoneware sırlarında renklendirici olarak denenmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada Konya İli, Meram İlçesi, Çukurçimen Köyü ve Doğanhisar İlçesine ait dört farklı kırmızı kil kullanılmıştır. Bu killerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için karakterizasyon testleri uygulanmıştır. Killerden pigment üretilip seramik sır renklendirici malzemesi elde etme çalışmaları yapılmış ve elde edilen pigmentler $1200^{O}C$ lik şeffaf stoneware sırda artan oranlarda kullanılmıştır.

Elde edilen pigmentlerin ayrıca sır altı ve sır üstü boya olarak ta denemeleri gerçekleştirilmiştir.

5.1. Deneylerde Kullanılan Hammaddeler

Deneylerde Konya İli Meram İlçesi, Çukurçimen Köyü ve Doğanhisar İlçesi kırmızı killeri kullanılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan killer aşağıdaki şekilde kodlanmıştır.

ÇÇ : Çukurçimen kili (koyu kahverengi renkli bir kildir),
DH4 : Doğanhisar kili (kahverengi renkli bir kildir),
DH5 : Doğanhisar kili (kırmızı renkli bir kildir),
DH6 : Doğanhisar kili (sarı renkli).

Ayrıca teknik saflıkta (%99) alüminyum oksit, mangan oksit, çinko oksit ve krom oksit gibi oksitler kullanılmıştır.

Pigmentlerin sır içinde renklendirici olarak etkisinin araştırılmasında $1200^{0}C$ pişme sıcaklığına sahip şeffaf sır için Çizelge 5.1'de kimyasal bileşimleri görülen üleksit, mikronize silika(%99 saflıkta), Na-Feldspat, K-Feldspat ve kaolin kullanılmıştır .

Pigmentlerin sır altı boya olarak denemesinin yapılabilmesi için Aşanlar firmasınca üretilen çini sırrı kullanılmıştır.

Çizelge 5.1. Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri

Bileşim(%)	Hammaddeler				
	Na-Feldspat	K-Feldspat	Üleksit	Kuvars	Kaolin
A. K.(*)	0,46	0,25	34,57	0,19	7,24
SiO_2	68,22	69,22	2,87	99,10	70,24
Al_2O_3	19,88	17,15	-	0,28	21,31
Fe_2O_3	0,19	0,10	0,3	0,05	0,48
TiO_2	0,08	0,03	0,05	0,05	0,33
CaO	0,45	0,47	15,55	0,13	0,20
MgO	0,08	0,16	1,54	0,03	0,07
Na_2O	10,24	3,26	6,58	0,04	0,09
K_2O	0,4	9,36	0,28	0,13	0,04
B_2O_3			38,26		

* A.K. : Ateşte Kayıp

5.2. Deneylerde Kullanılan Alet ve Cihazlar

Sır Değirmenleri: Çalışmada iki tip sır değirmeni kullanılmıştır;

a) 100 gr kapasiteli, yüksek alümina içeren laboratuar tipi porselen sır değirmeni

b) 1 kg kapasiteli bilyeli porselen sır değirmeni.

XRF Cihazı: Hammaddelerin kimyasal analizleri için Philips marka XRF cihazı kullanılmıştır.

Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Cihazı: Killerin DTA analizleri Linseis marka Thermowage L81 model cihazla gerçekleştirilmiştir.

X-Işınları Difraktometresi (XRD) cihazı: Hammaddelerin ve elde edilen pigmentlerin minerolojik analizleri CuKα ışınımlı Rikagu Rint 2000 Serisi XRD cihazı ile belirlenmiştir.

Tartım Cihazı: Tartımlar Sartorious marka terazi ile 0.01gr hassasiyetle yapılmıştır.

Etüv: Nüve marka etüv kullanılmıştır.

Fırınlar: Adım Seramik marka en çok 1300°C'ye çıkabilen 60lt, 450lt ve 560lt'lik programlanabilir fırınlar kullanılmıştır.

Piknometre: Yoğunluk tayini için piknometreler kullanılmıştır.

Kumpas: Hassas boyut ölçümlerinde mekanik kumpas kullanılmıştır.

Viskozimetre Cihazı: Elektrolit deneyinde Brookfield marka DV-2+ viskometer model cihazla ölçüm yapılmıştır.

Karıştırıcı mikser: IKA-Labortecnik marka RW 20.n model cihaz kullanılmıştır.

Elek: Laboratuar tipi elekler çalışmanın çeşitli aşamalarında kullanılmıştır.

Renk ölçüm cihazı: Renk ölçümü Minolta marka renk ölçüm cihazında yapılmıştır.

Mukavemet Cihazı: Kuru mukavemet ölçümü için Gabrelli marka CR 4 model (0-50 kg arası yük uygulama kapasiteli), pişmiş mukavemet ölçümü için Gabrelli marka CR 5 model(0-700kg arası yük uygulama kapasiteli) mukavemet cihazı kullanılmıştır.

5.3. Hammadde Karakterizasyon Testleri

ÇÇ, DH4, DH5 ve DH6 killerine, bu killerin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerini belirlemek amacıyla karakterizasyon testleri uygulanmıştır.

5.3.1 Kimyasal Analiz

Kimyasal analiz x-ışını flouresans (XRF) cihazıyla yapılmıştır. Hammaddeleri iri taş parçalarından ve odun kalıntılarından arıtmak için 1 mm'lik elek kullanılmıştır. Sonra tamamı 63 mikronluk elekten geçirildikten sonra elek altı kuru öğütme işlemine tabî tutulmuştur. Eleme yapıldıktan sonra numune hazırlama makinesi (presi) ile toz haldeki hammaddeler XRF cihazı numune kaplarına presleme yoluyla sıkıştırılmışlardır.

5.3.2. Ateş Kaybı Miktarı

Etüvde 100°C'de kurutulmuş 100mesh altı toz numunelerden 1'er gr alınarak, platin krozede 1000°C'de pişirilmiştir. Bu sıcaklıkta yaklaşık 1 saat bekletilen numuneler fırından çıkarıldıktan sonra desikatöre alınarak, soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan numunelerin tartımı yapılmış ve aşağıdaki bağıntıya göre kızdırma kaybı miktarı hesaplanmıştır.

$$\%\text{Kızdırma kaybı} = (T_1 - T_2/T_1)x100 \qquad (5.1)$$

T_1: ilk ağırlık

T_2: 1000°C'de 1 saatlik pişirme sonucundaki ağırlık

5.3.3. Pişme Rengi Tayini

ÇÇ, DH4, DH5, DH6 killerinin 1000°C ve 1200°C deki pişme renklerine bakılmıştır. 1000°C'deki pişme rengi için, killerin her birinden bir miktar numune krozelere konularak, 1000°C de bir saat bekletilerek pişirimleri yapılmıştır. Aynı işlemler 1200°Cdeki pişme rengi tayini için de uygulanmıştır.

5.3.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Deneyi

Diferansiyel termal analiz için test edilecek olan killer 230mesh altı 100mg tartılarak hazırlanmıştır. DTA cihazında referans olarak Al_2O_3 kullanılmıştır.

5.3.5. X -Işınları Difraktometresi (XRD)Analizi

Malzemenin mineralojik analizi hakkında bilgi veren XRD analizinde numuneler, 1mm elek altı alınan killerin kuru öğütme yapılarak 230mesh'lik elekten geçirilmesiyle hazırlanmıştır. Elek altı tozlar XRD analizinde kullanılmıştır.

5.3.6. Yoğunluk Tayini

Yoğunluğu tayin edilecek kil numuneleri porselen havanda toz haline getirilmiş, ardından etüvde kurutulmuşlardır. Piknometreye saf su konularak tartılmış(P_1), piknometredeki suyun yaklaşık yarısı boşaltılarak üzerine 1gr(G) toz numuneden ilave edilmiştir. 15 dakika kaynatılan piknometre soğuduktan sonra tekrar tartılmış (P_2) ve

$$d = G / [(P_2 + G) - P_1] \qquad (5.2)$$

bağıntısıyla yoğunluk hesaplanmıştır.

P_1: Pinometre + su ağırlığı

P_2: Piknometre + su + toz ağırlığı

G : Numune ağırlığı (1 gr)

5.3.7. Kuru Küçülme ve Pişme Küçülmesi Deneyleri

Boyutça küçülme deneyi için killerin her birinden yaklaşık 200x20x15mm'lik yedişer adet deney çubukları hazırlanmıştır. Çubukların yaş haldeki boyları kumpas ile ölçülüp, kaydedildikten sonra çubuklar 110°C'lik etüvde sabit ağırlığa gelene kadar bekletilmiştir. Kuruyan çubukların boyları kumpas ile tekrar ölçüldükten sonra 1200°C'de pişirilerek, boyları ölçülmüş ve %kuru küçülme, %pişme küçülmesi ve %toplam küçülme değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kuru küçülme} = [(YU - KU)/ YU] \times 100 \quad (5.3)$$

$$\% \text{ Pişme küçülmesi} = [(KU - PU)/KU] \times 100 \quad (5.4)$$

$$\% \text{ Toplam küçülme} = [(YU - PU)/YU] \times 100 \quad (5.5)$$

YU: Yaş haldeki uzunluk
KU: Kuru haldeki uzunluk
PU: Pişme sonrası uzunluk

5.3.8. Su Emme Deneyi

Plastik hale getirilen her kilden 7'şer adet şekillendirilmiş parçanın kuruması beklendikten sonra 1200°C'de pişirimleri gerçekleştirilmiştir. Parçalar ortamdan nem olmayacak şekilde soğutulup tartılmış, ardından 24 saat oda sıcaklığında su içinde bekletilmiştir. Fazla suyu alınan parçaların yaş haldeki ağırlık ölçümleri yapılmış ve % su emme değerleri bulunmuştur.

$$\% \text{ Su Emme} = [\,(YA - KA)/KA\,] \times 100 \quad (5.6)$$

YA:Yaş ağırlık
KA:Kuru ağırlık

5.3.9. Kuru Mukavemet Tayini

ÇÇ, DH4, DH5 ve DH6'dan 1'er kg tartılmış, bunlar 3lt'lik porselen değirmen setinde 100mesh altına inecek şekilde öğütülmüştür. Öğütülme

işleminden sonra elekten süzülen killer alçı plakalar üzerinde plastik çamur haline gelinceye kadar bekletilmiştir. Alçıdan kolay kaldırılabilme kıvamına gelince yoğrulmuş, alçı kalıplarda yaklaşık 220x20x14mm boyutlarında olacak şekilde 7'er adet şekillendirilmişlerdir. Her kile ait deney çubuğu değişmez ağırlığa gelinceye kadar (110°C'de) kurutulduktan sonra mukavemet cihazında kuru mukavemet ölçümleri yapılmıştır.

Pişme mukavemet ölçümü için her kile ait 7'şer adet deney çubuğu kuruduktan sonra, 1200°C de pişirimleri gerçekleştirilmiş ve mukavemet cihazında pişmiş mukavemet ölçümleri yapılmıştır. Kırılan çubuğun kırılma bölgesinin genişliği ve yüksekliği kumpasla ölçülmüş ve 5.8 bağıntısına göre kırılma mukavemet değeri hesaplanmıştır.

$$F = 3\,PL / 2bh^2 \qquad (5.7)$$

F: Kuru mukavemet (kg/cm^2)
P: Kırma ağırlığı (kg)
L: Destekler arası mesafe (cm)
b: Genişlik (cm)
h: Yükseklik (cm)

5.3.10. Optimum Elektrolit Miktarı Tayini

Elektrolit deneyi için kil numuneleri elektrolitsiz olarak suda açılmış ve 180μm'lik elekten geçirilmiştir. 60-70°C'de maksimum %2 nem miktarına kadar kurutulmuş ve 1mm'lik elekten geçecek şekilde havanda ezilmiştir. Hazırlanan kil numunelerinden 500'er g alınarak, ilk döküm konsantrasyonu %70 olacak şekilde suya ilave edilip, 700dev/dk hızla çalışan mikserde karıştırılmıştır. Viskozitenin ani yükselmemesi için bir miktar Na-silikat ilave edilmiştir. Hammadde su karışımı tamamen homojen olduğunda 3dk daha karıştırılmış ve Brookfield cihazı ile viskozimetresi ölçülmüştür. Brookfield ile ölçüm için 3 nolu ayak(SP3) kullanılmış ve cihaz 20dev/dk hıza ayarlanmıştır. 5. dönüşündeki değer okunarak kaydedilmiştir. Bundan sonra 0,2ml'lik Na-silikat ilaveleri beşer dakika aralıklarla yapılmış ve her ilâveden sonra 3'er dakika karıştırılarak viskozitesi ölçülmüştür.

Süspansiyon viskozitesi 10-15 poise arasına gelindiğinde bir gece dinlendirilmiştir. Dinlenmiş süspansiyon karıştırılmış ve 0,2ml'lik Na-silikat ilavelerine devam edilmiştir. İlavelere silikat viskoziteyi azaltmayıncaya, bir miktar arttırıncaya kadar devam edilmiştir. Bu arada tüm ölçümler ve kullanılan Na-silikat miktarları kaydedilmiş, ilave edilen silikat miktarları x eksenine, ölçülen viskozite değerleri y eksenine gelecek şekilde grafik çizilmiştir.

Her kil için bu işlemler tekrar edilmiş ve aşağıda verilen bağıntılara göre maksimum döküm konsantrasyonları ve optimum elektrolit miktarları hesaplanmıştır.

Maksimum döküm konsantrasyonunun hesaplanması:

Toplam su miktarı = (başlangıçta alınan su miktarı)+(kaolendeki nem miktarı) + (varsa deney sırasında ilave edilen su miktarı) (5.8)

$$\text{Maksimum döküm konsantrasyonu}(\%) = [\, A/(A+B) \,] \times 100 \qquad (5.9)$$

Optimum elektrolit için, grafikten minimum viskozite değerine karşılık gelen Na- silikat miktarı bulunur.

$$\%\ \text{Optimum elektrolit} = (\, C/A) \times 100 \qquad (5.10)$$

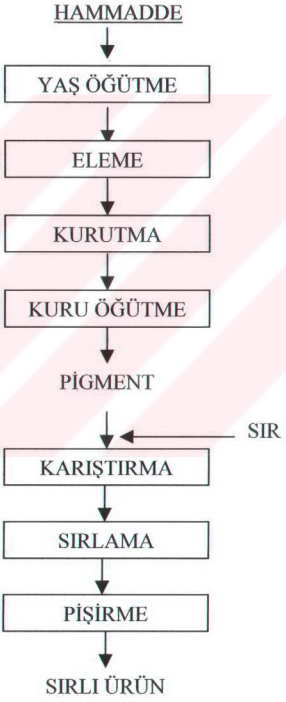
A: Kullanılan toplam katı miktarı
B: Kullanılan toplam su miktarı
C: Kullanılan elektrolit (Na-silikat) miktarı

Grafikten 10 poise karşılık gelen sodyum silikat miktarı bulunur ve yukarıdaki formülden (5.11) 10 poise için optimum elektrolit miktarı hesaplanır.

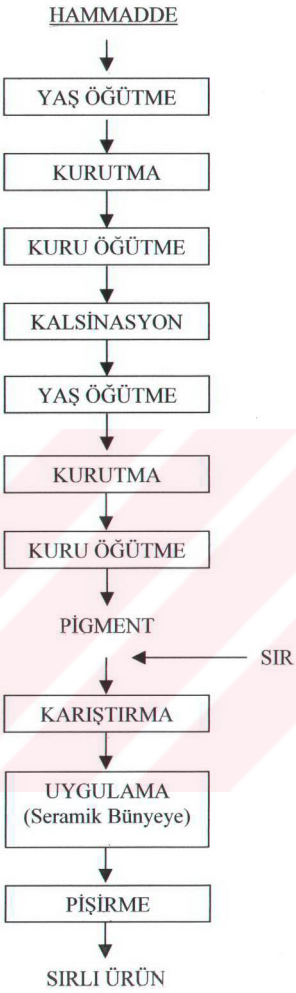
5.4. Seramik Pigmentlerin Hazırlanması ve Uygulanması

Çukurçimen ve Doğanhisar çömlekçi killerinin seramik sırlarda renklendirici olarak kullanımıyla ilgili çalışmalar yapılmıştır. İlk olarak Çukurçimen kırmızı kili(ÇÇ) ve Doğanhisar kırmızı killeri(DH4, DH5, DH6) tek başlarına pigment olarak kullanılmıştır. Ham kırmızı killerin renklendirici olarak

kullanılabilmeleri için ÇÇ, DH4, DH5 ve DH6 killeri 1mm'lik elekten sulu halde geçirilerek taş parçaları, organik kalıntılar (bitki kökü vs.)'dan arındırılmış ve Şekil 5.1'de verilen akım şemasında görülen pigment üretim süreci takip edilmiştir. Killerin her birinden hassas terazide 100'er g tartılarak 200g saf su ve 150g alümina bilye ile porselen değirmende yaş öğütmeleri yapılmıştır. 1,5 saat süren öğütme işleminden sonra 230mesh'lik elekten geçirilen kil-su karışımı kurumaya bırakılmıştır. Kuruduğunda sert topaklar halinde katılaşan çamur porselen havanda kuru öğütme işlemi yapılarak toz hale getirilmiştir.



Şekil.5.1. Ham killerin direk pigment olarak kullanılması aşamaları

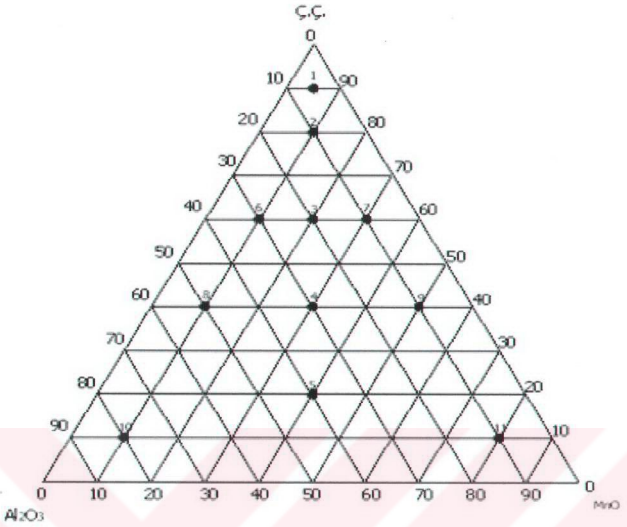


Şekil 5.2. Killerden kalsinasyon yoluyla pigment üretilmesi aşamaları

ÇÇ, DH4, DH5 VE DH6 killeri üzerine yapılan başka bir çalışmada, killerin kalsinasyon sonucu pigment olarak kullanımı üzerinde durulmuştur. Şekil 5.2.'de verilen akım şemasına göre killer önce 1mm'lik elekten geçirilmiş, ardından

100'er g tartılarak 200g su, 150g alümine bilye ile birlikte porselen değirmene konulmuştur. 20dk süren öğütme işleminden sonra kil-su karışımı 230meshlik elekten geçirilip kurumaya bırakılmıştır. Kuruması sırasında katılaşan çamur porselen havanda ezilerek toz haline getirilmiştir. Daha önceden hazırlanan sırsız seramik kaselere bu tozlar yerleştirilip 1100^{0}C'ye programlanmış fırında 1saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsine olan toz numuneler tekrar porselen değirmene konularak 1,5saat yaş öğütmeleri yapılmıştır. 230mesh'lik elekten geçirilen çamur haldeki numune beherlerde bekletilerek çökelmesi beklenilmiş ve üst kısmında biriken su alınmıştır. Daha sonra 110^{0}C sabit etüv sıcaklığında kurutulan katılaşmış numuneler porselen havanda toz hale getirilmiştir. Böylece killerin 1100^{0}C'de kalsine olmuş hallerinden pigment elde edilmiştir.

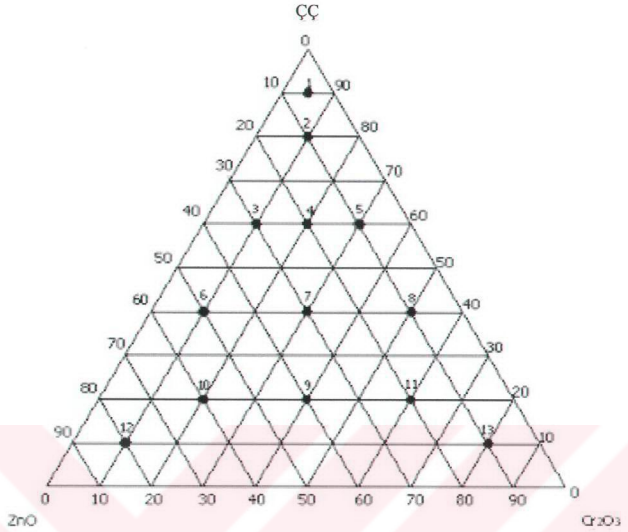
Çukurçimen kırmızı kili üzerine yapılan bir diğer çalışmada ise alüminyum oksit, mangan oksit, çinko oksit ve krom oksit kullanılarak oluşturulan üç bileşenli sistemlerden (ÇÇ-Al_2O_3-MnO ve ÇÇ-ZnO-Cr_2O_3) pigmentler üretilmiştir. Şekil 5.3'te verilen bileşimlere göre 11 tane ÇÇ-Al_2O_3–MnO sisteminden ve Şekil 5.4'te verilen bileşimlere göre de 13 tane ÇÇ-ZnO-Cr_2O_3 sisteminden olmak üzere toplam 24 adet karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışımlar hassas terazide tartılarak naylon poşetlerde etiketlenmiş ve sırası ile Şekil 5.2'deki pigment üretim aşamaları uygulanmıştır.. Karışımların her biri öncelikle 20 dakika, 100gr'lık bilyalı değirmende öğütme işleminden geçirilmiştir. Öğütmesi yapılan karışım etüvde kurutulmuş ardından 1100^{0}C'de kalsine edilmiştir. Kalsine haldeki pigment karışımları 1.5 saatlik bilyalı değirmende yaş öğütmeleri yapıldıktan sonra 230 mesh'lik elekten geçirilmişlerdir. Elek altı kısım öncelikle beherlere konularak çökelmesi beklendikten sonra üzerinde biriken sulu kısım alınmıştır. Kalan çamurpigment olarak kullanılmak üzere oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış, en son da kurumuş haldeki pigmentlerin topakları açılması için porselen havanda 10 dakikalık bir kuru öğütme yapılmıştır. Hazırlanan pigment tozları paketlenmiş ve etiketlenmiştir.



Şekil 5.3. ÇÇ-Al_2O_3-MnO_2 üç bileşenli sisteminde hazırlanan pigment harmanları

Çizelge 5.2. ÇÇ-Al_2O_3-MnO_2 pigment harmanlarının kodlanması ve % bileşimleri

Reçete Numarası	Pigment Kodu	Bileşim (%)		
		ÇÇ	Al_2O_3	MnO
1	Mn-1	90	5	5
2	Mn-2	80	10	10
3	Mn-3	60	20	20
4	Mn-4	40	30	30
5	Mn-5	20	40	40
6	Mn-6	60	30	10
7	Mn-7	60	10	30
8	Mn-8	40	50	10
9	Mn-9	40	10	50
10	Mn-10	10	80	10
11	Mn-11	10	10	80



Şekil 5.4. ÇÇ-ZnO-Cr_2O_3 üç bileşenli sisteminde hazırlanan pigment harmanları

Çizelge 5.3. ÇÇ-ZnO-Cr_2O_3 pigment harmanlarının kodlanması ve % bileşimleri

Reçete Numarası	Pigment Kodu	Bileşim (%)		
		ÇÇ	ZnO	Cr_2O_3
1	Cr-1	90	5	5
2	Cr-2	80	10	10
3	Cr-3	60	30	10
4	Cr-4	60	20	20
5	Cr-5	60	10	30
6	Cr-6	40	50	10
7	Cr-7	40	30	30
8	Cr-8	40	10	50
9	Cr-9	20	40	40
10	Cr-10	20	60	20
11	Cr-11	20	20	60
12	Cr-12	10	80	10
13	Cr-13	10	10	80

Hazırlanan pigmentler 1200°C'de gelişen şeffaf stoneware sıra ilave edilmiştir. Pigmentlerin sır içinde renklendirici olarak denenmesi için kullanılan stoneware sır %20 K-Feldispat, %20 Na-Feldispat, %20 Kuvars, %30 Üleksit ve %10 Beyaz Bentonitten oluşmaktadır.

Sıra pigmentler artan oranlarda (%3, %5, %10, %15, %20, %25) ilave edildikten sonra 20 dakika 100gr'lık bilyalı değirmen setinde karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra 100 mesh'lik elekten geçirilen pigment ilave edilmiş sırlar, deney tabletlerine akıtma yoluyla uygulanmıştır.

Deney tabletleri vitrifiye döküm çamurunun alçı kalıplarda şekillendirilmesi ve 1000°C'de bisküvi pişirimi yapılması ile elde edilmiştir.

(ÇÇ kili+Al_2O_3+MnO) karışımından elde edilen pigmentler ve (ÇÇ kili+ZnO+Cr_2O_3) karışımından elde edilen pigmentler sır üstü boya denemeleri için medyumla karıştırılıp şeffaf sırla kaplı fayans üzerine elek baskı yöntemiyle uygulanmış ve 1020°C'de pişirimleri yapılmıştır.

6. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

6.1. ÇÇ, DH4, DH5 VE DH6 Killerinin Kimyasal, Mineralojik ve Fiziksel Özellikleri

Kil numunelerinin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 6.1.'de görülmektedir.

Çizelge 6.1. ÇÇ, DH4, DH5 ve DH6 Killerinin Kimyasal Analizleri

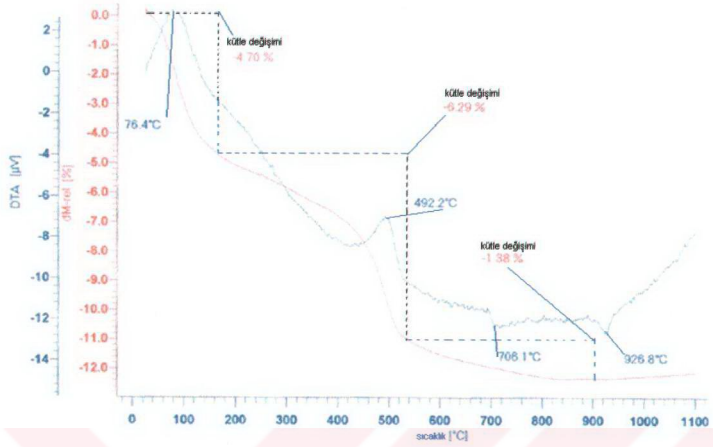
Bileşen(%)	ÇÇ	DH4	DH5	DH6
A.K.(*)	12,06	5,42	7,17	4,24
SiO_2	51,76	69,58	60,67	76,66
Al_2O_3	23,86	16,34	20,99	12,13
Fe_2O_3	7,24	4,85	7,23	4,08
CaO	2,52	1,53	1,72	1,45
MgO	0,64	____	____	____
SO_3	0,06	0,02	0,02	0,01
K_2O	1,51	2,03	1,99	1,40
Na_2O	0,35	0,23	0,21	0,03
Cl_2	____	____	____	____

* A.K.: Ateşte Kayıp

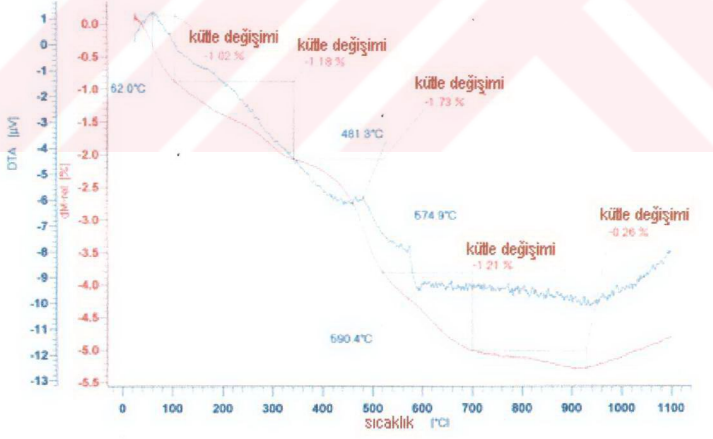
Şekil 6.1.-6.4'te killerin diferansiyel termal analiz ve termogravimetri analiz sonuçları, Çizelge 6.2.'de, DTA eğrilerinde görülen ekzotermik ve endotermik reaksiyonlarının pikleri ve pik sıcaklık aralıkları verilmiştir.

Kil bünyelerinde meydana gelen kütle kaybı değerleri (killerin DTA grafiklerine göre) Çizelge 6.3.'te verilmiştir. Ateşte kayıp değerleriyle birlikte bu sonuçlar boyutça küçülme deneyi sonuçlarıyla karşılaştırıldığında analizlerin birbirini desteklediği görülmektedir. Çizelge 6.4' den en çok küçülme gösteren ÇÇ kilinin en çok kütle kaybına uğrayan, aynı şekilde kızdırma kaybı en çok olan kil olduğu tespit edilmiştir. Bu kilin kızdırma kaybının fazla olmasının bünyesindeki organik maddelerin ve şekillendirme suyunun fazla olmasından kaynaklandığı, kuru mukavemet ölçümlerinden ve kuru küçülme değerlerinden

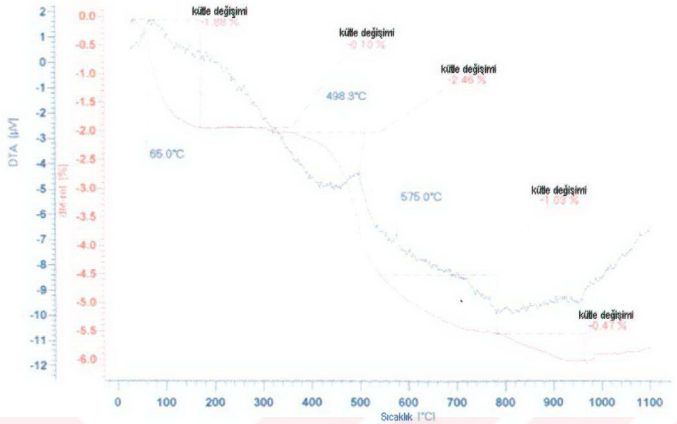
elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır. Killerde şekillendirme suyunun bünyeden uzaklaşması taneciklerin birbirine yaklaşmasına neden olmaktadır ki buna kuru küçülme denir. Kil ne kadar çok su ile şekillendirilirse kuru küçülme de o kadar fazla olur. Bundan dolayı killerin kuru küçülmeleri onların plastikliğiyle ilgilidir. Plastik killer plastik olmayan killere göre daha çok şekillendirme suyu içerdiklerinden kuru küçülmeleri de daha fazla olur. Pişme küçülmesi; yüksek sıcaklıklarda kilin yapısındaki gazların uzaklaşması, organik maddelerin yanması, kristal suyun uzaklaşması ve kristal yapı değişiklikleriyle yakından alakalıdır. Pişme küçülmesi pişme sıcaklığının artmasıyla doğru orantılıdır. Toplu küçülme değeri ise hem kuru hem de pişme küçülmesini içine alır. Ve malzemenin son ölçüsü hakkında fikir verir. Çizelge 6.4.'teki sonuçlar incelendiğinde pişme küçülmesi en fazla olan kil ÇÇ kilidir. Eğer kimyasal analizi göz önünde bulundurulursa %12,06'lık değeriyle diğer killerin neredeyse iki katı olan kızdırma kaybı değeri de onun neden bu kadar pişme küçülmesi yaptığını açıklamaktadır. Killerin bünyesindeki organik maddeler onları plastikliğini arttırıcı etki yapmakta bu da kilden şekillendirilen ürünün kuru mukavemetinin daha fazla olmasını sağlamaktadır. Kuru mukavemetin yüksek olması pişmemiş yarı mamulün pişirilinceye kadar ki süreçte sağlam kalması için gerekli olmaktadır. ÇÇ kili çömlek yapımında halen kullanılan bir kildir ve uzun dar boğazlı, yada büyük boyutlu çömlek ürünlerin yapımında, diğer yöre killeri gibi içine herhangi bir katkı malzemesi (kum ilavesi) koyulmadan rahatlıkla kullanılmaktadır.



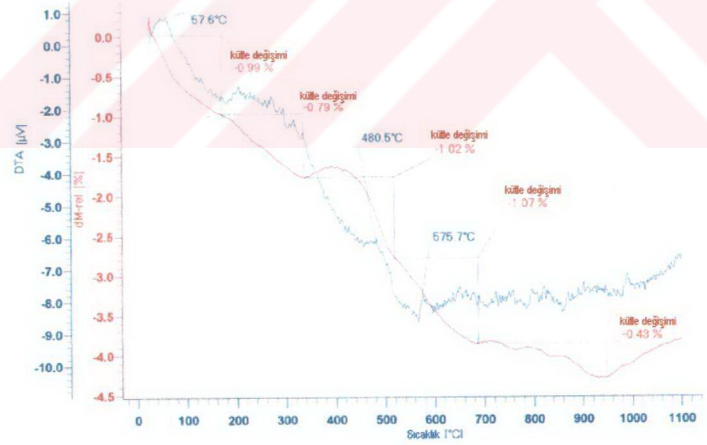
Şekil 6.1. ÇÇ kırmızı kilinin TG/ DTA grafiği



Şekil 6.2. DH4 kırmızı kilinin TG/ DTA grafiği



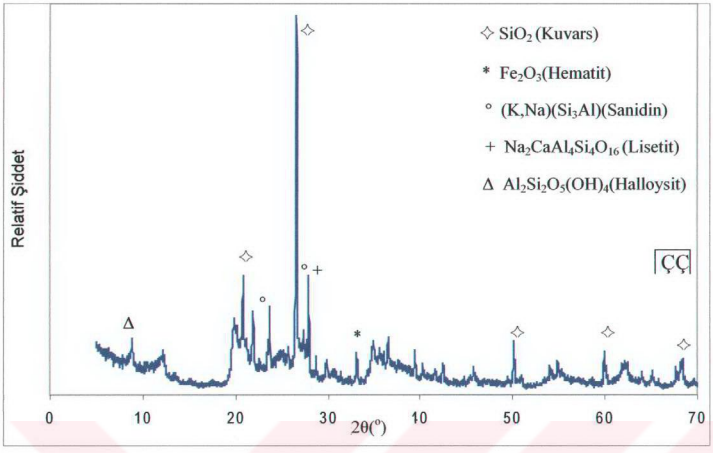
Şekil 6.3. DH5 kırmızı kilinin TG/DTA grafiği



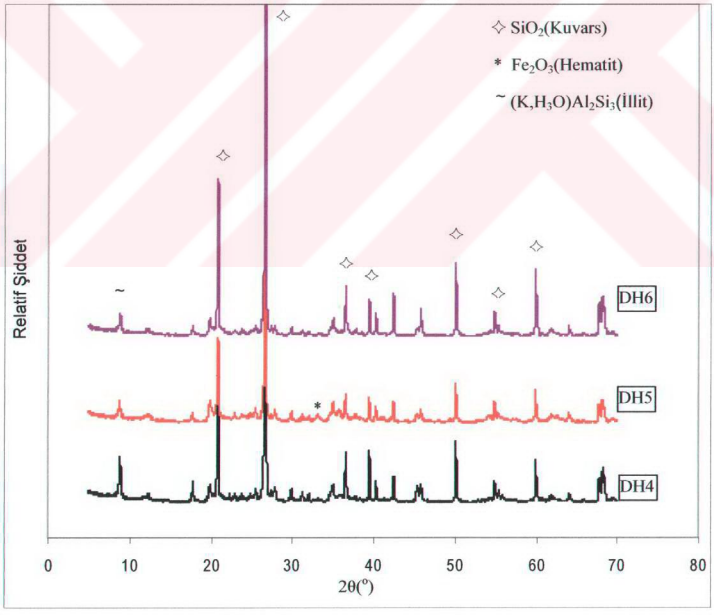
Şekil 6.4. DH6 kırmızı kilinin TG/DTA grafiği

Çizelge 6.2. Kırmızı killerin TG/DTA grafiklerinde saptanan reaksiyonlar, bu reaksiyonların pik aralıkları ve oluşan kütlesel kayıplar

Killer	Endotermik reaksiyonlar		Ekzotermik reaksiyonlar		Kütle kaybı miktarı (%)	Kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık aralığı (°C)
	Pik sıcaklığı (°C)	Pik aralığı (°C)	Pik sıcaklığı (°C)	Pik aralığı (°C)		
ÇÇ	76,4 492,2	20-130 460-520	926,8	905-940	4,70 6,29 1,38	20-170 170-530 530-920
DH4	62 574,9	30-90 570-580	590,4	580-600	1,02 1,18 1,73 1,21 0,26	25-105 105-340 340-520 520-700 700-930
DH5	65 498,3 575	35-120 475-510 570-580			1,88 0,10 2,46 1,03 0,47	25-165 165-360 360-540 540-780 780-960
DH6	57,6 575,7	30-70 565-578			0,99 0,79 1,02 1,07 0,43	30-145 145-340 340-520 520-690 690-950



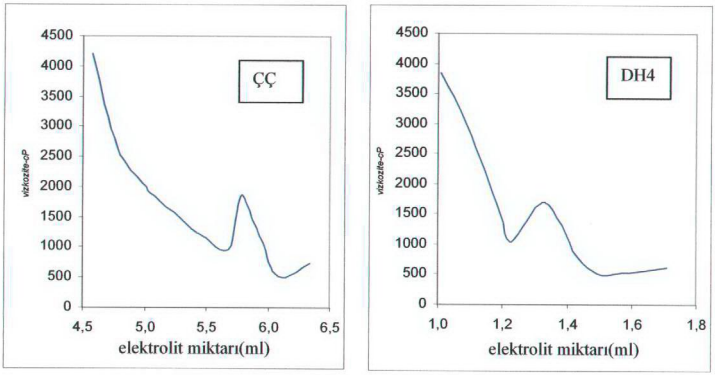
Şekil 6.5. ÇÇ kilinin XRD analizi



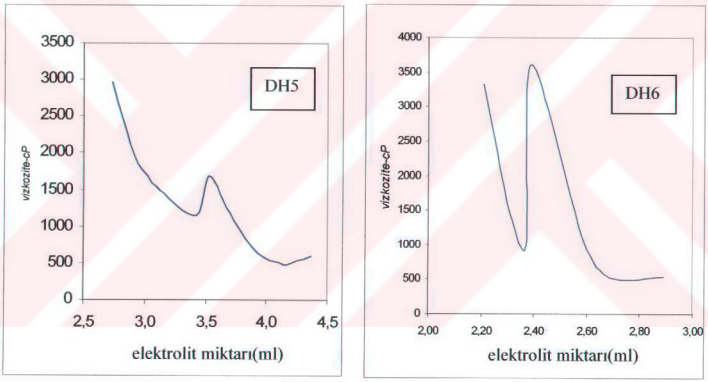
Şekil 6.6. DH4, DH5 ve DH6 killerinin XRD analizleri

Şekil 6.5-6.6'da ÇÇ, DH4, DH5 VE DH6 killerinin X-ışını analiz sonuçları verilmiştir. Sonuçlara göre Doğanhisar bölgesine ait DH4, DH5 ve DH6 killerinin mineralojik yapılarının birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu üç kilin kimyasal analizlerinde de görülen yüksek silisyum oksit, X-ışını analizindeki kuvvetli pikleri oluşturmaktadır. Killerin kırmızılığını bir demir minerali olan hematitin (Fe_2O_3) sağladığı ve en çok DH5'te olduğu görülmektedir. Analiz sonuçlarında kil minerali olarak İllit($K,H_3O)Al_2Si_3$) piklerine rastlanmaktadır fakat özellikle DH6'nın içerdiği yüksek kuvars nedeniyle bu kilde illitin etkisi (plastiklik) arka planda kalıp daha özsüz bir malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. ÇÇ kilinde X-ışınlarında belirgin pikleri kuvars, kile kırmızı rengi veren hematit(Fe_2O_3), sanidin [$(K,Na)(Si_3Al)$], lisetit ($Na_2CaAl_4SiO_{16}$) ve halloysit [$Al_2Si_2O_5(OH)$] gibi kil mineralleri oluşturmaktadır. Halloysit mineraline ait kil taneciklerinin çubuk şeklinde olmasının bu kilden yapılan ürünlerin yüksek ve darboğazlı yapılabilmesinde ayrıca bu ürünlerin mukavemet değerlerinin yüksek olmasında katkısı olduğu düşünülmektedir.

ÇÇ, DH4, DH5 ve DH6 kırmızı killerinin, optimum elektrolit miktarını belirleme deneyi sonunda elde edilen *elektrolit miktarı-viskozite* grafikleri Şekil 6.7.-6.8'de, aynı killere ait optimum elektrolit miktarı sonuçları ise Çizelge 6.3.'te verilmiştir. Viskozite-elektrolit miktarı grafiklerinde görülen tepecikler killerin bir gün dinlendirildikten sonra onlarda oluşan tiksotropiyi göstermektedir ve bu grafiklere göre tiksotropisi en yüksek olan kilin DH6 olduğu görülmektedir. (elektrolit miktarı-vizkozite) grafikleriden ÇÇ kilinin elektrolit ilgisinin diğerlerine göre daha az olduğu, en fazla elektrolit ilgisinin ise DH4 kiline ait olduğu görülmektedir. Seramik işletmeleri tarafından kullanılacak optimum elektrolit miktarının aynı zamanda minimum seviyede olması istenmektedir. Elektrolit kontrolünü yapılan ÇÇ, DH4, DH5 ve DH6 killerinden bu isteği gerçekleştirebilecek bir tek DH4 kili olduğu yine grafiklerden gözlenmektedir. Diğerlerine nazaran ÇÇ kili en az elektrolit ilgisine sahip kil olmuştur. DH6 kilinin elektrolit ilgisi iyi olmasına karşın bu kilin tiksotropisinin yüksek olması onun kullanımı için dezavantaj oluşturmaktadır. DH6 kilinden hazırlanan bir döküm çamuru, kalıp içinde et kalınlığı alması için beklenirken viskozitesi artacak ve kalıptan çamuru boşaltırken akma hızı azaldığı için sorun yaşatacaktır.



Şekil 6.7. ÇÇ ve DH4 killerine ait elektrolit miktarı - viskozite grafiği



Şekil 6.8. DH5 ve DH6 killerine ait elektrolit miktarı - viskozite grafiği

Çizelge 6.3. ÇÇ, DH4, DH5 ve DH6 killerinin optimum elektrolit miktarları ve optimum döküm konsantrasyonu değerleri

	ÇÇ	DH4	DH5	DH6
Optimum döküm konsantrasyonu(%)	57,15	68,97	64,40	67,11
Optimum elektrolit miktarı(%)	1,15	0,25	0,73	0,44

ÇÇ, DH4, DH5 ve DH6 killerine ait, yoğunluk, su emme, boyutça küçülme ve mukavemet gibi fiziksel özellikleri çizelge 6.4.'tedir.

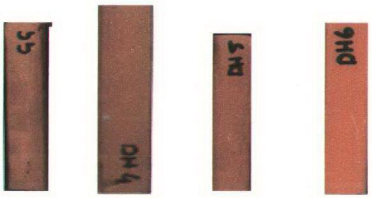
Çizelge 6.4. ÇÇ, DH4, DH5 ve DH6 killerinin fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikler	ÇÇ	DH4	DH5	DH6
Kuru Mukavemet (kg/cm^2)	92,8	46,8	56,1	57,1
Pişme Mukavemeti (kg/cm^2)	280,6	115,4	295,5	73,5
Su Emme(%)	6,67	11,57	6,52	12,24
Kuru Küçülme(%)	7,5	5,75	6,25	4
Pişme Küçülmesi(%)	8,11	3,73	5,6	3,13
Toplam Küçülme(%)	15,61	9,48	11,85	7,13
Yoğunluk (gr/cm^3)	2	2,36	2,5	2,27

Killerde fiziksel özellileri incelerken onların kimyasal içeriklerinin de bilinmesinde büyük yarar vardır. Örneğin DH5 kilinin demir içeriği ÇÇ kiliyle yaklaşık aynıdır(%7) ve diğerlerinden daha fazladır. Bu killerin pişme renklerinin kırmızılığında, pişmiş haldeki mukavemet değerlerinin diğerlerine göre fazla olmasında, su emme değerlerinin diğerlerine göre düşük olmasında kendini göstermektedir

Sonuç olarak Çizelge 6.4' e göre Çukurçimen kili mukavemet, su emme, kuru dayanım gibi özelliklerde en iyi sonuçları vermiştir. Fakat bu kilin de pişme küçülmesi fazla olmuştur. DH5 ise pişme mukavemeti, pişme küçülmesi ve su emmesi yönünden tatmin edici sonuçlar vermiştir.

Şekil 6.9'da killerin 1200°C deki pişme renkleri verilmiştir. Kırmızılık yönünden en koyu renkler ÇÇ ve DH5 olmuştur. Bu killer, renklendirici özelliğe sahip olan demir oksit miktarını bünyelerinde diğerlerinden daha fazla (%7) içeren killerdir.



Şekil 6.9. Kırmızı killerin 1200°C deki pişme renkleri

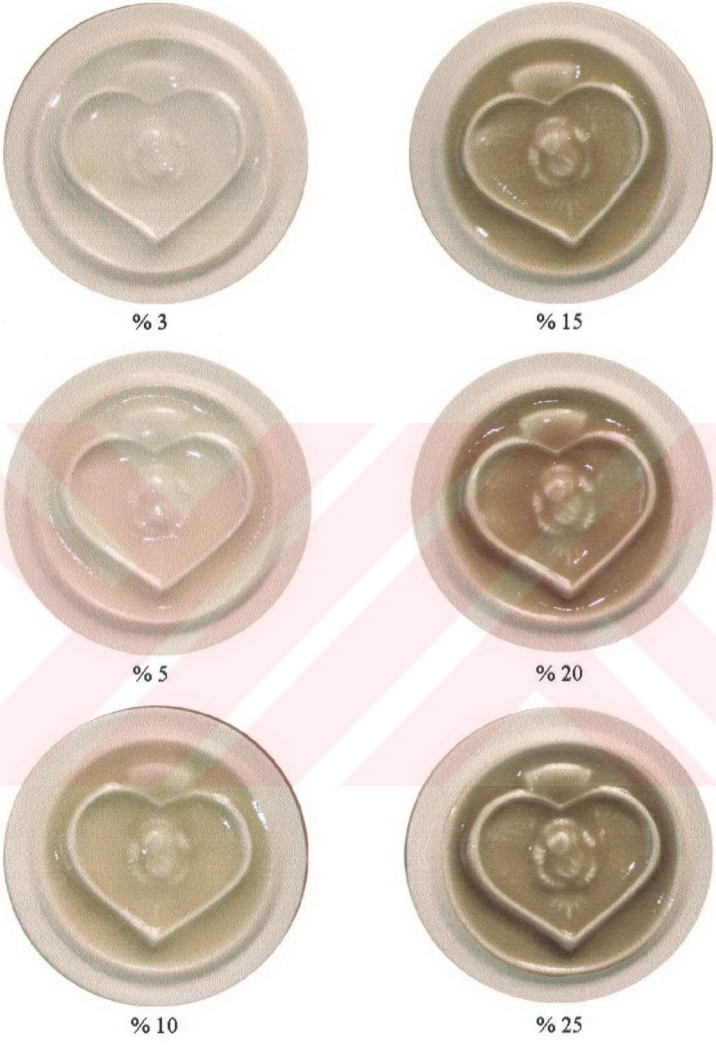
6.2.ÇÇ, DH4, DH5 ve DH6 Killerinden Elde Edilen Pigmentlere Ait Sonuçlar

ÇÇ, DH4, DH5 ve DH6 killerinden, öncelikle doğal halleriyle renklendirici özelliklerinin belirlenebilmesi tane boyutları küçültülerek doğrudan renklendirici olarak kullanılmışlardır. 1200°C'lik şeffaf sır içine, bu killer %3, %5, %10, %15, %20 ve %25 artan oranlarda renklendirici olarak ilave edilmişlerdir. Oluşturulan renkli sırlar daha önceden 1000°C'de pişirilmiş olan plakalar üzerine akıtma yöntemiyle uygulanmış ve 1200°C'de de bu sırlı plakaların sır pişirimleri yapılmıştır.

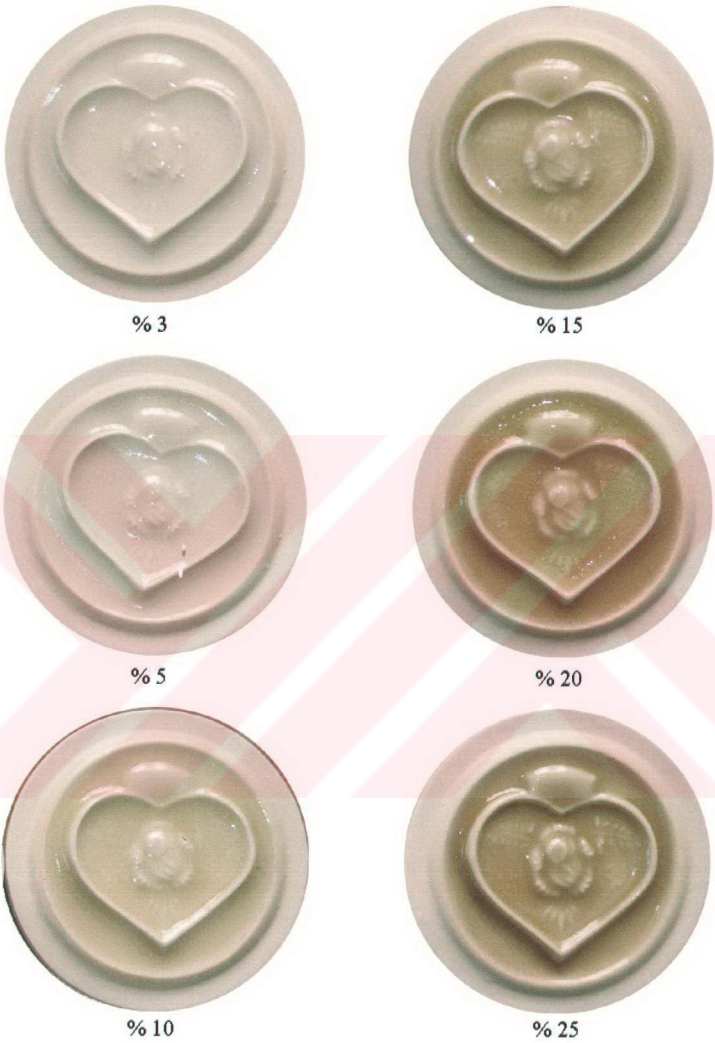
Kırmızı killerin ham olarak sır reçetesinde renklendirici olarak kullanılması sonucunda elde edilen renkler Şekil 6.10-6.13'te görülmektedir. Şekil üzerinde verilen "%" değerler pigmentin sır içinde kullanım yüzdesini vermektedir.

ÇÇ, DH4 ve DH5'in %3 ve %5 DH6'nın ise %15 kadar ki sıra ilavelerinde sırda renklenmenin olmadığı fakat sırın opak görünümde olduğu tespit edilmiştir.

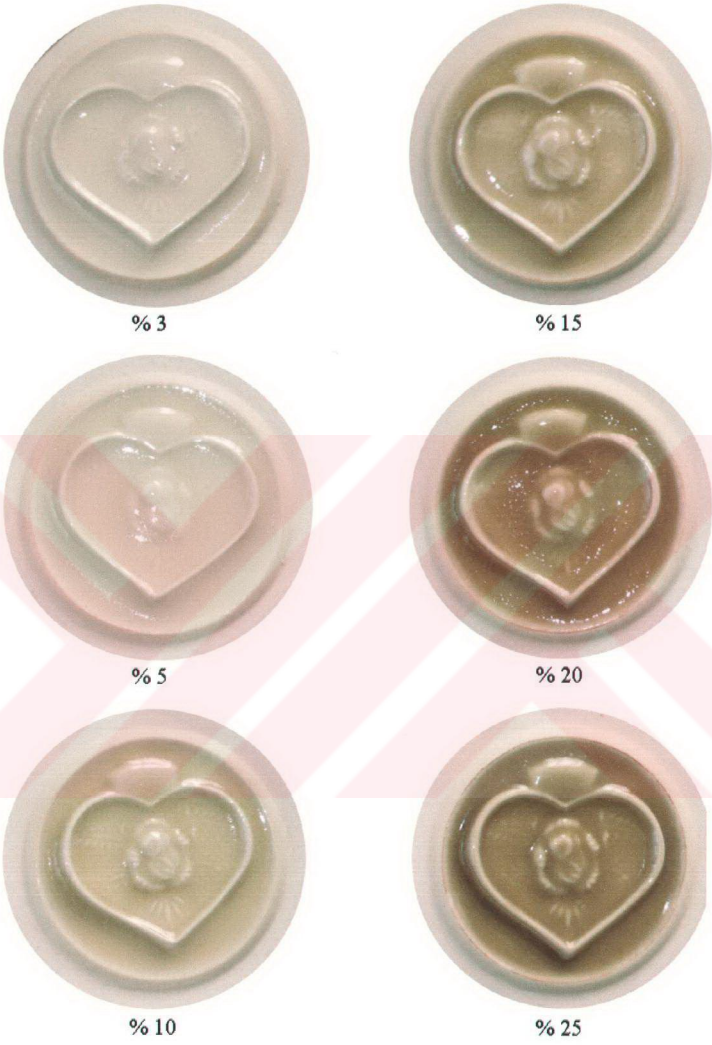
ÇÇ, DH4, DH5 ve DH6 killerine, kalsine pigment üretim yöntemindeki basamaklar uygulanmış ve her kilden 1100°C de kalsine edilerek pigmentler hazırlanmıştır. Şekil 6.14'de bu pigmentlerin XRD grafikleri bulunmaktadır. Killerin kalsinasyonuyla hazırlanan pigmentler 1200°C'lik şeffaf stoneware sırda artan oranlarda kullanılarak renklendirme etkisine bakılmıştır. Şekil 6.15-6.18'de bu pigmentlere ait sırlanmış plakaların görüntüleri verilmektedir.



Şekil 6.10. ÇÇ kilinin doğrudan renklendirici olarak sır içinde artan oranlarda kullanılması



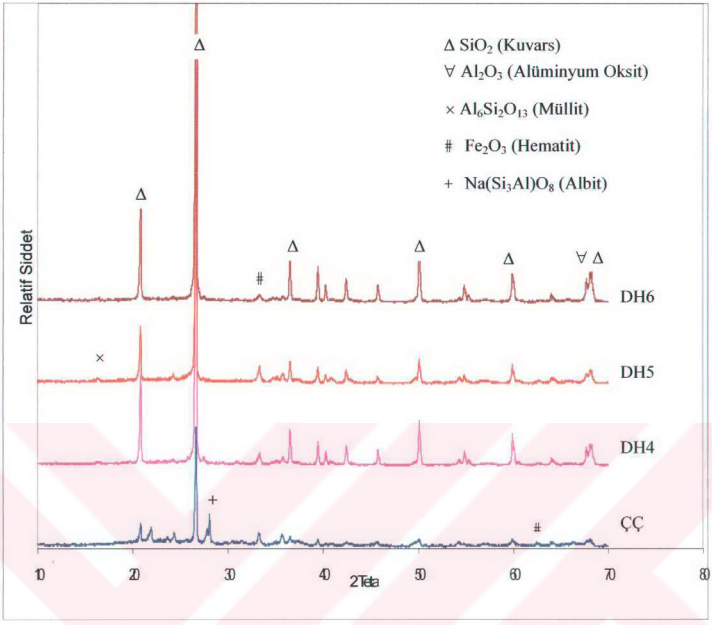
Şekil 6.11. DH4 kilinin doğrudan renklendirici olarak sır içinde artan oranlarda kullanılması



Şekil 6.12. DH5 kilinin doğrudan renklendirici olarak sır içinde artan oranlarda kullanılması

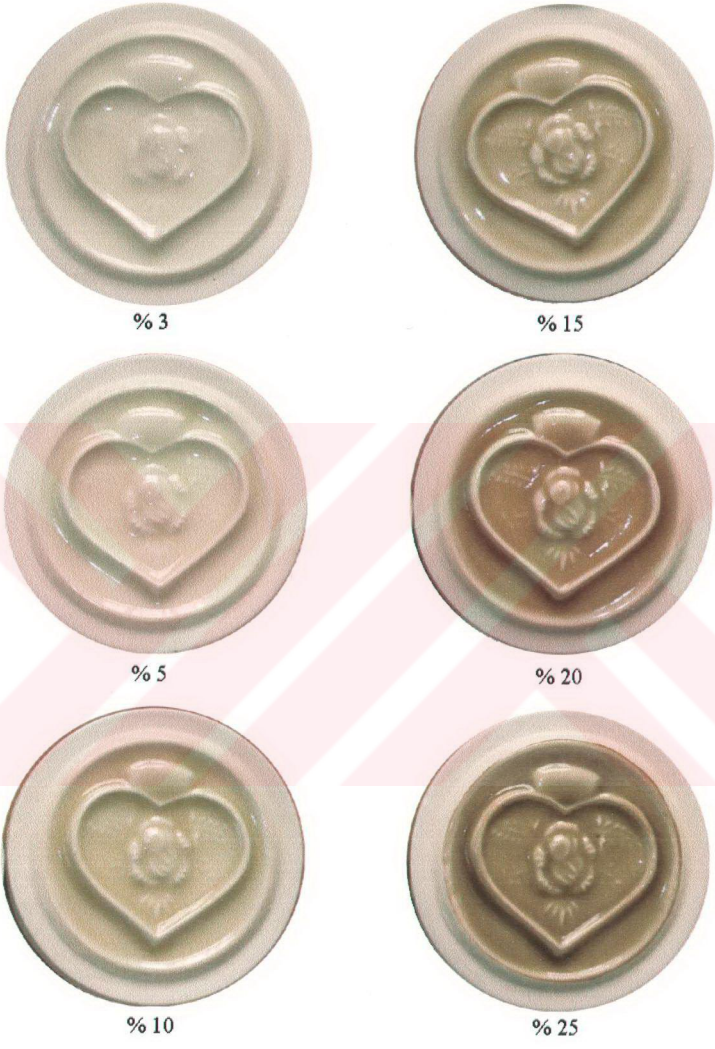


Şekil 6.13. DH6 kilinin doğrudan renklendirici olarak sır içinde artan oranlarda kullanılması

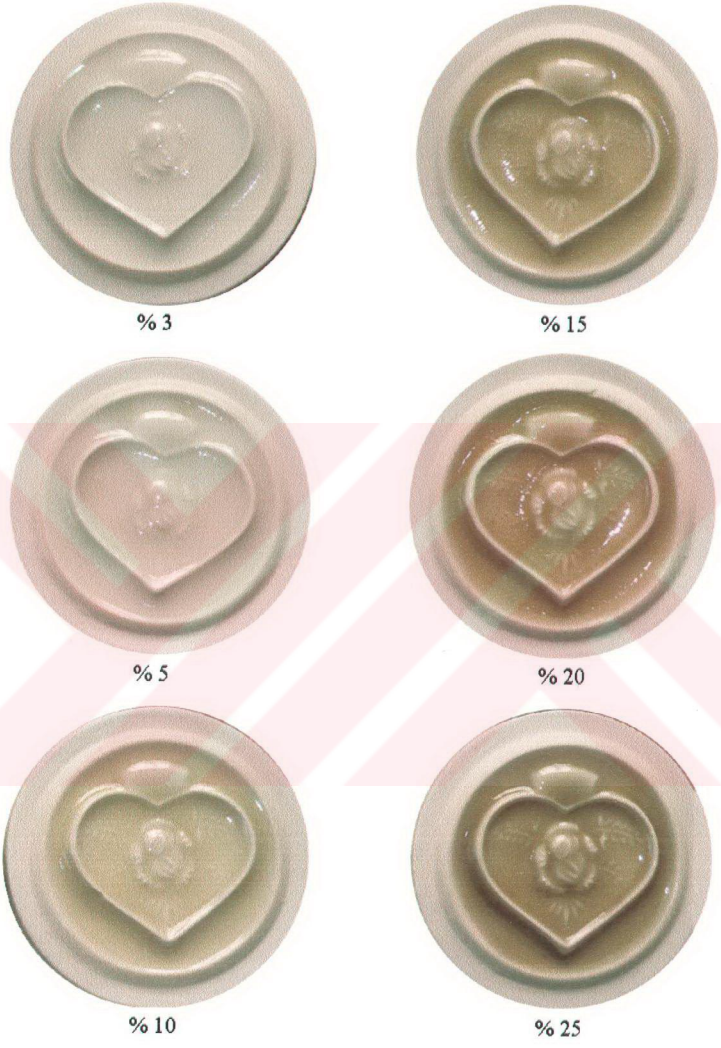


Şekil 6.14. 1100^{0}C'de kalsine edilen ÇÇ, DH4, DH5 ve DH6 killerinin XRD analizleri

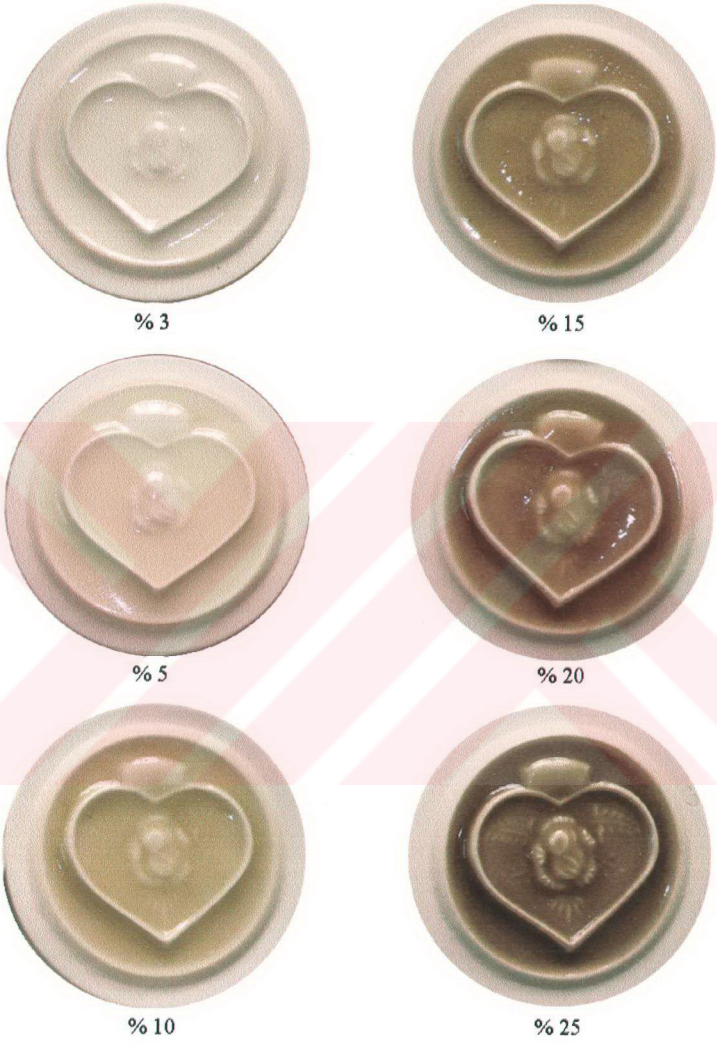
Şekil 6.14'de verilen X-ışını analizi grafiğinde 1100^{0}C'de kalsine edilen killerin bünyesindeki en belirgin mineralin kuvars olduğu ayrıca Şekil 6.5 ve 6.6'daki killerin içerdiği minerallerin killerin kalsinasyonu sonunda bozunarak albit, müllit ve Al_2O_3 gibi yeni mineralleri oluşturduğu görülmektedir. Korundum formunda oluşan Al_2O_3 en fazla ÇÇ kilinin bünyesinde olmasına karşın killerin kalsine hallerine ait yukarıdaki X-ışınları grafiğinde Al_2O_3'ün en az ÇÇ kilinde olduğu görülmektedir. DH5'te 1100^{0}C'de DH4 ve DH6'ya göre müllit oluşumu daha fazla gerçekleşmiş ve Al_2O_3'ün bir miktarının buraya kullanılması sonucu Şekil 6.14'te DH5'e ait grafikte Al_2O_3 piklerinin zayıf görülmesine neden olmuştur. Bu 1100^{0}C'de pişirilen kilin bünyesinde serbest alüminanın diğerlerine göre daha az olması demektir. İğnesel müllit kristallerinin birbirine tarak gibi geçmesi mekanik mukavemet bakımından yapıyı güçlendirmektedir. DH5 kilinin pişmiş haldeki mukavemetinin en fazla olmasında bunun da etkisi düşünülmelidir.



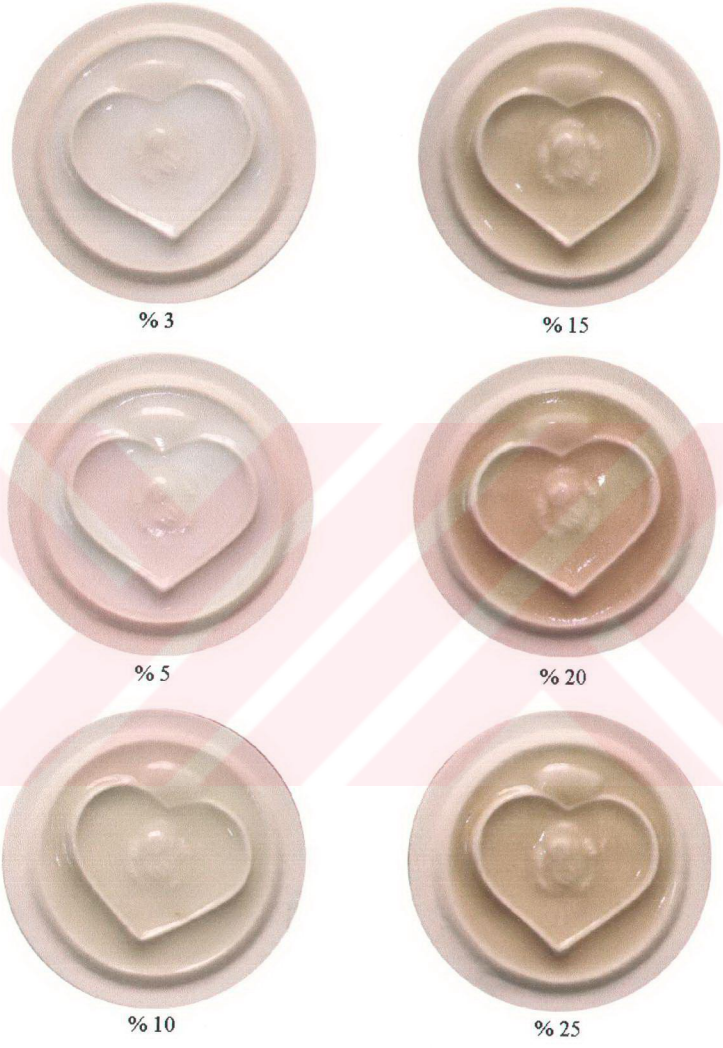
Şekil 6.15. 1100°C'de kalsine edilen ÇÇ kilinin renklendirici olarak sır içinde artan oranlarda kullanılması



Şekil 6.16. 1100°C'de kalsine edilen DH4'ün renklendirici olarak sır içinde artan oranlarda kullanılması



Şekil 6.17. 1100°C'de kalsine edilen DH5'in renklendirici olarak sır içinde artan oranlarda kullanılması



Şekil 6.18. 1100°C'de kalsine edilen DH6'nın renklendirici olarak sır içinde artan oranlarda kullanılması

6.2.1. ÇÇ - AL_2O_3 – MnO_2 Üç Bileşenli Pigmentler

ÇÇ, Al_2O_3 ve MnO_2 üçlüsüne ait üçlü diyagramdan seçilen 11 farklı noktanın oluşturduğu pigment serisine, ilave edilen renklendirici oksite göre **Mn** serisi denilmiştir. Buna göre bu serideki pigmentler reçete numarasına göre Mn-1, Mn-2...Mn-11 olarak kodlanmışlardır. Mn serisi pigmentlerinin XRD paternleri Şekil 6.19'da verilmiştir.

Mn serisi pigmentlerin sır içindeki renklendirme özelliklerinin görülmesi için pigmentlerin, 1200°C'de olgunlaşan stoneware şeffaf sıra %3'ten %25'e artan oranlarda ilave edilmesiyle hazırlanan renkli sırın sır pişirimi yapıldıktan sonra renk ölçümleri yapılmıştır.

Şekil 6.20-30'da Mn serisi pigmentler kullanılarak hazırlanmış renkli sırların örnek plakalara uygulanmış halleri, Çizelge 6.5'de ise bu sırların renk ölçüm sonuçları " L*,a*,b* değerleri" verilmiştir.

Mn serisi pigmentlerin X-ışını analizlerinde mineralojik yapıda kuvars, korundum, mangan oksit, bixybit ve bir alüminyum-mangan spineli olan alüminyum mangan mineralleri görülmektedir. Üç bileşenden (ÇÇ kili, Al_2O_3, MnO_2) farklı kompozisyonlarda 1100°C'de kalsine edilerek üretilen Mn serisi pigmentlerinde oluşan fazlar Şekil 6.18'deki grafikte görüldüğü gibi genelde aynı olmakla beraber her pigmentte farklı oranlarda oluşmuştur. Örneğin Mn-10'da korunduma ait pikler, Mn-11'de ise farklı mangan minerallerine ait pikler kendini göstermektedir.

Genel olarak ÇÇ kili-Al_2O_3-MnO_2 üçlü pigment sisteminde alümina renklenmeyi olumsuz etkilemekte olup sistemde miktarı arttıkça renkler opaklaşmakta ve aynı zamanda da matlaşmaktadır. Renkler canlılığını kaybetmektedir. Sistemde MnO_2 ilavesinin artması; bu pigmentin sır uygulamalarında renk koyulaşması, renklerde parlaklık ve kırmızımtırak kahve renk oluşması olarak gözlenmektedir. Kilin sistemde artması ise renklerde hafif bir bulanıklık oluşturmaktadır.

Mn serisi pigmentlerin ilavelerinin artması sırda doğal olarak renk koyulaşması vermektedir. Alüminyum oksitin %80 kullanıldığı Mn-10 pigmenti

dışındaki diğer bütün pigmentlerin sıra artan oranlardaki ilavesinin sırda kirli beyazdan, kahve ve kırmızı kahve tonlarına doğru renk oluşumuna sebep olduğu görülmektedir. Genel olarak %15'e kadar pigment ilavelerine ait örneklerde görülen lekelenmeler sır-pigment karışımının hazırlanıp, uygulanıncaya kadar bekletilmesi sonucu karışımda homojenliğin bir miktar bozulmasından ileri gelmektedir.

Mn serisi pigmentlere ait uygulamaların bazılarında iğne deliği ve köpürme gibi sır hataları bulunmaktadır. Köpürme, Al_2O_3'ü harmanlarında %20'den daha fazla bulunduran pigmentlerin sıra %20 ve üzeri ilave edildiği, iğne deliği ise genelde bütün pigmentlerin %20 ve üzeri miktarlarda sıra ilave edildiği örneklerde görülmektedir. Pigmentler her ne kadar kalsine olsalar da uygulamada kullanılan stoneware sırda bulunan hammaddelerin ateş kayıpları gibi nedenlerle oluşan gaz çıkışının meydana getirdiği baloncukların Al_2O_3'ün düşük sıcaklıklarda viskoziteyi yükseltme etkisi nedeniyle sır yüzeyine ulaşmasının engellenmiş olması bu köpürme şeklinde görülen sır hatasının muhtemel sebepleri olarak düşünülmektedir. Uygulanan sır tabakaların kalın olması da bu sebeplere ilave edilebilir. Pigmentler 1100°C'de kalsine edilmişler, bu pigmentlerin sır uygulamalarının pişirimleri ise 1200°C'de gerçekleştirilmiştir. Mangan dioksit sıcaklık arttıkça [$3MnO_2 \xrightarrow{\Delta} Mn_3O_4 + O_2$], [$Mn_3O_4 \xrightarrow{\Delta} MnO + Mn_2O_3$] şeklinde bozunmaya meyillidir. Bu reaksiyonlarda oksijenin oluşması sırda iğne deliği ve krater gibi hatalara sebep olmaktadır. Mangan III oksit sır içinde daha stabildir ve bu nedenle mangan dioksitin seramikte kullanılmadan önce genellikle kalsine edilmektedir. MnO_2 sırlara kahverengi renk vermeye eğilimlidir ve 1080°C üzerindeki sıcaklıklar için kararlıdır[7]. Pigmentlerin 1100°C'de kalsine edildiği düşünülürse iğne delikleri pigmentte hala kararsız kalmış mangan oksitlerin bulunduğu ihtimalini vermektedir.

Şekil 6.20 ve 6.21'de ÇÇ kilinin sırası ile %90 ve %80 oranlarında kullanıldığı Mn-1 ve Mn-2 pigmentlerinden kil oranı yüksek olanın sırda verdiği renklenmenin diğerine göre daha soluk renkli olduğu görülmektedir. Bu pigmentte, kilden gelen demir oksitin(~%6), mangana(%5) göre miktarı daha fazladır.

MnO_2'nin %10 kullanıldığı Mn-2, 6, 8 ve 10 numaralı pigmentlerde kil miktarının azalmasına karşılık Al_2O_3 miktarı artmaktadır. Bu pigmentlerin sıra ilaveleriyle oluşan renklenmeler Şekil 6.21, 25, 27 ve 29'da görülmektedir. Al_2O_3 miktarının artması ile renklerde matlaşmanın giderek arttığı ve Kilin %10, Alüminyum oksitin %80 olduğu pigment karışım oranına sahip Mn-10'un, sıra ilave oranının ~%15 ve daha fazla olduğu örneklerde sırda daha çok matlaşma ve aynı zamanda da kirli beyaz renkte opaklaşma meydana geldiği gözlenmektedir. Bu pigmentin X-ışınları analizinde korundum minerali olarak görülen Alüminyum oksit hem ÇÇ kilinden(~%2,3) hem de doğrudan ilave edilen Alüminyum oksitten(%79) gelmektedir.

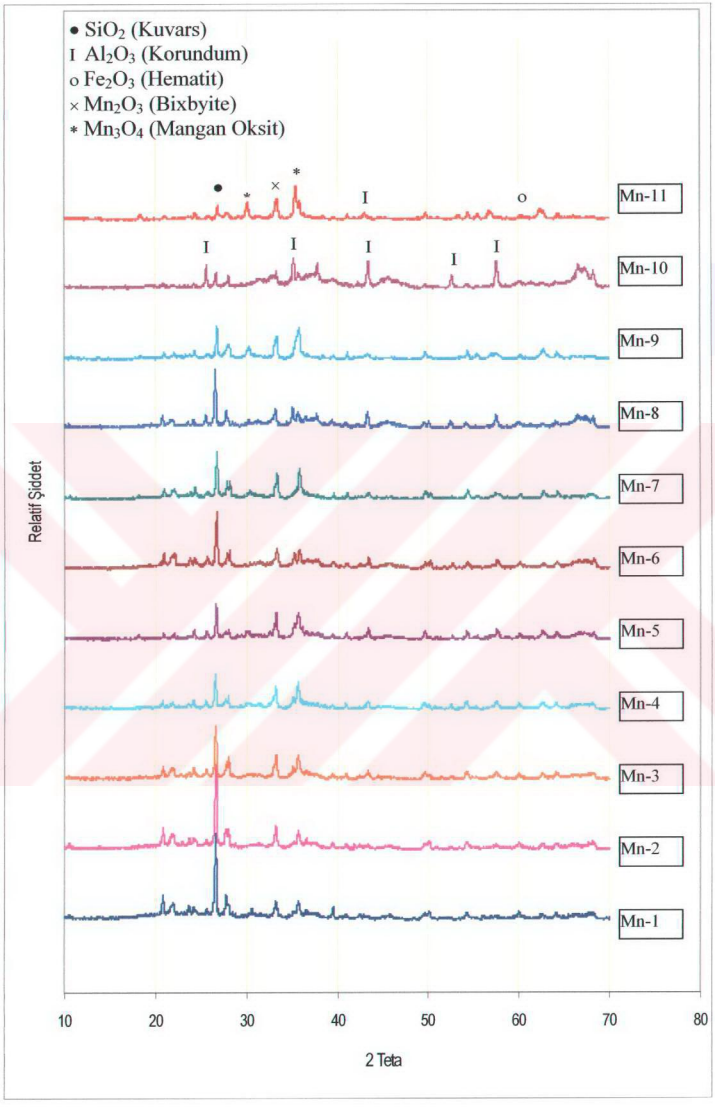
MnO_2'nin %30 kullanıldığı Mn-4 ve Mn-7 pigment örneklerinde görüldüğü üzere pigment karışımında kilin artıp(%20) alüminanın azalması(%20) renklerde koyulaşma sağlayarak rengi diğerine göre daha örtücü hale getirmiştir.

Alüminanın %10 olduğu Mn-2, 7, 9 ve 11 numaralı pigmentlere ait örneklerde, manganın artmasına(%10'dan, %80'e) paralel olarak kahverengi tonundan kırmızı-kahverengi tonuna doğru genel bir renk koyulaşması görülmektedir. Örneğin Şekil 6.21'deki %15 pigment(bileşimindeki MnO_2:%10) ilavesi ile oluşan renklenme ve Şekil 6.48'deki %5'lik pigment(bileşimindeki MnO_2:%90) ilavesi ile oluşan renklenme aynıdır.

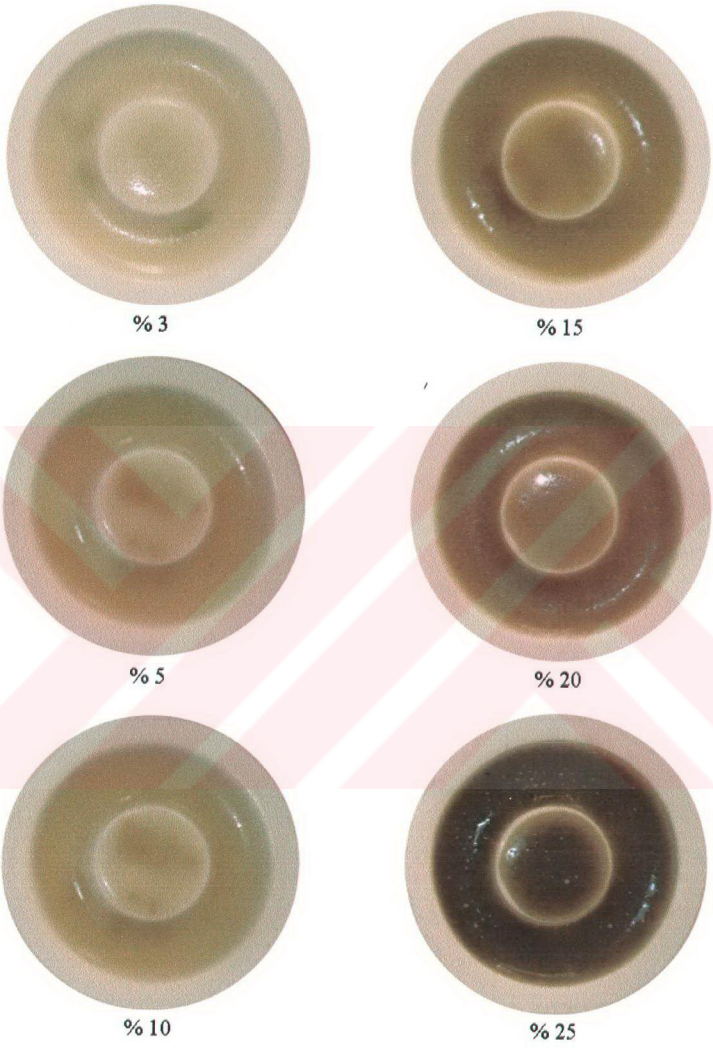
Alüminanın %30 olduğu Mn-4 ve Mn-6 pigmentlerine ait örneklerde (Şekil 6.23, 25) görüldüğü gibi pigment harmanına katılan kilin oranının azalması(%20) ve buna karşılık MnO_2'nin miktarının artması (%20) rengin soluk kahverengi tondan canlı kırmızı- kahverengi tonuna doğru değiştirmektedir.

ÇÇ kilinin %60 sabit miktarda kullanılmasına karşılık alüminanın azalması ve mangan oksidin artması ile birlikte pigmentlerin verdiği renkler soluk kahveden canlı kahveye doğru geçiş yapmışlardır.

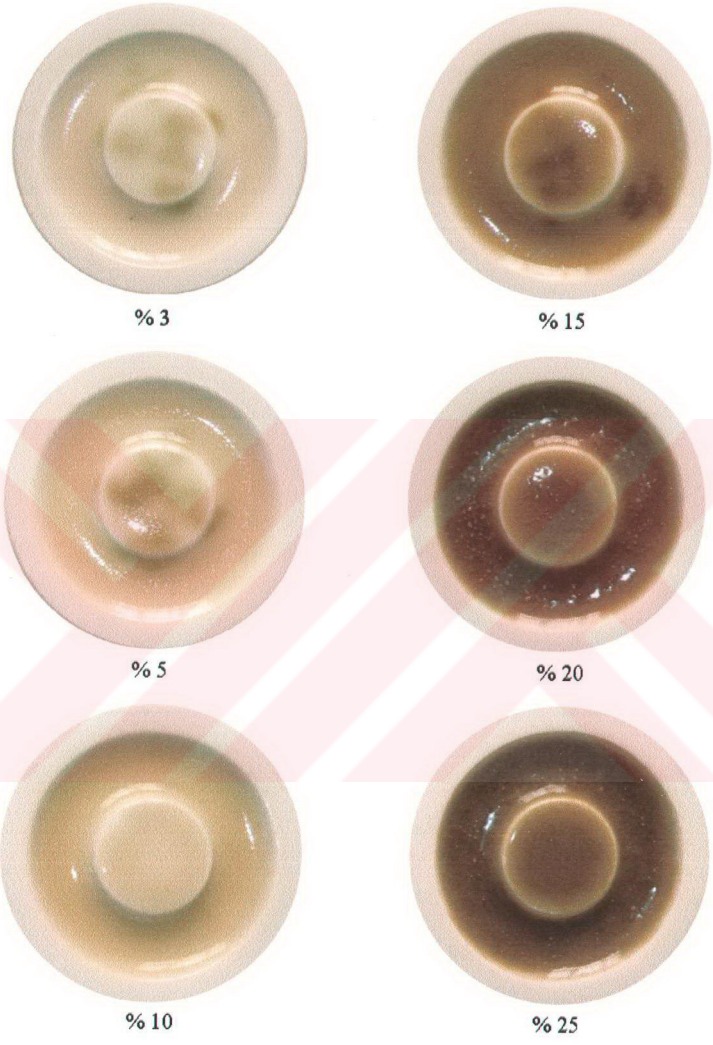
ÇÇ kilinin %40 olduğu, Mn-8, Mn-4 ve Mn-9 pigmentlerde Mangan oksitin azalıp alüminanın artması rengi opak ve mat hale getirirken, tersine mangan oksidin artması rengi daha parlak hale getirmiştir.



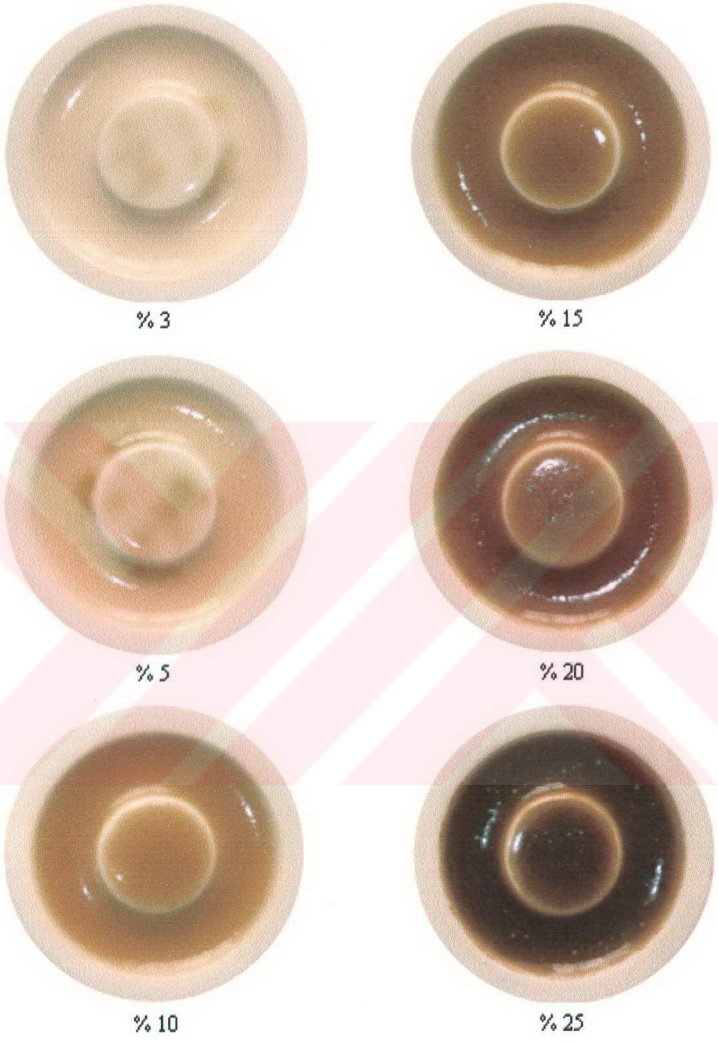
Şekil 6.19. Mn serisi pigmentlerin XRD analizleri



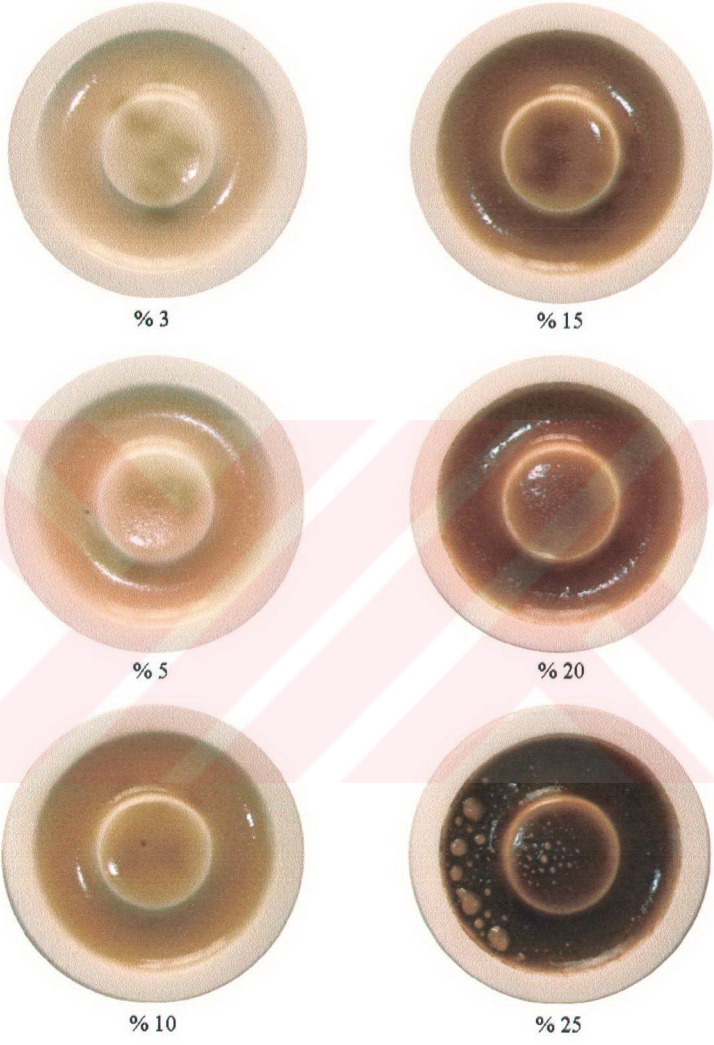
Şekil 6.20. Mn-1 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması



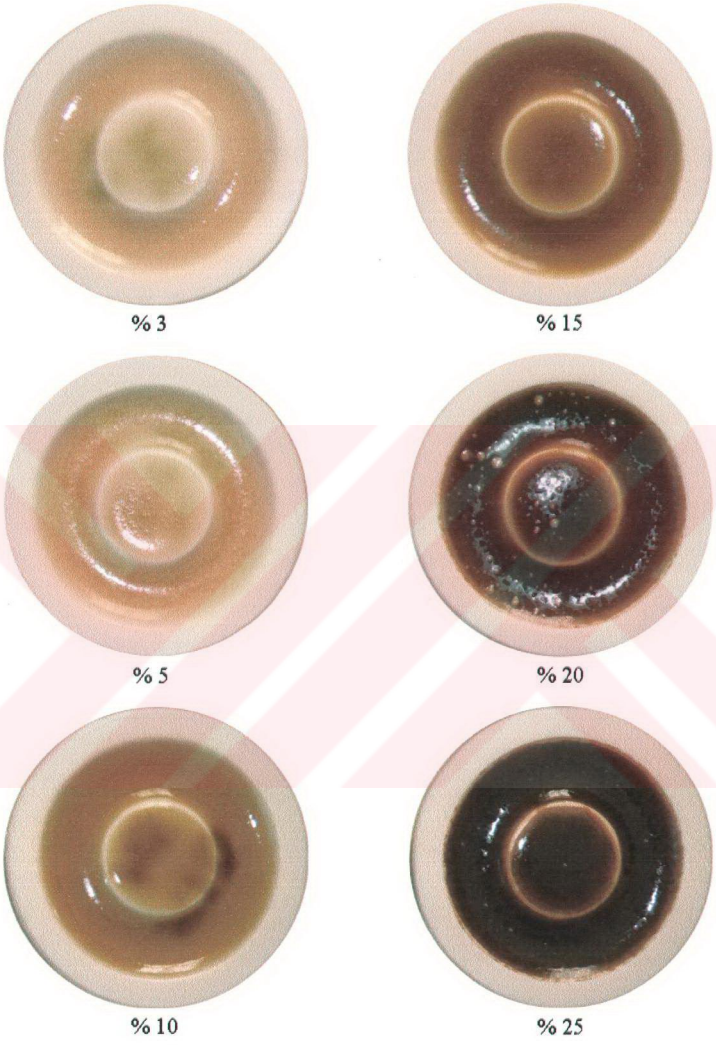
Şekil 6.21. Mn-2 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması



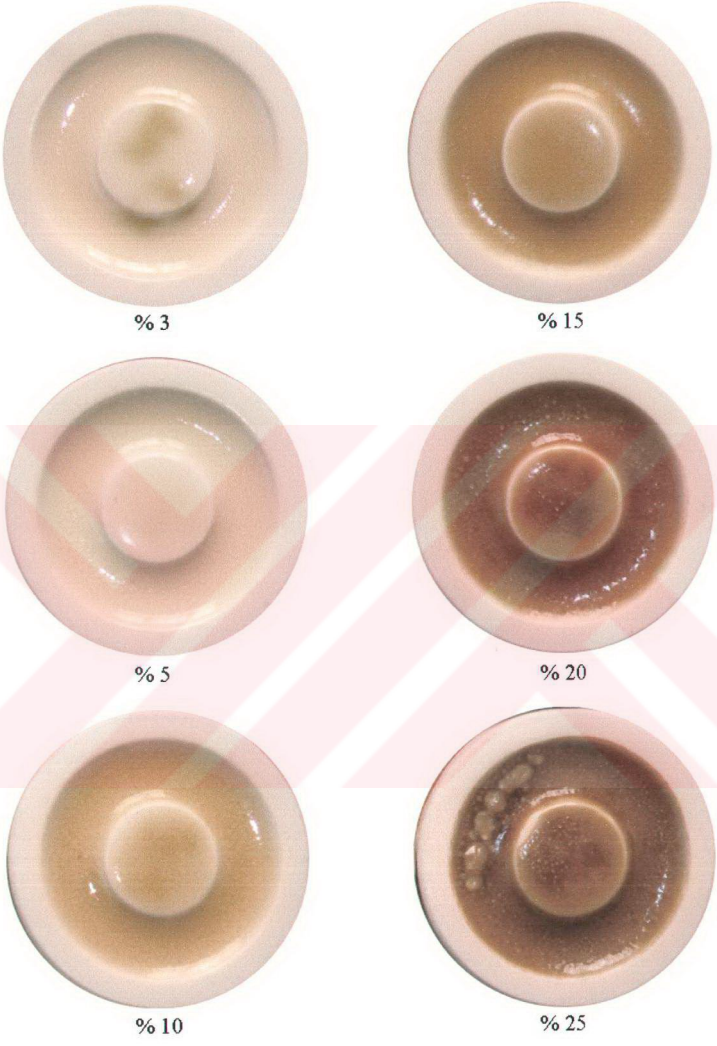
Şekil 6.22. Mn-3 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması



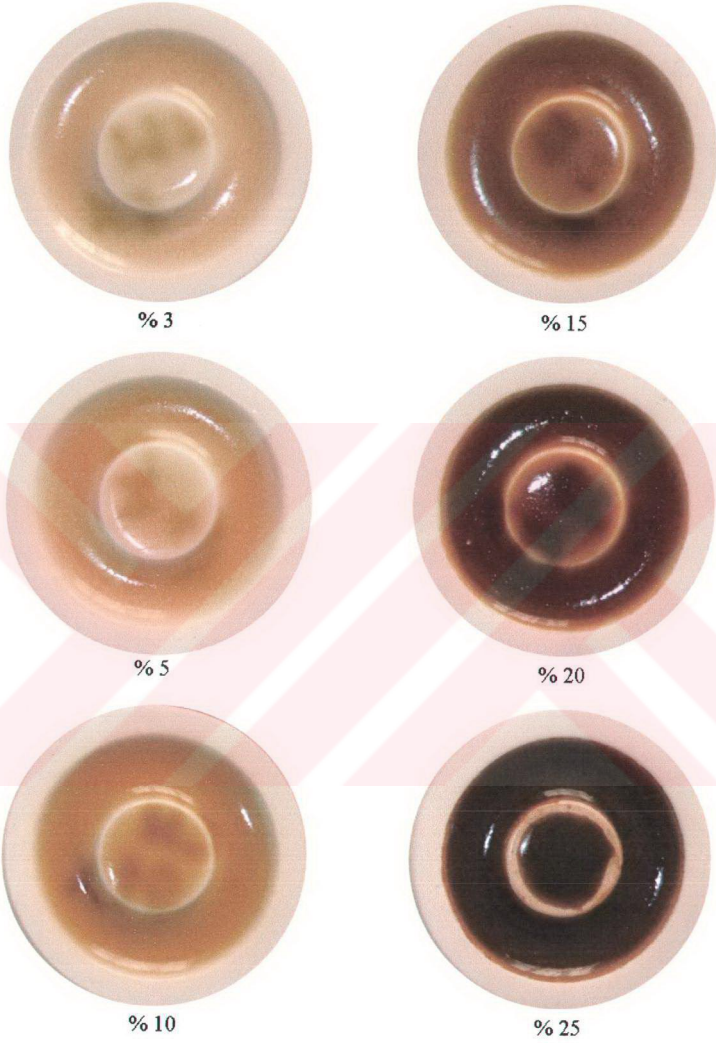
Şekil 6.23. Mn-4 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması



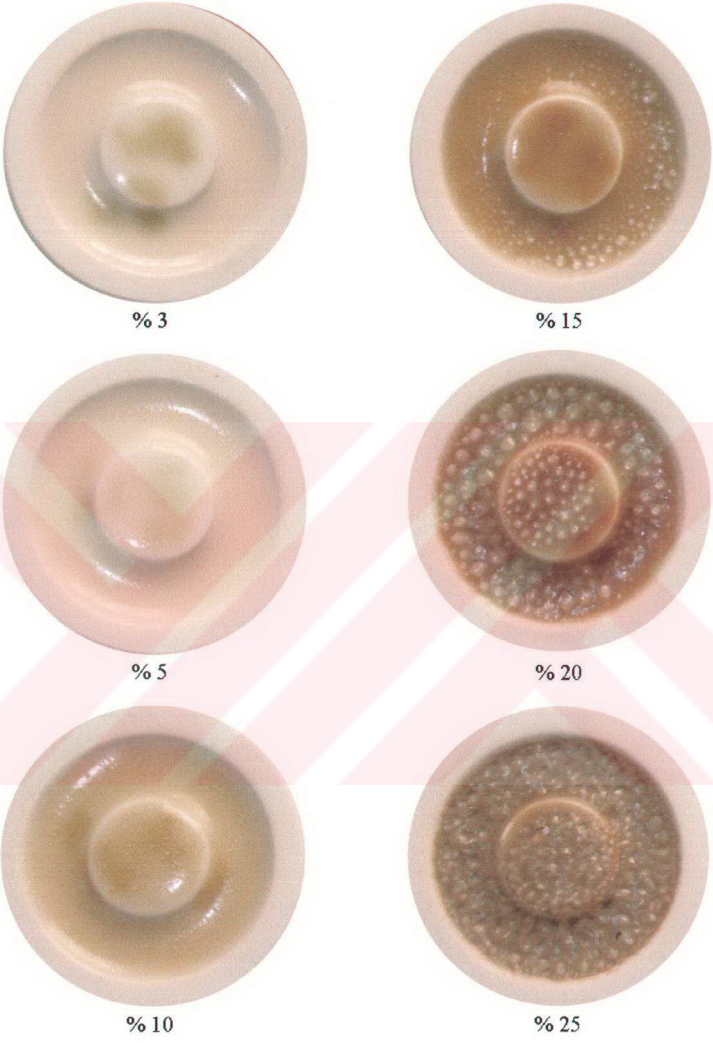
Şekil 6.24. Mn-5 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması



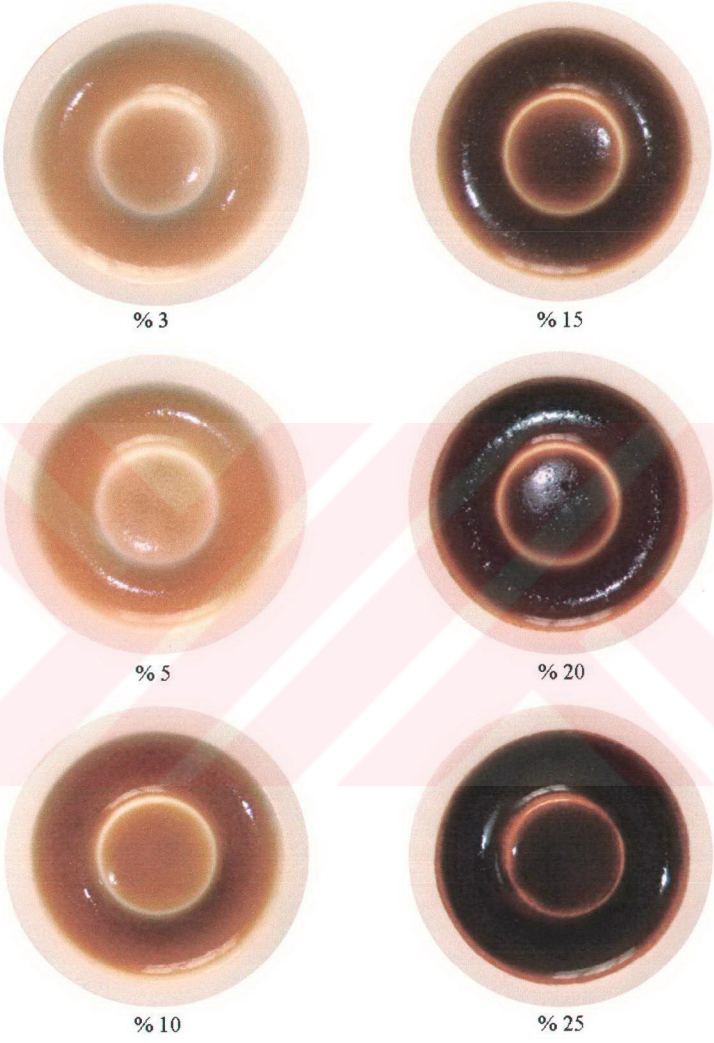
Şekil 6.25. Mn-6 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması



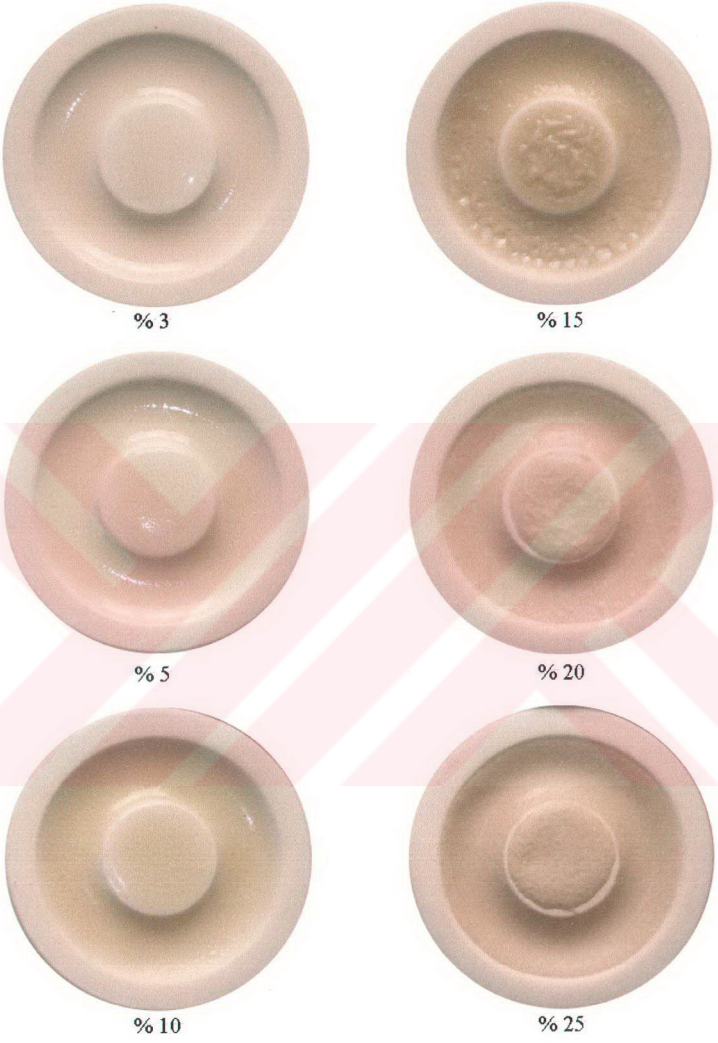
Şekil 6.26. Mn-7 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması



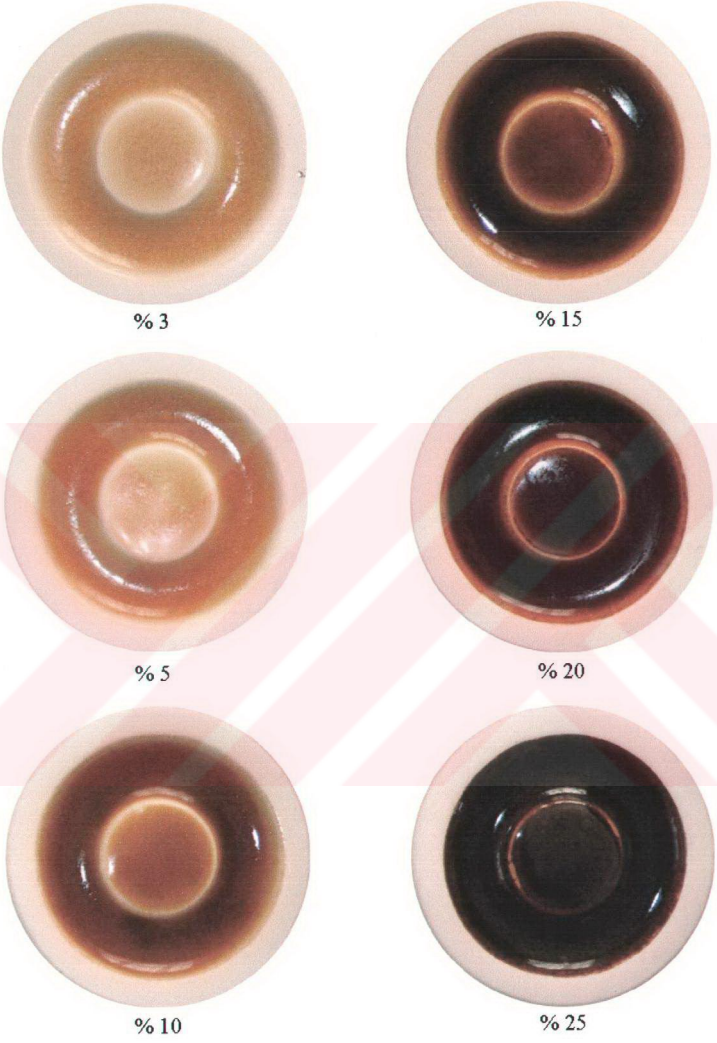
Şekil 6.27. Mn-8 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması



Şekil 6.28. Mn-9 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması



Şekil 6.29. Mn-10 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması



Şekil 6.30. Mn-11 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması

Çizelge 6.5. Mn serisi pigmentlerin L*,a*, b* değerleri

Pigment Kodu	Sıra İlave Oranı	L*	a*	b*
Mn-1	%3	60,28	0,27	14,76
	%5	58,16	-1,14	21,84
	%10	54,24	3,86	33,04
	%15	41,14	4,27	35,91
	%20	39,00	5,07	32,00
	%25	21,18	7,42	15,85
Mn-2	%3	60,10	-0,67	18,00
	%5	51,01	1,10	21,44
	%10	65,99	1,45	24,20
	%15	26,49	10,34	27,80
	%20	23,86	11,50	29,52
	%25	29,65	8,94	22,19
Mn-3	%3	71,51	1,22	16,77
	%5	61,87	1,87	24,06
	%10	40,50	7,88	27,92
	%15	31,94	10,18	30,80
	%20	30,53	10,77	29,97
	%25	19,47	7,39	9,27
Mn-4	%3	54,47	0,46	25,94
	%5	54,93	3,42	28,09
	%10	44,21	7,75	37,65
	%15	27,23	11,59	17,00
	%20	29,31	10,65	16,34
	%25	23,72	6,98	6,98
Mn-5	%3	50,72	0,80	29,58
	%5	53,08	2,48	32,57
	%10	37,29	10,53	42,53
	%15	28,36	13,65	28,41
	%20	18,75	3,19	3,68
	%25	11,40	3,77	4,33
Mn-6	%3	60,42	-0,61	17,82
	%5	62,23	0,25	17,20
	%10	50,08	1,81	29,70
	%15	50,11	2,88	29,13
	%20	30,36	8,87	23,78
	%25	37,28	8,38	17,87

Çizelge 6.5'in devamı. Mn serisi pigmentlerin L*, a*, b* değerleri

Mn-7	%3	60,87	0,42	20,22
	%5	55,63	3,06	27,98
	%10	42,27	10,32	42,55
	%15	23,59	15,89	27,16
	%20	14,93	12,56	12,29
	%25	11,50	2,59	1,73
Mn-8	%3	62,21	-0,85	13,49
	%5	65,11	0,22	15,93
	%10	48,33	0,89	22,15
	%15	45,37	3,80	27,20
	%20	45,69	2,58	15,18
	%25	49,28	2,66	14,14
Mn-9	%3	42,05	8,28	25,18
	%5	48,96	5,93	37,32
	%10	33,00	17,67	49,64
	%15	15,09	13,47	11,79
	%20	8,68	4,57	3,11
	%25	4,15	4,23	2,50
Mn-10	%3	63,45	0,19	11,41
	%5	57,53	0,10	12,96
	%10	59,75	0,12	15,56
	%15	52,28	0,08	13,80
	%20	66,56	0,98	16,23
	%25	65,84	3,02	17,38
Mn-11	%3	52,97	6,53	27,61
	%5	59,94	5,43	35,34
	%10	27,36	21,32	31,03
	%15	17,45	19,32	15,10
	%20	7,59	3,01	-1,07
	%25	9,21	0,01	-2,21

6.2.1. ÇÇ Kili -ZnO - Cr_2O_3 Üç Bileşenli Pigmentler

ÇÇ kili, ZnO ve Cr_2O_3 üçlüsüne ait üçlü diyagramdan seçilen 13 farklı noktanın oluşturduğu pigment serisine, ilave edilen renklendirici oksite göre **Cr** serisi denilmiştir. Bu serideki pigmentler reçete numarasına göre Cr-1, Cr-2.....Cr-13 olarak kodlanmışlardır. Cr serisi pigmentlerin XRD paternleri Şekil.6.31'de verilmektedir.

Cr serisi pigmentlerin X-ışın analizleri sonucunda, pigmentlerin minerolojik yapılarında Kuvars(SiO_2), bir krom minerali olan Eskolait (Cr_2O_3), çinko oksit minerali Zinkit (ZnO), çinko-krom spineli Çinkokromit ($ZnCr_2O_4$) ve çinko silikat minerali olan Villemit (Zn_2SiO_4) mineralleri görülmüştür.

Cr serisi pigmentlerin sır içindeki renklendirme özelliklerinin görülmesi için pigmentlerin, 1200°C'de olgunlaşan şeffaf stoneware sırına (%3, %5, %10, %15, %20 ve %25) artan oranlarda renklendirici olarak ilave edilmesiyle hazırlanan renkli sırların sır pişirimi yapıldıktan sonra renk ölçümleri yapılmıştır.

Şekil 6.32-44'de Cr serisi pigmentler kullanılarak hazırlanmış renkli sırların pişirilmiş örneklerine ait görüntüler, ayrıca Çizelge 6.6'da sırlara ait renk ölçümleri (L*, a*, b* değerleri) verilmiştir. Bu örnekler incelendiğinde:

Tüm örnekler içinden sadece Cr-12'ye ait olanların birinde diğerlerindeki gibi parlak görünüm yerine matlaşma görülmektedir. Bu örnekte %80 ZnO içeren Cr-12 pigmenti sıra %25 ilave edilmiştir. X-ışını analizinde de baskın pikleri oluşturan çinko oksidin(ki burada Zinkit-ZnO) sırı kristalleştirme özelliği bulunmaktadır ve bu sırı mat sır haline getirmektedir. Bundan dolayı da mat sır istenmediği durumlarda ZnO'nun sır karışımlarında fazla miktarlarda kullanılması tercih edilmemektedir.

ZnO'nun %80'den daha az kullanıldığı pigment karışımlarına ait örneklerde ZnO'nun miktarının artmasına paralel olarak renklerin tonunda açılma görülmektedir.

ZnO'nun miktarının Cr_2O_3'e oranı ¼'den daha küçük olan pigmentleri (Cr-8, 11 ve 13) içeren örneklerde ZnO'nun etkisi görülmemiş veya çok az görülmüş olup renk tonlarında eskolait (Cr_2O_3)'den kaynaklanan yeşil renk hakim olmuştur.

ZnO'nun miktarının Cr_2O_3'e oranının ¼'den daha büyük olduğu pigmentlerin genelde sıra %3 ve %5 ilavelerine ait örneklerde yeşil renk hakim olurken daha yüksek ilavelerinde kahverengi renk hakim olmaktadır. Bunun nedeni kromun kullanıldığı yerde çinko oksit de kullanıldığında kromdan oluşacak yeşil rengi kahverengiye doğru değiştirme etkisidir. Sır+pigment sisteminde belli konsantrasyona kadar ZnO'nun etkisi sadece renk tonunun açılması şeklinde görülürken belli konsantrasyondan sonra renk tonunu kahve rengine dönüştürmektedir. Bu yüzden yeşil renkli sırla ilgili çalışmalarda ZnO kullanılması tercih edilmemelidir.

Pigmentlerle renklendirilmiş sır örneklerinden en parlak kahve renk tonu ÇÇ kilinin %90 kullanıldığı Cr-1 pigmentinin sıra %25 ilave edilmesiyle elde edilmiştir.

X-ışınları analizinde Cr-1 dışındaki tüm pigmentlerde çinkokromit pikleri en baskın ilk iki pik arasında görülmektedir. Cr-1'de ise kildeki silisyum oksitten dolayı en büyük piklerin kuvarsa ait olduğu görülmektedir.

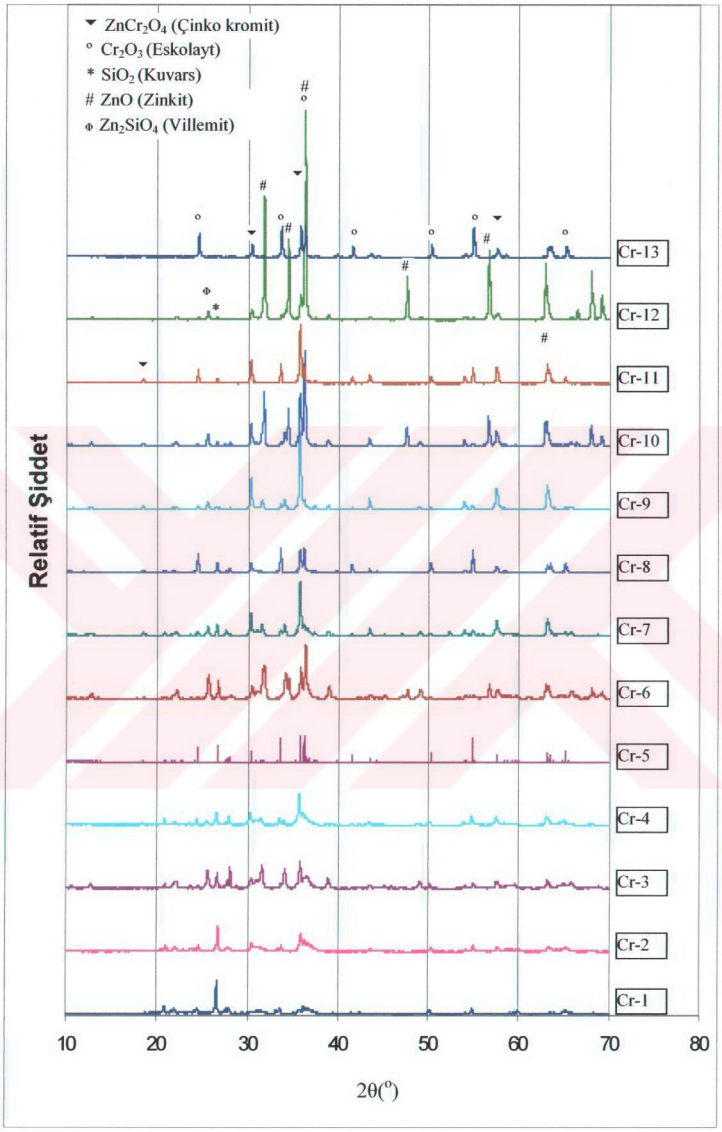
Cr serisindeki pigmentler bileşimlerindeki %10 sabit Cr_2O_3 oranına göre incelenirse (bu pigmentler:Cr-2, Cr-3, Cr-6 ve Cr-12), ÇÇ oranı azaldıkça pigmentlerin renk parlaklıkları azaldığı renk tonlarında açılma olduğu, %15 ve üzeri pigment ilavelerinde rengin turuncu kahveden sütlü kahve rengine dönüştüğü görülmektedir.

%30 sabit Cr_2O_3 oranında pigment içindeki ÇÇ miktarının %60'tan, %40'a indiği aynı şekilde ZnO'nun %40'tan %60'a çıktığı durumda, (Cr-5 ve Cr-7)pigmentlerin renk tonlarında açılma olduğu %15 ve üzeri pigment ilavelerinde renklerin koyu yeşilimsi kahve tonundan turuncu kahve tonuna doğru değiştiği görülmektedir.

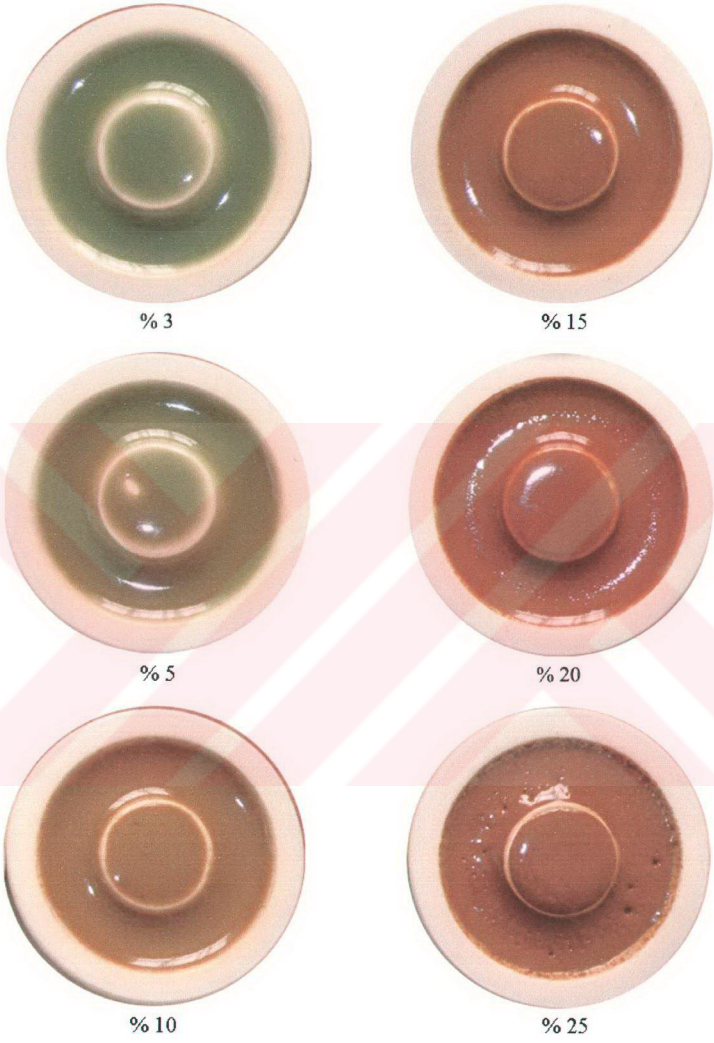
Sabit %10 ZnO içeriklerinde(Cr-2, Cr-5, Cr-8, Cr-13) ÇÇ kil miktarı azaldıkça ve Cr_2O_3 miktarı arttıkça parlak turuncu-kahve tonundan yeşil-kahve tonuna, kahve-yeşil tonuna sonunda da koyu yeşil tona doğru geçiş yaptığı görülmektedir.

Sabit %20 ÇÇ kili yüzdesinde (Cr-10, Cr-9, Cr-11) Cr_2O_3 oranları %20 ve %40 ve %60'tır ve bu pigmentlerin %15 ve üzerinde sıra ilavelerine ait örneklerde renkler kahve renk tonundan yeşil renk tonuna geçiş yapmaktadır.

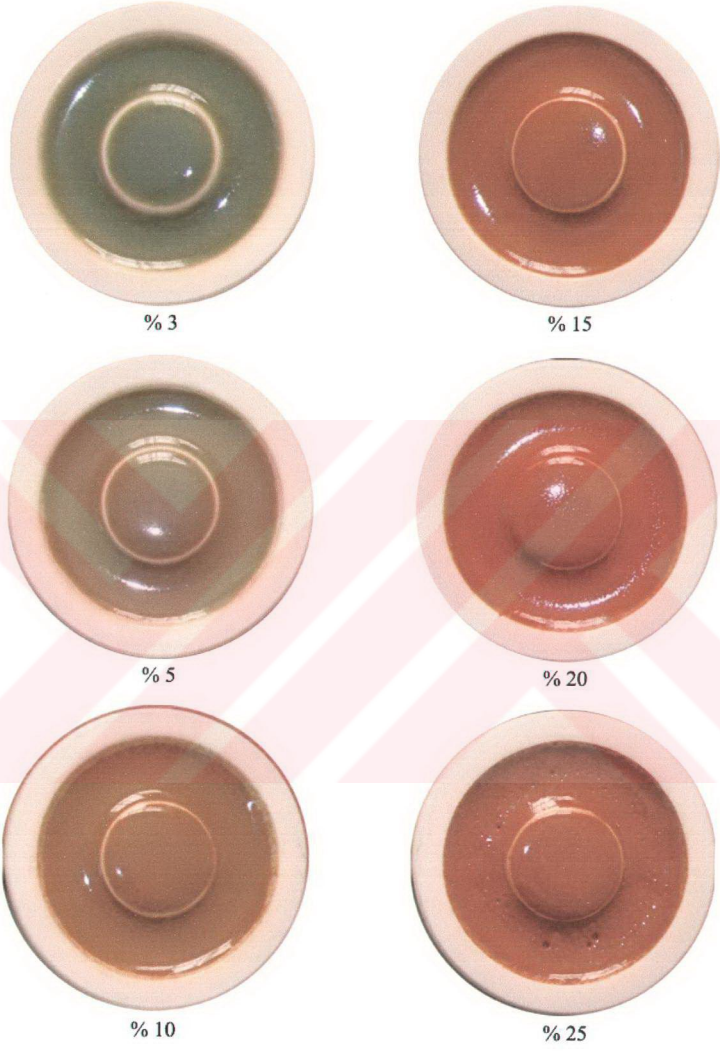
(ÇÇ kili, ZnO ve Cr_2O_3) üçlü bileşimine ait pigmentlerden 2 tanesi bordür renklendirilmesinde denenmiştir. Medyumla karıştırılıp pasta haline getirilen pigmentler şeffaf sırlı yüzeye, elek baskı yoluyla uygulanıp, 1020°C'de üçüncü pişirime girmiş ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir.



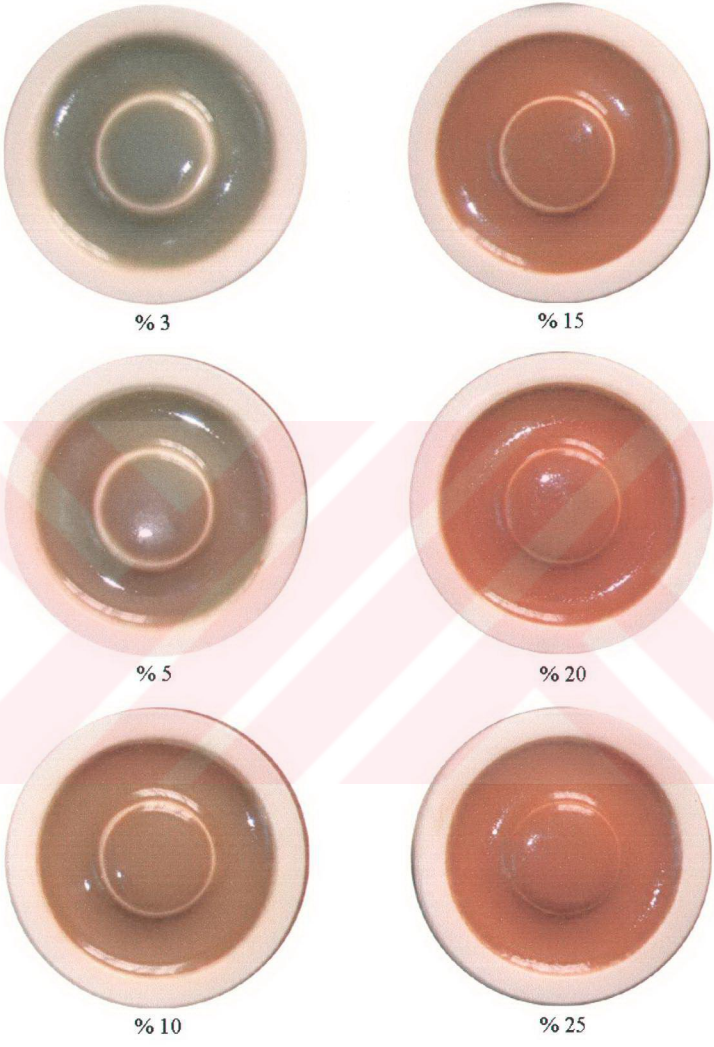
Şekil 6.31. Cr serisi pigmentlerin XRD analizleri



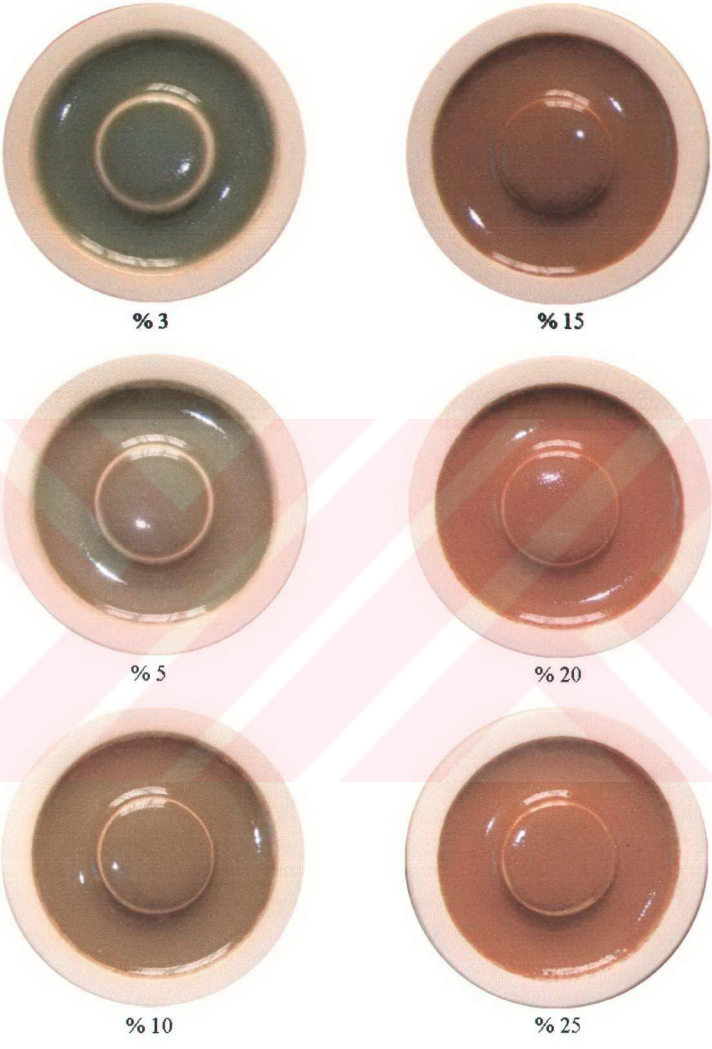
Şekil 6.32. Cr-1 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması



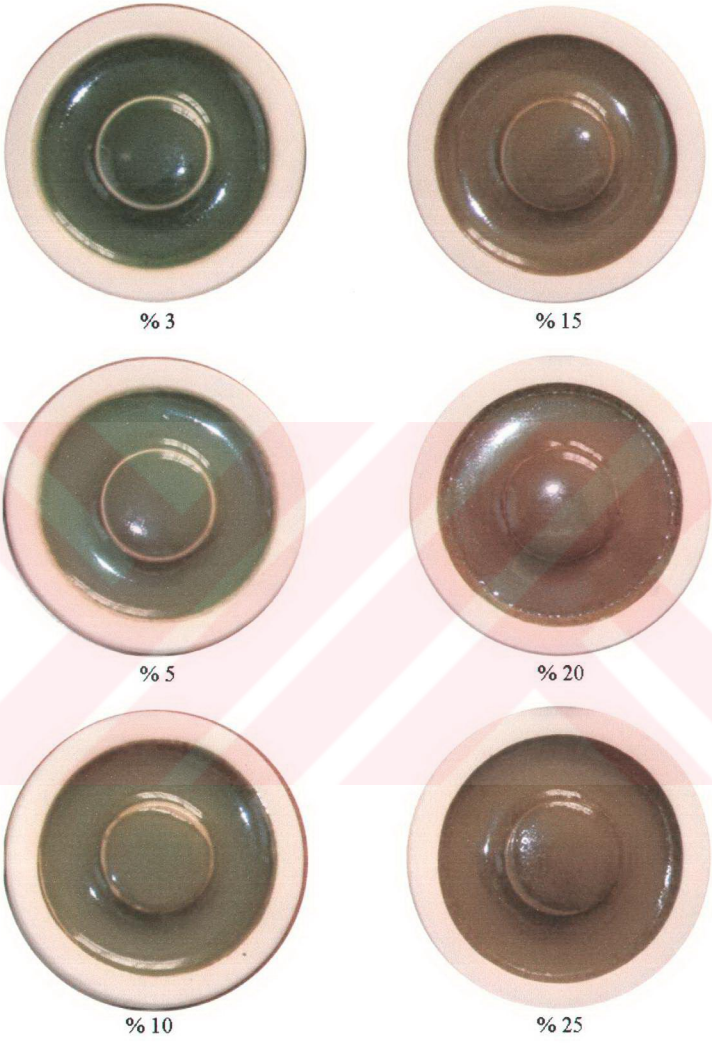
Şekil 6.33. Cr-2 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması



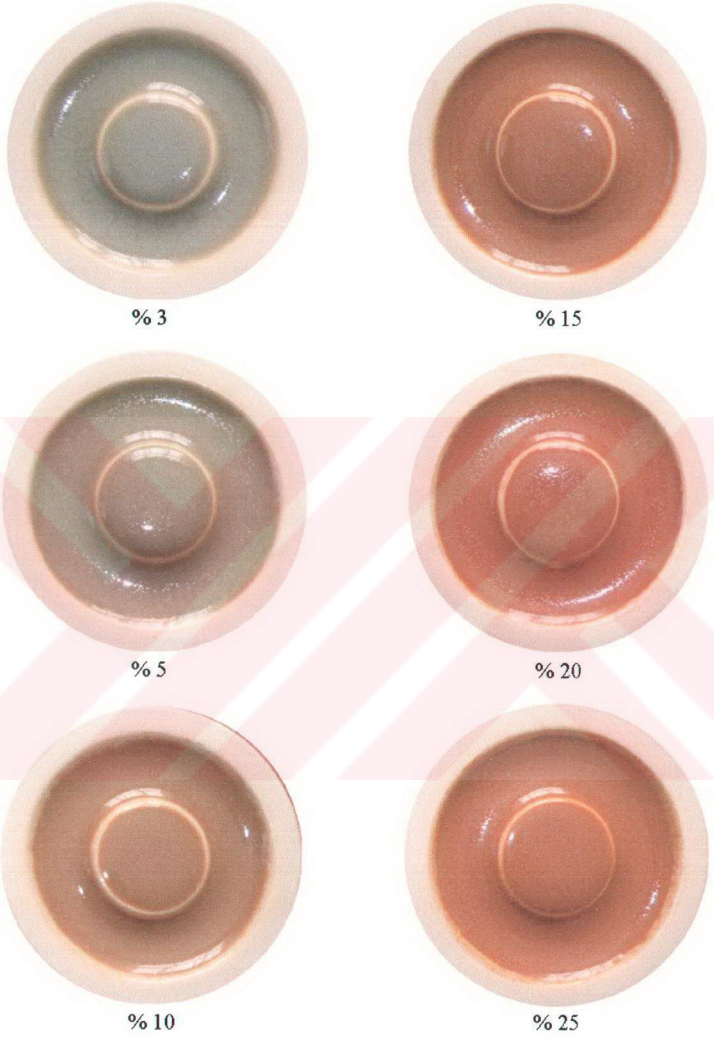
Şekil 6.34. Cr-3 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması



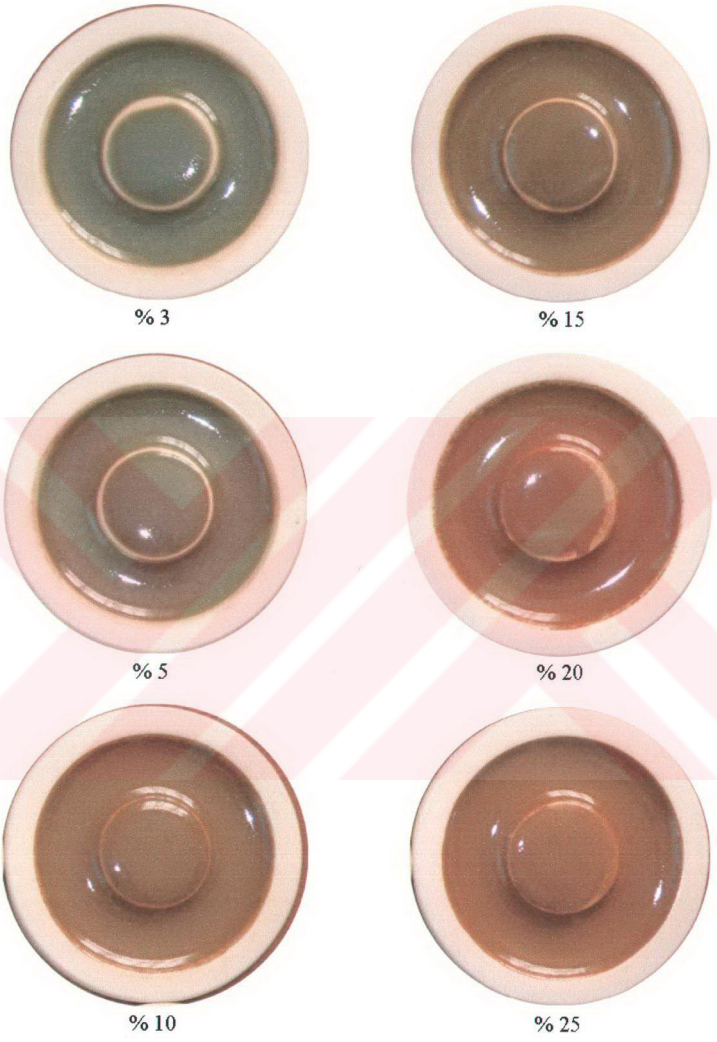
Şekil 6.35. Cr-4 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması



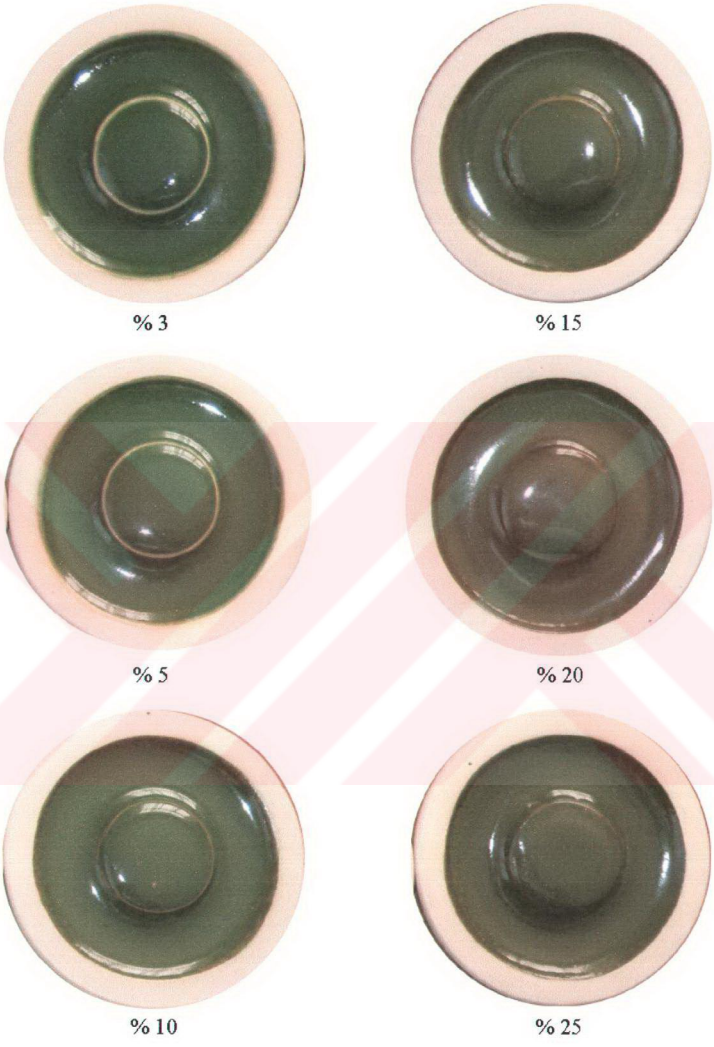
Şekil 6.36. Cr-5 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması



Şekil 6.37. Cr-6 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması



Şekil 6.38. Cr-7 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması



Şekil 6.39. Cr-8 pigmentinin sır içinde artan oranlarda kullanılması