

Kamaralı ve Döner Fırınlarda Siyah Seramik Pigment Üretimi ve Karakterizasyonu

Belgin Tanışan

DOKTORA TEZİ

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos 2008

Production and Characterisation of Black Ceramic Pigment in Box and Rotary Type Furnace

Belgin Tanışan

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Metalurgical Engineering

August 2008

Kamaralı ve Döner Fırınlarda Siyah Seramik Pigment Üretimi ve Karakterizasyonu

Belgin Tanışan

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı
Metalurji Mühendisliği Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

Ağustos 2008

ONAY

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Belgin TANIŞAN'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı “Kamaralı ve Döner Fırında Siyah Seramik Pigment Üretimi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Servet TURAN

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Servet TURAN

Üye : Prof. Dr. Remzi GÜRLER

Üye : Prof. Dr. Ferhat KARA

Üye : Yrd. Doç. Dr. Necmi GÖNEN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Emel ÖZEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, endüstriyel ürünler ve doğal hammaddeler kullanılarak porselen karo (granit) bünyeler için siyah pigment üretimi ve üretilen pigmentlerin karakterizasyonu amaçlanmıştır. Hematit ve metalik ferrokrom kullanılarak farklı kalsinasyon prosesleri ve mineralleştirici ilavesi ile üretilen Fe-Cr siyah pigmentlerin renk özelliklerinin ticari pigmentlerin özelliklerine oldukça benzer olduğu ve ticari pigmentlere göre daha düşük maliyetlerde üretilebileceği bulunmuştur. Hematit ile birlikte doğal kromit cevherleri krom kaynağı olarak kullanılmış ve hazırlanan pigment kompozisyonlarına bağlı olarak sarı-kahverengiden, kahve-siyaha değişen renk tonları elde edilmiştir. Kromit ile üretilen pigmentlerde MgO içeriği nedeniyle siyah renk elde edilememiştir. Bu pigmentler, ticari siyah pigment ile birlikte bünye renklendirilmesinde kullanıldığında, ticari pigmentlerin kendi başlarına kullanımlarına göre çok daha ucuz siyah bünye renklenmesi sağlanmıştır. Açık literatürde ilk defa, hematit ve mangan içeren doğal hammadde ile, Fe-Cr siyah pigmentlere alternatif ve daha ucuz Fe-Mn siyah pigmentleri üretilmiştir. Ayrıca, Fe-Cr kompozisyonunda hazırlanan karışımlar döner fırında kalsine edilerek, döner fırın kalsinasyonunun kamara fırınlara göre etkisi araştırılmıştır. Döner fırın kalsinasyonunun metalik hammaddeler için beklenen düzeyde kalsinasyon sağlayamadığı ancak, oksit hammaddeler için statik kalsinasyon gibi etkili olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Doğal hammaddeler, Siyah pigmentler, Döner fırın, Katı-hal reaksiyonları, Renk özellikleri.

SUMMARY

In this study, production and characterisation of black pigments from industrial and natural raw materials for colouring porcelain tile bodies were studied. It was found that Fe-Cr black pigments with similar colours to commercial Fe-Cr black pigments can be produced at a reduced cost from hematite and metallic ferrochrome by appropriate calcination processes and by using mineralisers. When chromite is used as the chromium source with hematite, pigments were varied in colour from brown with yellow hue to black with brown hue. MgO present in chromite prevented a strong black colour to be attained in the pigments. When these pigments are used in combination with the commercial black pigments, substantial cost savings can be realised on porcelain body colouration. Additionally, it was observed the first time in the open literature that incorporation of a small amount of hematite into a natural manganese containing raw material resulted in a fairly reasonable black coloured pigment at a substantially reduced cost and this pigment could be an alternative to Fe-Cr black pigments in various tile designs. Calcination behaviour of Fe-Cr compositions in a laboratory rotary furnace was also studied and results are compared with static calcinations. It was found that rotary calcination is not so effective for ferrochrome containing compositions while it gave similar results to static calcination when oxide raw materials are used.

Keywords: Natural raw materials, Black pigments, Rotary furnace, Solid-state reactions, Colour properties.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bilgi, hoşgörü ve yardımlarını esirgemeyen kendisiyle çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Prof. Dr. Servet TURAN'a en derin şükranlarımı sunarım. Yüksek öğrenimim sürecinde bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan hocam Prof. Dr. Ferhat KARA'ya ve tez çalışmalarımın yönlendirilmesinde yol gösteren hocam Prof. Dr. Remzi GÜRLER'e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde emeği geçen bölüm hocalarıma ve mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca, hiçbir özveriden kaçınmayarak bugünlere gelmemi sağlayan canım Annem'e ve güven ve sevgilerini her zaman yanımda hissettiğim kardeşlerim İlknur ve İhsan'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. RENK	5
2.1. Renk Nasıl Oluşur?	5
2.2. Renk Oluşum Mekanizmaları	11
2.3. Renk Nasıl İfade Edilir ve Ölçülür?.....	17
2.3.1. Renk ölçümleri.....	20
3. PİGMENTLER	23
3.1. Pigmentlerin Kristal Yapısı.....	25
3.1.1. Spinel yapı.....	28
3.1.2. Hematit (Korund) yapı.....	29
3.2. Pigment Üretimi.....	30
3.2.1. Hammaddelerin seçimi.....	31
3.2.2. Hammaddelerin karıştırılması.....	31
3.2.3. Kalsinasyon	31
3.2.4. Öğütme	33
3.2.5. Pigmentlerin yıkanması	34
4. SİYAH PİGMENTLER	35
4.1. Doğal Hammadde/Atıklarla Siyah ve Kahverengi Pigment Üretimi.....	40
4.2. Çalışmanın Amacı.....	48

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	49
5.1. Kullanılan Hammaddeler.....	49
5.2. Pigment Üretimi.....	50
5.3. Kullanılan Cihazlar.....	52
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	53
6.1. Hammaddelerin Karakterizasyonu.....	53
6.2. Ticari Pigmentlerin Karakterizasyonu.....	56
6.3. Hematit ve Ferrokrom ile Fe-Cr Pigment Üretimi ve Karakterizasyonu...	59
6.3.1. Hammadde tane boyutunun etkisi.....	59
6.3.2. Kompozisyon ve kalsinasyon parametrelerinin etkisi.....	61
6.4. Hematit ve Kromit ile Fe-Cr Pigment Üretimi ve Karakterizasyonu.....	80
6.4.1. Pigmentlerin faz analizleri.....	80
6.4.2. Pigmentlerin renk analizleri.....	83
6.5. Hematit ve Manganez İçeren Doğal Hammadde ile Fe-Mn Pigment Üretimi ve Karakterizasyonu.....	95
6.6. Döner Fırın Kalsinasyonu ile Fe-Cr Pigment Üretimi.....	103
6.6.1. Hematit ve ferrokrom ile döner fırın kalsinasyonu.....	104
6.6.2. Hematit ve kromit ile döner fırın kalsinasyonu	110
6.6.3. Fe ₂ O ₃ ve Cr ₂ O ₃ tozları ile Fe-Cr pigment üretimi.....	113
6.7. Pigment Maliyetinin Değerlendirilmesi.....	116
7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	118
8. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	122
ÖZGEÇMİŞ.....	129

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Yarı saydam olan malzeme ile ışık demeti arasında meydana gelen etkileşimler.....	5
2.2 Elektromanyetik spektrum.....	7
2.3 a) Metalik olmayan malzemeler için foton absorpsiyon mekanizması. Elektronun bant boşluğu boyunca uyarılması ve geride boşluk bırakması Foton absorplanma enerjisi, bant boşluk enerjisinden (E_g) büyük olmalıdır. b) Bant boşluğu boyunca direkt elektron geçişi ile ışık fotonunun yayınımlı.....	9
2.4 Ligant alan değişimine bağlı olarak Cr-Al sisteminde renk değişimi.....	13
2.5 Mavi safirde Fe^{+2} ve Ti^{+4} ile yük transferiyle oluşan ışık absorpsiyonu....	14
2.6 a) Bant boşluğundaki malzemenin ışık absorpsiyonu, b) bant boşluk boyutuna bağlı olarak renk değişimi.....	14
2.7 a) Üç boyutlu renk küresi, b) Renk çemberinde, renk (H), doygunluk (S) ve parlaklık (B).....	17
2.8 CIELAB ($\Delta L^* \Delta a^* \Delta b^*$) ve CIELCH ($\Delta L^* \Delta C^* \Delta H$) toleransları.....	20
2.9 Spektrofotometrenin şematik gösterimi.....	21
2.10 Spektrofotometrelerde $L^* a^* b^*$ değerlerinin elde edilmesi	21
2.11 Bazı renklere ait yansıma eğrileri.....	22
3.1 Spinel yapı.....	28
3.2 Al_2O_3 hematit ya da korund yapısı.....	29
3.3 Partikül boyutu (ϕ) ile renk gücü (F), dalga boyu (λ) ve yansıma (S) arasındaki ilişki.....	34
4.1 Fe_2O_3 - Cr_2O_3 faz diyagramı [sesquioxide: $(Fe,Cr)_2O_3$, spinel: $FeCr_2O_4$]...	37
5.1 Pigment üretimi akım şeması.....	51
6.1 Hammaddelerin XRD paternleri.....	54
6.2 Ticari siyah pigmentlerden bazılarının XRD paternleri.....	58

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.3 Kaba ve ince tane boyutlarında hammaddeler ile hazırlanan ve 1100 °C’de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri.....	60
6.4 Farklı oranlarda ferrokrom ilavesiyle hazırlanan ve 1200 °C’de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri.....	62
6.5 Hematit ve ferrokrom ile üretilen pigmentlerde kompozisyon ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak pigmentlerin L*,a* ve b* değerlerinin değişimi.....	64
6.6 Farklı kompozisyonlarda ve sıcaklıklarda üretilen pigmentler ile renklendirilen porselen karolar (H: Hematit, F: Ferrokrom).....	65
6.7 1100 °C ve 1200 °C’de tek ve çift kalsine edilerek üretilen pigmentler ile renklendirilen porselen karolar.....	67
6.8 % 50 hematit ve % 50 ferrokrom kompozisyonunda 1200 °C’de ikinci kez kalsine edilen pigmentlerin XRD paterni.....	69
6.9 Kamara fırında kademeli olarak kalsine edilen pigmentler için sıcaklık–zaman grafiği.....	71
6.10 % 50 Hematit ve % 50 ferrokrom kompozisyonu ile mineralleştirici ilaveli ve ilavesiz kademeli olarak kalsine edilen pigmentler ile renklendirilen porselen karolar.....	73
6.11 Fe-Cr alaşımlarının oksitlenme davranışı.....	75
6.12 Fe-Cr alaşım yüzeyinde a) Cr ₂ O ₃ film tabakası oluşumu b) basma gerilmeleri ile film tabakasının kırılması c) FeO ve Cr ₂ O ₃ ile FeCr ₂ O ₄ spinel oluşumu.....	75
6.13 Ellingham diyagramı.....	76
6.14 (a) 1200 °C’de , (b) 1000-1100-1200 °C’de kademeli kalsine edilen ferrokromun geri yansıyan elektron görüntüsü ve (a ₁ , b ₁) 1 numaralı bölgenin, (a ₂ , b ₂) 2 numaralı bölgenin EDX spektrumu.....	78

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.15 (a, b) 1200 °C’de ve (c, d) 1000-1100-1200 °C’de 5 saat kalsine edilen metalik ferrokrom numunelerine ait ışık mikroskobu görüntüleri.....	79
6.16 Kromit I ve hematit ile hazırlanan ve 1200 °C’de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri.....	81
6.17 Kromit II ve hematit ile hazırlanan ve 1200 °C’de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri.....	82
6.18 Kromit cevherleri ve kalsine edilmiş bazı pigment tozları.....	83
6.19 Kromit I ve hematit kompozisyonunda 1200 °C’de kalsine edilerek üretilen pigmentlerin porselen karoda oluşturduğu renkler.....	84
6.20 Kromit II ve hematit kompozisyonunda 1200 °C’de kalsine edilerek üretilen pigmentlerin porselen karoda oluşturduğu renkler.....	85
6.21 Pigmentlerin L*a*b* değerlerinin kromit konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi.....	88
6.22 1200 °C’de kalsine edilen pigmentlerin kromit konsantrasyonuna bağlı olarak reflektans eğrilerinin değişimi.....	89
6.23 % 40 kromit içeren kromit-hematit karışımının farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu sonucu üretilen pigmentlerin XRD paternleri.....	90
6.24 Kromit I ve hematit ile 1200 °C’de kalsine edilerek üretilen pigmentlere ticari pigment ve ferrokrom ilavesinin porselen karoda oluşturduğu renkler.....	94
6.25 Fe ₂ O ₃ - Mn ₂ O ₃ faz diyagramı (bixbyite: Mn ₂ O ₃ , hematit: Fe ₂ O ₃ , hausmanit: Mn ₃ O ₄ , spinel: MnFe ₂ O ₄).....	97
6.26 Manganezli doğal hammadde (MD) ve hematitle (H) hazırlanan pigment tozları.....	98
6.27 Kompozisyonları Çizelge 6.14’de verilen pigmentlerin porselen karoda oluşturduğu renkler.....	98

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>	
6.28	Manganez içeren hammadde ve hematit ile farklı kompozisyonlarda hazırlanarak 1100 °C'de kalsine edilen pigmentlerin XRD paterni.....	100
6.29	Porselen karo bünye içindeki pigment (M13) oranına bağlı olarak L* değerinin ve reflektans eğrilerinin değişimi.....	101
6.30	Farklı konsantrasyonlarda pigment (M13) ve ticari siyah pigment (TP) ilavesiyle renklenen porselen karolar.....	102
6.31	Döner kalsinasyon fırını.....	103
6.32	% 50 hematit ve %50 ferrokrom kompozisyonunda 1200 °C'de farklı sürelerde döner fırında kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri.....	105
6.33	Hematit ve ferrokrom ile döner fırında kalsine edilen pigmentlerle renklendirilen porselen karolar.....	107
6.34	Metalik ferrokrom ve hematit ile döner fırında kalsine edilerek üretilen pigmentlerde tüp içerisinde oluşan sinterlenmiş tabakanın a) üstten ve b) önden görünüşü.....	108
6.35.	Metalik ferrokromun TG eğrisi.....	109
6.36	% 40 Kromit - % 60 hematit ile farklı sıcaklık ve sürelerde döner fırında kalsine edilen pigmentler ile renklendirilen porselen karolar.....	111
6.37	% 40 Kromit ve % 60 hematit kompozisyonunda kamara fırın ve döner fırında 1200 °C'de 5 saat kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri.....	112
6.38	% 65.6 Fe ₂ O ₃ ve % 34.4 Cr ₂ O ₃ kompozisyonunda döner fırın ve kamara fırında 1200 °C'de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri.....	114

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Görünür bölge renklerine ait dalga boyu, enerji ve frekans değerleri.....	8
2.2 Yarı iletken malzemelere ait bant boşluk enerjileri ve oluşturdukları renkler.....	15
3.1 Bazı katyonlara ait iyon yarıçapları.....	26
3.2 DCMA sisteminde inorganik pigmentlerin kristal yapıları ve renkleri.....	27
6.1 Hammaddelerin EDX ve XRF ile belirlenen kimyasal analizleri.....	53
6.2 Hammaddelerin tane boyut dağılımları.....	56
6.3 Ticari siyah pigmentlerin EDX ile belirlenen kimyasal analizleri.....	57
6.4 Ticari siyah pigmentlerin tane boyut dağılımları.....	57
6.5 % 60 Hematit, % 40 Ferrokrom bileşiminde farklı tane boyutunda üretilen pigmentlerin porselen karo bünyedeki renk değerleri.....	59
6.6 Farklı hematit ve ferrokrom kompozisyonunda hazırlanan ve 1200 °C’de kalsine edilen pigmentlerin EDX ile belirlenen kimyasal analizleri.....	61
6.7 1200 °C’de ikinci kez kalsine edilen pigmentlerin porselen karo bünyedeki renk değerleri.....	68
6.8 Farklı oranlarda mineralleştirici (KNO ₃) içeren pigmentlerin porselen karoda renk değerleri.....	70
6.9 Farklı ısıtma rejimlerinde kademeli olarak kalsine edilen pigmentlerin granit bünyedeki renk değerleri.....	72
6.10 Kromit I + Hematit ile 1200 °C’ de kalsine edilerek üretilen pigmentlerin % 3 oranında porselen karoya ilavesiyle elde edilen L*a*b* renk değerleri.....	86
6.11 Kromit II + Hematit ile 1200 °C’ de kalsine edilerek üretilen pigmentlerin % 3 oranında porselen karoya ilavesiyle elde edilen L*a*b* renk değerleri.....	86

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.12 NaCl, KCl, Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , H ₃ BO ₃ ve CoO ilave edilerek hazırlanan pigmentlerin granit bünyedeki renk değerleri.....	91
6.13 Kromit ve hematit kompozisyonuna ferrokrom ve ticari siyah pigment ilavesiyle üretilen pigmentlerin porselen karo bünyedeki renk değerleri...	93
6.14 Fe-Mn ile hazırlanan pigment kompozisyonları.....	96
6.15 % 3 oranında pigment içeren renkli porselen karoların L*a*b* değerleri..	99
6.16 % 50 Hematit ve %50 Ferrokrom kompozisyonunda 1200 °C’de farklı sürelerde döner fırında kalsine edilen pigmentlerin porselen karoda renk değerleri.....	106
6.17 % 50 Hematit ve % 50 Ferrokrom kompozisyonu ile döner fırında farklı ısıtma rejimlerinde kalsine edilen pigmentlerin porselen karodaki renk değerleri.....	107
6.18 % 40 Kromit ve % 60 hematit kompozisyonunda döner fırında kalsine edilen pigmentlerin porselen karodaki L*a* b* renk parametreleri.....	110
6.19 Fe ₂ O ₃ ve Cr ₂ O ₃ ile hazırlan ve farklı sıcaklıklarda kamara ve döner fırınlarda kalsine edilen pigmentlerin granit bünyedeki L*a*b* değerleri..	113
6.20 Fe-Cr siyah pigmentlerin \$/ton biriminde hammadde maliyeti.....	116

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Seramik sektörü, kaplama malzemeleri (yer ve duvar karosu, porselen karo), sağlık gereçleri ve sofra eşyalarından oluşan geniş bir ürün grubuna sahiptir. Bu grup içerisinde, en önemli ve en hızlı gelişen ürünler, seramik kaplama malzemeleridir. Seramik kaplama malzemeleri grubuna en son dahil olan granit seramikler, estetik ve teknolojik üstünlükleri nedeniyle, sırlı yer karolarının yerini almayı başarmıştır. Doğal renkte ya da çeşitli renklendiricilerin ilavesiyle mat ya da parlatılmış olarak sır özelliği kazandırılmış tek bir bünyeden oluşan bu ürünler, gerçekte yumuşak porselen sınıfına dahil olup, aynı zamanda “porselen karo” olarak da adlandırılmaktadır.

Ülkemiz, özellikle 1990 yılından sonra yapılan yatırımlar ile, bugün dünya seramik karo üretiminde söz sahibi olmayı başarmıştır. Türkiye, yaklaşık olarak 220 milyon m²'yi bulan üretimi ile dünyanın altıncı, Avrupa'nın ise İtalya ve İspanya'dan sonra üçüncü büyük seramik karo üreticisi konumundadır. Dünya tüketiminin % 3.5'ini ve Avrupa tüketiminin ise, % 11'ni karşılamaktadır.

Seramik ürünlerin renklendirilmesinde kullanılan pigmentler, ürünün estetik görünümünü ve özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Seramik sır ve bünyelerin renklendirilmesinde, doğal hammaddeler, metal oksitler veya birden fazla metal oksit içeren özel olarak hazırlanmış inorganik renkli mineraller kullanılmaktadır.

Doğal pigmentler, ucuz olmalarına rağmen kompozisyon kararlılığının zayıf olması ve safsızlıklar içermeleri nedeniyle, seramiklerin renklendirilmesinde daha az kullanılmaktadır. Metal oksitler ise, kalsine olmadıkları için zayıf renklendirme potansiyeline ve yüksek sıcaklıkta düşük kararlılığa sahiptirler. Sır ya da bünye ile reaksiyona girerek, istenmeyen renklenmelere ve kaplama hatalarına neden olabilirler. Seramik sır ve bünyelerin renklendirilmesinde en yaygın olarak sentetik inorganik pigmentler kullanılmaktadır. İnorganik pigmentler, metal oksitler veya metal oksit

içeren hammaddelerin, yüksek sıcaklıklarda (800-1400 °C) ısıl işlemden geçirilmesiyle üretilirler. Pigmentler, sıra bileşimi içerisinde ergimezler ve kristal yapılarını koruyarak küçük taneler halinde dağılırlar. Bu tür pigmentler ile oluşturulan rengin sürekliliği ve kararlılığı kolaylıkla sağlanabilmekte ve dekoratif hatalar önlenebilmektedir.

Yaygın olarak kullanılan inorganik siyah pigmentler, demir oksit veya demir-krom oksit sistemlerinden oluşmaktadır. $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ hematit pigmentleri özellikle ZnO'ce fakir sıklarda ve porselen bünyelerde iyi sonuç verirler. Murdock ve Eppler (1988), $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ siyah hematit pigmentlerinin ZnO içeren sıklarla etkileşime girerek, spinel yapıda ZnO- $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ kahverengi pigmentine dönüştüğünü faz analizleri ile tespit etmişlerdir. $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ siyah pigmenti ile ZnO içeren şeffaf sıra arasında meydana gelen etkileşimler taramalı elektron mikroskobu ve enerji saçılımlı x-ışınları analizi ile de tespit edilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda, pigmentin siyah renginin, pigment tanelerine sırdan Zn'nun difüzyonu ile kahverengiye dönüştüğü belirtilmiştir (Özel ve Turan, 2003). Sıklarda kullanılan siyah pigmentler ise, Fe ve Cr'a ilave olarak, Co, Mn, Ni gibi geçiş elementlerini içeren, karmaşık spinel yapısına sahiptirler. Ülkemizde sadece porselen karo (granit) üretiminde yılda ortalama 2200 ton pigment kullanılmaktadır. Kullanılan bu pigmentlerin % 60'ını siyah pigmentler oluşturmaktadır. Sırdaki kullanılan pigment miktarı ise, ürün talebine ve ürün özelliklerine göre değişim göstermekle beraber yılda ortalama 1350 ton civarındadır (Özel, 2004).

Bileşiminde, Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 ve CuO içeren doğal hammaddeler, seramik ürünlerde renklendirici olarak değerlendirilmektedir. Bu bağlamda, birçok araştırmacı doğal renklendiricilerden yola çıkarak, bu hammaddeleri gerek sıra, gerekse bünye renklendiricisi olarak kullanmışlardır. Ülkemizde, bol miktarda bulunan doğal ve ucuz hammaddelerle pigment üretimine yönelik çalışmalarda, kromit ve limonit cevherleri ilk sırada yer almaktadır.

Kromit cevherinin, gerek ham, gerekse kalsine edilerek farklı sıra kompozisyonlarında renklendirici etkisi denenmiş ve özellikle kalsine kromit ile ilgili çekici kahve renk tonları bulunmuştur (Dündar ve Çakı, 1987; Mete ve Çam, 1998;

Çakı vd., 2001). Küçük (2001) ve Özel (2004), tarafından yapılan çalışmalarda, kromit ve limonit cevherleri, saf ve pahalı olan demir sülfat ve krom oksit tozları yerine kullanılarak, ticari pigmentlerin özelliklerine oldukça benzer ve düşük maliyette kahverengi pigment üretimi gerçekleştirilmiştir. Doğal kromitin, porselen karolarda renklendirici etkisinin araştırıldığı çalışmalarda ise, kromit ile düşük oranlarda CoO ya da ticari siyah pigmentler birlikte kullanıldığında, sentetik inorganik siyah pigmentlere kıyasla daha ucuz bünye renklendirilmesi sağlanmıştır (Bondioli, et al., 1997; Biffi, 1999). Pigment üretiminde doğal hammaddelerin kullanılabilirliğinin araştırıldığı diğer çalışmalarda, Eskişehir Mihaliççik yöresinde çıkarılmakta olan limonitin saten ve opak duvar karosu sırlarında renklendirici etkisi araştırılmıştır. 700 °C'de kalsine edilen limonitin, % 5 oranında saten ve opak duvar karosunda kullanılabileceği ve düşük maliyetli pigmentlerin üretilebileceği belirtilmiştir (Karasu vd, 2000b; Tosuner, 2001).

Günümüzde artan sanayileşme ile birlikte, doğal hammadde rezervlerinin giderek azalması, pek çok endüstri kuruluşunda katı atıkların alternatif hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesini gündeme getirmektedir. Üretim sonrası açığa çıkan atıklar, hammadde ve ürün kaybının yanı sıra, bu atıkların depolanması, taşınması ve bertaraf edilmesi de işletme açısından ciddi maliyetler oluşturmaktadır. Atık malzemelerin yeniden değerlendirilmesinin bir diğer nedeni ise, çevre kirliliği ve insan sağlığına olan olumsuz etkilerinin sıkça gündeme gelmesidir. Bu atıkların büyük çoğunluğunu, metalurji sektörüne ait ağır metalleri içeren atıklar (demir-çelik fabrikalarındaki yüksek fırın cürufları, kumlama atıkları, alüminyum fabrikasında boksit ve nefelin çamuru atıkları, Cr-Ni kaplama prosesi atıkları, otoklav atıkları, bakır ve çinko fabrikalarındaki cüruflar ve kekler ve sözü edilen tüm endüstri kuruluşlarına ait tozlar, küller vb.) oluşturmaktadır.

Son yıllarda, bütün endüstri kuruluşlarında olduğu gibi, seramik sektöründe de çeşitli endüstri kuruluşlarının atık ve yan ürünlerinin alternatif hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesine yönelik çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu çalışmaların önemli bir kısmını ise, pigment üretimi oluşturmaktadır. Ülkemizde Seydişehir Alüminyum fabrikası kırmızı çamur atığından (% 35 Fe₂O₃), üretilen pigmentlerin, duvar ve yer karosu sırları ile porselen karo bünyesinde değerlendirilebilirliği araştırılmıştır. Bu

çalışmalarda, kırmızı çamur kalsine edildikten sonra, çeşitli metal oksit ilaveleri yapılarak renklendirme özellikleri incelenmiş ve CoO, Cr₂O₃ ile siyah renk şiddeti yüksek pigment elde edilmiştir (Akgün, 2003; Karasu vd., 2004a). Metal içeriği yüksek Cr/Ni kaplama prosesi ve demirce zengin galvenizleme prosesi, sulu çamur atıkları ile Fe-Cr-Ni spinel yapıda, ticari pigmentlere benzer özelliklerde ve daha ucuz siyah pigment üretimi gerçekleştirilmiştir. Atıklarla yapılan diğer bir çalışmada ise, demir içerikleri yüksek çeşitli endüstriyel atıklar (Samsun bakır işletmeleri cüruf atığı, pirit atıkları, kumlama atıkları) Fe-Cr siyah ve kahverengi pigment üretiminde değerlendirilmiştir (İnceefe, 2003; zel, 2004).

Pigment maliyetini belirleyen en önemli unsur kullanılan hammaddelerin fiyatıdır ve saf oksitlerden hareketle üretilen pigmentler daha yüksek maliyet getirmektedir. Bu nedenle, pigment üretiminde saf oksitlere nazaran daha ucuz olan alternatif hammaddelerin kullanılabilirliğinin araştırılması önem kazanmaktadır. Bu çalışmada, öncelikle granitlerin renklendirilmesinde mevcut kullanım alanına sahip siyah pigmentlerin karakterizasyonu yapıldıktan sonra, saf oksitlere göre daha ucuz ve kompozisyonu kararlı ferrokrom ve hematit endüstriyel ürünleri ile farklı bileşimdeki doğal hammaddeler kullanarak porselen karo bünyesi için siyah pigment üretimi ve üretilen pigmentlerin karakterizasyonu yapılacaktır. Daha sonra kamara fırında optimize edilen hammadde kompozisyonları döner fırında kalsine edilerek, döner fırın kalsinasyonunun, kamara fırınlara göre etkisi araştırılacaktır.

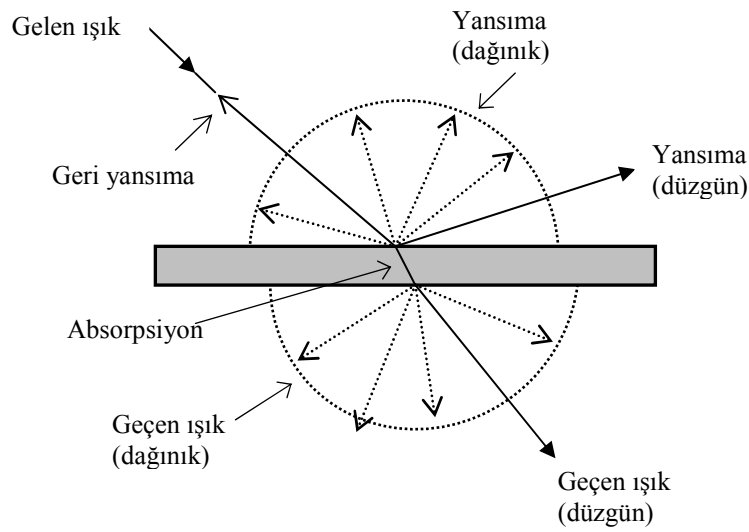
BÖLÜM 2

RENK

2.1. Renk Oluşumu

Renk, ışığın meydana getirdiği fiziksel bir olgudur. Bu nedenle, renk oluşumunu açıklayabilmek için, öncelikle renk olmaksızın ışığın doğasını tanımlamak gerekir. Işık, elektromanyetik enerji (radyasyon) üreten ve foton adı verilen çok küçük parçacıklardan oluşur. Tüm parçacıklar gibi, fotonların da dalga boyları ve frekansları vardır. Fotonlardan oluşan bir ışık demeti, hiç bir engelle karşılaşmazsa düz doğrultuda ve sapmadan yayılır. Fotonlar bir cisme çarptıklarında ise, cismin şeffaf olup olmamasına göre yansır veya kırılırlar. Bu olaylar sonucunda malzeme renkli ya da renksiz olarak görünür.

Işık demeti yarı saydam olan bir malzeme üzerine gönderildiğinde, ışık ile malzeme arasında Şekil 2.1’de görülen bir takım etkileşimler meydana gelir. Gelen ışığın bir kısmı malzemeye çarparak geri yansırken, bir kısmı kırınımına uğrayarak geçer ya da malzeme içinde soğurur.



Şekil 2.1. Yarı saydam malzeme ile ışık demeti arasında meydana gelen etkileşimler (Berns, 2000)

Geçirim: Işık, malzeme içerisinde özelliklerini değiştirmeden geçebilir. Bu durum saydam olarak adlandırılan malzeme boyunca geçirim olarak adlandırılır. Eğer malzeme renksiz ise, malzemenin iki yüzeyinden yansıyan ışınlar haricinde tamamı geçer. Bu yansıma ışık saçılmasında önemli olup, malzemenin kırınım indisine bağlı olarak değişir. Işık saydam malzemelerin içinden geçerken hızı düşer ve bunun sonucunda ara yüzeyde kırınım meydana gelir. Malzemenin kırınım indisi (n), ışığın vakumdaki hızının (c), hava ortamındaki hızına (v) oranı ile hesaplanır:

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.1)$$

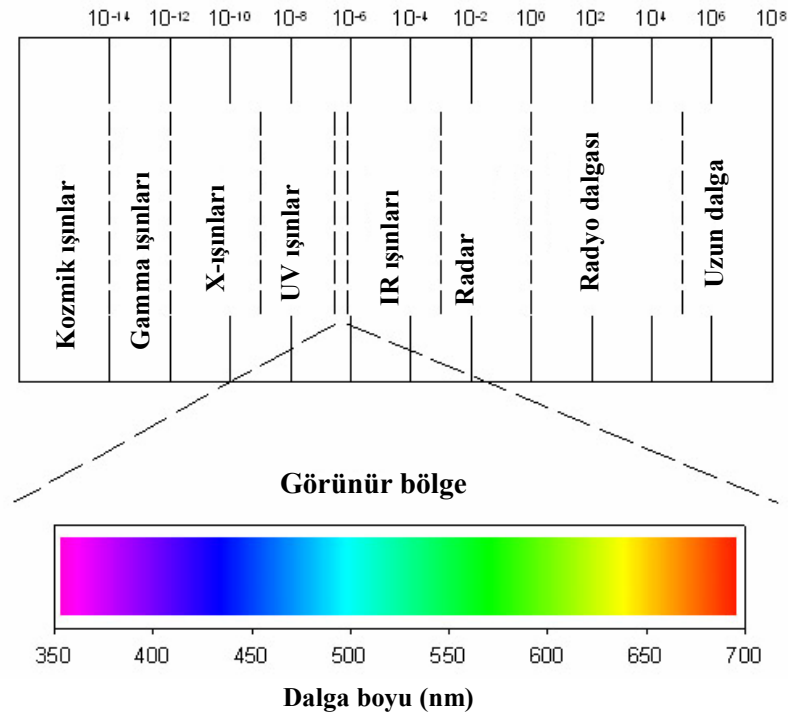
Burada, n'nin değeri ışığın dalga boyuna bağlıdır. Bu etki cam prizmadan geçirilen beyaz ışık demetinin renklenmesi ile açıklanır. Her bir renk farklı oranlarda kırılarak camdan geçer ve bu olay renk çeşitlenmesi ile sonuçlanır (Berns, 2000).

Elektromanyetik yayının ortamda yavaşlaması sonucu elektronik polarizasyon meydana gelir. Ortamdaki atomların ya da iyonların büyüklüğü elektronik polarizasyonu oldukça etkiler. Büyük atomlar elektronik polarizasyonu artırır ve bu şekilde hız azalmasıyla kırınım indisi artar. Kübik kristal yapıya sahip seramik ve camların kırınım indisi kristalografik yönden bağımsızdır. Kübik olmayan kristaller ise anizotropik kırınım indisine sahiptir.

Yansıma: Işık, yarı saydam olan bir malzeme üzerine gönderildiğinde, yüzey özelliklerine bağlı olarak iki şekilde yansır: Eğer yüzey çok düzgün ise ayna yansıması meydana gelir. Bu durumda, gelen ışığın açısı ile yansıyan ışığın açısı birbirine eşittir. Eğer yüzey biraz pürüzlü ise, yüzeyden saçılan ışınlar ile dağınık yansıma gerçekleşir ve gelen ışığın açısı ile yansıyan ışığın açıları farklıdır. Dağınık yansıyan ışık ile malzeme arasındaki etkileşim çok daha güçlü olduğu için rengi, düzgün yansıyan ışığa göre daha güçlü bir şekilde ortaya çıkarır. Örneğin, açık havada düzgün su yüzeyi bulutların beyaz ya da gökyüzünün mavi rengini yansıttığı için parlak mavi, fırtınalı havada dalgalı su yüzeyi ise gri ya da beyaz görünür (Nassau, 2001).

Soğurma (Absorpsiyon): Absorpsiyon, ışık enerjisinin ısı enerjisine dönüşmesi sonucunda meydana gelir. Bir dalga boyu, eşlenmemiş bir elektronu yüksek enerji seviyesine ulaştırmak için yeterli enerjiyi taşıdığında, dalga boyunun enerjisi elektron tarafından tamamen absorplanır. Bu durumda ışık enerjisi, elektron orijinal konumuna geldiğinde ısıya dönüşür. Bu, belirli bir dalga boyunun (veya rengin) elektromanyetik spektrumdan ayrıldığı ya da absorplandığı anlamına gelir. Geçiş elementlerinin (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, V) tamamen dolu olmayan d kabukları eşlenmemiş elektron oluşturabilirler ve bunlar renkli elementler olarak adlandırılırlar. Geçiş metallerinin yanı sıra f kabuğu tamamen dolu olmayan bazı nadir toprak alkali elementleri de (Ce, Pr, Eu vb.) renklendirici element gibi davranabilir (Nassau, 2001).

Elektromanyetik spektrum, radyoaktif malzemelerden yayılan gama ışınlarından oluşan kısa dalga boylarından, yüzlerce metreye varan radyo dalgalarına kadar sayısız denecek kadar çok ışın içerir. Elektromanyetik spektrum Şekil 2.2'de gösterilmiştir (Field, 2004).



Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum (Field, 2004)

Görünür ışık, dalga boyları ya da frekansların sürekli bir dizilimini içerir. Görünür bölgede ışığın dalga boyu 400 ile 700 nm aralığında değişir. Bu bölge, yeşil, mavi ve kırmızı olarak üç geniş renk bandına bölünebilse de, gerçekte 400-700 nm arasında sonsuz varyasyonda renk elde edilebilir. Kıızıl ötesi ve mor ötesi ışınlar arasında kalan görünür bölge renklerinin dalga boyları, enerjileri ve frekansları Çizelge 2.1’de verilmiştir (Field, 2004).

Çizelge 2.1. Görünür bölge renklerine ait dalga boyu, enerji ve frekans değerleri (Field, 2004)

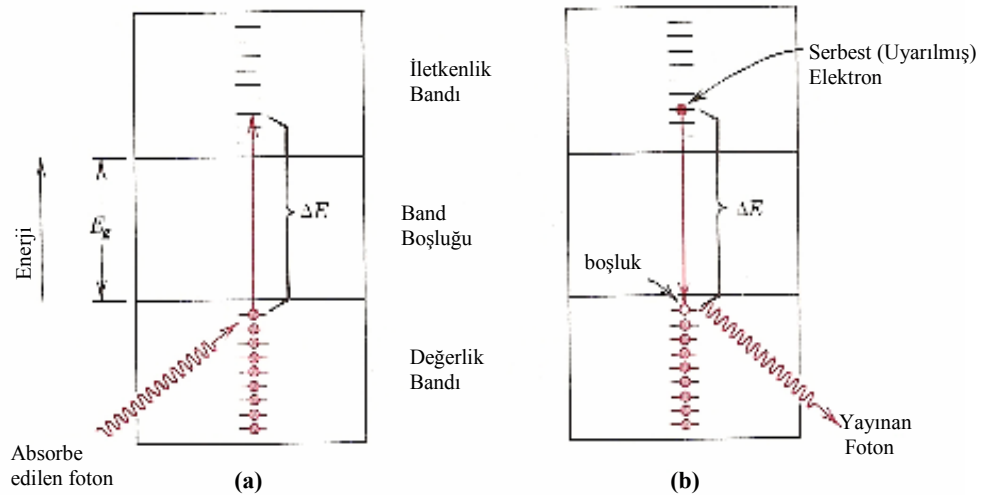
Renk	Dalga boyu (nm)	Enerji (eV)	Frekans (Hz)
Kızıl ötesi	1000	1.24	3.00×10^{14}
Kırmızı	700	1.77	4.28×10^{14}
Turuncu	620	2.00	4.84×10^{14}
Sarı	580	2.14	5.17×10^{14}
Yeşil	530	2.34	5.66×10^{14}
Mavi	470	2.64	6.38×10^{14}
Mor	400	2.95	7.14×10^{14}
Mor ötesi (yakın)	300	4.15	1.00×10^{15}
Mor ötesi (uzak)	200	6.20	1.50×10^{15}

Renk, görünür bölgede ışığın absorpsiyonu sonucu oluşur. Bu tür absorpsiyonda elektron geçişi gerçekleşmelidir. Malzeme gelen ışığın bir kısmını absorplarsa renkli görünür, ancak hala saydamdır. Işığın tamamı malzeme tarafından absorplanırsa siyah ya da opak olarak adlandırılır. Bir dalga boyu malzeme tarafından absorplandığında, geriye kalan dalga boyları malzemedan geçer. İnsan gözü geçen dalga boyunun rengini görür. Örneğin, olivin $[(Mg,Fe)_2SiO_4]$ bileşimindeki Fe^{+2} kırmızı ışığı absorplar ve olivin yeşil renkli olarak gözükür. Görünür renk, absorplanan rengin tamamlayıcı rengi olarak adlandırılır. Örneğin, 400 nm dalga boyuna sahip mor rengin tamamlayıcı rengi sarı iken, 700 nm dalga boyuna sahip kırmızı rengin tamamlayıcı renkleri mavi ve yeşildir (Richerson, 1982).

Metalik olmayan malzemeler görünür ışıktaki opak ya da geçirgen (saydam) olabilirler. Bu malzemeler saydamsa, genelde renkli gözükürler. Metalik olmayan malzemeler üç temel mekanizma ile ışığı soğururlar. Bu soğurma malzemelerin geçirgenlik karakteristiklerinden de etkilenir.

Birinci mekanizma, elektronik polarizasyondur ve atomların ışık frekansları için önemlidir. İkinci mekanizma, elektron taşınmasını içerir. Bu taşınma, malzemelerin elektron enerji bant yapısına bağlıdır. Burada, uyarılmış atomun bant boşluğuna geçmesi ile absorpsiyon meydana gelir. Üçüncü mekanizma ise, bant boşluğunun içine yerleşmiş olan safsızlık ya da hataların enerji seviyelerinin elektron geçişi ile bağlantısıdır.

Elektron, yaklaşık olarak dolu olan değerlik (valans) bandından, bant boşluğuna geçerek, boş durumda olan iletkenlik bandının içine girilmesiyle uyarılmış olur. Serbest elektron iletkenlik bandına girdiğinde değerlik bandında boşluk yaratır (Şekil 2.3 a).



Şekil 2.3. (a) Metalik olmayan malzemeler için foton absorpsiyon mekanizması. Elektronun bant boşluğu boyunca uyarılması ve geride boşluk bırakması. Foton absorpsiyon enerjisi ΔE , bant boşluğu enerjisinden (E_g) büyük olmalıdır. (b) Bant boşluğu boyunca direkt elektron geçişi ile ışık fotonunun yayınımlı (Callister, 1994).

Elektronun uyarılması ile ışık fotonu absorplanır. Uyarılma enerjisinin (ΔE), absorbe edilen fotonun frekansı ile olan ilişkisi aşağıda Bohr eşitliği ile verilmiştir:

$$\Delta E = h\nu \quad (2.2)$$

$$\Delta E = hc/\lambda \quad (2.3)$$

Burada, h (4.13×10^{-15} eV.s) planck sabiti, ν frekans, c (3×10^8 m/s) ışık hızı ve λ dalga boyudur. Bu uyarılmalar ve ona bağlı olarak absorpsiyon, sadece fotonun enerjisi band boşluğunun enerjisinden (E_g) büyük olduğu durumlarda gerçekleşir.

$$h\nu > E_g \quad (2.4)$$

$$hc/\lambda > E_g \quad (2.5)$$

Görünen ışığın maksimum dalga boyu (λ_{\max}) 700 nm ve minimum dalga boyu (λ_{\min}) 400 nm civarındadır. Buna göre, görünür ışığın absorplanması için gerekli olan minimum ve maksimum bant boşluk enerjisi aşağıdaki gibi hesaplanır:

$$\begin{aligned} E_g (\text{min.}) &= h.c / \lambda (\text{max.}) \quad (2.6) \\ &= (4.13 \times 10^{-15} \text{ eV.s})(3 \times 10^8 \text{ m/s}) / 7 \times 10^{-7} \text{ m} \\ &= 1.8 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_g (\text{max.}) &= h.c / \lambda (\text{min.}) \quad (2.7) \\ &= (4.13 \times 10^{-15} \text{ eV.s})(3 \times 10^8 \text{ m/s}) / 4 \times 10^{-7} \text{ m} \\ &= 3.1 \text{ eV} \end{aligned}$$

Bu sonuçlara göre, bütün görünür ışık, elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesiyle tercihi olarak absorplanır. Yarı iletken malzemeler 1.8 eV'dan daha düşük bant boşluk enerjisine sahiptirler ve sonuçta bu malzemeler opaktır. Görünür ışığın bir kısmı, 1.8 eV ile 3.1 eV arasında bant boşluk enerjisine sahip malzemeler tarafından absorplanabilir ve bu malzemeler renkli olarak görünür. Daha yüksek bant boşluk enerjisi (>3.1 eV) değerine sahip malzemeler, eğer yüksek saflıktaysa saydam ya da renksiz olarak görünürler (Callister, 1994).

2.1.1. Renk oluşum mekanizmaları

Malzemelerde renk oluşumunu etkileyen çok sayıda neden bulunmaktadır. Renk oluşumunun temel mekanizmaları ve bunlara ait bazı örnekleri aşağıda verilmiştir (Nassau, 2001):

Titreşimler ve basit uyarılmalar

- Parlaklık, akkorluk: karbon ark, alev, lambalar
- Gaz uyarılmaları: buhar lambaları, bazı lazerler
- Titreşim ve rotasyonlar: su, buz, mavi gaz alevi

Ligant alan etkilerini içeren geçişler

- Geçiş metal bileşikleri: pek çok pigment, lazerler, bazı floresanlar
- Geçiş metal safsızlıkları: yakut, zümrüt, kırmızı demir cevheri

Moleküler orbitaller arasındaki geçişler

- Organik bileşikler: boyalar, biyolojik renklendiriciler
- Yük transferi: mavi safir, manyetit, pek çok pigment

Enerji bantlarını içeren geçişler

- Metaller: bakır, gümüş, altın, demir
- Saf yarı iletkenler: silisyum, elmas, galen
- Renk merkezleri: amatist, kuvars

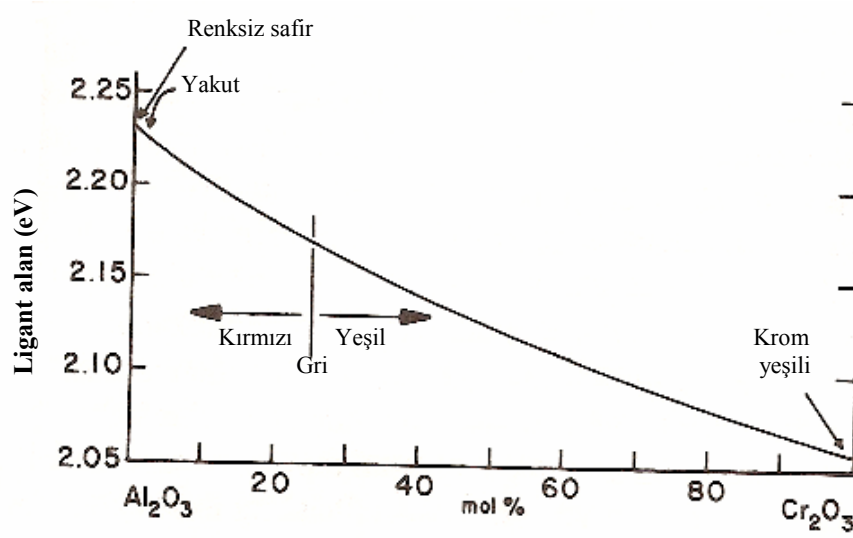
Geometrik ve fiziksel optik özellikler

- Kırılma, polarizasyon: gök kuşağı
- Saçılma: mavi gökyüzü, kırmızı gün batımı, mavi ay, mavi gözler
- Girişim: sabun köpüğü, kamera lensleri
- Difraksiyon: opal, pek çok sıvı kristaller, bazı biyolojik renkler

Çok sayıda pigment, değerli taş ve boyalarda renk, ligant alan etkilerini içeren geçişler ile oluşmaktadır. Renk, tamamen dolu olmayan d kabuğuna sahip geçiş elementleri veya f kabuğu tamamen dolu olmayan nadir toprak elementlerini içeren malzemelerde oluşur. Tamamlanmamış d ve f orbitallerinden oluşan metal iyonlarının enerji seviyeleri, etrafındaki iyonlardan etkilenmektedir. Bu durum iyonik ve kovalent bağlı malzemelerin elektron paylaşımı ile açıklanabilir:

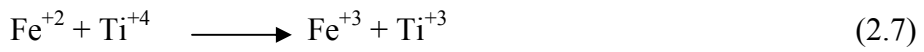
İyonik bağlı malzemelerde, atomun en dış yörüngesindeki elektron diğer bir atom tarafından kullanılmaktadır. Örneğin, sofr tuzu olarak bilinen NaCl'de Na atomu bir elektron vererek (+) yüklü, Cl atomu bir elektron alarak (-) yüklü hale gelir. Böylece her iki atomun da elektronları paylaşarak, çift olmayan elektronları kalmaz. Budurumda elektronların uyarılabilmesi için yüksek enerjiye ihtiyaç duyulur. Bu uyarılma ancak mor ötesi (ultraviöle) ışıkla gerçekleştirilebilir. Sonuç olarak, sofr tuzu düşük enerjiye sahip görünür ışığı absorbe edemez ve renksiz görünür. Benzer şekilde, kovalent bağlı malzemelerde elektronlar ortak olarak kullanılır. Örneğin, elmasta her bir C atomunun 4 elektronu, diğer C atomuyla paylaşılmaktadır. Dolayısıyla bütün elektron çiftleri doldurulduğundan saf elmas kristali renksizdir.

Korund ya da alümina (Al_2O_3) kristalinde, Al-O bağı % 60 iyonik, % 40 kovalenttir ve baskın olarak iyonik karakterdedir. Al ve O atomlarının tamamı paylaşılmıştır ve saf korund renksizdir. Al_2O_3 içerisine Cr_2O_3 ilave edildiğinde yakut elde edilir. % 0.5 ve % 2 Cr_2O_3 ilave edilmiş alüminada, Cr^{+3} iyonlarının Al_2O_3 kristal yapısına girmesiyle ligant alan zayıflar. Cr^{+3} iyonlarının oluşturduğu ligant alan görünür bölgenin mavi-yeşil renklerini absorbe eder ve sonuçta yakut göz alıcı kırmızı renkte görünür. % 25 Cr_2O_3 - % 75 Al_2O_3 kompozisyonunda sadece gri renk elde edilir ve bu durumda ligant alan enerjisi 2.15 eV'dur. Kompozisyonda krom oksit konsantrasyonu arttırıldığında, gri-yeşil renk, koyu yeşile dönüşür. Bu renk değişimi Cr_2O_3 'in daha düşük ligant alan enerjisine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 2.4'de ligant alan değişimine bağlı olarak Cr-Al sisteminde renk değişimi görülmektedir (Nassau, 2001).

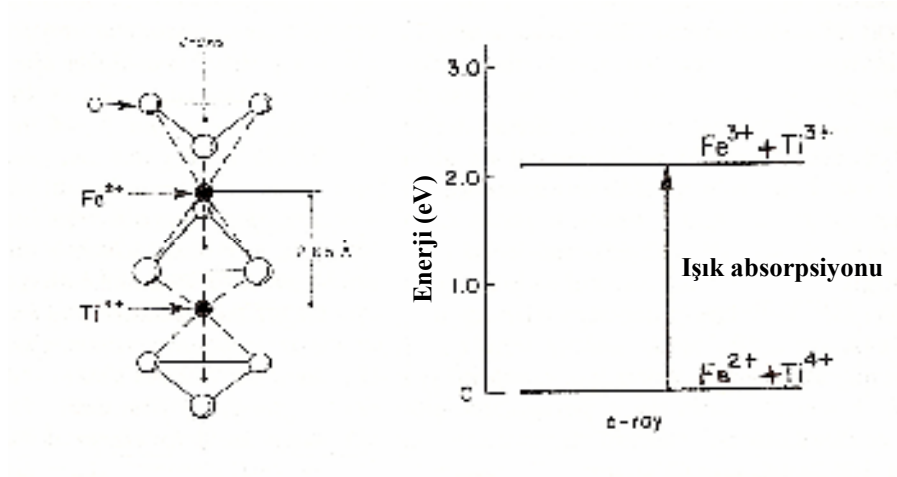


Şekil 2.4. Ligant alan değişimine bağlı olarak Cr-Al sisteminde renk değişimi (Nassau, 2001)

Moleküler orbitallerdeki elektronların, bir iyondan diğer bir iyonla transfer olduğu yük transferi mekanizması ile de ışık radyasyonu absorplanabilir. Fe^{+2} ve Ti^{+4} içeren safir bu mekanizmaya örnek olarak verilebilir. Alümina, % 1 oranında TiO_2 içerirse renksiz, Fe içerirse sarı renklidir. Fe ve Ti iyonlarının her ikisini de içerirse koyu mavi renkte görünür. Alümina içerisinde, Fe ve Ti iyonlarının yer almasıyla 6 oksijenden oluşan oktahedron bozulur. Fe genellikle Fe^{+2} ya da Fe^{+3} olarak yer alır. Fe^{+2} ve Ti^{+4} olduğunda, ikisi arasında etkileşim gerçekleşir:

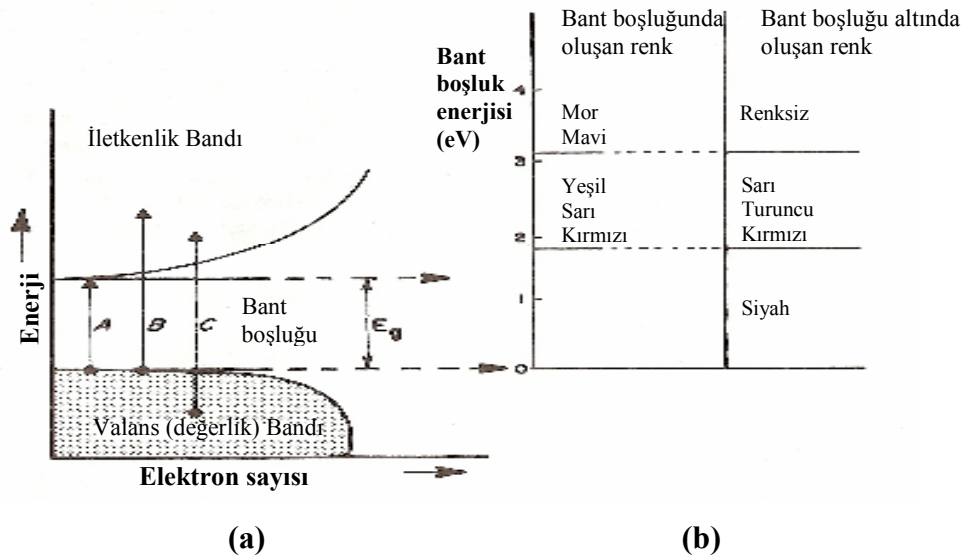


Fe^{+2} den Ti^{+4} e bir elektron transfer olduğunda Fe^{+3} ve Ti^{+3} dağılımı oluşur ve 2 eV'lık enerji değerine ulaşılır (Şekil 2.5). Sonuçta, 580 nm civarında kırmızı bölgede yoğun absorpsiyon gerçekleşir ve mavi renk görünür. Bu grupta, mavi safire ilave olarak, sarı ve kırmızı renkli pigmentler ve Fe içeren kahverengi ve siyah renkler yer alır (Nassau, 2001 and SCI, 2003).



Şekil 2.5. Mavi safirde Fe⁺² ve Ti⁺⁴ ile yük transferiyle oluşan ışık absorpsiyonu (SCI, 2003)

Renk, bazı yarı iletken malzemelerin bant boşluk enerjilerine bağlı olarak da oluşabilir. Şekil 2.6'da bant boşluğuna sahip malzemelerde ışık absorpsiyonu ve buna bağlı olarak renk oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 2.6. (a) Bant boşluğundaki malzemenin ışık absorpsiyonu, (b) bant boşluk boyutuna bağlı olarak renk değişimi (Nassau, 2001)

Işık absorpsiyonu A, B ve C şeklinde dikey oklarla belirtilmiştir. Burada, değerlik ve iletim bandı arasında yer alan bant boşluğunda elektronların enerji seviyesi yoktur. En düşük ışık enerjisi, değerlik bandının en yüksek seviyesinden, iletim bandının en düşük seviyesine giden A okuna göre absorplanır. Bu ışık enerjisi, bant boşluk enerjisi (E_g) ile ilişkilidir. Daha yüksek enerjiye sahip ışınların absorplanması B ve C okları ile gösterilmiştir (Nassau, 2001).

Bazı yarı iletken malzemelere ait bant boşluk enerjileri ve oluşan renkler Çizelge 2.2'de verilmiştir. Saf elmas ya da alümina gibi geniş bant boşluk enerjisine (5.4 eV) sahip malzemeler görünür bölgede ışığı absorbe etmezler ve bu malzemeler renksizdir. Geniş bant boşluğuna sahip bu tür yarı iletkenler yalıtkanlardır ve çoğunlukla kovalent bağlı malzemelerdir. Yalıtkan seramik malzemelerde, bazı safsızlıklar iletken olmayan bant boşluğunda yeni enerji seviyeleri oluştururlar. Burada fotonların sahip olduğu enerji, bant boşluğunu geçmek için gereken enerjiden daha düşük seviyededir. Elektron uyarımı ve buna bağlı olarak absorpsiyon, safsızlıkların ya da elektriksel aktif hataların bulunması sonucunda gerçekleşir.

Çizelge 2.2. Yarı iletken malzemelere ait bant boşluk enerjileri ve oluşturdukları renkler (Nassau, 2001)

Malzeme	Bant boşluk enerjisi (eV)	Renk
C (elmas)	5.4	Renksiz
ZnO	3.0	Renksiz
SiC	3.0	Renksiz
CdS	2.4	Sarı
$CdS_{1-x}Se_x$	2.3	Turuncu
HgS	2.0	Kırmızı
CdSe	1.6	Siyah
GaAs	1.3	Siyah
Si	1.1	Siyah
Ge	0.7	Siyah
PbS	0.4	Siyah

Örneğin, S^{-2} ve Cd^{+2} iyonları tek başlarına görünür absorpsiyon oluşturmazken, CdS bileşiği güçlü sarı renk oluşturur. CdS'de renklenme, elektronların yarı iletken bant boşluğuna geçişiyle gerçekleşir. CdS'ün sahip olduğu bant boşluk enerjisi 2.4 eV civarındadır. Bu nedenle CdS, enerjileri 2.4 eV'dan büyük ışınları absorplar. Gelen ışıktaki mavi ve mor renklere ait dalga boyları, elektronları iletim bandına taşımak için yeterli enerjiye sahiptir ve bu dalga boyları absorplanır. Uzun dalga boyları ise daha düşük frekansa sahiptir ve elektron geçişi için yeterli enerjileri yoktur. Bunların enerjisi 1.8 ile 2.4 eV arasındadır ve bu dalga boyları CdS'den geçer. Mavi ve mor renklere ait dalga boyları absorplandığı için, tamamlayıcı renk olarak CdS sarı renkte görünür. Mavi, mor ve yeşil renklerin absorpsiyonuna izin veren daha düşük bant boşluk enerjisi ise turuncu rengi üretir. Benzer şekilde, ateş kırmızısı pigmenti olarak adlandırılan HgS, düşük bant boşluk enerjisi (2.0 eV) nedeniyle kırmızı dışındaki tüm renkleri absorplar ve bu durum kırmızı renk oluşumuna neden olur (Nassau, 2001).

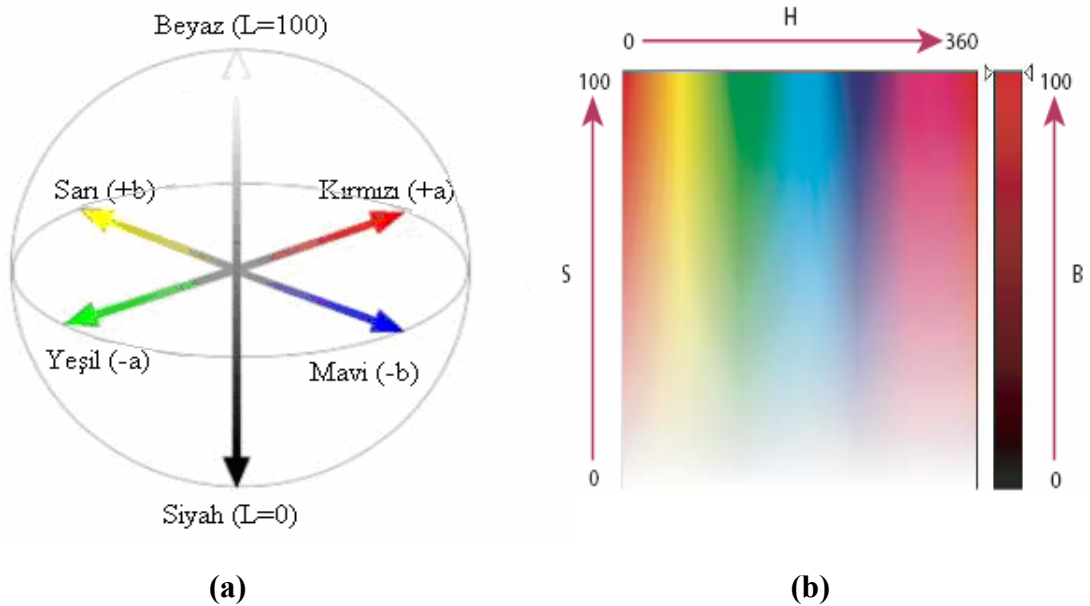
Bant boşluk enerjisinin 1.77 eV'dan (700 nm) küçük olduğu durumda, yani görünür bölge sınırında tüm dalga boyları absorplanır. Dar bant boşluğuna sahip bu tür yarı iletken malzemeler siyah renklidir. Örneğin, Si metali 1.1 eV bant boşluk enerjisine sahiptir ve elektronların bant boşluğuna geçişi için daha az enerji gerekir. Sonuç olarak, ışığın görünür dalga boyları absorplanır ve silisyum opak ve siyah olarak görünür. (Richerson, 1992).

Renk, kristal yapı hatalarına bağlı olarak da oluşabilir. Bu tür renk oluşumuna NaCl, KBr ve KCl gibi alkali halidler örnek olarak verilebilir. Bu malzemelerin kristalleri saf halde renksizdir. Ancak, kristaller alkali metal buharında ya da X-ışınları gibi yüksek enerji kaynağından saçınımına maruz kalarak ısıtıldıklarında, anyon boşlukları oluşur ve kristal renk değiştirir. Bu durum renk merkezi ya da F-merkez olarak adlandırılır. Görünen dalga boyları tutulan elektronlar tarafından absorplanır. F-merkez NaCl'de sarı, KBr'de mavi ve KCl'de bordo renk oluşturur (Richerson, 1992).

2.2. Renk Nasıl İfade Edilir?

Renkler, üç boyutlu koordinat sistemi ile ifade edilmekte olup, bu sistem renk aralığı ya da renk uzayı olarak adlandırılmaktadır. Bu üçlü koordinatlardan ilkinde renk, renk tonu (Hue) olmaksızın siyah, açık ya da koyu olarak ifade edilir. Bu koordinat aynı zamanda parlaklık ya da açıklık (Lightness) olarak da adlandırılır. İkincisinde ise renk (Hue), baskın dalga boyu ile karakterize edilir. Burada renkler kırmızı, sarı, mavi, yeşil gibi birbirinden ayırt edilebilir (Şekil 2.7a).

Bir rengi, sadece renk tonu ve açıklığı ile ifade etmek doğru değildir. Çünkü, ikisi de aynı açıklık ve renk tonuna sahip farklı iki nesneyi birbirinden ayırt etmek için üçüncü bir boyut olmalıdır. Bu da, grileşmeden hareketle kroma adı verilen renk doygunluğudur. Yüksek doygunluk canlı renkleri ifade ederken, düşük doygunluk rengin gri tonlarına yaklaşmasına neden olur (Şekil 2.7b).



Şekil 2.7. (a) Üç boyutlu renk küresi, (b) Renk çemberinde, renk (H), doygunluk (S) ve parlaklık (B) (Field, 2004).

Renk uzayları ya da sistemleri, renkleri tanımlamak için kullanılan matematiksel modellerdir. Renkleri, üç boyutlu uzay ortamında kromatik olarak karakterize etmek için çeşitli renk sistemleri geliştirilmesine rağmen, günümüzde en yaygın olarak CIE (Commission Internationale d'Eclairage) sistemleri kullanılmaktadır.

İlk olarak, 1931 yılında geliştirilen CIE XYZ renk sistemi, diğer CIE renk sistemlerinin temelini oluşturmaktadır. Bu sistemde standart aydınlatıcı (A, B, C, D₅₀, D₆₅, E, F) ve gözlemciler (2°, 10°) ile değişik objeler üzerinden toplanan renk verileri, X, Y ve Z değerleriyle eşleştirilmiştir. Renk eşleştirme fonksiyonları, insanların bütün renkleri algılayabilmesi için olması gereken birincil renklerin (kırmızı, yeşil, mavi) değerleridir. X, Y ve Z koordinatları bu üç renge tahsis edilmiştir.

Bu sistemde, $X=Y=Z=1/3=0.133$ noktası teorik olarak beyaz rengi vermektedir. Bu noktadan uzaklaştıkça renk doygunluğu artar. Ancak, bu sistemde siyah renk karakterize edilemediği için daha sonraki yıllarda geliştirilmesi gerekli hale gelmiştir. En son olarak, 1976 yılında geliştirilen CIELAB (CIE L*a*b*) ve CIE L*C*H* sistemi bir rengin aynı anda hem kırmızı hem de yeşil, ya da benzer şekilde hem sarı hem de mavi olamayacağı prensibine göre tasarlanarak, uluslar arası renk ölçüm sistemi olarak kabul edilmiştir (Berns, 2000).

CIELAB renk sisteminde bütün renkler üç boyutlu uzay ortamında yer almaktadır. Genellikle, doğal gün ışığına en yakın özelliklere sahip D₆₅ standart aydınlatıcısı ışık kaynağı olarak kullanılır. Gözleyici X, Y ve Z koordinatlarına ayarlanır. Numune üzerinden yansıyan ışınlar, X, Y, Z algılayıcı spektral filtrelerinden geçer, algılayıcıda veriler toplanır ve bilgisayar ortamında renk eksenindeki yeri belirlenir. L* açıklık eksenini olarak adlandırılır ve L*=0 siyah, L*=100 beyaz rengi karakterize eder. Yatay ekseninde yer alan a* değeri yeşil-kırmızı, dikey ekseninde yer alan b* değeri ise mavi-sarı renkleri verir (Eppler, 2000).

CIE sisteminde, L*a*b* ve L*C*h* parametrelerinin, X, Y ve Z koordinatlarına bağlı olarak hesaplandığı eşitlikler aşağıda verilmiştir (Eppler, 2000):

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad (2.7)$$

$$a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \quad (2.8)$$

$$b^* = 200[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \quad (2.9)$$

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad (2.10)$$

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (2.11)$$

$$h^* = \arctan(b^*/a^*) \quad (2.12)$$

CIELAB ve CIELCH renk uzayları üniformdur ve iki nesnenin renk özellikleri birbirine göre kıyaslanabilir. Burada, renk farklılıkları $\Delta L^* \Delta a^* \Delta b^*$ veya $\Delta L^* \Delta C^* \Delta H^*$ olarak sembolize edilir (Şekil 2.9). CIELAB diyagramında, $\Delta L^* \Delta a^* \Delta b^*$ değerleri ile iki renk arasındaki toplam değişim mesafesi ya da fark, ΔE olarak adlandırılır.

$$\Delta L^* = L^*_{\text{numune}} - L^*_{\text{standart}}; \quad +\Delta L^* : \text{standarda göre daha açık}$$

$$-\Delta L^* : \text{standarda göre daha koyu}$$

$$\Delta a^* = a^*_{\text{numune}} - a^*_{\text{standart}}; \quad +\Delta a^* : \text{standarda göre daha kırmızı}$$

$$-\Delta a^* : \text{standarda göre daha yeşil}$$

$$\Delta b^* = b^*_{\text{numune}} - b^*_{\text{standart}}; \quad +\Delta b^* : \text{standarda göre daha sarı}$$

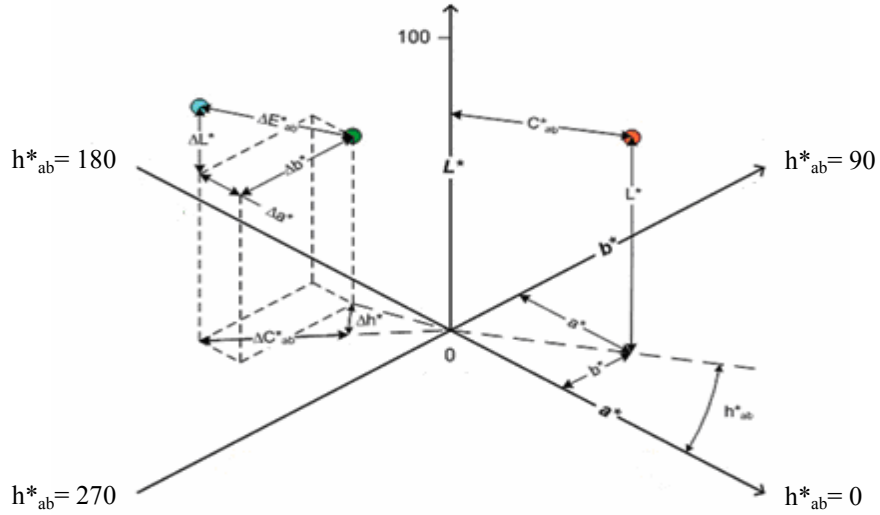
$$-\Delta b^* : \text{standarda göre daha mavi}$$

$$\Delta C^* = C^*_{\text{numune}} - C^*_{\text{standart}}; \quad +\Delta C^* : \text{standarda göre daha berrak}$$

$$-\Delta C^* : \text{standarda göre daha berrak}$$

$$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})]^{1/2} \quad (\text{Toplam renk değişimi})$$

$$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^{*2} + \Delta C^{*2} + \Delta H^{*2})]^{1/2} \quad (\text{Toplam renk değişimi})$$



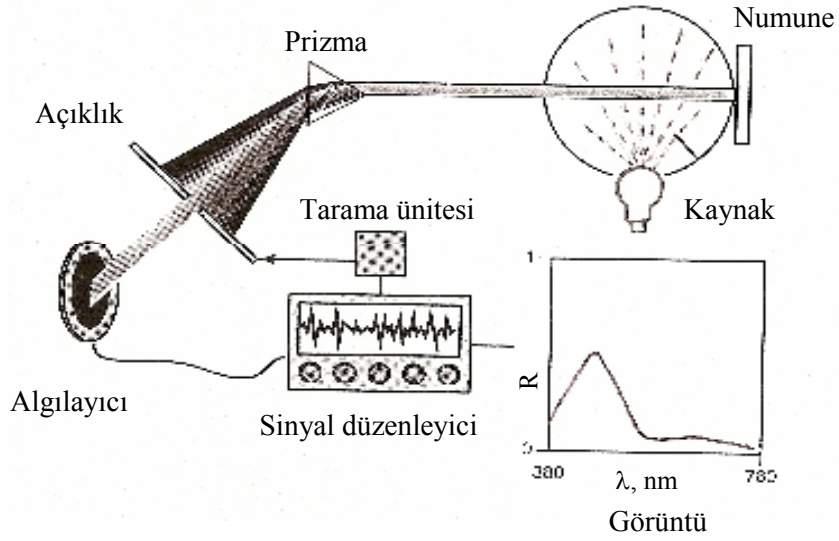
Şekil 2.8. CIELAB ($\Delta L^* \Delta a^* \Delta b^*$) ve CIELCH ($\Delta L^* \Delta C^* \Delta H$) toleransları (Pascale, 2005)

ΔE , rengin kabul edilebilir sınırlar içinde olup olmadığını kontrol etmek amacıyla kullanılır. Genellikle 0 ile 1 arasında değişen ΔE tolerans değeri, rengin kabul edilebilir sınırlar içinde olduğunu gösterir. ΔE değeri, 1'den büyük olduğunda renk farklılığı göz ile ayırt edilebilmektedir. ΔE , renk ölçüm cihazları yardımıyla tespit edilir (Berns, 2000).

2.3. Renk Ölçümü

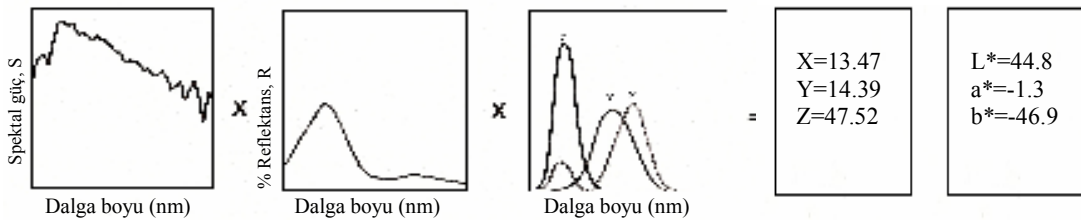
Renk ölçümlerinde, beyaz ışık, kolorimetre ve spektrofotometre olmak üzere farklı ölçüm teknikleri kullanılmaktadır (Eppler, 2000).

Spektrofotometre, özellikle renk ölçmek için dizayn edilmiş, spektrumun görünür bölgesinde (400-700 nm), renklerin dalga boylarına göre ölçüm yapan bir alettir. Spektrofotometreler, ışık kaynağı ve algılayıcı sisteminden oluşur (Şekil 2.9).



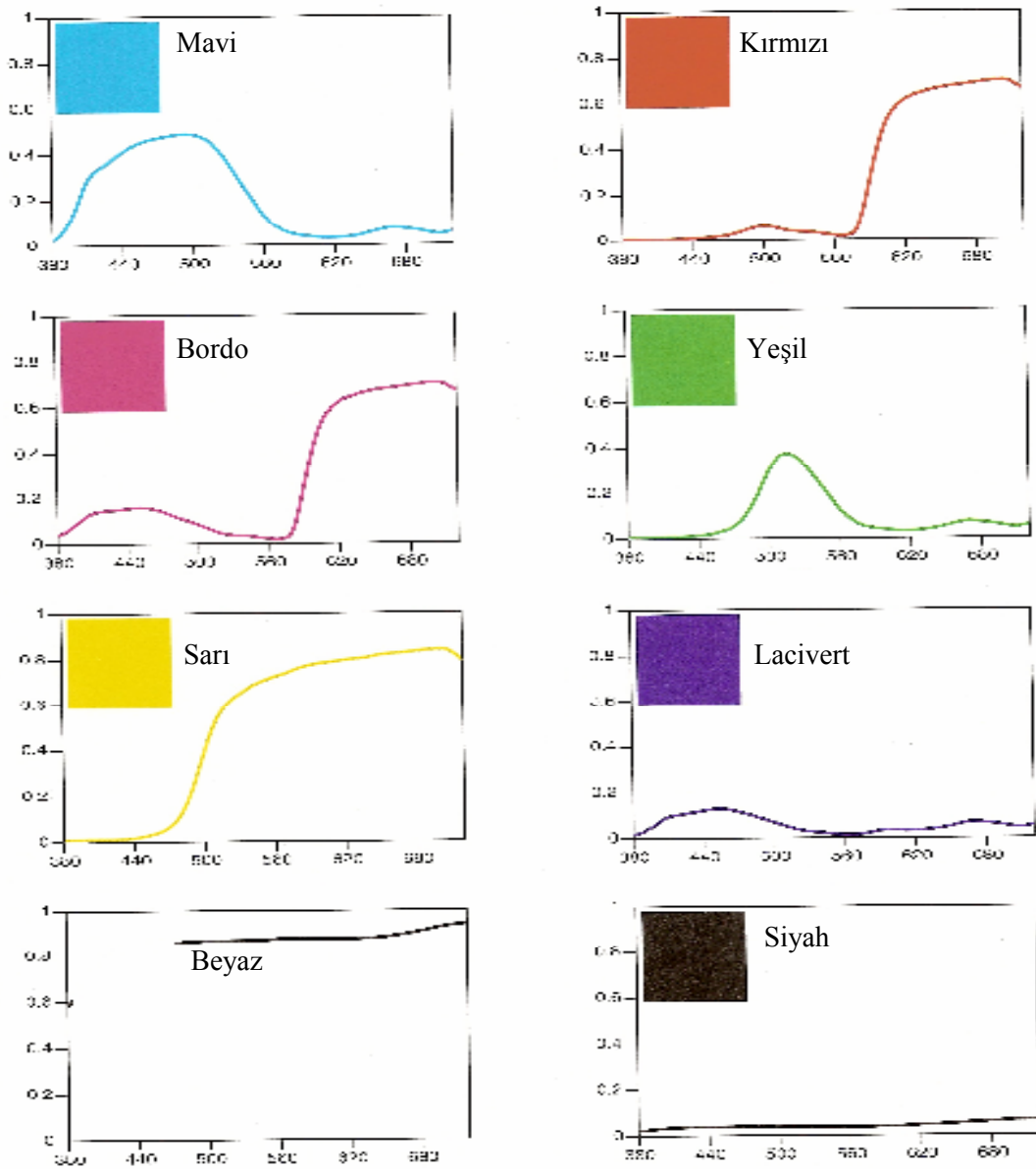
Şekil 2.9. Spektrofotometrenin şematik gösterimi (Berns, 2000)

Günümüzde, birçok spektrofotometre de, tungsten filament lambadan elde edilen beyaz ışık (D_{65}), ışık kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu ışık kaynağı, gün ışığının özelliklerini taşıdığı için tercih edilir. Kaynaktan gönderilen ışık, numune ile etkileşime girdikten sonra, önce bir prizmadan geçirilerek spektrum içinde saçılır ve daha sonra tarayıcı yardımıyla monokromatik ışık demetlerine ayrılarak, algılayıcıya gönderilir. Algılayıcıdan çıkan elektrik sinyalleri nümerik olarak analiz edilir ve dalga boyunun fonksiyonu olarak grafiğe aktarılır. Standart aydınlatıcı, numune ve standart gözleyiciden alınan spektral veriler, nümerik X, Y ve Z değerleri olarak hesaplanır ve cihazda, $L^*a^*b^*$ renk değerleri olarak okunur (Şekil 2.10) (Berns, 2000).



Şekil 2.10. Spektrofotometrelerde $L^*a^*b^*$ değerlerinin elde edilmesi (Berns, 2000)

Spektrofotometreler kullanılarak, renklerin yansıma spektrumları elde edilir. Her renk, görünür bölgede (400-700 nm), farklı dalga boylarında yansıma ve absorpsiyon spektrumları verir (Şekil 2.11). Örneğin yeşil renk, 450-550 nm dalga boylarında yansıma spektrumu verir, diğer görünür bölgedeki dalga boyları ise absorpsiyona uğrar.



Şekil 2.11. Bazı renklere ait yansıma eğrileri (Berns, 2000)

BÖLÜM 3

PIGMENTLER

Pigmentler, siyah, beyaz ya da değişik renklerde olan katı partiküller olarak tanımlanır. Pigment kristalleri boyalardan farklı olarak içinde bulunduğu matrisle fiziksel ve kimyasal reaksiyona girmezler ve çözünmezler. Matris içerisinde dağılarak renkli heterojen bir karışım oluştururlar. Pigmentler, temel olarak organik ve inorganik pigmentler olarak iki gruba ayrılmaktadır. Ancak, organik pigmentler yüksek sıcaklıklarda bozdukları için seramiklerin renklendirilmesinde kullanılamamaktadır.

Seramiklerin renklendirilmesinde, inorganik doğal ve sentetik (üretilmiş) pigmentler ile bazı metal oksitleri kullanılmaktadır. Doğal pigmentler ucuz olmalarına rağmen kompozisyon kararlılığının zayıf olması ve safsızlıklar içermeleri nedeniyle sentetik pigmentlere nazaran daha az kullanılır. Sır ve bünyelerde camsı faz içinde renklendirme üç farklı yöntemle yapılabilir:

(i) Pişme esnasında çok fazla değişikliğe uğramayan geçiş metal iyonlarını içeren bazı metal oksitler bünyeye ve sıra doğrudan katılır. Metal oksitler, sinterleme sırasında ana matriste iyon formunda çözünerek ya da kristal olarak dağılarak renklendirme sağlarlar.

(ii) Kristal çökmesi ile renk oluşturulur: Titanyum oksit ve zirkonya gibi oksitler yüksek sıcaklıkta camsı faz içerisinde çözünürler. Eğer sıcaklık düşürülürse, çözünürlük azalır ve çökme meydana gelir. Bu yöntem opak ya da beyaz renk elde etmek için kullanılır. Beyazın dışındaki diğer renklerin bu yöntemle elde edilmesi mümkün değildir.

(iii) Camsı matris içine çözünmeyen ve renkli kristallerden oluşan pigmentler ilave edilebilir. Pigmentler sır ve bünye içinde ergimezler ve kristal yapılarını koruyarak küçük partiküller halinde dağılırlar. Pigment kristalinin rengi camsı faza

geçer. Pigmentler ile kararlı ve tekrarlanabilen renklendirme başarılı bir şekilde sağlanabilmekte ve bu nedenle sır ve bünyelerin renklendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Eppler, 2000).

Karmaşık inorganik renkli pigmentler olarak tanımlanan sentetik pigmentler, yüksek saflıkta hammaddeler kullanılarak üretilirler. Hammaddeler genellikle metal oksitlerinden seçilir. Bunun nedeni ergimiş silikat camlar içinde oksit kristallerinin son derece kararlı yapıya sahip olmasıdır. Sentetik pigmentler kalsinasyon, öğütme gibi işlemler sonucu üretildikleri için doğal pigmentlere göre daha pahalıdır.

Sentetik inorganik pigmentler, metal oksitler ya da metal oksit oluşturabilecek hammaddelerin karıştırılarak ve yüksek sıcaklıklarda (700-1400 °C) ısıl işleminden geçirilmesiyle elde edilirler. Bu işlemin amacı, tek başına yüksek sıcaklıklara ve kimyasal etkilere dayanıklı olmayan renk verici iyonları kendi başlarına renksiz ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı olan başka katı çözeltilerin kristal yapısını oluşturan birer öge durumuna getirerek, sinterleme koşullarına dayanıklılığı sağlamaktır (Bondioli and Manfredini, 2000).

İnorganik pigmentler, kromoforlar olarak adlandırılan geçiş elementlerini (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu vb.) veya nadir toprak elementlerini (Ce, Pr vb.) içerirler. İnorganik pigmentin rengi, geçiş metal iyonunun oksidasyon seviyesine, koordinasyon numarasına ve ligant alan mukavemetine bağlı olarak değişebilir (Eppler, 2000). İnorganik pigmentler geçiş metal iyonlarının kristal yapıda yer alma durumuna göre idiokromatik (yapısal) ya da allokromatik (katı çözeltiler) olarak sınıflandırılırlar. İdiokromatik pigmentlerde kromoforlar olarak adlandırılan renk verici iyonlar stokiyometrik olarak kristal yapıda bulunur. Renkli element spinel yapıda olduğu gibi kristal yapının bir parçasını oluşturur. Allokromatik pigmentlerde ise renk verici iyon kristalin yapıyı oluşturan iyonlardan biri ile yer değiştirir. Kristalin yapı tek başına renksizdir fakat yapıya çok az renk verici emprüte iyonların girmesiyle renklenir. Örneğin, saf Al_2O_3 renksizdir ve içerisine % 1 Cr_2O_3 ilave edildiğinde kırmızı renkli yakut elde edilir. Cr^{+3} iyonu Al^{+3} iyonundan biraz büyüktür ($r_{Cr} = 0.077$ ve $r_{Al} = 0.067$

nm) ve korund kristal yapısı içinde kolayca yer alabilmektedir. Cr^{+3} iyonunun yapıya girmesiyle ligant alan zayıflar ve yakut kırmızı renkli görünür (Nassau, 2001).

3.1. Pigmentlerin kristal yapısı

Seramiklerin renklendirilmesinde kullanılan pigmentler genellikle yüksek sıcaklıklarda termal ve kimyasal olarak kararlı spinel, zirkon, rutil veya korund kristal yapılarından oluşmaktadır. Renk verici metal iyonunun kristal yapı içerisindeki konumu ve dağılımı renk özelliklerini etkilemektedir.

İyonik, inorganik katı malzemelerin bir kristal kimyası ve kristal yapı oluşumunun bazı prensipleri vardır. Birinci prensibe göre, oda sıcaklığında seramik bir malzemenin serbest enerjisi o malzemenin latis enerjisidir (U) ve yaklaşık olarak en yakın katyon-anyon mesafesiyle hesaplanır (Eppler, 2000):

$$U = (NAe^2 \cdot Z_a \cdot Z_b / r_a + r_b) \cdot (1 - 1/n) \quad (3.1)$$

Burada;

Z: çeşitli iyonların yükü

A: efektif karşılıklı bölüm alanı

N: iyon sayısı

e: elektron yükü

r: çeşitli iyonların iyonik yarıçapı

a,b: iki farklı iyon

Eşitlikten görüleceği üzere iyonik seramik pigmentlerin kararlılığı, iyonların yüküne ve iyonik yarıçapına bağlıdır.

İkinci prensibe göre, her bir katyonun etrafında anyonların koordinasyon polihedraları katyonun anyona olan iyonik boyut oranıyla tespit edilir. Bu katyonun anyona olan oranı olarak ifade edilir ve yarıçap oranı olarak da adlandırılır. Eğer bir katyon etrafında çok fazla anyon gruplaşmışsa anyon-anyon çekimi daha kuvvetli

olacak bu da anyonların katyonlara yaklaşmasını engelleyerek yapıyı daha az kararlı hale getirecektir.

Üçüncü prensibe göre, katyon ve anyonların kombinasyonundan oluşan yapı elektrostatik nötrülük kanununa uymalıdır. Diğer bir ifadeyle, kararlı bir iyonik yapıda her bir anyonun değeri, o anyonla yapılan elektrostatik bağların toplamıyla tam olarak ya da yaklaşık olarak eşit olmalıdır. Dördüncü prensibe göre, katyonun koordinasyonu arttıkça anyonun şarjı azalır, bu da alan dayanımını artırır. Bu durum katyonun iyonik yarıçapının aynı yapıda ikinci bir katyona karşı olduğunu ifade eder. Bu da malzemenin muhtemel yapısının oluşmasını sağlar. Bazı önemli iyonların tetrahedral ve oktahedral yapıdaki efektif iyonik yarıçapları Çizelge 3.1'de gösterilmiştir. İyon yarıçapları incelendiğinde kromoforlar olarak adlandırılan renk verici katyonların yarıçaplarının 0.07 ile 0.10 nm arasında değiştiği söylenebilir (Eppler, 2000).

Çizelge 3.1. Bazı katyonların iyon yarıçapları (Richerson, 1992).

İyon	Koordinasyon sayısı		
	4	6	8
	İyon yarıçapı (nm)		
Al ⁺³	0.053	0.067	
Co ⁺²	0.071	0.088	
Cr ⁺³		0.077	
Cu ⁺²	0.076	0.087	
Fe ⁺²	0.077	0.092	
Fe ⁺³	0.063	0.078	
Mg ⁺²	0.072	0.086	0.103
Mn ⁺²		0.097	0.107
Mn ⁺³		0.078	
Ni ⁺²		0.083	
Pb ⁺²		0.132	0.145
Pr ⁺³		0.113	0.128
Pr ⁺⁴		0.092	0.110
Sn ⁺⁴		0.083	
Ti ⁺⁴		0.074	
V ⁺⁴		0.073	
V ⁺⁵	0.049	0.068	
Zn ⁺²	0.074	0.089	0.104
Zr ⁺⁴		0.086	0.098

Amerikan DCMA (karmaşık inorganik renkli pigmentlerin sınıflandırılması) sistemi pigmentleri kristal yapısına, x-ışınları paternine ve rengine göre sınıflandırır (Çizelge 3.2). Bu sistemde 14 farklı kristal yapıda, 9 temel renkte (1-mor, 2-mavi, 3-yeşil, 4-sarı, 5-pembe, 6-krem, 7-kahve, 8-gri, 9-siyah) 51 pigment yer almaktadır. Örneğin, DCMA 13-40-9 kodu spinel yapıda (13), Fe-Cr-Co kompozisyonunda (40), siyah (9) pigmentini ifade eder.

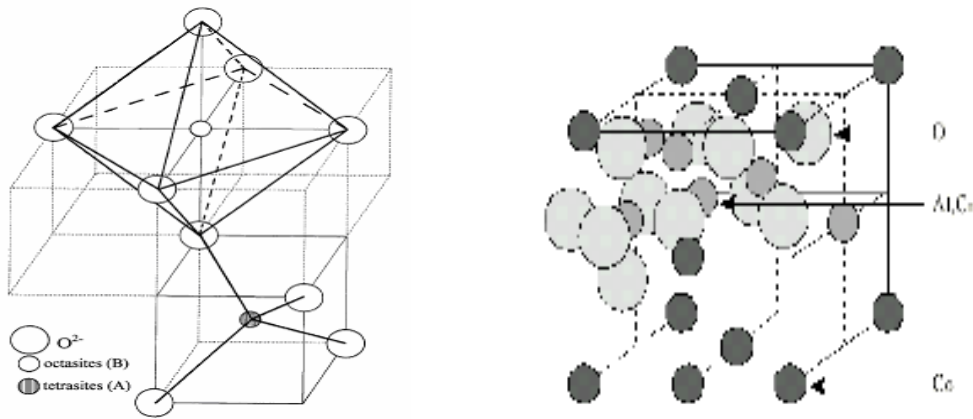
Çizelge 3.2. DCMA sisteminde inorganik pigmentlerin yapıları ve oluşturdukları renkler (Hudson, 1996)

Sınıf	Kristal yapı	Numara	Formül	Renk
I	Badeleyit	1-01-4	(Zr,V)O ₂	Sarı
II	Borat	2-02-1	(Co,Mg)B ₂ O ₃	Kırmızı-mavi
III	Korund-hematit	3-03-5	(Al,Cr) ₂ O ₃	Pembe
		3-04-5	(Al,Mn) ₂ O ₃	Pembe
		3-05-3	(Fe,Cr) ₂ O ₃	Siyah
		3-06-7	Fe ₂ O ₃	Kahverengi
IV	Garnet	4-07-3	Ca ₃ Cr ₂ (SiO ₄) ₃	Yeşil
V	Olivin	5-08-2	Co ₂ SiO ₄	Mavi
		5-45-3	Ni ₂ SiO ₄	Yeşil
VI	Periklas	6-09-8	(Co,Ni)O	Gri
VII	Fenasit	7-10-2	(Co,Zn) ₂ SiO ₄	Mavi
VIII	Fosfat	8-11-1	Co ₃ (PO ₄) ₂	Mor
		8-12-1	LiCoPO ₄	Mor
IX	Priderit	9-13-4	Ba ₃ Ni ₂ Ti ₁₇ O ₃₉	Yeşil
X	Piroklor	10-14-4	Pb ₂ Sb ₂ O ₇	Sarı
XI	Rutil-kasiderit	11-21-8	(Ti,V,Sb)O ₂	Gri
		11-22-4	(Sn,V)O ₂	Sarı
		11-23-4	(Sn,Cr)O ₂	Pembe
		11-24-8	(Sn,Sb)O ₂	Gri
		11-47-7	(Ti,Nb,Mn) ₂ O ₂	Kahverengi
XII	Sifen	12-25-5	CaSnSiO ₂ .Cr ₂ O ₇	Pembe
XIII	Spinel	13-29-2	Co(Al,Cr) ₂ O ₄	Mavi-yeşil
		13-33-7	Fe(Fe,Cr) ₂ O ₄	Kahverengi
		13-35-7	NiFe ₂ O ₄	Kahverengi
		13-37-7	(Zn,Fe)(Fe,Cr) ₂ O ₄	Siyah
		13-39-9	(Fe,Co)Fe ₂ O ₄	Siyah
		13-40-9	(Fe,Co)(Fe,Cr) ₂ O ₄	Siyah
		13-41-9	(Fe,Mn)(Fe,Mn) ₂ O ₄	Siyah
		13-50-9	(Ni,Fe)(Fe,Cr) ₂ O ₄	Siyah
XIV	Zirkon	14-42-2	(Zr,V)SiO ₄	Mavi
		14-43-4	(Zr,Pr)SiO ₄	Sarı
		14-44-5	(Zr,Fe)SiO ₄	Pembe-kırmızı

Farklı kristal yapılar ile benzer renklerin elde edilmesi mümkündür. Örneğin, Cr-Sn (sifen) ve Mn-Al (korund) benzer pembe renk verirler. Ancak kristal yapıları farklı olduğu için hangi pigmentin kullanılması gerektiği konusunda, kullanılacak sırnın ya da bünyenin yapısı, pişirme sıcaklığı ve atmosferi gibi faktörler belirleyici olmaktadır. Krom-kalay pembesi sırnın içinde çinko varsa, atmosfer indirgen ise ya da sıcaklık yeterince yüksek değilse beyazlaşır (SCI, 2003).

3.1.1. Spinel yapı

Spinel grubu mineraller AB_2O_4 formunda olup kaya tuzu ve çinko sülfür yapılarının kombinasyonu olan kübik yapıya sahiptir. Burada A, iki değerlikli metal iyonunu (Fe, Mn, Mg, Co, Ni, Cu, Zn), B ise üç değerlikli metal iyonunu (Al, Cr, Fe) ifade etmektedir. Spinel yapıda oksijen iyonları yüzey merkezli kübik yapıyı oluştururken, A^{+2} ve B^{+3} katyonları spinelin cinsine bağlı olarak tetrahedral (A^{+2}) ve oktahedral (B^{+3}) boşluklarda yer alır (Şekil 3.1).



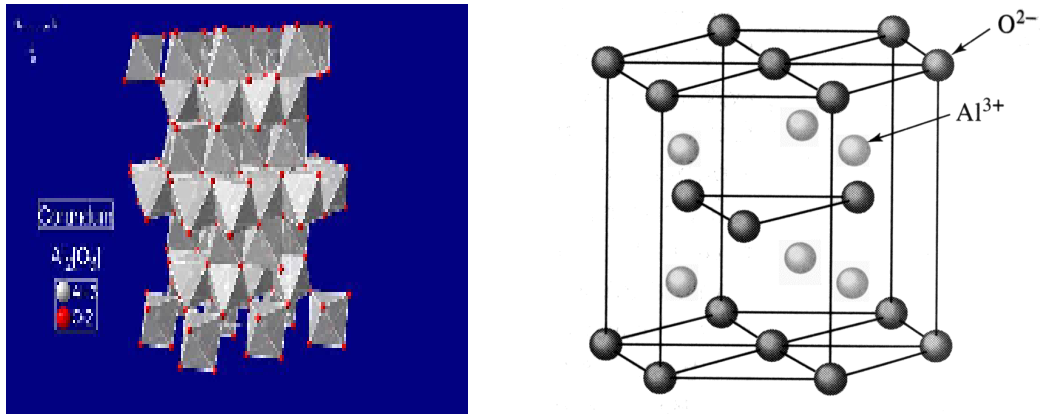
Şekil 3.1. Spinel yapı

Spinel yapı katyonların tetrahedral ve oktahedral boşluklar arasındaki dağılımına göre, normal spinel ya da ters spinel olarak tanımlanır. Normal spinelde A katyonları tetrahedral boşlukta ve B katyonları oktahedral boşlukta yer alırken, B(AB)O₄ formunda gösterilen ters spinel yapıda ise A ve B katyonlarının yarısı oktahedral boşlukta, diğer yarısı ise tetrahedral boşlukta yer alır.

Spinel yapıda olan pigmentler yüksek sıcaklıklarda kimyasal ve fiziksel kararlılık özellikleri nedeniyle seramik uygulamalarında büyük öneme sahiptir. Spinel latis yüksek refraktif (kırınım) indisine sahiptir ve bu indis pigmentlerin optik özelliklerini belirlemektedir. Spinel pigmentler, kristal yapısındaki üç değerlikli metal iyonuna göre alüminat, kromit, ferrit ve kobaltit olarak sınıflandırılmaktadır (İşman, 1972).

3.1.2. Hematit (Korund) yapı

Hematit ya da korund yapı hegzagonal sıkı paket yapıya benzer şekilde oksijen iyonları ve bunların arasında yer alan ve oksijenler ile oktahedral koordinasyon yapan katyonlardan oluşur (Şekil 3.2). Birim hücre hegzagonaldır ve $a = 0.5034$ nm ve $c = 1.3752$ nm dir.



Şekil 3.2. Al₂O₃ hematit ya da korund yapısı

α -Fe₂O₃ ve Al₂O₃ bu yapıya örnek olarak verilebilir ve bu bileşikler aynı zamanda sesquioxide (X₂O₃) olarak da tanımlanır. Fe⁺³ ya da Al⁺³ katyonları oktahedral boşlukların 2/3'ünü doldurmaktadır. Geriye kalan oktahedral boşlukların 1/3'ü boştur. Fe⁺³ ya da Al⁺³ içermeyen 1/3'lük oksijen oktahedraları elektrostatik yüklerden veya Al⁺³-O⁻² ve Fe⁺³-O⁻² arasındaki bağlardan dolayı doldurulamamıştır. Oktahedral konumda Al⁺³ iyonu altı oksijen iyonu ile çevrelenmiştir. Bu nedenle altı adet Al⁺³-O⁻² bağından her birinin elektrostatik valansı 1/2'ye eşittir.

3.2. Pigment Üretimi

Seramik pigmentlerin büyük çoğunluğu kristal latiste atomik difüzyon mekanizmasının kinetik olarak kontrol ettiği katı hal yöntemiyle (seramik yöntem) üretilmektedir. Katı hal reaksiyon mekanizması karmaşıktır ve tam olarak anlaşılmiş değildir. Hammaddelerin kalsinasyonu sırasında bireysel olarak difüzyonu başlar ve sistem tamamlanana kadar difüzyon devam eder. Buradaki etken parametreler hammaddelerin tane boyutu, etkili ve homojen karıştırma, yüksek kalsinasyon sıcaklığı ve bu sıcaklıkta sistemi uzun süre tutarak istenilen reaksiyonların oluşumuna izin verilmesidir (Escardino, et al., 2000). Bu yöntemle pigment üretiminde, yüksek kalsinasyon sıcaklığı ve uzun reaksiyon süresi nedeniyle enerji tüketimi fazladır. Ayrıca başlangıç hammaddelerinin ince tane boyutlarına öğütülmesi gereklidir (Munoz, et al., 2005).

Son yıllarda seramik pigment üretiminde sol-gel, kimyasal çöktürme ve polimerik başlangıç malzemelerinin kullanıldığı Pechini metodu gibi kimyasal sentez yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerle tane boyut ve morfoloji kontrolünün yanı sıra, stokiyometri kontrolü, iyi sinterlenebilirlik gibi avantajlar sağlanmıştır. Geleneksel yöntemle kıyasla, bu yöntemlerle daha düşük sıcaklıklarda ve mineralleştirici ilavesi gerekmeden yüksek homojenlikte, tane boyutu oldukça ince pigment üretimi gerçekleştirilir (Calbo, et al., 2003; 2006).

3.2.1. Hammaddelerin seçimi

Geleneksel yöntem ile pigment üretiminin ilk adımı hammaddelerin kontrollü seçimidir. Hammaddelerin kimyasal saflığı önemlidir ve genellikle metal oksitler ya da tuzlarından (kloritler, sülfatlar, karbonatlar, nitratlar) seçilir. Kimyasal saflığın yanı sıra tane boyutu ve tane boyut dağılımı pigment oluşumunda katı hal reaksiyon kinetiği için önemlidir. Ayrıca boratlar, nitratlar, kloritler, floritler, molibdatlar v.b. mineralizatörler reaksiyon hızını arttırmak ve reaksiyonun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlamak için hammaddeler ile birlikte kullanılır.

3.2.2. Hammaddelerin karıştırılması

Karıştırmada amaç formülasyonu yapılmış başlangıç hammaddeleri ile iyi bir dağılım ve homojenizasyon sağlamaktır. Karıştırma yağ veya kuru sistemle yapılabilir. Yağ karıştırma su ya da alkol ortamında yapılır ve kuru karıştırmaya nazaran daha yüksek homojenlik sağlar. Kuru karıştırma daha az paketlenme sağladığından hem düşük ürün kalitesi hem de kalsine edilmiş aynı hacimdeki karışımdan yağ sisteme kıyasla % 20 daha az pigment elde edilmektedir.

3.2.3. Kalsinasyon

Kararlı pigment kristalleri kalsinasyon sonunda elde edilir. Hammaddelere özel fırınlar vasıtasıyla uygulanan ısı işlem ile bileşenlerin kimyasal difüzyonu sonucu pigment kristallerinin olduğu reaksiyonlar meydana gelir. Reaksiyonlar genelde katı halde gerçekleşir. Bazı durumlarda ise sıvı faz mineralizasyonu gerekebilir.

Kalsinasyon sıcaklığı kullanılacak hammaddelerin ergime sıcaklıklarından düşük, pigmentin kullanım sıcaklığından yüksek olmalıdır. Kalsinasyon sırasında çıkılan maksimum sıcaklığın yetersiz oluşu ya da sürenin kısa oluşu nedeniyle katı hal

reaksiyonları tamamlanmaz. Bu durum kararsız renk oluşumuna neden olabilir. Bazı sistemlerde kalsinasyon süresi 40 saate kadar çıkabilir.

Kalsinasyon işleminde fırın atmosferi ve fırın tipi de önemlidir. Kontrollü atmosfer şartları kullanıldığı gibi, genelde tercih edilen oksijen atmosferidir. Kalsinasyon işlemleri kamaralı fırınlar, tünel fırınlar ve döner fırınlarda yapılmaktadır (SCI, 2003).

Kamaralı fırınlar: Hammaddelerin süreksiz olarak kalsinasyonunun gerçekleştirildiği fırınlardır. Hammadde karışımları refrakter potalar içerisine konularak arabalarla fırın içerisine yerleştirilir. Kalsinasyonda dikkat edilmesi gereken en önemli unsur, potalara az miktarda toz konulması ve tozların mümkün olduğunca oksijene maruz bırakılmasıdır. Toz karışımları yeterince oksijen bulamazsa bazı elementler indirgenerek metalik formlarına dönüşebilir. Bu fırınlarda kalsinasyon işlemi potaların fırına yüklenmesi, ısıtma, tepe sıcaklığında bekleme ve soğutma işlemleriyle yaklaşık olarak 20 saat sürmektedir (SCI, 2003).

Tünel fırınlar: Bu fırınlarda potalardaki toz karışımları refrakter arabalar vasıtasıyla belirli hızda fırın içerisine verilir. Fırın uzunluğu boyunca farklı sıcaklıklar uygulanmaktadır. En yüksek sıcaklığın olduğu kısımda yani ateş bölgesinde hammaddelerin ergime sıcaklıklarının altındaki bir sıcaklığa ulaşılır ve sinterlenme olmaksızın katı hal reaksiyonlarının gerçekleşmesi sağlanır. Kamaralı fırınlara kıyasla bu fırınlarda üretilen pigment bazında harcanan enerji daha azdır (SCI, 2003).

Döner fırınlar: Döner fırınlar inorganik pigmentlerin üretiminde yeni yeni kullanılmaya başlamasına rağmen, çeşitli granül malzemelerin termal prosesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyu ve çapı yapılacak metalurjik işlemin türüne göre imal edilen ve silindir biçiminde olan bu fırınlar, kurutma, kalsinasyon ve destilasyon amacıyla kullanılır.

Döner fırınlar hammadde transferinin sağlanması için yatayla birkaç derecelik açı yapacak şekilde ve belli hızla dönecek biçimde tasarlanır. Hammadde ve sıcak hava

girişini ters akım prensibine göre kombine edilir. Fırının dönmesi ile hammaddeler ısıyla sürekli temas halinde olacağı için, fırın içerisinde ilerleyen toz karışımları uçucu bileşenlerinden ayrılarak, daha kısa sürelerde oksitlenmiş ya da redüklenmiş olarak

fırını terk eder. Gerekli durumlarda fırın atmosferinin fazlasıyla oksidatif olması ya da farklı gaz atmosferleri içermesi sağlanabilir (SCI, 2003).

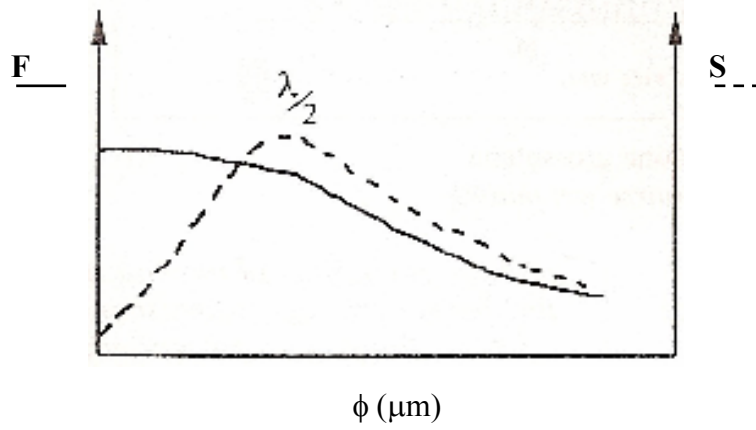
Döner fırın kalsinasyonu sürekli pigment üretimini mümkün kılıyorsa da, her tür pigment bu fırınlarda üretilmez. Çünkü bazı pigmentlerin maksimum sıcaklıkta uzun süre kalması gerekmektedir. Genellikle sülfatlı ya da silikatlı bileşiklerden basit katı-gaz reaksiyonları ile metal oksit tozlarının seri üretiminde kullanılır. Demir sülfatların 800-1000 °C döner fırında kalsinasyonu ile kırmızı Fe_2O_3 pigmentleri üretilmektedir. Kobalt hidroksit, alüminyum hidroksit ve krom oksit karışımının 1100 °C sıcaklıkta 20 dakika gibi kısa sürede döner fırın kalsinasyonu ile spinel yapıda $(Co,Al,Cr)_2O_4$ mavi pigment üretilmiştir (Fischer, 1987).

Başka bir çalışmada metal alaşım tozlarının döner fırında kalsinasyonu ile Fe-Cr pigment üretimi gerçekleştirilmiştir. % 49 metal tozu (% 68 Cr, % 23.5 Fe), % 49 Fe_2O_3 ve % 2 MoO_3 kompozisyonu 1000 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle döner fırında kalsine edilmiştir. Aynı kalsinasyon koşullarında % 60.5 Fe_2O_3 , % 33.5 Cr_2O_3 ve % 2 MoO_3 kompozisyonunda saf oksitlerle üretilen pigmentlerin renk parametreleri karşılaştırılmıştır. Fe-Cr metal alaşımı ile üretilen pigmentler ile kahve-siyah ($a^*=1.3$, $b^*=0.83$) renkte pigment üretimi gerçekleştirilirken, saf oksitlerle üretilen pigmentlerin rengi mavi-siyah ($a^*=0.48$, $b^*=-0.48$) olarak bulunmuştur (Sainz, et al., 2003).

3.2.4. Öğütme

Kalsinasyon sonrası sinterleşerek sert yapı oluşturan yarı ürünler, kullanıma hazır hale getirilmek üzere yaş ya da kuru yöntemle öğütülmelidir. Öğütme kademesi pigment üretiminde önemli rol oynar. Yeterli tane inceliği sağlanmazsa pigment iyi bir dağılım göstermez. Aşırı öğütme ise sır üzerinde toplanma ve atma hatalarına neden olur.

Tane boyutu, pigmentlerin optik özelliklerinin yanı sıra termal ve kimyasal kararlılığını da etkilemektedir. Optik özellikler ve kararlılık birbiriyle ters orantılı olarak gelişir. Yani optik özellikler açısından küçük taneler istenirken, kararlılık açısından daha iri tanelerin kullanılması gereklidir (Şekil 3.3). Optimum renk gücü elde etmek için pigment partiküllerinin tane boyutu 2 ile 8 μm arasında olmalıdır. 2 μm 'nin altındaki pigment taneleri yüksek sıcaklıklarda sıranın ya da bünyenin çözücü etkilerine karşı koyamaz ve renk verme özelliğini kaybeder (SCI, 2003).



Şekil 3.3. Partikül boyutu (ϕ) ile renk gücü (F), dalga boyu (λ) ve yansıma (S) arasındaki ilişki (SCI, 2003)

3.2.5. Pigmentlerin yıkanması

Bazı pigmentlerin öğütme işlemini takiben su ile yıkanması ve pigment yapısına kimyasal olarak bağlanamayan suda çözünebilen tuzların uzaklaştırılması gerekmektedir. Tuzlar, genellikle mineralizatör olarak ilave edilen alkali ve toprak alkalilerin florit, klorit, sülfat ve karbonatlarından kaynaklanır. Yıkama işlemi ile aynı zamanda bazı toksik elementlerin (Cr^{+6} , Ba^{+2} , Pb^{+2}) pigmentten uzaklaştırılması sağlanır. Yıkamanın kalitesi pigmentin kullanılacağı sistemin (sır, bünye) reolojik özelliklerini etkiler. Eğer yıkama işlemi iyi yapılmadıysa sırlarda iğne başı, kabarcık ve kabuk oluşumu gibi hatalar oluşabilir (SCI, 2003).

BÖLÜM 4

SİYAH PİGMENTLER

Tüm pigmentler içerisinde % 25 gibi yüksek tüketim oranına sahip olan siyah pigmentler, seramik sır ve bünyelerin renklendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fe-Cr oksit sistemlerinden oluşan sentetik siyah pigmentler spinel ya da hematit yapıda üretilmektedir. Fe-Cr hematit siyah pigmentleri, porselen karoların bünye renklendirilmesinde ve ZnO'ce fakir sırlarda kullanılır. Çinko içeren sırlarda bozularak kahverengi pigment olarak kullanılan franklinit $[Zn(Fe,Cr)_2O_4]$ spinelini oluşturur (Calbo, et al., 2005).

En yaygın kullanılan siyah pigmentler, spinel kristal yapısında iki ve üç değerlikli oksitlerin karışımından oluşmaktadır. İki değerlikli iyonlar, demir, kobalt, mangan, nikel ya da bakır, üç değerlikli iyonlar ise, demir, krom, mangan ya da alüminyum olabilmektedir. Spinel yapıdaki pigmentler genellikle katı hal reaksiyonlarının gerçekleştiği seramik yöntemle üretilirler. Bu yöntemle, saf oksitler ya da metal tuzları içeren karışımlar 1250-1300 °C'de kalsine edilerek pigment üretimi gerçekleştirilir.

Kobalt $[Co(Fe,Cr)_2O_4]$, nikel $[Ni(Fe,Cr)_2O_4]$, mangan $[Mn(Fe,Mn)_2O_4]$ ve bakır $[CuCr_2O_4]$ içeren spinel yapıdaki siyah pigmentler farklı bileşimdeki seramik sırlarında kullanılır. Kobaltlı boyalarda sır tipine göre kahverengi siyahtan, nötr siyah ve mavi siyaha kadar renk alternatifleri oluşabilmektedir. Ancak son yıllarda kobaltın ve nikelin kanserojen etkisi ve yüksek fiyatı nedeniyle, pigment kompozisyonunda azaltılması veya mümkün olduğunca kullanılmaması yönünde çalışmalar yapılmaktadır (Munoz, et al., 2005).

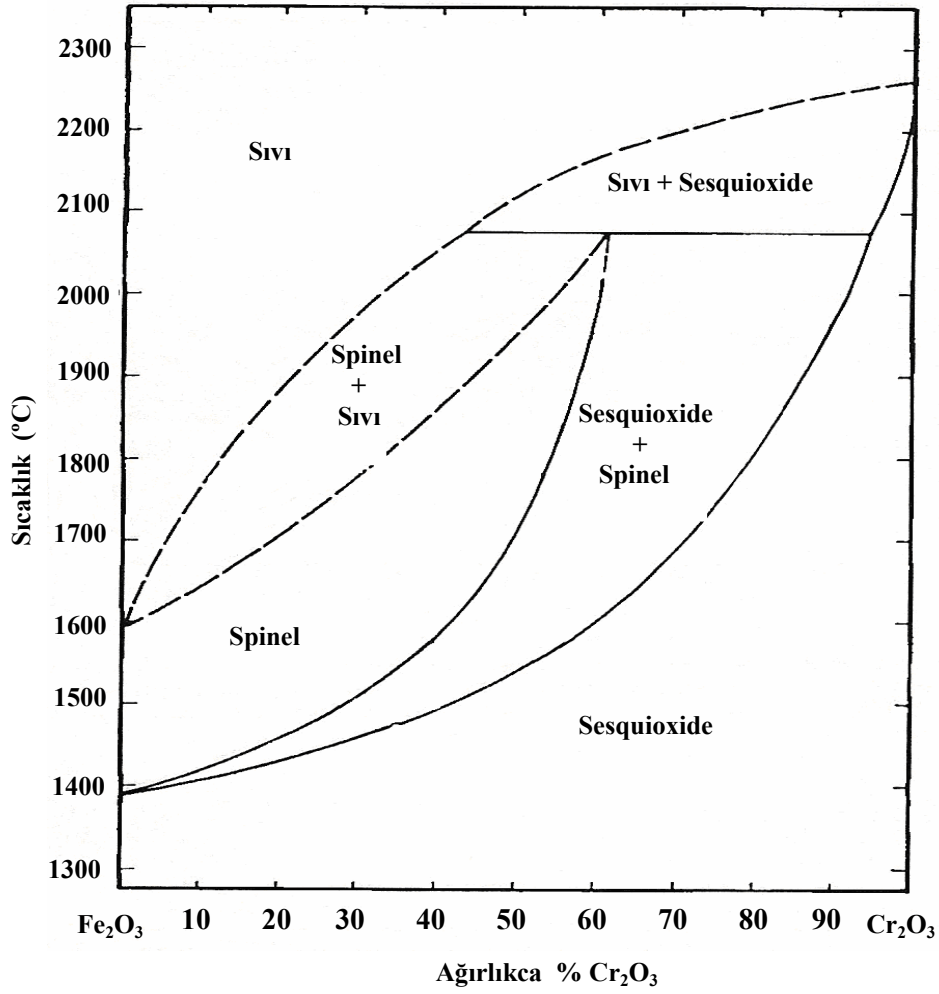
Calbo, et al., (2003, 2006), CoO ve NiO içeren Fe-Cr pigmentlerde Co ve Ni oranını azaltarak spinel yapıya Mg ve Al iyonlarının kontrollü ilavesi ile siyah renk özelliklerinin korunduğunu belirtmişlerdir. Başka bir çalışmada ise, NiO içeren siyah pigmentlerde NiO miktarı % 20 oranında azaltılarak, MgO ve ZnO ilavesi yapılmıştır. Ni-Fe-Cr spinel pigmentine Mg ve Zn ilavesi ile ticari pigmentlere benzer özelliklerde ve daha ucuz siyah pigment üretimi gerçekleştirilmiştir.

Hematit (korund) yapısındaki Fe-Cr siyah pigmentler, $(Fe,Cr)_2O_3$ katı çözeltisi elde etmek için geleneksel katı hal reaksiyon senteziyle üretilirler. Bu yöntemle hematit yapıdaki pigmentler genellikle saf Fe_2O_3 ile Cr_2O_3 karışımlarının 1000-1200 °C sıcaklıklarda kalsinasyonu sonucu elde edilir. Pigmentin siyah rengi sentezlenen hammaddeler ile açıklanabilir: Demir oksidin yoğun kırmızı rengi $O^{2-} \rightarrow Fe^{+3}$ yük transfer mekanizmasıyla, krom oksidin yeşil rengi Cr^{+3} iyonunun d-d yörüngeleri arasındaki elektron geçişinden kaynaklanmaktadır. Her iki mekanizma görünür spektrumda siyah rengi veren örtüşen bir absorpsiyon üretir (Munoz, et al., 2005).

Gerçekte, Fe-Cr hematit pigmentleri kahve renk oluşturma eğilimindedir. Kobalt içeren siyah pigmentlere kıyasla daha ucuz bünye renklendirmesi için Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 bileşenlerine % 0.1-10 MoO_3 + % 0.1-10 TiO_2 ya da % 0.1-20 Mn_2O_3 ilavesiyle siyah boyada mavi renk etkisinin arttığı çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir (Loucka, et al., 2001; Sliwinski, et al., 2001).

Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 aynı kristal yapıya sahip olup hegzagonal sistemde kristallenirler. Oda sıcaklığında belirlenen hegzagonal koordinatları demir oksit için, $a = 0.5034$ nm, $c = 1.3752$ nm ve krom oksit için, $a = 0.4954$ nm, $c = 1.3584$ nm'dir. Valans değerleri aynı olan Fe^{+3} ve Cr^{+3} iyonlarının atom yarıçapları sırasıyla 0.065 nm ve 0.062 nm'dir. Atom yarıçapına ve valans değerlerine bağlı olarak elektron ilgileri birbirine yakındır ve bu nedenle, yüksek sıcaklıklarda kolaylıkla katı çözelti oluşturabilirler. Katı çözelti, Fe^{+3} ve Cr^{+3} iyonlarının korund (sesquioxide) kristal latisinde, oktahedral boşlukların 3/2'sini doldurmasıyla oluşur (Music, et al.,1996; Munoz, et al., 2005).

Fe_2O_3 - Cr_2O_3 ikili faz diyagramı Şekil 4.1’de verilmiştir. Denge diyagramından da görüleceği üzere Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 bileşenleri maksimum 1400 °C’ye kadar sürekli bir katı çözeltili oluştururlar. Daha yüksek sıcaklıklarda ise, üç değerlikli Fe_2O_3 iki değerlikli FeO ’e indirgenir ve $[\text{Fe}(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4]$ spineli oluşur (Muan and Somiya, 1960).



Şekil 4.1. Fe_2O_3 - Cr_2O_3 faz diyagramı [sesquioxide: $(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_3$, spinel: FeCr_2O_4] (Muan and Somiya, 1960)

Escardino, et al., (2000 and 2003a), tarafından yapılan çalışmalarda, Fe-Cr hematit siyah pigment oluşumunda, Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 başlangıç hammaddelerinin yüksek sıcaklıklarda sentezlenme mekanizması belirlenmiştir. Alümina tüpün bir ucuna Fe_2O_3 diğer ucuna Cr_2O_3 tozları yerleştirilmiş ve 1090 °C'de 9 saat ısıtılmıştır. Isıl işlem sonunda, Cr_2O_3 'in süblime olarak yer değiştirdiği buna karşın, Fe_2O_3 'de bu olayın gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Çalışmanın devamında ise, Cr_2O_3 tozunun içerisine preslenmiş Fe_2O_3 numunesi yerleştirilerek 1150 °C'de 12 saat ısıtıldığında, numunede siyah rengin olduğu gözlenmiştir. Aynı çalışma Cr_2O_3 tozunun içerisine preslenmiş Fe_2O_3 numunesi 1090 °C'de sinterlendikten sonra yapıldığında, numunede metalik gri rengin korunduğu görülmüştür. Sinterlenmiş Fe_2O_3 tanelerinin içine Cr^{+3} ve O^{-2} iyonları difüze olamadığı için siyah renk oluşumu gerçekleşmemiştir. Sonuç olarak, katı çözelti ve siyah pigment oluşumunda Fe^{+3} iyonlarının difüzyonunun etkili olmadığı buna karşın, yüksek sıcaklıklarda serbest hale geçen Cr^{+3} ve O^{-2} iyonlarının difüzyonunun etkili olduğu belirtilmiştir. Cr_2O_3 1000 °C'nin üzerinde süblime olarak, yüksek oksijen içerikli formlarını (CrO_2 ve CrO_3) oluşturmakta ve daha sonra Fe_2O_3 partikülleri yüzeyine fiziksel olarak adsorbe olarak Cr_2O_3 formunda ince bir oksit tabakası oluşturmaktadır. Oksit tabakasından Cr^{+3} ve O^{-2} iyonlarının Fe_2O_3 partikülleri içine, tane sınırlarından, çatlaklar veya porlardan moleküler difüzyonu ile Fe_2O_3 - Cr_2O_3 katı çözeltisi oluşmaktadır.

Fe-Cr hematit siyah pigmentlerin üretiminde, başlangıç oksit kompozisyonu, kalsinasyon sıcaklığı ve süresi değiştirilerek katı çözelti oluşumunun kinetik modellemesi yapılmış ve sıcaklık ve süre arttırıldığında katı çözelti oluşum yüzdesinin de arttığı belirlenmiştir. Başlangıçtaki karışımın kompozisyonu ($\theta = \%Cr_2O_3 / \%Fe_2O_3$) $\theta=0.667$ ile $\theta=1.5$ arasında olduğunda ve sıcaklık 1000 °C ile 1150 °C aralığında olduğunda, reaksiyonun Cr^{+3} ve O^{-2} iyonlarının difüzyonu ile kontrol edildiği belirtilmiştir (Escardino, et al., 2003b).

Music, et al., (1996) tarafından yapılan çalışmalarda, Cr_2O_3 - Fe_2O_3 sisteminde katı hal reaksiyonlarıyla farklı sıcaklıklarda oluşan katı çözeltinin $[(Cr_xFe_{1-x})_2O_3]$ karakterizasyonu yapılmıştır. Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 ile farklı kompozisyonlarda hazırlanan karışımlar 900 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. 900 °C'de $x=0.7$ mol

oranında demirce zengin (F) ve kromca zengin (C) katı eriyik fazları birlikte tespit edilirken, 1200 °C’de kromca zengin katı eriyik fazının azaldığı ve demirce zengin katı eriyik fazının arttığı tespit edilmiştir. 1200 °C’de oluşan fazlar incelendiğinde, kompozisyonda Cr₂O₃ miktarı arttığında F fazının latis parametresinin azaldığı ve bu faza ait piklerin yüksek açılara doğru kaydığı belirtilmiştir. Ayrıca 900 °C’den daha düşük sıcaklıklarda hematit kristal yapısında Fe-Cr katı eriyik faz oluşumu bazı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir (Murakami, et al., 1999 and 2003). Sol-gel tekniği ya da metal hidroksitlerden kimyasal çöktürme yöntemiyle türetilmiş demir oksit ve krom oksit tozları ile 600 °C’de katı eriyik faz oluşumu gerçekleşmiştir.

Fe-Cr hematit siyah pigmentlerin kromatik renk koordinatlarıyla sentezlenme mekanizmaları arasındaki ilişkiyi belirlemek amacıyla son yıllarda çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bu çalışmalar, başlangıç hammadde kompozisyonu, sentezleme sıcaklığı ve süresi üzerinde yoğunlaşmıştır:

Ticari saflıkta Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ hammaddeleri ile Fe_xCr_{2-x}O₃ stokiyometresi temel alınarak değişik mol oranlarında (x= 0.15, 0.20, 0.50, 1.00, 1.20, 1.30, 1.50, 1.80, 1.85) hazırlanan karışımlar 1200 °C’de 2 saat süreyle kalsine edilmiştir. Pigment kompozisyonunda x arttığında (Cr₂O₃ azaldığında), XRD paterninde piklerin şiddetlerinin azaldığı ve 2θ pozisyonlarının saf demir okside ait 2θ pozisyonuna doğru kaydığı görülmüştür. Bu sonuç teoriye de uymaktadır. Çünkü demir oksidin düzlemler arası d mesafesi krom oksidinkinden daha geniştir; d(Fe₂O₃) > d(Cr₂O₃) ve Bragg Kanunu’na göre de, 2θ(Fe₂O₃) < 2θ(Cr₂O₃) olmaktadır. XRD paterninde test sıcaklığında Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ katı çözelti oluşturmaktadır. Üretilen siyah pigmentlerin L* değeri belirli bir x değerine (1.3) kadar azalırken, a* ve b* değerlerindeki azalma artan x oranlarıyla devam etmiştir. Düşük Cr₂O₃ ilavelerinde oluşan katı eriyik miktarı az ve serbest hematit fazı fazla olacağı için, renk şiddeti (L* yüksek) az olmaktadır (Munoz, et al., 2005).

Escardino, et al., (2003b), ağırlıkça 50:50 Fe₂O₃-Cr₂O₃ karışımı ile 1100 °C’de kalsine edilerek üretilen siyah pigmentlerde, kahve rengin baskın olduğunu belirtmişlerdir. Pigmentlerde siyah renk şiddetini arttırmak için, 1000-1150 °C arasında

sıcaklıklarda farklı kalsinasyon süresinin (1-9 saat) etkisi araştırılmıştır. 1000-1090 °C arasında sıcaklıklarda kısa sürelerde kalsine edilen pigmentler ile düşük L* değeri bulunmuştur. Kalsinasyon sıcaklığı ve süresi arttırıldığında üretilen pigmentlerde a* ve b* parametrelerinin azaldığı belirtilmiştir.

4.1. Doğal Hammadde /Atıklarla Siyah ve Kahverengi Pigment Üretimi

Ucuz olmaları ve bol miktarda temin edilebilmeleri nedeniyle seramiklerin renklendirilmesinde halen doğal renk kaynakları kullanılmaktadır. Porselen karo bünyelerin doğal renklendirilmesinde, kiremit ve tuğlalara benzer şekilde, kendilerine has renkleri olan bölgesel kil mineralleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanılan killerin kompozisyonundaki demir, krom, magnezyum ve titanyum gibi oksitlerin miktarına göre değişik renkler elde edilir. Ancak hammadde içerisindeki safsızlıklar (organikler, sülfürler) pişirme sırasında redükleyici atmosfer oluşturarak istenmeyen renklendirmeler oluşturabilmektedir (SCI 2003).

Demir oksit içeren pigmentler, kimyasal kararlılığı, toksik olmayışı, geniş renk aralığına (sarı, turuncu, kırmızı, kahve ve siyah) sahip olması ve ucuz olması nedeniyle doğal pigmentler içerisinde önemli bir yere sahiptir. Demir oksit pigmentleri doğal ya da sentetik olarak üretilmiş olabilir. Hematit, götit, limonit, sienna, okr ve amber doğal demir oksit pigmentleridir. Demir oksitlerin renkleri kristal yapılarına bağlı olarak değişir:

- α -FeOOH, götit, diaspor yapısındadır ve renk artan tane boyutuna bağlı olarak yeşil-sarıdan kahve sarıya değişir.
- γ -FeOOH, lepidokrit, böhmit yapısındadır ve renk artan tane boyutuna bağlı olarak sarıdan turuncuya değişir.
- α -Fe₂O₃, hematit, korundum yapısındadır ve renk artan tane boyutuna bağlı olarak açık kırmızıdan koyu mora değişir.

- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, maghemit, süper spinel yapısındadır, ferrimagnetiktir ve renk kahverengidir.
- Fe_3O_4 , magnetit, spinel yapısındadır, ferrimagnetiktir ve renk siyahtır.

Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), kırmızı pigmenti düşük sıcaklıklarda (700-850 °C) sır üstü dekorlama tekniğinde kullanılmaktadır. Sır altı uygulamalarında ve porselen bünyelerde kullanılamaz. 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda Fe^{+3} iyonu, Fe^{+2} iyonuna indirgenir. Bu sırada demir oksit kristalleri büyür ve kararlı kırmızı rengini kaybederek kahve rengine dönüşür. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kristallerinin silika ya da zirkon matris içerisine hapsedilmesi ile renk gücü yüksek ve yüksek sıcaklıklarda kararlı pembe-kırmızı renk elde edilir (Garcia, et al., 2003).

Götit ($\alpha\text{-FeOOH}$) minerali, 1000 °C'nin altındaki sıcaklıklarda parlak kırmızı renkler verir. Demir oksit bileşiği önce suyunu kaybeder (500 °C), sonra da tamamen yükseltgenerek saf kırmızı demir oksidi ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) oluşturur. Götit ve amorf silika değişen oranlarda karıştırılarak (%10-50 götit) yüksek sıcaklıklarda kullanımı denenmiştir. 1050-1200 °C arasındaki sıcaklıklarda 1-6 saat süreyle kalsine edilen pigmentlerde kristobalit ve hematit fazları tespit edilmiştir. En iyi kırmızı renk şiddeti ağırlıkça % 10 götit bileşimiyle ulaşılmıştır. Demir oksit miktarı arttığında renk özellikleri değişmiştir. Çünkü kristobalit kristal yapısına, sınırlı sayıda demir partikülleri girerek kararlı yapı oluşturmakta, açıkta kalan demir içeren partiküller ise yüksek sıcaklıklarda kırmızı rengini kaybetmektedir (Spinelli and Oliverio, 2002).

Yüksek mangan içerikli demir oksit minerali olan amberin, çeşitli seramik sırlarında ve fırça dekorunda pigment olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmalarda, ham ve kalsine edilen pigmentler ile açık kahve renkten koyu kahve rengine değişen tonlar elde edilmiştir. Kalsine edilen pigmentler ile siyah renklendirme % 10'dan daha fazla pigment ilavesiyle gerçekleştirilmiştir (Uçar vd., 2001).

Ülkemizde, bol miktarda bulunan doğal ve ucuz hammaddelerle pigment üretimine yönelik yapılan çalışmalarda, zengin yataklara sahip doğal limonit ve kromit cevherleri ilk sırada yer almaktadır. Yapılan çalışmalar, limonit ve kromit cevherlerinin çeşitli sır kompozisyonları ve bünyeler için alternatif renk kaynağı olabileceğini göstermiştir:

Yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip olan kromit, doğal pigment olarak ya da pigment üretiminde potansiyel hammadde kaynağı olarak, camlarda ve seramik sırlarda renklendirici olarak kullanılmaktadır.

Dündar ve Çakı (1987), Antalya Ferrokrom Tesislerinde işlem görmekte olan kromit konsantresinin, seramik sır altı boya hammaddesi olarak doğrudan kullanılabilirliği ve ticari öneme sahip bir renk verip vermeyeceğini araştırmışlardır. Sonuç olarak, kromit konsantresinde önemli oranda bulunan demir oksidin etkisiyle kahverengi-siyah tonlarında renk oluşumu gözlenmiştir.

Etibank Şark Kromları İşletmelerine ait % 35 Cr_2O_3 ve % 14.5 Fe_2O_3 içeren kromitin, stoneware sırlarında ham olarak ve kalsine edilerek renklendirme özellikleri araştırılmış ve sır içinde değişik renkler üretebilen alternatif bir renk kaynağı olduğu görülmüştür (Çakı vd., 2001). Kromitin, ham ya da kalsine edilerek eşit oranlarda çinko içeren sırlara ilavesiyle kahverengi, titanyum içeren sırlara ilavesiyle ise leylak rengini verdiği tespit edilmiştir.

Mete ve Çam (1998), tarafından yapılan çalışmalarda, kromitin kalsine edilmeden seramik sırlarında renklendirici olarak kullanımı araştırılmıştır. Ağırlıkça % 2-4 oranında kromit ilavesiyle renklendirilen sırlar, şamot bünye üzerine uygulanarak 1000 °C'de pişirilmiştir. Çalışmalar sonucunda, kromitin yalnızca artistik çalışmalara uygun renk ve doku özelliklerinde yararlı olabileceği görülmüş ve kromitin pigment olarak kullanılabilmesi için kalsine edilmesi gerektiği belirtilmiştir.

Şölenay ve Çetiz (2005), Mersin Soda-Krom fabrikasından alınan nötrale edilmiş kromit cevheri işleme atığını, stoneware sırlarında kullanmışlardır.

Araştırmacılar, kullanılan atık oranına bağlı olarak sırda farklı dokularda, koyu kahve renk tonlarında etkiler gözlemleyerek, atık malzemenin stoneware sırlarında değerlendirilebileceğini belirtmişlerdir.

Küçük (2001), Özel vd., (2002 ve 2003), tarafından yapılan çalışmalarda, limonit ve kromit cevherleriyle Fe-Cr kahverengi pigment üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen pigmentler, duvar karosu opak ve şeffaf sırlarına uygulanmış ve ticari pigmentlere oldukça benzer özelliklerde olduğu tespit edilmiştir.

Fe ve Cr kaynağı olarak, doğal kromitin porselen karo bünyelerde renklendirici olarak kullanımı araştırılmış ve ağırlıkça % 2 oranında bünyeye ilavesiyle koyu gri renk tonları elde edilmiştir. % 95 kromit ve % 5 CoO karışımının bünyeye % 6.5 oranında ilavesiyle siyah renge ulaşılmıştır (Biffi, 1999). Kromit tane boyutunun, bünye renklendirilmesinde etkisinin araştırıldığı diğer bir çalışmada, kromit tane boyutunun azaltılmasıyla, pişmiş üründe griden siyaha değişen renkler oluşturduğu belirtilmiştir (Corradi, et al., 1993).

Literatürde, pigment maliyetini azaltmak için doğal kromit ile (Fe,Cr)₂O₃ ticari siyah pigmentlerin birlikte kullanımına yönelik çalışmalar yer almaktadır. Ağırlıkça % 4-6 kromit ve % 0.5-1 oranında siyah pigmentler birlikte kullanılarak sentetik inorganik pigmentlere kıyasla daha ucuz bünye renklendirmesi sağlanmıştır. Yapılan çalışmalarda, kromit ve ticari siyah pigmentin ürünün sinterlenmesi sırasında kompozisyonun reaktivitesini etkilemediği ve pişirim sonrasında aynı fazların oluştuğu tespit edilmiştir (Bondioli, et al., 1997).

Hidrate demir oksit minerali (2Fe₂O₃.3H₂O) olan limonit % 58-59 oranında demir oksit içerir. Yumuşak, kolay ufalanabilir bir yapıdadır. Sarıdan turuncu ve koyu kıızıla değişen renkler verir. Limonitin sarı formu “sarı okr” olarak adlandırılır. Kırmızı formu ise daha az miktarda su içerir ve “kırmızı okr” olarak adlandırılır. Limonitin tüm formları kil ve sır renklendirilmesinde kullanılabilir. Limonit, kalsinasyon işleminden sonra saf denebilecek bir demir oksidi verebilmektedir.

Karasu vd. (2000a, 2000b), gerek ham, gerekse 700-1250 °C sıcaklıklarda kalsine edilen limonit cevherini % 1-5 arasında değişen oranlarda farklı sır kompozisyonlarında denemişlerdir. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile limonit bileşimindeki Fe₂O₃ konsantrasyonu artmış ve yumuşak porselen şeffaf sırlarında koyu kahve tonları elde edilmiştir. % 1 oranında kalsine ve eş değer ölçüde ham limonitin kristalin sırlarda buz mavisi rengini verdiği tespit edilmiştir.

Bir diğer çalışmada, Eskişehir Mihalıççık yöresinde çıkarılmakta olan limonitin saten ve opak duvar karosu sırlarında renklendirici olarak kullanımı araştırılmıştır. Kalsine edilen limonitin, sıra ilave edilen miktarına bağlı olarak, saten sırında krem renginden koyu sarıya, opak sırında ise açık kahveden koyu kahveye değişen renkler elde edilmiştir. Doğal limonitten hareketle, üretilen pigmentlerde kalsinasyon sıcaklığının alt sınırının 700 °C'ye kadar çekiliyor olmasının, pigment maliyetini önemli ölçüde azaltacağı belirtilmiştir (Tosuner, 2001).

Siyah ve kahve renkte pigmentlerin dışında, Fransa'nın güney batısında çıkarılan ve koyu sarı toz olarak pazarlanan Gres de Thiviers adı verilen doğal bir hammadde, porselen-stoneware ürünlerde, pişirim sürecinde kararlılığı nedeniyle kırmızı bünye pigmenti olarak kullanılmaktadır. Gres de Thiviers ile kararlı kırmızı rengin elde edilmesi pigmentin kendine özgü mikroyapısı ile açıklanmaktadır. Mineralojik olarak % 80-90 kuvars (SiO₂), % 6-15 götit (FeOOH) formunda hematit (Fe₂O₃) fazına sahiptir. Götit taneleri bünyenin alkali ortamının muhtemel kimyasal saldırısından koruyan kuvars mikro granülleri ile çevrelenmiştir. Bu sayede, pişirim sırasında götit reaktif fazla reaksiyona girmez ve 250-400 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen reaksiyonla hematite dönüşür. Kuvars kalkanı sayesinde Fe₂O₃ yüksek sıcaklıkta kararlı halde bulunur ve kırmızı renk elde edilir (Biffi, 1999).

Doğal ya da sentetik demir oksit bileşikleri, Gres de Thiviers'a benzer renklenme sağlayamaz. Hematit 1000 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda doğal kırmızı rengini korumaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ya da organik bileşenlerin mevcudiyetinde kırmızı renk solarak, kahveleşir (Garcia, et al., 2003).

Porselen karo bünyelerde, ilgi çekici kırmızı renk veren Gres de Thieviere's'in seramik sırlarında da kullanılabilirliği araştırılmış ve farklı firit kompozisyonları ile hazırlanan sırlara ilave edilerek, hızlı tek pişirim seramik karolarda renklendirme etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda Gres de Thieviere's'in sır içerisindeki kararlılığının ergitici bileşene bağlı olduğu görülmüştür. Sodyumca zengin firitlerle hazırlanan sırlarda koyu kahve renk elde edilirken, potasyum ve kalsiyumca zengin alkali firitlerde kararlı turuncu-kırmızı rengini korumuştur. Kırmızı renk için en uygun sır kompozisyonu, kaolen ve firit (Ca-Zn-Si) bileşimine ağırlıkça % 5 Gres de Thieviere's ilavesi ile bulunmuştur (Gualtieri, 2002).

Dünyada ve ülkemizde sanayileşmeyle birlikte ağır metalleri içeren metalürjik atıklar giderek artmakta ve bu durum depolanma sorununu, çevre kirliliği ve insan sağlığına olan olumsuz etkileri sıkça gündeme getirmektedir. Son yıllarda, seramik ürünlerde kullanılan doğal hammadde rezervlerinin giderek azalması ve ucuz hammadde kaynaklarına olan gereksinimlerin artması nedeniyle, endüstriye ait çeşitli atıkların kullanımına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Bu çalışmaların önemli bir kısmı da, ağır metalleri içeren ve başka alanlarda değerlendirme olanağı bulunmayan farklı özellikteki atıkların, seramik pigment üretiminde hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır:

Kırmızı çamur, boksit cevherinden alümina üretimi sırasında ortaya çıkan önemli bir atık olup, kimyasal kompozisyonunda ana bileşen olarak demir ve alüminyum oksitleri, ikincil bileşen olarak ise, silisyum, titanyum, sodyum ve kalsiyum oksitleri içermektedir. Ülkemizde, Seydişehir Alüminyum fabrikası kırmızı çamur atığından (% 35 Fe₂O₃), üretilen pigmentlerin duvar ve yer karosu sırları ile porselen karo bünyesinde değerlendirilebilirliği incelenmiş ve olumlu sonuçlara ulaşılmıştır. Bu çalışmalarda kırmızı çamur, Cr₂O₃, CoO, ZnO ve MnO gibi çeşitli metal oksitler ile harmanlanıp, kalsine edilerek pigment formuna getirilmiştir. Üretilen pigmentler ile renklendirilen porselen karolarda renk, krom oksit miktarı arttıkça siyah, mangan oksit miktarı arttıkça yeşil olmuştur. Kompozisyonunda atık ve kobalt oksit oranlarının artırılması ile de, siyah renk şiddeti yüksek pigment elde edilmiştir (Akgün, 2003 ve Karasu vd., 2004a). Diğer bir çalışmada, Fe'ce zengin kırmızı çamur atığının kalsine

edilmeden renklendirme özellikleri incelenmiştir. Öğütülerek toz haline getirilen kırmızı çamur atığı, oksit ilavesi yapılmadan duvar karosu şeffaf sırlarında kullanılmış ve sırlı ürünlerde açık yeşil renk tonları elde edilmiştir (İnceefe, 2003).

Metal içeriği yüksek atık çamurlar ile yapılan diğer bir çalışmada ise, krom ve nikelce zengin Cr/Ni kaplama prosesi ve demirce zengin galvanizleme prosesi, sulu çamur atıkları, birlikte pigment üretiminde değerlendirilmiştir. Katı hal yöntemiyle kalsine edilerek üretilen karışımlarla, Fe-Ni-Cr spinel yapıda ve ticari pigmentlere benzer özelliklerde siyah pigment üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın devamında, Cr/Ni kaplama prosesi atığı, alüminyum alaşımlarının elektrokimyasal anotlama prosesi sırasında oluşan alüminyumca zengin atık çamurlarla birlikte kalsine edilerek korund yapısında [(Cr,Al)₂O₃] yeşil pigment üretimi gerçekleştirilmiştir (Costa, et al., 2007a; 2007b).

Atıklarla yapılan diğer bir çalışmada, nikel üretimi sırasında açığa çıkan demirce zengin (%75-80 Fe₂O₃) otoklav atığının, pigment olarak değerlendirilebilirliği araştırılmıştır. Demir içeren atıklar, ilk olarak 600-700 °C de ısı işleminden geçirilerek sülfürlü bileşiklerinden uzaklaştırılmış, daha sonra sır içerisine farklı oranlarda (%2- 8) ilave edilerek renk özellikleri incelenmiştir. Düşük sıcaklıklarda kalsine edilerek üretilen pigmentlerin, sırlı ürünlerde açıktan koyuya değişen kahve renk tonları oluşturduğu belirtilmiştir (Emelyanov, 2000).

Karasu vd. (2004b), kobalt ve bakır içeriği açısından zenginleştirme işlemine tabi tutulmuş bakır izabe cürufplarının, çini karolarının sır altı ve sır üstü dekor uygulamalarında mavi renklendirici olarak kullanım kapasitesini araştırmışlardır. Denemeler sonucunda, 38 µm altı tane boyutuna indirilmiş atığın, ticari pigmentlerle eşit oranlarda karıştırılarak kullanıldığında mavi renk eldesin de değerlendirilebileceği belirtilmiştir.

Metal oksitlerle kaplı optik camların parlatılması sırasında ortaya çıkan renkli cam atıkların, kalsine edildikten sonra kararlı renklerini koruduğu ve kompozisyonuna bağlı olarak değişik kahve renk tonları oluşturduğu belirtilmiştir. Atık camlarla üretilen

pigmentlerin, özellikle camlarda ve porselen dekorlama tekniğinde parlak görünümlü lüster etkisi oluşturmak için kullanılabileceği belirtilmiştir (Shinkareva, et al., 2006).

Deri üretiminde, tabaklama prosesi sırasında ham deri yaklaşık olarak ağırlığının % 5-8'i oranında krom bileşiği ile muamele edilmektedir. Dünyada, deri üretiminde her yıl yaklaşık olarak 600.000 ton katı deri atığı oluşmakta ve bu atıklar en az % 4 Cr_2O_3 içermektedir. Literatürde, deri tabaklama atıklarındaki kromun özütlenmesi ile Co-Cr yeşil ve Sn-Cr pembe pigmentlerin üretilebileceği belirtilmiştir (Berry, et al., 2001; Lazau, et al., 2006). Tokatlıgil ve Ömür (2006) tarafından yapılan diğer bir çalışmada, deri tabaklama prosesi sonrasında ortaya çıkan ve herhangi bir geri dönüşüm ve değerlendirme olanağı bulunmayan kromlu atık suların, seramik endüstrisinde krom esaslı çözelti boyaların yerine kullanılabileceği belirtilmiştir.

İnceefe (2003) ve Özel (2004) tarafından yapılan çalışmalarda, demir içerikleri yüksek çeşitli endüstriyel atıklar (Samsun bakır işletmeleri curuf atığı, pirit atıkları, kumlama atıkları) seramik pigment üretiminde değerlendirilmiştir. Demir içeren atık tozlar, krom kaynağı olarak kromit, saf Cr_2O_3 ve ferrokrom ile birlikte kalsine edilerek Fe-Cr pigmentlerin üretimi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Atık Fe tozu ile birlikte kromit kullanıldığında kahve ağırlıklı siyah renk elde edilmiştir. Kromit bileşiminde bulunan safsızlıkların, siyah renk oluşumunu engellemiş olabileceği düşünülerek, kromit yerine saf Cr_2O_3 ve ferrokrom tozları kullanılmıştır. Farklı oranlarda ferrokrom ve atık Fe tozu karışımının 1100 °C'de redükleyici fırın ortamında kalsine edilmesi ile siyah renkli pigment üretimi gerçekleştirilmiştir. % 70 Fe tozu ve % 30 Cr_2O_3 kompozisyonu ile 1100 °C sıcaklıkta kalsine edilerek üretilen pigmentlerin, ticari siyah pigmentlere oldukça benzer olduğu görülmüştür. Sonuçta, farklı özellikteki atıklar değerlendirilerek seramik pigment maliyeti düşürülmüştür.

Yılmaz ve Toplan (2004), Seyitömer Termik Santralinden elde ettikleri uçucu külü, atık mermer tozu, atık cam tozu, kuvars ve kil ile karıştırarak farklı sır kompozisyonları hazırlamışlardır. Elde ettikleri sırları, sağlık gereçlerinden yapılan altlıklara uygulamışlardır. Çalışmalar sonucunda, sırların opak görünümde olduğu ve renklerinin, açık kahverenginden koyu kahverengine değiştiği belirtilmiştir.

Ayrıca, kromit cevherinden ferrokrom üretiminde yan ürün olarak elde edilen ve ekonomik değeri olmayan ferrokrom fırını baca tozunun (uçucu kül), yüksek Fe ve Cr içeriği nedeniyle sırlarda siyah pigment olarak kullanılabilceği çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir. Bu çalışmalarda, sırlarda efektif siyah renklendirme yüksek uçucu kül ilavesiyle gerçekleşmiştir (Çakı vd.,1992; Ay vd., 1994).

4.2. Çalışmanın Amacı

Sır ve bünyelerin renklendirilmesi, diğer seramik üretim proseslerine göre nihai ürün maliyetini arttırmaktadır. Pigment maliyetini belirleyen en önemli unsur kullanılan hammaddelerin fiyatıdır ve saf oksitlerden hareketle üretilen pigmentler daha yüksek maliyet getirmektedir. Bu nedenle, pigment üretiminde saf oksitlere nazaran daha ucuz olan alternatif hammaddelerin kullanılabilirliğinin araştırılması önem kazanmaktadır. Bu çalışmada, granitlerin renklendirilmesinde mevcut kullanım alanına sahip siyah pigmentlerin karakterizasyonu yapıldıktan sonra, saf oksitlere göre daha ucuz ve kompozisyonu kararlı ferrokrom ve hematit endüstriyel ürünleri ile farklı bileşimdeki doğal hammaddeler kullanarak porselen karo bünyesi için siyah pigment üretimi ve üretilen pigmentlerin karakterizasyonu amaçlanmıştır. Farklı başlangıç hammaddeleri ile hazırlanan karışımların hem kamara fırında potalar içerisinde statik olarak, hem de döner fırında kalsinasyonu yapılarak, döner fırın kalsinasyonunun, kamara fırınlara göre etkisi araştırılacaktır.

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kullanılan Hammaddeler

Porselen karo bünyeler için siyah pigment üretiminde ülkemizde farklı yörelerden temin edilen doğal hammaddeler, endüstriyel ürünler ve saf oksitler başlangıç hammaddesi olarak kullanılmıştır.

Fe-Cr siyah pigment üretiminde, ferrokrom ve kromit cevherleri krom kaynağı olarak kullanılmıştır. Ferrokrom Gensa A.Ş, Kromit (I) cevheri Kümaş A.Ş, Kromit (II) cevheri Laviosa Chimica Mineraria S.p.A tarafından sağlanmıştır.

Fe-Mn siyah pigment üretiminde, mangan kaynağı olarak, MTS Madencilik'ten temin edilen ve yüksek oranda manganez içeren doğal hammadde kullanılmıştır. Tüm pigment kompozisyonlarında Ereğli Demir-Çelik Fabrikalarında yan ürün olarak elde edilen hematit, demir oksit kaynağı olarak kullanılmıştır.

Ticari saflıkta (% 99) Cr_2O_3 ve Fe_2O_3 tozları Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda porselen karo üretiminde mevcut kullanım alanına sahip CK 33535 (Ferro Corporation), CP 30 (Itaca S.A.), CPN 18 (Itaca S.A.) ticari siyah pigmentleri referans olarak alınmıştır.

Pigmentlerin bünye içerisinde renk özelliklerini belirlemek için Toprak Porselen Karo Fabrikasından temin edilen hazır granit bünye kullanılmıştır.

5.2. Pigment Üretimi

Pigment üretimine ait akım şeması Şekil 5.1'de verilmiştir. Deneysel çalışmalarda saf oksitler dışında kullanılan başlangıç hammaddeleri kayaç halinde ya da iri granül formunda oldukları için, hammaddelere ilk olarak halkalı değirmende kuru öğütme, sonrasında da alümina bilyeli porselen değirmende yaş öğütme işlemi uygulanmıştır. Hammaddelerin tane iriliğine göre 2-4 saat arasında değişen sürelerde öğütülen sulu karışımlar daha sonra 100 °C'lik sabit ısı ile etüvde kurutulmuştur.

Belirlenen kompozisyonlar için öğütülen hammaddeler tartılarak bilyeli değirmende su ilavesiyle 30 dakika karıştırılmıştır. Sulu karışımlar etüvde kurutulduktan sonra farklı sıcaklık ve sürelerde kalsine edilmişlerdir. Kalsine edilerek katılaştıran pigmentler porselen havanda ufalandıktan sonra, tekrar porselen değirmende 2 saat süreyle yaş öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Sulu pigment karışımları delikli porselenden filtre kağıdı yardımıyla vakum uygulanarak süzölmüş ve etüvde kurutulmuştur.

Son olarak, 100 gram porselen bünyeye ağırlıkça farklı oranlarda pigment ve su ilavesi yapılarak 15 dakika porselen değirmende karıştırılmıştır. Karışım kurutulup, halkalı değirmende öğütöldükten sonra, nemlendirilerek presle 4 cm çapında tabletler halinde şekillendirilmiştir. Renklendirilmiş tabletler 1210 °C'de 50 dakika süreyle hızlı pişirim fırınında pişirilmiştir.



Şekil 5.1. Pigment üretimi akım şeması

5.3. Kullanılan Cihazlar

Hammaddelerin, üretilen pigmentlerin ve ticari olarak kullanılan pigmentlerin kimyasal analizleri, EDX ilaveli taramalı elektron mikroskobu (CAM SCAN S4) ve X-ışınları floresans cihazı (XRF-RIGAKU ZSX Primus) kullanılarak yapılmıştır. Faz analizleri ise X-ışınları difraktometresi (XRD-RIGAKU Rint 2200) ile yapılmıştır.

Hammaddelerin termal analizi, 0-20°/dk ısıtma hızında maksimum 1500 °C sıcaklığa çıkabilen eş zamanlı DTA-TG cihazı (LINSEIS L-81) ile yapılmıştır.

Farklı kompozisyonlarda hazırlanan hammadde karışımların kalsinasyonu porselen potalar içerisinde kamara fırın (PROTHERM PLF 160/7) ve farklı eğim ve dönme hızlarında çalışabilen döner fırında (NANNETTI TOR-13) yapılmıştır. Üretilen pigmentler ile renklendirilen porselen karolar, rulolu hızlı pişirim fırınında (NANNETTI ER-30) pişirilmiştir.

Pigment üretiminde kullanılan ve farklı öğütme süreleri uygulanan hammaddeler ile kalsine edilerek öğütülen pigmentlerin tane boyut analizleri lazer difraksiyonlu tane boyut ölçüm cihazı (MALVERN MASTERSIZER 2000G) ile yapılmıştır.

Pigment ilavesi ile renklendirilmiş bünyelerin renk ölçümleri spektrofotometre (MINOLTA 3600d) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar reflektans eğrileri ve L*a*b* parametreleri olarak ifade edilmiştir.

Isıl işlem uygulanmış metalik ferrokrom numunelerinde, alaşım tabakasının kesit yüzeyi mikro yapı görüntüleri için taramalı elektron mikroskobu (SEM Zeiss SUPRA 50 VP) kullanılmıştır.

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

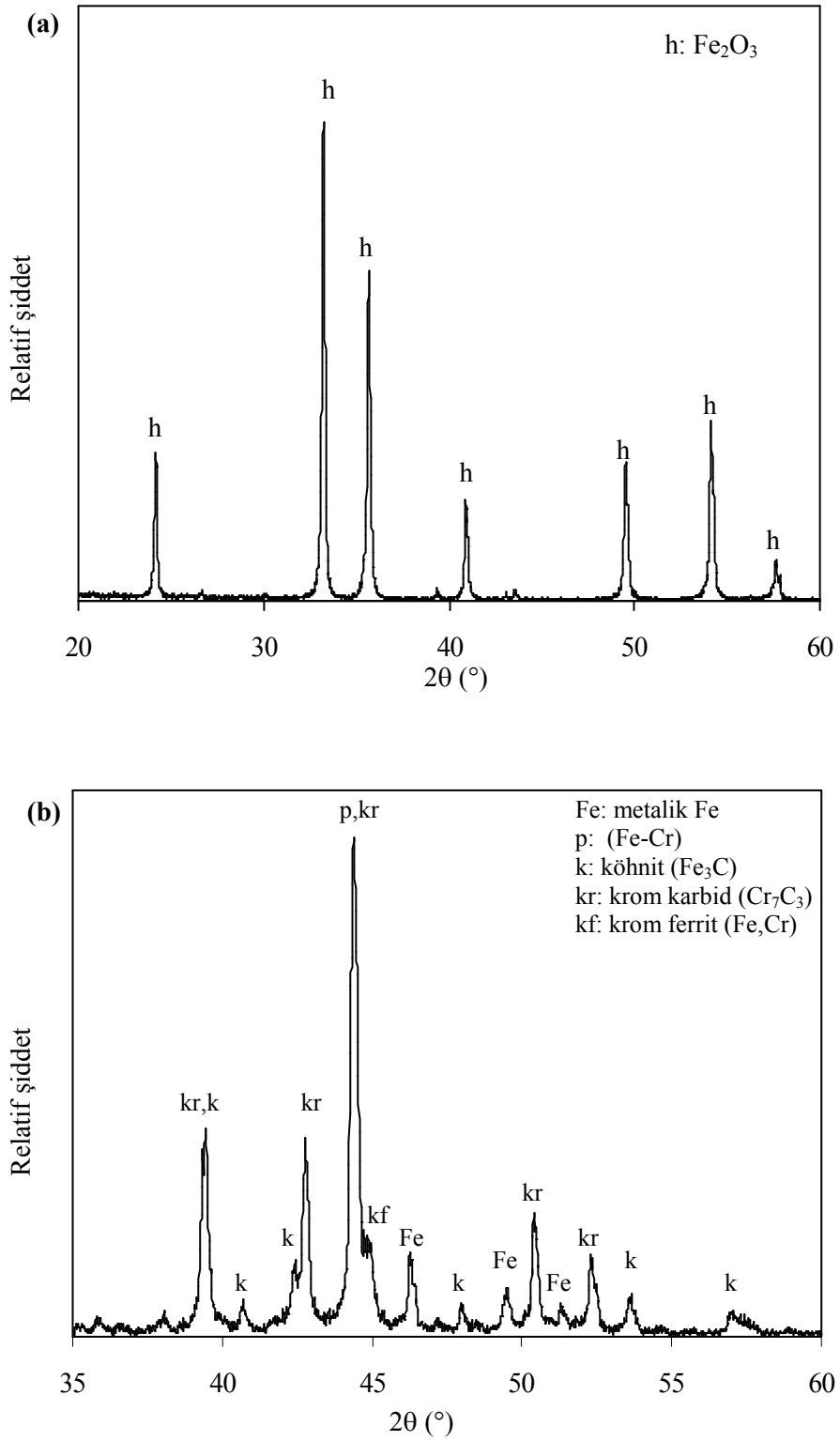
6.1. Hammaddelerin Karakterizasyonu

Pigment üretiminde kullanılan hematit, ferrokrom, kromit cevherleri ve manganezli doğal hammaddenin EDX ve XRF tekniği ile elde edilen kimyasal analizleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. EDX ve XRF’te, elementel olarak elde edilen miktarlar hesaplama ile oksit miktarına dönüştürülmüştür.

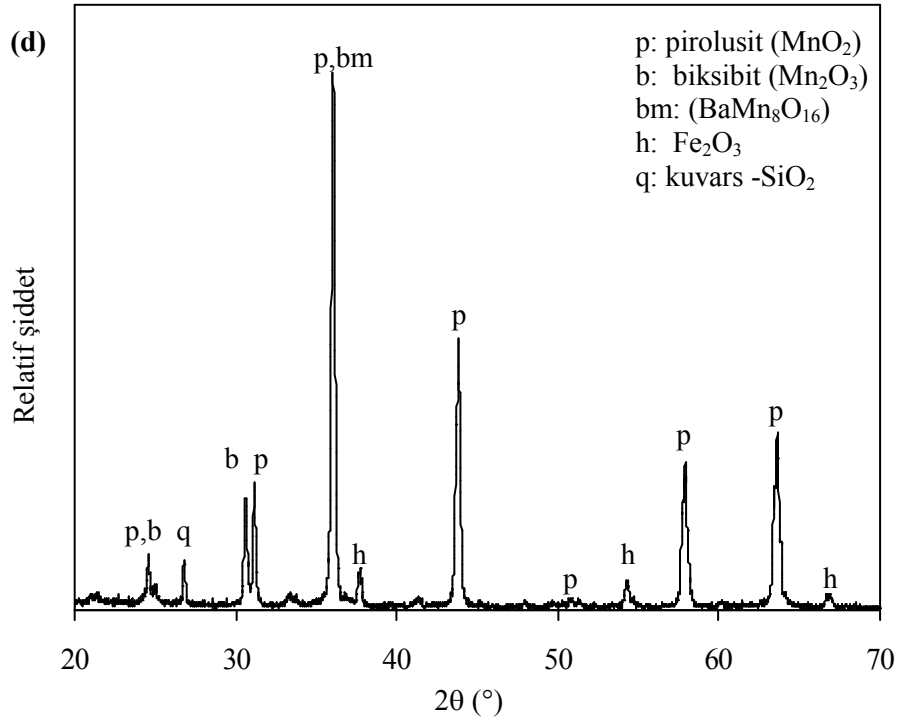
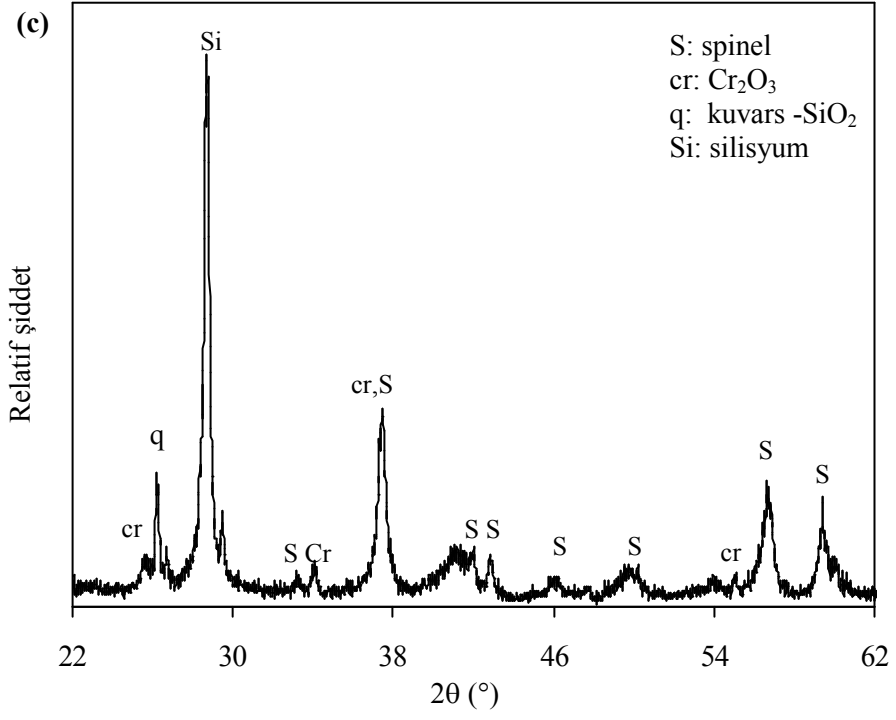
Çizelge 6.1. Hammaddelerin EDX ve XRF ile belirlenen kimyasal analizleri

EDX Tekniği				XRF Tekniği	EDX Tekniği	
%	Hematit	Kromit (I)	Kromit (II)	Mn.Doğal Ham. (MD)	%	Ferrokrom
Fe ₂ O ₃	97.2	17.2	29.2	8.3	Fe	25
Cr ₂ O ₃	-	51.8	40.5	-	Cr	65
MnO ₂	-	-	-	64.8	Mg	1.20
Al ₂ O ₃	1.50	6.10	15.3	1.20	Si	1.20
SiO ₂	1.30	10.7	6.60	3.10	Al	0.60
MgO	-	13.7	7.70	0.80	C	7
CaO	-	0.50	-	1.40		
Na ₂ O	-	-	0.70	-		
K ₂ O	-	-	-	1.20		
BaO	-	-	-	5.30		
ZnO	-	-	-	0.20		
A.Z.	-	-	-	13.7		

Hammaddelerin X-ışınları difraksiyon paternleri ise Şekil 6.1 (a,b,c,d)’de verilmiştir.



Şekil 6.1. Hammaddelerin XRD paternleri: a) Hematit, b) Ferrokrom



Şekil 6.1. (devamı) Hammaddelerin XRD paternleri: c) Kromit I cevheri, d) Manganlı doğal hammadde

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin kimyasal ve mineralojik analizleri birlikte değerlendirilmiştir. Demir kaynağı olarak kullanılan hematit ağırlıklı olarak Fe_2O_3 içerirken, krom kaynağı olarak kullanılan ferrokrom metalik formda olup, % 65 civarında Cr'un yanı sıra % 25 Fe içermektedir. Kromit cevherlerinin bileşimindeki oksitlerle oluşturduğu karışık spinel fazlar ile birlikte serbest krom oksit (Cr_2O_3) fazı tespit edilmiştir (Şekil 6.1.c). Kromit (I) cevherinin Cr_2O_3 ve MgO içeriği Kromit (II) cevherine kıyasla daha yüksek, Fe_2O_3 ve Al_2O_3 içeriği ise daha düşüktür. Yüksek mangan içeriğine sahip doğal hammaddenin faz analizinde, manganın ağırlıklı olarak MnO_2 formunda olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.1.d). Pigment üretiminde kullanılan hammaddelerin tane boyut dağılımları ise Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Hammaddelerin tane boyut dağılımları

Hammadde	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
Hematit	1.1	6.7	20.2
Ferrokrom	2.5	8.0	21.3
Kromit (1)	1.1	7.8	25.9
Kromit (2)	1.7	3.1	23.0
MD	0.8	7.6	32.7
Fe_2O_3 (Saf)	0.4	1.4	13.5
Cr_2O_3 (Saf)	0.8	2.8	8.9

6.2. Ticari Pigmentlerin Karakterizasyonu

Ticari olarak porselen karoların renklendirilmesinde kullanılan ve değişik firmalardan temin edilen siyah pigmentlerin kimyasal analizleri Çizelge 6.3'de verilmiştir. Bu verilerden, siyah pigmentlerin Fe-Cr bileşiminde olduğu ve % 60-65 Fe_2O_3 , % 30-40 Cr_2O_3 içerdiği tespit edilmiştir. BS 710 ve BS 910 ticari siyah pigmentleri bilgilendirme amacıyla verilmiş olup, deneysel çalışmalarda referans olarak kullanılmamıştır. Ticari siyah pigmentlerin tane boyut dağılımları ise Çizelge 6.4'de verilmiştir.

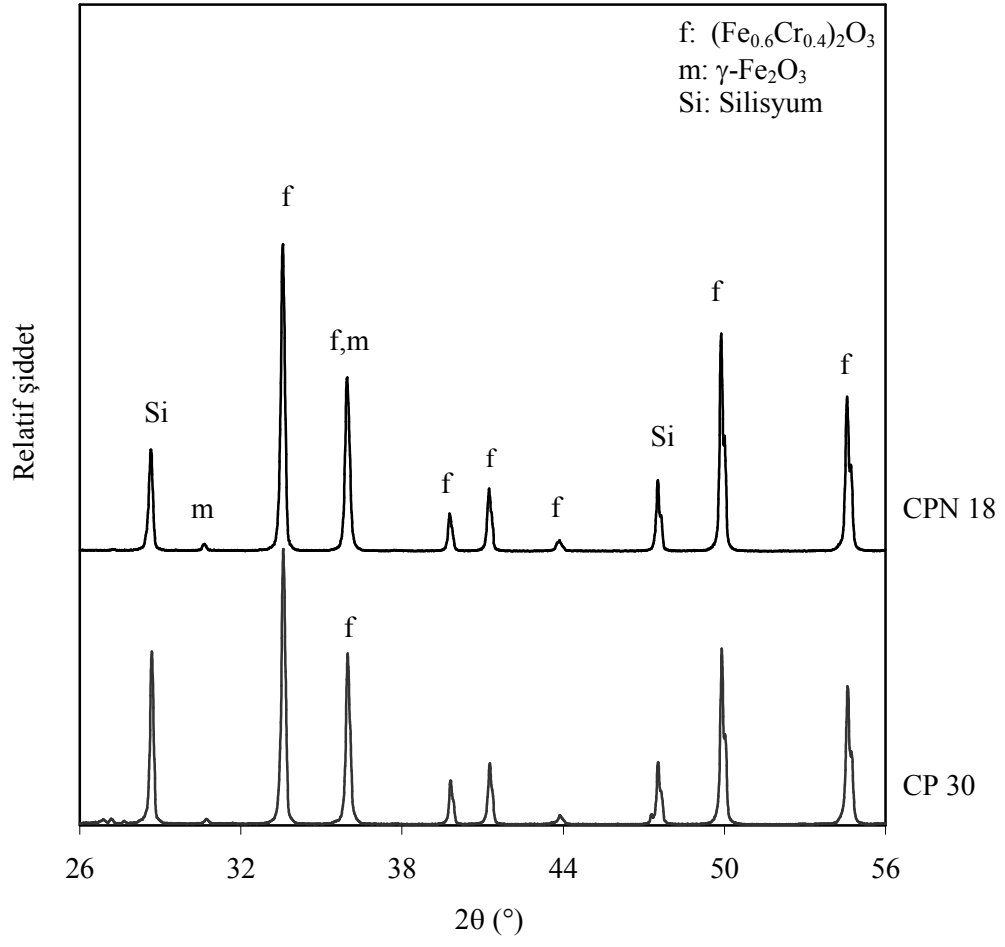
Çizelge 6.3. Ticari siyah pigmentlerin EDX ve *XRF ile belirlenen kimyasal analizleri

%	CK 33535	CP 30	*CPN 18	BS 710
Fe ₂ O ₃	59.1	64.3	63.5	65.1
Cr ₂ O ₃	36.5	30.0	32.7	29.9
Al ₂ O ₃	2.7	1.7	0.90	3.65
SiO ₂	1.3	4.0	2.1	1.35
MgO	0.70	-	0.60	-
MoO ₃	-	-	0.20	-

Çizelge 6.4. Ticari siyah pigmentlerin tane boyut dağılımları

Pigment	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)
CK 33535	1.5	2.9	10.4
CP 30	2.2	6.0	53.0
CPN 18	1.5	2.9	10.4
BS 710	3.2	9.3	90.6
BS 910	3.2	9.5	88.7

Porselen karoların renklendirilmesinde kullanılan ticari siyah pigmentlerin kristal yapıları XRD analiziyle tespit edilmiş ve içerdikleri fazlar Şekil 6.2’de verilmiştir. Ticari pigmentler (Fe_{0.6}Cr_{0.4})₂O₃ katı eriyik fazından oluşmaktadır. Krom, demir ile reaksiyona girerek Fe₂O₃ kristal yapısında katı eriyik oluşturmaktadır. Demir oksit, krom oksit ve bu oksitlerin oluşturduğu katı eriyik fazları birbirine çok yakın açılarda difraksiyona uğramaktadır. Bu nedenle, pigmentlerin XRD analizlerinde bu fazları birbirinden ayırt etmek amacıyla referans olarak metalik silisyum tozu kullanılmıştır.



Şekil 6.2. Ticari siyah pigmentlerden bazılarının XRD paternleri

6.3. Hematit ve Ferrokrom ile Fe-Cr Pigment Üretimi ve Karakterizasyonu

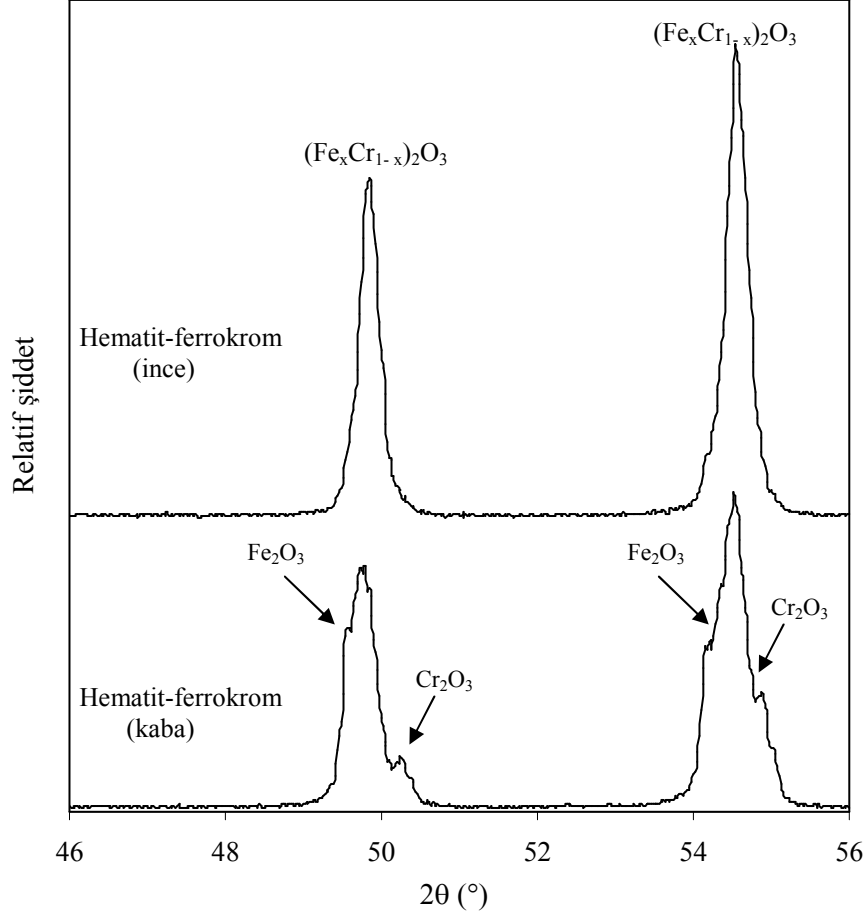
6.3.1. Hammadde tane boyutunun etkisi

Kalsinasyon öncesi hammaddelerin tane boyutunun, kalsinasyon sonucunda pigmentlerin renk özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla hematit ve ferrokrom ile farklı tane boyut dağılımına sahip başlangıç hammaddeleri hazırlanmıştır. Kaba ve ince boyutlardaki hammadde kombinasyonu ile % 60 Hematit + % 40 ferrokrom kompozisyonunda hazırlanan karışımlar 1100 °C'de 5 saat süreyle kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası pigmentlerin tane boyut dağılımları ticari pigmentlere benzer değerlere getirilmiştir ($d_{10}= 1.9 \mu\text{m}$, $d_{50}= 5.6 \mu\text{m}$, $d_{90}= 12.8 \mu\text{m}$). Kalsine pigmentlerin granit bünyedeki renk parametreleri Çizelge 6.5'de verilmiştir.

Çizelge 6.5. % 60 Hematit + % 40 Ferrokrom bileşiminde farklı tane boyutunda üretilen pigmentlerin porselen karo bünyedeki renk değerleri

Hammaddelerin tane boyutu d_{50} (μm)		Pigmentlerin renk parametreleri		
Hematit	Ferrokrom	L*	a*	b*
26	31	34.8	1.7	2.1
7	8	34.1	1.5	1.2
7	31	34.7	1.6	1.9
26	8	34.2	1.7	1.4

Kalsinasyon öncesi hammaddelerin tane boyutunun azaltılması, üretilen pigmentlerin renk parametrelerini olumlu yönde etkilemiştir. Kalsinasyon sırasında demir oksit partiküllerine gaz fazına geçen krom oksidin difüzyonu söz konusu olduğu için, her iki bileşenin partikül boyutunun azaltılması katı çözelti oluşumunu hızlandırmaktadır. Bu sonuç, kaba ve ince tane boyutlarında hazırlanarak 1100 °C'de kalsine edilen pigmentlerin XRD analiziyle de desteklenmiştir (Şekil 6.3).



Şekil 6.3. Kaba ve ince tane boyutlarında hammaddeler ile hazırlanan ve 1100 °C’ de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri

Hematit tane boyutunun azaltılmasıyla üretilen pigmentlerin $L^*a^*b^*$ değerlerinde değişim gözlenmezken, ferrokromun tane boyutunun azaltılması ile pigmentlerin L^* ve b^* değerleri azalmıştır. Ferrokrom metalik yapıda olduğu için, bileşimindeki kromun demir oksit ile reaksiyona girebilmesi için öncelikle oksitlenmesi gerekmektedir. Ferrokrom tane boyutunun azaltılması ile oksitlenmenin ve sonrasında katı çözelti oluşumunun hızlandığı söylenebilir. Her iki bileşenin oksit formunda olması durumunda ise demir oksidin tane boyutu ön plana çıkacaktır. Çünkü krom oksit gaz fazına geçen bileşiktir ve demir oksit partikülleri ne kadar küçük olursa Cr^{+3} ve O^{-2}

iyonlarının Fe_2O_3 partiküllerine difüzyonu daha hızlı olacaktır. Saf Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 ile Fe-Cr siyah pigment üretiminde kullanılan başlangıç oksitlerinin tane boyutunun katı eriyik faz oluşumuna etkisinin araştırıldığı benzer bir çalışma Escardino, et al., (2003a) tarafından yapılmıştır. Ağırlıkça 50:50 oranında hazırlanan Fe_2O_3 - Cr_2O_3 karışımının 1090 °C farklı sürelerde (2-4-6 saat) yapılan kalsinasyon işleminde demir oksit tane boyutunun etkisi araştırılmıştır. Krom oksit tane boyutu sabit tutularak yapılan bu çalışmada, demir oksit tane boyutunun azaltılması ile kalsinasyon sonucunda oluşan $(Fe,Cr)_2O_3$ katı eriyik fazının kütle oranının arttığı belirtilmiştir. Bu kısımdan sonra yapılan çalışmalarda hematit ve ferrokrom Çizelge 6.2’de verilen tane boyut değerlerine ögütülerek kullanılmıştır.

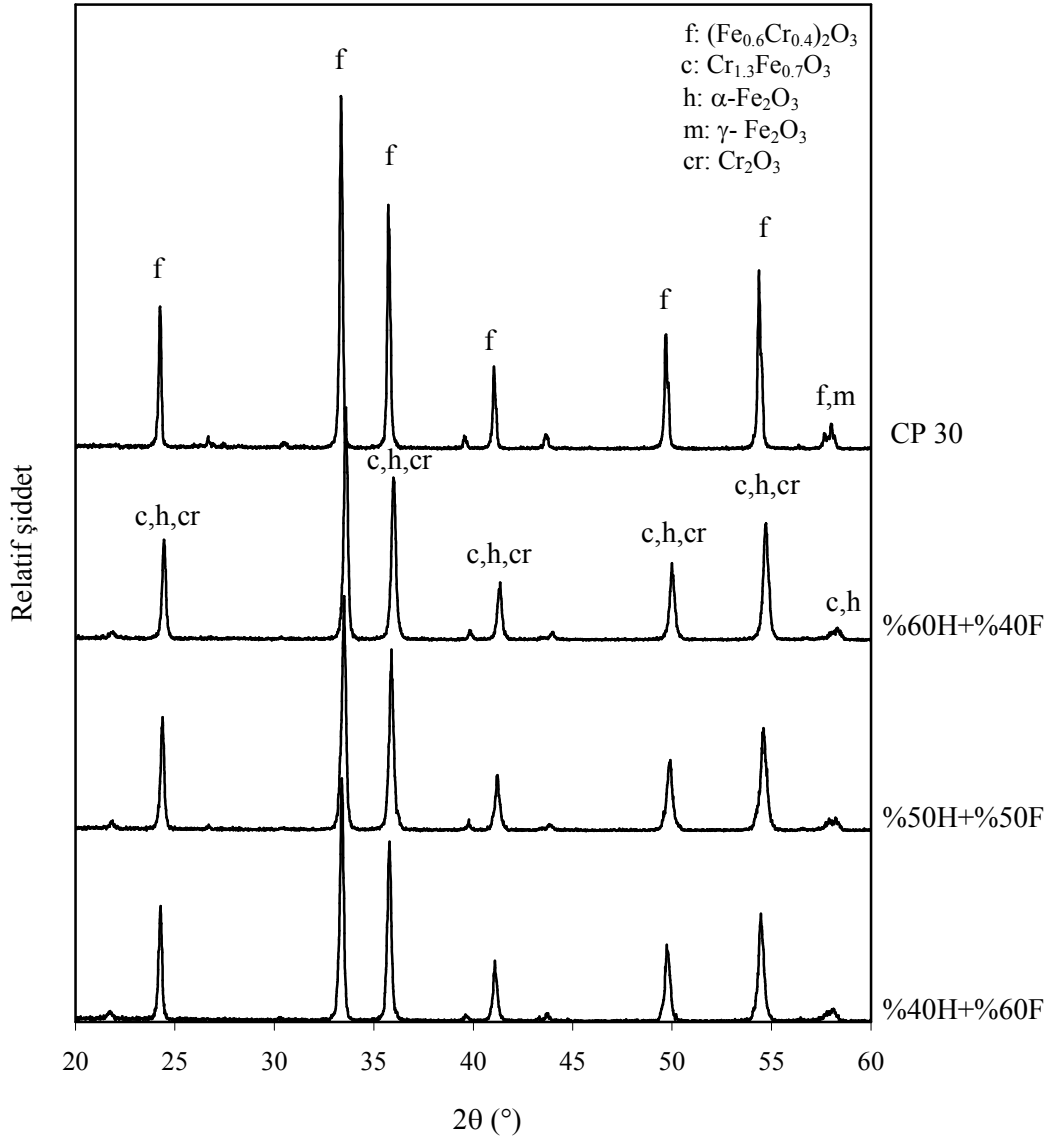
6.3.2. Kompozisyon ve kalsinasyon parametrelerinin etkisi

Ticari siyah pigmentlerin kompozisyonlarına benzer olacak şekilde bölüm 6.3.1’de belirlenen tane boyutuna ögütülmüş hematit ve ferrokrom tozları ile % 40, % 50 ve % 60 hematit bileşiminde pigment karışımları hazırlanmıştır. Bu karışımlara farklı sıcaklık ve sürelerde kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Belirlenen kompozisyonlarda 1200 °C’de 5 saat süreyle kalsine edilen pigmentlerin kimyasal analizleri Çizelge 6.6’ da verilmiştir.

Çizelge 6.6. Farklı hematit ve ferrokrom kompozisyonunda hazırlanan ve 1200 °C’de kalsine edilen pigmentlerin EDX ile belirlenen kimyasal analizleri

% Oksit	Pigment kompozisyonları			Ticari pigment	
	% 40 Hematit + % 60 Ferrokrom	% 50 Hematit + % 50 Ferrokrom	% 60 Hematit + % 40 Ferrokrom	CK33535	CP 30
Fe_2O_3	47.8	54.0	56.9	59.1	64.3
Cr_2O_3	46.2	38.8	34.5	36.5	30.0
Al_2O_3	3.7	4.5	5.4	2.7	1.7
SiO_2	2.3	2.7	3.2	1.3	4.0

% 60 hematit + % 40 ferrokrom kompozisyonunda üretilen pigmentlerin kimyasal kompozisyonları, CK 33535 ve CP 30 ticari siyah pigmentlere en yakın olanıdır. Ancak, üretilen pigmentlerde kalsinasyon potasından geldiği düşünülen kuvars ve alümina gibi emprüte oksit bileşenleri ticari pigmentlere kıyasla daha fazladır. Hematit ve ferrokromun farklı oranlarda karıştırılması ile üretilen pigmentlerin faz analizleri Şekil 6.4’de gösterilmiştir.

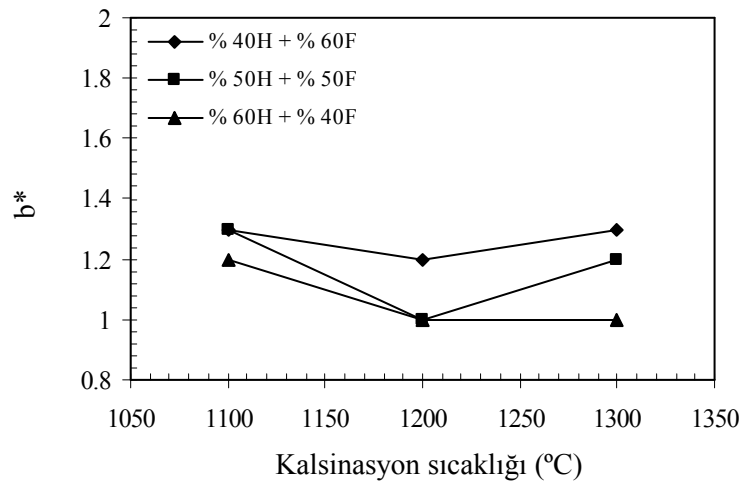
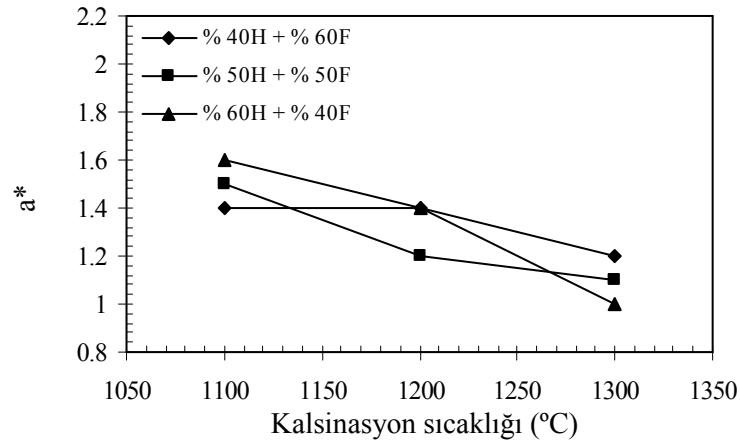
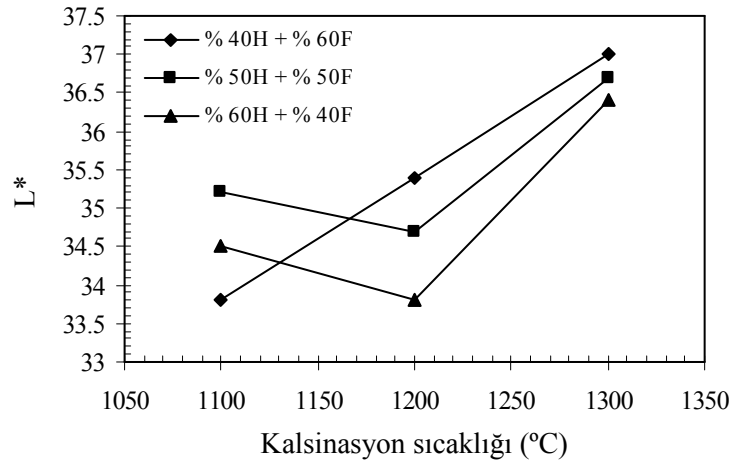


Şekil 6.4. Farklı oranlarda ferrokrom ilavesiyle hazırlanan ve 1200 °C’de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri

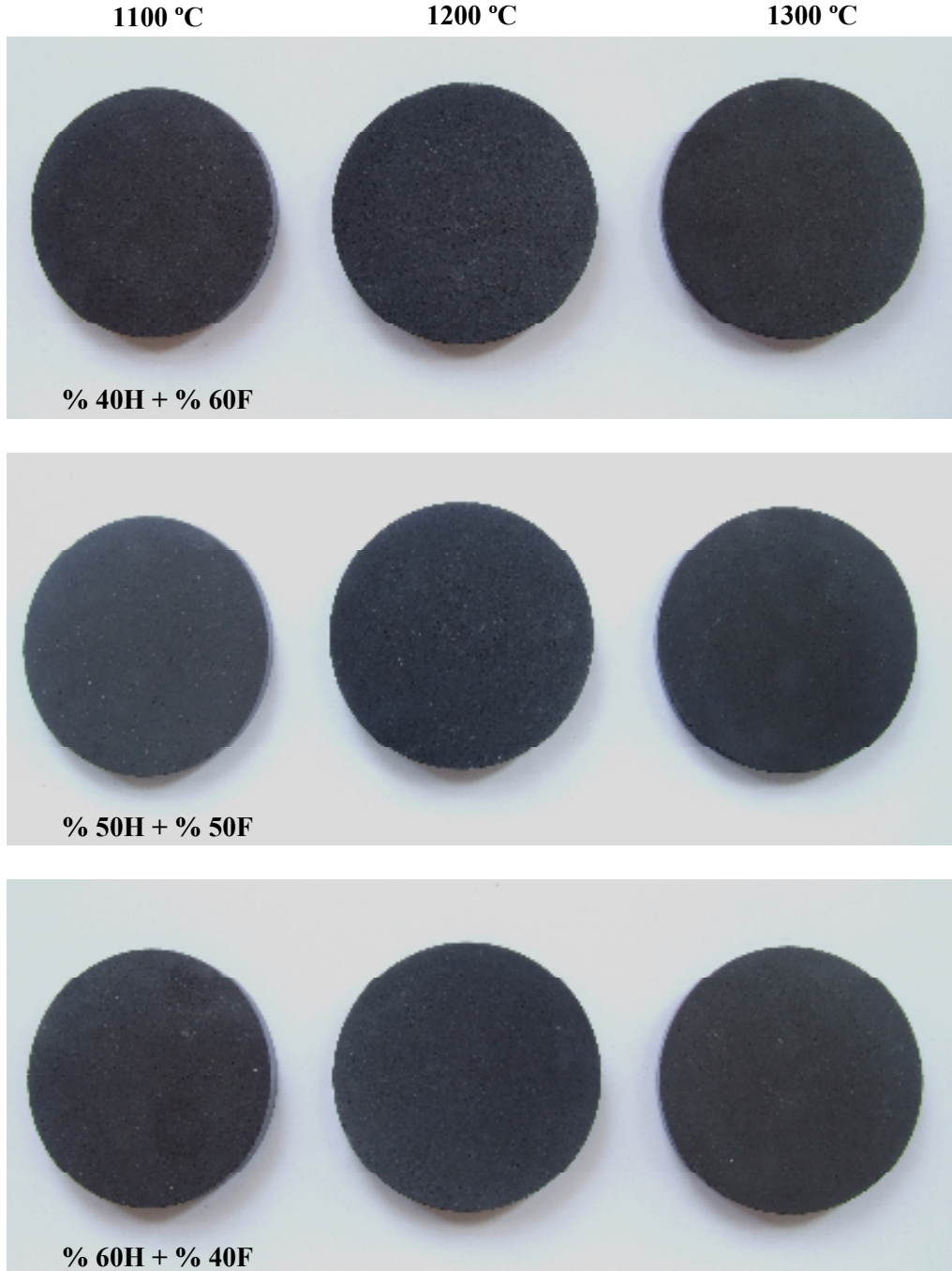
Hematit ve ferrokrom ile üretilen pigmentlerin kristal fazlarında, artan ferrokrom miktarına bağlı olarak farklılık tespit edilememiştir. % 40, % 50 ve % 60 ferrokrom kompozisyonunda üretilen pigmentlerde Cr, Fe ile reaksiyona girerek hematit kristal yapısında kromca zengin $(Cr_{0.65}Fe_{0.35})_2O_3$ diğer bir ifadeyle $Cr_{1.3}Fe_{0.7}O_3$ katı eriyik fazı oluşmuştur (Şekil 6.4). Ancak, katı eriyik ya da boya fazının şiddeti ticari pigmentlere göre daha düşüktür. Çünkü, bu faz ile birlikte serbest demir oksit ve krom oksit fazları da tespit edilmiştir. Metalik ferrokrom tozu 1200 °C’de 5 saat süreyle ısıtıldığında, Fe ve Cr bileşenleri tamamen oksitlenerek Cr_2O_3 ve $Cr_{1.3}Fe_{0.7}O_3$ fazları oluşturmaktadır. Hematit ile birlikte kalsine edildiğinde ise öncelikle ferrokromun oksitlenme reaksiyonları tamamlanacağı için, katı eriyik fazının kromca zengin olduğu ve beraberinde demir oksit ve krom oksit fazlarının bulunduğu söylenebilir.

Belirlenen kompozisyonlar için, farklı kalsinasyon sıcaklıklarının pigmentlerin renk özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla hazırlanan karışımlar 1100 °C, 1200 °C ve 1300 °C’de 5 saat süreyle kalsine edilmiştir. Hematit ve ferrokrom ile farklı kompozisyon ve kalsinasyon sıcaklıkları uygulanarak üretilen pigmentlerin $L^*a^*b^*$ değerleri Şekil 6.5’de ve bu pigmentlerle renklendirilen porselen karolar Şekil 6.6’da gösterilmiştir.

1100 °C’de kalsine edilen pigmentlerin a^* (kırmızılık) ve 1300 °C’de kalsine edilen pigmentlerin L^* (açıklık) değerlerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Sonuçta, farklı oranlarda hematit ve ferrokrom tozu karıştırılarak, farklı kalsinasyon sıcaklıklarında üretilen pigmentler içerisinde ticari siyah pigmentlere en yakın renk özelliklerine 1200 °C’de kalsine edilen % 50 ve % 60 hematit bileşimi ile ulaşılmıştır. Ancak, pigmentlerin XRD analizinde, katı eriyik faz şiddetinin az olması ve serbest demir oksit ile krom oksit fazlarının mevcudiyeti nedeniyle pigmentlerin rengi tam siyah değil, kahve ağırlıklı siyah olarak tanımlanmıştır.



Şekil 6.5. Hematit ve ferrokrom ile üretilen pigmentlerde kompozisyon ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak pigmentlerin L*, a* ve b* değerlerinin değişimi



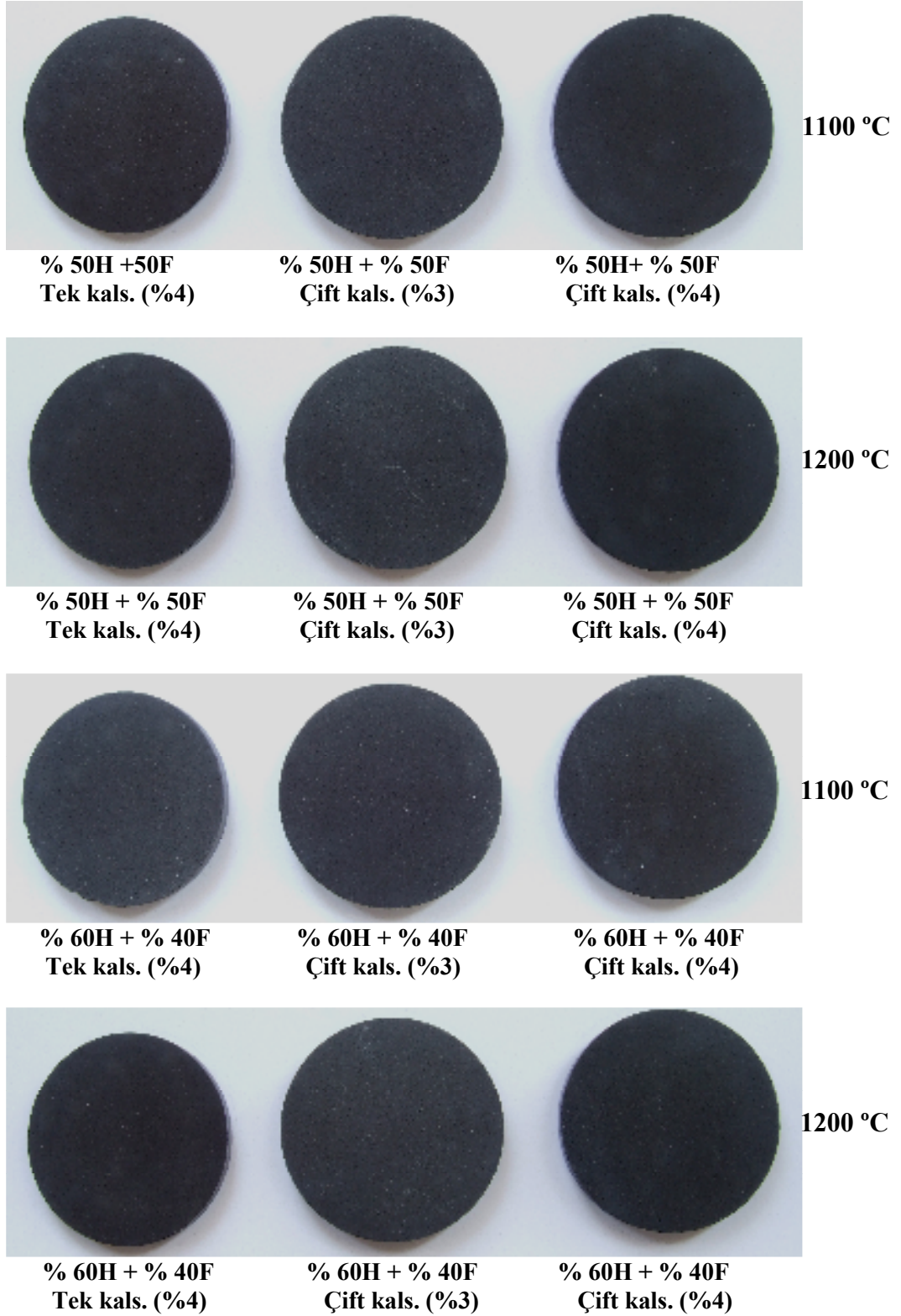
Şekil 6.6. Farklı kompozisyonlarda ve sıcaklıklarda üretilen pigmentler ile renklendirilen porselen karolar (H: Hematit, F: Ferrokrom)

İdeal olarak siyah bir pigmentin minimum L^* (renk şiddeti) ve sıfır a^* ve b^* değerleri gösterdiği (kromatikliği olmadığı) farz edilir. Ancak endüstriyel uygulamalarda bu mümkün olmadığı için, “ideal siyah” renge yaklaşım hedeflenen ürün karakteristiklerine bağlı olarak, renk şiddeti veya kromatikliğinin minimize edilmesi ile ilgili çalışmalar yapılmasını gerektirir. Bu kompozisyonlar temel alınarak pigmentlerde siyah renk etkisini arttırmak amacıyla farklı kalsinasyon parametreleri (ikinci kalsinasyon, kademeli kalsinasyon) ve mineralleştirici (potasyum nitrat) ilavesinin etkisi denenmiştir.

Özel (2004), metalik ferrokrom ve Fe tozu kullanılarak 1100 °C’de kalsine edilerek üretilen pigmentlerde sinterlenmiş tozların iç kısmında kahverengi, yüzeyde ise siyah renkli bölgelerin oluştuğunu belirtmiştir. Yapılan XRD analizleri sonucunda iç kısımdaki kahverengi tozların $FeCr_2O_4$ ve Fe_2O_3 , yüzeyde bulunan siyah tozların $(Fe_{0.6}Cr_{0.4})_2O_3$ fazı içerdiği belirtilmiştir. İç kısımlara yeterli oksijen difüzyonu sağlanamamış ve bu nedenle katı eriyik fazı tespit edilmemiştir. Pigment tozları ikinci kez kalsine edildiğinde ise Fe ve Cr oksitlerin tamamı katı eriyik oluşturarak $(Fe_{0.6}Cr_{0.4})_2O_3$ fazına dönüşmüştür.

Pigment tozlarına uygulanan ikinci kalsinasyon işlemi ile Özel’in yaptığı çalışmalara benzer şekilde sinterlenmiş tozlar ile kahve renk etkisine neden olan a^* ve b^* değerleri azalmış ve ticari siyah pigmentlerle benzer şekilde $a^*, b^* < 1$ değerine ulaşılmıştır (Şekil 6.7, Çizelge 6.7).

Bünyeye ilave edilen pigment konsantrasyonunun arttırılması (% 4), tüm kompozisyonlar için L^* değerini azaltmıştır. % 50 Hematit + % 50 Ferrokrom kompozisyonunda 1200 °C’de ikinci kez kalsine edilerek üretilen pigmentler porselen karo bünyeye ağırlıkça % 4 oranında ilave edildiğinde, ticari siyah pigmentlerle $\Delta E < 1$ değerine ulaşılmış ve farklılık gözlenmemiştir (Şekil 6.7). Üretilen pigmentlerle renklendirilen porselen karoların $L^*a^*b^*$ değerleri Çizelge 6.7’de verilmiştir.

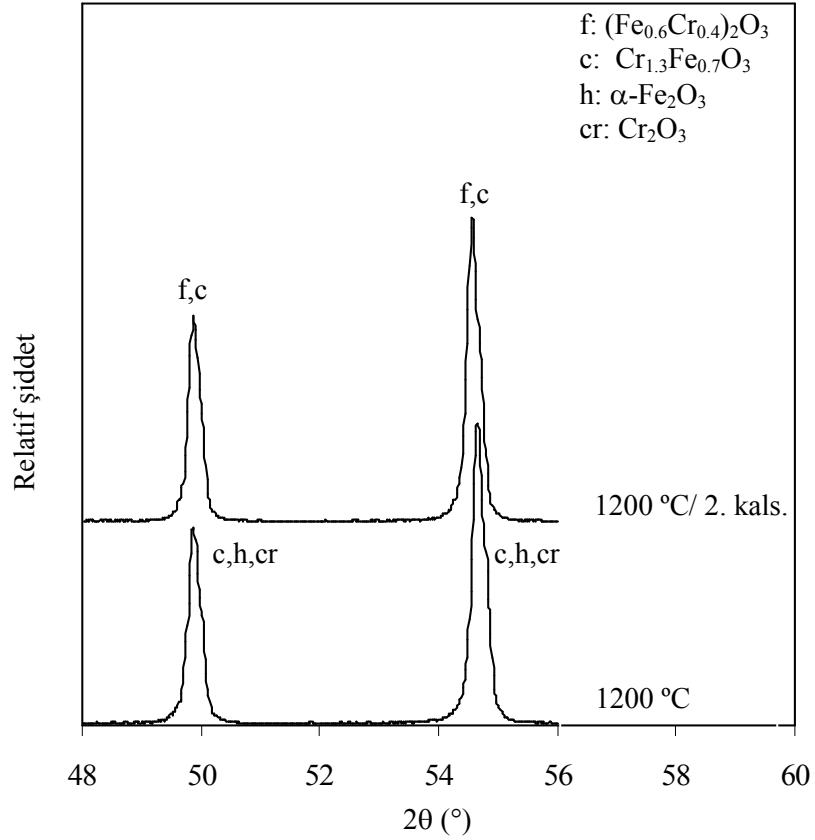


Şekil 6.7. 1100°C ve 1200°C’de tek ve çift kalsine edilerek üretilen pigmentler ile renklendirilen porselen karolar

Çizelge 6.7. 1200 °C'de ikinci kez kalsine edilen pigmentlerin porselen karo bünyedeki renk değerleri

Pigment	%	L*	a*	b*	ΔE (1)	ΔE (2)
CK 33535 (1)	3	32.0	1.0	0.5	-	-
CP 30 (2)	3	33.0	1.0	0.4	-	-
%50 H + %50 F	3	34.7	1.2	1.0	2.6	2.4
%50 H + %50 F 2.kals.	3	34.8	0.9	0.6	3.0	2.2
%50 H + %50 F 2.kals.	4	32.3	0.9	0.4	0.6	0.4
%60 H + %40 F	3	33.8	1.4	1.0	1.8	1.6
%60 H + %40 F 2.kals.	3	34.2	0.9	0.9	3.4	2.6
%60 H + %40 F 2.kals.	4	33.4	0.8	0.5	1.9	0.4

İkinci kez kalsine edilen pigmentlerde renk değişiminin, serbest demir oksit ve krom oksit fazlarının ticari pigmentlerle benzer şekilde demirce zengin ($\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_3$) fazı oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. İlk kalsinasyon ile yeterli oksijen temini sağlanamadığı için Cr^{+3} ve O^{-2} iyonlarının $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ latisine difüzyonu gerçekleşmemiş ve ferrokromun oksitlenmesi sonucu oluşan $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ katı eriyik fazının kristal yapıda hakim olduğu görülmüştür. İkinci kalsinasyonla üretilen pigmentlerde ise $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ ile birlikte ticari siyah pigmentlere benzer ($\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_3$) fazı da oluşmuştur (Şekil 6.8).



Şekil 6.8. % 50 hematit ve % 50 ferrokrom kompozisyonunda 1200 °C’de ikinci kez kalsine edilen pigmentlerin XRD paterni

% 50 Hematit + % 50 Ferrokrom kompozisyonunda 1200 °C’de ikinci kez kalsine edilen pigmentlere ait piklerin 2θ pozisyonları, sola doğru yani Fe_2O_3 fazının 2θ pozisyonuna doğru kaymıştır. Demir oksit kristalinin düzlemler arası mesafesi (d), krom oksit kristalinin düzlemler arası mesafesinden daha geniştir. Çünkü, oktahedral koordinasyonda yer alan Fe^{+3} ve Cr^{+3} iyonlarının yarıçapları sırasıyla 0.785 Å ve 0.775 Å ve $d(\text{Fe}_2\text{O}_3) > d(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ ’dir. Bragg Kanununa göre de, $2\theta(\text{Fe}_2\text{O}_3) < 2\theta(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ olmaktadır. Bu bağıntı ile ilişkili olarak, ikinci kez kalsine edilerek üretilen pigmentlerde siyah renk için önemli olan a^* ve b^* değerlerinin demirce zengin $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ faz oluşumuna bağlı olarak azaldığı söylenebilir.

Ferrokrom ve hematit ile Fe-Cr siyah pigment üretiminde, metalik ferrokromun oksidasyonunu kolaylaştırmak ve yüksek sıcaklıklarda katı hal reaksiyonları sırasında gerçekleşen yavaş iyonik difüzyon prosesini hızlandırmak amacıyla oksidant özelliğe sahip potasyum nitrat (KNO_3) mineralleştirici olarak kullanılmıştır.

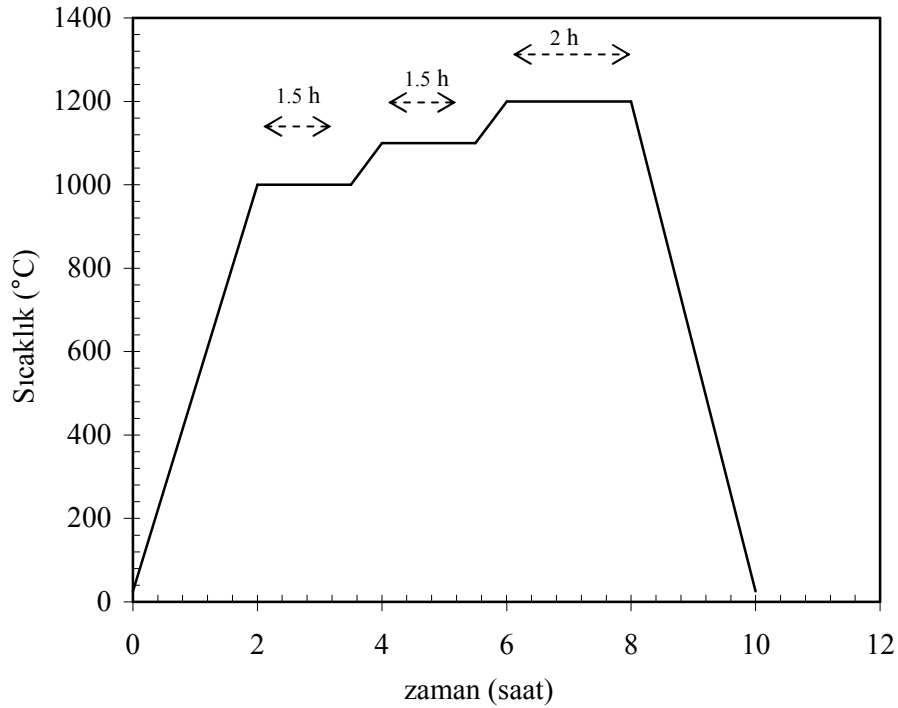
% 50 Hematit + % 50 Ferrokrom kompozisyonuna, ağırlıkça % 0.5-5 arasında değişen oranlarda KNO_3 ilavesi yapılmış ve su ile bilyeli değirmende karıştırılmıştır. Sulu karışımlar kurutma işlemini takiben, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 saat süreyle kalsine edilmiştir. Kalsine edilen pigmentlerin granit bünyedeki renk değerleri Çizelge 6.8'de verilmiştir.

Çizelge 6.8. Farklı oranlarda mineralleştirici (KNO_3) içeren pigmentlerin porselen karoda renk değerleri

Pigment	% KNO_3	L*	a*	b*	ΔE (1)	ΔE (2)
CK 33535 (1)	-	32.0	1.0	0.5	-	-
CP 30 (2)	-	33.0	1.0	0.4	-	-
% 50 H + %50 F	-	34.7	1.2	1.0	2.6	2.4
% 50 H + %50 F 2.kals.	-	34.8	0.9	0.6	3.0	2.2
% 50 H + % 50 F	0.5	33.9	0.9	0.8	2.5	0.9
% 50 H + % 50 F	1.0	34.1	0.7	0.6	2.9	1.5
% 50 H + % 50 F	3.0	34.9	0.6	0.7	3.6	2.3
% 50 H + % 50 F	5.0	35.8	0.7	1.0	4.7	3.2

%1'e kadar potasyum nitrat ilavesi $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de çift kalsinasyonun gerekliliğini ortadan kaldırarak pigmentlerin siyahlığını arttırmıştır. Daha yüksek potasyum nitrat ilavesi, pigmentlerin L* değerini arttırmış ve siyah renk şiddeti azalmıştır. Mineralleştirici içermeyen % 50 hematit + % 50 ferrokrom kompozisyonu ile CP 30 ticari pigmenti ile $\Delta E = 2.4$ değeri elde edilirken, mineralleştirici ilavesi ile bu değer azalmıştır. En iyi sonucu % 0.5 KNO_3 ilavesi vermiştir ($\Delta E=0.9$).

Hematit ve metalik ferrokrom kompozisyonu ile hazırlanan karışımların pota içerisinde sabit ısıtma rejiminde farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu sonucu üretilen pigmentlerin $L^*a^*b^*$ değerlerine, kalsinasyon sıcaklığının etkisinin farklı olduğu bulunmuştur (Şekil 6.5). Pigmentlerin L^* değeri, kalsinasyon sıcaklığı artışına paralel olarak artarken, a^* ve b^* değerleri ise sıcaklık artışıyla azalmıştır. Hematit ve ferrokrom karışımına tek kalsinasyon işleminde farklı ısıtma rejimleri uygulanarak, kademeli kalsinasyonun, üretilen pigmentlerin renk özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Kademeli kalsinasyon için sıcaklık-zaman grafiği Şekil 6.9'da verilmiştir.



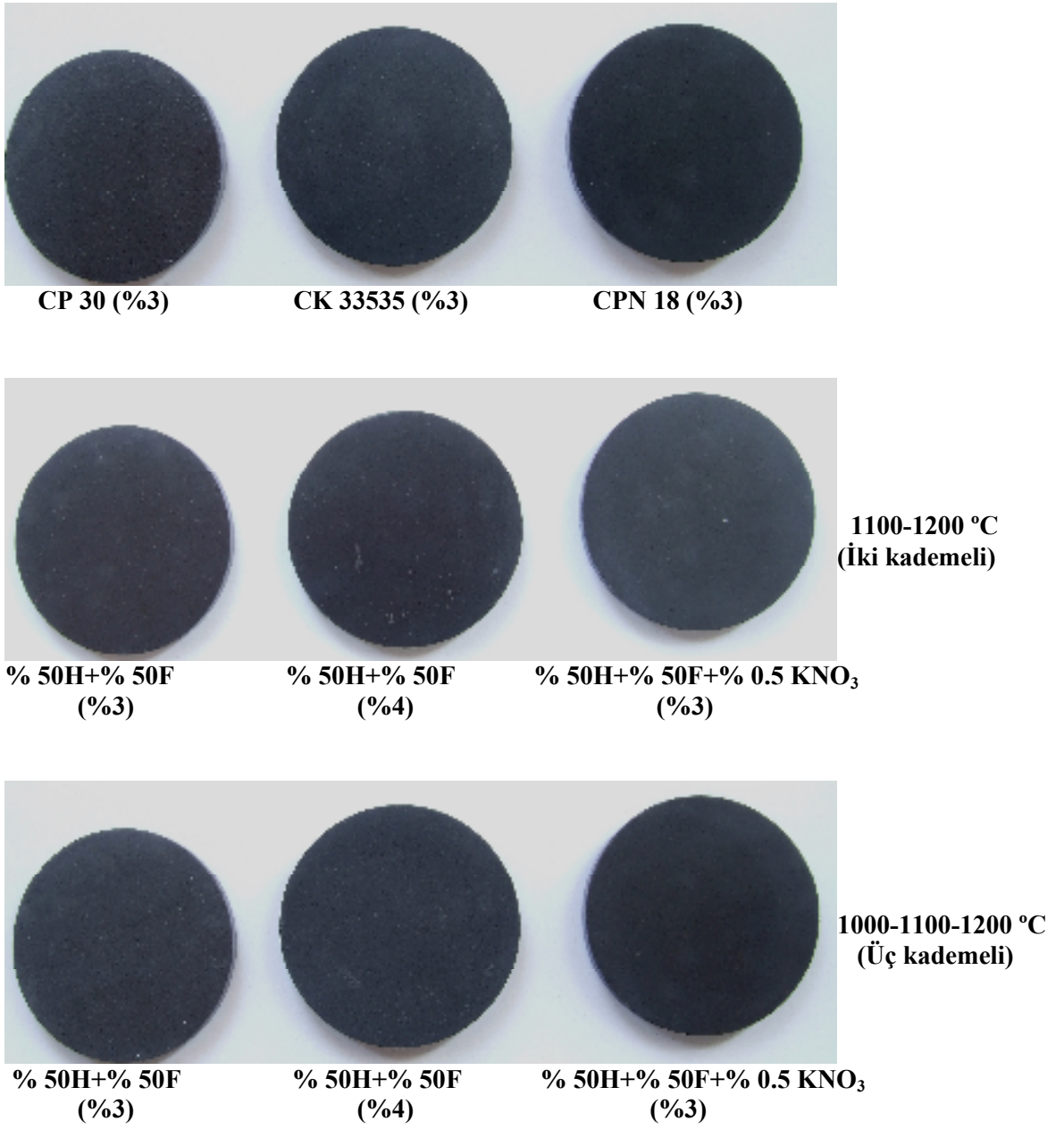
Şekil 6.9. Kamara fırında kademeli olarak kalsine edilen pigmentler için sıcaklık-zaman grafiği

% 50 Hematit + % 50 Ferrokrom kompozisyonu farklı ısıtma rejimlerinde, iki kademeli (1100-1200 °C) ve üç kademeli (1000-1100-1200 °C) olarak toplam 5 saat süreyle kalsine edilmiştir. Kalsine edilen pigmentler ile renklendirilen porselen karoların $L^*a^*b^*$ renk değerleri Çizelge 6.9'da verilmiştir.

Çizelge 6.9. Farklı ısıtma rejimlerinde kademeli olarak kalsine edilen pigmentlerin granit bünyedeki renk değerleri

Pigment	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	L*	a*	b*	ΔE (1)	ΔE (2)
CK 33535 (1)	-	32.0	1.0	0.5	-	-
CP 30 (2)	-	33.0	1.0	0.4	-	-
%50 H + %50 F 2. kals.	1200	34.8	0.9	0.6	3.0	2.2
%50 H + %50 F	1100-1200	32.0	1.4	1.2	1.1	1.2
%50 H + %50 F (%4)	1100-1200	30.3	1.4	1.1	1.5	2.7
%50 H + %50 F + % 0.5 KNO ₃	1100-1200	33.5	1.2	0.8	1.4	0.7
%50 H + %50 F	1000-1100-1200	33.6	1.3	1.1	1.6	1.4
%50 H + %50 F + % 0.5 KNO ₃	1000-1100-1200	32.0	1.2	0.7	0.4	0.6

% 50 Hematit ve % 50 Ferrokrom kompozisyonuna kademeli olarak uygulanan kalsinasyon işlemi ile üretilen pigmentlerin, 1200 °C'de çift kalsine edilen pigmentlere göre L* değeri azalmış, yani renk şiddeti artmıştır. Ancak, kademeli kalsinasyon pigmentlerin a* ve b* değerlerini değiştirmemiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda KNO₃ ilavesi ile pigmentlerin a* ve b* değerlerinin azaldığı tespit edilmiş ve mineralleştirici ilavesinin kademeli kalsinasyon için etkisi araştırılmıştır. Hematit ve ferrokrom kompozisyonuna % 0.5 KNO₃ ilavesi ile 1000-1100-1200 °C'de üç kademeli olarak kalsine edilen pigmentlerin a* ve b* değerleri azalmış ve ticari pigmentlere en yakın renk değerleri bulunmuştur (Şekil 6.10).



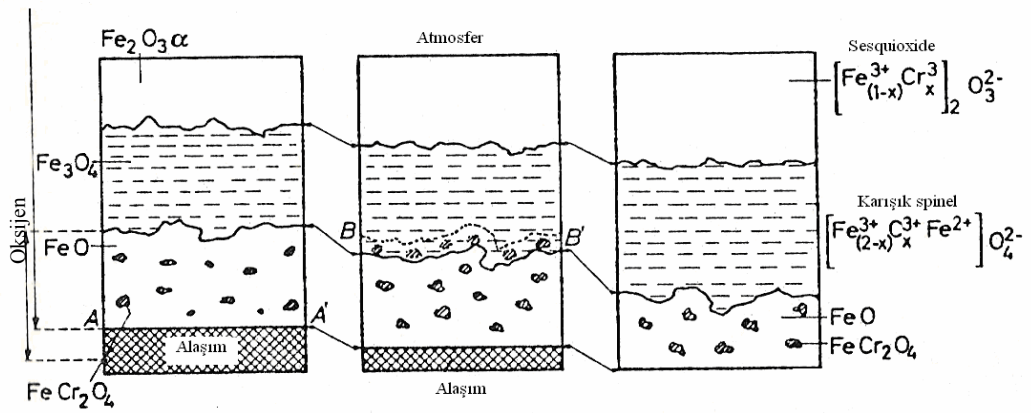
Şekil 6.10. % 50 Hematit ve % 50 ferrokrom kompozisyonu ile mineralleştirici ilaveli ve ilavesiz kademeli olarak kalsine edilen pigmentler ile renklendirilen porselen karolar

Krom kaynağı olarak kullanılan metalik ferrokrom, 1200 °C'de ısıl işlem uygulandıktan sonra hematit ile birlikte pigment kompozisyonunda kullanılmıştır. Ön ısıl işlemden geçirilen % 50 ferrokrom ve % 50 hematit ile kademeli olarak 1000-1100-1200 °C sıcaklıklarda kalsine edilerek üretilen pigmentlerin L*(33.8) değeri artmış, a*(1.3) ve b*(0.6) değerleri ise değişmemiştir. Bu nedenle, pigment kompozisyonunda kullanılacak metalik ferrokrom için ekstra maliyet getirecek ilave ısıl işlem uygulamasının gerekli olmadığı görülmüştür.

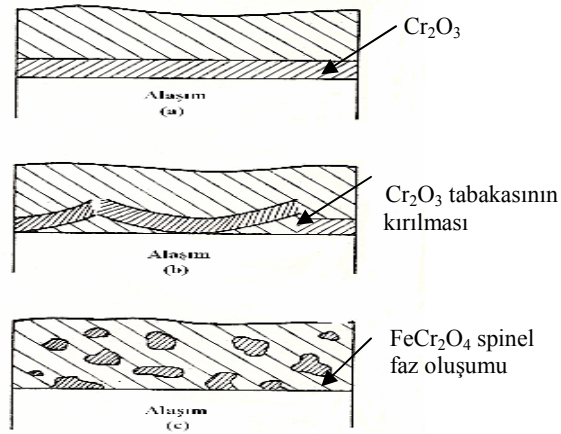
Ferrokrom ve hematit ile hazırlanan pigment kompozisyonlarının 1200 °C'de kalsinasyonunda, ferrokromun oksitlenme reaksiyonları pota içerisinde eşit olarak gerçekleşmediği için katı eriyik faz oluşumu tamamlanamamış ve serbest Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ fazları tespit edilmiştir. Bu fazların mevcudiyeti pigmentlerde kahve renk etkisine neden olmuştur. Ancak, pigment kompozisyonları potasyum nitrat ilavesi ile kademeli olarak kalsine edildiğinde, pigmentlerde kahve renk etkisi ortadan kalkmış ve renk siyah olmuştur. Bu etkinin, metalik Fe-Cr alaşımının kalsinasyon aşamasında farklı sıcaklıklarda belirli süre bekletilmesiyle, oluşan oksit tabakası ve metalik alaşım arasındaki termal genişleme farklılıklarından kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür. Metalik malzemelerin termal genişleme katsayısı, oksit malzemelerden daha yüksektir: α (Fe-Cr) = 11-13x10⁻⁶ °C⁻¹ ve α (Cr₂O₃) = 9.6x10⁻⁶ °C⁻¹'dir (Geng and Zhu, 2006). Farklı genişleme katsayıları iki malzeme arasında çekme ya da basma iç gerilmeleri sonucunda mikro çatlak oluşumuna neden olacaktır.

Fe-Cr alaşımlarının oksitlenme davranışı Şekil 6.11'de verilmiştir (Kubaschewski and Hopkins, 1967). Fe-Cr içeren alaşım oksitlenmeye başladığında ilk olarak alaşım yüzeyinde kromun oksidasyonu gerçekleşir. Bu oksidasyon aşaması geçiş oksidasyonu olarak adlandırılır. Geçiş oksidasyonu alaşım yüzeyinde koruyucu bir Cr₂O₃ film tabakası oluşana kadar devam eder. Krom oksit tabakasının büyümesiyle alaşım yüzeyinde basma gerilmeleri artar ve sonuçta bu tabaka kırılarak çatlaklar oluşur (Şekil 6.12). Bu durumda oksit tabakasının koruyucu özelliği kaybolur ve hızlandırılmış oksidasyon başlar. Oluşan çatlaklar metalik alaşım ile atmosfer arasında tekrar teması sağlar. Bu durumda alaşımdaki Fe oksitlenerek ilk olarak FeO ve FeCr₂O₄ spineli oksitlenmenin ileri aşamalarında ise (Fe,Cr)₂O₃ katı eriyiği oluşur. Fe-Cr

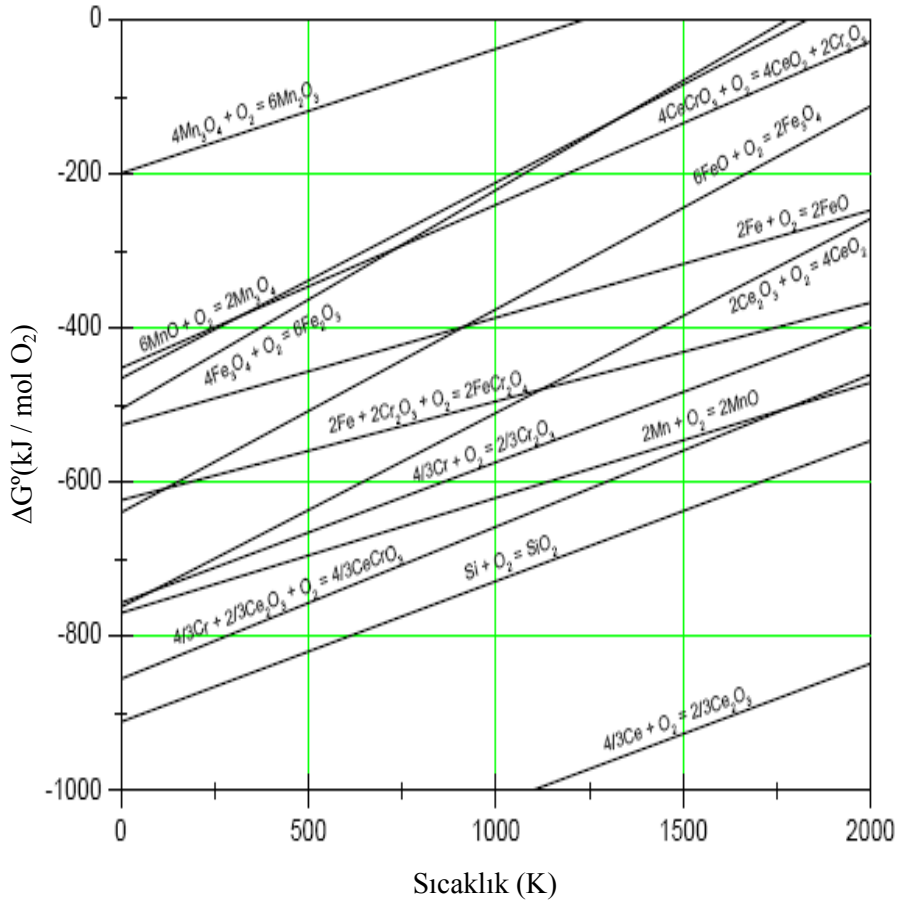
spinelinin büyüme hızı FeO'den daha yavaş gerçekleşir. Spinel faz ve FeO arasında basma kuvvetlerinin tekrar etkin duruma gelmesi ile yoğun çatlak oluşumu tekrarlanır ve alaşımın tamamı oksitlenir (Khokhlov, et al., 2002; Mikkelsen and Linderth, 2003). Şekil 6.13'de bazı oksitlerin sıcaklığa bağlı olarak standart gibbs serbest enerji dönüşümlerini gösteren Ellingham diyagramı verilmiştir. Bu diyagramdan da görüleceği gibi, farklı sıcaklıklar için Cr_2O_3 'ün standart serbest enerjisi Fe_2O_3 'e göre daha negatif değerlerdedir ve sonuçta termodinamik olarak Cr, Fe'den önce oksitlenir.



Şekil 6.11. Fe-Cr alaşımlarının oksitlenme davranışı (Kubaschewski and Hopkins, 1967)



Şekil 6.12. Fe-Cr alaşım yüzeyinde (a) Cr_2O_3 film tabakası oluşumu (b) basma gerilmeleri ile film tabakasının kırılması (c) FeO ve Cr_2O_3 ile FeCr_2O_4 spinel oluşumu (Kubaschewski and Hopkins, 1967)

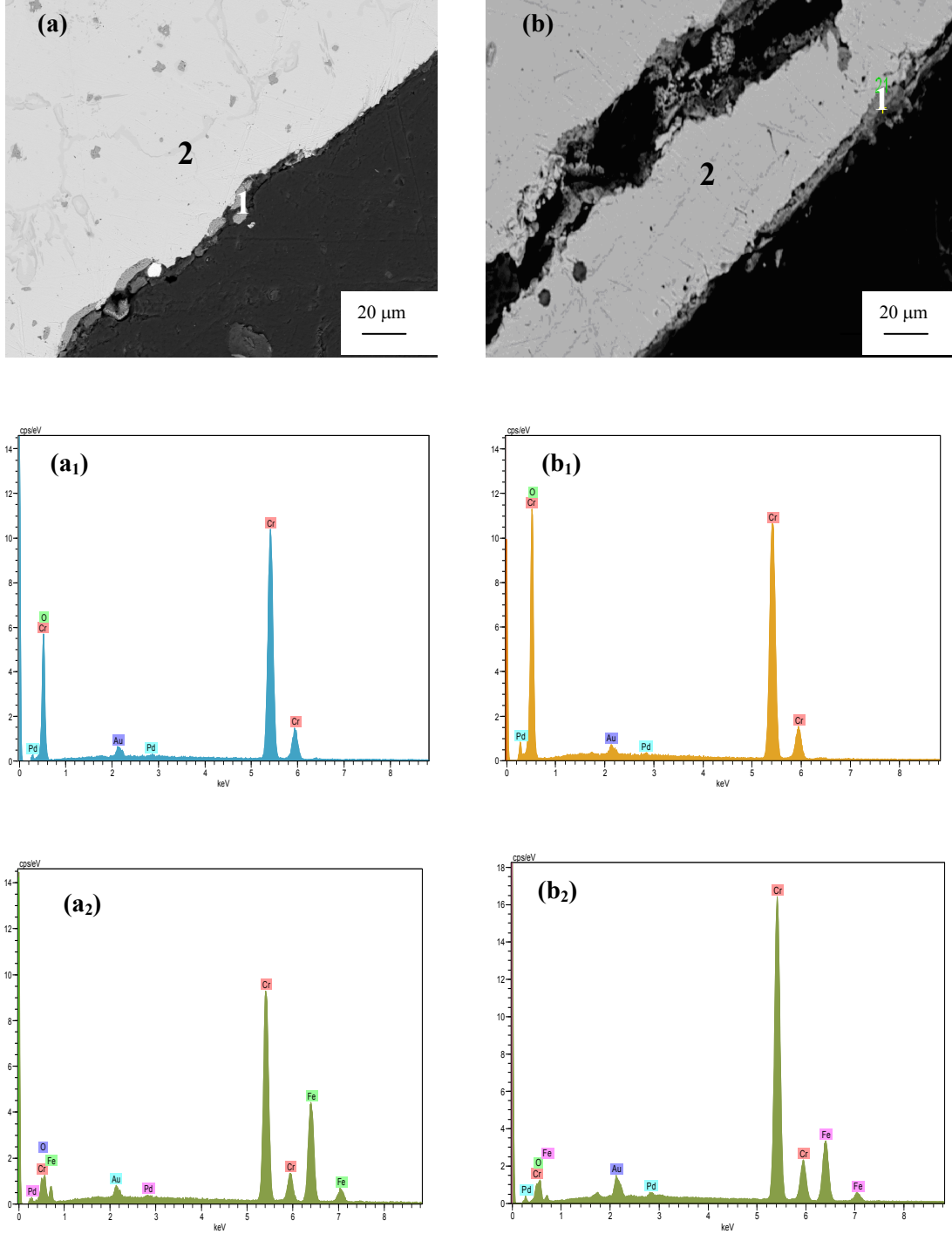


Şekil 6.13. Ellingham diyagramı, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bazı oksitlere ait standart Gibbs serbest enerji dönüşümleri (Mikkelsen, 2003).

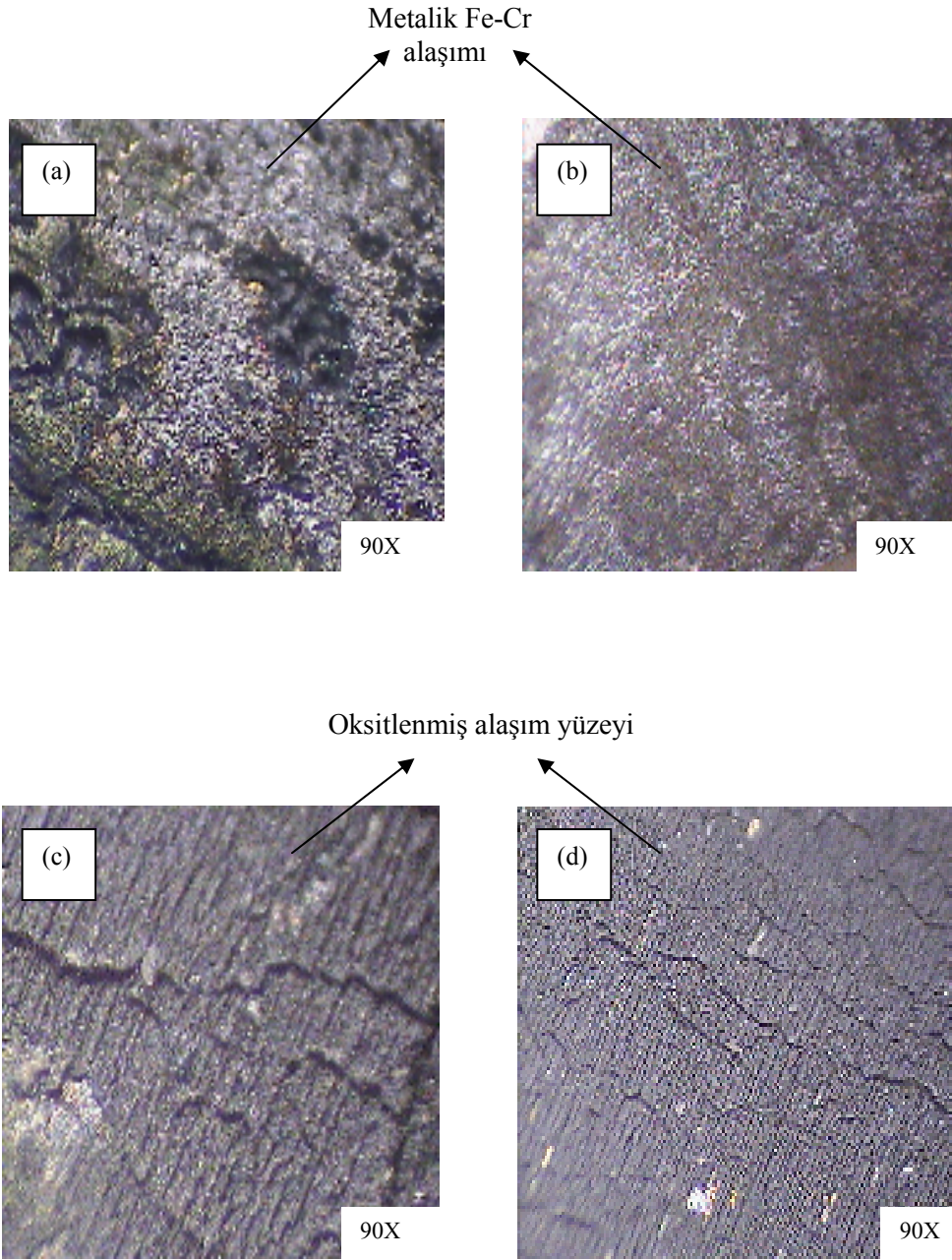
% 78 Fe ve % 22 Cr içeren metalik Fe-Cr alaşımının farklı gaz atmosferlerinde (O_2 , H_2 , Ar ve H_2O), $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de oksitlenme davranışının incelendiği bir çalışmada, 504 saat ısıtılma tabii tutulan metalik alaşımın hem ışık mikroskobu hem de elektron mikroskobu incelemelerinde, yüzeyde kalınlıkları farklı iki oksit tabakası tespit edilmiştir (Mikkelsen and Linderoth, 2003). Farklı kalınlıktaki oksit tabakalarının XRD ve EDX analizleri ile Fe-Cr spinel ve Fe-Cr hematit fazlarına ait oldukları belirlenmiştir. Bu çalışmada, metalik ferrokromun taramalı elektron mikroskobu görüntüsü incelenmiş, ancak kısa ısıtılma süresi (5 saat) nedeniyle farklı Fe-Cr oksit fazlarına ait görüntüler tespit edilememiştir.

Şekil 6.14 (a ve b)'de normal ve kademeli olarak ısıtılma işlemi uygulanan ferrokromun geri yansıyan elektronlarla elde edilen mikro yapı görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerde, yüzeyde oluşan tabaka ile iç kısım arasında kontrast farkı vardır ve yüzeyde oluşan koyu renkli film tabakası Cr_2O_3 fazını (Şekil 6.14 a₁,b₁), açık renkli bölge ise metalik fazı (Şekil 6.14 a₂,b₂) göstermektedir. Ferrokrom numunelerinde 1 ve 2 olarak işaretlenen bu iki farklı bölgeye ait nokta EDX analizleri Şekil 6.14 (a₁, a₂ ve b₁, b₂)'de verilmiştir.

Metalik ferrokromun, kademeli olarak 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda 2'şer saat bekletilmesi ile her bir ısıtma rejiminde alaşım yüzeyinde Cr_2O_3 tabakası oluşumunun tekrarlanmış olabileceği düşünülmektedir. Bu durumda, alaşım ve Cr_2O_3 tabakası arasında termal uyumsuzluklar sonucunda oluşan mikro çatlakların Fe-Cr alaşımının oksitlenme reaksiyonlarını hızlandırmış olabileceği söylenebilir. Bu durum kademeli olarak ısıtılan ferrokromun optik mikroskop görüntüleri ile desteklenmiştir (Şekil 6.15). 1200 °C'de ısıtılan ferrokromun optik mikroskop görüntülerinde alaşımın yüzeyinde ağırlıklı olarak kendine özgü metalik gri rengi tespit edilirken, 1000-1100-1200 °C sıcaklıklarda kademeli olarak ısıtılan alaşım yüzeyinin ise Fe-Cr oksit fazının oluşumu ile siyah renkli olduğu görülmüştür.



Şekil 6.14. (a) 1200 °C’de, (b) 1000-1100-1200 °C’de kademeli kalsine edilen ferrokromun geri yansıyan elektron görüntüsü ve (a₁, b₁) 1 ile işaretli bölgelerin, (a₂, b₂) 2 ile işaretli bölgelerin EDX spektrumu



Şekil 6.15. (a,b) 1200 °C'de ve (c,d) 1000-1100-1200 °C'de 5 saat ısıl işlem uygulanan metalik ferrokrom numunelerine ait ışık mikroskobu görüntüleri

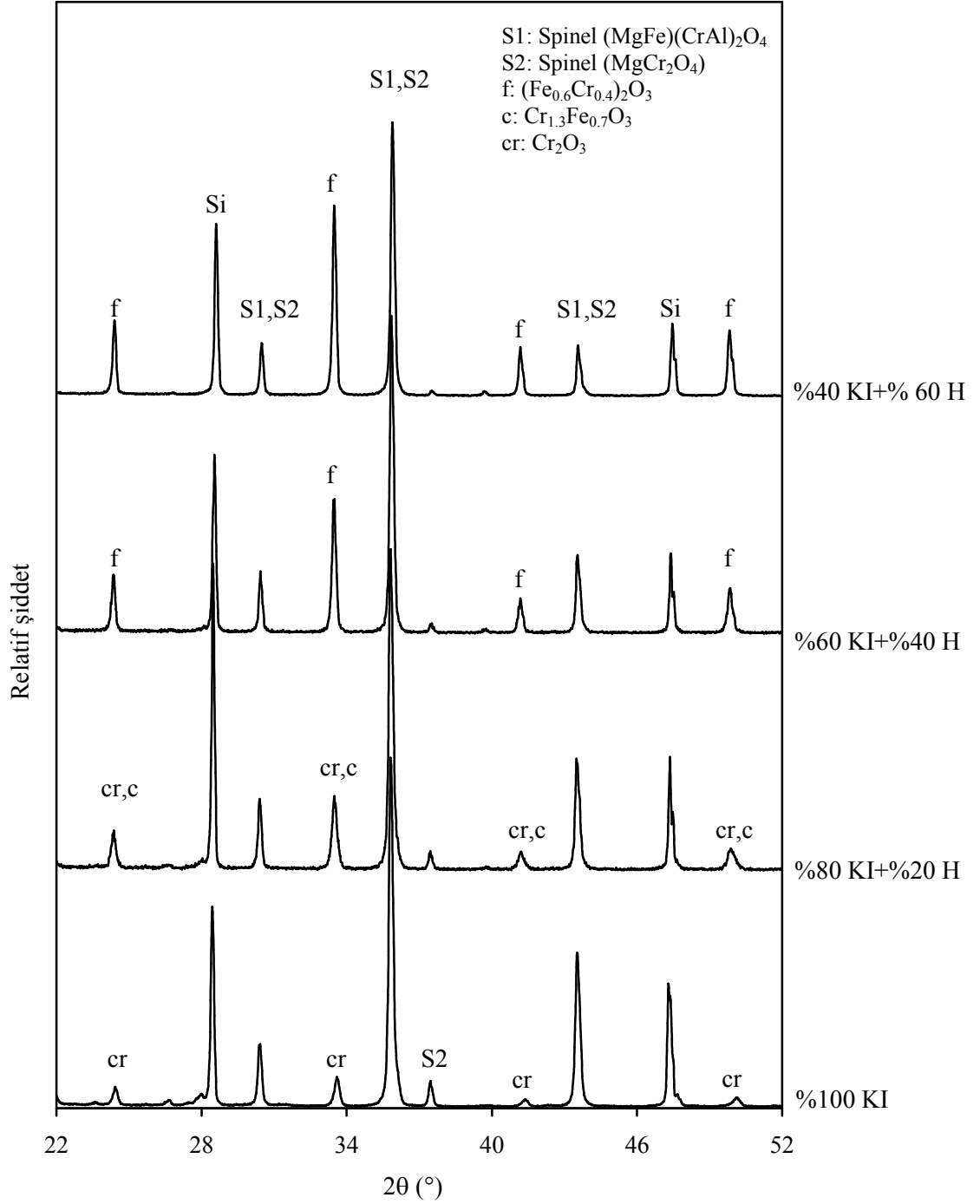
6.4. Hematit ve Kromit ile Fe-Cr Pigment Üretimi ve Karakterizasyonu

6.4.1. Pigmentlerin faz analizleri

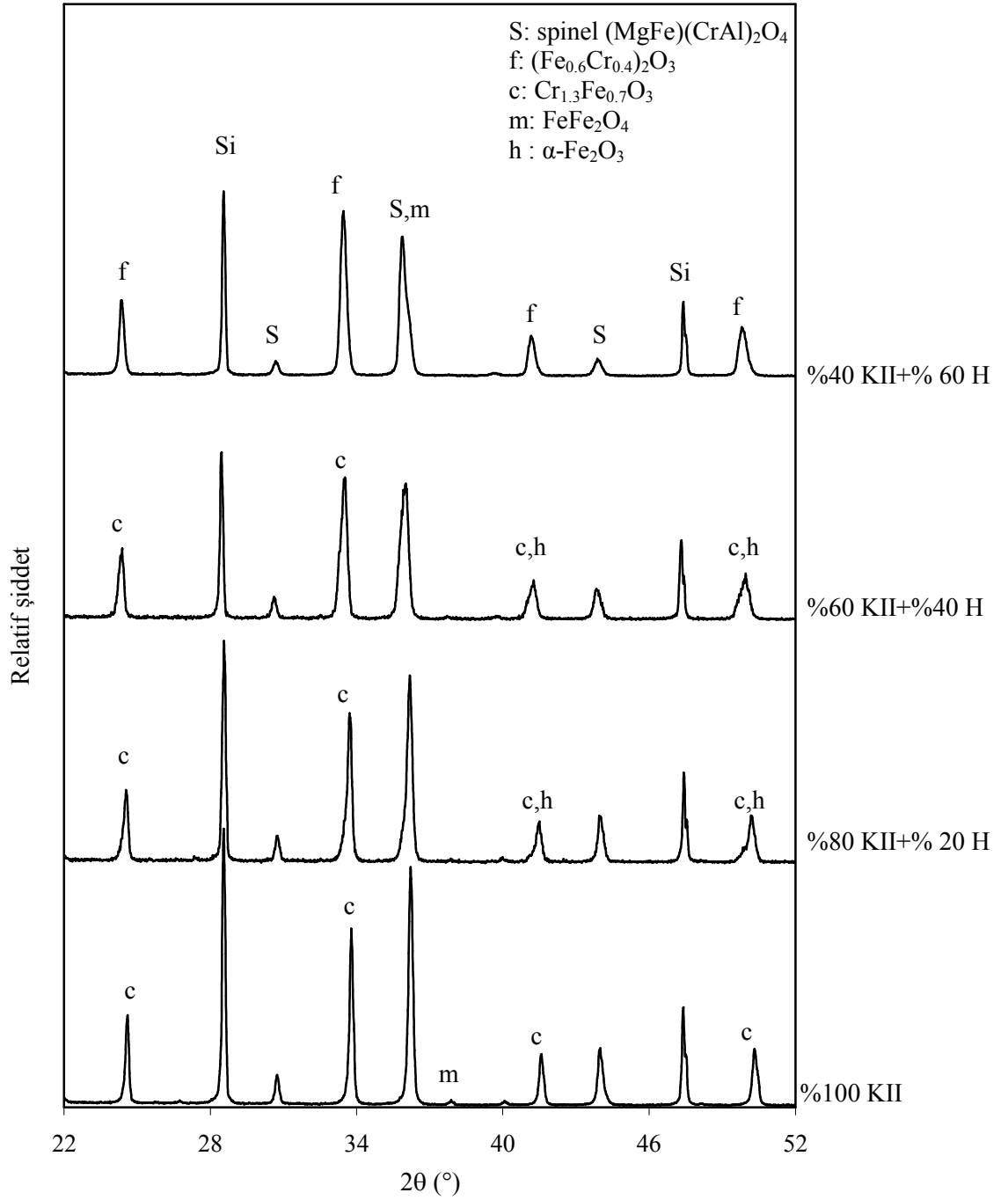
Farklı oranlarda kromit ilavesiyle (% 40, % 60, % 80, % 100 Kromit I ve Kromit II) hazırlanan kromit + hematit karışımlarının 1200 °C’de kalsinasyonu sonucu elde edilen pigmentlerin faz analizleri Şekil 6.16 ve Şekil 6.17 ’de verilmiştir.

1200 °C’de kalsine edilen % 100 Kromit I tozunun XRD analizinde [(Mg,Fe)(Cr,Al)₂O₄] ve (MgCr₂O₄) spinel fazları ile birlikte, yüksek krom oksit içeriği nedeniyle serbest krom oksit (Cr₂O₃) fazı tespit edilmiştir (Şekil 6.16). Kromit II cevherinin demir oksit içeriğinin (% 29.2), Kromit I cevherinin demir oksit içeriğine (% 17.2) kıyasla daha yüksek olması nedeniyle, 1200 °C’de kalsine edilen % 100 Kromit II tozunun XRD analizinde [(Mg,Fe)(Cr,Al)₂O₄] spinel fazı ile, manyetit (FeFe₂O₄) ve katı eriyik fazları (Cr_{1.3}Fe_{0.7}O₃) tespit edilmiştir (Şekil 6.17). Bilindiği gibi spinel yapının genel formülü AB₂O₄ olarak verilmektedir. A; Mg, Fe, Ni gibi iki değerlikli metal iyonlarını, B ise Al, Fe ve Cr gibi üç değerlikli metal iyonlarını ifade etmektedir ve spinel yapı katı eriyik halde Ni, Mg, Al ve Fe gibi farklı iyonları içerebilmektedir (Corradi, et al., 1993).

Fe₂O₃-Cr₂O₃ katı eriyiği oluşumunda, Fe⁺³ iyonunun difüzyonunun etkili olmadığı, buna karşın yüksek sıcaklıklarda serbest hale geçen Cr⁺³ ve O⁻² iyonlarının difüzyonunun etkili olduğu daha önce yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (Escardino, et al., 2000). Spinel yapıda Cr⁺³ iyonu oktahedral boşluklarda yer alır ve diğer metal iyonlarıyla yer değiştirmez. Bu nedenle, kromit bileşimine hematit ilavesiyle kromit cevherindeki serbest Cr₂O₃ fazı katı eriyik fazı oluşturmaktadır. Kompozisyona ilave edilen hematit miktarına bağlı olarak Fe₂O₃ kristal yapısında Fe ve Cr içerikleri farklı katı eriyik fazları oluşmuştur. Pigmentlerin mineralojik analizlerinde düşük hematit ilavesiyle kromca zengin katı eriyik fazı [(Cr_{1.3}Fe_{0.7}O₃)] tespit edilmiştir. Bu faz, artan hematit ilavesiyle demirce zengin katı eriyik fazına [(Fe_{0.6}Cr_{0.4})₂O₃] dönüşmüştür.



Şekil 6.16. Kromit I ve hematit ile hazırlanan ve 1200 °C’de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri



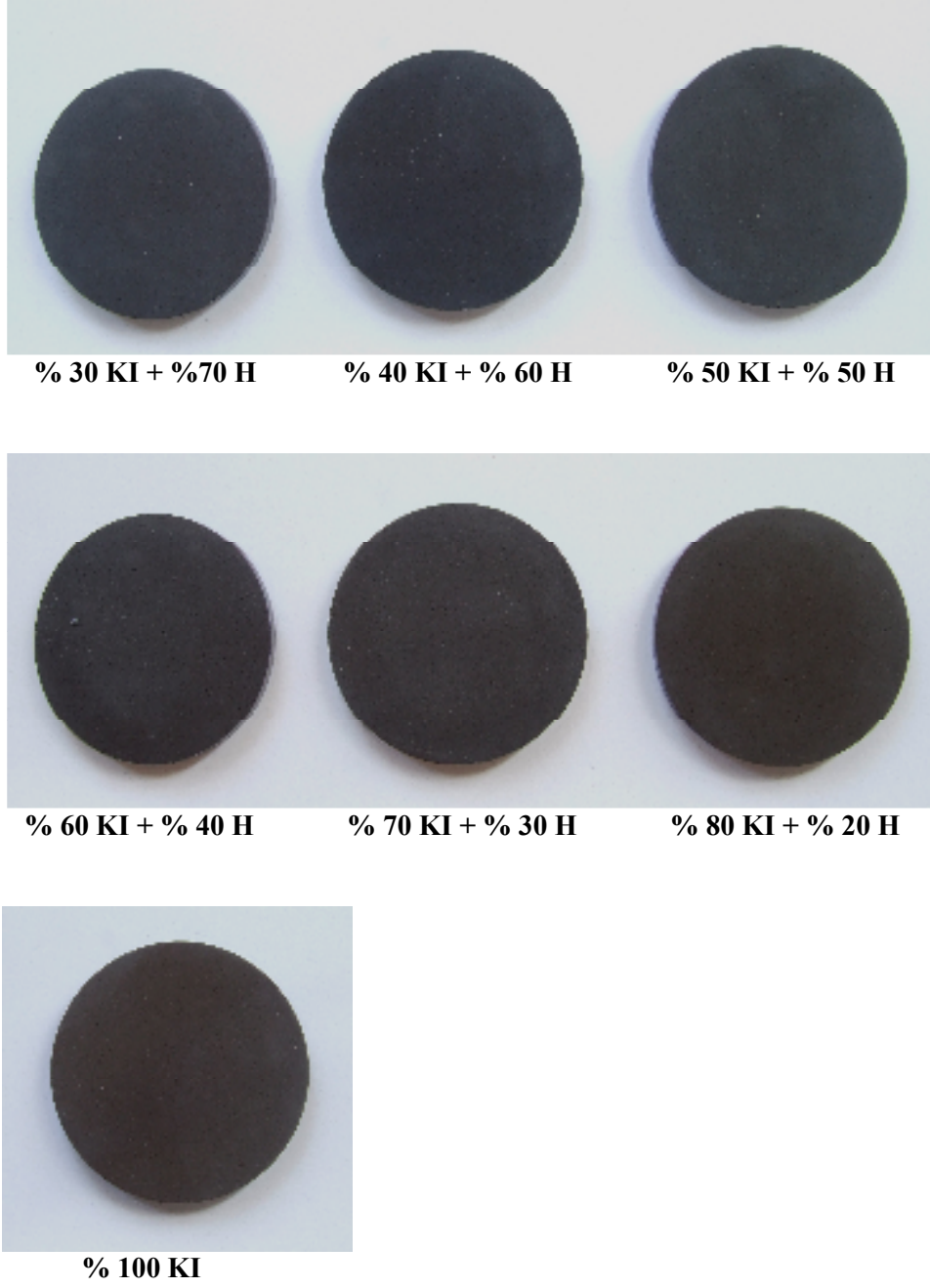
Şekil 6.17. Kromit II ve hematit ile hazırlanan ve 1200 °C'de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri

6.4.2. Pigmentlerin renk analizleri

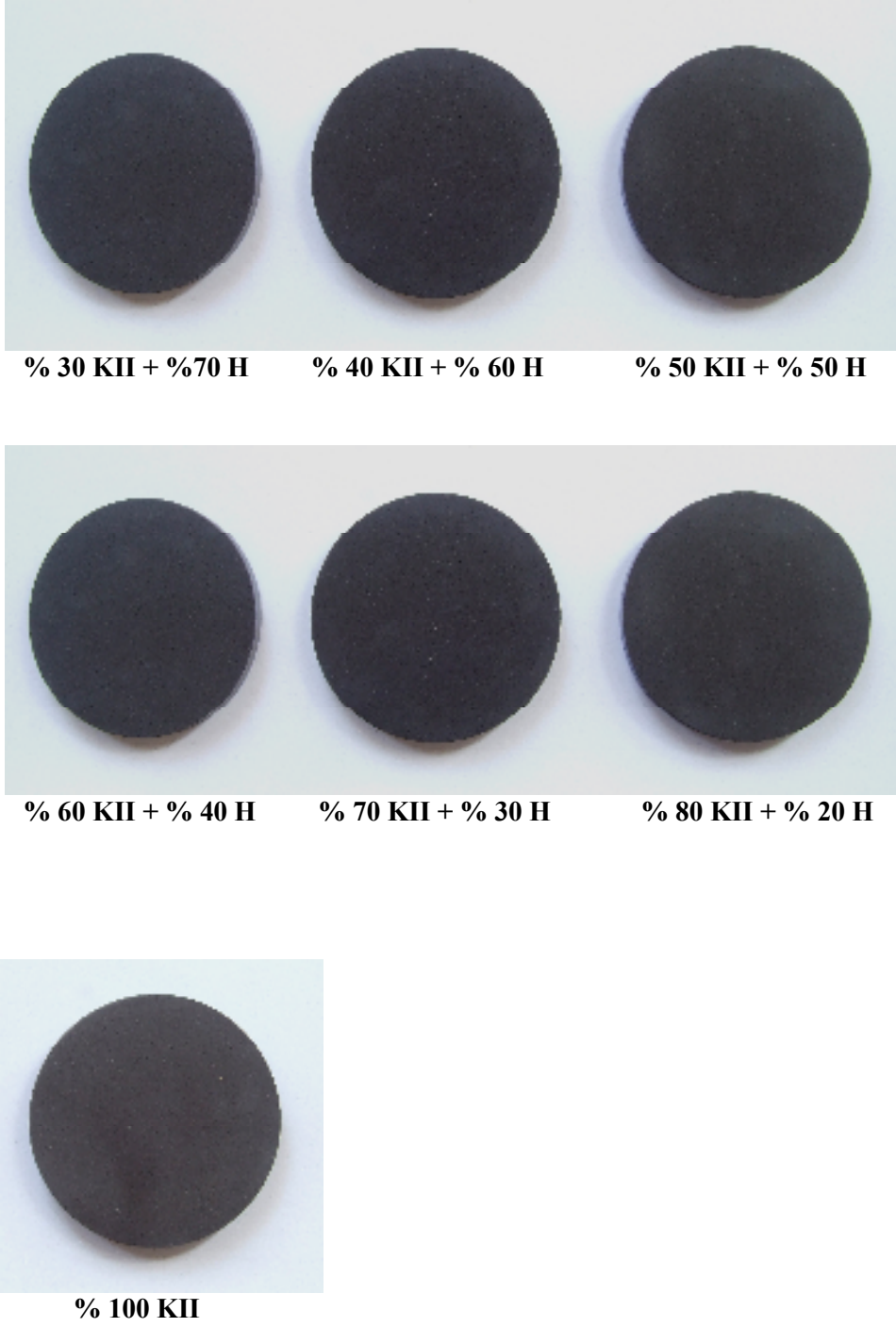
Kromit cevherleri ve bazı pigment tozları Şekil 6.18’de verilmiştir. Kromit ve hematit kompozisyonunda üretilen pigmentler granit bünyeye ağırlıkça % 3 oranında ilave edilerek renk özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan pigmentleri içeren porselen karolar Şekil 6.19 ve Şekil 6.20’de, renklendirilmiş bünyelerin $L^*a^*b^*$ değerleri ise Çizelge 6.10 ve Çizelge 6.11’de verilmiştir.



Şekil 6.18. Kromit cevherleri ve kalsine edilmiş bazı pigment tozları



Şekil 6.19. Kromit I ve hematit kompozisyonunda 1200 °C’de kalsine edilerek üretilen pigmentlerin porselen karoda oluşturduğu renkler



Şekil 6.20. Kromit II ve hematit kompozisyonunda 1200 °C'de kalsine edilerek üretilen pigmentlerin porselen karoda oluşturduğu renkler

Çizelge 6.10. Kromit I + Hematit ile 1200 °C’ de kalsine edilerek üretilen pigmentlerin % 3 oranında porselen karoya ilavesiyle elde edilen L*a*b* renk değerleri

Pigment	L*	a*	b*	Renk
%30 Kromit I + %70 Hematit	37.4	1.5	1.1	Kahverengi
%40 Kromit I + %60 Hematit	35.9	1.4	1.1	Kahve-siyah
%50 Kromit I + %50 Hematit	36.6	1.4	1.0	Kahve-siyah
%60 Kromit I + %40 Hematit	36.9	1.5	1.4	Kahverengi
%70 Kromit I + %30 Hematit	37.2	1.7	1.8	Kahverengi
%80 Kromit I + %20 Hematit	36.5	2.2	3.8	Kahverengi
%100 Kromit I	41.6	3.0	5.2	Sarı-kahve

Çizelge 6.11. Kromit II + Hematit ile 1200 °C’ de kalsine edilerek üretilen pigmentlerin % 3 oranında porselen karoya ilavesiyle elde edilen L*a*b* renk değerleri

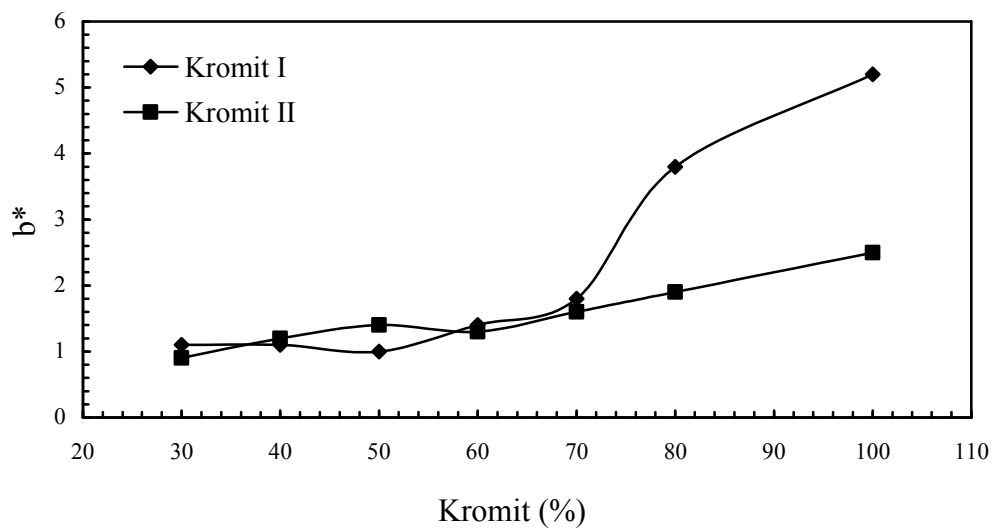
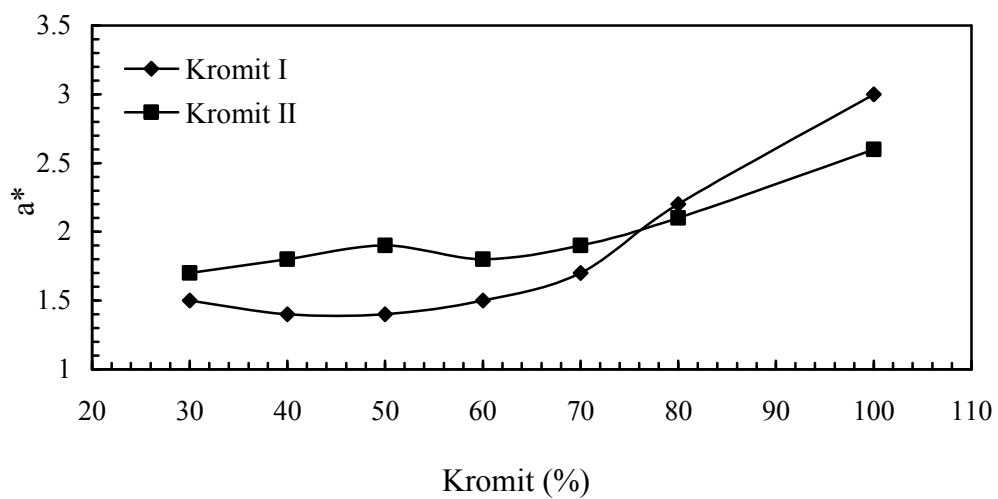
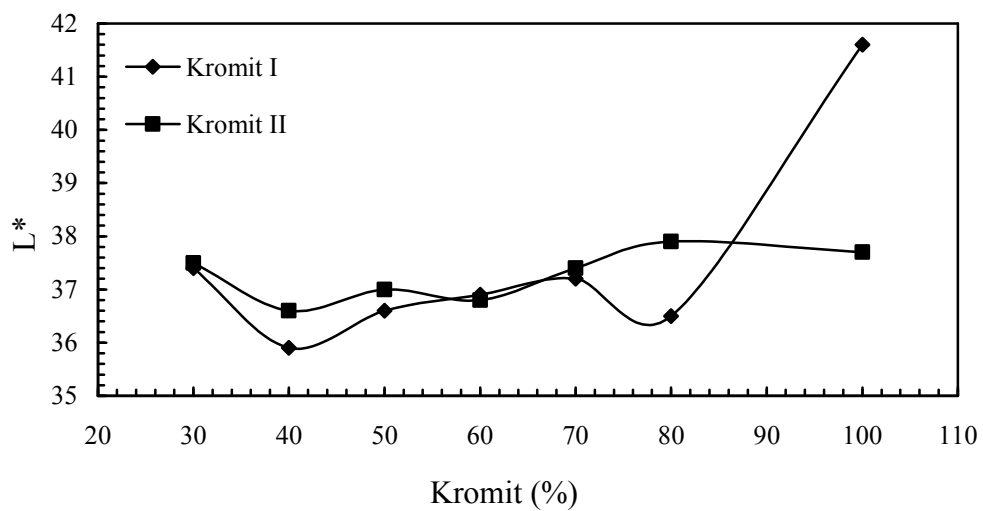
Pigment	L*	a*	b*	Renk
%30 Kromit II + %70 Hematit	37.5	1.7	0.9	Kahverengi
%40 Kromit II + %60 Hematit	36.6	1.8	1.2	Kahverengi
%50 Kromit II + %50 Hematit	37.0	1.9	1.4	Kahverengi
%60 Kromit II + %40 Hematit	36.8	1.8	1.3	Kahverengi
%70 Kromit II + %30 Hematit	37.4	1.9	1.6	Kahverengi
%80 Kromit II + %20 Hematit	37.9	2.1	1.9	Kahverengi
%100 Kromit II	37.7	2.6	2.5	Kahverengi

Kromit ve hematit ile üretilen pigmentlerde a^* (kırmızılık) ve b^* (sarılık) değerleri artan hematit ilavesiyle azalmıştır. Renk parametrelerindeki en belirgin değişim Kromit I cevheri ile üretilen pigmentlerde olmuştur (Şekil 6.21).

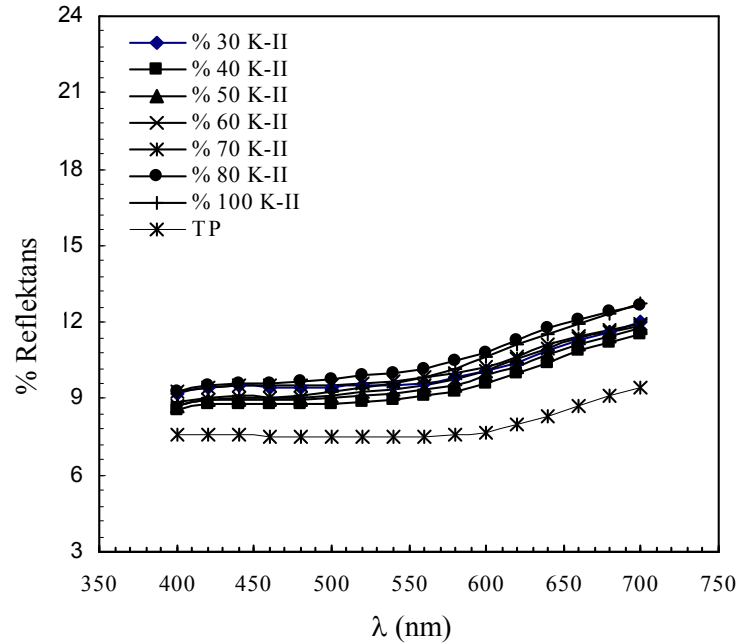
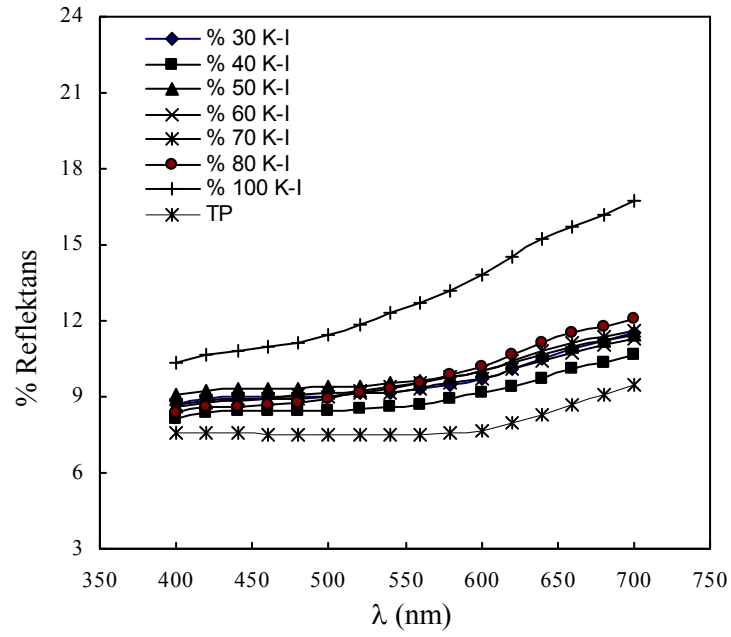
% 100 Kromit I tozundan üretilen pigmentlerde renk açık sarı-kahve tonundadır ($a^*= 3$, $b^*= 4.2$). % 40 Kromit I + % 60 hematit bileşimindeki pigmentin rengi ise kahve-siyah ($a^*=1.4$, $b^*=1.1$) olarak belirlenmiştir. Bu sonucun, Kromit I cevherinin yüksek magnezyum oksit içeriğinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür. % 100 Kromit I tozundan üretilen pigmentlerin mineralojik analizinde yüksek oranda MgO içeren spinel faz hâkimdir. Pigment bileşiminde kromit oranının azaltılmasıyla spinel fazın şiddeti azalmış ve $(Fe,Cr)_2O_3$ katı eriyik fazının oluşumuyla kahve-siyah tonları elde edilmiştir.

Özel (2004), metalik Fe tozları ve kromit ile üretilen pigmentlerde kahve renk etkisini araştırmak amacıyla, saf Cr_2O_3 ve Fe tozu karışımına $MgCO_3$ ilavesi yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda MgO içeren pigmentlerin kahverengi olduğu görülmüştür. Başka bir çalışmada ise, sırlarda kullanılan spinel (Co-Fe-Cr) siyah pigmentinde, hammadde maliyetini düşürmek amacıyla CoO miktarı azaltılarak MgO ilavesi yapılmıştır. Pigmentlerde siyah renk şiddetinin, artan MgO ilavesiyle kahverengiye dönüştüğü belirtilmiştir (Calbo, et al., 2002).

Farklı kimyasal bileşime sahip kromit cevherleri ve hematit kullanılarak üretilen pigmentlerin $L^*a^*b^*$ değerleri karşılaştırıldığında ticari siyah pigmentlere en yakın renk değerlerine % 40 Kromit I + % 60 Hematit kompozisyonunda üretilen pigmentler ile ulaşılmıştır. Ancak, siyah renk için önemli olan $a^*,b^*>1$ olması nedeniyle renk kahve ağırlıklı siyahtır. Ticari siyah pigmentin ve farklı kromit bileşiminde üretilen pigmentlerin reflektans eğrileri Şekil 6.22'de verilmiştir.

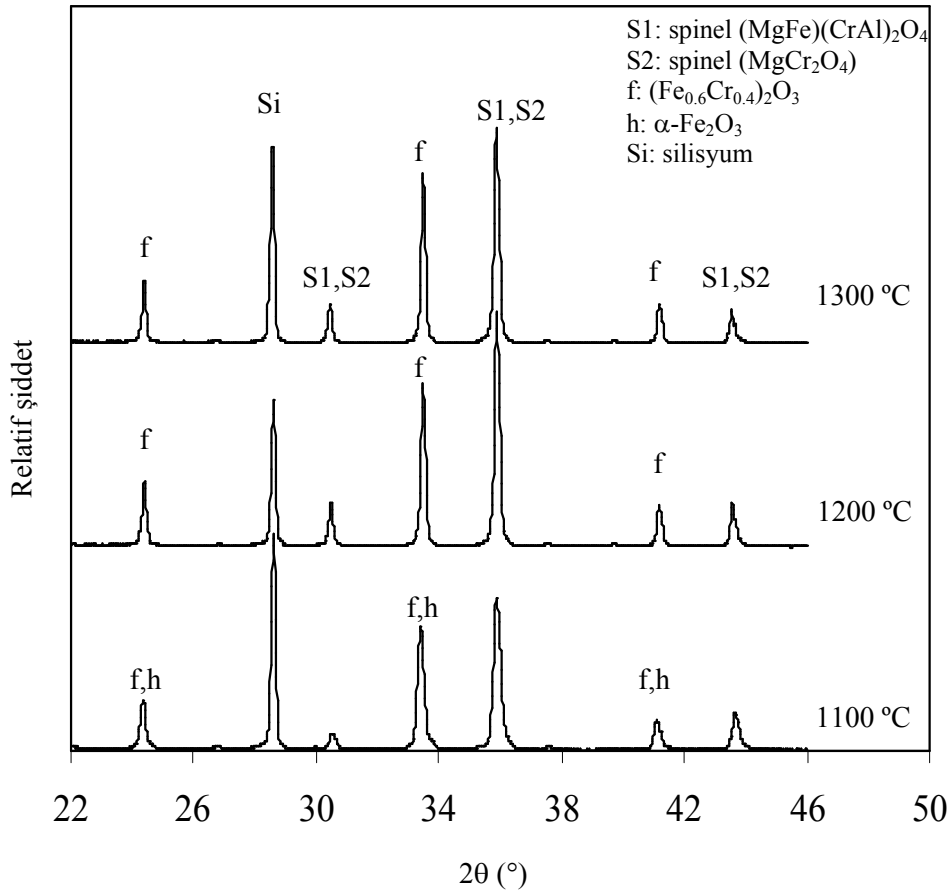


Şekil 6.21. Pigmentlerin L*a*b* değerlerinin kromit konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi



Şekil 6.22. 1200 °C'de kalsine edilen pigmentlerin kromit konsantrasyonuna bağlı olarak yansıtma oranlarının (L*a*b* değerleri) değişimi

% 40 Kromit I içeren kromit-hematit karışımı, 1100 °C ve 1300 °C'de 5 saat süreyle kalsine edilerek, farklı kalsinasyon sıcaklıklarının pigmentlerin renk özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri Şekil 6.23'de gösterilmiştir. 1100 °C'de kalsine edilen pigmentlerde, serbest hematit fazı tespit edilmiştir. Hematit yaklaşık olarak 1200 °C'de kromitten gelen serbest krom oksit ile reaksiyona girerek katı eriyik fazı oluşturmaktadır. 1100 °C'de kalsine edilen pigmentlerin renkleri kıvı-kahverengi olarak bulunmuştur. Bunun nedeni, Şekil 6.23'de verilen XRD paternlerinden de görüldüğü üzere, katı eriyik faz bileşimine dahil olmayan serbest hematitin, pigmentlerde a^* (kırmızılık) değerini 1.4'den (1200 °C), 2.5'e (1100 °C) arttırmış olmasıdır.



Şekil 6.23. % 40 Kromit I içeren kromit-hematit karışımının farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu sonucu üretilen pigmentlerin XRD paternleri

Seramik pigmentlerin üretiminde mineralleştiriciler önemli bir yere sahiptir. Pigmentlerin renk özelliklerini % 93'e varan oranlarda geliştirmede ve daha düşük sıcaklıklarda sentezlenmesinde etkili olmaktadır. Mineralleştirici olarak, alkali metal oksitler ile bor ve florür bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğal minerallerden üretilen seramik pigmentlerde mineralleştirici ilavesi, saf oksitler ve metal tuzlarından üretilen seramik pigmentlere kıyasla daha önemli rol oynamaktadır. Doğal minerallerin iyonik kapasiteleri relatif olarak daha düşüktür ve buna bağlı olarak da, renk şiddetleri daha az olmaktadır (Sedel'nikova, et al., 2006). Bu amaçla % 40 kromit I + % 60 hematit bileşimi ile elde edilen kahve-siyah rengi modifiye etmek üzere farklı mineralleştirici ilavelerinin etkisi araştırılmıştır.

Ağırlıkça % 3 oranında sodyum klorür (NaCl), potasyum klorür (KCl), sodyum karbonat (Na_2CO_3), potasyum karbonat (K_2CO_3), borik asit (H_3BO_3) ve oksit olarak kobalt oksit (CoO) ayrı ayrı ilave edilerek yaş olarak karıştırılmıştır. Karışımlar kurutma işlemini takiben 1200 °C'de kalsine edilmiştir. Ayrıca bünyeye ilave edilen pigment konsantrasyonu artırılarak (% 4 ve % 5) renk özelliklerine etkisi denenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.12'de verilmiştir.

Çizelge 6.12. NaCl, KCl, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , H_3BO_3 ve CoO ilave edilerek hazırlanan pigmentlerin granit bünyedeki renk değerleri

Pigment	Pigment (%)	Mineralleştirici (% 3)	L*	a*	b*
% 40 Kromit I + % 60 Hematit	3	-	35.9	1.4	1.1
% 40 Kromit I + % 60 Hematit	4	-	34.5	1.4	0.9
% 40 Kromit I + % 60 Hematit	5	-	32.7	1.5	1.0
% 40 Kromit I + % 60 Hematit	3	NaCl	37.0	1.3	0.9
% 40 Kromit I + % 60 Hematit	3	KCl	37.8	1.2	0.9
% 40 Kromit I + % 60 Hematit	3	Na_2CO_3	38.4	1.3	1.2
% 40 Kromit I + % 60 Hematit	3	K_2CO_3	37.9	1.2	1.0
% 40 Kromit I + % 60 Hematit	3	H_3BO_3	37.5	1.4	1.2
% 40 Kromit I + % 60 Hematit	3	CoO	37.4	1.2	1.3

Mineralleştirici ilavesi ile pigmentlerin renk şiddeti (L^*) değerleri artmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir. Seçilen bu kompozisyon için, mineralleştiricilerin a^* ve b^* parametrelerini azaltmada çok önemli etkisi olmamıştır. En iyi sonucu, potasyum klorür ve potasyum karbonat ilaveleri vermiştir. Kobalt içeren Fe-Cr-Co spinel siyah pigmentlerde sır tipine göre nötr siyahtan, mavi siyaha değişen renk alternatifleri oluşabilmektedir. Pigment kompozisyona CoO ilavesi ile a^* ve b^* parametrelerinin azaltılması amaçlanmıştır. Ticari olarak mevcut bazı siyah pigmentler yaklaşık olarak ağırlıkça % 30 CoO içermektedir. Ancak bu çalışmada ilave edilen CoO miktarı çok düşük olduğundan kromit ile üretilen pigmentlerde beklenen etki görülememiştir. Bünyeye ilave edilen pigment konsantrasyonunun arttırılması (% 4 ve % 5), L^* (açıklık) değerini azaltmada etkili olurken, renk tonunu ifade eden a^* (kırmızılık) ve b^* (sarılık) değerlerini azaltmada etkisi olmamıştır.

Doğal kromit cevheri ile üretilen pigmentlerin renk özelliklerini iyileştirmek amacıyla, pigment kompozisyonundaki kromit oranı azaltılarak ferrokrom ile birlikte krom kaynağı olarak kullanılmıştır. Ticari siyah pigmentlere benzer kompozisyon oluşturmak için ağırlıkça % 18 kromit + % 20 ferrokrom + % 62 hematit bileşiminde toz karışımı hazırlanmıştır. Seçilen kompozisyondaki karışımlar 1200 °C sıcaklıklarda 5 saat süreyle kalsine edilmiştir. Pigment kompozisyonunda kromit ve ferrokromun birlikte kullanımı ile kromit bileşimindeki safsızlıkların (MgO , SiO_2 , Al_2O_3) azaltılması amaçlanmıştır.

Literatürde, kromit ile ticari siyah pigmentlerin birlikte kullanımına yönelik çalışmalar yer almaktadır. Ağırlıkça % 4-6 kromit ile % 0.5-1 ticari siyah pigmentlerin birlikte kullanımı ile daha ucuz bünye renklendirmesi sağlanmıştır (Bondioli, et al., 1997). Bu çalışmada, ilk kez kromit kalsine edildikten sonra ticari pigmentle birlikte bünye renklendirilmesinde kullanılmıştır. Bu amaçla CPN 18 ticari siyah pigmenti diğer ticari pigmentlere göre daha düşük $a^*(0.3)$ ve $b^*(-0.3)$ değerlerine sahip olduğu için tercih edilmiş ve üretilen pigment maliyetini arttırmamak için ticari pigment kullanımı sınırlı tutulmuştur. Ağırlıkça % 3 ve % 5 (% 40 Kromit I + % 60 Hematit) pigmentine, ağırlıkça % 0.5 ve % 1 oranlarında ticari siyah pigment ayrı ayrı ilave edilmiştir. Renklendirilen bünyelerin $L^*a^*b^*$ değerleri Çizelge 6.13' de verilmiştir.

Çizelge 6.13. Kromit ve hematit kompozisyonuna ferrokrom ve ticari siyah pigment ilavesiyle üretilen pigmentlerin porselen karo bünyedeki renk değerleri

Pigment	L*	a*	b*	ΔE (1)	ΔE (2)	ΔE (3)
CK 33535 (1)	32.0	1.0	0.5	-	-	-
CP 30 (2)	33.0	1.0	0.4	1.9	-	2.0
CPN 18 (3)	31.4	0.3	-0.3	1.0	2.0	-
% 40 Kromit I + % 60 Hematit	35.9	1.4	1.1	4.9	2.8	4.7
% 18 Kromit I + % 20 Ferrokrom + % 62 Hematit	34.7	1.4	0.9	3.2	1.5	3.5
% 40 Kromit I + % 60 Hematit (%3) + CPN 18 (%0.5)	34.5	1.4	0.9	2.9	1.4	3.3
% 40 Kromit I + % 60 Hematit (%3) + CPN 18 (%1)	33.8	1.0	0.2	2.3	0.1	2.0
% 40 Kromit I + % 60 Hematit (%5) + CPN 18 (%0.5)	30.6	1.3	0.8	1.7	2.9	3.6

Pigment kompozisyonunda krom kaynağı olarak kromit ile birlikte ferrokrom kullanımı pigmentlerin L* ve b* değerlerini azaltsa da, ticari siyah pigmentlerle karşılaştırıldığında, $\Delta E < 1$ değerine ulaşamamıştır (Çizelge 6.13). Kompozisyonda daha az kromit kullanımı ile kromitten gelen safsızlıklar azaltılmasına rağmen pigmentlerin a* (kırmızılık) değeri değişmemiştir.

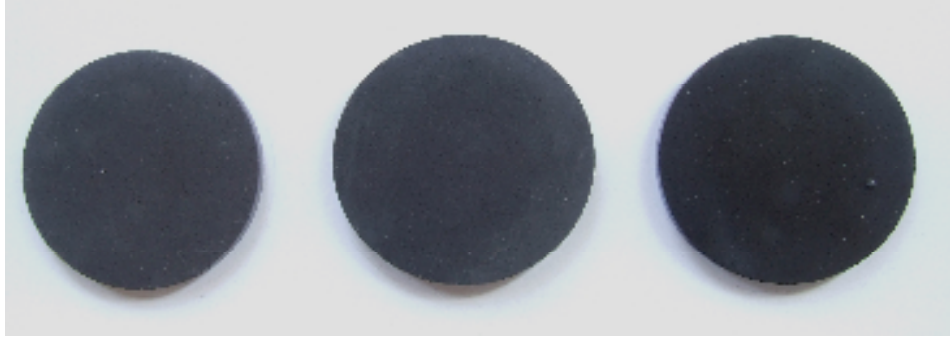
CPN 18 ticari siyah pigment ilavesi kromit ve hematit ile üretilen pigmentlerin renk özelliklerini olumlu yönde etkilemiştir. % 0.5 ilave ile ferrokrom kullanımına benzer L*a*b* değerleri bulunmuştur. Ticari pigment konsantrasyonu arttırıldığında (% 1) pigmentlerin L*a*b* renk değerleri azalmış ve CP 30 ticari siyah pigmenti ile benzer hale gelmiştir ($\Delta E = 0.1$). Bir diğer ifadeyle pigmentlerde kahve renk etkisi ortadan kalkmış ve renk siyah olmuştur (Şekil 6.24). % 0.5 CPN 18 pigmenti ile kromit ve hematit kompozisyonunda üretilen pigment konsantrasyonu arttırılarak (% 5) kullanıldığında ise, renklendirilen porselen karoların L* değeri azalmıştır (Çizelge 6.13).



**% 40KI + % 60H
(%3)**

**% 40KI + % 60H
(%4)**

**% 40KI + % 60H
(%5)**



**% 40KI + % 60H(%3)
CPN 18 (%0.5)**

**% 40KI + % 60H(%3)
CPN 18 (%1)**

**% 18KI + % 20F + % 60H
(%3)**



CP 30 (%3)

Şekil 6.24. Kromit I ve hematit ile 1200 °C'de kalsine edilerek üretilen pigmentlere ticari pigment ve ferrokrom ilavesinin porselen karoda oluşturduğu renkler (Parantez içindeki değerler pigment %'sini vermektedir)

6.5. Hematit ve Manganez İçeren Doğal Hammadde ile Fe-Mn Pigment Üretimi ve Karakterizasyonu

Seramik sırlarında, MnO_2 , $KMnO_4$, $MnCO_3$ gibi bileşikler mangan bazlı renklendirmede hammadde olarak kullanılmaktadır. Bu hammaddeler ve diğer oksitlerin kombinasyonu ile sırlarda siyah, kahve, pembe ve mor renklendirme sağlanır. Fe-Cr-Mn içeren demir-krom spineline Co ya da Ni ilavesi ile yüksek sıcaklığa dayanıklı siyah renk elde edilir. Ayrıca Zn-Fe-Cr spineline mangan oksit ilavesi ile sırlarda koyu kahve renklendirme sağlanır (Eppler, 2000).

MnO_2 ve Al_2O_3 ile pembe renkte pigment üretimi gerçekleştirilir. Manganez iyonlarının alümina kristal latisine girmesiyle üretilen $(Al,Mn)_2O_3$ pembe pigmentleri seramik sırlarında kullanılsa da, porselen karo ve stoneware ürünlerde yüksek sıcaklıklarda bünye içerisinde kararlı pembe rengini koruduğu için daha çok tercih edilmektedir (Biffi, 1999; Eppler, 2000).

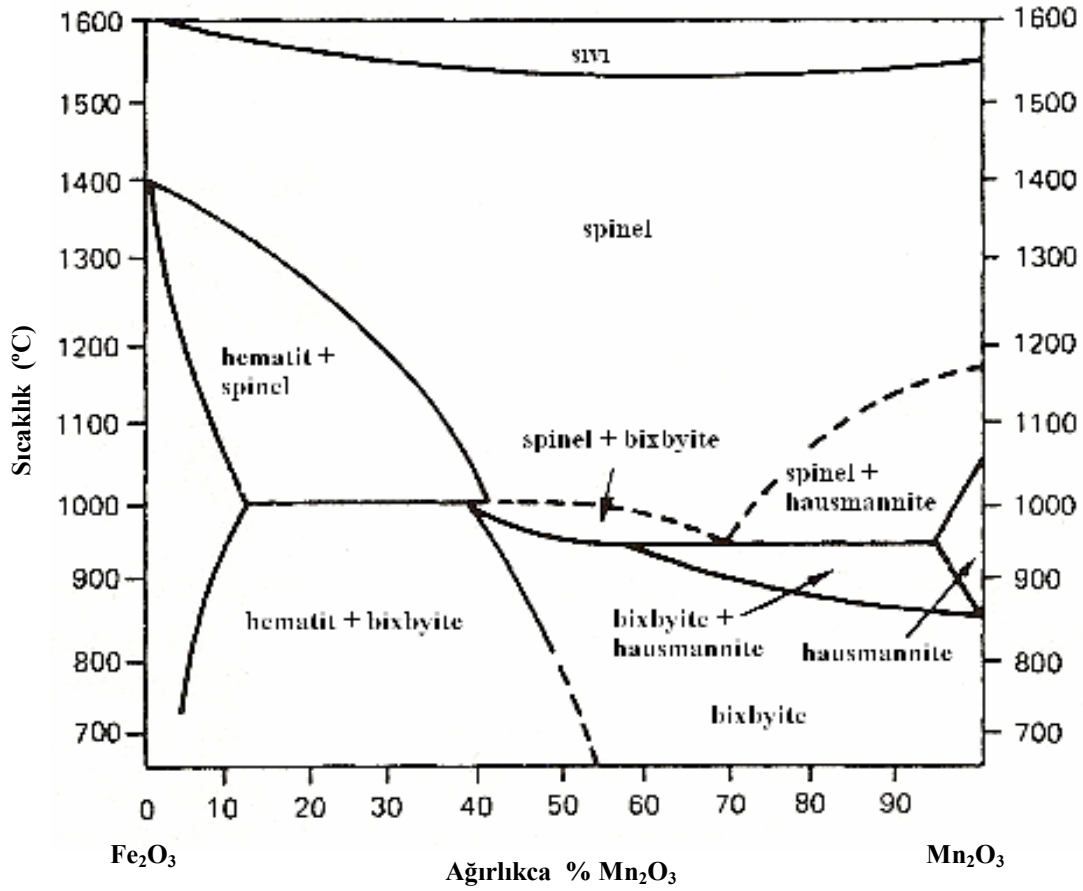
Mangan oksit ilavesi ile sırlarda ve bünyelerde yüzey özellikleri bozuk ve kararlı olmayan renkler üretilmektedir. Bu nedenle, seramik pigmentlerin üretiminde mangan oksit kullanımı sınırlı tutulmaktadır. Günümüzde seramik sektöründe kullanılan en önemli siyah pigmentleri demir-krom oksit sistemlerinden oluşmaktadır. Mangan-demir oksit kompozisyonunda siyah pigment üretimi yapılmamaktadır. Ancak, bir araştırmada antik çağlarda Romalılar ve Yunanlılar dönemine ait terracotta ürünlerdeki siyah renkli bölgelerin kimyasal analizinde, eşit oranlarda Mn_2O_3 ve Fe_2O_3 bileşenleri bulunmuştur. Siyah pigmentlerin mineralojik analizinde ise Fe_2O_3 , Mn_2O_3 fazları ile birlikte jakobsit ($MnFe_2O_4$) olarak adlandırılan spinel fazı tespit edilmiştir. Terracotta ürünlerde siyah renk etkisinin bu spinel fazdan kaynaklandığı belirtilmiştir (Schweizer and Rinuy, 1981). Terracotta ürünlere benzer, Fe-Mn kompozisyonunda siyah pigment üretimi için, Çizelge 6.1'de kimyasal analizi verilen ve yüksek oranda MnO_2 (% 65) içeren doğal hammadde ve hematit farklı oranlarda kullanılarak pigment kompozisyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan pigment kompozisyonları ve kodları Çizelge 6.14'de verilmiştir.

Çizelge 6.14. Manganlı doğal hammadde ve hematit ile hazırlanan pigment kompozisyonları

Deneme	Manganlı Doğal Ham.(MD)	Hematit	% MnO ₂ *	% Fe ₂ O ₃ *
M1	100	-	88.7	11.3
M2	82	18	70.8	29.2
M3	76	24	65.0	35.0
M4	70	30	59.4	40.6
M5	65	35	54.3	45.7
M6	60	40	50.2	49.8
M7	54	46	44.8	55.2
M8	49	51	40.4	59.6
M9	43	57	35.1	64.9
M10	37	63	30.0	70.0
M11	25	75	19.9	80.1
M12	15	85	11.8	88.2
M13	10	90	8.0	92.0
M14	5	95	4.0	96.0

(* % MnO₂ ve % Fe₂O₃ değerleri hesaplama ile bulunmuştur)

Fe₂O₃-Mn₂O₃ ikili denge diyagramında sıcaklığa bağlı olarak oluşan fazlar Şekil 6.25'de gösterilmiştir. Denge diyagramından da görüleceği üzere, teorik olarak MnFe₂O₄ spinel fazı yaklaşık olarak 950 °C'de oluşmaktadır. Spinel faz oluşumunu gerçekleştirmek amacıyla Çizelge 6.2'de verilen tane boyut değerlerine öğütülen hematit ve mangan içeren hammadde ile hazırlanan karışımlar, 1100 °C'de 2 saat süreyle kalsine edilmiştir. Kalsine edilen pigmentler porselen karo bünyeye ağırlıkça % 3 oranında ilave edilerek renk özellikleri incelenmiştir.

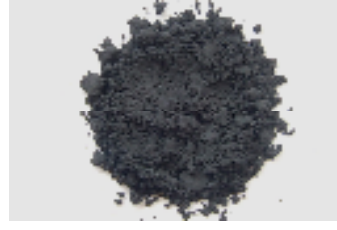


Şekil 6.25. Fe₂O₃-Mn₂O₃ faz diyagramı (Muan and Somiya, 1962) (bixbyite: Mn₂O₃, hematit: Fe₂O₃, hausmannite: Mn₃O₄, spinel: MnFe₂O₄)

Manganezli doğal hammadde ve hematit ile 1100 °C'de kalsine edilerek üretilen bazı pigment tozları Şekil 6.26'da, pigmentlerin granit bünyede oluşturduğu renkler Şekil 6.27'de ve elde edilen renkli karoların L*a*b* değerleri ise Çizelge 6.15'de verilmiştir.

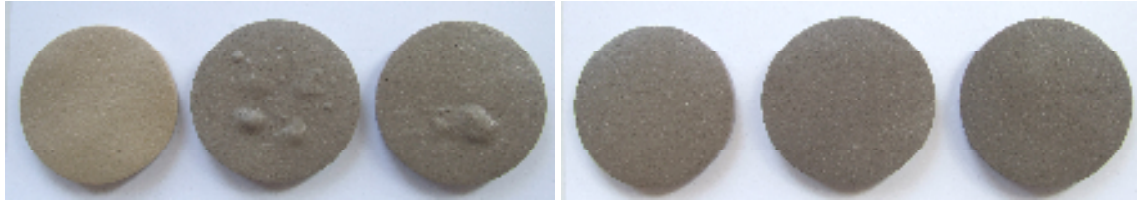


M1 (% 100 MD)



M13 (% 92 H + % 8 MD)

Şekil 6.26. Manganezli doğal hammadde (MD) ve hematitle (H) hazırlanan pigment tozları



M1

M2

M3

M4

M5

M6



M7

M8

M9



M10

M11

M12

M13

M14

Şekil 6.27. Kompozisyonları Çizelge 6.14'de verilen pigmentlerin porselen karoda oluşturduğu renkler

Çizelge 6.15. % 3 oranında pigment içeren renkli porselen karoların L*a*b* değerleri

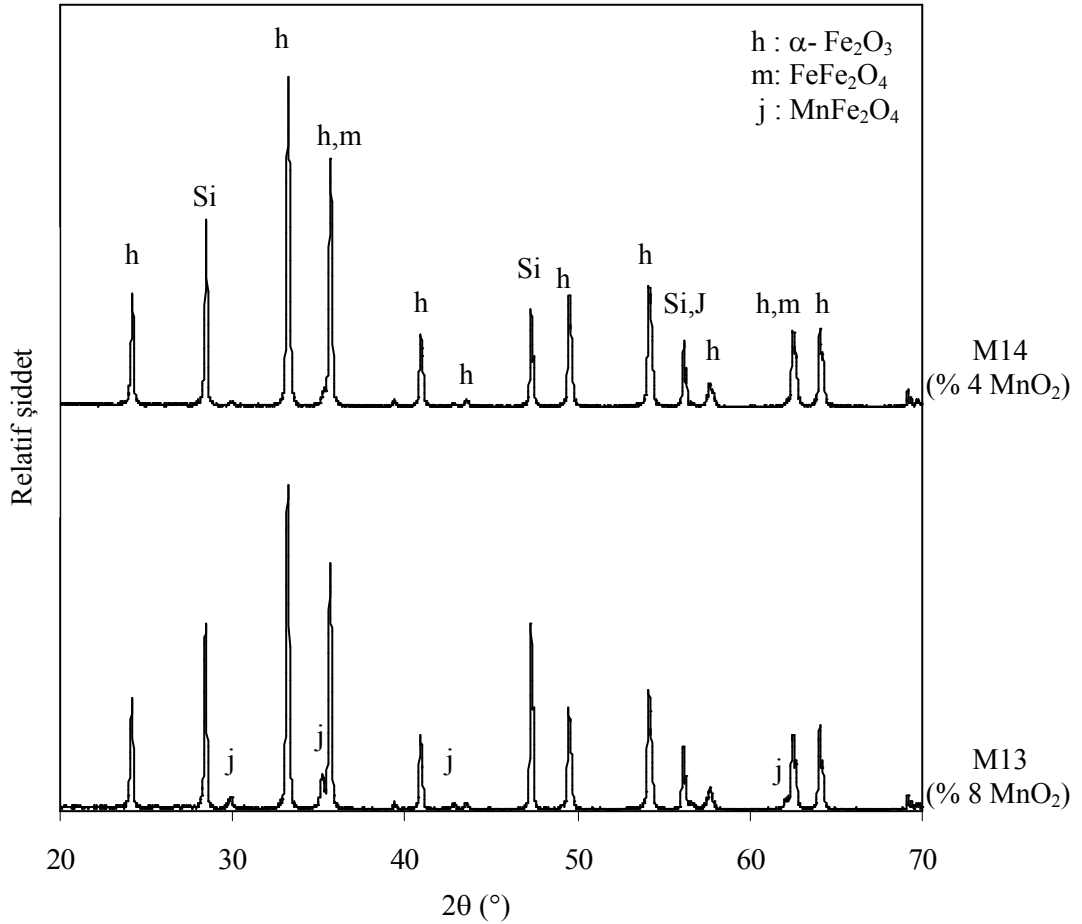
Pigment	Fe:Mn	L*	a*	b*
M2	0.44	54.2	3.0	10.9
M3	0.58	50.4	2.8	8.7
M4	0.74	48.1	2.6	7.5
M5	0.90	46.6	2.2	6.8
M6	1.08	45.4	2.0	5.5
M7	1.35	44.3	1.8	4.2
M8	1.62	45.2	1.5	4.0
M9	2.03	41.2	1.3	2.3
M10	2.57	39.7	1.4	2.5
M11	4.42	38.2	1.1	1.1
M12	8.24	37.9	1.2	0.7
M13	13.0	37.7	1.2	0.5
M14	27.2	38.3	1.8	0.7
TP Siyah (Fe-Cr)	-	32.0	1.0	0.5

1100 °C'de 2 saat kalsine edilen doğal hammaddenin, mineralojik analizinde, ağırlıklı olarak Mn_2O_3 fazı ile birlikte bileşimindeki safsızlıklar ile oluşan $BaMn_8O_{16}$, $Ca_{0.8}Mn_8O_{16}$ ve düşük oranda Fe_2O_3 fazları tespit edilmiştir. MnO_2 , yaklaşık olarak 450 °C'de Mn_2O_3 'e dönüşmekte ve sistemde Fe_2O_3 olması durumunda 950 °C'de $MnFe_2O_4$ spineli oluşturmaktadır (Schweizer and Rinuy, 1981).

$Fe:Mn \leq 2$ kompozisyonunda üretilen pigmentlerle (M1-M9) renklendirilen granit bünyeler deforme olmuş ve olumlu renk elde edilememiştir. Başka bir ifadeyle, hazırlanan karışımlar yüksek oranda MnO_2 ($\geq \% 35$) içerdiğinde, serbest Mn_2O_3 fazının bünye içerisinde çözünmesi nedeniyle yüzey özellikleri bozuk sarı-bej renk tonları elde edilmiştir.

Farklı oranlarda hazırlanan karışımlar ile, siyah renk için gerekli olan en düşük L*a*b* renk değerlerine yaklaşık olarak, % 92 Fe_2O_3 ve % 8 MnO_2 kompozisyonunda üretilen pigment (M13) ile ulaşılmıştır. Bu pigmentin, XRD analizinde Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 fazları ile birlikte $MnFe_2O_4$ spinel fazı tespit edilmiştir. Bileşiminde MnO_2 oranının

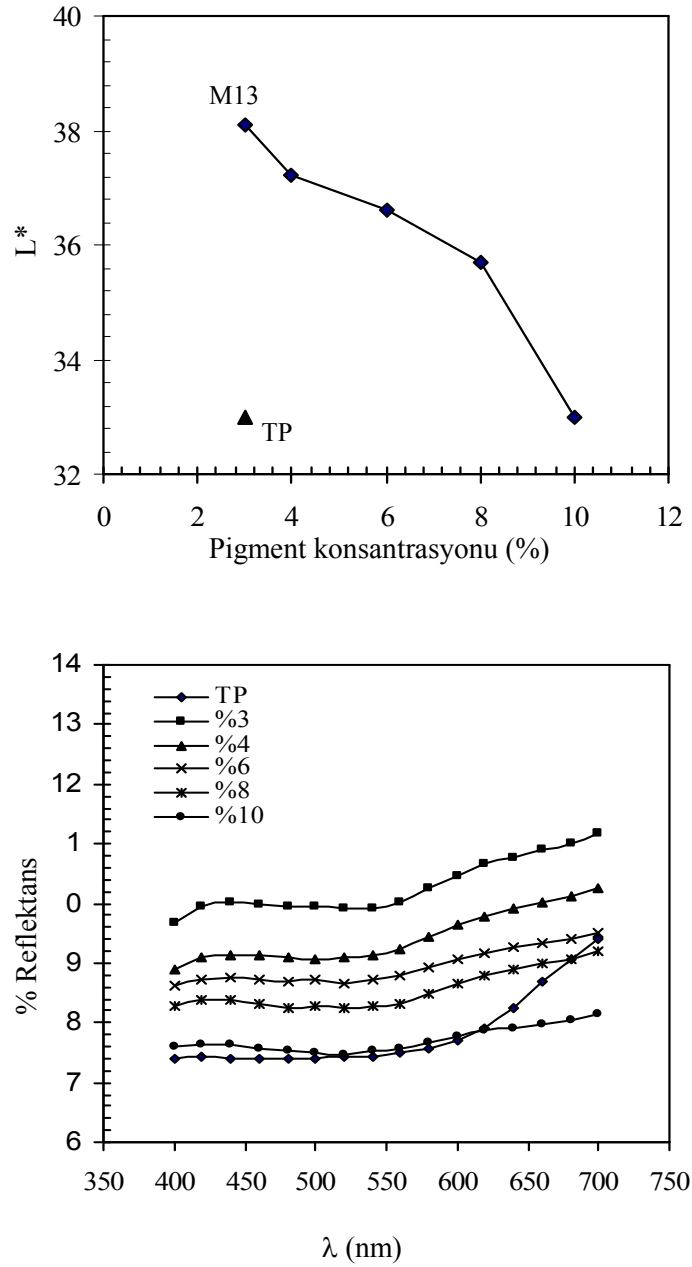
azaltılmasıyla (% 96 Fe_2O_3 ve % 4 MnO_2) üretilen pigmentlerin (M14) XRD analizinde (Şekil 6.28), spinel faz şiddetinin azaldığı ve buna bağlı olarak, pigmentlerin a^* (kırmızılık) değerinin artarak, mavi-siyah renkten uzaklaşdığı görülmüştür.



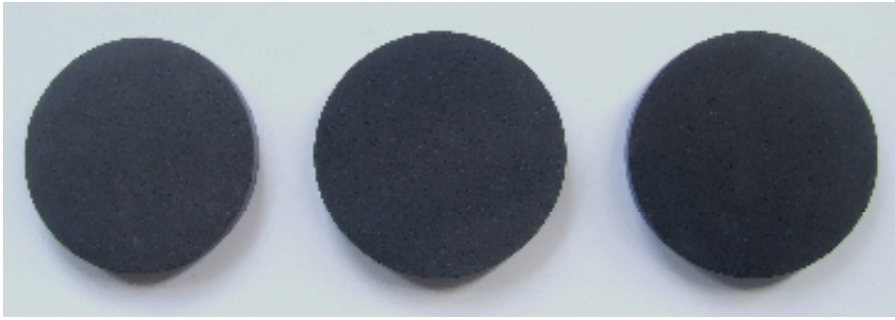
Şekil 6.28. Manganez içeren hammadde ve hematit ile farklı kompozisyonlarda hazırlanarak 1100°C 'de kalsine edilen pigmentlerin XRD paterni

Doğal hammadde ve hematit ile % 92 Fe_2O_3 ve % 8 MnO_2 kompozisyonunda üretilen pigmentlerin, L^* değerini azaltmak ve siyah renk şiddetini arttırmak için porselen karo bünyeye ilave edilen pigment konsantrasyonu % 4'den % 10'a değişen oranlarda arttırılmıştır. Ayrıca, hazırlanan pigmentlere ticari pigment ilavesi yapılarak porselen karolar renklendirilmiştir. 1100°C 'de kalsine edilen ve farklı konsantrasyonlarda kullanılan pigmentler ve % 3 oranında Fe-Cr ticari siyah pigmenti

ile renklendirilen granit bünyelerin reflektans eğrileri Şekil 6.29'da verilmiştir. % 4-8 arasında pigment konsantrasyonlarında L^* değerinde belirgin bir azalma olmazken, % 10 ilave ile L^* parametresi ticari pigmentlere benzer değere gelmiş ve farklılık gözlenmemiştir (Şekil 6.30).



Şekil 6.29. Porselen karo bünye içindeki pigment (M13) oranına bağlı olarak L^* değerinin ve reflektans eğrilerinin değişimi (Ticari pigment bünye içerisinde % 3 oranında kullanılmıştır)

**CK 33535 (%3)****CPN 18 (%3)****M13 (%6)****M13 (%8)****M13 (%10)****M13 (%5) + TP (%0.4)****M13 (%5) + TP (%0.8)**

Şekil 6.30. Farklı konsantrasyonlarda pigment (M13) ve ticari siyah pigment (TP) ilavesiyle renklenen porselen karolar

6.6. Döner Fırın Kalsinasyonu İle Fe-Cr Pigment Üretimi

Fe-Cr siyah pigment üretiminde demir kaynağı olarak hematit ve krom kaynağı olarak metalik ferrokrom ve kromit kompozisyonunda hazırlanan karışımların kalsinasyon işlemi bölüm 6.3 ve bölüm 6.4’de porselen potalar içerisinde kamara fırında yapılmıştır. Özellikle metalik ferrokrom tozları ile hazırlanan karışımların pota içerisinde kalsinasyonu sırasında istenilen reaksiyonların karışımın her bölgesinde eşit olarak gerçekleşmediği görülmüştür. Bu bölümde, kamara fırında optimize edilen kompozisyonların, sürekli hava akımı sağlanan silindir tüp içerisinde belirli bir dönme hızında, serbest olarak hareket edebileceği döner fırında kalsinasyonu denenmiştir. Şekil 6.31’de deneysel çalışmalarda kullanılan döner kalsinasyon fırını gösterilmektedir.



Şekil 6.31. Döner kalsinasyon fırını

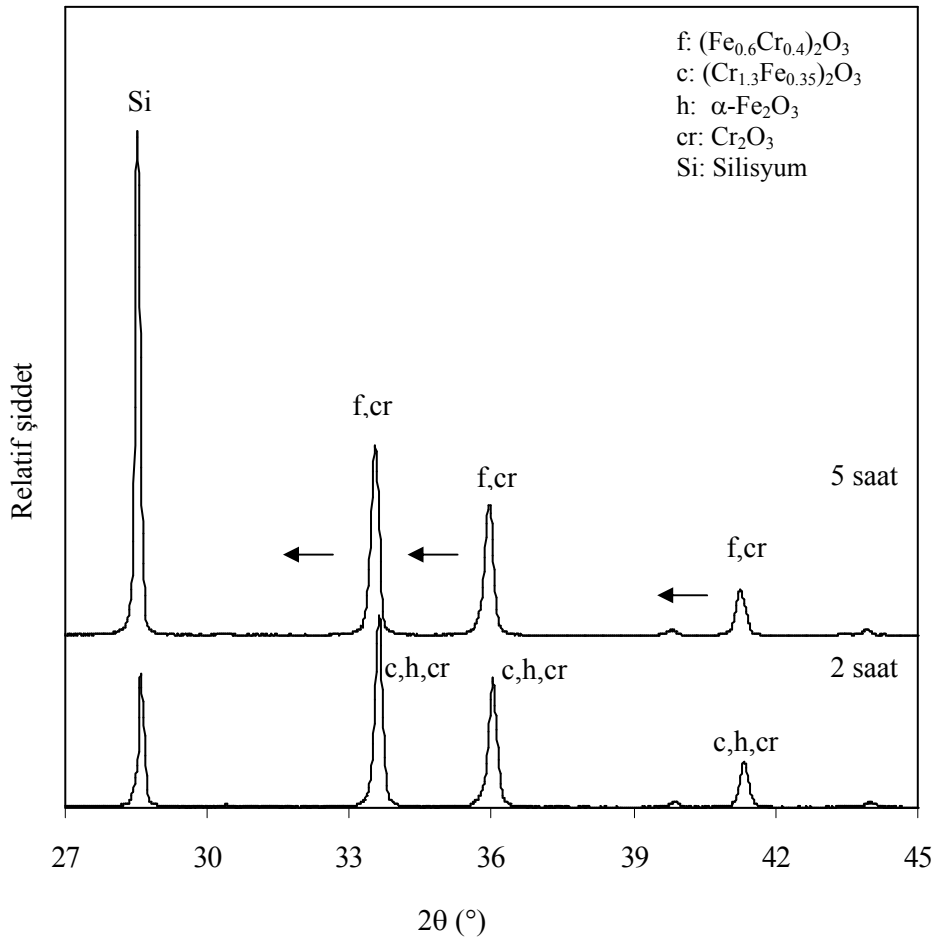
6.6.1. Hematit ve ferrokrom ile döner fırın kalsinasyonu

Pota içerisinde 1200 °C’de 5 saat süreyle kalsine edilen % 50 Hematit + % 50 Ferrokrom kompozisyonu ile ticari pigmentlere en yakın renk değerleri bulunmuştur. Ancak, siyah renk için önemli olan $a^*, b^* < 1$ değerine ulaşamadığı için üretilen pigmentlerde renk, kahve-siyah olarak tanımlanmıştır. Pigment tozlarının aynı sıcaklık değerinde ikinci kez kalsinasyonu, oksidant özelliğe sahip mineralleştirici (KNO_3) ilavesi ve farklı kalsinasyon parametreleri (kademeli kalsinasyon) denenerek yapılan çalışmalarda, pigmentlerde siyah renk şiddetinin artarak ticari pigmentlere benzer hale geldiği görülmüştür.

Döner fırın kalsinasyonunda ilk olarak, % 50 Hematit + % 50 Ferrokrom kompozisyonu ile hazırlanan toz halindeki karışım, en düşük dönme hızı (0.5 devir/dk) ve 2° eğim açısı ile 1200 °C sıcaklığa ısıtılan döner fırın tüpüne el ile beslenmiştir. Ancak, kalsinasyon sırasında ince toz partikülleri dönme hareketi ile aglomere olmuştur. Düşük eğim açısı ile çalışılmasına rağmen, beslenen karışımın bir kısmının fırın giriş kısmına doğru hareket ettiği görülmüştür. Fırın çıkışındaki topak halindeki kalsine olmuş parçacıkların iç kısımları kahve renkli olup, oksitlenmeden kalmıştır. Dış yüzeyleri ise, oksitlenerek siyah renk almıştır. Toz karışımları mikron boyutunda oldukları için fırın içinde homojen akış sağlanamamıştır. Bu nedenle, tozların granül haline getirilerek kalsine edilmesi ile fırın içinde dönme ve kayma hareketlerinin daha kolay olacağı düşünülmüştür.

Granül halindeki karışımların fırın içinde daha kolay hareket ettiği görülmüş, fakat granüllerin bir kısmının fırın ağzına doğru ters yönde hareketi engellenememiştir. Bu durumu önlemek amacıyla, hazırlanan granüller 30 cm uzunluğunda ve 5 cm çapında mullit tüpün içine konulmuştur. Kalsinasyon öncesi, içerisinde granül formunda hammadde karışımları bulunan mullit tüp döner fırındaki silindir haznenin ortasına yerleştirilmiş ve sonrasında sıcaklık ve hız değerleri set edilerek kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Fırın içerisinde etkili oksitlenme reaksiyonları ile kararlı pigment kristal yapısı oluşumunun tamamlanması için 0.5 devir/dk olarak belirlenen en düşük dönme hızı ve eğim verilmeden çalışılmıştır.

% 50 Hematit + % 50 Ferrokróm kompozisyonu döner fırında 1200 °C sıcaklıkta 2, 3 ve 5 saat sürelerde kalsine edilerek, kalsinasyon süresinin etkisi incelenmiştir. Farklı sürelerde kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri Şekil 6.32’de ve L*a*b* değerleri Çizelge 6.16’da verilmiştir.



Şekil 6.32. % 50 hematit ve %50 ferrokróm kompozisyonunda 1200 °C’de farklı sürelerde döner fırında kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri

Çizelge 6.16. % 50 Hematit ve %50 Ferrokrom kompozisyonunda 1200 °C’de farklı sürelerde döner fırında kalsine edilen pigmentlerin porselen karoda renk değerleri

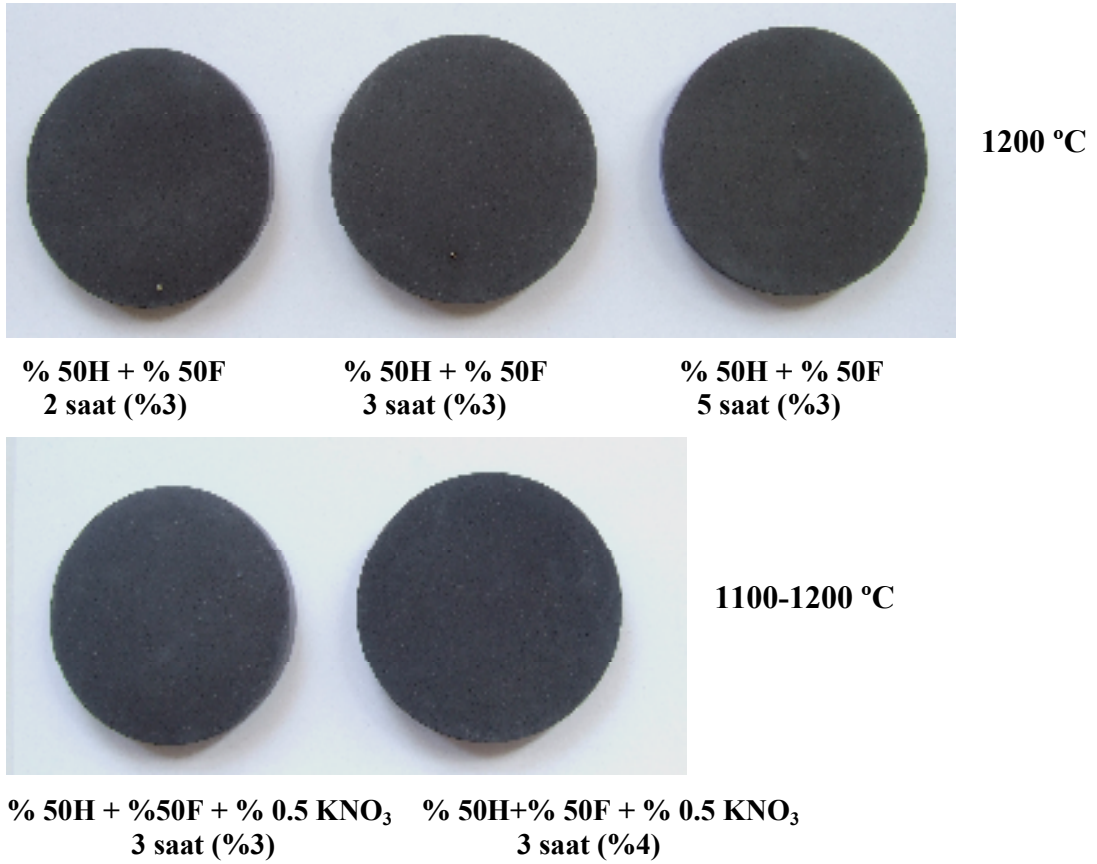
Pigment	Kalsinasyon süresi (saat)	L*	a*	b*	ΔE
CK 33535	-	32.0	1.0	0.5	-
%50H + %50F	2	42.3	1.4	1.5	10.4
%50H + %50F	3	39	1.3	1.3	7.1
%50H + %50F	5	38	1.4	1.5	6.0

Döner fırında 1200 °C sıcaklıkta 2, 3 ve 5 saat kalsine edilen pigmentlerde, kalsinasyon süresi artışına bağlı olarak siyah renkte açıklık ve koyuluğu ifade eden L* değeri azalmıştır. a* ve b* (renk tonu) değerlerinde ise benzer sonuçlar bulunmuştur. 1200 °C’de, 2 saat süreyle kalsine edilen pigmentlerde kromca zengin katı eriyik fazı ($\text{Cr}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}$)₂O₃ ile birlikte demir oksit ve krom oksit fazları tespit edilmiştir. Kromca zengin katı eriyik fazı yarı- kararlı faz özelliği göstermektedir. Daha önce, ferrokrom ve hematit karışımlarının pota içerisinde ilk kalsinasyonunda benzer olarak ($\text{Cr}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}$)₂O₃ fazı tespit edilmiş, pigment tozlarının ikinci kez kalsinasyonu ile Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ arasındaki reaksiyonlar tamamlanarak kararlı faz olarak adlandırabileceğimiz demirce zengin katı eriyik fazı (Fe_{0.6}Cr_{0.4})₂O₃ oluşmuştur. Benzer olarak, 5 saat süreyle döner fırında kalsine edilen pigmentlerin kristal yapısında (Fe_{0.6}Cr_{0.4})₂O₃ fazı tespit edilmiştir.

Kalsinasyon süresi arttırıldığında, katı eriyik fazına ait piklerin 2θ pozisyonları Fe₂O₃ fazının 2θ pozisyonuna yaklaşmış, yani sola doğru kaymıştır. Bu durum demirce daha zengin katı eriyik faz oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir. Kalsinasyon süresi artışına bağlı olarak pigmentlerin L* değerinin azalmasının bu faz değişiminden kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür. Seçilen kompozisyon % 0.5 KNO₃ ilavesi ile 1000-1100 °C ve 1100-1200 °C sıcaklıklarda 3 saat süreyle kalsine edilmiştir. % 50 Hematit ve % 50 ferrokrom kompozisyonunda döner fırında kalsine edilen pigmentlerin L*a*b* değerleri Çizelge 6.17’de ve bu pigmentlerle renklendirilmiş granit bünyeler Şekil 6.33’de verilmiştir.

Çizelge 6.17. % 50 Hematit ve % 50 Ferrokrom kompozisyonunda döner fırında kademeli olarak kalsine edilen pigmentlerin porselen karodaki renk değerleri

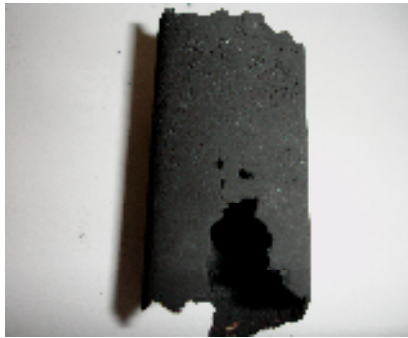
Pigment	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	Pigment (%)	L*	a*	b*	ΔE
CK 33535	-	3	32.0	1.0	0.5	-
% 50H + % 50F	1200	3	39	1.3	1.3	7.1
% 50H + % 50F + % 0.5 KNO ₃	1000-1100	3	37.4	1.6	1.2	4.7
% 50H + % 50F + % 0.5 KNO ₃	1100-1200	3	36.0	1.5	0.9	2.8
% 50H + % 50F + % 0.5 KNO ₃	1100-1200	4	36.0	1.4	0.7	2.5



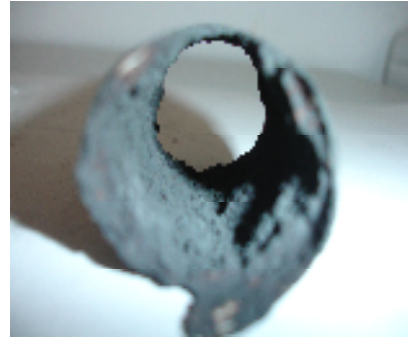
Şekil 6.33. Hematit ve ferrokrom ile döner fırında kalsine edilen pigmentlerle renklendirilen porselen karolar (parantez içindeki değerler pigment yüzdesini vermektedir)

% 0.5 KNO₃ ilavesi ile döner fırında 1100-1200 °C’de kademeli olarak kalsine edilen pigmentlerin, L* ve b* değerleri azalmıştır (Çizelge 6.17). Bu koşullarda L* değerini daha da azaltmak için, pigment konsantrasyonu (% 4) arttırılmıştır. Fakat, bünyeye % 4 pigment ilavesi L* değerini değiştirmemiştir. Bu sonuç, pigmentin doygunluk sınırını vermekte olup, L* değerinin seçilen başlangıç hammaddeleri için döner fırın kalsinasyonu ile minimum 36 olabileceğini göstermiştir.

% 50 Hematit ve % 50 ferrokrom toz karışımının döner fırın kalsinasyonunda, kalsinasyon tüpünün dış çeperlerinin kabuk şeklinde sert bir tabaka ile kaplandığı görülmüştür. Tüpün iç haznesinde ise, kalsine olmuş pigment tozları mevcuttur. Ferrokrom ve hematit ile döner fırında kalsine edilen pigmentlere ait resimler Şekil 6.34’de gösterilmiştir.



(a)



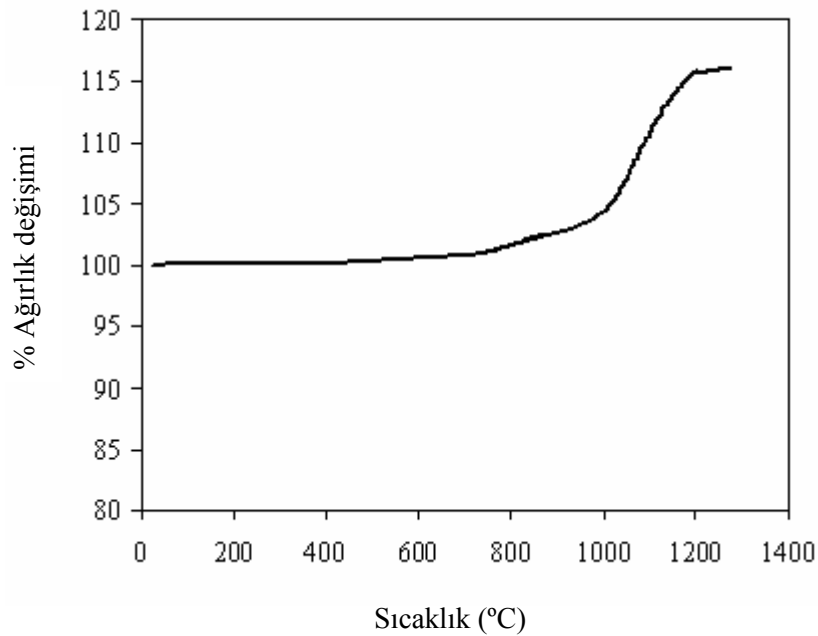
(b)

Şekil 6.34. (a) Metalik ferrokrom ve hematit ile döner fırında kalsine edilerek üretilen pigmentlerde tüp içerisinde oluşan sinterlenmiş tabakanın üstten ve (b) önden görünüşü

Kalsinasyon tüpünün çeperlerinde oluşan sert tabaka, metalik ferrokromdan kaynaklanmaktadır. Çünkü, çalışmanın devamında saf oksitlerle ve kromit ile döner fırında kalsine edilerek üretilen pigmentlerde bu durum gözlenmemiştir. Bu tabakanın, metalik ferrokrom tozlarının yeterli oksijeni bulamadığı için oksitlenmeden önce

metalik bağ oluşturarak sinterlenmiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İç kısımdaki tozlarda ise oksitlenme daha kolay gerçekleşmiştir. Bu nedenle iç kısımdaki pigment tozlarında daha düşük $L^*a^*b^*$ renk parametreleri bulunmuştur. İç ve dış kısımdan alınan pigmentlerin XRD analizleri yapılmış, ancak farklı fazlar tespit edilememiştir. Pigmentlerin kristal yapısında $(Cr_{0.65}Fe_{0.35})_2O_3$ katı eriyik fazı tespit edilmiştir.

Metal tozlarında sinterlemenin başladığı sıcaklık, yaklaşık olarak Kelvin derece cinsinden ergime sıcaklıklarının yarısına eşit olup, bu sıcaklık Tamman sıcaklığı ($= 0.52 T_m K$) olarak tanımlanmaktadır. Buna göre, yaklaşık olarak sinterleme sıcaklığı, metalik demir tozları için ($T_{m,Fe}=1535\text{ }^\circ C$), $667\text{ }^\circ C$ ve metalik krom tozları için ($T_{m,Cr}=1857\text{ }^\circ C$), $835\text{ }^\circ C$ olarak hesaplanmıştır. Metalik krom ve demir içeren ferrokromun sıcaklık ile ağırlık değişimini gösteren termogram eğrisi (TG), Şekil 6.35’de verilmiştir. Bu grafikte, $850\text{ }^\circ C$ ’nin üzerinde, Fe ve Cr’un oksitlenmeye başladığı ve oksitlenmeye bağlı olarak gerçekleşen ağırlık artışının $1200\text{ }^\circ C$ ’ye kadar devam ettiği görülmektedir.



Şekil 6.35. Metalik ferrokromun TG eğrisi

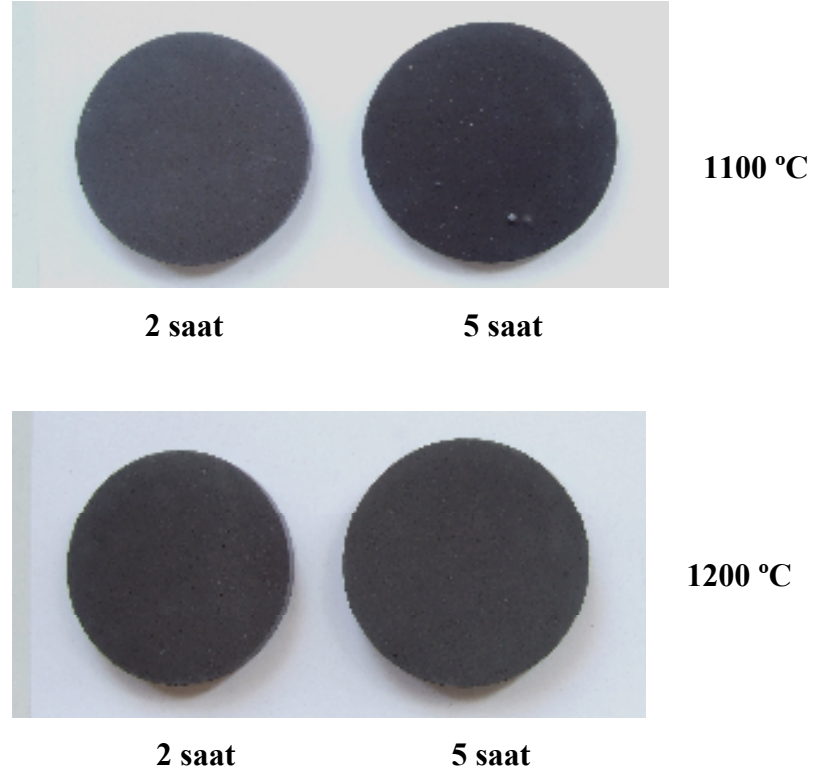
Bu verilere dayanarak, metalik ferrokrom ile döner fırın kalsinasyonunda toz partikülleri arasındaki bağlanma sonucunda, yoğun yapı oluşumuna neden olan sinterlenme reaksiyonlarının, oksitlenme reaksiyonlarından önce gerçekleştiği söylenebilir. Daha sonra oluşan oksitlenme reaksiyonları ise muhtemelen sinterlenen bu iskelet yapı üzerinden gerçekleşmiştir. Bu durum, pota içerisinde kalsine edilen pigmentlerde de gözlenmesine rağmen, döner fırında metalik ferrokrom tozlarının temas ettiği yüzey alanı daha geniş olduğu için, daha yoğun olarak gerçekleşmiştir.

6.6.2. Hematit ve kromit ile döner fırın kalsinasyonu

Kamara fırında pota içerisinde hematit-kromit kompozisyonunda kalsine edilerek üretilen pigmentler ile kararlı spinel faz ve bu faz bileşimindeki safsızlıklar (özellikle MgO) nedeniyle kahve ağırlıklı siyah renk elde edilmiştir. Ticari siyah pigmentlere en yakın renk değerlerine 1200 °C’de kalsine edilen % 40 Kromit I + % 60 Hematit bileşimi ile ulaşılmıştır. Seçilen kompozisyon, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda 2 ve 5 saat süre ile döner fırında kalsine edilerek, döner fırın kalsinasyonunun kamara fırınlara göre etkisi araştırılmıştır. Kalsine edilen pigmentlerin L*a*b* renk değerleri Çizelge 6.18’de ve bu pigmentlerle renklendirilen porselen karolar Şekil 6.36’da verilmiştir.

Çizelge 6.18. % 40 Kromit ve % 60 hematit kompozisyonunda döner fırında kalsine edilen pigmentlerin porselen karodaki L*a* b* renk parametreleri

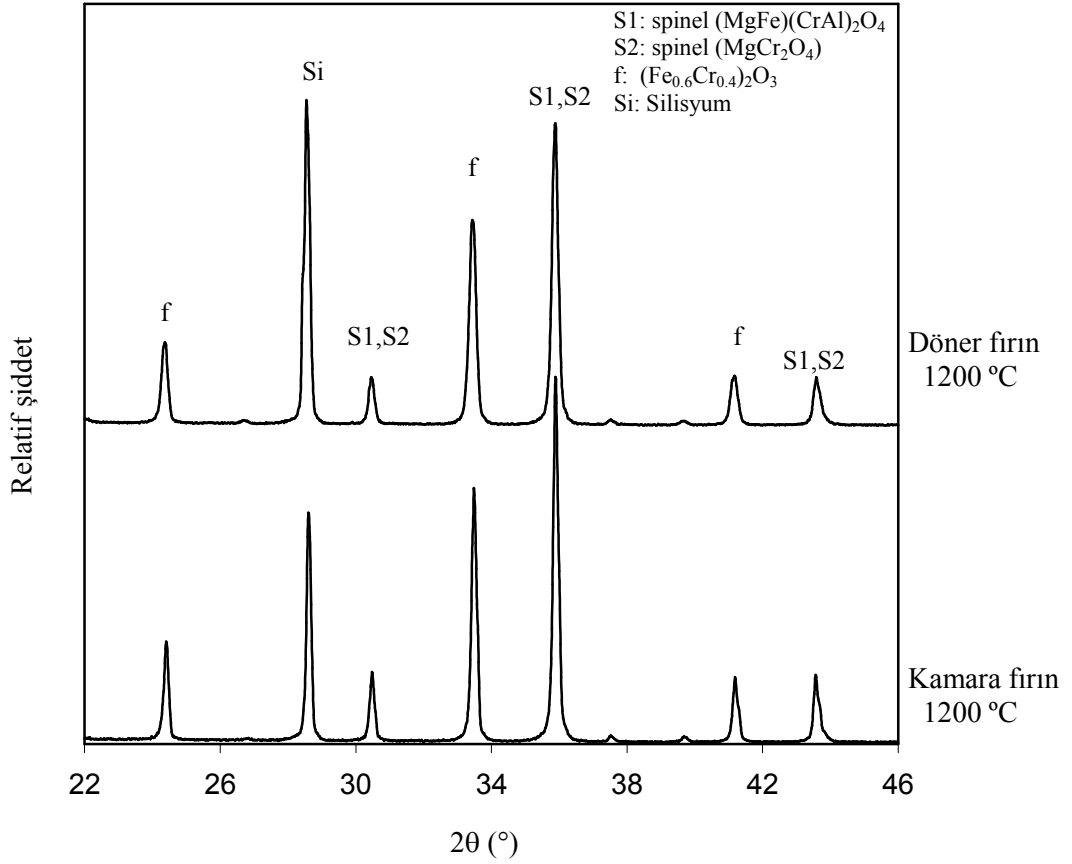
Pigment	Kalsinasyon fırını	Kalsinasyon sıc. (°C) ve süresi (h)	L*	a*	b*
% 40K + % 60H	Kamara	1100 - 5	34.6	2.5	2.1
% 40K + % 60H	Döner	1100 - 5	38.1	2.5	2.4
% 40K + % 60H	Kamara	1200 - 5	36.4	1.5	1.1
% 40K + % 60H	Döner	1200 - 5	39.5	1.5	1.3
% 40K + % 60H	Kamara	1200 - 2	37.5	1.9	1.7
% 40K + % 60H	Döner	1200 - 2	37.3	1.8	1.7



Şekil 6.36. % 40 Kromit - % 60 hematit ile farklı sıcaklık ve sürelerde döner fırında kalsine edilen pigmentler ile renklendirilen porselen karolar

Döner fırında 1100 °C’de kalsine edilen pigmentlerin L^* (renk şiddeti) değeri, kamara fırında kalsine edilen pigmentlerin L^* değerinden daha yüksektir. Bu sonuç, düşük sıcaklıklarda döner fırın kalsinasyonunun, kamara fırınlara göre daha az etkili olduğunu göstermektedir. Düşük kalsinasyon sıcaklığı nedeniyle, katı eriyik fazı ile birlikte serbest demir oksit ve krom oksit fazlarının mevcudiyeti her iki fırın kalsinasyonunda yüksek a^* ve b^* değerlerinin muhtemel nedeni olarak düşünülmüştür.

% 40 Kromit ve % 60 hematit kompozisyonunda hazırlanan karışımın döner ve kamara fırında 1200 °C’de 2 saat süreyle kalsine edilmesiyle üretilen pigmentlerin XRD paternleri Şekil 6.37’de verilmiştir. Pigmentlerin X-ışınları difraksiyon paternleri ve $L^*a^*b^*$ renk değerleri karşılaştırılmış ve benzer oldukları tespit edilmiştir.



Şekil 6.37. % 40 Kromit ve % 60 hematit kompozisyonunda kamara fırın ve döner fırında 1200 °C’de 5 saat kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri

Döner fırında kalsinasyon süresi 5 saate çıkarıldığında, pigmentlerin L* değeri biraz artmış ve siyah renk şiddeti azalmıştır. Metalik ferrokrom ile döner fırın kalsinasyonunda üretilen pigmentlerde kalsinasyon süresi artışı ile L* değeri azalırken, kromit ile üretilen pigmentlerde artmıştır. Sonuçta, döner fırında oksit içeren hammaddeler ile pigment üretiminde, metalik hammaddelere göre kalsinasyon işleminin daha kısa sürede yapılmasının daha etkili olacağı söylenebilir.

6.6.3. Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ tozları ile döner fırın kalsinasyonu

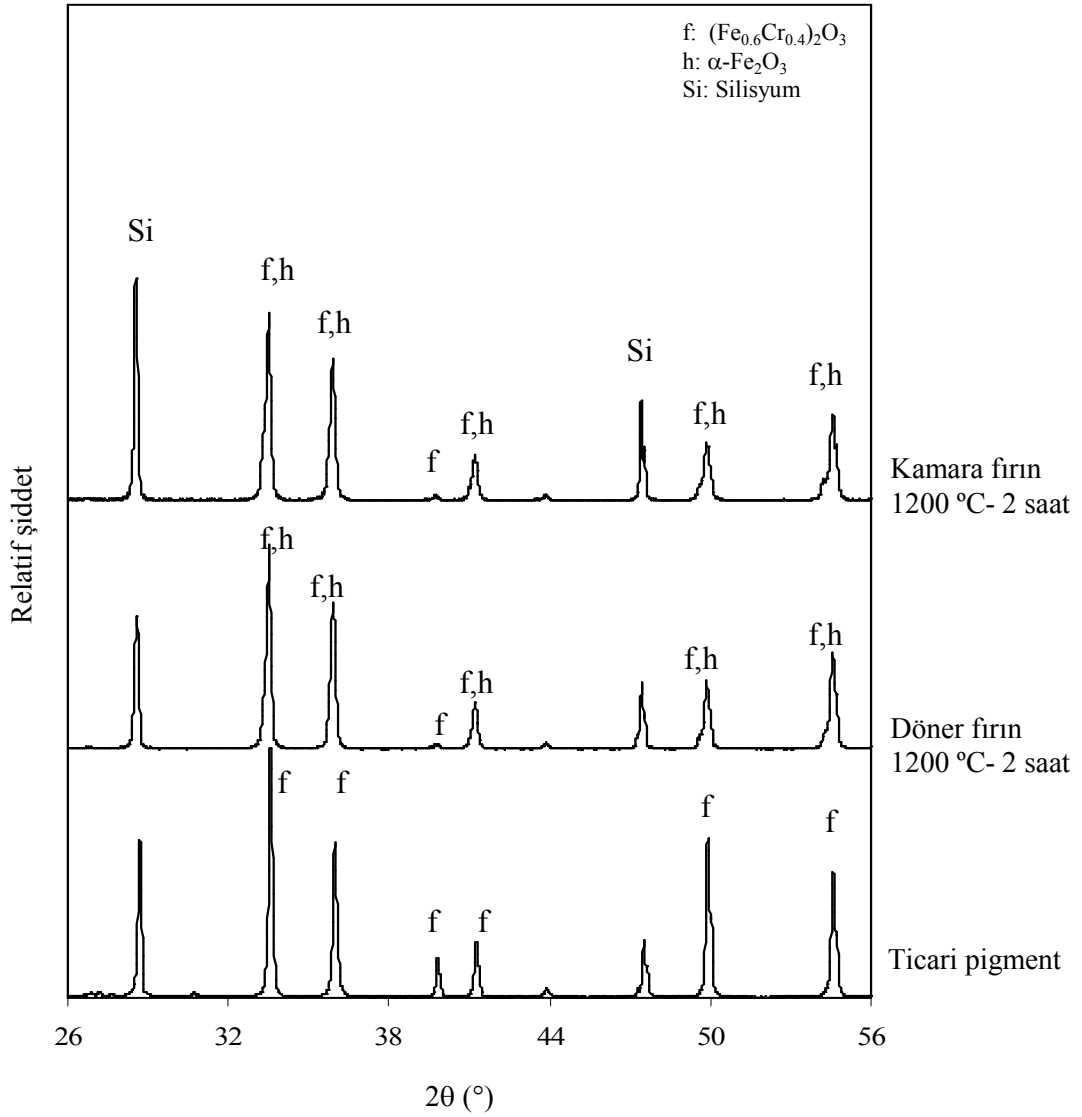
Ticari saflıkta Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ tozları ile ticari siyah pigment kompozisyonuna benzer olacak şekilde hazırlanan karışımın (SO) hem pota içerisinde kamara fırında, hem de döner fırında kalsinasyonu yapılmıştır. Daha önce, pigment üretiminde yüksek oranda Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ içeren ve saf oksitlere göre daha ucuz olan doğal hammaddeler ve endüstriyel ürünler kullanılmıştır. Bu bölümde ise, seramik sektöründe mevcut kullanım alanına sahip ticari pigmentlerin saf oksitlerden üretildiği düşünülerek, benzer özelliklerin yakalanması amaçlanmıştır.

Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ tozları ile hazırlanan karışımlar ilk olarak, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda kamara fırında, daha sonra 1200 °C sıcaklıkta döner fırında kalsine edilmiştir. Kalsine edilen pigmentlerin granit bünyeye % 3 oranında ilavesiyle elde edilen L*a*b* değerleri Çizelge 6.19’da verilmiştir.

Çizelge 6.19. Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ ile hazırlan ve farklı sıcaklıklarda kamara ve döner fırınlarda kalsine edilen pigmentlerin granit bünyedeki L*a*b* değerleri

Pigment	Kalsinasyon fırını	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	L*	a*	b*	ΔE
CK 33535	-	-	32.0	1.0	0.5	-
SO (65.6 Fe ₂ O ₃ +34.4 Cr ₂ O ₃)	Kamara	1100-2	32.6	2.2	0.8	1.4
SO (65.6 Fe ₂ O ₃ +34.4 Cr ₂ O ₃)	Kamara	1200-2	32.1	2.4	1.3	1.9
SO (65.6 Fe ₂ O ₃ +34.4 Cr ₂ O ₃)	Kamara	1200-5	31.7	2.8	1.2	2.1
SO (65.6 Fe ₂ O ₃ +34.4 Cr ₂ O ₃)	Döner	1200-2	33.1	1.5	0.4	1.9
SO (65.6 Fe ₂ O ₃ +34.4 Cr ₂ O ₃)	Döner	1200-5	34.0	1.5	0.5	2.7

Kimyasal kompozisyonları CPN 18 ticari pigmentine benzer olacak şekilde Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 tozları ile hazırlanan karışımın, kamara ve döner fırında $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat kalsine edilmesiyle üretilen pigmentlerin XRD paternleri Şekil 6.38'de verilmiştir.



Şekil 6.38. % 65.6 Fe_2O_3 ve % 34.4 Cr_2O_3 kompozisyonunda döner fırın ve kamara fırında $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri

Kamara fırında 1100 °C ve 1200 °C’de kalsine edilen pigmentler ile düşük L* (31.7 ve 32.1) değerleri bulunmuştur. Bu sıcaklık aralığı seçilen saf oksit kompozisyonu için ideal kalsinasyon sıcaklığı gibi görünmektedir. Ancak, pigmentlerin XRD paterninde, ticari pigmentlerden farklı olarak serbest Fe₂O₃ fazı da tespit edilmiştir. Bu nedenle, 1100 °C ve 1200 °C’de kalsine edilen pigmentlerin, a* (kırmızılık) ve b* (sarılık) değerleri ticari pigmentlerden daha yüksektir.

Saf oksitlerle üretilen pigmentlerde döner fırın kalsinasyonunun daha etkili olduğu bulunmuştur. Döner fırında 1200 °C’de 2 saat süreyle kalsine edilen pigmentlerin, 5 saat süreyle kalsine edilen pigmentlere göre L* değeri azalmış, a* ve b* değerleri ise değişmemiştir. Sonuç olarak, saf oksitlerden hareketle üretilen pigmentler için döner fırınlarda uzun kalsinasyon sürelerine gerek olmadığı söylenebilir. Pigmentlerin XRD analizinde (Fe_{0.6}Cr_{0.4})₂O₃ katı eriyik fazıyla birlikte kamara fırında kalsine edilen pigmentlere benzer şekilde serbest Fe₂O₃ fazı da tespit edilmiştir. Hematit fazının kamara fırında kalsine edilen pigmentlere göre şiddeti daha azdır ve bu nedenle, döner fırında kalsine edilen pigmentlerde daha düşük a*(1.5) değeri bulunmuştur.

Gerçekte, Fe-Cr hematit pigmentleri CoO ve NiO ilaveleri olmaksızın kahve renk oluşturma eğilimindedir. Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ ile birlikte çok az miktarlarda MoO₃, TiO₂ ve Mn₂O₃ ilaveleri ile siyah boyada mavi renk etkisinin artırılabilceği çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir (Loucka, et al., 2001; Sliwinski, et al., 2001). CPN 18 ticari pigmentinin kimyasal analizinde de, benzer olarak % 0.2 oranında MoO₃ içerdiği görülmüştür (Çizelge 6.3). Bu nedenle, saf Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ ile üretilen pigmentlerde yüksek a* ve b* değerlerine neden olan serbest Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ fazlarının kompozisyonla ilgili olduğu düşünülmüştür. Farklı saf oksit kompozisyonları ve yukarıda bahsedilen oksit ilaveleri denenerek, ticari pigmentlere benzer özelliklerde siyah pigment üretimi gerçekleştirilebilir.

6.6. Pigment Maliyetinin Değerlendirilmesi

Ticari olarak mevcut kullanım alanına sahip pigmentler, genellikle saf oksitlerden üretilmekte ve bu nedenle satış fiyatları yüksek olmaktadır. Ticari Fe-Cr siyah pigmentlerin satış fiyatı ortalama 2500 \$/ton'dur. Seramik sırlarında kullanılan Fe-Cr siyah pigmentleri ise Co ve Ni içeriğine bağlı olarak daha yüksek fiyatlarda satılmaktadır.

Pigment maliyetini belirleyen en önemli unsur kullanılan hammaddelerin fiyatıdır. Bu bölümde, porselen karo bünyeler için siyah pigment üretiminde saf oksitlere nazaran daha ucuz doğal hammaddeler ve endüstriyel ürünler ile Fe-Cr siyah pigmentlerin tahmini hammadde maliyetinin çıkarılması ve ticari pigmentler ile karşılaştırılması verilmiştir (Çizelge 6.20). Maliyet hesaplamaları, ticari siyah pigmentlerin, ağırlıkça % 50 Fe₂O₃ ve % 50 Cr₂O₃ kompozisyonunda olduğu varsayılarak yapılmıştır.

Çizelge 6.20. Fe-Cr siyah pigmentlerin \$/ton biriminde hammadde maliyeti

Hammadde	Hammadde fiyatı (\$/ton)	Saf oksitlerle hazırlanan pigment maliyeti (\$/ton)	Ferrokrom-hematit ile hazırlanan pigment maliyeti (\$/ton)	Kromit-hematit ile hazırlanan pigment maliyeti (\$/ton)
Fe ₂ O ₃	2700	1350	-	-
Cr ₂ O ₃	3500	1750	-	-
Hematit	50	-	25	30
Ferrokrom (C<8)	1700	-	850	-
Kromit	200	-	-	80
Ticari Pigment	2500	-	-	25
Toplam		3100	875	135

Çizelge 6.20 incelendiğinde Fe-Cr kompozisyonunda üretilen pigmentler için en düşük hammadde maliyetine kromit ve hematit hammaddeleri ile ulaşılmıştır. Kromit ile üretilen pigmentlerde, siyah renklendirme ağırlıkça % 1 ticari siyah pigment kullanımı ile ulaşılmıştır. Ancak, ticari pigment kullanımı çok düşük oranda olduğu için hammadde maliyetini arttırmamıştır. Ferrokrom ve hematit kullanılarak üretilen siyah pigmentlerde ise, hematit fiyatı çok düşük olduğu için pigment maliyetini ferrokrom belirlemektedir. Hematit ile birlikte yüksek fiyata sahip ferrokrom kullanılsa dahi pigment maliyeti önemli ölçüde azalacaktır.

Siyah pigmentlerde özellikle Cr_2O_3 maliyeti arttırmaktadır. Ticari olarak üretilen siyah pigmentlerde krom kaynağı olarak saf krom oksit yerine daha ucuz hammadde kaynaklarının kullanılmış olduğu düşünülmektedir. Çizelge 6.20'den de görüldüğü üzere, saf oksit hammadde fiyatları ticari pigment fiyatından daha yüksektir.

Ayrıca yapılan çalışmalarda Fe-Cr siyah pigmentlere alternatif ve çok daha ucuz Fe-Mn siyah pigment üretimi gerçekleştirilmiştir. Manganez içeren doğal hammaddenin (MD) ton fiyatı 200 \$ olup, yaklaşık olarak % 10 MD + % 90 Hematit kompozisyonu için pigment hammadde maliyeti 65 \$/ton olmaktadır. Ucuz doğal hammadde fiyatı nedeniyle, Fe-Mn siyah pigmentinin porselen karoda efektif renklendirme için Fe-Cr pigmentlere göre daha yüksek konsantrasyonlarda kullanılması maliyeti arttırmayacaktır.

Bu çalışmada, doğal ve ucuz hammadde kaynakları kullanılarak üretilen Fe-Cr ve Fe-Mn siyah pigmentlere işçilik, enerji tüketimi, işletme giderleri, karlılık vb. girdilerin düşük hammadde maliyetine ilave edilmesiyle belirlenecek pigment satış fiyatının, piyasada mevcut ticari pigmentlere göre daha düşük fiyatlarda olabileceği görülmektedir.

BÖLÜM 7

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kompozisyonu kararlı olan endüstriyel ürünler ve doğal hammaddeler kullanarak, porselen karo bünyeler için Fe-Cr ve Fe-Mn siyah pigment üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen siyah pigmentlerin karakterizasyonu yapılmış ve bünye içerisindeki renk özellikleri incelenmiştir. Üretilen pigmentlerin, renk özelliklerinin ticari pigmentlerin özelliklerine çok benzer olduğu ve ticari pigmentlere göre daha düşük maliyetlerde üretilebileceği belirlenmiştir.

Hematit ve ferrokrom kompozisyonunda üretilen pigmentlerde, kalsinasyon öncesi hammaddelerin tane boyutunun azaltılması ile, daha kararlı kristal yapı oluşmuştur. Kalsinasyon sırasında, katı çözelti oluşumu Cr_2O_3 'ün Fe_2O_3 tanelerine difüzyonu ile gerçekleşmekte ve her iki bileşenin tane boyutunun azaltılması ile oluşan katı çözeltinin kütle oranı artmaktadır.

Farklı oranlarda hematit ve ferrokrom tozları ile, farklı kalsinasyon sıcaklıklarında üretilen pigmentler içerisinde, ticari pigmentlere en yakın renk değerlerine, 1200 °C'de kalsine edilen % 50 Hematit + % 50 Ferrokrom ve % 60 Hematit + % 40 Ferrokrom kompozisyonları ile ulaşılmıştır. Ancak üretilen pigmentler ile kahve-siyah renk elde edilmiştir. Kahve renk etkisinin, pigmentlerin kristal yapısında $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ boya fazı ile birlikte, serbest Cr_2O_3 ve Fe_2O_3 fazlarının mevcudiyetinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Pigment tozları aynı sıcaklık değerinde ikinci kez kalsine edildiklerinde, pigmentlerin a^* (kırmızılık) ve b^* (sarılık) değerleri azalmış ve $a^*, b^* < 1$ değeri elde edilmiştir. İkinci kez kalsine edilen pigmentlerde, ticari pigmentlere benzer olarak, demirce zengin $[(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_3]$ katı eriyik fazı oluşmuştur. % 50 Hematit + % 50 Ferrokrom kompozisyonuna, % 0.5-5 arasında değişen oranlarda KNO_3 ilavesi yapılmış ve % 1'e kadar KNO_3 ilavesi ile, 1200 °C'de çift kalsine edilen pigmentler ile benzer $L^*a^*b^*$ renk değerleri bulunmuştur.

% 50 Hematit + % 50 Ferrokrom + % 0.5 KNO₃ karışımı, 1000-1100-1200 °C sıcaklıklarda kademeli olarak kalsine edildiğinde, ticari siyah pigmentlere en yakın renk parametreleri (L*= 32.0, a*= 1.2, b*= 0.7) bulunmuştur. Hematit ve ferrokrom ile hazırlanan karışımın kademeli kalsinasyonunda, her bir ısıtma rejiminde, metalik alaşım ve oksit fazlar arasında termal genleşme farklılıkları nedeniyle oluştuğu düşünülen mikro çatlakların, metalik ferrokromun oksitlenmesini kolaylaştırarak, katı eriyik faz oluşumunu hızlandırdığı düşünülmüştür.

Fe-Cr siyah pigment üretiminde, ferrokrom yerine farklı kimyasal bileşime sahip kromit cevherleri (Kromit I ve Kromit II), krom kaynağı olarak kullanılmış ve hazırlanan pigment kompozisyonuna bağlı olarak, sarı-kahverengiden, kahve-siyaha uzanan değişik renk tonlarında pigmentler üretilmiştir. Kromit ve hematit ile farklı kompozisyonlarda hazırlanan pigmentlerin L*a*b* değerleri, ticari pigmentler ile karşılaştırılmış ve en yakın renk değerleri 1200 °C'de kalsine edilen % 40 Kromit I + % 60 Hematit kompozisyonu ile elde edilmiştir.

Ticari siyah pigmentlerin L*a*b* değerleri esas alındığında, üretilecek olan bir siyah pigmentin, L* < 33, a* < 1 ve b* < 1 değerlerine sahip olması gerekmektedir. Ancak, kromit ile üretilen pigmentlerde kararlı spinel faz bileşimindeki MgO nedeniyle a*, b* < 1 değerine ulaşılammış ve pigmentlerin rengi kahve ağırlıklı siyah olarak bulunmuştur. Pigment kompozisyonuna ilave edilen NaCl, KCl, Na₂CO₃, K₂CO₃, H₃BO₃ ve CoO, a* ve b* parametrelerini azaltmada etkisi olmamış ve kahve renk etkisi değişmemiştir. Pigment kompozisyonunda kullanılan kromit oranı azaltılarak, ferrokrom ilavesi yapıldığında ise, pigmentlerin L* ve b* değerleri azalmış, a* değeri ise değişmemiştir. Sonuç olarak, kromitin bileşimindeki safsızlıklar nedeniyle, siyah renk eldesi için, uygun bir hammadde olmadığı düşünülmüştür. Bu nedenle, kromit ile üretilen pigment, ticari siyah pigment ile birlikte bünye renklendirilmesinde kullanılmıştır. Ağırlıkça % 3 (% 40 Kromit I + % 60 Hematit) pigmenti ve ağırlıkça % 1 CPN 18 ticari pigmenti ile renklendirilen porselen karolarda, ticari pigmentlere benzer L*a*b* değerlerine ulaşılmıştır.

Seramik ürünlerin renklendirilmesinde, mevcut kullanım alanına sahip ticari pigmentlerin büyük çoğunluğu saf oksitlerden üretilmektedir. Bu çalışmanın temel amacı, ucuz pigment üretimi olduğu için, ticari saflıkta Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 tozları ile kapsamlı kompozisyon denemeleri yapılmamıştır. % 65.6 Fe_2O_3 + % 34.4 Cr_2O_3 kompozisyonu ile, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda kalsine edilerek üretilen pigmentlerin karakterizasyonu yapılmış ve renk özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak, saf oksitlerle üretilen pigmentler ile ticari siyah pigmentlere benzer L^* değeri bulunmuştur. Pigmentlerin yüksek a^* ve b^* değerlerinin ise, saf oksitlerle hazırlanacak farklı kompozisyon çalışmaları ile ticari pigmentlere benzer hale getirilebileceği düşünülmektedir.

Yaygın olarak kullanılan siyah pigmentler, demir-krom oksit sistemlerinden oluşmaktadır. Fe-Cr hematit siyah pigmentleri, porselen karo ve stoneware ürünlerin bünye renklendirilmesinde, Fe-Cr spinel siyah pigmentleri ise farklı içerikteki sırlarda kullanılmaktadır. Son yıllarda Co, Ni ve Cr içeren pigmentlerin fiyatının artması ve bu oksitlerin insan sağlığına olan zararlı etkileri nedeniyle pigment kompozisyonunda azaltılması ya da kullanılmaması yönünde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada, Fe-Cr siyah pigmentlere alternatif ve daha ucuz siyah pigment üretimi için mangan içerikli doğal hammadde ve hematit ile Fe-Mn siyah pigment üretimi gerçekleştirilmiştir.

Demir-mangan oksit ile farklı kompozisyonlarda üretilen pigmentlerde, kompozisyondaki MnO_2 oranı % 35'den fazla olduğunda, renklendirilen porselen karolar deforme olmuş ve sarı-bej renk tonları elde edilmiştir. % 92 Fe_2O_3 + % 8 MnO_2 kompozisyonunda 1100 °C'de kalsine edilerek üretilen pigmentler ile Fe-Cr siyah pigmentlere benzer a^* (1.2) ve b^* (0.5) değerleri bulunmuştur. Seçilen bu kompozisyon ile siyah renkli pigment üretilmesine rağmen, pigmentin yüksek L^* (37.7) değeri nedeniyle, ticari pigmentlere göre granit bünyeye daha yüksek konsantrasyonlarda ilave edilmesi gerekmektedir.

% 50 Hematit + % 50 Ferrokrom + % 0.5 KNO_3 karışımının döner fırında kalsinasyon denemelerinde, 1100-1200 °C'de kademeli olarak kalsine edilmesi ile en düşük $L^*a^*b^*$ değerleri bulunmuştur. Ancak, metalik ferrokromun kalsinasyon

sırasında sinterleşerek kalsinasyon tûpüne yapışması nedeniyle, çalışılmalarda kullanılan döner fırın prosesine uygun olmadığı düşünölmüştür. Kromit + hematit ve saf $Fe_2O_3 + Cr_2O_3$ toz karışımları ile katı eriyik faz oluşumu, kamara fırınlara göre döner fırında daha kısa sürelerde gerçekleşmiş ve üretilen pigmentlerle renklendirilen porselen karolarda benzer $L^*a^*b^*$ renk değerleri bulunmuştur.

Saf oksitlerden üretilen Fe-Cr ticari siyah pigmentlerin, teorik olarak hammadde maliyeti 3100 \$/ton olarak hesaplanmıştır. Ticari pigmentlere en yakın renk özelliklerine sahip olan pigmentlerin hammadde maliyetleri ise, % 50 Hematit + % 50 Ferrokrom + % 0.5 KNO_3 için, 900 \$/ton, % 40 Kromit + % 60 Hematit + % 1 Ticari pigment için, 135 \$/ton, % 90 Hematit + % 10 Doğal hammadde için, 65 \$/ton olarak belirlenmiştir. Maliyet açısından ticari pigmentlerle karşılaştırıldığında her üç kompozisyon da uygun görünmektedir. Çok sayıda pigment üreten firma olduğu ve her firmaya göre de pigmentlerin özelliklerinin değiştiği göz önüne alındığında, üretilen siyah pigmentlerle amaçlanan hedefe ulaşılmıştır.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, yapılması önerilen çalışmalar şu şekilde sıralanabilir:

- * Fe-Cr ve Fe-Mn bileşiminde üretilen siyah pigmentler, farklı içerikli seramik sırlarında denenerek, kullanım kapasitesinin belirlenmesi
- * Döner fırın kalsinasyonunda, katı hal reaksiyonlarının daha kolay gerçekleşmesi için, farklı gaz atmosferlerinde kalsinasyon çalışmalarının yapılması.

BÖLÜM 8

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akgün, E., 2003, Seydişehir alüminyum fabrikası atığı kırmızı çamurundan hareketle üretilen pigmentlerin seramik sektöründe kullanım kapasitesinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 53 s.
- Ay, N., Çakı, M. and Kara, A., 1994, Ferrochromium fly ash used as a pigment in ceramic glaze, American Ceramic Society Bulletin, 73, 12, 47-49.
- Berns, R.S., 2000, Billmeyer and Saltzman's principles of color technology, John Wiley & Sons, Inc. USA, 247 p.
- Bery, F.J., Costantini, N. and Smart, L.E., 2002, Synthesis of chromium-containing pigments from chromium recovered from leather waste, Waste Management, 22, 761-772.
- Biffi, G., 1999, Porcelain stoneware production manual method of use, Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.P.A., ITALY, 304 p.
- Bondioli, F. and Manfredini, T., 2000, The search for new red pigments, American Ceramic Society Bulletin, 2, 79, 68-70.
- Calbo, J., Mestre, A., Garcia, A., Tena, M.A., Llusar, M. and Monros, G., 2003, Multicomponent black coloured spinels from alkoxides, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 26, 191-194.
- Calbo, J., Sorli, S., Llusar, M., Tena, M.A. and Monros, G., 2004, Minimisation of toxicity in nickel ferrite black pigment, British Ceramic Transactions, 103,1,3-9.
- Calbo, J., Tena, M.A., Monros, G., Llusar, M., Galinda, R. and Badenes, J.A., 2005, Flux agent effect on nickel ferrite black pigment, American Ceramic Society Bulletin, 84, 12, 10-14.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Calbo, J., Tena, M.A., Llusar, M. and Badenes, J.A., 2006, Synthesis of nickel-iron spinel by non-conventional methods, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 38, 167-177.
- Callister, W.D., 1994, *Materials science and engineering an introduction*, John Wiley & Sons, Inc. USA, 811 p.
- Corradi, A.B., Leonelli, C., Monfredini, T. and Pozzi, P., 1993, Preparation and properties of fast-fired porcelain tiles contain natural chromite, *American Ceramic Society Bulletin*, 72, 5, 63-69.
- Costa, G., Della, V.P., Riberio, M.J., Oliveria, A.P.N., Mondos, G. and Labrincha, J.A., 2007a, Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials, *Dyes and Pigments*, 77, 137-144.
- Costa, G., Riberio, M.J., Thindade, T. and Labrincha, J.A., 2007b, Development of waste-based ceramic pigments, *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, 46, 7-13.
- Çakı, M. ve Ay, N., 1992, Baca tozlarının sırların renklendirilmesinde kullanılabilirliğinin araştırılması, *Uluslar arası Seramik Kongresi, İstanbul*, 241-249.
- Çakı, M. ve Ay, N., 2001, Stoneware sırlarında limonitin renklendirici olarak kullanımı, *V. Uluslar arası Katılımlı Seramik Kongresi, İstanbul*, 195-200.
- Dündar, S. ve Çakı, M., 1987, Kromit konsantresinin sır altı boya hammaddesi olarak değerlendirilmesi, *TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Bildiriler Kitabı, Ankara*, 269-277,
- Emelyanov, N.A., 2000, A ceramic pigment based on a by-product of nickel production, *Glass and Ceramics*, 11, 387-388.
- Eppler, R.A. and Eppler, D.R., 2000, *Glazes and glass Coatings*, The American Ceramic Society, Westerville, 332 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Escardino, A., Mestre, S., Barba, A., Beltran, V. and Blasco, A., 2000, Synthesis mechanism of an iron-chromium ceramic pigment, *Journal of the American Ceramic Society*, 83,1, 29-32.
- Escardino, A., Mestre, S., Barba, A., Feliu, C., Blasco, A. and Beltran, V., 2003a, Kinetic study of black (Fe,Cr)₂O₃ pigment synthesis reaction: influence of composition and particle size, *British Ceramic Transactions*, 102, 6, 251-256.
- Escardino, A., Mestre, S., Barba, A., Monzo, M., Blasco, A. and Beltran, V., 2003b, Colorimetric study of black (Fe,Cr)₂O₃ pigment synthesis reaction: relation between chromatic coordinates and synthesis conditions, *British Ceramic Transactions*, 102, 6, 247-250.
- Field, G.G., 2004, *Color and its reproduction, Fundamentals for the Digital Imaging and Printing Industry*, USA, 383 p.
- Fischer, R., 1987, *Inorganic pigments and process for their production*, US. Patent No: 4696700.
- Garcia, A., Llusar, M.S., Calbo, J. and Monros, G., 2003, Effect of surfactant and precipitant on the synthesis of pink coral by a microemulsion method, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 1829-1838.
- Gazulla, M.F., Gomez, M.P., Barba, A. and Mestre, S., 2004, Characterization of chromium-containing ceramic pigments by XRF and XRD, *X-Ray Spectrometry*, 33, 431-438.
- Geng, S. and Zhu, J., 2006, Promising alloys for intermediate-temperature solid oxide fuel cell interconnect application, *Journal of Power Sources*, 160, 2, 1009-1016.
- Gualtieri, A.F., 2002, Natural red pigment for single-fired ceramic glaze, *American Ceramic Society Bulletin*, 81, 12, 48-52.
- Hudson, K., Winbow, H. and Cowley, J., 1996, Colors of ceramic bodies, *Ceramic Engineering Science Proc.*, 17, 1, 102-110.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- İnceefe, Y.İ., 2003, Endüstriyel atıklardan pigment üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 69 s.
- İşman, F., 1972, Sır, seramik boya ve seramik dekorasyon teknikleri, Tatbiki Güzel Sanatlar Yüksekokulu Teknik Yayınları I, 104 s.
- Karasu, B., Çakı, M. ve Kılıç, A., 2000a, Limonitin yumuşak porselen transparan ve çinko kristal sırlarında kullanımı, 8. Denizli Malzeme Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 459-464.
- Karasu, B., Çakı, M. ve Tosuner, L., 2000b, Limonitin duvar karosu saten ve opak sırlarında renklendirici olarak kullanımı, 8. Denizli Malzeme Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 465-470.
- Karasu, B. ve Kaya, G., 2001, Potansiyel renklendirici hammadde olarak limonitin çeşitli seramik sırlarında değerlendirilmesi, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 118, 51-58.
- Karasu, B., Çakı, M., Akgün, E. and Kaya, G., 2004a, Effect of the red mud based pigment addition on the physical and micro-structural properties of porcelain tiles, Key Engineering Materials, 264, 268, 1613-1316.
- Karasu, B., Ertorul, U. ve Özgüneşli, G., 2004b, Kobalt ve bakır içeriği açısından zenginleştirme işlemine tabi tutulmuş bakır izabe cüruflarının çini dekorlarında renklendirici olarak değerlendirilmesi, Seramik Türkiye Dergisi, Türk Seramik Federasyonu, Ocak-Mart sayısı, 62-65.
- Kubaschewski, O. and Hopkins, B.E., 1962, Oxidation of metals and alloys, Butterworths, London, 319 p.
- Lazau, R.I., Pacurariu, C., Becherescu, D. and Ianoş, R., 2007, Ceramic pigments with chromium content from leather wastes, Journal of the European Ceramic Society, 27, 1899-1903.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Loucka, W.G., Gall, M.E. and Thomas, J.D., 2001, Blue shade Fe-Cr black pigment, US. Patent No: 6235106.
- Manfredini, T. and Bondioli, F., 2000, Inorganic pigments, *Ceramic Industry*, 150, 2, 53-58.
- Mikkelsen, L., 2003, High temperature oxidation of iron-chromium alloys, Denmark, PhD Thesis, University of Southern Denmark, 170 p.
- Mikkelsen, L. and Linderoth, S., 2003, High temperature oxidation of Fe-Cr alloy in O₂-H₂-H₂O atmospheres; microstructure and kinetics, *Materials Science and Engineering*, 361, 198-212.
- Muan, A. and Somiya, S., 1959, Phase equilibrium studies in the system iron oxide-Al₂O₃-Cr₂O₃, *Journal of American Ceramic Society*, 42, 12, 603-613.
- Muan, A. and Somiya, S., 1962, The system iron oxide-manganese oxide, *American Journal Science*, 260, 230-240.
- Munoz, R., Martos, M., Rotaru, C.M., Beltran, H. and Cordoncillo, E., 2006, Influence of the precursors on the formation and properties of the Fe_xCr_{2-x}O₃ solid solution, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 1363-1370.
- Murdock, S.H. and Eppler, R.A., 1998, Zinc iron chromite pigments, *Journal of the European Ceramic Society*, 71, 212-214.
- Music, S., Lenglet, M., Popovic, S., Hannover, B., Ristic, M., Bazlar, D. and Gashi, F., 1996, Formation and characterization of the solid solutions (Cr_xFe_{1-x})₂O₃, *Journal of Materials Science*, 31, 4067-4076.
- Nassau, K., 2001, *The physics and chemistry of color*, John Wiley & Sons, Inc. USA, 481 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Özel, E., Küçük, İ. and Turan, S., 2002, Synthesis of an iron-chromium ceramic pigment by using limonite and chromite mixtures, *Key Engineering Materials*, 206-213, 1227-1235.
- Özel, E. and Turan, S., 2003, Production and charecterisation of iron-chromium pigments and their interactions with transparent glazes, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 2097-2104.
- Özel, E., 2004, Seramik pigmentlerin üretimi, karakterizasyonu ve uygulaması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 215 s.
- Pascale, D., 2005, [http:// www.metalfinishing_choise/articles/050110_pascalecolor.html](http://www.metalfinishing_choise/articles/050110_pascalecolor.html)
- Richerson, D.V., 1992, *Modern ceramic engineering*, Marcel Dekker, Inc., USA, 886 p.
- Sainz, J.G. and Blanch, R., 2003, Method of forming inorganic pigments, US. Patent No: 6616744.
- Schweizer, F. and Rinuy, A., 1982, Manganese black as an Etruscan pigment, *Studies Conservation*, 27, 3, 118-123.
- SCI, 2003, *Color, pigments and colouring in ceramics*, Italian Ceramic Society, SALA, İtalia, 295 p.
- Shinkarera, E.V., Koshevar, V.D., Zhigalova, O.L. and Zonov, G., 2006, Use of industrial wastes in production of ceramic pigments, *Glass and Ceramics*, 63, 422-424.
- Sliwinski, T.R., Pipoly, R.A. and Blonski, R.P., 2001, Infrared reflective color pigment, US. Patent No: 6174360.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Şölenay, E. ve Çetiz, H., 2005, Kromit cevheri işleme atığının 1200 °C’de stoneware sır bünyelerinde değerlendirilmesi, III. Uluslar arası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri Bildiriler Kitabı, Eskişehir, 720-726.
- Tokatlıgil, D. ve Ömür, Ş., 2006, Deri işlentisindeki krom atıklarının seramikte çözelti boya olarak kullanımı, VI. Uluslar arası Katılımlı Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Sakarya, 23, 179-184.
- Uçar, A., Ayhan, M. ve Kut, U., 2001, Amber cevherinin seramikte boya olarak kullanılabilirliğinin araştırılması, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 127-134.
- Vicente, M., Calbo, J., Llusar, M., Tena, M.A., Bodenes, J. and Monros, G., 2000, Economic-environmental optimisation of the spinel compositions used as black ceramic pigments, Qualicer, 3, Pos., 7-9.
- Yılmaz, Ş. ve Toplan, Ö., 2004, Uçucu kül esaslı sırlar ve endüstriyel uygulamaları, Seramik Türkiye Dergisi, Türk Seramik Federasyonu, Temmuz-Eylül sayısı, 151-154.

ÖZGEÇMİŞ

27.03.1969 yılında Bozüyük/Bilecik'te doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Bozüyük'te tamamladıktan sonra, 1986-1988 yılları arasında Anadolu Üniversitesi Bilecik Meslek Yüksekokulu Seramik Programı'nda Ön Lisans eğitimi aldı. 1989-1995 yılları arasında Söğüt Seramik Sanayi A.Ş.'de Ürün Geliştirme Teknisyeni olarak çalıştı. 1995 yılında Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümünde Lisans öğrenimine başladı ve 1999 yılında Metalurji Mühendisi olarak mezun oldu. Aynı yıl Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Yüksek Lisansını, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında "Toprak Alkali Bazlı Yeni Vitrikiye Bünyelerin Slip Döküm Yöntemiyle Şekillendirilmesi" konulu teziyle Prof. Dr. Ferhat KARA danışmanlığında 2000-2002 yılları arasında tamamladı. 2002 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora öğrenimine başladı. Halen "Kamaralı ve Döner Fırınlarda Siyah Seramik Pigment Üretimi ve Karakterizasyonu" konulu doktora tez çalışmasına Prof. Dr. Servet TURAN danışmanlığında devam etmektedir.