

**FOSFOR ESASLI BOYALARIN ÇEŞİTLİ  
SERAMİK SIRLARINDA KULLANIMI**

Özlem ÖZKARA  
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü  
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı  
Haziran-2002

**Bu çalışma Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen 00 02 56 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Özlem Özkara'nın "Fosfor Esaslı Boyaların Çeşitli Seramik Sırlarında Kullanımı" başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 17.09.2002 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Doç Dr. BEKİR KARASU  
Üye : Prof. Dr. NURAN AY  
Üye : Doç. Dr. SERVET TURAN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
...20.09.2002... tarih ve .....32/3..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü  
Prof. Dr. Orlan ÖZER  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Müdürü

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **FOSFOR ESASLI BOYALARIN ÇEŞİTLİ SERAMİK SIRLARINDA KULLANIMI**

**ÖZLEM ÖZKARA**

**Anadolu Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Bekir KARASU**

**2002, 67 sayfa**

Bu çalışmayla, minyatür tuğla-kiremit yüzeylerine arzu edilen renklerde opak ve karanlıkta fosfor ışıldama özelliğine sahip sırlar geliştirilip uygulanmıştır. Hem işlev hem de estetik kalitenin kombine edildiği fosfor ışıldamalı sırların laboratuvar koşullarında tuğla ve çatı kiremitlerinin kaplanmasında kullanılmasıyla son üründe kalite artışı, estetik ve dekoratif görünüm elde edilmiştir. Karanlıkta mavi, yeşil ve eflatun renkte ışıldama özelliğine sahip fosfor boyaları içeren (% 5) şeffaf sırların ilgili bünyelere daha önceden uygulanıp pişirilmiş opak sırlar üzerine aplikasyonu sonrası yapılan dekoratif pişirim ile üretilen fosfor ışıldamalı tuğla ve kiremitler gece karanlığında sergiledikleri fosforesans ile tuğla ve kiremit üreticilerince çeşitli açılardan değerlendirilebilme potansiyeli göstermektedirler.

**Anahtar kelimeler:** Kiremit, Tuğla, Opak Sır, Fosforesans

## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

### **USE OF PHOSPHORESANS PIGMENTS IN SEVERAL CERAMIC GLAZES**

**ÖZLEM ÖZKARA**

**Anadolu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Ceramic Engineering Programme**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Bekir KARASU**

**2002, 67 pages**

With this study, suitable different coloured opaque glazes indicating phosphor luminescence ability were developed and applied on the miniaturized brick and roof tile surfaces under laboratory conditions. By the use of such glazes with which the combination of functionality and visual attraction is achieved higher quality, aesthetic and decorative appearances were gained. The transparent glazes containing 5 % of blue, green and purple coloured phosphor luminescence supplying pigments were applied on the primarily produced opaque glazes and then new brick and roofing tile products were developed. It is considered that they can be evaluated by the relevant manufacturers from various point's of view.

**Keywords:** Roof tile, Brick, Opaque glaze, Phosphorescence

## TEŐEKKÖR

BaŐta, tez alıŐmam sÖresince hoŐgÖrÖ ve gÖvenini esirgemeyen, tecrÖbe ve deneyimlerinden faydalandığım hocam Sn. Do. Dr. Bekir KARASU olmak Özere, alıŐmalarım sÖresince her konuda yardımını esirgemeyen Araştırma GÖrevlisi Sn. GÖray KAYA'ya ve bana her tÖrlÖ ilgi ve desteğini esirgemeyen aileme itenliğimle teŐekkÖr ederim.

Özlem ÖZKARA

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. KİREMİT ÜRETİMİ VE SIRLI KİREMİTLERİN GELİŞİMİ.....	2
2.1. Japonya’da Sırlı Kiremit Üretimi.....	3
3. RENKLİ SİRLAR.....	4
3.1. Seramik Boyalar.....	4
3.2. Kırmızı, Pembe ve Kestane Renkleri.....	5
3.2.1. Ferrik Oksit (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Kırmızısı.....	5
3.2.2. Krom-Kalay Pembesi.....	6
3.2.3. Krom-Alümina Kırmızıları.....	7
3.2.4. Mangan-Alümina Renkleri.....	7
3.2.5. Krom-Çinko-Alümina Pembeleri.....	8
3.2.6. Altın Kırmızıları.....	8
3.2.7. Bakır Kırmızıları.....	8
3.2.8. Uranyum Kırmızıları.....	9
3.2.9. Cd-Se Kırmızıları.....	9
3.3. Turuncu ve Sarı Renkler.....	9
3.3.1. Demir Sarısı.....	9
3.3.2. Antimuan Sarıları.....	9
3.3.3. Kadmiyum Sarısı.....	10
3.3.4. Gümüş Sarısı.....	10
3.3.5. Krom-Titanyum-Antimuan Sarıları.....	10
3.3.6. Vanadyum Sarıları.....	11

## İÇİNDEKİLER (DEVAM)

	<u>Sayfa No</u>
3.4. Yeşil Renkler .....	11
3.4.1. Krom Yeşili.....	11
3.4.2. Bakır Yeşiller .....	13
3.4.3. Nikel Yeşilleri .....	13
3.4.4. Vanadyum-Zirkonya-Silika Yeşilleri .....	13
3.5. Mavi ve Eflatun Renkler .....	13
3.5.1. Kobalt Mavileri .....	13
3.5.2. Bakır Mavisi.....	15
3.5.3. Vanadyum Mavisi .....	15
3.5.4. Magnezyum Eflatunu .....	15
3.6. Kahverengi ve Sarımsı Kahve Renkleri .....	15
3.6.1. Kahverengiler.....	15
3.6.2. Sarımsı Kahverengiler .....	16
3.7. Siyah ve Gri Renkler .....	16
3.7.1. Geçiş Elementleri Kombinasyonları.....	16
3.7.2. Platin Rengi.....	16
3.7.3. Uranyum Siyahı.....	16
4. FOSFOR TOZLARI, ÖZELLİKLERİ VE SIR BİLEŞİMİNDEKİ UYGULAMALARI .....	17
4.1. Işıldama Etkinliğine Sahip Fosfor Tozları .....	17
4.2. Flüoresans ve Fosforesans Özelliklerin Oluşumu.....	18
4.3. Lüminesans .....	22
4.1. $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ ve $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$ Fosfor Tozları.....	24
4.1.1. Kullanılan Hammaddelerin Özellikleri.....	24
4.1.2. $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ ve $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$ Fosfor Tozlarının Üretimi.....	26
4.1.3. $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ ve $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$ Fosfor Tozlarının Özellikleri..	26
4.1.4. $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ Fosfor Sırının Karolara Uygulanması.....	30
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	33
5.1. Amaç.....	33
5.2. Kullanılan Hammaddeler.....	33

## İÇİNDEKİLER (DEVAM)

### Sayfa No

5.3. Sırların Hazırlanma Süreçleri.....	35
5.3.1. Örtücü (Opak) Sırların Hazırlanması.....	35
5.3.2. Fosfor Tozlarının Hazırlanması.....	36
5.3.3. Opak Sırlı Kiremit ve Tuğlalara Fosfor Işıldama Özelliği Sağlayan Şeffaf Sırların Uygulanması.....	36
5.4. Son Ürüne Uygulanan Testler ve Analizler.....	37
5.4.1. Lekelenme Testi.....	37
5.4.2. Su Emme Testi.....	37
5.4.3. Renk Ölçümü.....	38
5.4.4. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi.....	38
5.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçınımlı X-Işını Spektrometre (EDX) Analizi.....	38
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	39
6.1. Kiremit ve Tuğla Bünyelerin XRD Analizleri.....	39
6.2. Örtücü (Opak) Sır Denemeleri İle İlgili Sonuçlar.....	40
6.3. Örtücü (Opak) Sırlarla İlgili XRD Sonuçları.....	41
6.4. Fosfor Tozlarının XRD Analizleri.....	44
6.5. Fosfor Işıldamalı Sırların Görünümleri.....	47
6.6. Fosfor Işıldamalı Sırlarla İlgili XRD Sonuçları.....	50
6.7. SEM ve EDX Sonuçları.....	50
6.8. Son Ürüne Uygulanan Test Sonuçları.....	62
7. GENEL SONUÇLAR.....	64
8. KAYNAKÇA.....	65



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

3.1. Krom-kalay kırmızı sırları.....	6
3.2. Kobalt mavileri.....	14
4.1. Absorbsiyon (Abs), rezonans yayılım (R), flüoresans (F1), iç dönüşüm (IC), iç sistem geçişi (ISC) ve fosforesansı (Ph) gösteren enerji-düzye şeması.....	18
4.2. Absorbsiyon (A), iç dönüşüm (IC), iç sistem geçişi (ISC) ve fosforesansı gösteren (P) titreşimsel hâl eğrileri.....	19
4.3. Alıcı, verici ve tutucu düzey içeren fosforun yasak bölgedeki olası absorbsiyon ve yayılım dönüşümleri.....	20
4.4. $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$ 'un yayılım spektrası ve insan gözünün fosfor hassasiyeti... 27	27
4.5. $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy, ZnS:Cu$ ve $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ 'un fosforesans karakteristikleri.....	27
4.6. $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy, ZnS:Cu$ ve $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ 'un sıcaklıkta göreceli ışıldama %'si değışimi.....	28
4.7. $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$ 'un partikül boyutu ve uyarılma sonrası ışıldaması arasındaki ilişki.....	28
4.8. Isıtılma sonrası $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu$ ve $SrAl_2O_4:Eu$ 'un yayılım şiddeti.....	29
4.9. $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$ fosforunun kristal yapısı modeli.....	30
4.10. Karo yüzeyindeki $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$ sınırın fosforesans karakteristiğı.....	31
4.11. Fosfor ışıldamalı şeffaf sırlara uygulanan hızlı pişirim eğrisi.....	37
6.1. Kiremit bünyenin XRD paterni.....	39
6.2. Tuğla bünyenin XRD paterni.....	40
6.3. OKS6 kodlu opak beyaz sırla kaplı kiremit numunesinin görünümü.....	41
6.4. OKS6 kodlu opak beyaz sırla kaplı kiremit XRD paterni.....	42
6.5. Mavi ve yeşil renkli opak sırların XRD paternleri.....	43
6.6. Pembe renkli opak sırla kaplı tuğla ve kiremit bünyelerin yüzeylerinden alınan XRD paternleri.....	43
6.7. Ticari yeşil fosfor ışıldamalı tozun XRD paterni.....	44
6.8. Ticari mavi fosfor ışıldamalı tozun XRD paterni.....	45
6.9. Laboratuarda üretilen eflatun-mor ışıldamalı tozun XRD paternleri.....	45
6.10. Ticari fosfor tozlarının karanlık ortamdaki görünümleri.....	46
6.11. Laboratuarda üretilen fosfor tozlarının karanlık ortamdaki görünümleri.....	46

## ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

	<u>Sayfa No</u>
6.12. Fosfor ışıdamalı sırlarla kaplı kiremitlerin aydınlık ortamdaki görünüşleri....	48
6.13. Fosfor ışıdamalı sırlarla kaplı kiremitlerin karanlık ortamdaki görünüşleri....	48
6.14. Fosfor ışıdamalı sırlarla kaplı tuğlaların aydınlık ortamdaki görünüşleri.....	49
6.15. Fosfor ışıdamalı sırlarla kaplı tuğlaların karanlık ortamdaki görünüşleri.....	49
6.16. Çeşitli fosfor boyalarını içeren ŞFS1 şeffaf sırlarının XRD paternleri.....	50
6.17. Kiremit bünye üzerine uygulanan opak mavi (a), opak yeşil (b), opak pembe (c), ve tuğla bünye üzerine uygulanan opak pembe (d) sırlarının SEM görüntüleri.....	51
6.18. Kiremit bünye üzerine uygulanan opak mavi (a), opak yeşil (b), opak pembe (c), tuğla bünyeye uygulanan opak pembe (d) sırlara ait daha yüksek büyütmede alınmış SEM görüntüleri.....	52
6.19. Kiremit bünye üzerine uygulanarak pişirimi gerçekleştirilmiş pembe boya içeren (% 2) opak pembe sıra ait SEM görüntüsü.....	53
6.20. Şekil 6.19'daki büyük beyaz tanelerin kullanılan pigmente ait olduğunu gösteren EDX analiz sonucu.....	53
6.21. Şekil 6.19'un orta kısımlarındaki ince tanelerin zirkona ait olduğunu gösteren EDX analizi.....	54
6.22. Tuğla bünyeye uygulanarak pişirilmiş pembe boya içeren (% 2) opak pembe sırnın SEM görüntüsü.....	54
6.23. Şekil 6.22'de 1 numara ile işaretlenen tanenin renklendirici boyaya ait olduğunu gösteren EDX analizi.....	55
6.24. Şekil 6.22'de 2 numara ile işaretlenen beyaz tanenin zirkona ait olduğunu gösteren EDX analizi.....	55
6.25. ŞFS1 kodlu % 5 ticari yeşil fosfor tozu içeren sırn (üst tabaka), opak beyaz sırn (orta tabaka) ile pişirimi gerçekleştirilmiş kiremit bünye (alt tabaka) üzerine uygulanması sonucu elde edilen numuneye ait ara yüzeyin SEM görüntüsü.....	56
6.26. Şekil 6.25'te verilen opak beyaz sırdaki beyaz renkli ince kristallerin zirkona ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	56
6.27. (a) ŞFS1 kodlu % 5 ticari yeşil fosfor tozu içeren şeffaf sırn SEM görüntüsü, (b) beyaz renkli kristallerin stronsiyum alüminata ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....	57

## ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

### Sayfa No

- 6.28. ŞFS1 kodlu % 5 ticari yeşil fosfor tozu içeren şeffaf sırn (üst tabaka)  
opak yeşil sır ile pişirilmiş (orta tabaka) kiremit numunesine (alt tabaka)  
ait ara yüzeyin SEM görüntüsü.....58
- 6.29. ŞFS1 kodlu % 5 ticari yeşil fosfor tozu içeren şeffaf sırn (üst tabaka)  
opak yeşil renkli sır (alt tabaka) üzerine uygulanmasıyla elde edilen  
kiremit numunenin ara yüzey SEM görüntüsü.....58
- 6.30. Şekil 6.29'daki alt tabakadaki beyaz tanelerin zirkona ait olduğunu  
gösteren EDX analizi sonucu.....59
- 6.31. Şekil 6.29'da şeffaf sırdaki (üst tabaka) beyaz tanelerin stronsiyum  
alüminata ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu.....59
- 6.32. ŞFS1 kodlu % 5 eflatun fosfor tozu içeren şeffaf sırn (üst tabaka) opak  
pembe renkli sır (orta tabaka) ile pişirimi gerçekleştirilmiş tuğla (alt  
tabaka) numunesine ait ara yüzey SEM görüntüsü.....60
- 6.33. ŞFS1 kodlu % 5 eflatun fosfor tozu içeren şeffaf sırn opak pembe (% 2)  
sır üzerine uygulanarak pişirimi gerçekleştirilmiş tuğla numunesine ait  
ara yüzey SEM görüntüsü (a), ŞFS1 kodlu şeffaf sırdaki beyaz kristallerin  
kalsiyum alüminata ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu (b)..... 61

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
3.1. Krom-kalay pembe boyları.....	7
3.2. Yeşil boylar.....	12
3.3. Kahverengi boylar.....	15
3.4. Siyah boylar.....	16
4.1. Üç değerli 4f Lantanitlerin renkleri.....	21
4.2. Bazı oksitlerin iyon boyutları.....	22
4.3. Lüminesansın çeşitli türleri.....	23
5.1. Opak firiti oluşturan hammaddelerin kimyasal bileşimleri.....	33
5.2. Opak firitin Seger bileşimi.....	34
5.3. Sırların hazırlanmasında kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimleri.....	34
5.4. Opak sırların hazırlanmasında kullanılan hammaddeler, pişirim sıcaklıkları ve pişirim süreleri.....	35
5.5. OKS6 sırnın Seger bileşim aralığı.....	41
6.1. Lekelenme testi sonuçları.....	62
6.2. Su emme testi sonuçları.....	62
6.3. Renk ölçüm sonuçları.....	63

## 4. FOSFOR TOZLARI, ÖZELLİKLERİ VE SİR BİLEŞİMİNDEKİ UYGULAMALARI

### 4.1. Işıldama Etkinliğine Sahip Fosfor Tozları

Flüoresans, bir malzemenin dışarıdan uygulanan bir kaynak tarafından uyarıldığında görünür ışık yayması olayıdır. Bir flüoresans lamba, elektrik akımını başlatmayı sağlayan tüp ve katot ışık tüpü (CRT) sistemlerinden her biri flüoresans ışık verir. Fosfor malzemesi insan gözü tarafından algılanabilecek ışık ile (yaklaşık 0.1 sn yada daha uzun) yeterli zamanda sürekli olarak uyarılmasının durdurulmasından sonra ışık yaymaya devam ediyorsa, yayılan ışık fosforesans adını alır. Oda sıcaklığında birkaç saat devam eden uzun süreli fosforesansa sahip fosfor uzun süre ışık yayan fosfor yada ışık depolayan fosfor adını alır. Uzun süre ışık yayan fosforlar, ZnS:Cu ile simgelenen kükürt ve  $Eu^{+2}$  ile aktive edilen toprak alkali metal alüminatlar:  $RO^{+a}(Al_{1-x}Ga_x)_2O_3^{+b}(Y_{1-y}Sc_y)_2O_3^{+c}B_2O_3^{+d}Eu_2^{+e}M^{+n}$  (R; Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, M; Nb, Zr, Bi, Mn, Sn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ve Lu'dan oluşan gruptan seçilen bir aktivatördür) olmak üzere iki türdür [20].

(Ca,Sr)S:Bi fosfor uzun süreli mavi ışık yayan, ZnS:Cu fosfor ve  $SrAl_2O_4:Eu, Dy$  fosfor sarı-yeşil uzun süreli ışık yayan ve (Zn,Cd)S:Cu fosfor da kırmızı ışık yayabilen fosfor olarak bilinmektedir.

Ancak, yukarıda bahsedilen (Ca,Sr)S:Bi fosfor günümüzde nadiren kullanılmaktadır. Çünkü ana malzeme (Ca,Sr)S fazla kimyasal kararsızlık göstermektedir ve ışıldama parlaklığı ile ışıldama zamanı özellikleri pratik kullanım için yetersizdir.

(Zn,Cd)S:Cu fosfor, Cd zehirli karakteri yüzünden günümüzde nadiren kullanılmaktadır. Fosforun ışıldama parlaklığı ve zamanı özellikleri pratik kullanım için yeterli değildir.

ZnS:Cu fosfor, memnuniyet verici ışıldama zamanı özelliğine sahip değildir. Mor ötesi ışığa maruz kaldığında, nemin varlığında bozulma eğilimindedir. Ancak, ZnS:Cu fosfor çok ucuz olduğundan yaygınlıkla (örneğin, saat kadrantlarında ve acil durumlarda tasfiyede kolaylık için iç mekanlarda) kullanılmaktadır [20].

## 1. GİRİŞ

Hızla gelişen ve belli bir rekabet ortamında bulunan inşaat sektörüyle birlikte kiremit sanayiinde de yeni ürün geliştirme yönünde yavaş yavaş bir kimildama görünmekte, geleneksel olarak üretilen kırmızı renkli kiremitlerin yerini farklı biçim ve renklere sahip çatı kiremitleri almaktadır. Yapılan çalışmalar ya bünyeyi renklendirmeye yönelik olmakta ya da kiremit yüzeyleri renkli sırlarla kaplanmaktadır. Böylece, hem kiremitlere zengin ve parlak bir dekoratif görüntü kazandırılmakta, hem de mekanik mukavemet ve kimyasal dayanımları iyileştirilmektedir. Kırmızı pişme rengine sahip bu grup bünyelerin doğal renklerini kapatmak ve pişme sonrası arzu edilen renkte sır oluşumunu sağlamak açısından makro ölçekte renk kararlılığı önem arz ederken, pişirim esnasında sır-bünye ara yüzeyinde meydana gelen fiziksel ve kimyasal etkileşimler pişmiş ürünün bazı özellikleri üzerinde önemli bir rol oynamaktadır [1]. Sırlanmış çatı kiremitlerinin çeşitli Avrupa (Hollanda, Almanya gibi) ülkelerinde, Çin ve Japonya gibi uzak doğu ülkelerinde ve ABD'de yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir [2].

Yüksek parlaklık veren, güvenilir bir kullanıma sahip, ısı, atmosfer ve kimyasallara karşı dayanıklı, fosfor ışıldaması veren malzemelerin seramik sırlarında kullanımı çok yaygın değildir. Işık depolayan fosfor malzemesi aydınlıkta ışığı absorblayıp, karanlıkta saçar. Flüoresan ışığa 30 dk. tutulduğunda, fosfor parlaklığını 8 saat koruyabilen malzemeler geliştirilmiştir [3]. Bu çalışmada Eskişehir Kılıçoğlu Fabrikası'ndan sağlanan minyatür tuğla ve kiremit altlıklar üzerine şeffaf, opak ve renkli sırlar uygulanmış, pişirim sonrası bünye-sır uyumları incelenmiştir. Bünye ile uyumlu farklı renklerdeki sırlar son olarak mavi, yeşil ve eflatun ışık yayabilen fosfor malzemeleri içeren bir düşük sıcaklık şeffaf sıryla kaplanarak son ürünün karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

## 2. KİREMİT ÜRETİMİ VE SIRLI KİREMİTLERİN GELİŞİMİ

Kiremit üretimi diğer geleneksel seramiklerdeki gibi hammadde hazırlama aşamasıyla başlar. Bu amaç için kil esaslı hammaddeler kullanılmaktadır. Stok alanından alınan killer öğütüldükten sonra silolarda bekletilir. Bu sırada bünyelerine aldıkları neme kolay şekillendirilebilmeleri açısından belli oranlarda ekstra nem katkısı yapılır. Plastik çamurun kiremit üretimine hazır hâle gelebilmesi için havası alınmak üzere ekstrüderlerden geçirilmesi gerekir. Vakümlü çamur daha sonra preslerde şekillendirilir. Şekillendirmeyi kurutma kademesi takip eder. Kiremit ürünlerin kurutma işlemi günümüz teknolojisinde tünel tipi kurutucularda hava akışıyla sağlanmaktadır. Bu tip sistemlerin kullanılmasıyla kurutma kayıpları düşmekte ve kurutma süresi kısalmaktadır. Pişirme sürecinde kullanılan fırınlar ise genelde tünel ve kamara tipi olup, LPG, doğal gaz veya kömür yakıt tüketmektedirler [4].

Kiremitlerin sınıflandırılması:

- Sırsız kiremitler
- Astarlı kiremitler
- Sırlı kiremitler
- Gümüş renkli kiremitler (Dumanlı pişirim)
- Tuz sırlı kiremitler

Ülkemiz seramik ve inşaat sektörlerinin birbirini tamamlar karakter taşıdıkları bilinmektedir. Geleneksel seramiklerin bir kolu olan tuğla-kiremit alanında, diğer tür ürünlere kıyasla hem üretim teknikleri, hem de model olarak yeni alternatifler sunma konusunda yakın geçmişe kadar fazla bir gelişme kaydedilmemiş, ancak son zamanlarda modern teknolojinin gerisinde kalmamak, daha yüksek kalite ve çeşitliliği yakalayabilmek için bazı çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Renkli sır uygulamaları son ürünün hem estetik görünümünün hem de mekanik ve kimyasal özelliklerinin geliştirilmesi açısından tercih edilmektedir. Uygun karakterde sırların geliştirilmesi, renklendirilmesi ve bünye ile uyumları değişik faktörlere bağlı olup, bu faktörlerden biri pişirim esnasında sır-bünye arasında meydana gelen kimyasal etkileşimlerdir. Söz konusu etkileşimler sonucu bünye yüzeyinde farklı morfolojilere sahip, yeni kristal ve camsı fazları içeren bir tabaka oluşabilir. Sır-bünye etkileşimleri, sır ve bünyenin

kimyasal bileşimine, uygulanan sır kalınlığına, pişirimin tek veya çift kademeli oluşuna, maksimum pişirim sıcaklığına ve bu sıcaklıkta bekleme süresi gibi parametrelere bağlıdır. Son ürünün olgunlaşma davranışı ısıl genleşme uyumu, mukavemet, aşınma ve kimyasal dayanımı, estetik görünümü gibi fiziko-kimyasal ve mekanik özellikleri üzerinde sır-bünye etkileşimlerinin önemli etkiye sahip olduğu bilinen bir gerçektir [5].

Avrupa'da astarlı kiremitlere karşılık sırsız kiremitler yaygın olarak kullanılmaktadır. Sırlı kiremitler daha çok İspanya, Hindistan ve Japonya'da yaygındır. Sırlı ya da astarlı kiremitler ılıman bölgelerin aksine soğuk yörelerde bozunmaktadır. Ayrıca, sırsız kiremitlerin zaman içerisinde edindikleri doğal görünümleri bazı insanların da beğenisini kazanmaktadır [6].

## 2.1. Japonya'da Sırlı Kiremit Üretimi

Japonya'da bina çatılarını dört mevsim rüzgardan, soğuktan ve yağmurdan koruyan renkli sırlı kiremitler kullanılmaktadır. Bu yolla geleneksel Japon mimarisi günümüzde modern teknolojinin katkısıyla sanatsal görünümlere bürünmektedir. Japonya'da her yıl yaklaşık 1,7 milyar kiremit üretilmektedir. Bu kiremitler sırlı (% 65) ve dumanlı (% 35) pişirimle elde edilmektedir. Köklü deneyim ve bilgiye sahip Takasago firması tam otomatik üretimi ile maksimum performans sergilemektedir. Gerçekleştirilen üretimin akışı şu şekilde özetlenebilir: % 22-23 rutubette hazırlanan çamur ağızlıklı vakum preslerde şekillenerek kiremit boyutlarındaki şablon tel ile kesilir. Otomatik preslerde son şekli verilir ve vakumlu tutucularla kurutma arabalarına, oradan da tünel kurutuculara sevk edilir. Otomatik boşaltmalı kurutma arabalarından alınan kurumuş kiremitler daldırma yöntemiyle otomatik olarak sırlanır ve fırın arabasına dikey konumda doldurulur. 1100 °C'de pişmiş sırlı kiremitler boşaltılıp paketlenir ve sevk edilir. Dumanlı pişirimde fırın 1000 °C'nin üzerine çıktıktan sonra soğumaya bırakılır, 900-400 °C'de redükleme yapılır. Bünye bu pişirimde zinter duruma gelmektedir. Pişirimler tünel fırınlarda (98 m), fırın arabalarına tek sıra dizilerek yapılır. Pişmiş kiremitlere boyut, mukavemet, su emme, dona dayanım, renk, sır ve ses testleri uygulanmaktadır (Pişmiş ürünlerin su emmesi % 7'den az olmaktadır) [6].



### 3. RENKLİ SURLAR

Renk, ya sır içinde çözülmüş elementlerin ya da sırda süspansiyon halde bulunan inert renklendirici partiküllerin karakteristik dalga boyu absorpsiyonları sonucu ortaya çıkmaktadır. Camda çözülmüş geçiş metal ve nadir toprak iyonlarının absorpsiyon spektrası, araştırmacıları cam yapısı hakkında bilgilendiriyor olmasından dolayı ilgi çekmektedir. Absorpsiyon bantları iyonun farklı enerji seviyeleri (d veya f) arasındaki elektron geçişlerini temsil eder [7].

Endüstriyel üreticiler için renkli surların son özelliklerinin yığından yığına değişiklik göstermemesi gerekmektedir. Bu tür bir ihtiyaç kararlı seramik renklendiricilerinin geniş bir şekilde kullanımını sağlamıştır. Boyalar metal oksitlere göre renk özelliklerinde daha kararlıdır [7].

#### 3.1. Seramik Boyalar

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , silikat, alüminat ve boratların, sır içi, sır altı ve sır üstü renklendirme görevi yapan çeşitli metal oksitlerle yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi sonucu elde edilen renkli bileşiklere seramik boyalar adı verilmektedir [8].

Metal oksitler (birkaçı hariç) sırda çözünerek veya sır bileşiminde mevcut  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile reaksiyona girerek renk verdikleri hâlde, seramik boyalarda renk, boyanın yapımı sırasında meydana gelen reaksiyonlarla sıra katılmadan önce oluşturulur. Bu boyalar sırda çözünmeyip sır içinde çok ince dağılarak kendi renklerini verirler.

Alkali oksitler, çinko oksit, kalay oksit, bor oksit, kalsiyum oksit gibi oksitler de boyanın rengini kontrol etmek ve renk dışında boyaya farklı özellikler kazandırmak amacıyla ilâve edilirler.

Seramik boyalar çok çeşitli amaçlar için kullanılabilirler:

- Sır içi renklendirmeler
- Firit katkısıyla sır üstü boya yapımı
- Renksiz şeffaf sır ve kaolen, kuvars veya çamur ilâvesiyle sır altı boya olarak
- Çamur veya astar boyamalarında

Seramik boyalar farklı sıcaklıklarda farklı kararlılık ve dayanıklılık gösterirler. Kararlı oldukları maksimum sıcaklığın üzerinde ayrışır.

### 3.2. Kırmızı, Pembe ve Kestane Renkleri

Kırmızılarda seramiklerdeki oluşumu diğer renklerden daha zordur. Gerçek parlak kırmızılar düzenli üretimde yüksek sıcaklıklarda üretilmemektedir. Ancak, pembe ve kestane renkleri düzenli oluşmaktadır.

#### 3.2.1. Ferrik Oksit ( $Fe_2O_3$ ) Kırmızısı

Bu renk 1000 °C üzerinde genel olarak kararlı değildir ve dolayısıyla sır üstü renklendiricisi olarak geniş bir şekilde kullanılmaktadır. 19. yy. başlarında, Paris'te M. Pannetier parlak ve kontrollü sıcaklık serisinde kalsine demir sülfat ile tekrar üretilebilir sır üstü renklendiricilerini elde etmiştir. % 86 akışkanlaştırıcı ve % 14 ferrik oksit oranına sahip karışımda, akışkanlaştırıcının bileşimi aşağıda verilmektedir:

Silika	21 gr
Kırmızı kurşun	63 gr
Boraks	16 gr

Bileşim, renk değişimi olmadan kalsinasyon sıcaklığından daha yüksek sıcaklıkta kullanılabildiğinden, akışkanlaştırıcının  $Fe_2O_3$  üzerinde kararlaştırıcı etkiye sahip olduğu görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak turuncudan kan kırmızı, koyu eflatun kırmızıya doğru değişen aralıkta renkler çeşitlenmektedir. Bunun kesinlikle  $Fe_2O_3$ 'ün partikül boyutundan kaynaklandığı belirtilmektedir. Meirt ve Mellor söz konusu renkler üzerinde detaylı çalışma yapmaya devam etmişler ve bu renklerin Pannetier tarafından bulunduğunu ispat etmişlerdir [9, 10].

Kalsinasyon sıcaklığına bağlı renkler aşağıdaki gibidir:

<u>Sıcaklık (°C)</u>	<u>Renk</u>
600	Portakal
700	Kırmızı
800	Eflatun Kırmızı
900	Koyu Eflatun Kırmızı
1000	Gri

Pek çok doğal cevher iyi bir kırmızı renk eldesi için kalsine edilebilir. Ray vitrifiye sırlarındaki pembe boya için mükemmel  $ZrO_2-Fe_2O_3$  kompozisyonunu ortaya çıkarmıştır [11].  $ZrO_2-SiO_2-Fe_2O_3$  boyasını açıklayan Harshow'un patenti Marquis ve

Carpenter'inki gibidir [12]. Ferrik oksit kırmızı renk elde etmek için bünye boyası olarak kullanılabilir.

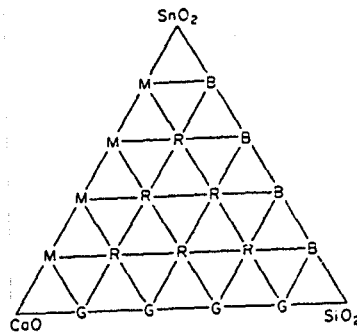
### 3.2.2. Krom-Kalay Pembesi

Belki de en çok kullanılan kırmızı boya krom-kalay bileşimidir. Ancak, gerçek kırmızı üretilmemekte, daha çok pembe ve kestane renkleri elde edilmektedir. Bu rengin 1835'te Booth tarafından keşfedilmiş olabileceğine inanılmıştır. Son zamanlarda renk oluşumunu sağlayan kristallerin yüzeyde absorblanan koloidal  $Cr_2O_3$  partikülleri ile kalsiyum stanat kristalleri olabileceği bulunmuştur [13]. Seger ile oranlanan temel boya bileşimi:

Kalay oksit	50 gr
Kalsiyum karbonat	25 gr
Flint	18 gr
Boraks	4 gr
Potasyum kromat	3 gr

Kalsinasyon yaklaşık koni 8'de devam etmektedir. Bu konuda üzerinde detaylı çalışmalar yapılmış fritler Çizelge 3.1'de gösterilmektedir [14].

Krom kalay renklerinin sistematik çalışması Mayer, sonrasında da Mellor tarafından yapılmıştır (Şekil 3.1) [15]. En iyi kırmızılar R ile işaretlenen noktalara sahip üçlü açılardır. [14].



Şekil 3.1. Krom-kalay kırmızı sırları ( $CoO+SnO_2+SiO_2+\% 3$  potasyum kromat karışımı, koni 10'da kalsine edilmiştir. R-kırmızı, M-eflatun, G-yeşil, B-mavi ve moru simgelemektedir)

Çizelge 3.1. Krom-kalay pembe boyaları [14]

Bileşen (%)	1	2	3	4	5
SnO <sub>2</sub>	67,2	72,3	64,9	64,2	47,1
CaCO <sub>3</sub>	32,0	15,5	21,6	29,6	17,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	-	10,2	-	-	21,3
PbCrO <sub>4</sub>	-	2,0	2,7	-	-
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	-	-
Ca(BO <sub>2</sub> ).2H <sub>2</sub> O	-	-	1,2	1,2	-
Çin kili	-	-	2,5	2,5	-
Öğütülmüş bisküvi	-	-	-	-	8,6
CaF <sub>2</sub>	-	-	-	-	4,3
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-	2,5	2,5	1,6
Renk	Keskin pembe	Kırmızı	Pembe	Pembe	Kızıl

### 3.2.3. Krom-Alümina Kırmızıları

Bunlar krom kalay renklerinden daha yüksek sıcaklıkta kararlıdır fakat pembe ve koyu mor eğilimindedirler. İlgili renk Watts tarafından çalışılmıştır [16]. % 93,5 Al(OH)<sub>3</sub> ve % 6,5 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımıyla koni 20'de kalsinasyon sonucu kararlı pembe sağlamıştır. Burada rengin yapısı üzerine hiçbir çalışma yapılmadığı görülmekte, fakat krom-kalay pembesine benzediği sanılmaktadır. Mercan renkler de mümkündür. Bunlar yüksek çinko ve alüminalı sırlarda kullanılmaktadır.

### 3.2.4. Mangan-Alümina Renkleri

Sağlanılan pembe renkleri oldukça kararlıdır ancak düşük CaO, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ve yüksek çinkolu sırlarda kullanılmaktadır. Bunlardan vitrifiye ve vitrifiye olmayan bünyelerde bünye boyası şeklinde faydalanılmaktadır. Boya bileşimi aşağıdaki gibidir:

Saflaştırılmış alümina	81-88 gr
Magnezyum karbonat	9-2 gr
Boraks	9-9 gr
Kalsiyum karbonat	1-1 gr

Renk 1250 °C'de, 3 saatlik kalsinasyon sonucu oluşmaktadır [14].

### 3.2.5. Krom-Çinko-Alümina Pembeleri

Bu renkler geniş olarak duvar karosu endüstrisinde ve sağlık gereçlerinde oldukça kapsamlı kullanılmaktadır. % 5-15 krom oksit, % 10-40 çinko oksit ve % 45-85 alümina içerirler. Üretilen renk yüksek çinko, alümina ve düşük kalsiyumlu sırda kullanılmaktadır. Booth ve Peel aşağıdaki bileşimi vermektedir [17]:

Zirkonya	100 gr
Amonyum meta vanadat	4 gr
İtriyum oksit	2 gr

1250 °C'de 1 saat kalsinasyonla mükemmel portakal rengi elde edilmektedir.

### 3.2.6. Altın Kırmızıları

Bu boyalar camdaki metalik altının kolloidal dağılımıdır. Koni 19-20 üzerinde oldukça kararlıdır. Fazla miktarlarda kullanımı oldukça pahalıdır. Canlı tonları, pembeleri ve kırmızıları vermek için sanatsal ürünlerde kullanılmaktadırlar [14].

### 3.2.7. Bakır Kırmızıları

İki türdürler: Biri bakır oksit, diğeri de kolloidal bakırdır. İkisi de kontrollü atmosfer altında dikkatli bir üretim gerektirmekte ve bu yüzden çok az yaygınlıkla kullanılmaktadır. Bakırla eski Çin porselenlerinde görüldüğü gibi, oldukça güzel renkler üretilmektedir. Tipik bir bakır-kırmızı sır aşağıdaki Seger bileşimine sahiptir:

0,123 Na <sub>2</sub> O		3,170 SiO <sub>2</sub>
0,734 CaO	0,394 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,123 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,143 K <sub>2</sub> O	+ % 0,05 CuO	

Bu sır koni 9'da ergime tamamlanmadan önce yoğun redüksiyon, ergime esnasında da oksidasyon ile pişirilmektedir. Redüksiyon şartları yeniden oksidasyonu engellemek için esas alınmaktadır. Baggs, bakır kırmızısının sır içi ya da altında, oksitleyici pişirimle üretilebildiğini göstermektedir [16]. Bakır içeren fitler ateş kilinden yapılmış krözede ergitildiğinde, eğer tamamen oksitleyici koşullarda

çalışılıyorsa boşaltma sonrası kalan tabaka hoş kırmızı renktedir. Bu durumda, krözede bulunan ferrik demir redüksiyon ıslatıcısı olarak davranır [14].

### 3.2.8. Uranyum Kırmızıları

Uranyum yüksek kurşunlu sırlarda parlak kırmızı ve beyaz ürün sırlarında mükemmel turuncu renginin oluşumunu sağlar. II Dünya Savaşı sırasında üretilerek kullanılmıştır. Ancak, 1958'de üretimi kısıtlanmıştır [14].

### 3.2.9. Cd-Se Kırmızıları

Seramikte kullanılan kırmızı renklerinin en parlağıdır, fakat sınırlı kararlılığından dolayı, sadece pişirim zamanı kısa emayelerde değerlendirilir. Ancak, bazı düşük pişirim sıcaklıklı talk bünyeli karolar bu kırmızıyla başarılı bir şekilde sırlanmaktadır. Ortaya çıkan rengin, koloidal boyutlu partiküllerden oluşan CdS ve CdSe kati eriğinden kaynaklandığına inanılmaktadır [14].

## 3.3. Turuncu ve Sarı Renkler

Bu renkler çeşitli yollarla üretilmektedir. Fakat yoğun, yüksek sıcaklıklarda kullanılabilen sarılar yalnızca son birkaç yıldır elde edilebilmektedir.

### 3.3.1. Demir Sarısı

Sırda çözünen  $Fe^{++}$  soluk sarı verir. Yüksek kalsiyumlu bünyede  $Fe_2O_3$  sarı ve yumuşak renkler verir. Demir genel olarak pişirim atmosferine karşı hassaslığından dolayı, boyalarda tek başına kullanılmamaktadır [14].

### 3.3.2. Antimuan Sarıları

Napoli sarısı olarak ta bilinir, kurşun antimuandan oluşmaktadır. Alevde ergitilme ile üretilen bu rengin bileşimi aşağıdaki gibidir:

30 kısım sodyum antimuan

10 kısım potasyum amonyum tetrat

20 kısım kurşun nitrat

40 kısım sodyum klorür

Kararlaştırıcı olarak sıkça ZnO katkısı yapılır. Bu daha çok düşük sıcaklık rengidir fakat bazı hallerde koni 2'den daha yüksek sıcaklıkta kullanılacak  $Al_2O_3$  ile stabilize edilebilir. Yüksek ZnO ve PbO içeren düşük sıcaklık sırlarında kullanılabilir [14].

Sır üstü renklendiricisi olarak kullanıldığı sır bileşiminin tipik formülü:

0,10  $K_2O$

0,03  $Na_2O$

0,17 ZnO

0,70 PbO

0,10  $Sb_2O_3$

0,04  $Fe_2O_3$

0,60  $SiO_2$

0,06  $B_2O_3$

olup yumurta sarısı elde edilir.

### 3.3.3. Kadmiyum Sarısı

Sodyum karbonat ve kükürtün toz olarak ergitilmesi ya da kadmiyum tuzu solüsyonunun  $H_2S$  ile çöktürülmesi sonucu elde edilen CdS ile sağlanır. Bu renk, 835 °C üzerinde kararlı olmadığından dolayı sır üstü renklendiricisi olarak kullanılmaktadır. Rutil esaslı bir sarı boya bileşimi aşağıdaki gibidir:

Rutil % 68

Feldispat % 21

Çin kili % 11

### 3.3.4. Gümüş Sarısı

Sırın camsı yapısı içinde difüze olan gümüş iyonları sarı renk verir. Bu renk genelde boyalı camda kullanılmakla birlikte beyaz ürün dekorasyonunda da az miktarda değerlendirilir [14].

### 3.3.5. Krom-Titanyum-Antimuan Sarıları

Bu boya Harsaw Kimya Şirketi'nin ürettiği patentli bir boyadır [14]. Sarı rengin koyuluğu bileşenlerinin göreceli oranı ile değişebilmektedir. Elde edilen boya bünye ya da dekorasyonda kullanılabilir. Tipik bileşimi;

$TiO_2$  5,75 kısım

$Sb_2O_3$  5,00 kısım

$Cr_2O_3$  0,20 kısım

NaOH 0,20 kısım

olup 800 °C üzerinde oksitleyici atmosferde kalsinasyon gerektirir.

### 3.3.6. Vanadyum Sarıları

Bunlar V-Sn ya da V-Zr kombinasyonlarından yapılmaktadır. Çinkolu ya da çinkosuz kurşunlu ya da kurşunsuz sırlarda kullanılabilirler. Vanadyum oksit içeriği genellikle % 2-8 oranında değişir. Booth ve Peel parlak sarı için aşağıdaki kompozisyonu vermektedir [17]:

Zirkon	% 95
Amonyum meta vanadat	% 5

1250 °C'de 1 saat kalsinasyondan sonra ortalama 5 µm tane boyutuna öğütülüp yıkama sonrası pek çok sırda koni 11 üzerinde kullanılır.

### 3.4. Yeşil Renkler

Krom bileşenleriyle yaygın bir şekilde üretilmektedirler. Fakat bazı hâllerde mavi ve sarı yeşil oluşumu için kombine edilebilirler.

#### 3.4.1. Krom Yeşili

Yeşilin pek çok tonu, Çizelge 3.2 de gösterildiği gibi elde edilebilmektedir. Genel olarak, redükleyici şartlar daha iyi renkler sağlamakta olup çinko ilâvesi rengi kötüleştirir. Mavi yeşiller  $Cr_2O_3$ 'e CoO ilâvesi ile üretilmektedir [14].



Çizelge 3.2. Yeşil boyalar (% olarak) [14]

Malzeme	Sage Yeşili	Viktorya Yeşili	Mavi Yeşil	Zeytin Yeşili	Yaprak Yeşil	Seğer Yeşili	Deniz Yeşili
Krom Oksit	16	-	20	24	20	-	35
Nikel Oksit	-	-	-	6	-	-	-
Kobalt Oksit	-	-	8	32	10	-	14
Çinko Oksit	-	-	16	15	15	-	21
Beyaz-laştırıcı	-	20	-	-	-	20	30
Boraks	-	-	24	16	20	-	-
Flint	49	20	32	7	35	20	-
Sodyum Karbonat	-	33	-	-	-	2	-
Feldispat	10	-	-	-	-	-	-
Potasyum İki Kromat	-	27	-	-	-	36	-
Kalsiyum Klorür	25	-	-	-	-	12	-
Fluşpar	-	-	-	-	-	10	-

Açık yeşiller, Hill tarafından gösterildiği gibi, fritte fluşparın kullanımı ile üretilmektedir [18]. Tipik bileşim aşağıdaki gibidir:

Potasyum kromat	36 gr
Kalsiyum klorür (ergimiş)	12 gr
Pota flinti	20 gr
Mermer	20 gr
Fluşpar	12 gr

### 3.4.2. Bakır Yeşilleri

Bakır kurşunlu sırlarda ve sır üstü boyalarda parlak yeşil vermek için kullanılabilir. Bakır yeşilleri yüksek sıcaklıklarda kararlı değildir. Turkuvaz, yüksek alkali içeriği ve bakır ile üretilmektedir. Son zamanlarda, kararlılığı yüksek Cu-V ve Cu-Zr boyaları üretilmektedir. Genel olarak, bakır, yeşil renk eldesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [14].

### 3.4.3. Nikel Yeşilleri

Yeşil nikel ile üretilebilir, fakat bunlar oldukça donuk ve anlaşılmazdır. Dolayısıyla günümüzde ticari olarak kullanıma sahip değildir. MIT seramik laboratuvarında % 25 NiO ve % 75 MgO içeren karışımla tesadüfen bulundu. 1850 °C'de pişirim sonucu kazara hoş bir elma yeşili üretilmiştir. Bu renk böylesi bir sıcaklıkta kararlı tek seramik renklendiricisidir [14].

### 3.4.4. Vanadyum-Zirkonya-Silika Yeşilleri

Bu önemli boyalar Harshow Kimya Şirketi imzalı ve patentlidir [18]. En iyi yeşilin bileşimi;

Zirkon	71,4 gr
Silika	23,8 gr
Amonyum meta vanadat	4,8 gr

1250 °C'de 1 saat kalsinasyonla elde edilen bu boyalar 1600 °C üzerine kadar kararlıdır.

### 3.5. Mavi ve Eflatun Renkler

Mavi renkler genelde kobalt esastır. Kobalt yüksek sıcaklık alaşımları ve karbür kesici uçlarındaki öneminden dolayı stratejik bir malzemedir.

#### 3.5.1. Kobalt Mavileri

14 yy. başında Çin'de ham cevherden kobalt elde edilerek renk kullanımı yaygınlaştırıldı.

Renkli camdaki mavi pigment aşağıdaki kompozisyonun ergitilmesi ve son ürünün pulverizasyonu ile üretilmiştir.

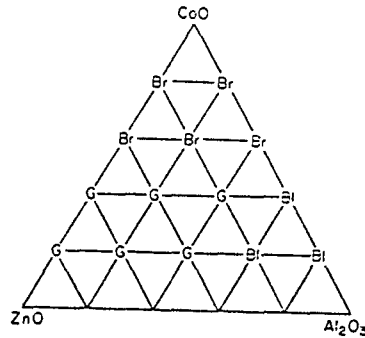
Kobalt oksit	% 7
Flint	% 73
Soda külü	% 10
Kalsiyum karbonat	% 10

Mavi pigmentler renkli sırlar ve bünyelerde kullanılabilir [18].

CoO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemi seramik sektöründe kullanılan mavinin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Mellor bu sistem üzerinde çalışmış ve kobalt renkleri Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Bu sistemdeki en iyi mavi;

CoO	20 gr
ZnO	20 gr
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60 gr bileşimine sahiptir.

Elde edilen renk, mat mavi ya da Thenard's mavisini olarak bilinmektedir. Alüminanın düşük olduğu diğer kompozisyon yeşildir ve genelde Rinman's yeşili olarak isimlendirilir [14].



Şekil 3.2. Kobalt mavileri (CoO+ZnO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> koni 10'a göre kalsine edilmiştir. Br-kahverengi, G-yeşil, Bl-mavi)

Ultramarin mavisini kobalt silikattır, renk CoO ve SiO<sub>2</sub>'nin oranlanması ile değişebilir. Bu mavi sır ile birleştiğinde oldukça kararlıdır. Eski maviler, içerdikleri magnezyum ve nikel gibi safsızlıklardan dolayı basitleştirilmiş modern parlak renklerin bazılarında daha hoştur.

### 3.5.2. Bakır Mavisi

Bunlar yüksek asit karakterli sırlarda genelde çözünen renklerdir. Hiç yeşil içermeyen saf mavi elde etmek için oldukça düşük miktarda kurşun ve alümina kullanmak gerekir.

### 3.5.3. Vanadyum Mavisi

Bu boyalar son birkaç yılda önem kazanmıştır. Bileşim çok az miktardaki alkali ilâvesi dışında V-Zr-Si'ye benzerdir.

### 3.5.4. Magnezyum Eflatunu

Sırdaki  $MnO_2$ 'nin çözünümlü Mısır eflatunu verir. Magnezyum boyalarda çok az kullanılmaktadır.

## 3.6. Kahverengi ve Sarımsı Kahve Renkleri

Bu renkler demir, krom, alümina ve çinko oksit ile elde edilmektedir. Koni 12 üzerine kadar yüksek çinkolu sırlarda kullanılabilir.

### 3.6.1. Kahverengiler

Kahverengi eldesinde kullanılan bazı tipik boyalar Çizelge 3.3'te gösterilmektedir [14].

Bu renkler, oksitleyici pişirmede kullanıldıklarında oldukça kararlıdır. Yüksek kalsiyum ve magnezyum içeren bileşimlerde oluşan renkte biraz beyazlık görülmesine rağmen, bu bileşimler pek çok sırda kullanılabilir.  $Cr_2O_3$ -ZnO- $Fe_2O_3$ - $Al_2O_3$  türleri günümüzde fazlaca kullanılmaktadır.

Çizelge 3.3. Kahverengi boyalar (gr olarak) [14]

Bileşen	Koyu Kahverengi	Kırmızı Kahverengi	Açık Kahverengi	Sarı Kahverengi
$Fe_2O_3$	22	22,9	38,8	13,7
$Cr_2O_3$	21	21,7	24,8	13,0
$Al_2O_3$	57	-	24,8	17,7
ZnO	-	55,4	11,6	55,6

### 3.6.2. Sarımsı Kahverengiler

Bu renkler doğal rutil ile kolayca oluşmaktadır.

### 3.7. Siyah ve Gri Renkler

Gerçek doğal gri ya da siyah elde etmek oldukça güçtür, genelde bir renk baskın olacaktır.

#### 3.7.1. Geçiş Elementleri Kombinasyonları

Siyah ve gri, doğru oranlardaki  $Fe_2O_3$  ve  $Cr_2O_3$  kombinasyonu ile üretilebilir.  $MnO_2$  ve  $NiO$  bazen eklenmektedir. Çizelge 3.4'te birkaç boya bileşimi verilmektedir.  $V_2O_3-Al_2O_3$  grisi patentli bir sistemdir [19].

Çizelge 3.4. Siyah boyalar (gr olarak) [14]

Bileşen	Siyah	Kahverengimsi Siyah	Yeşilimsi Siyah	Kahverengimsi Siyah
CoO	32	15,8	-	-
$Cr_2O_3$	7	15,0	65,5	55,9
$Fe_2O_3$	36	47,5	34,5	44,1
$MnO_2$	12	17,5	-	-
NiO	13	4,2	-	-

#### 3.7.2. Platin Rengi

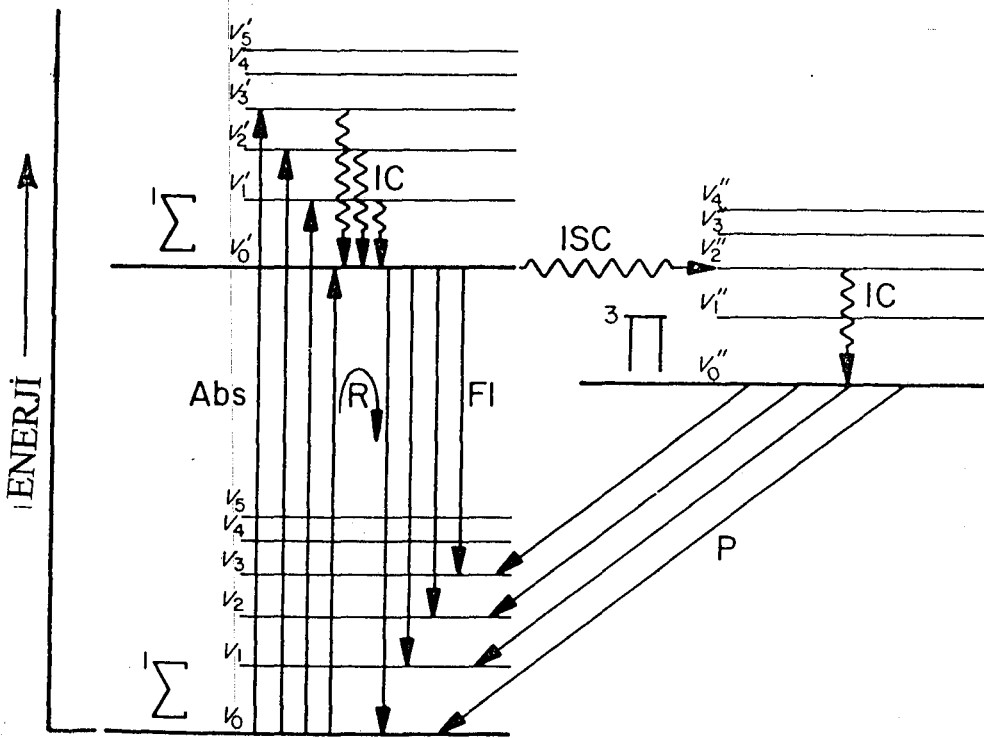
En kararlı, nötr siyah ve griler, platin metali ile yapılmıştır. Renkler ticari kullanım için oldukça pahalıdır, fakat sanatsal ürünlerde kullanılabilir. Kurşunlu sırda  $PtO_2$ 'nin 0,002 oranı fare grisi verir [14].

#### 3.7.3. Uranyum Siyahı

Bu element bazı koşullarda mükemmel siyah verir.

## 4.2. Flüoresans ve Fosforesans Özelliklerin Oluşumu

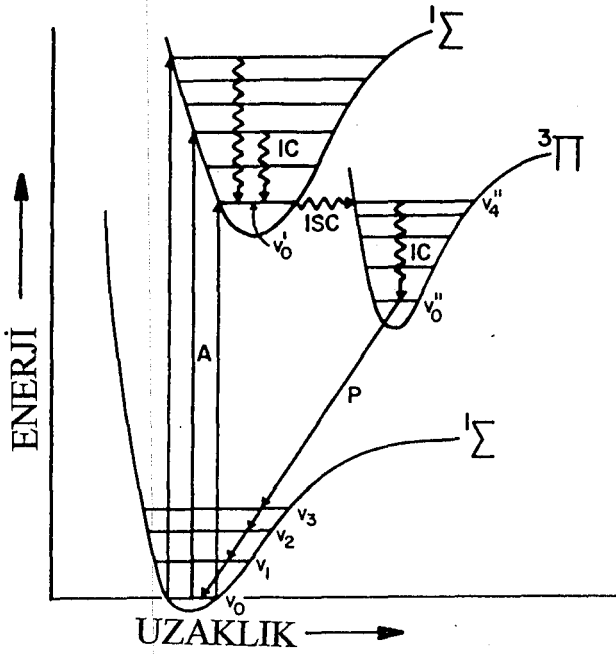
Absorblanan ışığın enerjisi hemen aynı dalga boyunda yeniden yayıldığında rezonans yayılımı oluşmakta ve yayılan ışık daha uzun dalga boyunda (daha düşük enerji) ise flüoresans oluşmaktadır. Şekil 4.1'de solda her iki özelliğin oluşumu gösterilmektedir. Flüoresansta kaybolan enerji, bu şeklin solunda bulunan uyarılmış hâldeki dalga çizgileri arasında gösterildiği gibi, radyoaktif olmayan yada iç dönüşüm geçişlerine karşılık gelmektedir. Bu enerji diğer atom yada moleküller ile çarpışma esnasında kaybedilir. Daha sonra ise hareketin kinetik enerjiye dönüşmesi veya uyarılmış titreşimsel hâl olarak diğer partiküllerde görülmektedir (Şekil 4.2). Şekil 4.1'in solundaki iki enerji düzeyi de tekli  $^1\Sigma$  formundadır. Her iki enerji düzeyi arasındaki dönüşümler seçilen belirli kurallarla sağlanmakta olup, oldukça hızlıdır. Genelde  $10^{-8}$  saniyeden daha kısa sürede oluşum gerekir [21].



Şekil 4.1. Absorbsiyon (Abs), rezonans yayılımı (R), flüoresans (FI), iç dönüşüm (IC), iç sistem geçişi (ISC) ve fosforesansı (P) gösteren enerji-düzey şeması [21]

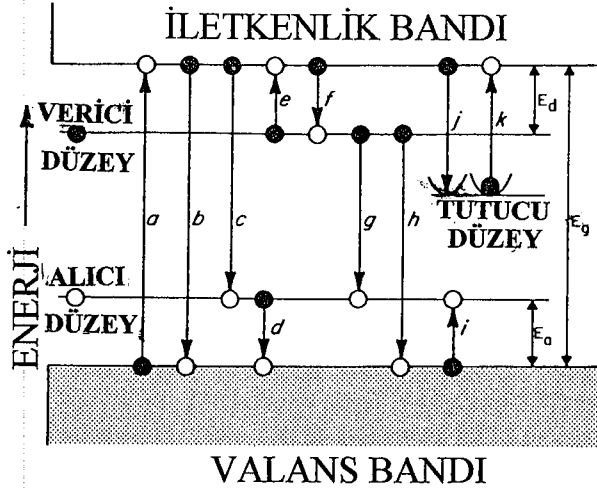
Üçlü  $^3\Pi$  formu bu şeklin sağında gösterilmektedir. Tekli ve üçlü yörüngeler arasındaki dönüşümler genellikle engellenmektedir ve bundan dolayı yalnızca zayıf bir

şekilde oluşur. Fakat, ISC ile işaretlenen dalga çizgisinde gösterildiği gibi, bazı hallerde önemli oranda iç sistemde geçiş oluşabilir. Sonra diğer çarpışmalar azalır,  $v_0''$  sağda üçlü hâlin en düşük titreşimsel düzeyindedir. Burada üçlü hâl daha düşük derecede olmadığından dolayı, enerjinin hızlı dağılımı için oluşabilecek geçişe izin verilmemektedir. Fosforesans, üçlü enerji düzeyinden tekli bölge düzeyine geri dönen ışığın yavaş yayınıdır. Çünkü, bu dönüşüm engellenmektedir. Flüoresansın hızlı yayını ile karşılaştırıldığında oldukça yavaş oluşacak ve 1 saniye ya da daha uzun süreye gereksinim olacaktır [21].



Şekil 4.2. Absorbsiyon (A), iç dönüşüm (IC), iç sistem geçişi (ISC) ve fosforesansı (P) gösteren titreşimsel hâl eğrileri [21]

Pek çok önemli lüminesans malzeme yada aktivatör içeren geniş yayılım bandına sahip fosforlar mevcuttur. Şekil 4.3'te verici ve alıcı ile aktive edilmiş fosfordaki olası dönüşümlerin bazıları gösterilmektedir. Katı çevrim, bir elektron ve bir açık çevrimdeki boşluğa işaret etmektedir. Yukarı doğru yönelimdeki uyarımlar; ışığın absorpsiyonu, elektrolüminesans panelindeki gibi elektriksel uyarımlar, televizyon tüpündeki katot ışınları gibi, oluşumlarla sonuçlanabilir. Aşağı doğru geçişler ışık yada ısının yayını veya diğer imprütedeki enerji transferine karşılık gelebilir [21].



Şekil 4.3. Alıcı, verici ve tutucu düzey içeren fosforun yasak bölgedeki olası absorpsiyon ve yayım dönüşümleri [21]

Valans bandından iletkenlik bandına elektron uyarımını simgeleyen a'yı b'deki ters geçiş yada alıcı düzeye inen c ve boş alıcı düzeydeki yolu izleyen d takip edebilir. Verici düzeyden iletken bandına uyarımı gösteren e'yi f, b, c, yada d'deki ters dönüşüm takip edebilir. Dönüşümler g'deki gibi verici düzeyden aşağı doğru boş alıcı düzeye doğru yada h'deki gibi bir boşluktan valans bandına doğru oluşabilir. İ'deki valans bandından alıcı düzeye uyarımı d'deki ters dönüşüm takip etmektedir [21].

Aşağı doğru hareket eden her bir elektron bir hata yada j'de işaret edildiği gibi imrüte tarafından tutulabilir. Tutuculuk fosforesans olarak sürekli bir ortam sağlayabilir veya tutucu bölgeden elektronun serbest bırakıldığı k'daki gibi ışık yada ısı uyarımı ile son bulabilir. Elektronlar ve boşluklar aktivatör düzeyinde olmamak kaydıyla banttan malzemeye doğru hareket edebilir. Bundan dolayı, absorpsiyon ve yayım geçişleri aynı bölgede oluşmamaktadır. Titreşimsel uyarımı gerektiren ısı enerjisi gerekli olabilir. Kararlı tutucular bir kart üzerine plastik filmin monte edildiği uygun fosfordan oluşan görünür ışınları belirleyen ekranlarda kullanılmaktadır. Oda ışığına maruz kalan ince tabakada pek çok elektronlar tutulmaktadır. Şekil 4.2'deki a ve j basamaklarında bu izlenmektedir. Şayet görünür ışın demeti yer alıyorsa, flüoresans ışık kuantumunun enerjisi absorblanan görünür ışık kuantum enerjisinden daha geniş olduğu halde, k basamağındaki absorpsiyon b'deki görünür flüoresans ile izlenmektedir [21].

Tutucu imprütenin dikkatlice kontrol edilen miktarının ilâvesi, bir günün üzerinde kontrollü fosforesans üretebilir. Tutulan ışığın yavaşça serbest kalması tutucu



elektronların ısı uyarımıyla sağlanmaktadır. Genel olarak, temel kristal yapıyı oluşturan malzeme, europiyum oksit ile aktive edilmektedir. Yardımcı aktivatör olarak Sc, Y, La, Ln, Pr, Nd, Dy, Sm, Gd, Ho, Er, Yb, Lu, Bi, As, Nd, Ta, Mo, Cr, Mn içeren gruptan seçilen bir element kullanılmaktadır [22].

Aktivator olarak  $\text{Eu}^{+2}$ 'nin kullanıldığı fosforun ışıltaması  $4f^7$  ( $^8S_{7/2}$ ) temel hâl ve  $4f^65d$  uyarılmış hâl arasındaki geçişten dolayı ortaya çıkar. Temel yapıdaki oksijen iyonları daha yüksek yoğunluğa sahip olduğundan, daha güçlü ligand alanı oluşturmaktadır. Bu  $\text{Eu}^{+2}$ 'nin 5d enerji düzeyinin daha geniş yayılımı ile sonuçlanır.  $\text{Eu}^{+2}$ 'nin 4f-5d dönüşümünün absorpsiyon mukavemeti ve yayılımı oldukça güçlüdür [22].

Çizelge 4.1'de f-f dönüşümlerinden türetilen 4f element bileşiklerinin sağladıkları renkler verilmektedir. 4f orbitalleri oluşturulan ligand alanında iyi korunduğundan ve  $5s^25p^6$  orbitalleri tamamen dolu olduğundan dolayı, absorpsiyon orta-genişlikteki 3d bandından farklı olarak dar çizgiden oluşmaktadır. Elde edilen renklere büyük oranda çevresel etkilerden bağımsızdır. Bu renkler simetriktir. Bu, eşit elektron ve boşluk oluşumuyla hemen hemen aynı renk eldesi ile sağlanır [21].

**Çizelge 4.1.** Üç değerli 4f Lantanitlerin renkleri [21]

Element	Üç Değerli İyon Dizilimi	Renk	Element	Üç Değerli İyon Dizilimi
Lantanyum, La	$4f^{10}$	Renksiz	Lutenyum, Lu	$4f^{14}$
Seryum, Ce	$4f^1$	Sarı, renksiz	Terbiyum, Yb	$4f^{13}$
Prasediyum, Pr	$4f^2$	Yeşil	Tulyum, Tm	$4f^{12}$
Neodmiyum, Nd	$4f^3$	Eflatun, pembe	Erbiyum, Er	$4f^{11}$
Prometyum, Pm	$4f^4$	Pembe, sarı	Holmiyum, Ho	$4f^{10}$
Samaryum, Sm	$4f^5$	Uçuk sarı	Disprosyum, Dy	$4f^9$
Europiyum, Eu	$4f^6$	Pembe	Terbiyum, Tb	$4f^8$
Gadolinyum, Gd	$4f^7$	Renksiz	-	-

Fosforların hazırlanmasında kullanılan elementlerin iyon boyutları ise Çizelge 4.2'de verilmektedir.

**Çizelge 4.2.** Bazı oksitlerin iyon boyutları [23]

Element	Koordinasyon Sayısı: 6 İyonik Yarıçap, Å	Element	Koordinasyon Sayısı: 6 İyonik Yarıçap, Å
Al <sup>+3</sup>	0,53	Sm <sup>+2</sup>	1,10
Sr <sup>+2</sup>	1,16	Sm <sup>+3</sup>	0,98
O <sup>-2</sup>	1,40	Nd <sup>+3</sup>	1,04
Ca <sup>+2</sup>	1,00	Nd <sup>+4</sup>	0,90
Mg <sup>+2</sup>	0,72	Gd <sup>+2</sup>	1,07
Mn <sup>+2</sup>	0,67	Gd <sup>+3</sup>	0,97
Ba <sup>+2</sup>	1,36	La <sup>+2</sup>	1,28
Zn <sup>+2</sup>	0,75	La <sup>+3</sup>	0,97
Dy <sup>+2</sup>	0,99	Y <sup>+3</sup>	0,89
Dy <sup>+3</sup>	0,92	Ti <sup>+2</sup>	0,86
Tb <sup>+2</sup>	1,00	Ti <sup>+3</sup>	0,88
Tb <sup>+3</sup>	0,93	Ti <sup>+4</sup>	0,61
Eu <sup>+2</sup>	1,08	Si <sup>+4</sup>	0,40
Eu <sup>+3</sup>	0,98	Zr <sup>+4</sup>	0,72

### 4.3. Lüminesans

Fosforun lüminesansı ilk kez 18. yüzyılda V. Cashparolo Bologna tarafından keşfedildi. Lüminesansın çeşitli türleri Çizelge 4.2'de özetlenmektedir.

**Çizelge 4.3.** Lüminesansın çeşitli türleri [21]

Lüminesans	Tüm ısı olmayan ışık üretimi
Flüoresans	Hızlı lüminesans
Fosforesans	Sürekli flüoresans
Fotolüminesans	UV yada görünür ışık ile üretilen flüoresans
Rezonans yayılım	Aynı dalga boyunun hemen yeniden yayılımı
Katodolüminesans	Katot ışınları ile üretilen flüoresans
Radyolüminesans	Enerjik yayılım ile üretilen flüoresans
Termolüminesans	Sıcaklık artışı ile üretilen lüminesans
Elektrolüminesans	Elektrik alanı yada akımı ile üretilen lüminesans
Tribolüminesans	Mekanik cihazlar ile üretilen lüminesans
Sonolüminesans	Ses dalgalarının bir sıvıya doğru geçişiyle oluşan lüminesans
Kristalolüminesans	Kristalizasyon sırasında üretilen lüminesans
Kemilüminesans	Kimyasal enerjiden türetilen lüminesans
Biolüminesans	Biyolojik mekanizma tarafından üretilen kemilüminesans

Organik renkler içeren boyalar, gün ışığında mevcut ultra viyole (UV) ya da viyole ışık ile flüoresans tarafından uyarılmakta ve böylece saf beyazdan daha parlak olarak görülebilmektedir. Örnek olarak; Alberta sarı rengi 500-580 nm'de sarı-yeşil bölgede % 80 oranında yansır. Gün ışığı aydınlatılması ile flüoresans bu bölgede % 97 oranında yayılmakta, böylece % 177 pik radyans faktörüne sahip olmaktadır. Diğer bir örnek; avcı turuncusu olarak isimlendirilen renktir. Bu renk avcılar ve köpeklerine giydirilen giysilerde ormanlık bölgenin kahve ve yeşil renklerine karşı iyi bir kontrast elde edebilmek için kullanılmaktadır [21].

Lüminesansın çeşitli formları radyoaktif olmayan yolla enerjinin yönünü değiştiren imrütenin yeterli oranda mevcudiyeti ile sağlanabilir. Konsantrasyonun ilginç etkisi silikat camındaki mangan oksitte (MnO) gözlenmektedir. % 3'ün üzerinde  $Mn^{+2}$  iyon çiftinden kırmızı lüminesans oluşur iken,  $Mn^{+2}$ 'nin yeşil lüminesansı % 0,1 altındaki konsantrasyonda gözlenmektedir.

Lüminesans malzemenin sıcaklığı düşük olduğunda, band keskindir. Bu durum, bitişik bandın ayrılması ve detayların yorumlanmasına yardım edebilir. Sıcaklık düştüğünde, flüoresans sistem fosforesans sisteme dönüşecek yada enerji tutulduğunda

lümnesans özellik oluşmayacaktır. Bu enerji daha sonra oda sıcaklığı üzerinde ısıtılma ile termolümnesans olarak serbest kalacaktır.

Yukarı dönüşüm yada çoklu foton uyarımında, fosfor veya fosforların kombinasyonları ile daha fazla foton absorblar ve sonra daha yüksek enerjili (daha düşük dalga boyu) tek foton yayar. Nadir toprak iyonu  $Yb^{+3}$ 'ün üç atomu görünür ışık absorblar. Nadir toprak iyonu  $Tm^{+3}$ 'ün atomunu uyarın bu iletim sonra spektrumun mavi kısmında bir foton yayar. Ters proses ise, aşağı dönüşüm şeklinde ifade edilebilir. Ultra viyole fotonu ile nadir toprak iyonu  $Gd^{+3}$ 'ün atomunun uyarımı, her biri sonra spektrumun kırmızı kısmında bir foton yayan nadir toprak iyonu  $Eu^{+3}$ 'ün iki atomuna iletilmektedir [21].

#### 4.4. $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ ve $Sr_4Al_4O_{25}:Eu, Dy$ Fosfor Tozları

##### 4.4.1. Kullanılan Hammaddelerin Özellikleri

###### *Stronsiyum Oksit (SrO)*

SrO ergitici eleman olarak görev yapar. Düşük ergime sıcaklıklı sırların temel bileşenlerinden birisidir. Sır özelliklerinde önemli bir etkisi vardır. Kendisine ait özellikleri kalsiyum oksit ve baryum oksitlerin arasında bir konumdadır. SrO, sırn parlaklığını, asite karşı dayanımını ve sertliğini iyileştirir. Stronsiyum karbonat ilâvesiyle sırn SrO ihtiyacının karşılanması en yaygın yapılan işlemdir [24].

###### *Stronsiyum Karbonat (SrCO<sub>3</sub>)*

SrCO<sub>3</sub>, beyaz, suda çok çözünebilen bir tozdur ve doğada stronsiyomit minerali şeklinde bulunur. Bu az bulunan mineral, hidroisil orijine sahiptir. Teknik stronsiyum karbonat, çok sık rastlanan SrSO<sub>4</sub>'den kimyasal olarak elde edilir. SrSO<sub>4</sub> eser miktarda baryum ve kalsiyum bileşikleri karışımını içermesine rağmen genelde saf halde oluşur. SrSO<sub>4</sub> sıra direkt ilâve edilir. 1090 °C'yi geçen sıcaklıklarda ergitici görevi üstlenir ve firitleştirildikten sonra ergime derecesi 650 °C'den yüksek olan sırlarda kullanılır [24].

###### *Alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)*

Alüminanın,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> önemli olmak üzere çeşitli polimorfları vardır. Alümina bazik ve asidik oksitleri kararlı cam içinde bağlar. Dolayısıyla, sır % 5 ile

% 15 arasında  $Al_2O_3$  içerir. Bu miktar alümina sır eriği içinde kolayca çözünebilir. % 25'i geçen seviyelerde, alümina çöker ve kristal opaklığı verir veya mat yüzey oluşumu sağlar.  $Al_2O_3$  ile şeffaf sırlara mat görünüm verilebilir [24].

Saf  $Al_2O_3$  ne fosforesans ne de flüoresans özelliğe sahiptir. Ancak,  $Al_2O_3$  ve tuzları fosfor kompozisyonlarında kullanılmaktadır (Örneğin, alümina-lityum oksit-demir oksit, % 12-25  $Ce_2O_3$  ve % 0,2-15  $ThO_2$  ile aktive edilmiş alümina fosfat sistemleri ). Ayrıca, % 0,001'den daha az bir krom oksit ilâvesi ile kararlı flüoresans üretilmektedir [25].

### ***Europiyum Oksit ( $Eu_2O_3$ )***

Eu nadir toprak elementleri grubunda 63 atom numarasına ve 151,96 gr/mol ağırlığa sahip bir elementtir. Son yörüngesindeki dolu orbitali  $4f^7$ 'dir. Europiyum oksit pembemsi tonda beyaz bir tozdur. Suyla reaksiyon açısından kalsiyuma benzer. Suda çözünmez fakat mineral asitlerde çözünür. Havada kolayca oksitlenir,  $CO_2$  ve nem kapar. Kurşun kadar sert ve oldukça sünektir [26]. Europiyum nadir toprak metallerinin en pahalısı ve en nadir bulunamandır.  $Eu_2O_3$ 'ün ticari fiyatı 550 Amerikan doları/kg'dır [25]. Saflığı % 99,9'un üzerindedir.

Üç renkli lamba ve renkli T.V. için kırmızı fosfor şeklinde uygulanır [25]. Europiyum oksit fosfor aktivatörü olarak yaygın bir kullanıma sahiptir. Ayrıca, europiyumla aktive edilmiş yitrium vanadat renkli TV tüplerinde kırmızı fosfor olarak kullanılmaktadır. Eu takviyeli plastiklerden de lazer malzemesi şeklinde faydalanılmaktadır [26].

### ***Disprosiyum Oksit ( $Dy_2O_3$ )***

Dy nadir toprak metalleri grubundan atom numarası 66 ve ağırlığı 162,5 gr/mol olan bir elementtir. Saflığına göre değişen beyaz yada açık sarı renkli bir tozdur. Suda çözünmez, fakat asitlerde çözünür. Oda sıcaklığında havada nispeten kararludur. Dy'nin son yörüngesindeki dolu orbitali  $4f^{10}$ 'dur.  $Dy_2O_3$ 'ün ticari fiyatı son yıllarda ucuzlamakla beraber 300 Amerikan doları/kg'dır [26]. Saflığı % 99'un üzerindedir.

Kullanım alanları; disprosiyum metal camları, Nd-Fe-B sürekli manyetik ilâveler, metal halojen lambaların, manyetik hafızaların, Y-Ee yada Y-Al garnetlerin hazırlanmasında ve nükleer enerji endüstrisinde kullanılmaktadır.  $Dy_2O_3$  nikel sermet, nükleer reaktör çubuklarının soğutulmasında kullanılmaktadır. Vanadyum ve diğer

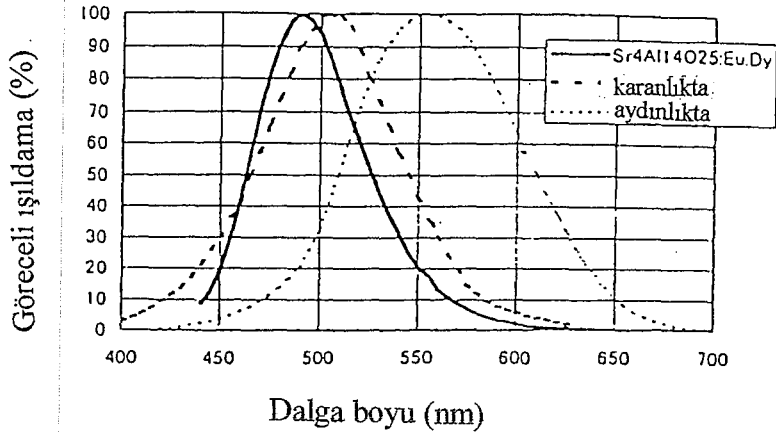
toprak elementleriyle kombinasyonunda disprosiyum lazer malzemelerinin yapımında kullanılmaktadır [25].

#### 4.4.2. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ , $\text{Dy}$ ve $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ , $\text{Dy}$ Fosfor Tozlarının Üretimi

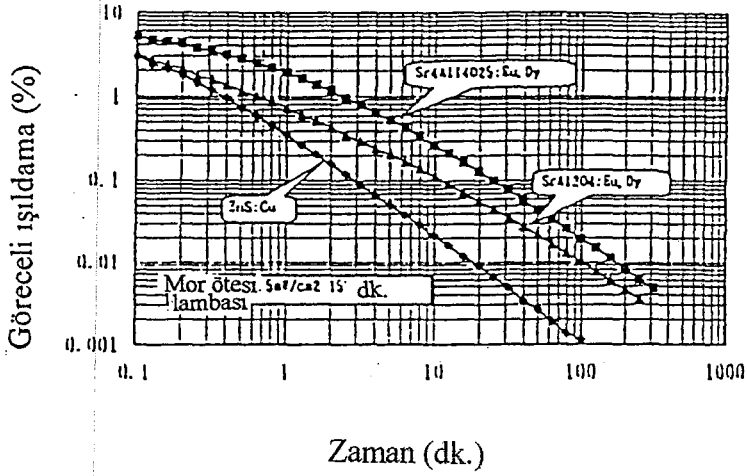
Yapılan bir bilimsel araştırmada  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}$  ve  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}$  fosfor tozları katı hâl reaksiyon metodu ile hazırlanmıştır [3]. Taşıyıcı elemanlar  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aktivatörler,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  ve bazı akışkanlaştırıcılar pişirmeden önce bilyeli değirmenlerde homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Hammaddelerden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  % 99,99 ve  $\text{SrCO}_3$ 'da % 99,9 saflıktadır. Hazırlanan karışım  $1300\text{-}1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yumuşak redükleyici atmosferde alümina krözelerde 5 saat pişirilmiş ürünler öğütülüp üniform bir partikül boyut dağılımı elde etmek için 200 meşlik elekten geçirilmişlerdir. Hazırlanmış fosfor tozlarının ortalama çapı  $10\text{ }\mu\text{m}$ 'nin altındadır.

#### 4.4.3. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ , $\text{Dy}$ ve $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ , $\text{Dy}$ Fosfor Tozlarının Özellikleri

Şekil 4.4'de  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}$  fosforunun yayınım spektrumu ve göreceli olarak karanlıkta ve aydınlıkta insan gözüne yaptığı fosfor etkisi gösterilmektedir. Bu spektrum 490 nm pik değerine ulaşan kaba bir band vermektedir. Yayınım  $\text{Eu}^{+2}$ 'nin 4f-5d geçişine işaret etmektedir [3]. Renk canlı mavi-yeşildir ve karanlıkta insan gözü fosfor spektrumu ile neredeyse aynıdır. 365,0 nm'lik mor ötesi ışınıyla uyarım sonrası  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}$  fosforu,  $\text{ZnS}:\text{Cu}$  fosforu ve  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}$  fosforunun fosforesans karakteristikleri Şekil 4.5'te gösterilmektedir.  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}$  fosforunun fosforesans parlaklığı uyarılmadan sonraki 10 dakika içinde yaklaşık  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}$  fosforunununkinden yaklaşık iki kat ve  $\text{ZnS}:\text{Cu}$  fosforunununkinden on kat daha fazladır.

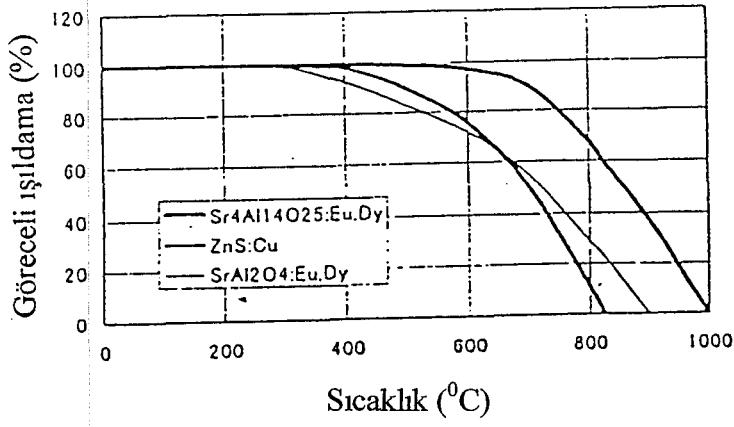


Şekil 4.4.  $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$ 'un yayınım spektrasi ve insan gözünün fosfor hassasiyeti [3]



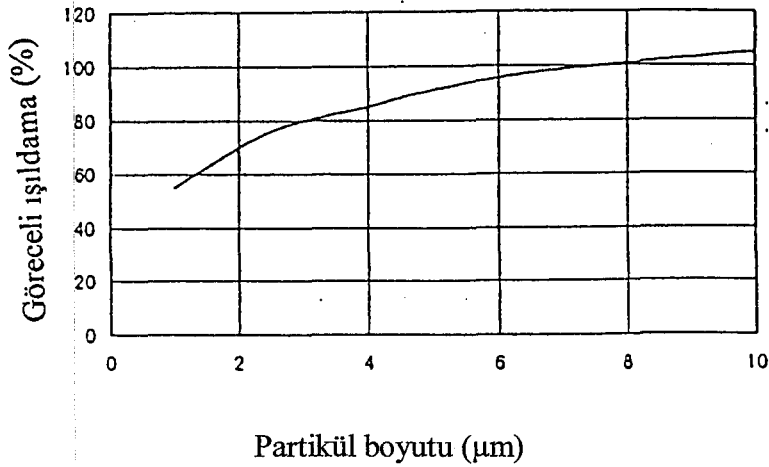
Şekil 4.5.  $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$ ,  $ZnS:Cu$  ve  $SrAl_2O_4:Eu, Dy$ 'nin fosforesans karakteristikleri [3]

Şekil 4.6'da  $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$  fosforu,  $ZnS:Cu$  fosforu ve  $SrAl_2O_4:Eu, Dy$  fosforunun çeşitli sıcaklıklarda ısıtıldıktan sonraki kararlılık karakteristikleri gösterilmektedir.  $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$  fosforu  $700\text{ }^{\circ}C$ 'de 30 dk. ısıtılma sonrası fosforesans parlaklığını yaklaşık olarak % 90 korumaktadır. Fakat diğer fosforlar yalnızca % 50'sini korumaktadırlar [3].



Şekil 4.6. Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu, Dy, ZnS:Cu ve SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu, Dy'nin sıcaklıkta göreceli ışıltama %'si değişimi (havada ısıtma süresi 30 dk.'dır) [3]

Şekil 4.7 mor ötesi ışınlarıyla uyarımdan 10 dk. sonraki flüoresans parlaklığı ile Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu, Dy fosforunun partikül boyutu arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Diğer parlak fosforlarla karşılaştırıldığında partikül boyutu küçüldüğünden parlaklık azalmaz.



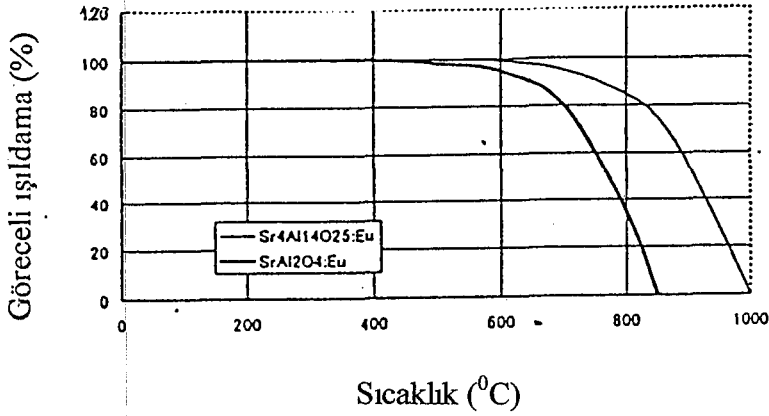
Şekil 4.7. Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu, Dy'nin partikül boyutu ve uyarılma sonrası ışıltaması arasındaki ilişki [3]

Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu fosforuna ikinci aktivatör olarak Dy'nin ilâvesi çok uzun fosforesans zamanı ve yüksek fosforesans parlaklığı sağlar. Olayın mekanizması şu şekilde açıklanmaktadır: Bu yayının Eu<sup>+2</sup>'nin 4f-5d geçişine yorumlanmaktadır [3]. Fakat fosforesans açısından Dy'nin Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu'da boşluk tutucu olarak davrandığı ve oda sıcaklığında ısıl boşalma oranıyla alakalı olarak uygun derinlikte ve yüksek



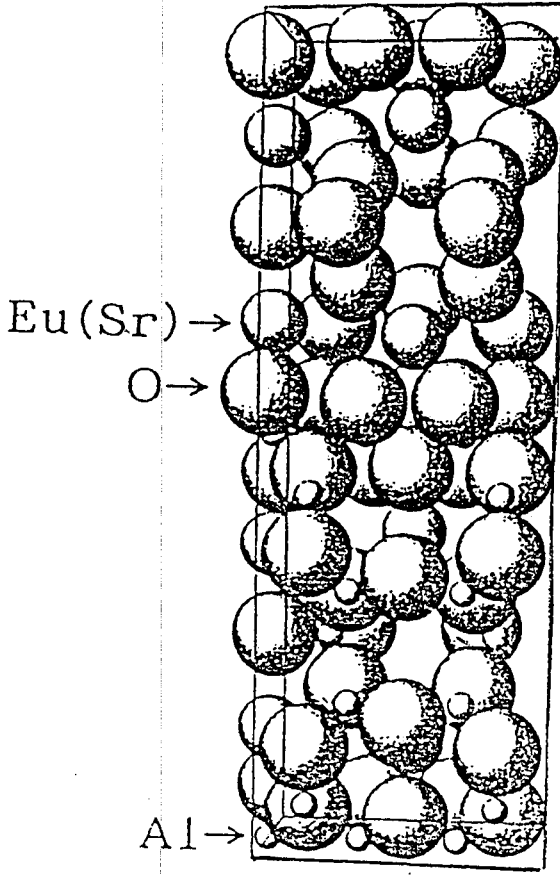
yoğunlukta tutuculuk sağladığı düşünülmektedir [3]. Bu mekanizmanın  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ , Dy fosforunun mekanizmasıyla aynı olduğu kanısı vardır.

Neden  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ , Dy fosforunun ısıya karşı  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ , Dy fosforundan daha kararlı olduğu ise şu şekilde açıklanmaktadır:  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ 'de  $\text{Eu}^{+2}$  havada ısıtılma sonucu kolayca oksitlenir, böylece  $\text{Eu}^{+3}$  hâlini alır.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+3}$  fosfor mor ötesi ve görünür ışın uyarımıyla ışığı yaymadığından, bu fosfor fosforesans karakteristiğini koruyamamaktadır. Dy (taşıyıcı kristalde boşluk tutucu olarak davranır) ve  $\text{Eu}^{+2}$  arasındaki bağlantının  $\text{Eu}^{+2}$ 'nin  $\text{Eu}^{+3}$ 'e dönüşümü ile çok kolay kırıldığı düşünülmektedir.  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ 'deki  $\text{Eu}^{+2}$ 'un  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 'deki  $\text{Eu}^{+2}$ 'dan çok daha kolay oksitlendiğinden emin olmak için çeşitli sıcaklıklarda yapılan ısıtma sonrası 365 nm'lik mor ötesi ışın uyarımıyla  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  (Dy'suz) ve  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$  (Dy'suz)'un yayımın şiddeti ölçülmüştür (Şekil 4.8). Şekil 4.8'deki eğri Şekil 4.7'deki eğri gibi olduğundan havada ısıtma ile fosforesans karakteristiğinin azalma sebebinin de  $\text{Eu}^{+2}$ 'un  $\text{Eu}^{+3}$ 'e dönüşümünden kaynaklandığı kanısına varılmıştır.



Şekil 4.8. Isıtma sonrası  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$  ve  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 'un yayımın şiddeti (havada ısıtma süresi 30 dk.'dır) [3]

Ayrıca,  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ , Dy fosforunun kristalin yapısı da araştırılmaktadır. Şekil 4.9,  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ , Dy fosforunun kristal yapı modelini göstermektedir. Eu (Sr, Dy) elementlerinin  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün pek çok oksijeni tarafından çevrelediği düşünülmektedir. Bu yapının  $\text{Eu}^{+2}$ 'un  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ , Dy içinde kolayca oksitlenmemesinin bir sonucu olduğu yorumu yapılmıştır [3].



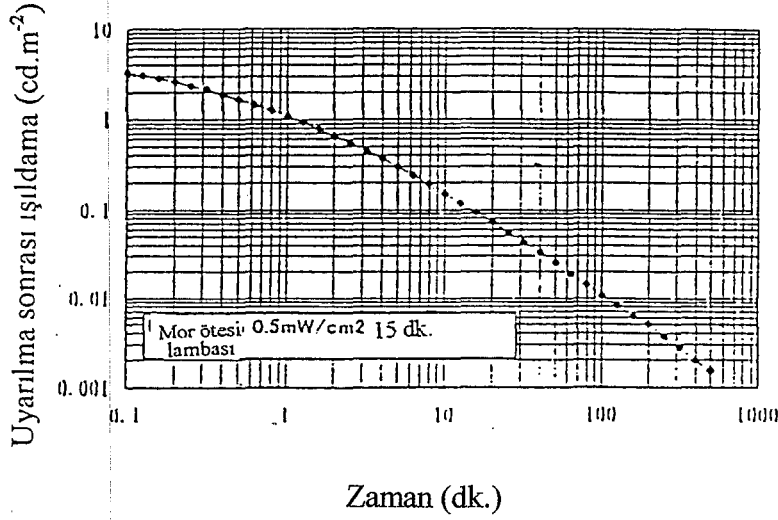
Şekil 4.9.  $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$  fosforunun kristal yapısı modeli [3]

$Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$  fosforu ısıya karşı mükemmel dayanımından dolayı, kap ve karolarda sır olarak, cam ürünlerde, floresan lambalarda v.b. ısıtma prosesi gerektiren birçok uygulamalarda kullanılabilir. Uygun küçük partikül boyutları elde edilebildiğinden  $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$  fosforlu boya mürekkepleri ve sentetik fiberler yapılabilmektedir [3].

#### 4.4.4. $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$ Fosfor Sırının Karolara Uygulanması

Uygun sır hammaddeleri ( $SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3, Na_2O, K_2O$  v.b.) ve  $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$  fosforu karıştırılır. Hazırlanan sır çamuru karo yüzeyine uygulandıktan sonra  $750\text{ }^{\circ}C$  üzerinde 1 saat pişirilir [3]. Burada önemli olan sır ile bünyenin ısıl genleşmelerinin uyumlu olmasıdır.

Şekil 4.10'da,  $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$  fosforlu sırın fosforesans karakteristiği gösterilmektedir. Sır yüksek fosforesans parlaklığını korur. Bu karo asit ve alkaliye karşı iyi dayanıma sahip olduğundan, dışarı uygulamaları için de uygundur.



Şekil 4.10. Karo yüzeyindeki  $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy$  sırnın fosforesans karakteristiği [3]

İşıltama özelliği gösteren sırlı karonun pişirim sıcaklığı ışıltama etkinliğini etkileyen anahtar bir faktördür. Daha yüksek sıcaklıkta pişirildiğinde, ışıltama etkinliğindeki kristaller sırda ergidiğinden, karo ışıltama etkinliğini kaybeder. Fakat daha düşük sıcaklıklarda, sırdaki bazı ergimemiş partiküller enerjiyi absorbe eden ışıltama etkinliğindeki kristalleri tutar, böylece ışıltama etkinliği güçlenir. Bundan dolayı, uygun pişirim sıcaklığı ve pişirim çevriminin seçimi önemlidir [27].

Sır tabakasının kalınlığı da ışıltama etkinliğini etkileyen önemli bir faktördür. Kalınlık arttığında, ışıltama şiddeti ve ışıltama zamanı artar. Ancak, ışıltayan sırnın kalınlığı 0,3-0,4 mm arasında en iyidir [27].

Japonya'nın Gifu Eyaleti Seramik Araştırma Enstitüsü 8 saat fosfor etkisi sağlayan karo geliştirmiştir. Bu malzeme gündüz mor ötesi ışınları absorblayıp karanlıkta parlama özelliğine sahiptir. Geliştirilmiş ürün yüksek sıcaklıklarda bozunup parlaklık özelliklerini ve ışın depolama karakterini kaybettiği için ticari olarak üretiminin önceleri zor olabileceği düşünülmüştür. Düşük ergime sıcaklığına sahip cam ( $850^{\circ}C$ ) ilâve edilerek geliştirilen bir pigment ticari forma sokulma açısından kolaylık sağlamıştır. Geleneksel tabaka camına kıyasla daha yüksek miktarda borik asit ilâvesi ısıl genleşme katsayısını düşürmüştür. Alüminat fosfor malzemesi porselen yüzeyine uygulanıp pişirilmiştir. Sırlı ürün fosfor lambası altında 30 dk. bekletilmiş ve 8 saatlik bir fosfor ışığı verme kapasitesi elde edilmiştir. Konuyla ilgili çalışmalar ışık depolayan

malzeme yerine renklendiriciler kullanılarak hem porselen sektörü hem de inşaat malzemeleri, yol işaretleri ve diğer aksesuar ürünleri açısından nasıl değerlendirmeler yapılabileceği üzerine devam etmektedir [28, 29].

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Amaç

Bu çalışmayla, tuğla-kiremit bünyelerin orijinal renklerinin uygun bir opak sırla örtülüp son tabaka olarak ta fosfor ışıdaması özelliğine sahip sırlarla kaplanması amaçlanmıştır. Sonuçta, estetik ve dekoratif görünümle birlikte çok işlevli kaplamaların eldesi hedeflenmiştir.

### 5.2. Kullanılan Hammaddeler

Söğüt Söğütsen Seramik Fabrikası'ndan sağlanan düşük sıcaklık opak fritini oluşturan hammaddelerin kimyasal bileşimi Çizelge 5.1'de, Seger bileşimi ise Çizelge 5.2'de verilmiştir.

**Çizelge 5.1.** Opak friti oluşturun hammaddelerin kimyasal bileşimleri (Ağırlıkça %)

Hammadde	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	*A.K
Kuvars	99,42	0,16	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01	0,12	-	-	0,23
Kolemanit	7,83	2,74	0,08	0,78	24,20	0,34	0,13	0,75	43,61	-	19,54
Mermer	0,29	0,08	-	0,12	55,17	0,01	-	-	-	-	43,97
Düvertepe Kaoleni	77,96	14,96	0,46	0,27	0,07	0,05	0,07	0,07	-	-	6,09
Na- feldispat	69,49	18,66	0,19	0,06	0,45	0,05	10,29	0,14	-	-	0,67
Zirkon D	33,50	-	-	-	-	-	-	-	-	66,50	-
Borik Asit	-	-	-	-	-	-	-	-	53,43	-	46,57
Boraks	-	-	-	-	-	-	16,59	-	36,20	-	47,21

\*A.K: Ateş kaybı

**Çizelge 5.2. Opak firitin Seger bileşimi**

0,5463 CaO		4,8178 SiO <sub>2</sub>
0,0078 MgO	0,3811 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0075 TiO <sub>2</sub>
0,4371 Na <sub>2</sub> O	0,0075 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2508 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0,0088 K <sub>2</sub> O		0,3722 ZrO <sub>2</sub>

Sırların hazırlanmasında kullanılan Söğütsen Söğüt Fabrikası'ndan sağlanan hammaddelerin kimyasal bileşimleri Çizelge 5.3'te sunulmuştur.

**Çizelge 5.3. Sırların hazırlanmasında kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimleri (Ağ. %)**

Ham-madde	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	*A.K
Hal-loysit	45	37	0,5	1	0,2	0,2	0,5	0,2	-	-	-	16,4
Kaolen	46	35	0,3	1	0,5	0,5	0,5	1,5	-	-	-	15
Bor Atığı	27,69	4,58	0,07	0,96	8,95	12,45	7,52	2,77	0,04	14,28	0,04	20,63
Çinko oksit						ZnO>% 99						
Sodyum Karbonat						Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> >% 99						
Boraks						Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> >% 99						

\*A.K: Ateş kaybı

Fosfor ışıdamalı şeffaf sırların hazırlanmasında kullanılan, karanlıkta yeşil ve mavi renkte ışıdamalı özelliğine sahip ticari fosfor malzemesi Standford Malzeme Şirketi'nden (A.B.D) sağlanmıştır [26]. Karanlıkta eflatun, sarımsı-yeşil ve mavimsi renkte ışıdamalı sergileyen fosfor tozları Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi (SAM) bünyesinde üretilmiştir [30].

Çalışma boyunca Eskişehir Kılıçoğlu Kiremit Fabrikası'ndan sağlanan kiremit ve tuğla bünyeler kullanılmıştır.

### 5.3. Sırların Hazırlanma Süreçleri

#### 5.3.1. Örtücü (Opak) Sırların Hazırlanması

Tuğla-kiremit bünye yüzeylerinde örtücülük sağlayan opak sırların elde edilebilmesi için, toplam 35 farklı sır bileşimi hazırlanmıştır. Hazırlanan bu bileşimler 6 ana grupta değerlendirilmiştir. Bunun için başlangıç hammaddeleri tartıldıktan sonra, maksimum 500 gr kuru madde kapasiteli alümina bilyeli değirmenlerde 25-30 dk. öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Renklendiricilerin kullanımı hâlinde boyalar öğünme süresinin son 5 dakikasında değirmene ilâve edilmişlerdir. % 60-65 katı oranındaki sırların bileşimleri bünye ile etkileşim derecelerine bağlı olarak ayarlanmıştır. Çizelge 5.4'te opak sırların hazırlanmasında kullanılan bileşimler ve pişirim koşulları gösterilmektedir.

**Çizelge 5.4.** Opak sırların hazırlanmasında kullanılan hammaddeler, pişirim sıcaklıkları ve pişirim süreleri

Numune Adı	Hammadde	Pişirim Sıcaklığı (°C)	Pişirim Süresi
OXS1	Opak firit, kaolen, halloysit	900	4 saat
OXS2	Opak firit, kaolen, halloysit, korund, ZnO,	900	4 saat
OXS3	Opak firit, kaolen, halloysit, korund, ZnO, bor atığı, boraks	900	4 saat
OXS4-5-6	Opak firit, kaolen, halloysit, korund, ZnO, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	900-930-940- 950-970	4 saat

#### ***Sırlama ve Pişirim***

Hazırlanan sırlar 150 µm'lik (100 meş) elekten geçirildikten sonra yüzeyleri ıslak sünger ile temizlenen tuğla ve kiremit altlıklar üzerine püskürtme yöntemi kullanılarak uygulanmıştır.

Sırlanan numuneler 105 °C'de etüvde kurutulmuş, daha sonra maksimum 1350 °C'ye çıkabilen bir Nabertherm marka elektrikli fırında pişirim işlemine tâbii tutulmuştur. Pişirim sıcaklığı reçetede yapılan değişikliklere göre ayarlanmıştır.

Üst tabaka olarak, dekoratif pişirim gerektiren fosfor ışıldamalı sır çalışmaları yapılırken örtücü katman için OXS6 sırası esas alınmış ve bileşimine % 0,2 kobalt oksit,

% 0,4 ve 0,8 bakır oksit, % 2 çinko oksit-alüminyum hidroksit-krom oksit-asit borik esaslı pembe renk verici boya ayrı ayrı seriler hâlinde eklenmiştir.

### **5.3.2. Fosfor Tozlarının Hazırlanması**

Fosfor ışıdamalı toz üretimi için gerekli hammaddelerin hassas bir biçimde tartımları yapıp yığınlar ekstenel değirmende 2 saat yaş öğütmeye tabi tutulmuştur. Değirmen işlemleri sonrası karışımlar 105 °C'de 1 gün kurutulmuş, elde edilen tozlar porselen krözelere yerleştirilip N<sub>2</sub>+ H<sub>2</sub> bileşimli gaz atmosferinde kontrollü olarak 1350 °C'de 2 saat pişirilmişlerdir [30].

### **5.3.3. Opak Sırlı Kiremit ve Tuğlalara Fosfor Işıdamalı Özelliği Sağlayan Şeffaf**

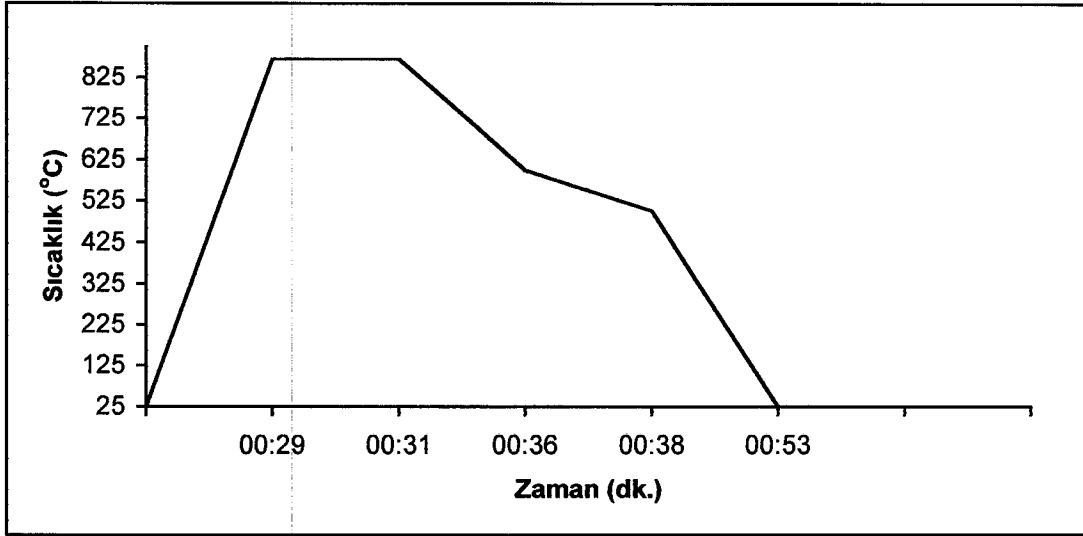
#### **Sırların Uygulanması**

Karanlıkta farklı renklerde ışıdamalı özelliği gösteren tuğla-kiremit yüzeyleri elde etmek için OKS6 sırla kaplı pişirilmiş renkli altlıklar fosfor ışıdamalı şeffaf sırlarla kaplanmıştır. Bu tozların yüksek sıcaklıkta uzun süreli pişirim sonucu karanlıkta ışıdamalı özelliklerini kaybettikleri için, düşük sıcaklıkta pişirmeleri gerekmektedir. Dolayısıyla, şeffaf frit, kaolen ve farklı sistemlerden fosfor tozlarını içeren (% 5) harmanlar hazırlanarak 100 gramlık alümina bilyeli değirmende 20 dk. yaş öğütülmüş, uygun tane boyut dağılımlı sırların 150 µm'lik elekten geçirilip, püskürtme yöntemi ile pişirilmiş numuneler üzerine uygulanmıştır. Son olarak ta numuneler 105 °C'lik etüvde kurutulmuştur.

#### ***Dekoratif Pişirim***

Hazırlanan sırlı numuneler Nabertherm marka hızlı pişirim fırınında 870 °C'de dekoratif pişirime tâbi tutulmuşlardır. Böylece, karanlıkta mavi, yeşil, eflatun renkli fosfor ışıması verebilen çok işlevli kullanılabilecek dekoratif kaplamalar elde edilmiştir. Şekil 5.1'de dekoratif fosfor ışıdamalı sırlara uygulanan hızlı pişirim eğrisi gösterilmektedir.





Şekil 5.1. Fosfor ışıdamalı şeffaf sırlara uygulanan hızlı pişirim eğrisi

## 5.4. Son Ürüne Uygulanan Testler ve Analizler

### 5.4.1. Lekelenme Testi

Bu testte lekeye karşı yüzeyin dayanımını ölçmek için numune yüzeylerine deney çözeltileri damlatılarak kurulama sonrası gözle görülebilir değişikliklerin incelemesi yapılmıştır. Numune üzerine potasyum permanganat ve metilen mavisi damlatılarak yaklaşık 3 cm çapında bir daire elde edilmiş, üstleri saat camı ile kapatılarak 24 saat bekletilmiştir. 24 saat sonunda;

Yüzey su ile yıkandığında:

Leke çıkmamış ise..... (1)

Yüzey deterjan ile yıkandığında:

Leke çıkmış ise.....(2)

Leke çıkmamış ise..... (3) şeklinde numaralandırılmıştır (TS EN 122).

### 5.4.2. Su Emme Testi

Su emme %'si ile pişen ürünün açık porozite miktarı tespit edilebilmektedir. Tuğla ve kiremitler genelde ~ %13-14 gibi yüksek su emme değerine sahip ürünlerdir. İçerdikleri kil miktarına, şekillendirme yöntemlerine ve pişirim sıcaklıklarına göre bu değerler değişmektedir.

Su emme deneyi için, sırlı tuğla ve kiremitler belli boyutlarda kesilip etüvde kurutulmuş ve hassas terazide tartımları yapılarak kuru ağırlıkları belirlenmiştir. Daha sonra 2 saat saf su içinde kaynatılan numuneler, kaynatma sonrası su içinde 24 saat bekletilmiştir. Sudan çıkarılan numunelerin üzerindeki su damlaları hemen silinerek numuneler tartılmıştır. Numunenin emdiği su miktarı aşağıdaki bağıntıyla hesaplanmıştır;

$$\text{Su emme} = \frac{M2-M1}{M1} \times 100$$

Burada;

M1= Deneysel numunesinin kuru ağırlığı (gr)

M2= Deneysel numunesinin su emmiş ağırlığı (gr)

#### **5.4.3. Renk Ölçümü**

Üretilen opak sırların ve fosfor ışıltama özelliğine sahip şeffaf sırlarla kaplı opak sırların her birinin ayrı ayrı renk parametreleri aletsel olarak Minolta CM-3600d spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

#### **5.4.4. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi**

Pişirim sonrası temsili tuğla ve kiremit sırında oluşan kristal fazlarını kalitatif olarak tespit etmek için XRD tekniğinden yararlanılmıştır. İncelemede Rigaku Rint 2000 (Japonya) marka bir XRD difraktometre cihazından faydalanılıp 5°-70° 2θ aralığında analizler gerçekleştirilmiştir.

#### **5.4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçınımlı X-Işını Spektrometre (EDX) Analizi**

Bünye-örtücü sır-fosforlu sır ara yüzey özelliklerini incelemek amacıyla elektron mikroskobu çalışmaları yapılmıştır.

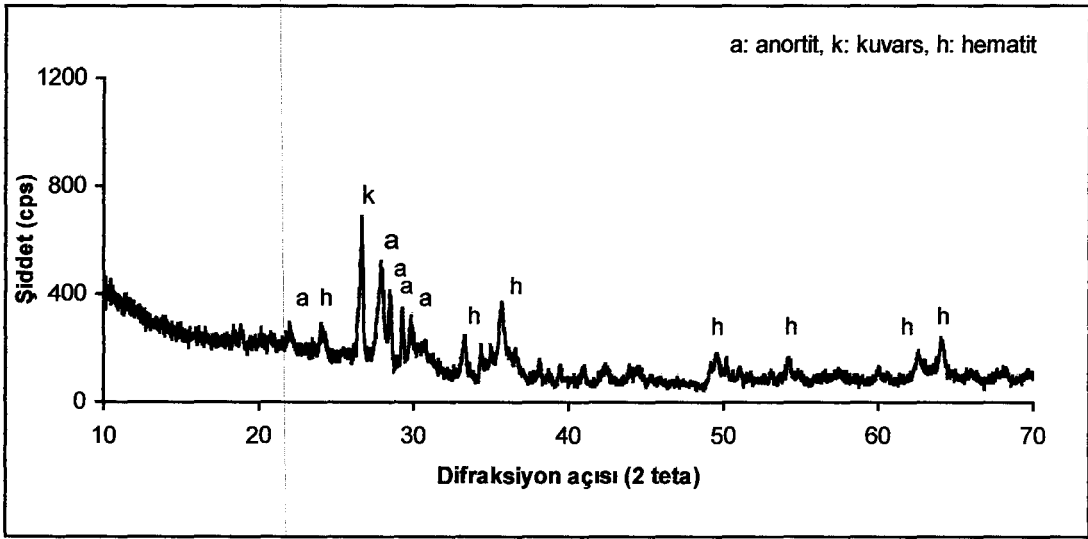
Numuneler elektron mikroskobuyla incelenmeden önce küçük boyutlarda kesilmiş, daha sonra sırası ile 320, 600, 800, 1000, 1200 µm'lik zımpara kağıtlarında ve 6 ve 1 µm'lik çuhalarda elmas solüsyon yardımıyla parlatılmıştır. Parlatılan numuneler, CamScan S4 serisi SEM ve buna bağlı Oxford Instruments firmasının ürettiği 5108 model EDX cihazı kullanılarak incelenmiştir.

## 6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

### 6.1. Kiremit ve Tuğla Bünyelerin XRD Analizleri

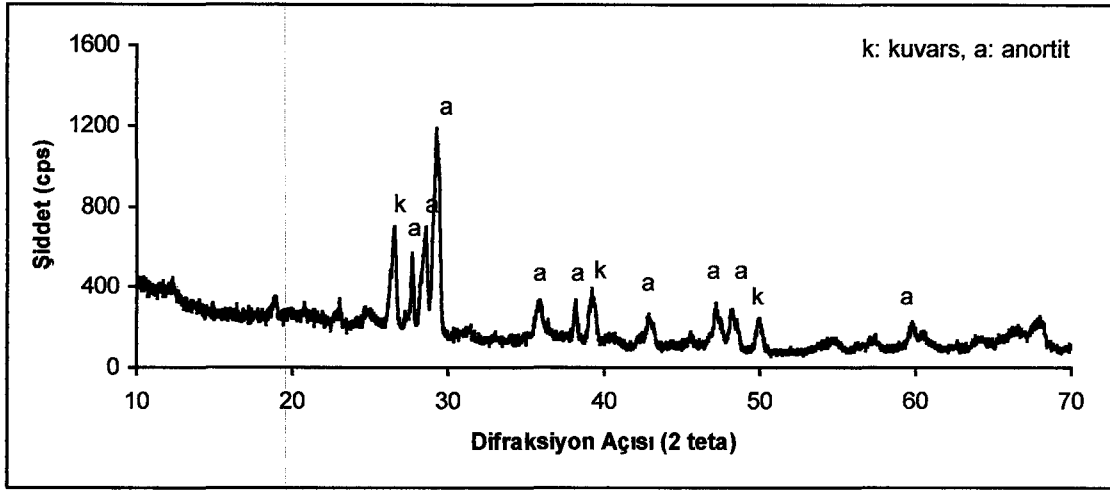
Genellikle kil esaslı hammaddelerin kullanılmasıyla elde edilen tuğla ve kiremit ürünlerin pişirim davranışları içerdikleri kil türüne veya yapısına göre değişmektedir. Mineralojik ve kimyasal bileşim, pişirim rejimi, tane boyut dağılımı gibi parametreler ürünün son özelliklerini etkilemektedir. Bünye ile tek pişirim esnasında düşük sıcaklıkta olgunlaşabilecek sırların geliştirilmesi sürecinde kullanılan bünyelerin içerdikleri fazları tespit etmek amacıyla XRD analizi yapılmıştır.

Eskişehir Kılıçoğlu Fabrikası'ndan sağlanan kiremit bünyenin XRD analizi Şekil 6.1'de sunulmuştur. Görüldüğü gibi, kiremit bünyesinde başlıca anortit ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ve kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) bulunmaktadır. Hematit kiremit bünyelerin kırmızı renginin oluşmasını sağlamaktadır.



Şekil 6.1. Kiremit bünyenin XRD paterni

Şekil 6.2'de görülen aynı işletmeden sağlanan tuğla bünyeye ait XRD paterninde, bünyenin anortit ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) ve kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) kristal fazlarından oluştuğu görülmektedir.



Şekil 6.2. Tuğla bünyenin XRD paterni

## 6.2. Örtücü (Opak) Sır Denemeleri İle İlgili Sonuçlar

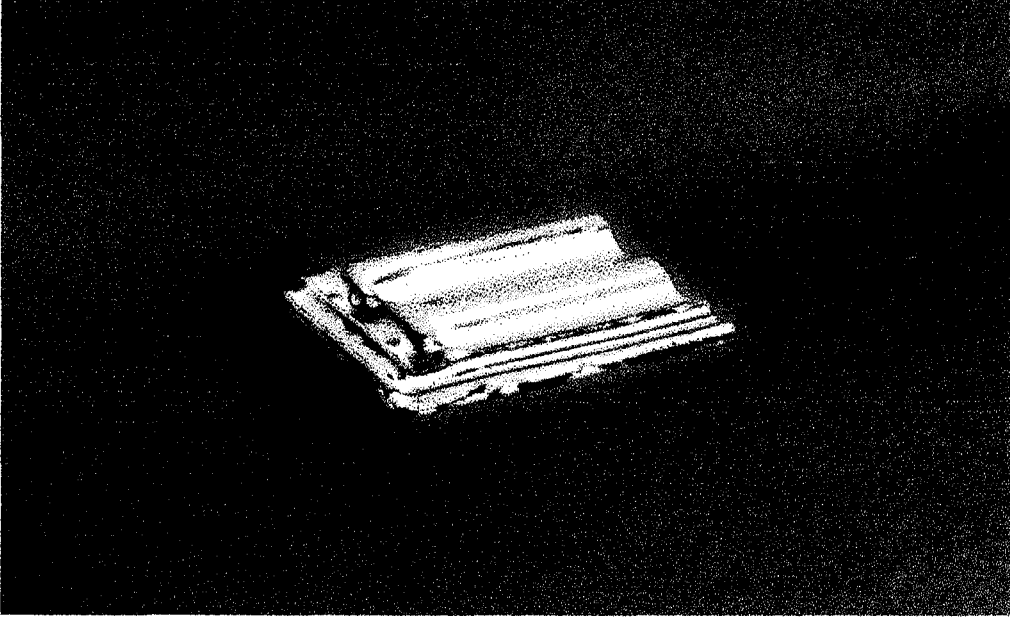
Çizelge 5.4'de verilen OKS1, 2 ve 3 kodlu sırlar; sır çekmesi, kavlama ve sır toplanması gibi hatalardan dolayı tuğla ve kiremitlerin kaplanmasında beklenen sonuçları vermemiştir. Sır-bünye uyumu açısından en iyi sonuç OKS6 kodlu sırda alınmıştır. Kullanılan hammaddelerin [düşük sıcaklık opak firiti, kaolen, halloysit, korund, çinko oksit (ZnO) ve sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )] uygun miktarlarda katkıları ile tuğla-kiremit bünyelerin yüzeylerinde örtücülük sağlayan sırlar geliştirilmiştir. İlâve olarak korund kullanımının sırn sertliğini arttırmakla birlikte sır ile bünye arasındaki uyumda pozitif bir etkisi olmuştur. Sır harmanındaki çinko oksitin (ZnO), sırn parlaklığını ve opaklığını arttırmasının yanı sıra  $\alpha$  uyumunda da olumlu katkılarda bulunarak yüzey hatalarını azalttığı düşünülmektedir. Sır yüzeyinde görülen bölgesel çekmeleri engelleyerek sır ile bünye uyumunu sağlamak amacıyla son olarak bileşime ilâve edilen sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ile düzgün sır yüzeyleri elde edilmiştir. Düşük oranlarda sır bileşimine katılan alkali oksitler olgunlaşma sıcaklıklarını azaltmalarının yanı sıra, sır  $\alpha$ 'sını yükselterek tuğla ve kiremitler ile uyumlu sırların eldesini sağlamıştır.

OKS6 kodlu sırn, tek pişirim yöntemi ile kiremitlerde 970 °C'de, tuğlalarda ise 930 °C'de pişirilmeleri sonucu sorunsuz olgunlaşan sırlar üretilmiştir. Tuğla-kiremitlerin sırlanmasında kullanılan OKS6 kodlu opak sırn Seger bileşim aralığı Çizelge 6.1'de verilmektedir.

**Çizelge 6.1.** OKS6 sırnın Seger bileşim aralığı

0,39-0,40 $K_2Na_2O$		3,70-3,75 $SiO_2$
0,38-0,39 $CaO$	0,60-0,61 $Al_2O_3$	0,85-0,90 $B_2O_3$
0,00-0,10 $MgO$		0,25-0,30 $ZrO_2$
0,20-0,21 $ZnO$		

Şekil 6.3'te OKS6 kodlu opak beyaz sırı kaplı kiremit numunesi görülmektedir.



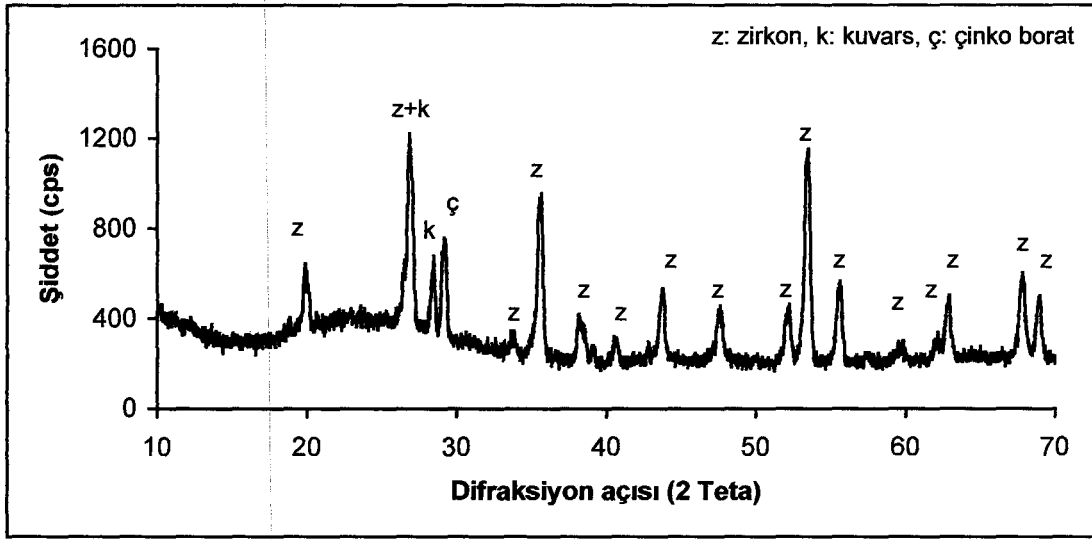
**Şekil 6.3.** OKS6 kodlu opak beyaz sırı kaplı kiremit numunesinin görünümü

OKS6 kodlu sıra ilâve edilen kobalt oksit (% 2) çok canlı bir mavi renk, bakır oksit (% 0,8) açık yeşil ve pembe boya (% 2) da parlak pembe rengin oluşumunu sağlamıştır. Düşük miktarda metal oksit ve pigment kullanımıyla istenilen renklerde opak sırlar elde edilmiştir.

### 6.3. Örtücü (Opak) Sırlarla İlgili XRD Sonuçları

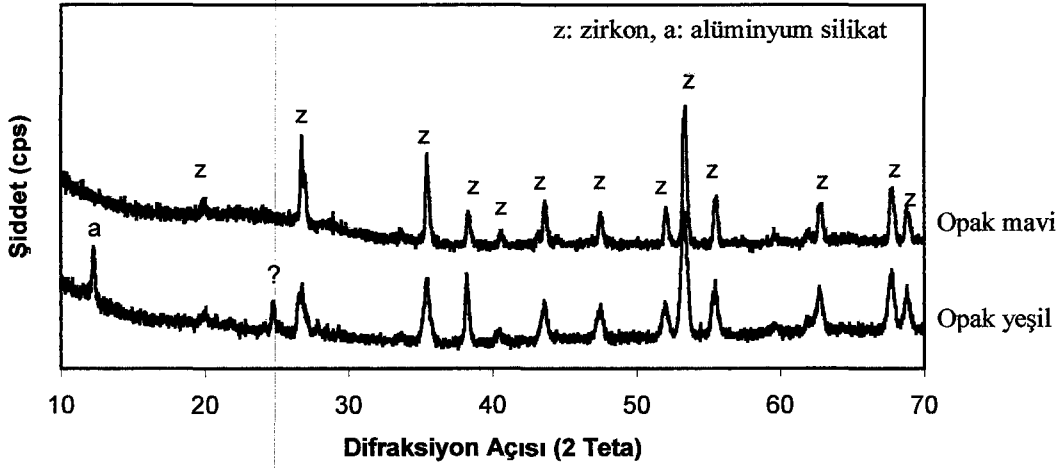
Bu bölümde opak beyaz ve renkli sırların yüzeylerinden alınan XRD analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 6.4'teki OKS6 beyaz opak sırın XRD analizinde sırda zirkon

(ZrSiO<sub>4</sub>) kristallerinin yoğunluğu göze çarpmaktadır. Ayrıca, yapıda kuvars (SiO<sub>2</sub>) ve çinko borat [Zn(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] fazları da bulunmaktadır.



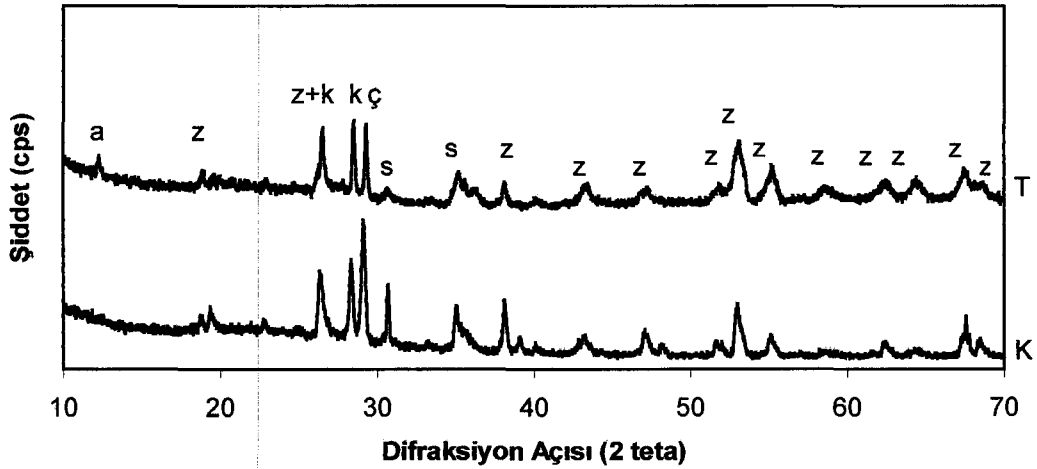
Şekil 6.4. OKS6 kodlu opak beyaz sırn XRD paterni

% 0,2 CoO ile renklendirilmiş mavi ve % 0,8 CuO<sub>2</sub> ile renklendirilmiş yeşil renkli sırlarda da zirkon (ZrSiO<sub>4</sub>) fazının dominantlığı söz konusudur (Şekil 6.5). Kalıntı olarak ta alüminyum silikat (Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) fazı bulunmaktadır (? belirlenemeyen faza aittir).



Şekil 6.5. Mavi ve yeşil renkli opak sırların XRD paternleri

Çinko oksit-alüminyum hidroksit-krom oksit-asit borik esaslı pembe boya (% 2) ile renklendirilmiş opak sırla kaplı tuğla ve kiremitlerde ana kristal faz zirkonun ( $ZrSiO_4$ ) yanı sıra çinko borat [ $Zn(BO_2)_2$ ] ve sodyum alüminyum silikat ( $NaAl_2O_4$ ) fazlarına da rastlanmıştır (Şekil 6.6).

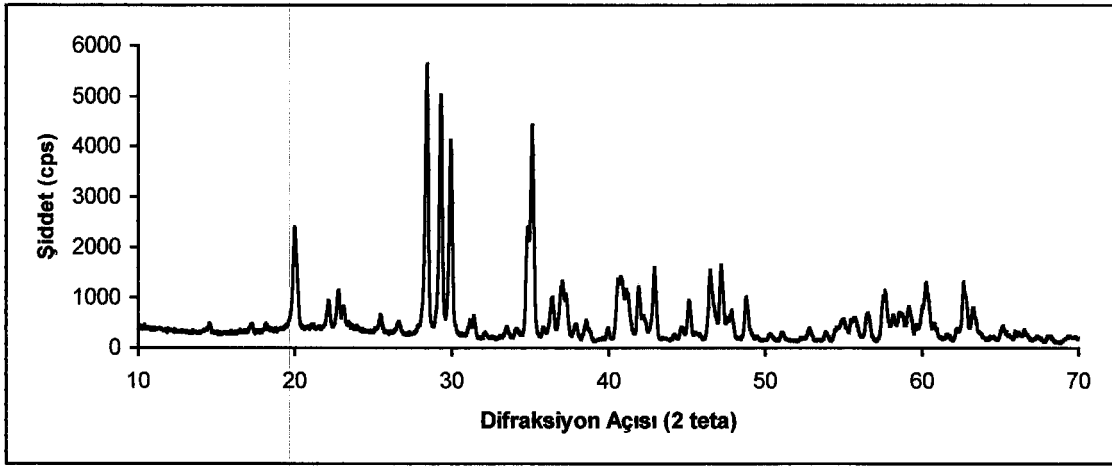


Şekil 6.6. Pembe renkli opak sırla kaplı tuğla ve kiremit bünyelerinin yüzeylerinden alınan XRD paternleri (T:tuğla bünye üzerine kaplanan opak pembe, K: kiremit bünye üzerine kaplanan opak pembe, a: alüminyum silikat, z: zirkon, k: kuvars, ç: çinko borat, s: sodyum alüminyum silikat)

XRD şekillerinden zirkon piklerinin genişlik ve şiddetlerinin farklılık gösterdiği ve aynı bileşimlere sahip sıklarda farklı yapıların oluştuğu görülmektedir. Bunun sır ile bünyenin aynı anda olgunlaşması sürecinde meydana gelen yüksek kimyasal aktivitenin bir sonucu olduğu söylenebilir. Oluşan karmaşık dokular daha sonra yapılan SEM ve EDX analizlerinde detaylı bir şekilde araştırılmıştır.

#### 6.4. Fosfor Tozlarının XRD Analizleri

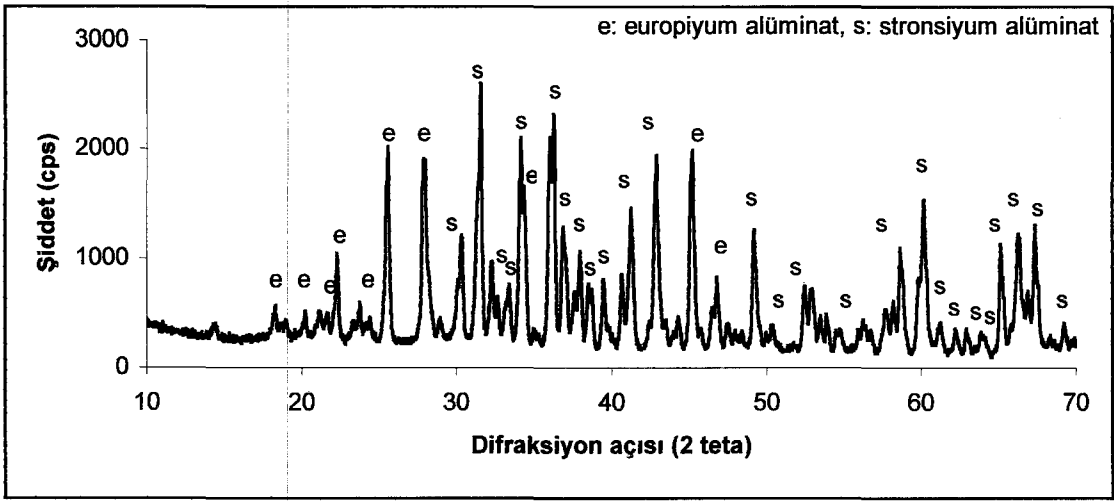
Çalışmalar sırasında fosfor ışıdamalı sıklarda elde edilen ticari yeşil ışıdamalı fosfor tozunun analizinde yapının stronsiyum alüminat ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ) kristallerince oluşturulduğu görülmektedir (Şekil 6.7).



Şekil 6.7. Ticari yeşil fosfor ışıdamalı tozun XRD paterni (Tüm pikler stronsiyum alüminat kristallerine aittir)

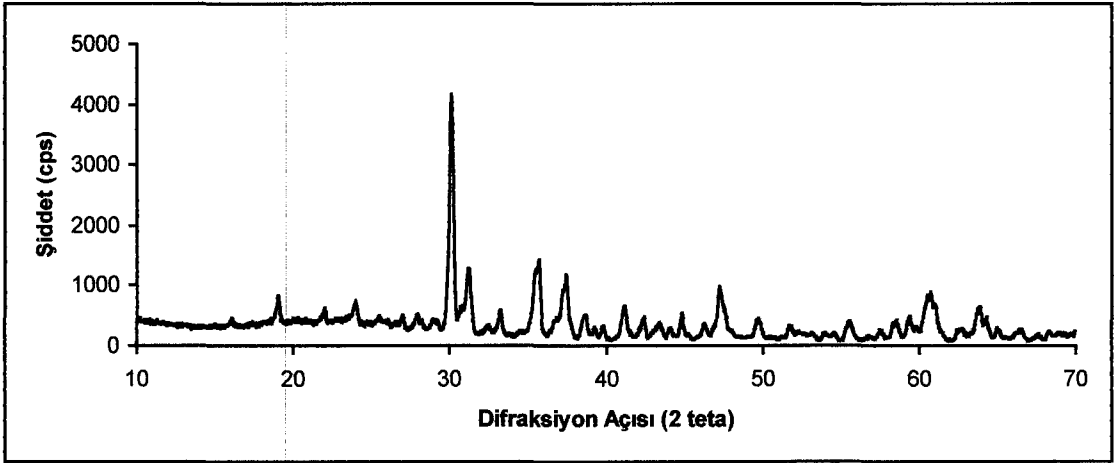
Ticari mavi ışıdamalı fosfor tozunda ise daha karmaşık bir yapı söz konusudur. Temel kristal fazların stronsiyum alüminat ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ) ve europiyum alüminat ( $\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19}$ ) olduğu bulunmuştur (Şekil 6.8).





Şekil 6.8. Ticari mavi ışıldamalı fosfor tozunun XRD paterni

Laboratuvar koşullarında üretilen eflatun ışıldamalı tozda ise kalsiyum alüminat ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ) kristal sistemi hakimdir (Şekil 6.9).

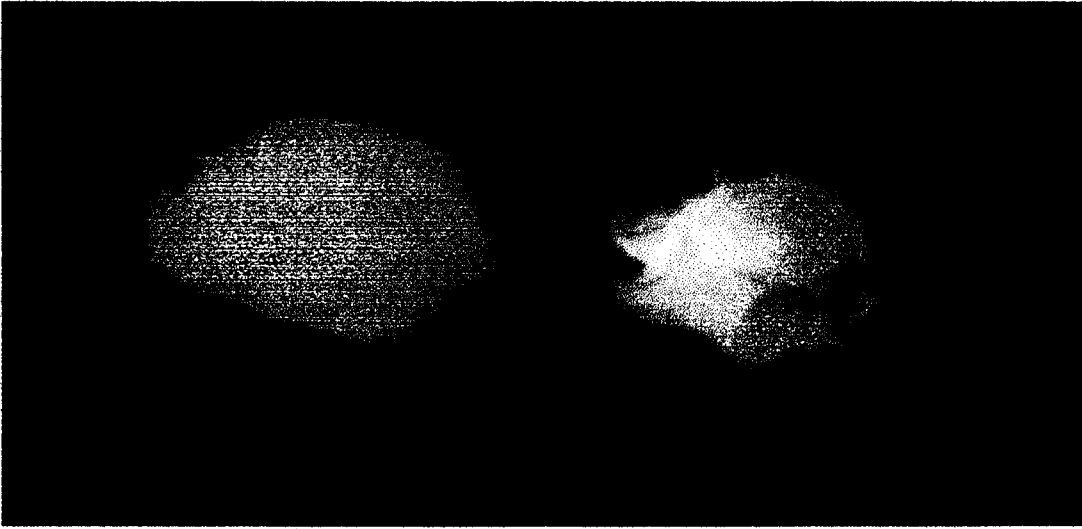


Şekil 6.9. Laboratuvarında üretilen eflatun-mor fosfor ışıldamalı tozun XRD paterni (Tüm pikler kalsiyum alüminat kristallerine aittir)

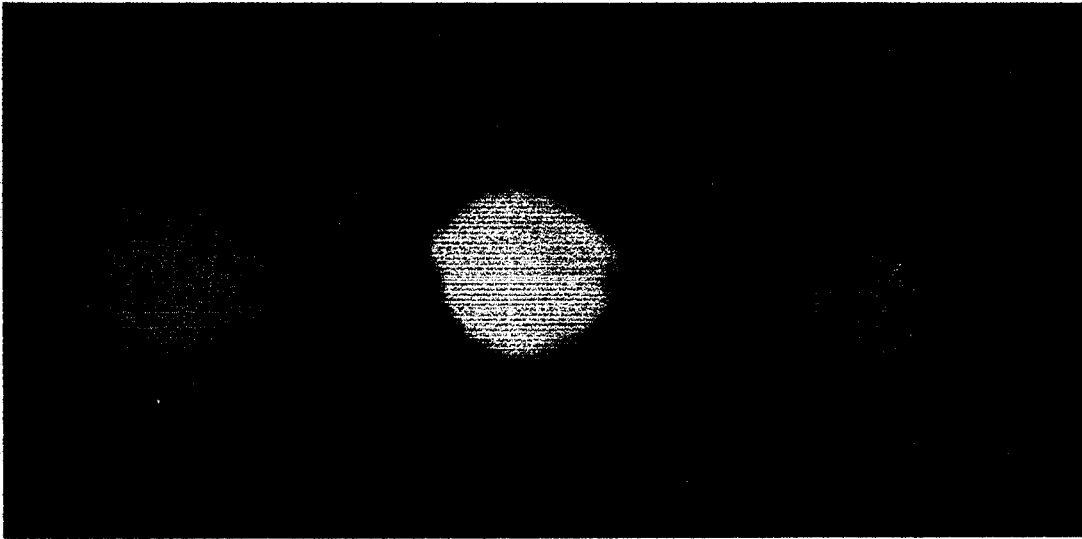
Yeşil ve mavi renkte fosfor ışıldaması veren tozu Eu ve Dy ile aktive edilmiş stronsiyum alüminat sistemi oluşturmaktadır. Eflatun-mor renkte ışıldama eldesini sağlayan grupta ise bu renkleri Eu ve Nd ile aktive edilmiş kalsiyum alüminat sistemi sağlamaktadır.

## 6.5. Fosfor Işıldamalı Sırların Görünümleri

Tuğla ve kiremit rengini örtücü nitelikteki beyaz ve renkli opak sırların geliştirilmesinin yanı sıra mavi, yeşil ve eflatun-mor renkte fosfor ışıldaması verebilen boyaların (Şekil 6.10, Şekil 6.11) % 5'lik kullanımlarıyla ŞFS1 kodlu sır bileşimi sentezlenip 870 °C'de yapılan dekorasyon pişirimi ile OKS6 kodlu sırn gün ışığında sahip olduğu renklerin son ürünün oda şartlarında 2 saat ışık altında bekletilmesi ile karanlıkta 24 saat parlayan fosforlu versiyonları elde edilmiştir.



Şekil 6.10. Ticari fosfor tozlarının karanlık ortamdaki görünümü

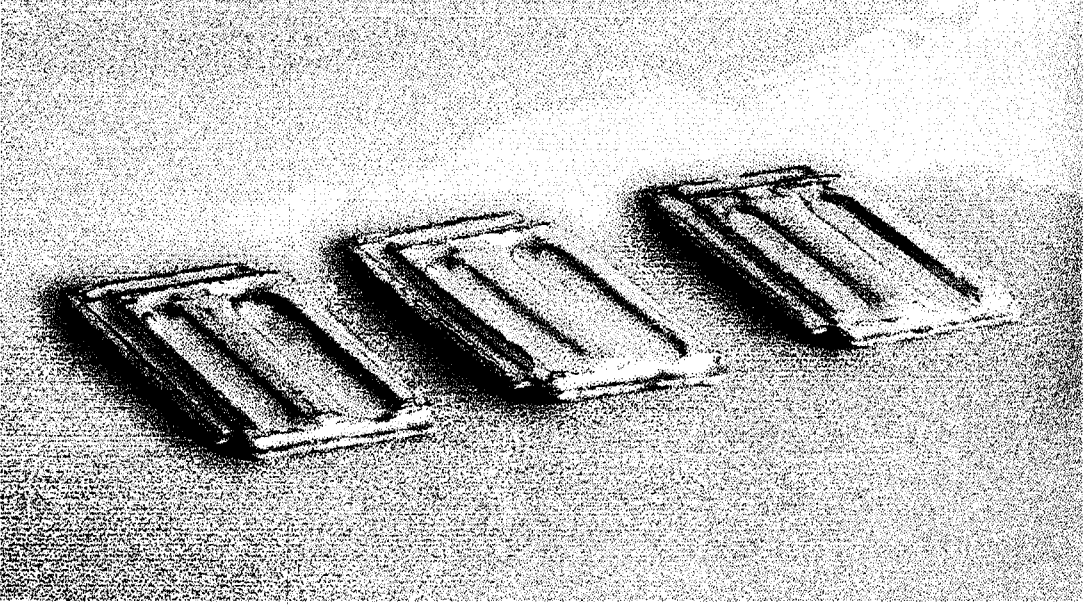


Şekil 6.11. Laboratuarda üretilen fosfor tozlarının karanlık ortamdaki görünümü

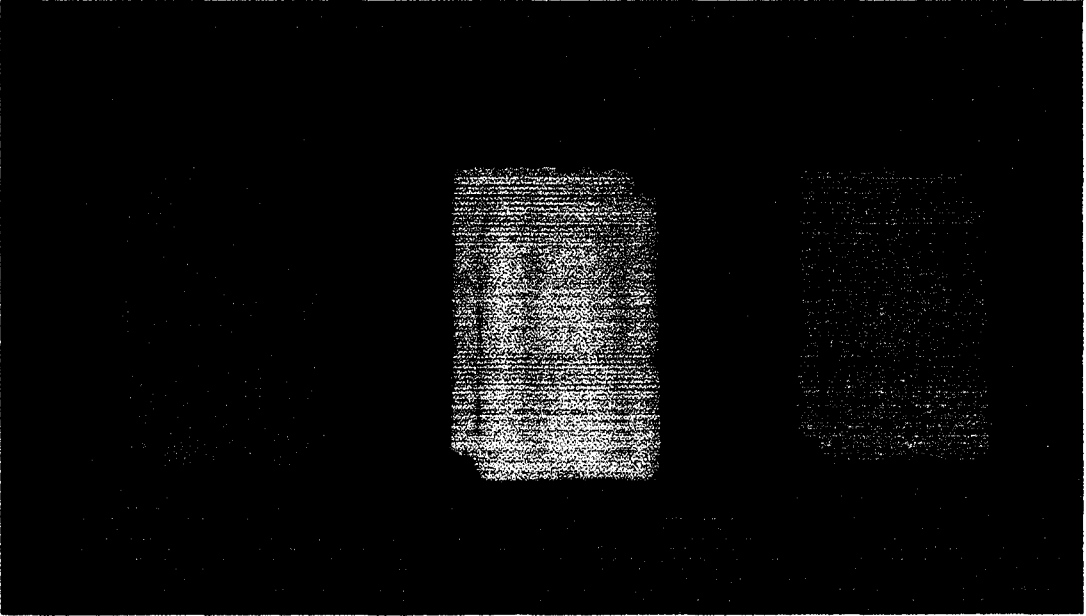
Yeşil, mavi ve pembe renkli opak sırlar üzerine sırasıyla uygulanan yeşil, mavi ve eflatun renkte fosfor ışıdamalı şeffaf sırlarla kaplı kiremitler ve tuğlalarda iyi bir sribüne uyumun olduğu görölmektedir.

Şekil 6.12'de fosfor ışıdamalı sırlarla kaplı kiremitlerin aydınlık ortamdaki, Şekil 6.13'te ise karanlık ortamdaki görünümleri yer almaktadır.

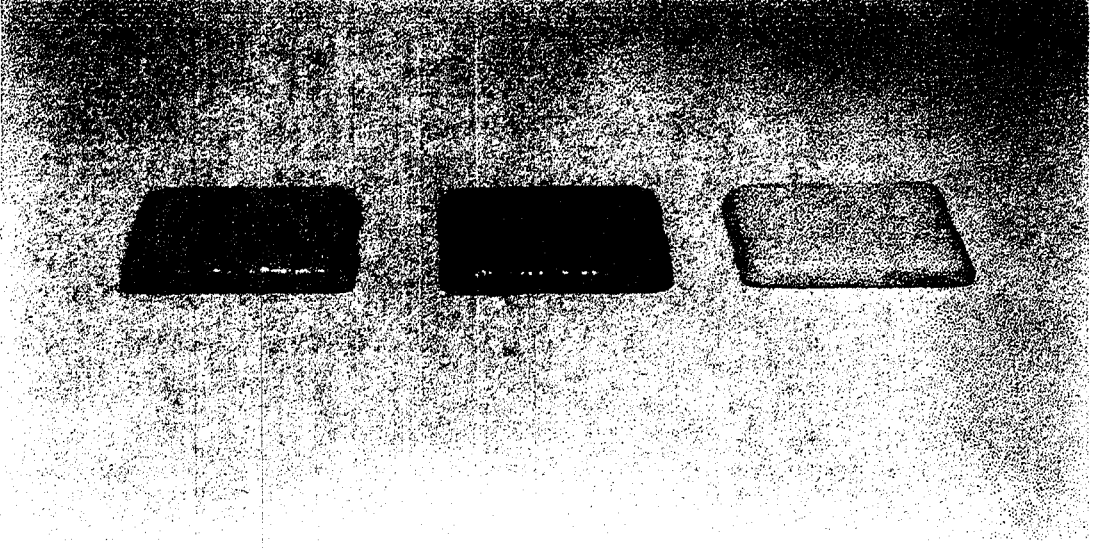
Şekil 6.14 ve 6.15'te sırasıyla fosfor ışıdamalı sırlarla kaplı tuğlaların aydınlık ve karanlık ortamdaki görünümleri verilmiştir.



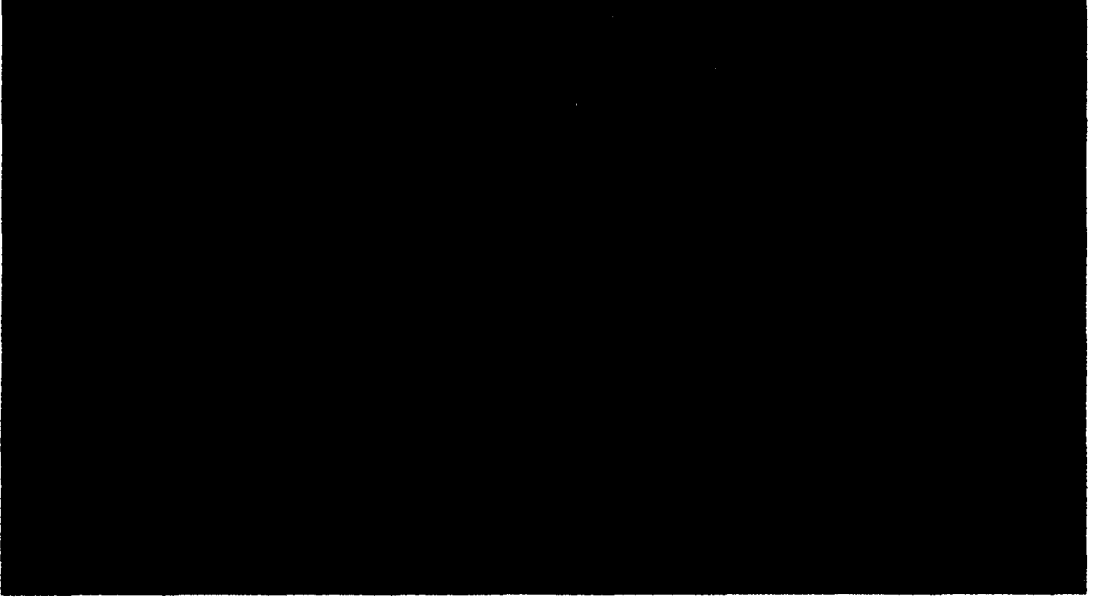
**Şekil 6.12.** Fosfor ışıldamalı sırlarla kaplı kiremitlerin aydınlık ortamdaki görünüşleri



**Şekil 6.13.** Fosfor ışıldamalı sırlarla kaplı kiremitlerin karanlık ortamdaki görünüşleri



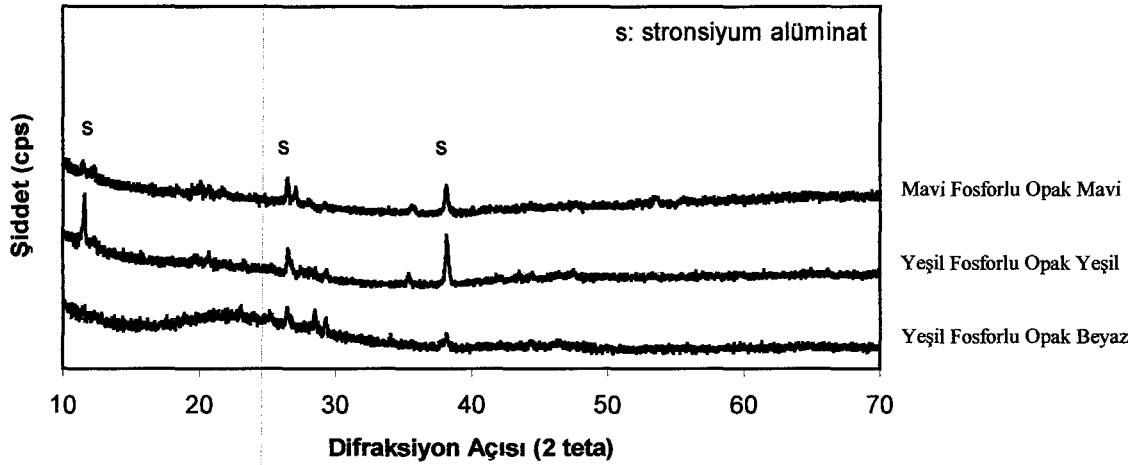
**Şekil 6.14.** Fosfor ışıldamalı sırlarla kaplı tuğlaların aydınlık ortamdaki görünümü



**Şekil 6.15.** Fosfor ışıldamalı sırlarla kaplı tuğlaların karanlık ortamdaki görünümü

## 6.6. Fosfor Işıldamalı Sırlarla İlgili XRD Sonuçları

Yeşil, mavi ve eflatun fosfor boyalarını içeren (% 5) ŞFS1 şeffaf sırlarının pişirilmesi sonucu oluşan yüzeylerden alınan XRD analiz sonuçları Şekil 6.16'dan izlenebilir. Fosfor ışıldamalı şeffaf sırlarda, stronsiyum alüminat ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ) kristal sisteminin hakim olduğu görülmektedir. Pik şiddetleri kristallerin sır içerisinde homojen dağılıp, dağılmamalarına ve sırnın yüzeyinde olmalarına yada dip kısımlarına çökmelerine bağlı olarak değişebilir.



Şekil 6.16. Çeşitli fosfor boyalarını içeren ŞFS1 şeffaf sırlarının XRD paternleri

Eflatun fosfor boyası içeren ŞFS1 sırnın XRD analizi sonucu pik vermediğinden dolayı bu sırnın yapısı SEM ve EDX analizleri ile belirlenmeye çalışılmıştır.

## 6.7. SEM ve EDX Sonuçları

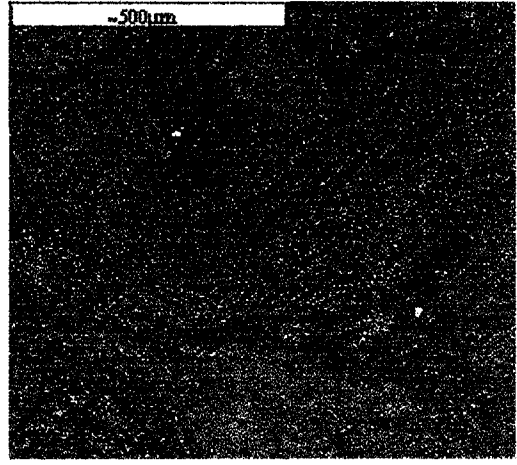
Şekil 6.17'de kiremit ve tuğlalar üzerine uygulanan opak mavi, yeşil ve pembe sırlardan düşük büyütmede alınan SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 6.18 daha yüksek büyütmede aynı numunelerden alınmış mikroyapıları göstermektedir. Siyah ve gri bölgelerde camsı faz içerisinde dağılmış beyaz renkte yoğunluklu zirkon kristalleri görülmektedir.

Şekil 6.19'dan pembe boya içeren (% 2) opak pembe renkli sırnın kiremit bünye üzerine uygulanmasıyla elde edilen yüzeyin mikroyapısı izlenebilir. Şekil 6.20 ve 6.21'de ise bu mikroyapı görüntüsüne ait EDX analiz sonuçları sunulmuştur. Şekil

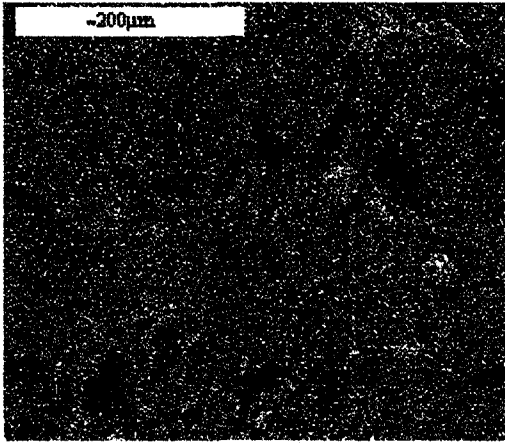
6.20'deki EDX analizinde pembe renk eldesini sağlayan boyadan kromun geldiği görülmektedir. Şekil 6.22-6.24'te pembe boya içeren (% 2) opak pembe sırnın tuğla bünyeye uygulanmasıyla elde edilen mikroyapı görüntüleri verilmektedir.



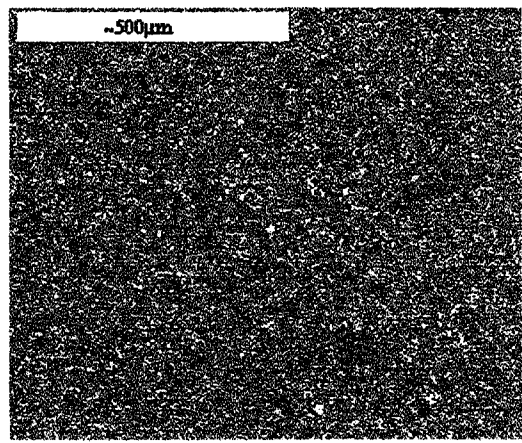
(a)



(b)

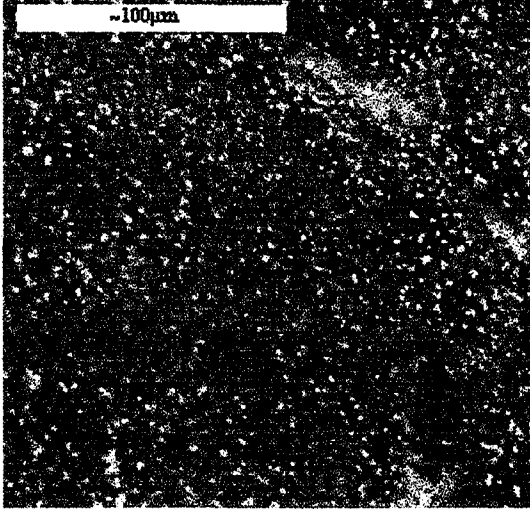


(c)

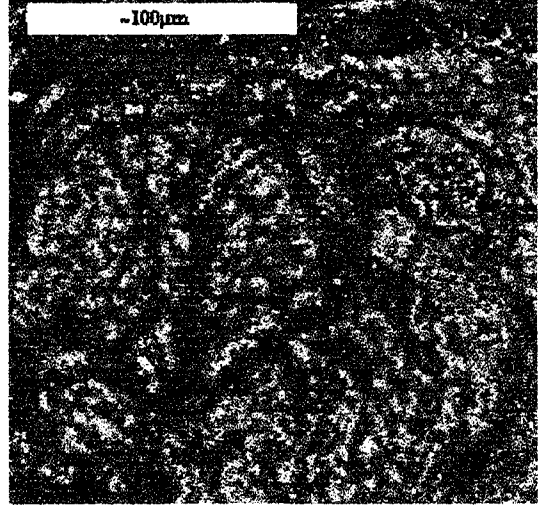


(d)

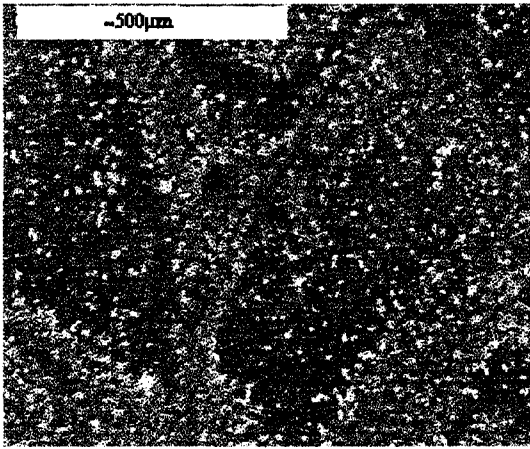
**Şekil 6.17.** Kiremit bünye üzerine uygulanan opak mavi (a), opak yeşil (b), opak pembe (c) ve tuğla bünye üzerine uygulanan opak pembe (d) sırların SEM görüntüleri



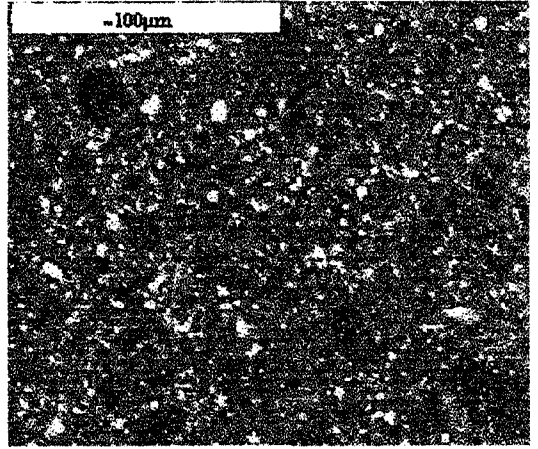
(a)



(b)



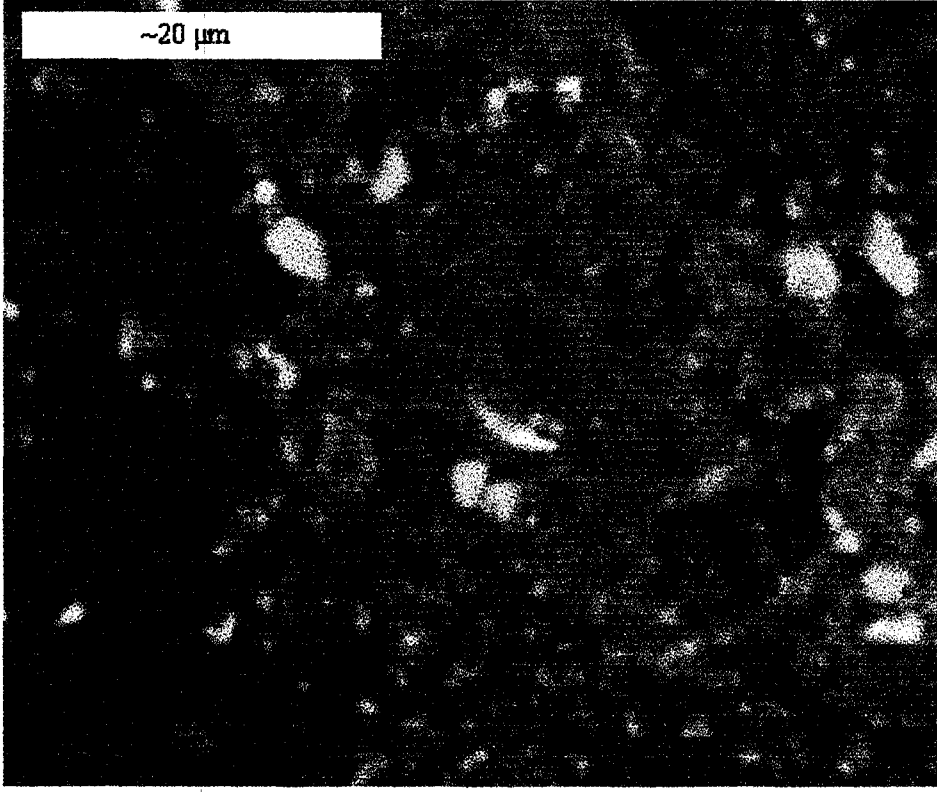
(c)



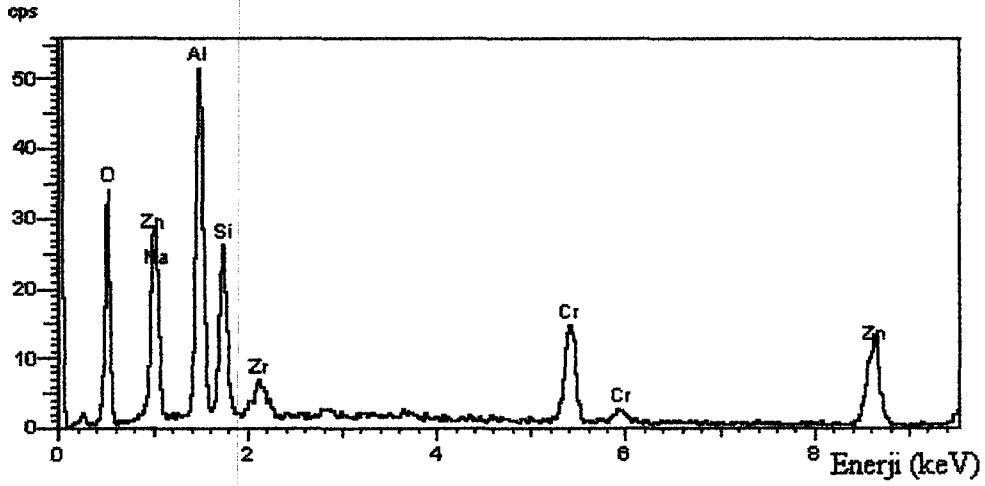
(d)

**Şekil 6.18.** Kiremit bünye üzerine uygulanan opak mavi (a), opak yeşil (b), opak pembe (c), tuğla bünyeye uygulanan opak pembe (d) sırlara ait daha yüksek büyütmede alınmış SEM görüntüleri

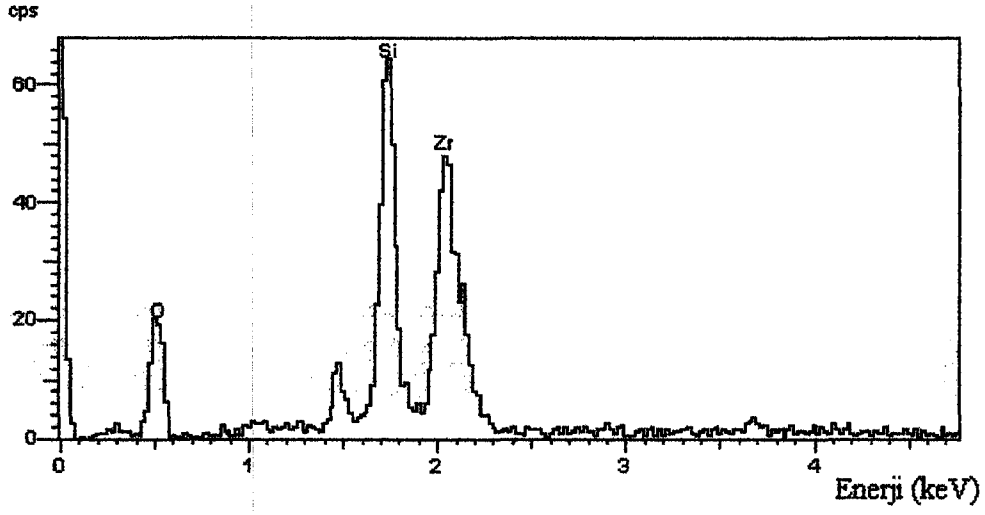




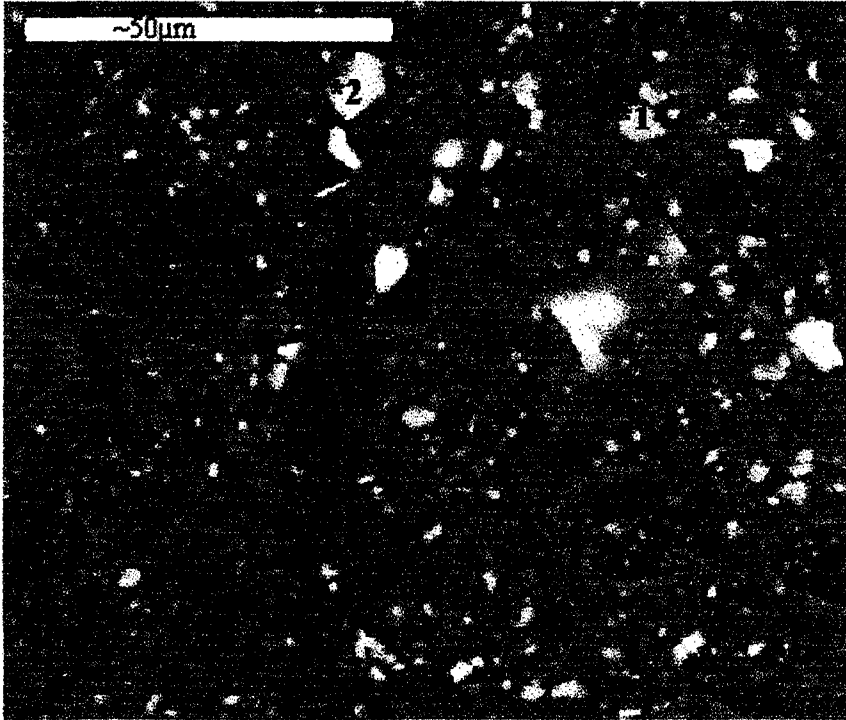
Şekil 6.19. Kiremit bünye üzerine uygulanarak pişirimi gerçekleştirilmiş pembe boya içeren (% 2) opak pembe sıra ait SEM görüntüsü



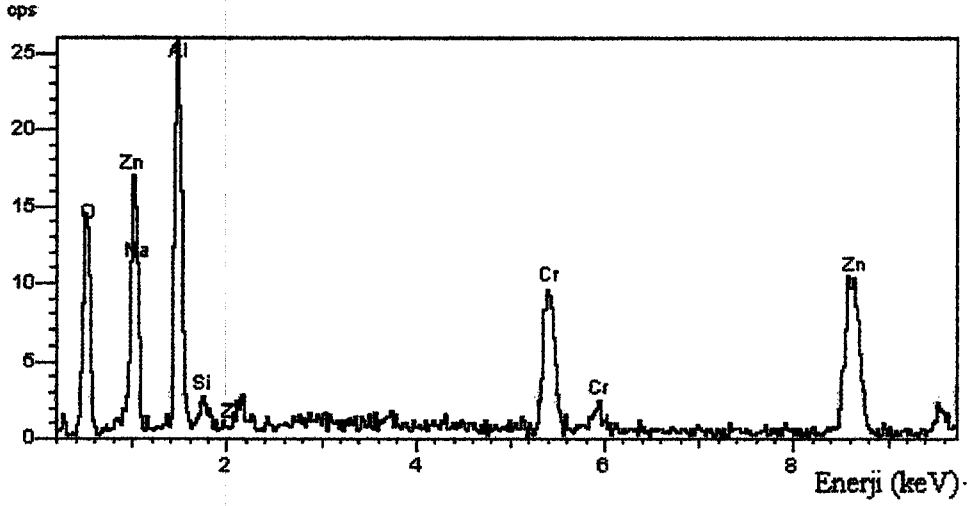
Şekil 6.20. Şekil 6.19'daki büyük beyaz tanelerin kullanılan pigmente ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



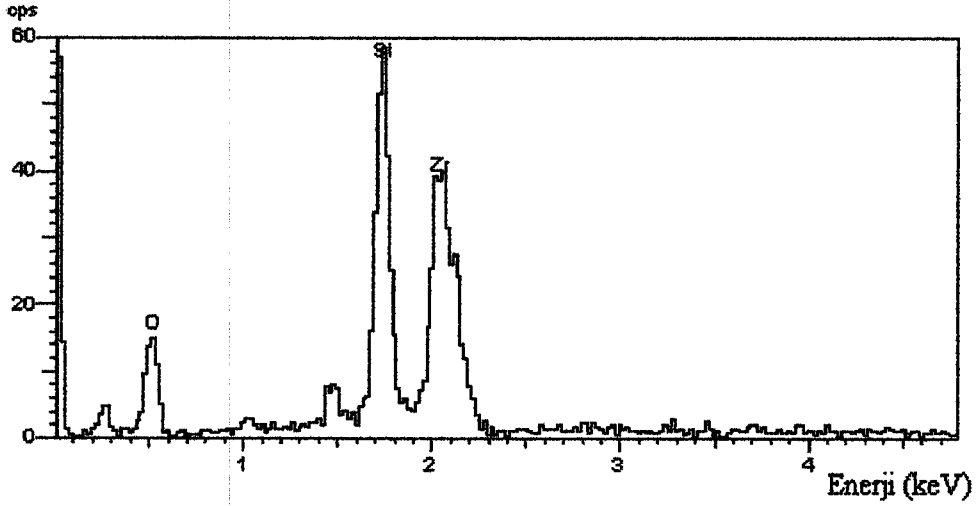
Şekil 6.21. Şekil 6.19'un orta kısımlarındaki ince tanelerin zirkona ait olduğunu gösteren EDX analizi



Şekil 6.22. Tuğla bünyeye uygulanarak pişirilmiş pembe boya içeren (% 2) opak pembe sırnın SEM görüntüsü

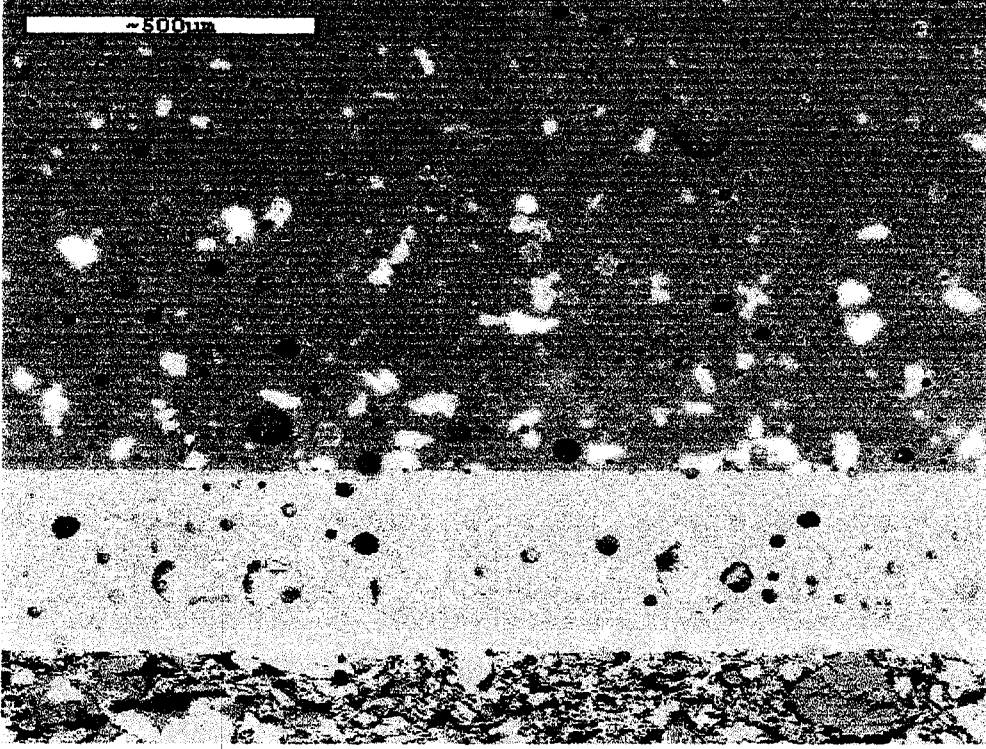


Şekil 6.23. Şekil 6.22’de 1 numara ile işaretlenen bölgenin boya tanesine ait olduğunu gösteren EDX analizi

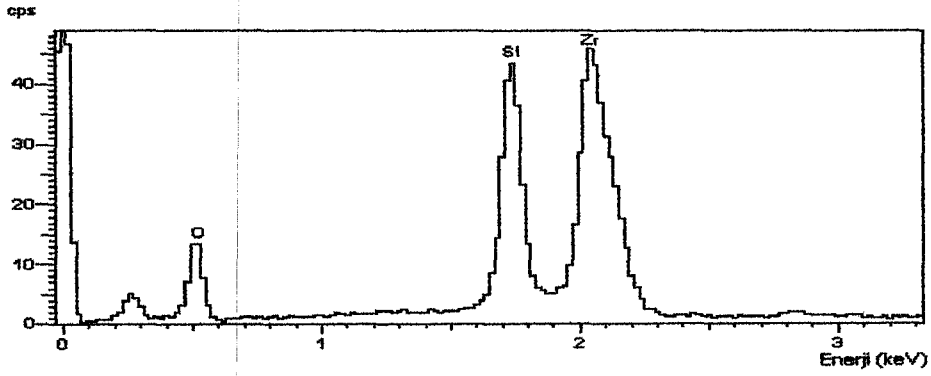


Şekil 6.24. Şekil 6.22’de 2 numara ile işaretlenen beyaz tanenin zirkona ait olduğunu gösteren EDX analizi

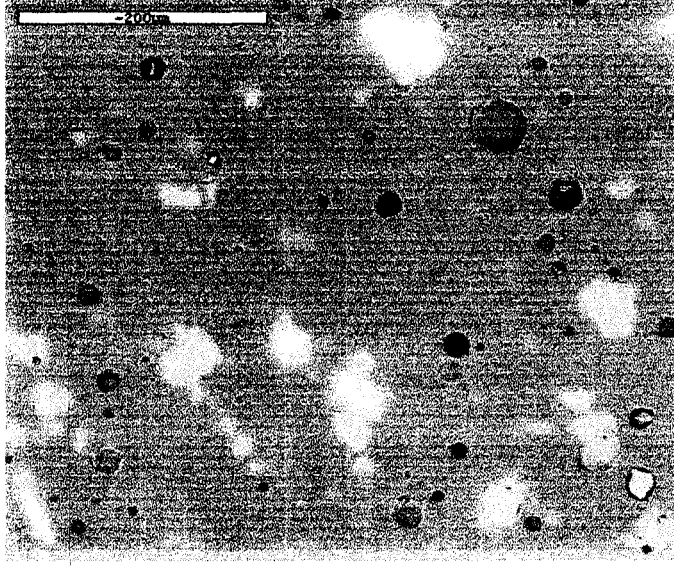
Şekil 6.25-6.32’de ŞFS1 şeffaf sırrıyla kaplı çeşitli renklerdeki opak sırlarla pişirilmiş kiremit ve tuğla bünyelere ait ara yüzey görüntüleri yer almaktadır. Ticari mavi ve yeşil fosfor ışıdamalı sırlarda stronsiyum alüminat sisteminin, eflatun fosfor ışıdamalı şeffaf sırda ise kalsiyum alüminat sisteminin hâkim olduğu görülmektedir.



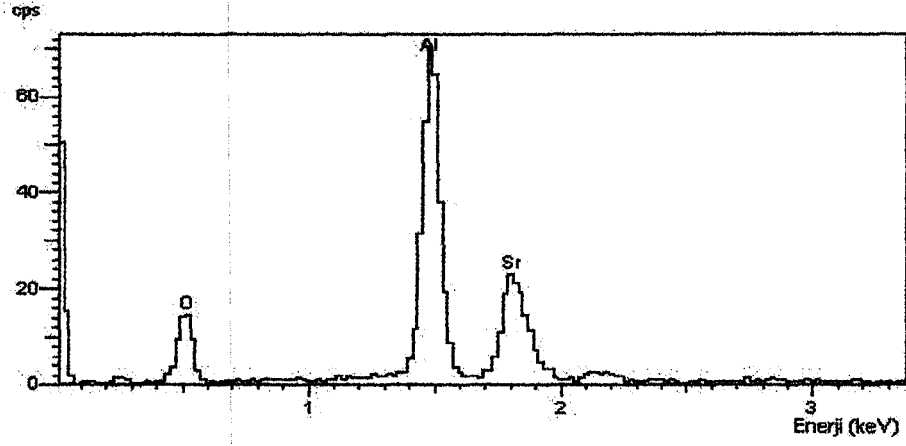
Şekil 6.25. ŞFS1 kodlu % 5 ticari yeşil fosfor tozu içeren sırn (üst tabaka), opak beyaz sırtı (orta tabaka) ile pişirimi gerçekleştirilmiş kiremit bünye (alt tabaka) üzerine uygulanması sonucu elde edilen numuneye ait ara yüzeyin SEM görüntüsü



Şekil 6.26. Şekil 6.25’de verilen opak beyaz sırdaki beyaz renkli ince kristallerin zirkona ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu

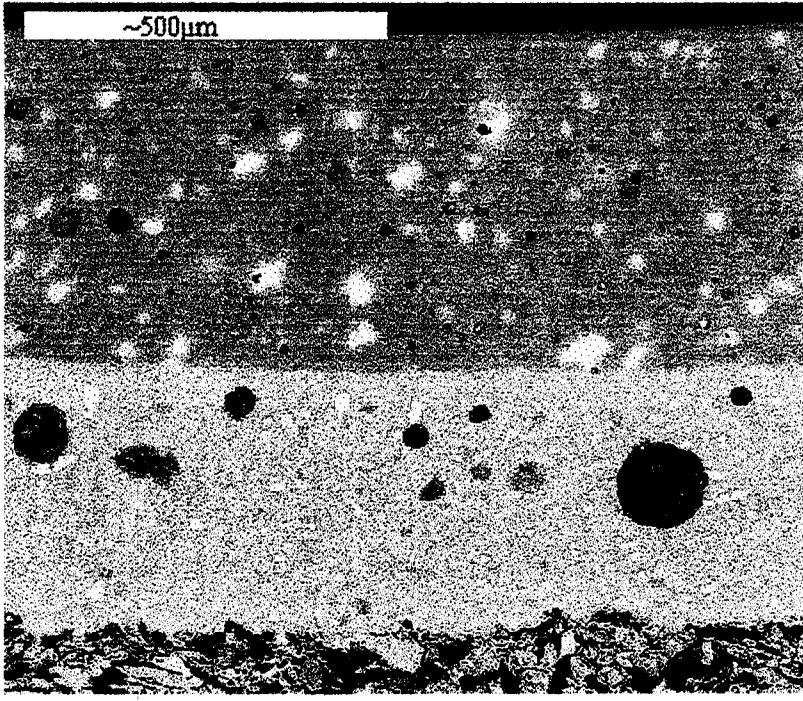


(a)

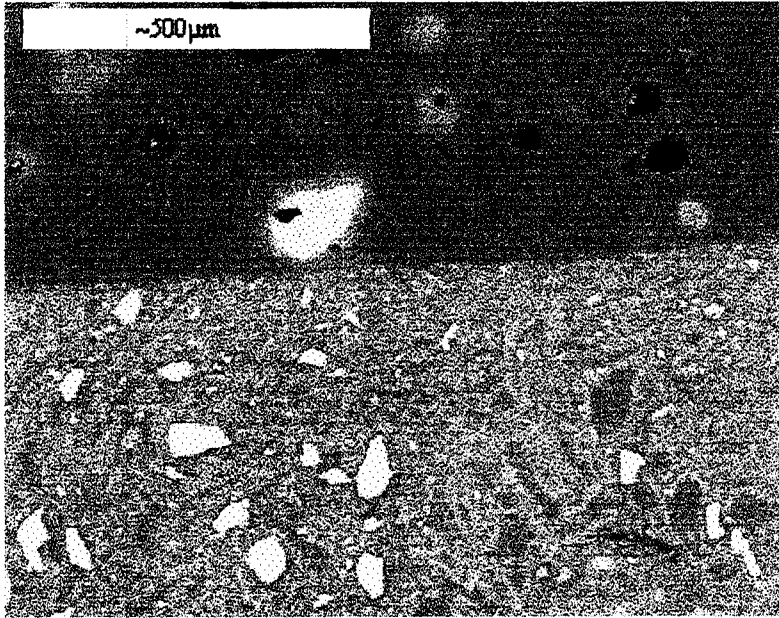


(b)

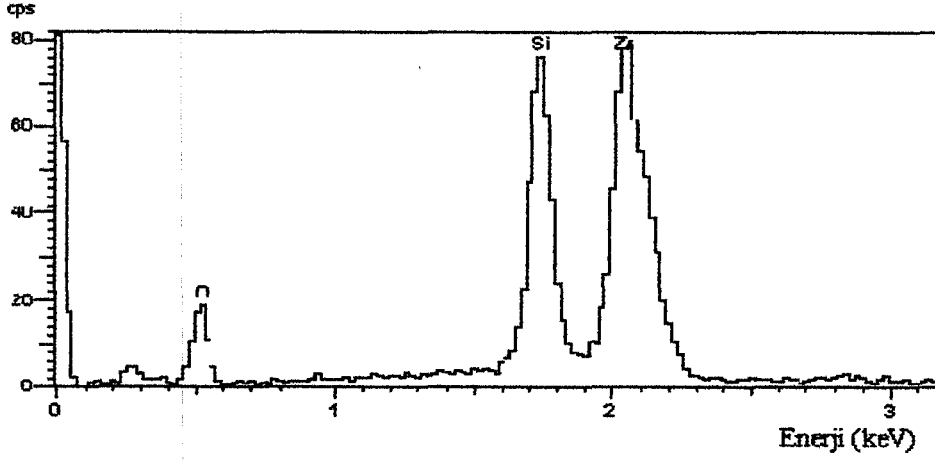
**Şekil 6.27.** (a) ŞFS1 kodlu % 5 ticari yeşil fosfor tozu içeren şeffaf sırım SEM görüntüsü, (b) Beyaz renkli kristallerin stronsiyum alüminata ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu



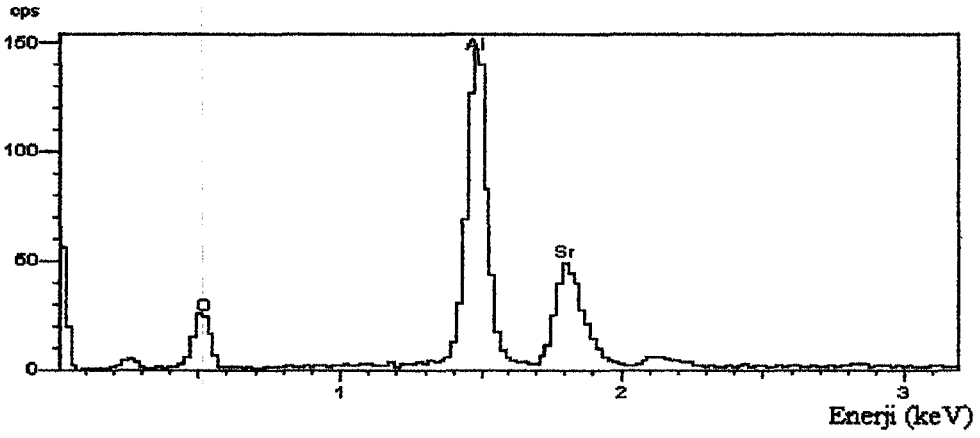
**Şekil 6.28.** ŞFS1 kodlu % 5 ticari yeşil fosfor tozu içeren şeffaf sırmın (üst tabaka) opak yeşil sır ile pişirilmiş (orta tabaka) kiremit numunesine (alt tabaka) ait ara yüzeyin SEM görüntüsü



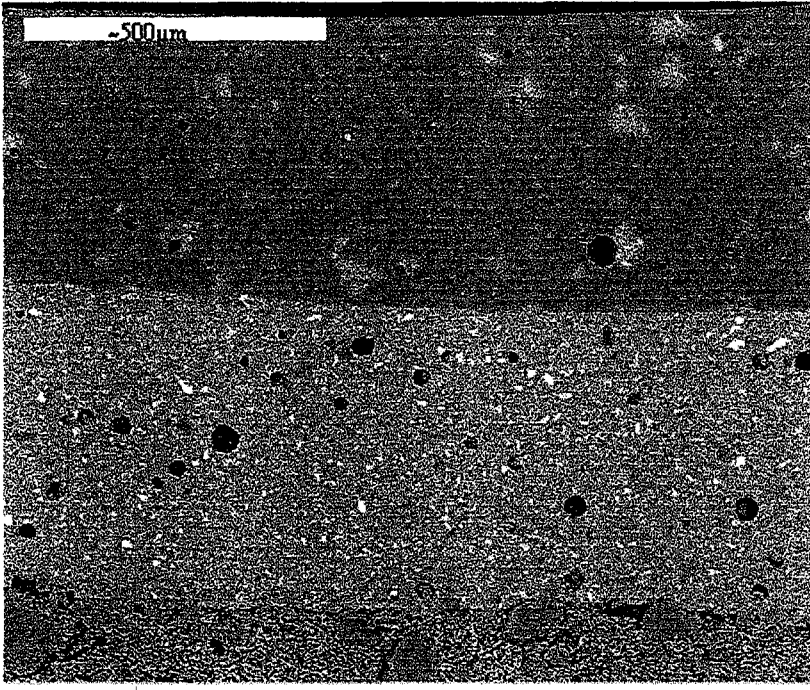
**Şekil 6.29.** ŞFS1 kodlu % 5 ticari yeşil fosfor tozu içeren şeffaf sırmın (üst tabaka) opak yeşil renkli sır (alt tabaka) üzerine uygulanmasıyla elde edilen kiremit numunenin ara yüzey SEM görüntüsü



Şekil 6.30. Şekil 6.29’da alt tabakadaki beyaz tanelerin zirkona ait olduğunu gösteren EDX analiz sonucu

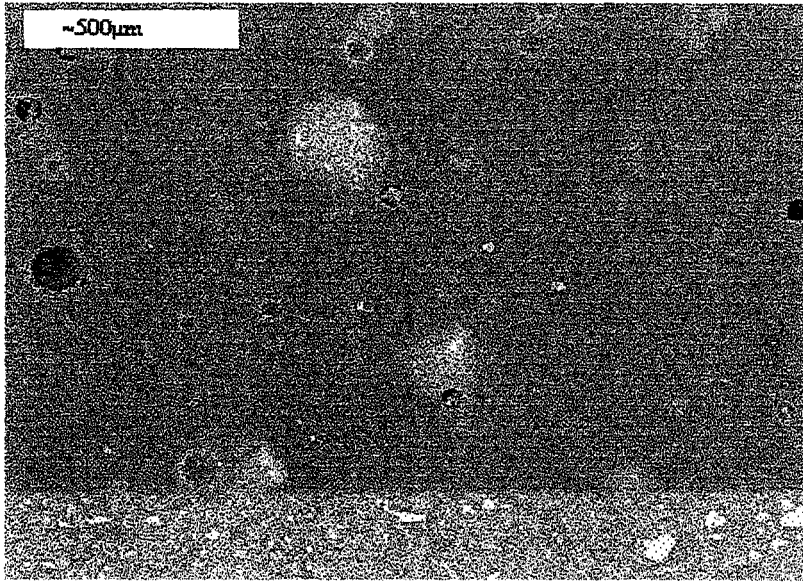


Şekil 6.31. Şekil 6.29’da şeffaf sırdaki (üst tabaka) beyaz tanelerin stronsiyum alüminata ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu

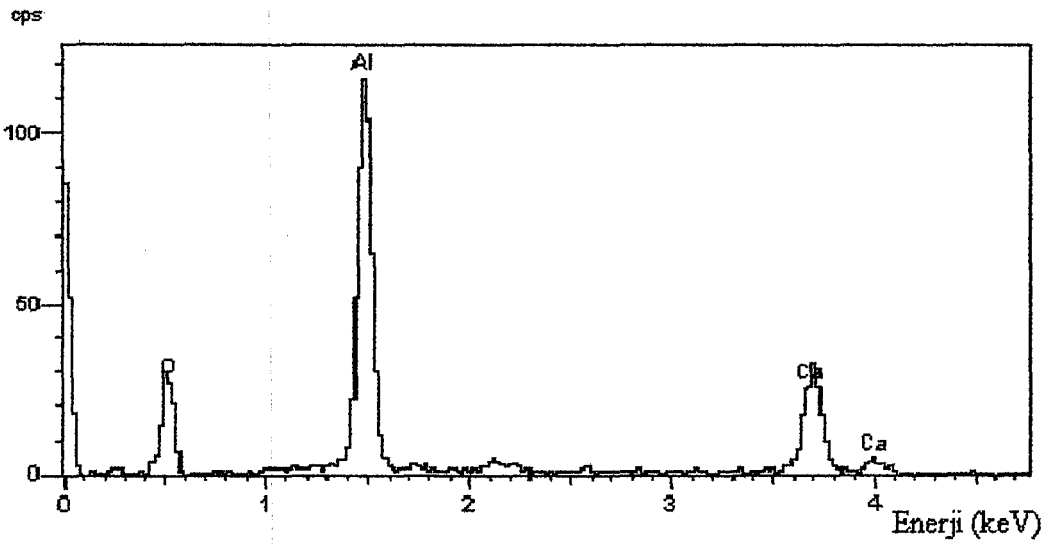


**Şekil 6.32.** ŞFS1 kodlu % 5 eflatun fosfor tozu içeren şeffaf sırn (üst tabaka) opak pembe renkli sır (orta tabaka) ile pişirimi gerçekleştirilmiş tuğla (alt tabaka) numunesine ait ara yüzey SEM görüntüsü





(a)



(b)

**Şekil 6.33.** ŞFS1 kodlu % 5 eflatun fosfor tozu içeren şeffaf sıran opak pembe (% 2) sır üzerine uygulanarak pişirimi gerçekleştirilmiş tuğla numunesine ait ara yüzey SEM görüntüsü (a), ŞFS1 kodlu şeffaf sırdaki beyaz kristallerin kalsiyum alüminata ait olduğunu gösteren EDX analizi sonucu (b)

## 6.8. Son Ürüne Uygulanan Testlerin Sonuçları

**Çizelge 6.2.** Lekelenme testi sonuçları

Numune	Değer
Yeşil fosforlu opak beyaz kiremit	1, 2
Mavi fosforlu opak mavi kiremit	1, 2
Eflatun fosforlu opak pembe kiremit	1, 2
Yeşil fosforlu opak yeşil kiremit	1, 2
Yeşil fosforlu opak beyaz tuğla	1, 2
Mavi fosforlu opak mavi tuğla	1, 2
Eflatun fosforlu opak pembe tuğla	1, 2
Yeşil fosforlu opak yeşil tuğla	1, 2

Lekelenme testi sonuçlarına göre sırlı tuğla-kiremit yüzeylerinin leke tutmadığı görülmektedir.

**Çizelge 6.3.** Su emme testi sonuçları

Numune	% Su Emme
Yeşil fosforlu opak beyaz kiremit	14,19
Mavi fosforlu opak mavi kiremit	15,35
Eflatun fosforlu opak pembe kiremit	14,42
Yeşil fosforlu opak yeşil kiremit	15,18
Yeşil fosforlu opak beyaz tuğla	14,93
Mavi fosforlu opak mavi tuğla	15,43
Eflatun fosforlu opak pembe tuğla	15,41
Yeşil fosforlu opak yeşil tuğla	15,22

Çeşitli fosfor boyalarını içeren şeffaf sırlarla kaplı pişmiş renkli opak sırlı kiremit ve tuğlaların su emmeleri ~ % 14-15 oranında değişmektedir. Kullanılan bünyeler, vakumlanmış tuğla ve kiremit çamurlarının laboratuvar ortamında alçı kalıba el ile

basılması ile hazırlandığından dolayı sırlı ürünlerin su emme değerleri yüksek çıkmıştır. Endüstriyel şartlarda üretilecek sırlı tuğla kiremitlerin su emmelerinin ~ % 8 oranında olması istenir.

**Çizelge 6.4.** Renk ölçüm sonuçları

Numune	*L	*a	*b
Yeşil fosforlu opak beyaz kiremit	73,90	-0,30	1,21
Mavi fosforlu opak mavi kiremit	67,78	-0,40	-10,75
Eflatun fosforlu opak pembe kiremit	79,40	1,52	0,88
Yeşil fosforlu opak yeşil kiremit	63,47	-2,30	1,25
Yeşil fosforlu opak beyaz tuğla	84,38	-0,38	2,28
Mavi fosforlu opak mavi tuğla	75,00	-0,57	-9,38
Eflatun fosforlu opak pembe tuğla	82,58	5,41	2,51
Yeşil fosforlu opak yeşil tuğla	81,84	-4,32	4,15

\*L: Beyazlık,

\*a: +a kırmızı, -a yeşil

\*b: +b sarı, -b mavi

Renk ölçüm sonuçlarına bakıldığında, fosfor ışıdamalı sırların uygulandığı tuğla ve kiremit bünyenin renginden etkilendiği görülmektedir. Şeffaf sırda kullanılan fosfor tozu bileşimine göre a ve b değerleri değişmektedir.

## 7. GENEL SONUÇLAR

- Uygun sır kombinasyonu ile geleneksel tuğla ve kiremitlerin kırmızı renkleri herhangi bir süreç parametresi değişimine gerek kalmadan 970 °C'de tek pişirilebilir hale getirilmiştir. Bu açıdan OKS6 sırası geliştirilmiştir.
- Örtücü opak sır ve fosfor özelliğine sahip şeffaf sırların kombinasyonu ile çeşitli renklerde karanlıkta fosforesans ışıdamalı yeni bir ürün elde edilebileceği görülmüştür.
- Bu çalışmada kullanılan ticari mavi ve yeşil fosfor ışıdamalı tozlarda ışımanın stronsiyum alüminat, eflatun-mor ışıdamalı tozda ise kalsiyum alüminat kristallerince sağlandığı belirlenmiştir.
- Kullanılan sıranın ve renklendirici boyanın bileşimi son ürünün görünümünü ve kristal fazların türünü belirlemektedir.
- Günümüzde ucuz olarak üretilip satılan kiremitlerin böylesi sırlarla kaplanması maliyeti artırıcı etken gibi görünse de kiremitlere kazandırılan yeni özellikler sayesinde ürünün albenisinin arttırılacağı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

1. KARASU, B. ve KARA, A., *Çatı Kiremitlerine Uygun Renkli Sırların Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu*, I. Uluslararası Eskişehir Pişmiş Toprak Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Ed: ATAÇ, A., Eskişehir Tepebaşı Belediyesi Yayını, Eskişehir, Türkiye, 102-109 (2001).
2. KARASU, B. ve KARA A., *Bazı Ticari Japon Renkli Kiremit Sırlarının Karakterizasyonu*, V. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Ed: GÜNAY, V. ve YÜCEL, O., Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye No:21, 181-187 (2001).
3. MURAZAKI, Y., ARAI, K., ICHINOMIYA, K., TOMAKI, H. ve OISHI, T., *A Blue-Green Super Long Persistence Phosphor and Its Applications*, The Fourth International Display Workshops, IDW'97 Advance Program, Tokyo, Japan, (1997).
4. *Brick and Tile Making, Procedures and Operating Practice in the Heavy Clay Industries*, Ed.by: BENDER W. ve HANDLE F., Bauverlag Gmbh, (1982).
5. KARASU, B. ve AKGÜN, E., *Çatı Kiremitlerine Sır Uygulamaları*, IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Ed: TURAN, S., KARA, F. ve PÜTÜN, E., Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye No:20, 73-78 (1998).
6. GENÇ, S. ve BAŞKIRKAN, H., *Kiremit Üretiminde Renkli Sır Uygulamaları*, I. Uluslararası Eskişehir Pişmiş Toprak Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Ed: ATAÇ, A., Eskişehir Tepebaşı Belediyesi Yayını, Eskişehir, Türkiye, 138-143 (2001).
7. TAYLOR, J. R. ve BULL, A. C., *Ceramic Glaze Technology*, Pergamon Press, (1980).
8. TANIŞAN, H. H. ve METE, Z., *Seramik Teknolojisi ve Uygulaması*, Birlik Matbaası, Söğüt, (1988).

## KAYNAKLAR (DEVAM)

9. MEIR, G. E. ve MELLOR, J. W., *The Ferric Oxide Colours*, Trans. British Ceramic Society, **36**, 31 (1936-1937).
10. MELLOR, J. W., *The Chemistry of the Chinese Copper Red Glaze*, Trans. British Ceramic Society, **35**, 364 (1935-1936).
11. RAY, J. M., *The Technology of Zirconium Iron Pink Stains*, Journal of Canadian Ceramic Society, **32**, 83 (1963).
12. MARGUIS, J. E. ve CARPENTER, R. E., *Pink Ceramic Stain and Process*, U.S. Patent No: 3.189.475, June 15 (1965).
13. MELLOR, J. W., *The Chemistry of the Chrome-Tin Colours*, Trans. British Ceramic Society, **36**, 31 (1936-1937).
14. NORTON, F. H. ve ROBERT, E., *Fine Ceramics Technology and Applications*, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, (1978).
15. MAYER., E. W., *Study in Tin Pink*, Trans. British Ceramic Society, **17**, 104 (1918).
16. WATTS, A. S., *Notes on Chrome-Alumina Colors*, Trans. American Ceramic Society, **13**, 301 (1911).
17. BOOTH., F. T. ve PEEL., C. N., *The Preparation and Properties of Some Zirconium Stains*, Trans. British Ceramic Society, **61**, 359 (1962).
18. HILL., E. C., *Chromium Green Stains*, Journal of American Ceramic Society, **15**, 265 (1932).
19. Ferro Corp., *Pigments*, British Patent No: 941.821, Nov. 13, From British Patent Abstract (1963).

## KAYNAKLAR (DEVAM)

20. HASE, T., OMOTOI, S. ve OUCHI, T., United States Patent No: 898424 (1997).
21. *The Physics and Chemistry of Color*, Ed. by: NASSOU, K., 2nd. Ed., Newyork (2000).
22. FU, J. ve OCHI, Y., United States Patent No: 039767 (1998).
23. KINGERY, W., D., BOWEN, H. K. ve UHLMANN, D. R., *Introduction to Ceramics*, 2nd Ed., John Wiley&Sons, Newyork, 58 (1975).
24. BOZBOĞAN İ., Esan Eczacıbaşı A.Ş. Eğitim Notları (1991).
25. GITZEN, W. H., *Alümina As A Ceramic Material*, American Ceramic Society, Special Publication No: 4, Ohio, 92-93, (1990).
26. <http://www.pacificindustrial.com> ve <http://www.stanfordmaterials.com>
27. ZHANG, Y. J., TAN, S. L., YIN Y. S. ve SUN, K. N., *Study on Luminous-Glazed Tiles*, Interceram, **48**, (4), 268-269 (1999).
28. Tile Glows 8 Hours After 3 Hr Light Storage, Techno Japan, 31 (11), 71 (1998).
29. KARASU, B. ve ÖZKARA, Ö., *Cam ve Seramik Sanayiinde Kullanılan Fosfor Esaslı Malzemeler*, Metalürji, TMMOB Metalürji Mühendisleri Odası, 23, Sayı/No:121, 28-32, (1999).
30. KARASU, B. ve KAYA, G., *Flüoresans Özellikli Sır Kompozisyonlarının Geliştirilmesi*, TÜBİTAK Seramik Araştırma Merkezi (SAM) Proje Raporu, P/2001-03, (2002).