

KRİSTAL SIR UYGULAMALARINDA ZnO'İN KRİSTAL SIR GELİŞİMİNE ETKİSİ

Keriman PEKKAN¹, Eda TAŞÇI², Yalçın GÜN²

¹Dumlupınar Üniv., Güzel Sanatlar Fak., Seramik ve Cam Böl., Kütahya

²Dumlupınar Üniv., Mühendislik Fak., Malzeme Bilimi ve Müh. Böl., Kütahya

kpekkan@hotmail.com, edahoca@hotmail.com, yalcingun.tr@hotmail.com

(Geliş/Received: 13.08.2014; Kabul/Accepted: 09.03.2015)

ÖZET

Sanatsal seramiklerde, özel görsel etkiler elde etmek için kullanılan artistik sırların en önemlilerinden biri kristal sırlardır. Bunlar başlıca cam fazı içerisinde veya yüzeyinde mikro veya makro kristaller içeren sır çeşididir. Makro kristaller sır içerisine gömülü olarak meydana gelirken, mikro kristaller sırnın yüzeyinde demetler halinde oluşmaktadır. Demetleri oluşturan en küçük oluşum birimleri kristal nüve şeklinde adlandırılıp eriyik haldeki sır içinde bir araya toplanarak makro kristalleri oluştururlar. Başlangıç harmanında kristalleşmeyi sağlayıcı elemanlar içeren sır, olgunlaştıktan sonra soğuma esnasında yavaş yavaş kristallenir. Sır içerisindeki kristaller cam fazı ile aynı veya farklı renkte oluşabilir. Mevcut çalışma kapsamında hazırlanan firit reçetelerine ilave edilen ZnO'in kristalizasyon oluşumu ve gelişimine etkisinin incelenmesi ve elde edilen sırlardaki kristal gelişimlerinin karakterizasyon teknikleri ile incelenerek tanımlanması amaçlanmıştır. Dolayısıyla, elde edilen firit bileşimlerindeki ve sır uygulamalarındaki faz gelişimleri X-ışını kırınım (XRD) faz analizi yöntemi ile, mikroyapıları ise taramalı elektron-enerji dağılım x-ışını (SEM-EDX) ile incelenmiştir. Kristaller ayrıca polarize optik mikroskop yardımı ile görüntülenmiştir. Willemite kristalleri firitleştirme aşamasında değil, sır pişirimi sırasında oluşmaktadır. ZnO-Na₂O-SiO₂ (ZNS) ve ZnO-Na₂O-SiO₂-Al₂O₃ (ZNSA) sistemlerindeki reçetelerin tamamen firitleştirilerek kullanılması sonucu başarılı kristal sır yüzeyleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kristal sır, Firit, ZnO

THE EFFECT OF ZnO ON DEVELOPMENT OF CRYSTALS IN CRYSTAL GLAZE APPLICATIONS

ABSTRACT

Crystalline glaze is one of the most important artistic glaze types to have visual effect in art ceramic field. It has micro or macro crystals inside or on the surface of glass phases where macro crystals occur being embedded inside the glaze and micro ones form as bunches on the glaze surface. The smallest element forming these bunches is called core, coming together in melted glaze and forming macro crystals. The glaze has the elements to improve crystallization in the primary mixture. After the development of the mixture, glaze crystallized slowly. Crystals can be formed in the same or different colours. This study is intended to investigate the effect of ZnO addition on crystalline formation and development inside the frit mixtures prepared in various ratios. The crystalline developments were inspected and defined with characterization techniques in the best crystal mixture. XRD phase analysis method was used to analyze the phase development of frit compositions and glaze applications. Crystals were visualized by polarized optical microscope, and microstructural analyses were done with SEM-EDX. Willemite crystals are formed during glaze firing cycles instead of frit preparation step. Successful crystal glaze surfaces are obtained by fritted recipes of ZnO-Na₂O-SiO₂ (ZNS) and ZnO-Na₂O-SiO₂-Al₂O₃ (ZNSA) glaze systems.

Keywords: Crystalline glaze, Frit, ZnO

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Özel etkili sanatsal sır üretmek için kullanılan artistik sırların en önemlilerinden biri kristal sırlardır. Bunlardaki kristaller mat, opak ya da aventurinlerden farklı olarak, sırnın içine gömülü biçimde değil, sırnın

yüzeyinde demetler şeklinde ortaya çıkarlar [1]. Kristal sırlar oluşturdukları kristalin boyutuna göre makro ve mikro kristalin sır olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Makro kristal sırlar ergiyen sırnın yüzeyinde toplanarak değişik göz alıcı şekiller meydana getirirler. Bu tür sırların soğuma süresi daha uzundur

çünkü soğumanın uzamasıyla kristal çekirdekleri ergiyen sırmın yüzeyinde birikirler ve demetler şeklinde kristal görüntüsü üretirler. Kristal oluşturan elemanlar (Zn, Ti, Fe) sıcaklık arttıkça sırmın içerisinde çözünürler ve soğuma esnasında büyük boyutlu kristaller ortaya çıkar. Kristaller çıplak gözle görülebilir ve ürün üzerinde sadece birkaç tek kristal olabildiği gibi tüm yüzey tamamen kristallerle de kaplanabilir [2-4]. Sanatsal seramiklerin üzerine uygulanan artistik sırlar yüzey üzerinde verdikleri etkiye ve pişirim atmosferine göre endüstriyel sırlardan farklılık arz etse de endüstriyel pişirim koşullarına uyum sağlayarak elde edilen ürünlere farklı bir doku ve estetik değer kazandırmaya alternatif olabilirler. Bu doğrultuda artistik bir çeşidi olan kristal sırlar pişirim sürecinde sır içinde dağılan mikro ve makro kristaller sayesinde sır tabakasında şeffaftan opağa, parlaktan satene pek çok farklı estetik etkinin eldesine yol açarak seramik ürüne görsel anlamda önemli bir katma değer sağlayabilecek alternatif sır çeşidi şeklinde değerlendirilebilirler. Ancak, literatürde bu tarz sır formülasyonları sınırlı sayıda [2-7]. Son yıllarda kristal sırlarla ilgili çeşitli çalışmalar yapılsa da [4-5, 8-13] böylesi artistik sırların endüstriyel uygulanmasına ve pişirim rejimlerine uyumuna yönelik araştırmalara da literatürde rastlanılmamıştır. Böylesi sırların endüstride kullanılmaları, oluşum sebepleri ve mekanizmaları anlaşılmasızın sadece uygulamalı deneyime dayanmaktadır. Dolayısıyla, seramik bir altlık üzerinde bu tarz artistik sırların doğru bir şekilde uygulanması için camın kristallenmesi, sinterleme sırasındaki faz gelişimi, bünye pişirim sıcaklığına uygunluk gibi konularda bilimsel alt yapı ve bilgi birikimi gerekmektedir [14].

Kristal sırların başarısı pişirim döngüsüne, uygulanan altlığa, ürünün yatay veya dikey formda olmasına göre değişiklik göstermektedir. Başarılı bir şekilde kristal etkili sır yüzeyi oluşturabilmek için reçete bileşimi ve sırmın uygulandığı altlık çok önemlidir [15]. En iyi kristal sır görünümüleri, akışkanlığı fazla olan sırların sert porselen yüzeyinde uygulanması ile elde edilmektedir. Bu tür sırlarda çinko oksit katkısıyla üretilen kristal sırlar, titanyum dioksit katkısıyla oluşturulanlara oranla dik yüzeylerde daha çok akma eğilimi göstermektedir. Yeniden kristallenme (devitrifikasyon) eğilimli firitler ısıtma sırasında kristallenir ve oluşan kristaller genellikle olgunlaşma sıcaklığında ergime eğilimindedir.

MoO₂, CdO, WO₃, ve V₂O₅ kristal şekli üzerinde rol oynarken, MnO₂, Na₂O, MgO, K₂O, Li₂O, BaO, BiO, ZnO, TiO₂, Fe₂O₃, NiO kristallerin büyümesine yardımcı olur [1, 15]. Makrokristal sırlardaki

kristaller ve oluşumlarının yanı sıra mikroyapıları ile ilgili geniş ve detaylı karakterizasyon çalışmalarının yapılması böylesi sırların üretimine ve endüstriyel ölçekte de uyarlanabilmesine katkı sağlayacaktır. Sunulan çalışmada doğrudan firit reçetelerine ilave edilen ZnO'nin kristalizasyon oluşumu ve gelişimine etkisinin incelenmesi ve elde edilen kristal sır yüzeylerinin karakterizasyonları amaçlanmıştır.

Bu doğrultuda farklı kristal firit bileşimleri geliştirilmiş ve başarılı olan sır yüzeylerinin optik mikroskop, XRD, SEM ve EDX analizleri yapılarak ZnO içerikli bileşimler karakterize edilmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL PROCEDURE)

Bu çalışmada ZnO-Na₂O-SiO₂ (ZNS) ve ZnO-Na₂O-SiO₂-Al₂O₃ (ZNAS) sistemine ait firit reçeteleri 200 gramlık yığınlar halinde tartılıp, homojen bir şekilde karıştırılarak yüksek alümina içerikli seramik potalara yerleştirilmiş ve MSE marka cam ergitme fırınında 1450 °C'de ergitilmiştir (Şekil 1). Elde edilen eriyik soğuk suda şoklanarak firit haline getirilmiş ve alümina bilye içeren porselen sır değirmenlerine yüklenecek 50dk yaş öğütmeye tabi tutulmuştur. Sır reolojisini iyileştirmek için karboksil metil selüloz (CMC) ve sodyum tripolifosfat (STPP) ilavesi yapılmıştır. Hazırlanan sırlar porselen altlıklara uygulanarak 1300 °C'de özel bir pişirim rejimine tabi tutulmuştur.

Üretilen sırlardaki kristal gelişimleri ve kristal büyümleri Sony DSC-T700, Nikon AZ 100 dijital mikroskop ile incelenmiştir. Pişmiş sırda oluşan kristal fazların tespiti için PANALYTICAL - EMPYREAN model difraktometre ile XRD analizleri ve EDX bağlantılı FEI NANO SEM 650 ile SEM analizleri yapılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Kristal sır çalışmalarında hazırlanan ZnO-Na₂O-SiO₂ (ZNS) ve ZnO-Na₂O-SiO₂-Al₂O₃ (ZNAS) sistemindeki reçetelerin Seger formülasyonları Tablo 1'de verilmiştir. F 1 firiti başlangıç olarak belirlenmiş, diğer reçeteler elde edilen yüzey özelliklerine göre yapılan uyarlamalar sonucu geliştirilmiştir (A-B). Firitlerden hazırlanan sırların polarize mikroskop görüntüleri Şekil 2'de sunulmuştur. F 1 firiti standart olarak kullanılan bir kristal firit bileşimidir [1].

10 °C/dk 5 °C/dk 10 °C/dk 5 °C/dk 10 °C/dk
25 °C → 550 °C → 600 °C → 800 °C → 900 °C → 1450 °C (1 saat) → Suya Döküm

Şekil 1. Laboratuvar ortamında yığınlara uygulanan firit ergitme rejimi (Laboratory type melting regime).

Tablo 1. ZnO-Na₂O-SiO₂ (ZNS) ve ZnO-Na₂O-SiO₂-Al₂O₃ (ZNAS) sistemindeki reçetelerin Seger formülasyonları. [Seger Formula of the ZnO-Na₂O-SiO₂ (ZNS) and ZnO-Na₂O-SiO₂-Al₂O₃ (ZNAS) system recipes.]

Reçete	Na ₂ O	ZnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
F1	0,40	0,60	2,20	-
A	0,25-0,35	0,60-0,70	1,60-1,70	-
B	0,25-0,35	0,70-0,75	1,30-1,40	-
B1	0,25-0,35	0,70-0,75	1,40-1,45	0,004

Bu firit bileşimine sır hazırlama aşamasında ilave edilen ZnO ile elde edilen F1 sırnın parlaklığı düşük, yüzeyde oluşan kristallerin boyutu küçük ve miktarı azdır. Dolayısıyla reçete düzenlemesi yapılarak, sır hazırlama sırasında firitin yanı sıra ilave edilen ZnO miktarının ZnO/SiO₂ oranının optimizasyonu ile doğrudan firit bileşimine ilave edilmesi sağlanmıştır.

F1 firitinde 0,25 olan ZnO/SiO₂ oranı A firitinde 0,43 olarak belirlenmiştir. Bu değişiklik ile A bileşiminin akış özellikleri iyileşmiş ve kristal gelişiminde gözle görülür bir artış elde edilmiştir. Bileşimdeki iyileşmenin sebebi ZnO'in bulunduğu sır sitemlerinde yüzey özelliklerini iyileştirerek camsız faz oranını artırmasıdır [16]. ZnO, SiO₄ şebekesini O:Si oranını artırarak değiştirir. Bu durum cam geçiş sıcaklığını düşürür ve viskoziteyi azaltır [17]. Viskozite azaldığında, farklı iyonların ve cam şekillendiricilerin hareketleri ve yayılım hızları kristallenme süreci esnasında artacak ve daha yüksek bir kristallenme oranına olanak sağlayacaktır [18].

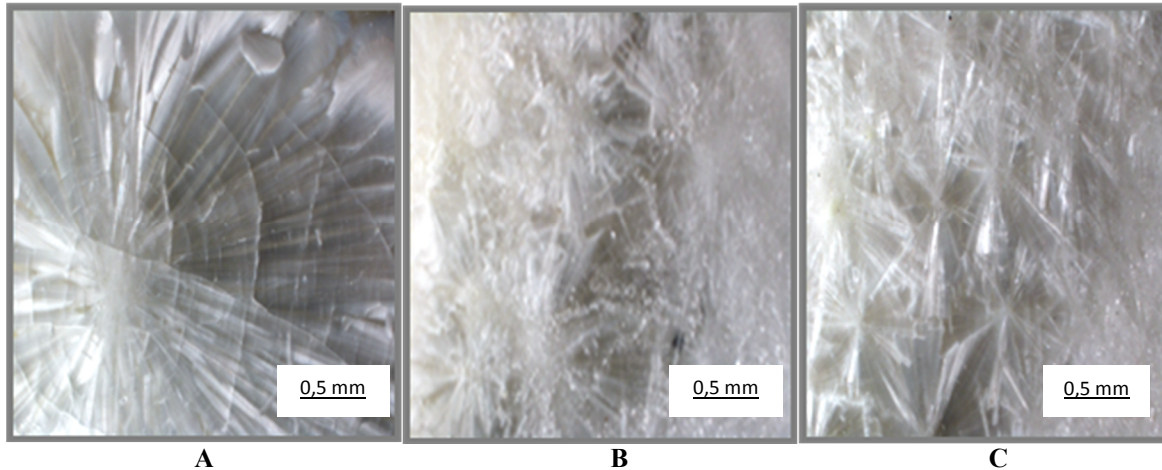
ZnO/SiO₂ oranının 0,55 olarak belirlendiği B sırında kristal boyutu A sıra göre azalmış fakat kristallerin miktarı gözle görülür ölçüde artmıştır (Şekil 2). Reçete çalışmalarında, B firitine sır hazırlama sırasında ayrıca ilave edilen ZnO, SiO₂ ve Al₂O₃ ile hazırlanan B1 sırında ise yüzey matlaşmış, tamamen kısa ve çubuksu kristallerle kaplanmıştır (Şekil 2). Sır bileşiminde bulunan viskozite düzenleyici bir oksit

olan Al₂O₃, sırnın kristalizasyonunu etkilediğinden ve olgunlaşma sıcaklığını yükselttiğinden sır bileşimindeki miktarının belirlenmesi oldukça önemlidir [19].

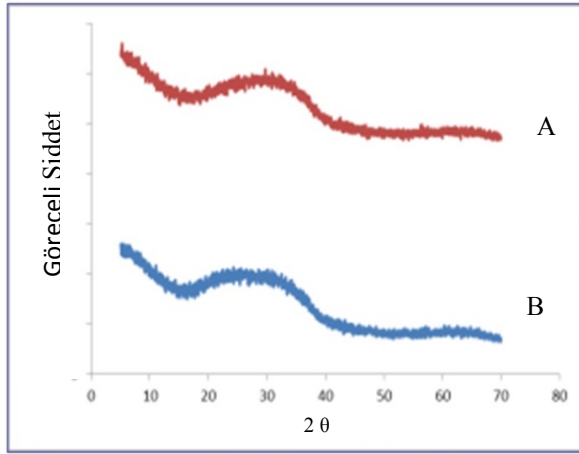
B1 sırında ZnO miktarındaki artışa bağlı olarak kristallenme artsa da, sırdaki mat yüzey görüntüsü ve kristallerin camsız faz içerisinde kısa ve çubuksu bir şekilde büyümeden kalması, sisteme ilave edilen Al₂O₃ miktarının kristal büyümesini baskıladığını düşündürmektedir. Al₂O₃ cam ergirten viskoziteyi düzenler ancak yüzey gerilimini de artırarak sır yüzeyinde hatalara yol açabilir.

Eriyik içerisinde Al₂O₃ artışı köprü kurmayan oksijenlerin giderilmesini ve Si-O-Si bağlarının oluşmasını sağlayarak cam ağını güçlendirmektedir. Buna bağlı olarak, Al₂O₃ ilavesi sır sistemlerinde kristalizasyonu engelleyebilir [17,15,20,21].

A ve B firitleri sır haline getirilmeden önce, ilave edilen ZnO'in firit aşamasında tamamen ergiyip ergimeyi kontrol etmek için XRD analizi yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre, ergime işlemi sonrasında firitlerin her ikisi de amorf bir davranış sergilemiştir (Şekil 3). A ve B firiti ile B firitine sır hazırlama sırasında ZnO, SiO₂ ve Al₂O₃ ilave edilerek geliştirilen B1 sırlarının XRD desenleri Şekil 4'de verilmiştir. A, B ve B1 sırları içerisinde çeşitli şekil ve boyutlardaki vellemit kristalleri yapı içerisinde difüze

**Şekil 2.** A, B ve B 1 sırlarının polarize mikroskop görüntüleri (Digital images of A, B and B1 glazes).

olarak dağılmış kristalleri oluştururlar. Sır içerisindeki villemite kristalleri ICCD numarası 037-1485 olan Zn_2SiO_4 hegzagonal yapısındadır. Bu yapı her bir sır için $a=13,9381$ Å ve $c=9,31$ Å olmak üzere Şekil 4'deki XRD analizleri ile doğrulanmaktadır. Şekil 3'de porselen bünye üzerine uygulanan sırlar ile çekilen XRD desenlerine göre A ve B sırlarında villemite kristallerinin (w) oluştuğu görülmektedir. B1 sırlarında ise villemiteyi yanı sıra kristobalit fazının (c) da bulunması, Al_2O_3 ilavesine bağlı olarak sırların ergime sıcaklığının yükselmesi sebebiyle sır içerisinde villemiteye dönüşmeden kalan kristobalitin olduğunu düşündürmektedir.



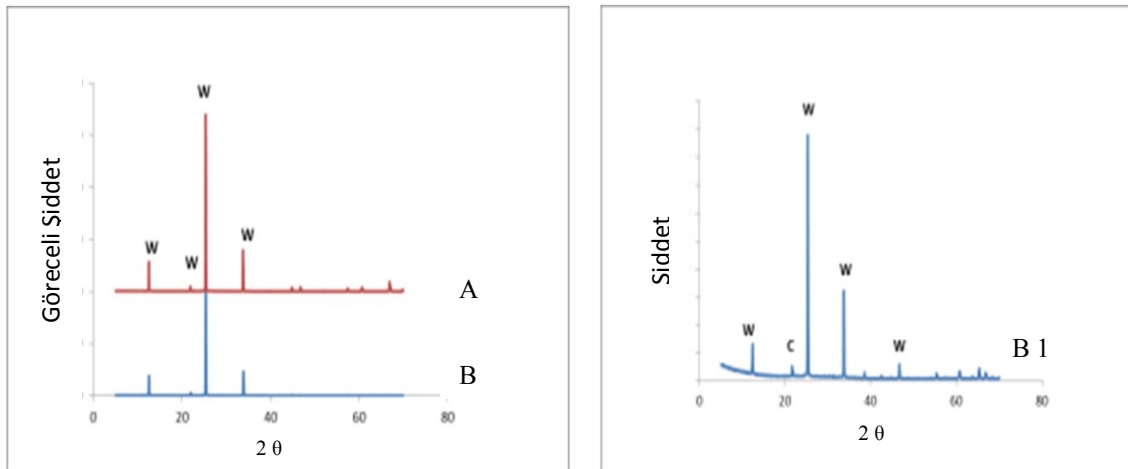
Şekil 3. A ve B fritlerinin XRD desenleri (The XRD patterns of A and B frits).

A, B ve B1 sırlarının mikro yapısı Şekil 5, 7 ve 9'da, EDX analizi sonuçları ise Şekil 6, 8 ve 10'da sunulmuştur. Elde edilen verilere göre stokiometrik bileşim içerisinde villemite kristalleri küresel şekilde oluşmaktadır. A sırları için yapılan SEM analizinde iğnemi tanenin villemite kristali olduğu EDX analizi ile birlikte görülmektedir. Villemite partiküllerinin morfolojisi, büyük ve küçük partiküllerin dağılımından ve topaklardan oluşmaktadır. Şekil 5

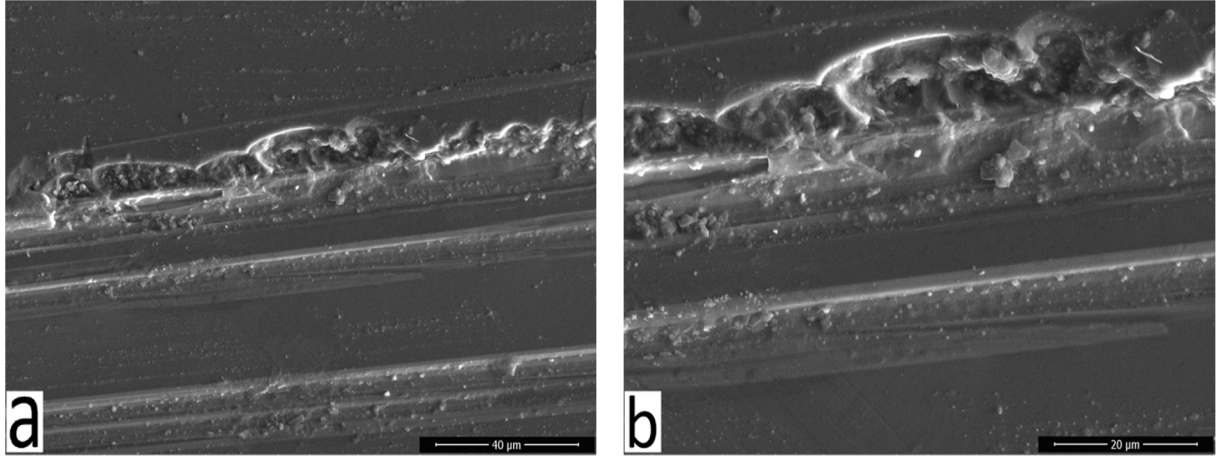
a'da tanelerin çizgi şeklinde meydana geldiği ve Şekil 5 b'deki daha yüksek büyütme mikroyapıda çizgi şeklindeki taneler içerisinde topakların oluştuğu görülmektedir. Bu topakların ince tanelerin yığın haline gelmesi ile oluştuğu söylenebilir.

B sırlarının SEM analizine bakıldığında ise, düzensiz şekilli açık gri renkli ve kuvarşça zengin yapının içerisinde dağılmış küresel kristal tanelerin olduğu görülmektedir (Şekil 8 b). Bu küresel tanelere uygulanan EDX analizi ile ilgili tanelerin villemite kristali olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6 b). Sır içerisinde dağılmış villemite kristalleri homojen olmamakla birlikte yoğundur. Literatürde, makroskobik morfolojide tercih edilen küresel şekilli villemite kristallerinin oluşumu sınırlı difüzyon kümelenmesi şeklinde açıklanmaktadır. Fiber şekilli villemite kristallerinin meydana gelmesi ise trigonal yapılarının ve böylesi kristallerin küçük açılı dallanma yapabilmesinin bir sonucudur [3]. Sır içerisindeki elementlerin camsı faz ve kristal olarak ayrışması yaygınla gerçekleşir. Yeni bir fazın oluşmasına olanak sağlayan serbest enerjideki artış, homojen bir sistemdeki iniş çıkışlardan kaynaklanmaktadır. Nüve oluşumunun kinetiği, hem yüzey enerjisinin dahil olduğu bu ufak alanın serbest enerjisini, hem de ara yüz sınırındaki atom taşınımının hızını içerir [22].

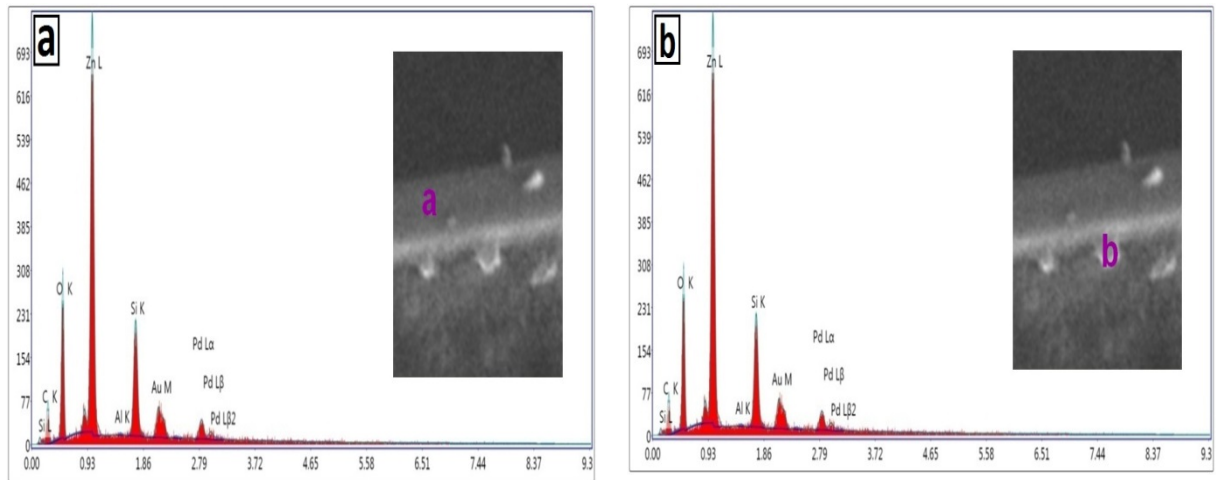
Villemite kristallerini kontrol edebilmek için, silisyum ve çinkonun başlangıç merkezinden büyüdüğü iğnemi villemite kristalinin sonuna kadarki yayılım hızlarının kontrol edilebilmesi gerekir. Böylece küresel bölgelerdeki villemite kristallerinin büyüme hızı belirlenebilir [3]. Literatüre göre, sanatsal anlamda üretilen çinko içerikli kristal sırların özellikle yavaş pişirilmesi ve özel bir pişirim rejimine tabi tutulması gerekmektedir [1]. Bu durum, böylesi sistemlerdeki kristalizasyonun özellikle diğer hızlı pişirim sırlarına göre daha yavaş bir süreci gerektirmesinden kaynaklanmaktadır.



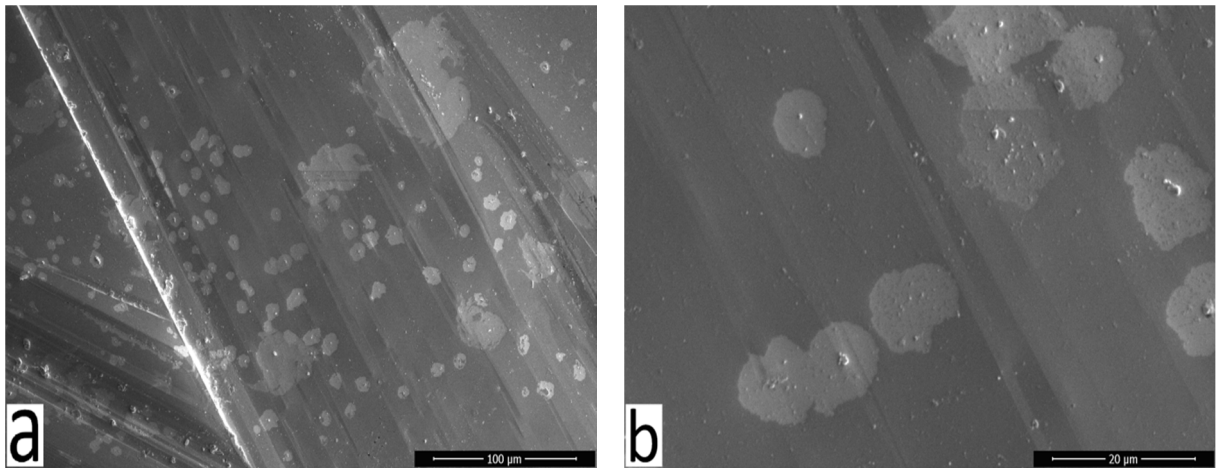
Şekil 4. A, B ve B1 sırlarının XRD desenleri (The XRD patterns of the A, B and B1 glazes).



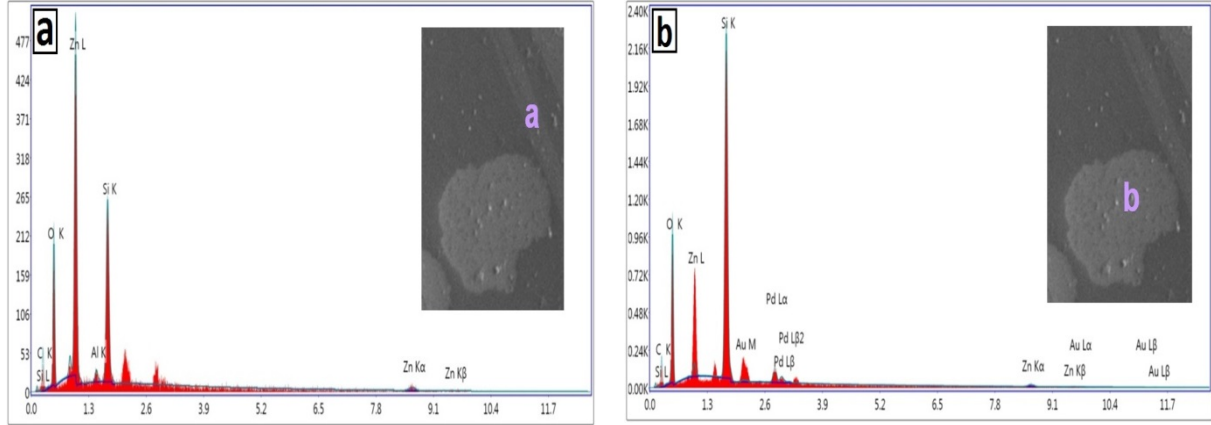
Şekil 5. A sırnın yüzeyinden alınan genel mikroyapı görüntüsü (a) ve kristallerin morfolojisi (b) (The SEM micrographs of A glaze showing the general (a) and detailed (b) microstructural views).



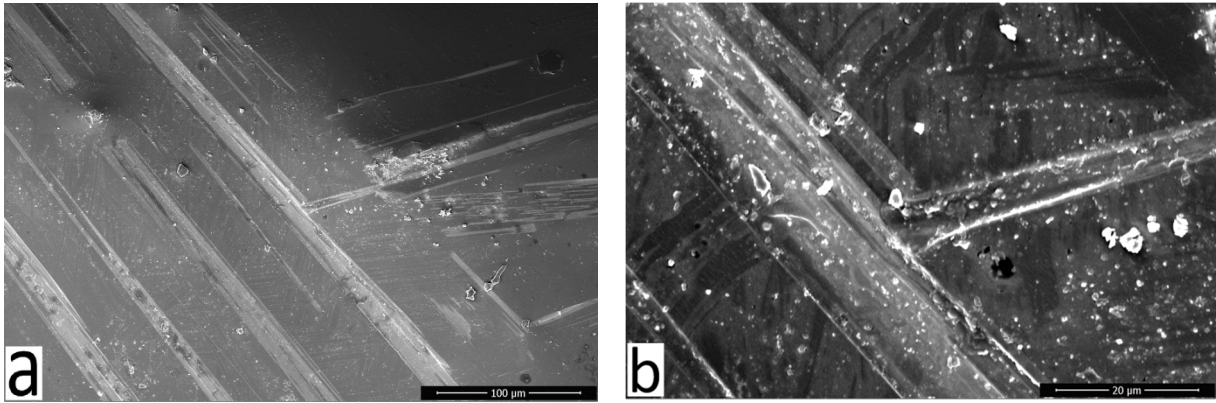
Şekil 6. A sırdaki farklı (a-b) bölgelerden alınan EDX analizleri (The EDX patterns taken from the different regions (a-b) of A glaze)



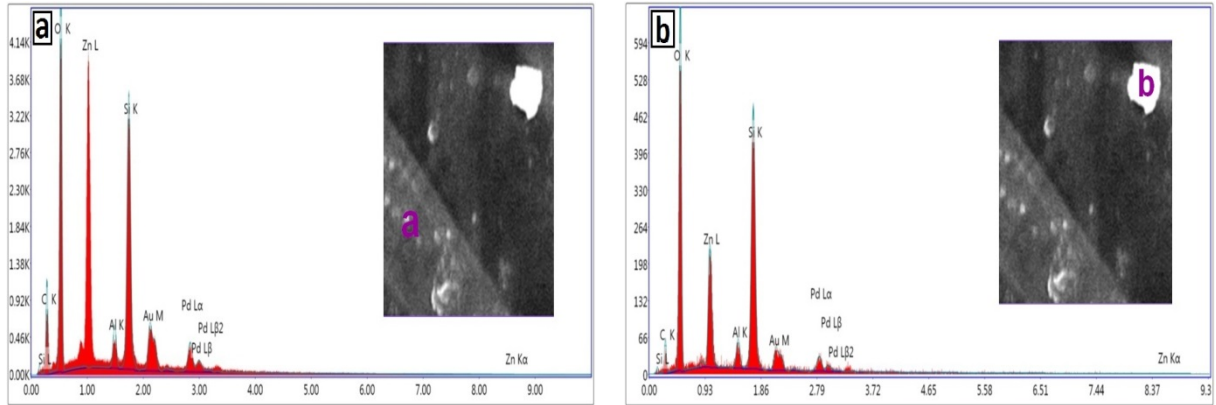
Şekil 7. B sırnın yüzeyinden alınan genel mikroyapı görüntüsü (a) ve kristallerin morfolojisi (b) (The SEM micrographs of the B glaze showing the general (a) and detailed (b) microstructural views)



Şekil 8. B sıradaki farklı (a-b) bölgelerden alınan EDX analizleri (The EDX patterns taken from the different regions (a-b) of B glaze).



Şekil 9. B1 sıranın yüzeyinden alınan genel mikroyapı görüntüsü (a) ve kristallerin morfolojisi (b), (SEM micrographs of the B1 glaze showing the general (a) and detailed (b) microstructural views).



Şekil 10. B1 sıradaki farklı (a-b) bölgelerden alınan EDX analizleri, [The EDX patterns taken from the different regions (a-b) of the B1 glaze].

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Yapılan deneysel çalışmalarda porselen altlık üzerine uygulanan sırlarda başarılı sonuçlar elde edilmiştir. XRD sonuçlarına göre firtilerden üretilen sırlardaki kristal fazı villemite (Zn_2SiO_4) aittir. Firit bileşimindeki ZnO artışı villemite kristalinin şiddetini artırmaktadır.

Villemite kristalleri firitleştirme aşamasında değil, sır

pişirimi sırasında pişirim rejimine bağlı olarak oluşmakta ve büyümektedir.

En başarılı kristal sırlar $ZnO-Na_2O-SiO_2$ (ZNS) ve $ZnO-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3$ (ZNSA) sistemlerindeki reçetelerin tamamen firitleştirilerek kullanılması sonucu elde edilmiştir.

Bu çalışma 24-28 Haziran 2014 tarihleri arasında Ankara, Türkiye'de gerçekleştirilen 7. Uluslararası Toz Metalurjisi Konferansı'nda sunulmuştur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Genç, S., **Artistik Seramik Sırları**, Ateş Arcaşoy, Boyut Yayınevi, İstanbul 2013.
2. Göncü, Y., **ZnO İçeren Atıkların Kristal Sırlarda Kullanılmasının İncelenmesi**, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
3. Knowles, K.M. ve Freeman, F.S.H.B., "Microscopy and microanalysis of crystalline glazes", **Journal of Microscopy**, Cilt 215, 257-270, 2004.
4. Karasu, B. ve Turan, S., "Effects of cobalt, copper, manganese and titanium oxide additions on the microstructures of zinc containing soft porcelain glazes", **Journal of the European Ceramic Society**, Cilt 22, 1447-1455, 2002.
5. Karasu, B., Çakı, M. ve Turan, S., "The development and characterization of zinc crystal glazes used for amakusa-like soft porcelains", **Journal of the European Ceramic Society**, Cilt 20, No 12, 2225-2231, 2000.
6. Wattanasiriwech, D., Polpuak, N., Danthaisong, P. ve Wattanasiriwech, S., "Use of rice husk ash for quartz substitution in stoneware glazes", **Journal of Scientific and Industrial Research**, Cilt 67, 455-460, 2008.
7. Escardino Benlloch, A., "Crystalline Glazes", **Conferencia plenaria presentada en Qualicer'96**, Cilt 8, 5-35, 1996.
8. Goddard, A., **Crystal Glaze**, Cilt 147 Sayı, 1995.
9. Sun Dakhai, Orlova, L.A. ve Mikhailenko, N.Yu., "Types and compositions of crystalline glazes (a review)", **Glass and Ceramics**, Cilt 56, 177-180, 1999.
10. Karasu, B., Çakı, M. ve Yeşilbaş, Y.G., "The effect of albite wastes on glaze properties and microstructure of soft porcelain zinc crystal glazes", **Journal of the European Ceramic Society**, Cilt 21, 1131-1138, 2001.
11. Karasu, B. ve Turan, S., "Effect of cobalt oxide and copper oxide additions to zinc-containing soft porcelain glazes", **American Ceramic Society Bulletin** Cilt 80, No 9, 41-45, 2001.
12. Rudhovskaya, N.V. ve Mikhailenko, N.Yu., "Decorative zinc-containing crystalline glazes for ornamental ceramics (a review)", **Glass and Ceramics**, Cilt 58, 387-390, 2001.
13. Turan, S., ve Karasu, B., "The effect of copper oxide addition and the heat treatment temperature on the microstructure of zinc containing soft porcelain crystal glazes", **Conference Series-Institute of Physics**, Cilt 168, 315-318, 2001.
14. Eppler, R. A. ve Eppler, D. R., **Glazes And Glass Coatings**, The American Ceramic Society, ABD, 1998.
15. Taylor, J. R. ve Bull, A. C., **Ceramics Glaze Technology**, Oxford, Pergamon, 1986.
16. Yekta, B. E., Alizadeh, P. and Rezazadeh, L., "Floor Tile Glass-Ceramic Glaze for Improvement of Glaze Surface Properties", **Journal of the European Ceramic Society**, Cilt 26, No 16, 3809-3812, 2006.
17. Earl, D. A. ve Clark D. E., "Effect of glass frit oxides on crystallization and zircon pigment dissolution in whiteware coatings", **Journal of the American Ceramic Society**, Cilt 83, No 9, 2170-2176, 2000.
18. Abdel-Hameed, S. A. M., ve El-kheshen, A. A., "Thermal and chemical properties of diopside-wollastonite glass-ceramics in the SiO₂-CaO-MgO system from raw materials", **Ceramics International**, Cilt 29, 265-269, 2003.
19. Dumitrache, R. L., Teoreanu, Ion ve Volceanov, A., "Limit molecular formulas and target formulas determination for feldspar porcelain glazes", **Journal of the European Ceramic Society**, Cilt 27, 1697-1701, 2007.
20. Kawamura, T., Hayashi, H. ve Inoko, N., "Compositions for the decoration of ceramic materials", United States Patent, US 6881690 B2, 2005.
21. Sorli, S., Tena, M. A., Mestre, A., Llusar, M. ve Monros, G., "Effect of devitrifying phase on ceramic glaze microstructure and mechanical properties," in: **The Proceedings of the Congress Qualicer**, 99-110, 2004.
22. Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R., **Introduction to Ceramics**, John Wiley and Sons, New York, 1975.

