

**KİMYASAL YÖNTEMLERLE
ÇOK TABAKALI PİGMENT SENTEZİ**

Cem ÇAĞLAR
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak - 2004

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Cem Çağlar'ın Kimyasal Yöntemlerle Çok Tabakalı Pigment Sentezi başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 19.01.2004 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Yrd.Doç.Dr. Ender SUVACI	
Üye	: Doç.Dr. Servet TURAN	
Üye	: Doç.Dr. Aydın DOĞAN	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 11.02.2004. tarih ve ...5/4.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Altuğ İFTAR
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİMYASAL YÖNTEMLERLE ÇOK TABAKALI PİGMENT SENTEZİ

CEM ÇAĞLAR

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd.Doç.Dr.Ender SUVACI
2004, 83 sayfa

Bu çalışma, çözeltiden sentezle, çok tabakalı pigmentlerin üretiminin öğrenilmesini amaçlamaktadır. Çok katmanlı yapıyı oluşturan tozların, altlık görevi üstlenen mika taneleri ve bu taneleri kaplaması istenen metaloksitin biraraya getirilmesi için, çözelti kimyası çerçevesinde çalışılmış, metaloksit çekirdeklerini mika taneleri üzerinde oluşturan heterojen çekirdeklenme mekanizması ve bağımsız oksitlerin altlıklara bağlanması biçiminde yürüyen hetero-tutunma mekanizması ayrı ayrı denenmiştir. Heterojen çekirdeklenme ve Hetero-tutunma mekanizmalarını kullanan süreçlerin farklı basamaklarının bir araya getirildiği ideal, yeni bir yöntem ortaya koymak üzere ayrıca çaba sarf edilmiştir. Metaloksit kaynağı olarak klorür tuzuyla çalışılmış, ancak sülfat tuzu ile ulaşılabilecek yüzey görünümü de incelenmiştir. Elde edilen kompozit tozların yüzey yapıları ve kimyasal kararlılıklarının kalsinasyon sıcaklığı ile ilişkisi gözlenmiş, tüm sonuçlar SEM resimleri ve XRD analizleri ile rapor edilmiştir. Deneysel bulgular karşılaştırıldığında, heterojen çekirdeklenme mekanizmasını kullanan süreçlerle daha nitelikli kaplama tabakaları alındığı görülmektedir. Özellikle hetero-tutunma mekanizması ile çalışıldığında, kaplama tabakasının kalınlığının bileşenlerin kütlece oranları üzerinden kontrol edilemeyeceği anlaşılmıştır. Sonuçlar, başlangıç malzemesinin klorit ya da sülfat tuzu olarak seçilmesinin, kaplama katmanının yapısında dikkate değer değişikliklere yol açacağını ortaya koymaktadır. Kalsinasyon sıcaklığındaki yükselme hem altlığın kimyasal kompozisyonunu hem de metal oksitin kristal yapısını etkilemektedir.

Anahtar Kelimeler: Çok tabakalı pigmentler, çözelti sentezi, heterojen çekirdeklenme, hetero-tutunma

ABSTRACT

Master of Science Thesis

CHEMICAL SYNTHESIS of MULTILAYER PIGMENTS

CEM ÇAĞLAR

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramics Engineering Program**

**Supervisor: Assist.Prof.Ender SUVACI
2004, 83 pages**

The aim of this study is to learn how to produce multilayer pigments by solution synthesis methods. The experimental study to attach the components those form each layer (mica particles as substrates and titanium dioxide as the coating powder) is based on two different mechanisms. Heterogeneous nucleation mechanism that can be explained as the formation of the the oxides just on the substrates and the Hetero-coagulation mechanism that runs with the adherence of independent metaloxides to the substrate leafs are experimented in individual groups. A combination of the processing steps those belong to these two different mechanisms is tried in addition. The chloride salt is used as the main metaloxide source, but the sulfate salt is examined as well. The pigments are calcined to improve the bonding between the layers by testing several calcination temperatures. All the results are reported with SEM pictures and XRD analysis. It has been observed that; the coating layer produced by the processes those use the heterogeneous nucleation is much better and smoother than that of the processes those use the hetero-coagulation mechanism. It is seen that; to control the thickness of the coating layers over the mass ratios of the components is quite hard especially with hetero-coagulation mechanism. Preliminary studies suggest that, the choice of starting with the chloride or the sulfate salts strongly differs the structure of the coating layer. The calcination temperature has a profound effect on both the chemical composition of the substrates and the crystal structure of the metal oxides.

Keywords: Interference pigments, solution synthesis, heterogeneous nucleation, heterocoagulation

TEŞEKKÜR

Yrd.Doç.Dr.Ender Suvacı'ya; bu çalışma konusunu önerdiğiniz ve öğrettikleriniz için.
Yrd.Doç.Dr.Münevver Çakı'ya; temel kavramların açıklığa kavuşturulmasında ve uygulamalardaki destekleriniz için.

Araş.Gör.Özgür Özer, Araş.Gör.Güray Kaya ve Yük.Müh.Göktuğ Günkaya'ya; bütün yardımlarınız ve yapmaya uğraştığım şeyle gerçekten ilgilendiğiniz için. Teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
2. RENK TANIMI	3
2.1. Renk oluşumu	3
2.2. Gözün yapısı.....	7
2.3. Renklerin algılanması	9
3. DOĞRUSAL OPTİK ve DALGA KURAMI	11
3.1. Yansıma ve Kırılma	11
3.2. Girişim Etkisi.....	12
4. ANORGANİK PİGMENTLER	15
4.1. Tanım ve sınıflandırma	15
4.2. Girişim pigmentleri	17
4.2.1. Biomimetics ve renklenme mekanizması	18
4.2.2. Katmanlı yapıyı oluşturacak malzemelerin seçimi.....	23
4.2.3. Karakterizasyon	25
4.2.4. Uygulama yöntemleri	26
5. GİRİŞİM PİGMENTLERİNİN ÜRETİMİ	29
5.1. Kaplayıcı fazın tek başına eldesi için alternatifler	29
5.2. Tabakalı yapının oluşturulmasında mekanizmalar.....	32
5.2.1. Heterojen çekirdeklenme	33
5.2.2. Hetero-tutunma	35
5.3. Kaplama sürecinde önemli noktalar ve takip eden sentez basamakları	36
6. DENEYSEL ÇALIŞMA	40
6.1. Titanyum dioksit sentezi	41
6.2. Hetero-tutunma mekanizmasını kullanan süreçlerle yapılan deneyler	41
6.2.1. Ticari tozla hetero-tutunma	42
6.2.2. Sentezlenen TiO ₂ ile hetero-tutunma	42

6.3. Heterojen çekirdeklenme mekanizmasını kullanan süreçler	46
6.3.1. Asitliğin denetlenmesiyle heterojen çekirdeklenme	46
6.3.2. Konsantrasyon değişimiyle heterojen çekirdeklenme	48
6.4. Birleşik çalışma	48
6.5. Titanilsülfat denemesi	51
7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	53
7.1. Titanyum dioksit ve mika altlıkların analizi	53
7.1.1. Sentezlenen TiO_2 tozunun özellikleri.....	53
7.1.2. Ticari TiO_2 tozunun özellikleri	56
7.1.3. Mikanın özellikleri	57
7.2. Hetero-tutunma grubu sonuçları	59
7.2.1. Ticari tozla hetero-tutunma	59
7.2.2. Sentezlenen TiO_2 ile hetero-tutunma sonuçları	62
7.3. Heterojen çekirdeklenme grubu sonuçları	64
7.3.1. Asitliğin denetlenmesiyle heterojen çekirdeklenme	64
7.3.2. Konsantrasyon değişimiyle heterojen çekirdeklenme	66
7.4. Birleşik çalışma sonuçları	68
7.5. Titanilsülfat denemesi sonuçları	70
7.6. Kalsinasyon sonuçları	72
8. DEĞERLENDİRME ve ÖNERİLER	77
Ek – Ti/O Bileşikleri	79
KAYNAKLAR	80

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Elektromanyetik spektrum ve dalgalırlarına 6rnekler.....	3
2.2. Yansıma grafiği.....	4
2.3. G6z6n yapısı.....	8
2.4. Katılımlı ve eksiltmeli y6ntemde renkler.....	10
3.1. Yansıma ve kırılmanın 6c boyutta g6sterimi.....	11
3.2. Sabun k6p6đ6nde girişim	13
3.3. İnce filmlerde girişim	13
3.4. Yapıcı ve yıkıcı girişim	14
4.1. İnci kabuğunda renklenme mekanizması	20
4.2. Eurema lisa g6r6n6r ışık ve soldan gelen UV altında.....	20
4.3. Papilio palinirus'un kanat dokusu ve katmanlı yapının kesiti	21
4.4. Pigment tanelerinde girişim etkisinin oluşması	22
4.5. Rengin kaplayan fazın kalınlığına bağlılığı	23
4.6. Farklı taneboyutuna sahip mika tozları	24
4.7. Al6mina-zirkonya kompozit tozlarının EDX analizi	25
4.8. Girişim pigmentlerinin geleneksel pigmentlerle karıştırılması	26
5.1. LaMaer diyagramı	35
5.2. Hetero-tutunma s6recinde kaplamanın oluşturulması	36
6.1. Homojen 66kt6rme s6reci	43
6.2. Hetero-tutunma s6reci	44
6.3. Sentezlenen TiO ₂ ile hetero-tutunma	45
6.4. Asitlik denetimiyle heterojen 6ekirdeklenme	47
6.5. Konsantrasyon değişimiyle heterojen 6ekirdeklenme	49
6.6. Birleşik 6alışmada sentez s6reci	50
6.7. S6lfat tuzuyla 6retim s6reci	52
7.1. Homojen 66kt6rme y6ntemiyle sentezlenen tozların XRD analizi	54
7.2. Homojen 66kt6rme y6ntemiyle sentezlenen tozların SEM resimleri	55
7.3. Ticari TiO ₂ 'in XRD analizi	56
7.4. Ticari TiO ₂ 'in tane boyut dağılımı	56
7.5. Mikanın XRD analizi	57
7.6. Mika tozunun tane boyutu dağılımı.....	58
7.7. Elenmiş mikanın SEM resimleri	58
7.8. Mika, anataz ve rutil i6in zeta potansiyelinin pH'a karşı değişimi	59
7.9. pH=0,8 ve pH=6,3'te hetero-tutunma	60
7.10. pH=1,6'da hetero-tutunma.....	61

7.11. pH=3,8'de hetero-tutunma	61
7.12. pH=2,4'te hetero-tutunma	61
7.13. Sentezlenen tozla hetero-tutunma XRD analizleri	62
7.14. Sentezlenen TiO ₂ ile hetero-tutunma (Mika/TiO ₂ =0,67)	63
7.15. Sentezlenen TiO ₂ ile hetero-tutunma (Mika/TiO ₂ =1)	63
7.16. Sentezlenen TiO ₂ ile heterotutunma (Mika/TiO ₂ =1,5)	63
7.17. Asitlik denetimiyle heterojen çekirdeklenme için XRD analizleri	64
7.18. Asitlik denetimiyle heterojen çekirdeklenme (Mika/TiO ₂ =0,67)	65
7.19. Asitlik denetimiyle heterojen çekirdeklenme (Mika/TiO ₂ =1)	65
7.20. Asitlik denetimiyle heterojen çekirdeklenme (Mika/TiO ₂ =1,5)	66
7.21. Konsantrasyon değişimiyle heterojen çekirdeklenme için XRD analizleri	66
7.22. Konsantrasyon değişimiyle heterojen çekirdeklenme SEM resimleri	67
7.23. TiCl ₄ =0,01M'de bazı mika yüzeylerinde rastlanan tabakalı görünüm	68
7.24. Birleşik çalışma, Mika/TiO ₂ =1,5 için XRD analizi sonucu	69
7.25. Birleşik çalışma SEM resimleri	70
7.26. Titanilsülfat çalışması için XRD analizi sonucu	71
7.27. Titanilsülfat çalışması SEM resimleri	71
7.28. Heterojen çekirdeklenmede kalsinasyon sonrası XRD analizi	72
7.29. Titanilsülfat denemesinde kalsinasyon sonrası XRD analizi	73
7.30. Heterojen çekirdeklenmede kalsinasyon sonrası SEM resimleri	74
7.31. Titanilsülfat denemesinde kalsinasyon sonrası SEM resimleri	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Görünür tayf ve renklerin dalgaboyu aralıkları	6
4.1. Pigment tüketiminde yüzde dağılım.....	15
4.2. Renkliliklerine göre pigmentler.....	16
4.3. Kristal yapılarına göre pigmentler.....	16
7.1. Farklı konsantrasyonda başlangıç çözeltileri için TiO ₂ sentezi süreci	53
7.2. Mikanın (Pacer A-325) kimyasal analizi.....	57

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ΔG :	Gibbs serbest enerjisi
ΔS :	Entropi değişimi
ΔH :	Entalpi değişimi
T:	Sıcaklık
v:	Agrege hacmi
B:	Boltzman sabiti
a:	Agrege alanı
V:	Molar hacim
γ :	Birim alana serbest enerji
R_g :	İdeal gaz sabiti
D:	Difüzyon katsayısı
d:	Moleküler çap
J:	Çekirdekleşme hızı

1. GİRİŞ

Çok tabakalı pigmentler, uygulandıkları yüzeylere, gözlemcinin bakış açısına bağlı renk değişiklikleri kazandıran tozlardır. Kağıt, vernik, seramik gibi çok sayıda farklı nesnenin üstüne uygulanabilirler. Estetik görünümünün yanında, taklit edilmesi güç bir görsellik oluşturdıklarından çeşitli güvenlik gereksinimlerini karşılamak maksadıyla da kullanılırlar.

Bu çalışmanın amacı, çözültiden sentezle çok tabakalı pigment üretimini gerçekleştirmektir. Temel hedef, katmanlı bir yapı oluşturmakta kullanılabilecek farklı mekanizmaları sınamak ve bu mekanizmaların etken olduğu sentez süreçlerinin türevleri ya da bütünleştirilmeleri ile alternatif yöntemler ortaya koymaktır.

Teorik hazırlık niteliğindeki takip eden dört bölümden ilkinde, renklerin nasıl oluştuğu, nesnelerin ve onları aydınlatan ışığın yapısal özelliklerinin renkliliği nasıl etkilediği ve renklerin nasıl algılandığı üzerine kurulu bir renk tanımı verilmeye çalışılmıştır. Ardından çok tabakalı pigmentlerde (girişim pigmentleri) renklenme bahsinde geçecek kavramları açıklayıcı biçimde yansıma, kırılma ve girişimin incelendiği doğrusal optik ve dalga kuramı işlenmiştir. İzleyen bölümde anorganik pigmentler tanımlanmış, sınıflandırılmış ve girişim pigmentlerinin bu sınıflandırmadaki yeri gösterilmiştir. Söz konusu pigmentin tasarımında doğadan nasıl esinlenildiği, istenilen renk niteliğinin alınabilmesi için katmanların hangi özelliklere sahip olması gerektiği, tozun karakterizasyonu ve uygulama yöntemleri yine bu bölümde verilmiştir. Teorik hazırlığın son bölümünde ise üretim süreci ayrıntılarıyla incelenmiş, altlık malzemeyi kaplaması istenen fazın tek başına nasıl sentezlenebileceği ve bu sentez sürecinin heterojen çekirdeklenme ya da hetero-tutunma mekanizmaları ile birleştirilerek nasıl bir üretim yöntemi oluşturulabileceği açıklanmıştır.

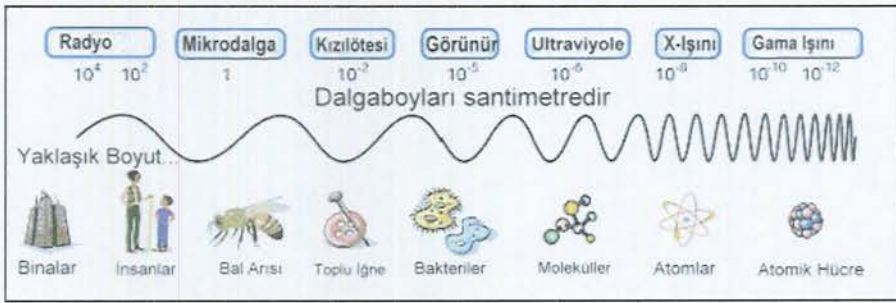
Deneysel çalışmada ilk adımda titayum(IV)klorür tuzundan titanyum dioksit sentezi gerçekleşmiş, ardından bu dönüşümün teoride sözü geçen iki mekanizmayla, heterojen çekirdeklenme ve hetero-tutunma ile, mika altlıklar üzerinde gerçekleştirilmesine çalışılmıştır. Bu süreçlerin farklı basamaklarının biraraya getirildiği alternatif bir yöntem oluşturabilmek için ayrıca çaba harcanmıştır. Başlangıç malzemesi olarak titanilsülfat tuzu ile de çalışılmış ve şaşırtıcı bir yüzey görünümü alınmıştır. Deneysel çalışmanın son adımı, kalsinasyon sıcaklığının kompozit yapının yüzey özelliklerine etkisinin incelenmesine ayrılmıştır. Sekizinci bölümde deneysel çalışmaların sonuçları değerlendirilmiş, ileriye dönük öneriler sıralanmıştır.

2. RENK TANIMI

Bu bölümde üç ünite içerisinde renk ve renk verici özellikler tanımlanmaya çalışılmıştır. Önce elektromanyetik spektrumda görünür ışığın yeri, ışığın nesnelerle etkileşimi ve nesnelerin fiziksel/kimyasal yapılarının bu etkileşimdeki rolü, ardından oluşan renkliliğin gözlemci tarafından nasıl anlaşıldığı incelenmiştir.

2.1. Renk Oluşumu

Renkler, nesnelerin beyaz ışığı oluşturan farklı dalgalı boyları ile seçimli etkileşimlerinin (ışığı soğurmaları, yansıtmaları, kırılmaları, dağıtmaları ya da saçılma uğratmalarının) ya da kendisi ışık kaynağı olan düzeneklerin renkli ışık yayınlamalarının sonucu oluşurlar. Görünür ışık; mikrodalga ışınları, gama ışınları, X ışınları, ultraviyole, kızılötesi ve radyo dalgalarının oluşturduğu elektromanyetik tayfın küçük bir bölümünü kaplar. Şekil 2.1’de elektromanyetik ışınlardan ve sahip oldukları dalga boyları aralıkları gösterilmiştir [1].



Şekil 2.1. Elektromanyetik spektrum ve dalga boylarına örnekler [2]

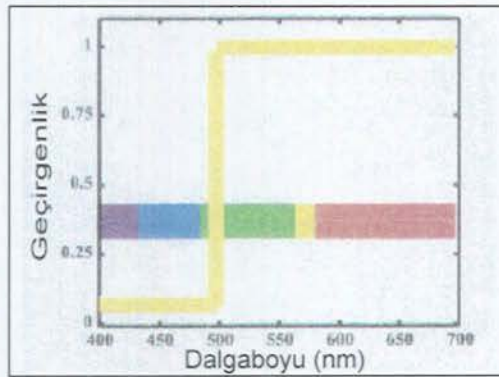
Renk oluşumu için üç bileşene ihtiyaç vardır; bir ışık kaynağı, kaynağın aydınlattığı bir nesne ve bir gözlemci. Kaynaktan gelen ışık herhangi bir nesneye, örneğin bir seramik yüzeye çarptığında, renklenme için sınırlı sayıda ihtimal söz konusudur. İhtimallerden ilki ışığın yüzeyi düzgünce geçmesidir ki seramik malzemeler için bu düşük bir olasılıktır [3].

İkinci ihtimal yansımadır. Pek çok seramik yüzeyin kırılma indisi 1,5'in altındadır ve üzerlerine düşen ışığın sadece %4'ünü yansıtırlar. Kırılma indisi yükseldikçe, yansıtılan ışığın miktarı artar.

Üçüncü ihtimal ışığın soğurulması ya da görünür tayfın dışında enerjiye, genellikle de ısıya çevrilmesidir. Eğer malzeme ışığın bir bölümünü soğurursa, soğurduğu dalgaboyunu beyaza tamamlayan renkle renklenir. Gelen ışığın tümü soğurulursa, cisim siyah görünür.

Son olarak yüzey, ışığın saçılmasına yol açabilir. Saçılım yeterince büyükse, ışık yüzeyden dağınık bir şekilde yansır; hiç soğurulma yoksa ve tüm dalgaboylarında saçılım özdeşse, yüzey beyaz görünecektir. Yüzeyde, kırılma indisi kendilerini çevreleyen ortamdan farklı olan noktalar saçılıma sebep olur (sır içinde dağılmış pigment parçacıkları gibi). Saçılımın miktarı, bu noktalar ile kendilerini çevreleyen yapı arasındaki kırılma indisi farkına kuvvetle bağlıdır. Aynı zamanda, saçılıma yol açan noktaların tane boyutunun da bir fonksiyonudur ve tanelerin çapı ışığın dalgaboyu düzeyinde olduğunda en büyük değerine ulaşır. Dolayısıyla en etkin sır pigmentleri, cam matriksle kırılma indisi farkı yüksek ve tane boyutları ışığın dalgaboyuna yakın olanlardır [3].

Seramik malzemelerin ışıkla etkileşimleri yansıma grafikleri yardımıyla açıklanabilir. Bu grafikler, her dalgaboyunda yansıtılan ışık miktarını bütünün yüzdesi olarak gösterirler. Şekil 2.2'de sarı bir yüzey için yansıma grafiği görülmektedir. Sarı renklenmede yüzey, 500nm'ye kadar mavileri soğururken 500-700 nm aralığını yansıtmaktadır [3].



Şekil 2.2. Sarı için yansıma grafiği [4]

Anorganik katıların çarpıcı renkleri görünür tayfın içinde kalan soğurma bantları ile ilişkilidir. Böylece ışığın saçılması, renklenmeyi oluşturan temel etken olarak öne çıkar. Işık tayfının görünür bölgesi 400-700 nm dalgaboyu aralığıdır. Bu bölgede renklenme ile sonuçlanan elektron geçişleri dört ayrı biçimde gerçekleşebilir:

a) Özellikle geçiş metallerinde ve nadir toprak elementlerinde tam dolu olmayan elektron kabukları arasındaki geçişler.

b) İyonlar arasında yük değişiminde gerçekleşen geçişler.

c) Kristal hataları dolayısıyla meydana gelen elektron geçişleri.

d) Pek çok yarıiletken bileşikte gözlenen, uyarılan elektronların eşik enerjisini aşmasıyla oluşan geçişler.

“a” ve “c” şıklarında sözü geçen mekanizmalar genellikle küçük miktarlarda safsızlıklara ya da yapı hatalarına bağlıyken “d” şikkı malzemenin niteliği ile ilgili bir özelliktir [5].

Işık tayfında yer alan renkler ve karşılık gelen dalgaboyları Çizelge 2.1’de verilmiştir. Malzemenin soğurma bandı malzeme üzerine düşen ışığın belli bir rengini hapsederse, gözlemci kalan renkleri toplar ve soğurulan rengin tamamlayıcısını algılar. Örneğin olivin $-(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_3\text{SiO}_4-$ içindeki Fe^{+2} iyonlarının kırmızıyı soğurması sonucu, kristal kırmızının tamamlayıcısıyla yani yeşille renklenir. Oksit ve florit içeren geçiş metalllerinde soğurma bandı ve dolayısıyla renk, öncelikle iyonun yapısına, ikinci olarak da kristal yapının nasıl paketlenmesine ve simetrisine bağlıdır. İyonun elektron konfigürasyonu önemlidir. Bu yüzden 3d yörüngesinde 5 elektron bulunan ve yarı dolu elektron kabuğuyla göreceli olarak daha kararlı bir yapı sergileyen Fe^{+3} iyonlu bileşikler Fe^{+2} iyonu taşıyanlara kıyasla çok farklı soğurma spektrumları gösterirler. Chnysaberyl $-(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})_2\text{BeO}_4-$ olivinle neredeyse aynı kristal yapıya sahip olmasına karşılık soğurma spektrumları son derece farklıdır. Üç değerlikli demir, menekşeyi soğurur ve chnysaberyl’e solgun sarı bir renk verir.[5]

Çizelge 2.1.Görünür tayf ve renklerin dalgaboyu aralıkları [6]

Renkler	Kırmızı	Portakal	Sarı	Yeşil	Mavi	Lacivert
Dalgaboyu (nm)	625-740	590-625	565-590	500-565	435-500	380-435

Kutuplanma yönleri de ışığın soğurulmasını etkiler. Bu etki, çok yönlü kristallerde çok renklilik (pleochroism), tek yönlü kristallerde çift renklilik (dichroism) olarak adlandırılır. Kübik kristaller normal şartlar altında farklı soğurma davranışları göstermez. Pek az mineralde örneğin kordiyeritte çok renklilik gözlenebilir. Turmalin - $\text{CaFe}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6(\text{OH})_4$ -, üç köşeli simetri eksenine dik gelen ışığı kuvvetle, c eksenine paralel gelen ışığı zayıfça soğurur. Turmalin’de çift renklilik Fe^{+2} ’den Fe^{+3} ’e yük transferinin sonucudur. İki ve üç değerlikli demirler oktahedral boşluklara yerleşmiştir. Bu konumda oluşturdıkları yapı, (0001) yönüne paralel düzlemlerle ortak kenarlara sahiptir. Böylece c yönüne dik gelen ışık, elektronları bu yapı içinde bir katyondan diğerine atlayacak biçimde harekete geçirir ve ışık soğurulur [5].

Kristal alanları, geçiş metallerinin bileşiklerinde oluşacak rengi belirleyen temel etmendir. Çünkü yarı dolu d kabuğu en dıştaki iyonun üzerindedir. Diğer yandan nadir toprak elementlerinde, renk yapıdan bütünüyle bağımsızdır, zira 4f kabuğu atomun içine gömülüdür. Geçiş metallerinin iyonları genellikle oksit ya da florit bileşikleri halinde, tetrahedral ya da oktahedral dizilim içerisindeyler. Bu iki dizilim tayfin farklı bölümlerini soğurur, dolayısıyla farklı renkler gösterirler. Örneğin Co^{+2} tetrahedral dizilimde e^4t^3 temel halinde bulunurken oktahedral alanda t^5e^2 simetrisindedir. Kristal yapının simetrisi kadar önemli bir başka etmense paketlenmenin ne kadar kuvvetli olduğudur. Krom bileşiği olan oksitler bu kavram için açıklayıcıdır. Krom dioksit, zümrüt ve başka pek çok krom içerikli oksit yeşilken; yakut kırmızıdır. Alexandrit - $\text{Cr}^{+3}\text{BeAl}_2\text{O}_4$ -, ışık alan yüzeyine göre kırmızı ya da yeşildir. Cr^{+3} ’un hassas soğurma bandı geniş kristal yapıları daha yüksek enerjilere doğru öter. Yakutta Cr-O mesafesi Cr_2O_3 ’deki Cr-O mesafesinden $0,1^\circ\text{A}$ daha kısadır. $^4\text{A}_2 \longrightarrow ^4\text{T}_1$ ve $^4\text{A}_2 \longrightarrow ^4\text{T}_2$ soğurma bandı 400°A ötelenmiştir, böylece, renk yeşilden kırmızıya döner [5].

Katıların renkleri yapı hataları ile de ilişkilidir. Renksiz alkali halitler aydınlatıldığında ya da alkali buharında ısıtıldıklarında sarı (NaCl), mavi (KBr) ve menekşe (KCl) olur. En bilinen yapı hatası kaynaklı renklenme, tek elektronların anyon boşluklarına yerleşmesiyle oluşan F merkezli (Farbzentrum) hatadır. Görünür ışık, hapsolan elektron tarafından soğurulur. Oluşacak renk, yapı hidrojene benzetilerek, dalga fonksiyonları ile kestirilebilir.

Katkısız yarıiletken kristalleri bant açıklıklarına göre renklenirler. Si ve Ge metalik görünürler, çünkü tüm görünür radyasyon, elektronları iletkenlik bandına doğru harekete geçirir. CdS ($E_g=2,45$ eV) sarıdır, zira mavi ve menekşeye karşılık gelen dalgaboyundaki enerji elektronlara hareket verebilirken daha uzun dalgaboyları elektronları hareketlendirememektedir. Maviler soğurulur ve kristal, mavinin tamamlayıcısıyla yani sarıyla renklenir [5].

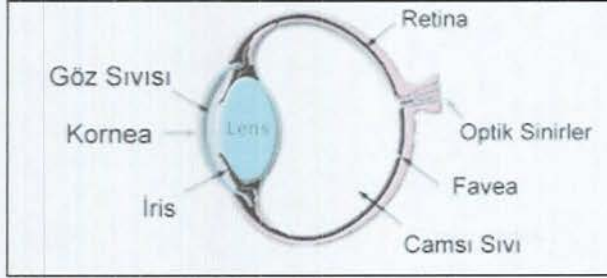
2.2. Gözün Yapısı

Göz, bir lens yardımıyla görüntüleri, göz küresinin içindeki ışığa hassas ince yüzeye odaklar. İris adı verilen dairesel bir doku açılıp kapanarak göze gelen ışığın miktarını ayarlar. Burada, gözkapığı bir perde gibi düşünülebilir, yalnız fotoğraf makinalarında pozlama süresini belirleyen perde genellikle saniyenin belli bir kesri kadar açık kalırken, gözkapığı sürekli pozlama için hep açıktır. Sinir sistemimiz gözümüzden gelen sinyalleri analiz ederken saniyede 30 kez veri kabul eden ikinci bir perde gibi işler. Şu halde gözü, saniyede pek çok görüntü pozlayan bir sinema ya da video kamerasına benzetmek daha doğru olur [7].

Göz küresi, iç çapı 1.5 cm olan, içi jöle kıvamında şeffaf bir maddeyle dolu dairesel bir odadır. Dışında sclera denilen göz akıyla çevrilidir. Işık göze yine dairesel ve şeffaf bir doku olan kornea üzerinden göz sıvısını geçerek ulaşır. İris korneanın hemen arkasında yer alır. Gözbebeği, irisin merkezindeki boşluğa yerleşmiştir. İriste gözün rengini belirleyen pigmentler bulunur. Kas hareketleriyle iris,

gözbebeğinin alanını değiştirerek (gözbebeğinin çapını 2mm'den 8mm'ye çıkarabilir) göze gelecek ışığın miktarını kontrol eder.

İrisin arkasında, mikroskopik camsı fiberlerden müteşekkil bir kristal lens mevcuttur. Kaslar bu lens üzerinde bir baskı oluşturduğunda camsı fiberler birbirleri üzerinde kayar ve lensin yapısı ve eğriliğini değiştirirler. Göz küresinin arka iç duvarında retina denilen ışığa duyarlı bir yüzey bulunur. Retina, sinir hücreleri ve ışığa duyarlı hücrelerden (ışık reseptörleri) oluşmuştur ve optik sinir uçları ile beyine işaretler gönderir. Işığa duyarlı hücreler şekillerine göre çubuksular ve koniler olarak iki gruba ayrılırlar. Çubuksular ışığa daha hassastır ve düşük ışık şiddetinde dahi ışığı karanlıktan ayırırlar (alacakaranlık görüntüsü). Koniler ışığa daha az hassastır ancak ışık yeterince güçlü olduğunda, dalgaboylarını ayırarak renkleri ayırt etmemizi sağlarlar. Retinadaki hücreler sayıca çok büyüktür (125000 hücre / mm^2). Konilerin büyük bir bölümü bir merkez etrafında kenetlenmiş gibidir (favea merkezleri). Sayıları daha çok olan çubuksular bu bölgenin arkasında retinaya düzensizce dağılmışlardır. Gözün yapısı Şekil 2.3.'teki kesitte incelenebilir [7].



Şekil 2.3. Gözün yapısı [1]

Gözün kendi içinde yaptığı optik düzenlemeler gerçekten şaşırtıcıdır. Işığın kırılması büyük ölçüde korneanın ön yüzünde gerçekleşir. Kristal lens görüntüleri odaklar, sinirsel uyarılar, kasların lensin eğimini dolayısıyla odak uzaklığını değiştirmesini sağlar. Böylece farklı uzaklıklardaki nesneler keskin biçimde retinada odaklanır [7].

Gözün odaklanması bir kameranın odaklanmasından oldukça farklıdır. Kamera lensinde odak uzaklığı sabittir, görüntü mesafesi lens hareket ettirilerek değiştirilir ve film üzerine daha keskin görüntüler düşürülmeye çalışılır. Gözde ise görüntü mesafesi sabittir, odak uzaklığı, önceki paragrafta belirtildiği gibi, lensin eğimi değiştirilerek düzenlenir ve retina üzerine daha keskin görüntüler düşürülür. Göz daha yakındaki nesnelere baktığında lens kalınlaşır, eğrilik yarıçapı ve odak uzaklığı azalır. Lensin odak uzaklığının düzenlenmesi “accommodation” diye adlandırılır [7].

2.3. Renklerin Algılanması

Renklerin algılanması, ışığın retinada koni hücrelerle temasının sonucu oluşan bir fizyolojik tepkidir. Hayvanların pek çoğu koni hücrelere sahip değildir ve siyah beyaz bir dünyada yaşarlar. Koni hücreler $7,5 \cdot 10^{14}$ Hz’den $4,3 \cdot 10^{14}$ Hz’e uzanan frekanstaki ışığa hassastır (dalga boyu olarak 400-700 nm aralığına karşılık gelir). Farklı frekanslardaki ışık göz tarafından farklı renkler biçiminde anlaşılır. Belli bir frekanstaki ışığın ifade ettiği renk nesneldir. Kişiden kişiye değişir. Ses nasıl tınlama ve işitmeyle, renk de ışık ve görmedir [7].

Renklerin nasıl anlaşıldığı tam olarak açıklanabilmiş değildir. Genel kabul gören teori, retinada üç tür koni hücre bulunduğu varsayımına dayanır. Bunlar, görünür tayfın farklı bölgelerine yanıt verirler; kırmızıya, yeşile ve maviye. Hücreler belirli bir dalga boyunu soğurur ve birden fazla dalga boyuna verilen yanıtlarla kombinasyonlar oluşturabilirler. Böylece beyin, tayftaki tüm renkleri algılayabilir. Örneğin belli bir dalga boyundaki ışık, kırmızı ve yeşil konileri eşit miktarda uyarırsa sarıyı algılarız. Ancak kırmızı koniler, yeşil konilerden daha güçlü uyarılırsa görülen renk portakal rengi olacaktır.

Bir tür koni hücresinin bulunmaması renk körlüğüne sebep olur. Kırmızı koni hücreleri olmayan biri, yeşili yeşil hücrelerin tepki vermemesi sonucu görür, ancak kontrast sağlayacak referansı olmadığından tonları ayırt edemez [7].

Yukarıda açıklanan teori, kırmızı, yeşil ve mavi ışığın farklı şiddetler ve bileşimlerle bir araya getirilmesiyle elde edilen renklerle yapılan deneysel çalışmalar sayesinde oluşturulmuştur. Kırmızı, mavi ve yeşilden tüm renk tayfına ulaşılabilir, bu yüzden bu üç renge katılımlı temel renkler denir. Katılımlı temel renklere ait ışık demetleri beyaz bir ekran üzerine, birbirleriyle kesişecek biçimde düşürüldüğünde ara renkler elde edilir. Buna renk üretiminde katılımlı yöntem diyoruz. Televizyon ekranlarında renkli görüntüler oluşturulmasında bu yöntemden faydalanılır [7].

Temel renklerin üçlü kesişim noktası beyazdır. Birliktelikleri beyazı veren başka gruplar da vardır; mavi ve tamamlayıcısı sarı, kırmızı ve tamamlayıcısı çigan, yeşil ve tamamlayıcısı mor.

Pigmentlerin karıştırılması renk eksilmesiyle sonuçlanır. Bu kez algılanan renk soğurulmanın değil eksiltimenin sonucudur ve bu metotla renk üretimine, renk üretiminde eksiltmeli yöntem adı verilir. Eksiltmeli yöntemin temel renkleri üç ara renk; çigan, mor ve sarıdır. İki ya da üç temel rengin çeşitli kombinasyonlarıyla temel renkler elde edilir. Eksiltmeli temel renkler tam kesirlerle karıştırıldıklarında siyahı verirler (tüm dalgaboyları soğurulur). Şekil 2.4.a ve Şekil 2.4.b’de sırasıyla renk üretiminde katılımlı ve eksiltmeli yöntemler için ana renkler ve renk bileşimleri görülmektedir [7].



Şekil 2.4. a) Katılımlı yöntemde ve b) eksiltmeli yöntemde renkler [8]

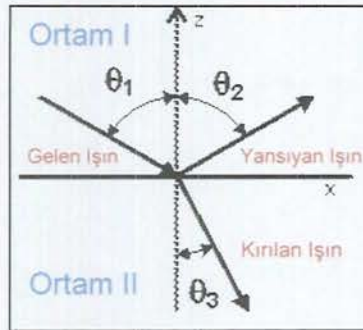
3. DOĞRUSAL OPTİK ve DALGA KURAMI

Bu bölümde önce doğrusal optikle ışığın yansıma ve kırılma ilkeleri, sonrasında ise dalga kuramına dayanan girişim kavramı açıklanacaktır. Her iki ünite de işlenen bilgilerden dördüncü bölümde incelenecek “Renklenme Mekanizması” konusunda faydalanılacaktır.

3.1. Yansıma ve Kırılma

Işık demeti düzgün bir yüzeye, örneğin bir ayna yüzeyine çarptığında belli bir kuralla geri döner, yani yansır. Gelen ışın, yansıma noktasında yüzeyin normaliyle θ büyüklüğünde bir açı yapar. Yansıyan ışın, gelen ışın ve normalin oluşturduğu düzlem içerisinde yer alacaktır. Yansıma kuralına göre, yansıyan ışığın normalle yaptığı açı, gelen ışığın normalle yaptığı açıya eşittir ($\theta_1 = \theta_2$). Dairesel ya da eğik yüzeyler için de yansıma ve gelme açıları eşittir yalnız normal çizgisi yüzeyin her noktasında değişir [9].

Işık demeti bir ortamdan başka bir ortama geçerken yön değiştirir, yani kırılır. Gelen ışığın bulunduğu ortamın kırılma indisi n_1 , kırılan ışığın bulunduğu ortamın kırılma indisi n_2 , gelen ve kırılan ışınların normalle yaptıkları açılar sırasıyla θ_1 ve θ_3 ise, Willibrod Snell’in 1621 yılında ortaya koyduğu ve kendi adıyla anılan kırılma yasasına göre $n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_3$ eşitliği yazılır. Şekil 3.1.’de ışığın yansıması ve kırılması şematik olarak gösterilmiştir [9].



Şekil 3.1. Yansıma ve kırılmanın iki boyutta gösterimi [10]

Işığın boşluk dışında herhangi bir ortamda maruz kaldığı kırılma indisi, ışığın dalgaboyu ile ilişkilidir. Kırılma indisinin dalgaboyuna bağımlılığı, farklı dalgaboylarına sahip ışık demetlerinin aynı yüzey tarafından farklı açılarla kırılacaklarını anlatır. İçinde farklı dalgaboylarına sahip ışınlar bulunduran ışıklar böyle bir geçişte kromatik dağılma gösterirler. Kromatik sözcüğü, farklı dalgaboyuna sahip ışıklardan her birini ifade eder. Monokromatik -tekrenkli- ışıklar tek bir dalgaboyları olduğundan kromatik dağılma göstermezler [9].

Genellikle belirli bir ortamın kırılma indisi, kısa dalgaboylu ışınlar için büyük, uzun dalgaboylu ışınlar için daha küçüktür. Şu halde mavi ışık kırmızıdan daha büyük kırılma indisine maruz kalmaktadır. Havadan kuarsa ya da tersi, kuarstan havaya geçen mavi ışık, kırmızıya oranla daha çok eğilir.

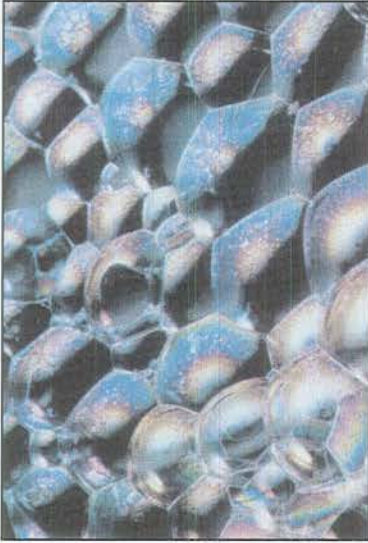
Kromatik dağılmaya verilebilecek en iyi örnek gökkuşağının oluşumudur. Beyaz gün ışığı, düşen yağmur damlası tarafından kesildiğinde ışığın bir bölümü damlanın içine kırılır, damlanın iç yüzeyinden yansır ve bir kez daha dışa doğru kırılma uğrar. Tıpkı bir prizmada olduğu gibi, ilk kırılma günüışığını bileşen renklerine ayırır, ikinci kırılma dağılmayı güçlendirir [9].

Gökkuşağı ışığın pekçok yağmur damlasıyla kırılması sonucu oluşur. Kırmızı, gökyüzünde henüz en yukarıda bulunan damlalardan, mavi en alttaki damlalardan, diğer renklerle ara konumdakilerden gelir. Yağış geniş bir alana düşüyor ve yeterince ışık alıyorsa, üstte kırmızı, altta mavinin bulunduğu büyük bir dairesel ark görülebilecektir. Bu farklı renkleri gönderen damlalar, bakış noktamıza göre güneşle 42°'lik bir açı oluşturmaktadırlar. Her gökkuşağı gözlemcisine özeldir, çünkü başka konumdaki bir gözlemci, farklı damlaların kestiği ışıkla gökkuşağını tanıyacaktır [9].

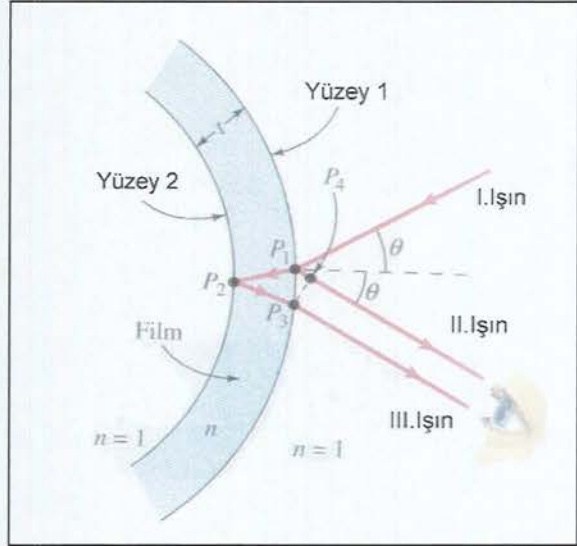
3.2. Girişim Etkisi

Sabun köpüğü ve yağ tabakalarında görülen yanardöner renkler, ince filmlerde girişimin sonucudur. Şekil 3.2'de sabun köpüklerinde ışığın girişimi sonucu oluşan

farklı renkler görülebilir. Girişim, filmin iki ayrı yüzünden yansıyan ışınların etkileşimi ile oluşur. Önceki bölümde, ışığın yansıma ve kırılmasının izahında kullanılan doğrusal optiğin yanında bu etkileşimin açıklanmasında ışığın dalga kuramı öne çıkmaktadır. Şekil 3.3'te, gelen ışığın (I.ışın) bir kısmı ilk yüzeyden yansıyarak II.ışını oluştururken bir kısmı da birinci yüzeyde kırılır, ve ikinci yüzeyden yansıyarak ve yeniden birinci yüzeyde kırılarak III.ışını oluşturur [11].



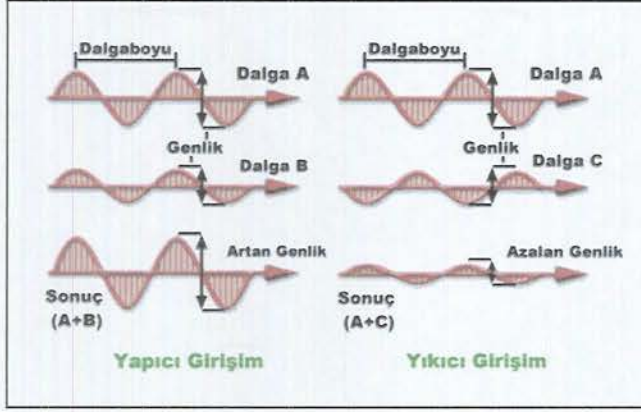
Şekil 3.2. Sabun köpüğünde girişim [11]



Şekil 3.3. İnce filmlerde girişim[11]

Hem II.ışın hem de III.ışının kaynağı, I.ışının P_1 noktasında birinci yüzey ile teması olduğundan, bu iki ışının girişiminin yapıcı mı yoksa yıkıcı mı olacağı, aralarındaki yol farkının büyüklüğüne ($\Delta L = P_1P_2P_3 - P_1P_4$) ve yansımalar sırasında faz değişimi meydana gelip gelmediğine bağlıdır. I.ışın daha yoğun bir ortamla karşılaşmasının sonucu yansıdığından, II.ışın faz dönüşümüne uğramıştır. Diğer yandan, ikinci yüzeyle karşılaşmada, yansımaya yol açan, daha az yoğun ortamla karşılaşma olduğundan, III.ışında faz dönüşümü yoktur. Sabun köpüklerinde film kalınlığı, filmin meydana getirdiği küre boyunca değişir. Dolayısıyla köpüğün farklı noktalarında, yapıcı ya da yıkıcı girişim farklı dalgalı boylarında tezahür eder. Gelen ışığın dalga boyu ile bu değerlerin toplamı ya da farkı çok renkliliği meydana getirir [11]. Yapıcı ve yıkıcı girişim kavramları Şekil 3.4'te şematik olarak

açıklanmıştır. Aynı fazda salınan iki dalga karşılaştığında birbirini kuvvetlendirirken (yapıcı girişim), dalgaboyunun $\frac{1}{2}$ kadar faz farkıyla salınan dalgalar birbirini sönümlenmektedir (yıkıcı girişim).



Şekil 3.4. Yapıcı ve yıkıcı girişim [12]

4. ANORGANİK PİGMENTLER

Bu bölümde; ilk kısımda anorganik pigmentlerin nasıl sınıflandırıldığı ve girişim pigmentlerinin bu sınıflandırmadaki yeri gösterilmiş, daha sonra ise girişim pigmentleri; renklenme mekanizmaları, içerdikleri fazlar, karakterizasyon ve uygulama yöntemleri ile detaylı olarak incelenmiştir.

4.1. Tanım ve Sınıflandırma

Pigmentler, katıldıkları kompozisyon içerisinde çözülmeyen küçük tanelerden oluşan yapılardır. Düşük çözünürlükleri ile diğer anorganik boyalardan ayrılırlar, renk verici, koruyucu ya da manyetik özelliklerin düzenlenmesinde katkı maddesi olarak kullanılırlar.

Dünya pigment üretimi 5×10^6 tondur. Anorganik pigmentler, bu üretimin %97'sini oluşturmaktadır. Arzın 1/3'ü ABD, 1/3'ü ise AB ülkeleri tarafından yapılmaktadır. Tüketicinin pigment türleri arasında dağılımı Çizelge 4.1.'de görülebilir [13].

Çizelge 4.1. Pigment tüketiminde yüzde dağılım [13]

Pigment	Kimyasal formülü	Tüketimdeki payı
Titanyumdioksit	TiO_2	%66
Demiroksit	Fe_2O_3	%14
Karbon Siyahı	C	%10
Lithophone	$BaSO_4-ZnS$	%4
Kromatlar	$(Zn,Pb)CrO_3$	%3

Pigmentlerin uygulama sonuçlarını etkileyen özellikler şöyle sıralanabilir.

1. Fiziksel ve kimyasal özellikler: Kompozisyon, nemlilik, tuz içeriği, su ve asit çözünürlüğü olan safsızlıkların miktarı, tane boyutu, yoğunluk.
2. Kararlılık: Işığa dayanım, hava şartlarına, ısıya ve kimyasallara direnç, aşınmazlık.
3. Çözelti davranışı: Bağlayıcılarla etkileşim, dağılabilirlik, kompozisyona uygunluk.

Bazı istisnalar dışında anorganik pigmentler; oksit, sülfid, oksihidroksit, silikat, sülfat ya da karbonat formunda, kristal yapıları belirli, tek bileşenli malzemelerdir. Anorganik pigmentler renkliliklerine göre ya da kristal yapılarına göre sınıflandırılır. Çizelge 4.2’de pigmentler renkliliklerine göre, Çizelge 4.3’te ise kristal yapılarına göre sınıflandırılmışlardır.

Çizelge 4.2. Renkliliklerine göre pigmentler [13]

Sınıflar	Renklenme Mekanizması
Beyaz pigmentler	Optik etki, seçimsiz saçılımın sonucudur.
Renkli pigmentler	Optik etki, seçimli soğurma ve saçılımın sonucudur.
Siyah pigmentler	Optik etki, seçimsiz soğurmanın sonucudur.
Lüsterli pigmentler	Optik etki, kurallı yansıma ya da girişimin sonucudur. Bu sınıf iki grubu içine alır: Metal etkili pigmentler ve Girişim pigmentleri .
Işınım pigmentleri	Optik etki, radyasyonu soğurma ve enerjiyi daha yüksek Dalgaboyuna sahip ışık biçiminde iade etme yetisinin sonucudur.

Çizelge 4.3. Kristal yapılarına göre pigmentler [13]

Sınıflar	Örnek yapılar
Kübik	Çinkoblend (CdS) ya da spinel latis (Fe_3O_4 , CoAl_2O_4)
Tetragonal	Rutil latisi (TiO_2 , SnO_2)
Rombohedral	Goethite latisi (αFeOOH)
Hekzagonal	Korundum latisi ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$)
Monoklinik	Monozit latisi (PbCrO_4)

Anorganik pigmentlerin tane boyutu 0,01-10 μm arasında değişir ve genellikle 0,1-1 μm aralığındadır.

Bir fotonun pigment katkılı bir filmle karşılaşması üç biçimde sonuçlanabilir.

- Foton bir pigment parçacığı tarafından soğurulur.
- Foton pigment parçacığı tarafından saçılır.
- Foton pigment parçacıklarıyla etkileşmeden filmi düzgünce geçer.

Fotonların soğurulması saçılıma kıyasla çok düşükse pigment beyazdır. Soğurulma yüksekse pigment siyahtır. Daha önce de belirtildiği gibi, renkli pigmentlerde soğurma ve saçılım seçimlidir [13].

İdeal iyonik katı bileşiklerde soğurma tayfı, iyonik çözelti özelliklerinde olduğu gibi, bileşiği oluşturan her bir iyonun tayfları tarafından belirlenir. Metal iyonlarının ilk uyarılma enerjileri; s, p ya da d orbitalleri dolu olduğundan çok yüksektir ve yalnız ultraviyole ışınları soğurabilirler. Böylece ikinci bileşen oksijen ya da ligandlar olduğunda beyaz bileşikler meydana gelir. Tam dolu olmayan d ya da f orbitallerine sahip geçiş elementlerinin chalcogenidelerinde tanımlayıcı olan, soygaz yapısına sahip chalcogenide iyonlarının yük aktarım spektrumlarıdır. Geçiş metalleri, lantanatlar ve aktinitler için temel hal ile birinci uyarılmış hal arasındaki enerji farkı, görünür ışığın soğurulmasının dalgaboyuna bağlı hareketlenmelerle, dolayısıyla renklenmeye sonuçlanmasına olanak sağlayacak kadar düşüktür [13].

4.2. Girişim Pigmentleri

Girişim pigmentleri, farklı açılardan bakıldıklarında farklı renklenen yüzeyler oluştururlar. Değişik tonlamalara sahip bir mavi elde etmek için, lüsterli sırlar başlığı altında anılan girişim pigmentleri ile bir geleneksel mavi ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ya da bakırlı silikatlar) karıştırılır. Sonuç yanardöner ya da metal ışıltılı bir renkliliktir ve yalnız sanatsal değil endüstriyel kullanıma da açıktır [14].

Bakış açısına bağlı optik etkiler, endüstriyel üretimde iki başlık altında uygulama alanı bulur: Özel güvenlik / koruma gereksinimlerini karşılamak üzere ya da dekoratif özellikleri nedeniyle. Güvenlik uygulamaları; fotokopi ya da fotoğraflar vasıtasıyla çoğaltılması mümkün olmayan güvenlik şeritleri, banknotlar, kimlik kartları ya da biletlerin basılmasını kapsamaktadır. Bu ürünlerin taklit edilmesi, bakış açısına bağlı optik değişikliklerden faydalanıldığında çok zorlaşmaktadır. Koruyucu uygulamalar; yansımayı önleyen ya da sera etkisine yol açan ışık saçılımlarını dönüştüren optik filtreler ve cam kaplamaları içerisine alır. Sosyal tesisler ya da fabrika binalarında güneş ışığının doğrudan içeri girmesini önlemek için kullanılan kızılötesi ışıyı

yansıtan kaplamalar da bu alanda anılabilir. Bakış açısına bağlı renk değişimlerinin göze hoş ve değerli bulunması, bu ürünlerin dekoratif uygulamalarını beraberinde getirmiştir. Amerika Birleşik Devletleri'nde kayıtlı motorlu araçların %40'nın boyalarında, bu görünümün etken malzemesi olan girişim pigmentleri bulunmaktadır.

Girişim pigmentleri, bakış açısına bağlı optik etkilere sahip ürünler içerisinde ticari anlamda en önde gelenlerdendir. Bu pigmentler, bölüm 3.2.'de açıklanan ince filmlerde girişim mekanizması ile renklenirler. Lüster gösteren ancak bu çalışmanın konusu olmayan diğer ürünler arasında hologramlar, spektrum ölçekler ve sıvı kristaller sayılabilir [15].

4.2.1. Biomimetics ve Renklenme Mekanizması

Doğadan alınan düşüncelerin teknolojik gelişim için kullanılması kavramı çeşitli isimlerle anılır. Bu isimlerin en çok kullanılanı, Biomimetics, doğadan ödünç alınan fikirlerle bilimsel sonuçlara ya da uygulamalara ulaşılmasını ifade eder. 1966 yılında, Fransa'da Joue-en Jasas Hayvan Ses Laboratuvarı'ndan R-G Busnel, Amerika Birleşik Devletleri Deniz Kuvvetleri Araştırma Ofisi'nin de katılımıyla "Hayvanlarda İşitme Sistemlerinin Biyolojik Modelleri" konulu bir toplantı düzenledi. İki kuruluş, bundan önce de Torkel Weis Fogh'un Cambridge'de resilin (böceklerin epidermis-üstderisi örneklenerek üretilen bir plastik malzeme) üzerindeki çalışması gibi, biyoloji mühendisliği alanında ortak işler ortaya koymuştu. Busnel'in toplantısı buna benzer problemlerin, bilimin temel ilkelerinin ortaya konması amacıyla biyologlar, mühendisler ve matematikçiler tarafından tartışıldığı bir ilk kabul edilir [16].

Biomimetics'in ilgi alanı, canlıların dünyasından faydalı düşünceler, esinler çıkarmakla sınırlı değildir, başlangıç noktalarıyla birlikte süreçlerle de ilgilenir. Ortaya koyulan problem için, problemin içerisinden çıktığı disiplinin dışında çözüm alanları araştırılması biomimetics çalışmanın temelidir. Biyoloji ile Mühendislik arasındaki mesafe üzerinde, bir kavramın doğadaki işleviyle örtüşür biçimde taklit edilmesi ya da yalnızca bir esin kaynağı olarak değerlendirilmesi, örnek almanın ne kadar karmaşık bir aktarım faaliyetinin konusu olacağını da belirler.

Mühendislerin malzemeler, yapılar hatta mekanizmalarla ilgili sorularına enerji tasarrufu sağlayan karşılıklar ararken, milyonlarca yıldır yaşamlarını en ekonomik (en az enerji sarfeder) biçimde sürdürmek için evrilen organizmalara dikkatlice bakmaları akılcı olacaktır [16].

Sentetik pigmentlerin üretimi biomimetics uygulamaları için iyi bir örnektir.

Doğal girişim pigmentleri, balık derisinden alınan levha yapılı guanin mikro kristalleri, yüksek maliyeti, kaynaklarının sürekli değişmesi ve tüm uygulama alanlarında çok kullanışlı olmamaları dolayısıyla sınırlı talep alırlar. İnci yüzeyinin yapısı ve kelebeklerin kanat dokusundan esinlenilerek tasarlanan bir dizi sentetik pigment içerisinde en önemlisi, titanyum dioksit kaplı mika tozlarıdır [17].

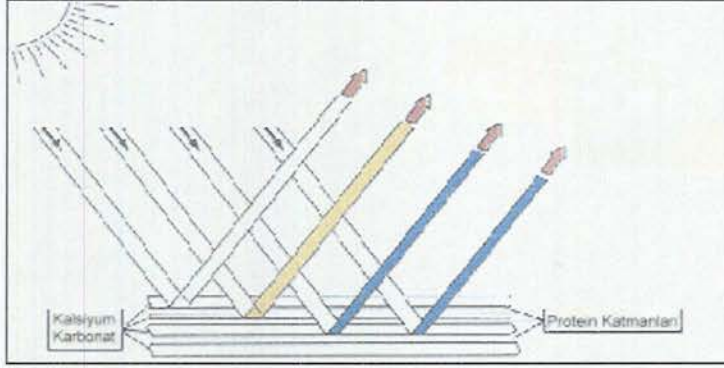
Gösterdikleri etkinin verdiği derinlik hissine göre pigmentler yeni bir sınıflandırmaya alınırsa, bu sınıflandırmada üç tip boyar malzeme tanımlanabilir: Soğurma pigmentleri, metalik pigmentler ve girişim pigmentleri.

Geleneksel organik ve anorganik pigmentler üstlerine gelen ışığı belirli bir dalgaboyunda soğururlar. Renk hissi, ikinci bölümün ilk altbaşlığında açıklandığı gibi, soğurulan ışığın beyaza tamamlayıcısı olan kısmıyla üretilir. Titanyum beyazı tüm ışığı yansıtır, hiç soğurmaz. Karbon siyahı ise tüm ışığı soğurur, hiç yansıtmaz. Soğurma pigmentleri lüster göstermezler.

Metalik pigmentler alüminyum, bakır, altın, gümüş çinko ya da ışığı bir ayna gibi düzgünce yansıtan başka metallerin ince levhalarından oluşmuşlardır.

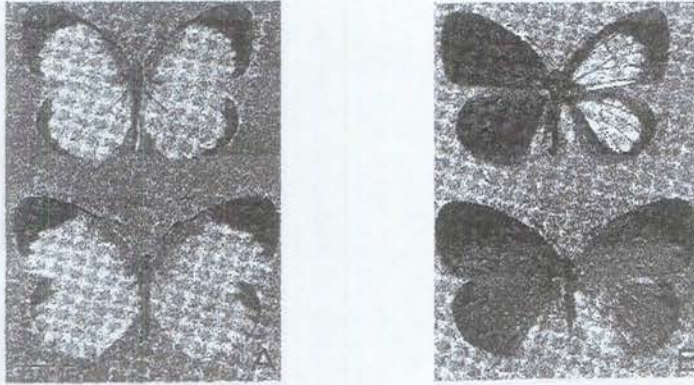
Girişim pigmentleri, şeffaf bir altlığın üzerine tutunmuş metal oksit tabakalarından oluşur. Bu pigmentlerin yüzeyine çarpan ışık, pigmentleri oluşturan farklı tabakalarca kırılır, yansıtılır ve saçılır. En baskın renk, yansıma açısının karşı tarafındaki doğru yönünde oluşmak üzere yansıyan ışınların girişimi bir renk oyunu meydana getirir. Girişim pigmentleri ile üretilen renk, gözlem noktası ve aydınlanmaya bağlıdır ve bakış açısıyla birlikte değişir. Neredeyse renksiz iki malzemeden, bir metaloksit ve mikadan meydana gelen girişim pigmentleri, kuru toz halinde, kullanılan metaloksin niteliğine göre beyaz ya da altın rengindedir. Peki girişim pigmentleri renklerini nereden alırlar?

Bu soruyu yanıtlarken, tasarımda esinlenilen yapılar üzerinde bir yaklaşım geliştirmeye çalışmak doğru olacaktır. İncilerin kabuğu, birbirini takip eden kireç (CaCO_3) ve protein katmanları içerir (Şekil 4.1.). İncinin yanardöner görünümünü oluşturan, ışığın bu katmanlardan yansımaları ve yansıyan ışınların girişimidir [14].



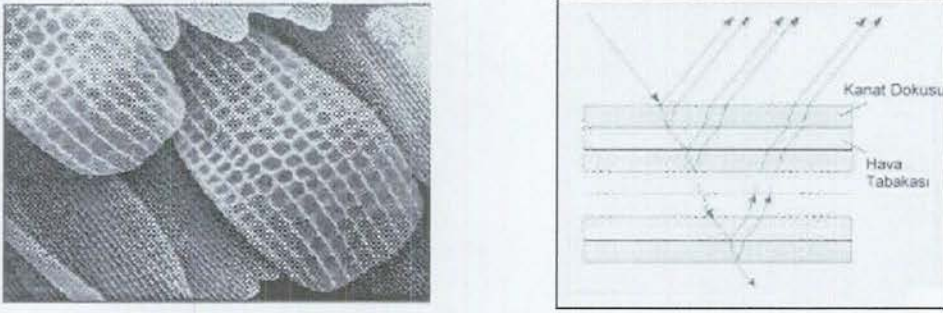
Şekil 4.1. İnci kabuğunda renklenme mekanizması (14)

Bu yaklaşımı geliştirmek ve formüle etmek için Pierido sınıfından Eurema Lisa kelebekleri incelenebilir. Yalnız girişim özelliği sadece türün erkeklerinde gözlenmektedir. Şekil 4.2.a, türün erkekleri ve dişilerinin nasıl ayırdedilebileceğini açıklamaktadır. Kelebekler görünür ışık altında fotoğraflandıklarında, kanatlarında sarı renkli bir merkez ve siyah kenar çizgileri göstermektedirler. Erkeklerde kenar çizgisi, kanadın alt kesiminde daha geniş bir yay oluşturmaktadır. Şekil 4.2.b'de yalnızca sol taraftan gelen UV ışık altında çekilen fotoğraflar görülmektedir. Bu koşullarda dişiler hiç renklenme göstermezken, erkeklerin sağ kanatları aydınlanmıştır [18].



Şekil 4.2. a) Eurema Lisa görünür ışık altında ve b) soldan gelen UV altında. Her iki resimde, üstte türün erkeği görülmektedir [18]

Şekil 4.3'te Eurema Lisa erkekleri ile aynı renk özelliğini gösteren Papilia Palinurus türünün kanat dokusuna baktığımızda, bu renklenmenin yanıtını buluyoruz. İnci yüzeyindeki CaCO_3 -protein- CaCO_3 tabakalarının yerini burada kanat dokusu-hava boşluğu-kanat dokusu üçlüleri almış. Bu birlikteliklerin girişime yol açabilmesi için sağlanması gerekli şart, tabakaların optik kalınlıklarının özdeş olmasıdır. Optik kalınlık, kırılma indisi ile fiziksel kalınlığın çarpımına eşittir. Bu tabakalardan yansıyan ışığın sahip olabileceği en büyük dalgaboyuna, tabakaların optik kalınlığının 4 katı ile ışığın gelme açısının kosinüsünün çarpımı alınarak ulaşılabilir [19].



Şekil 4.3.Papilia Palinurus'un kanat dokusu (SEM) ve katmanlı yapının kesiti [19]

Optik kalınlıkların özdeşliği kuralı formüle edilirse, katmanların kırılma indisleri n ve optik kalınlıkları d olmak üzere;

$$n_a \cdot d_a = n_b \cdot d_b \quad \text{yazılacaktır.} \quad (4.1)$$

Bu katmanların yansıtacağı ışığın sahip olabileceği en büyük dalgaboyu değeri ise ışığın gelme açısı θ olmak üzere şu eşitlikle gösterilebilir;

$$\lambda_{\max} = 4 \cdot n \cdot d \cdot \cos\theta \quad (4.2)$$

Bu bilgiler ışığında sentetik girişim pigmentleri incelendiğinde, bu kez girişimin, ışığın mika taneleri ve her ikisi de yüksek kırılma indisine sahip titanyumdioksit (TiO_2) ya da demiroksit (Fe_2O_3) katmanları ile temasından kaynaklandığı görülmektedir. Şekil 4.4, girişim mekanizmasını detaylarıyla ortaya koymaktadır. Metaloksit kaplama, farklı kırılma indisine sahip malzemelerden bir sandviç oluşturur. Işık, metaloksit ve mika arasındaki yüzeylerden yansıtılır [20].

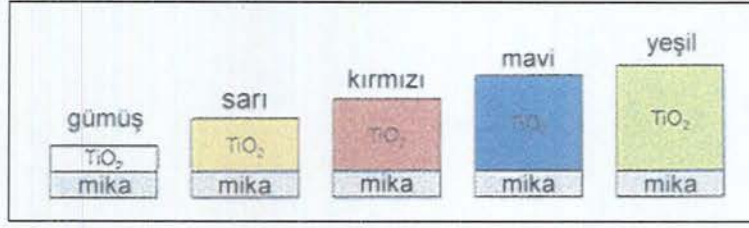


Şekil 4.4. Pigment tanelerinde girişim etkisinin oluşması [20]

Metal oksit tabakaları ışığı ikişer kez yansıtırlar: üst yüzeylerinden ve mikayla sınır olan yüzlerinden. Aynı çift yansıma mika tanesinin alt yüzündeki tabakalarda tekrarlanır. Yansıma çifti içindeki gecikmeler, yansıyan ışığın genliğini keskin bir biçimde değiştirebilir, bazı dalgalıboyları sönümlenirken bazı dalgalıboyları kuvvetlenebilir. Metaloksit tabakasının kalınlığı, bu faz farkının, dolayısıyla kuvvetlenen dalgalıboyunun faktörüdür. Şekil 4.4'ün ikinci bölümünde; gümüş, sarı, kırmızı, mavi ve yeşil renklenme için kaplama kalınlığı nanometre cinsinden ifade edilmektedir. Yalnız, oluşan rengin parlaklığı, kaplama kalınlığı 150 nm'nin üzerine çıktığında düşmeye başlamaktadır [20].

Girişim pigmentleri bir yağ ya da vernik emülsiyonuna bırakıldıklarında, incinin yüzeyindeki renklemeye benzer bir etki ortaya çıkarırlar ancak katmanlar düzgünce üstüste getirilebilirlerse, sonuç daha öngörülebilirdir. Tüm bileşenlerin kırılma indisleri bilindiğinden, optik ilkelerinden hareketle, geçirim, kırılma ve yansıtma büyük bir kesinlikle hesaplanabilir. Ayrıca belli bir dalgalıboyundaki ışığın nasıl yoğunlaşacağı ya da sönümlenebileceği belirlenebilir ve belirli bir renge ulaşmak için çalışılması gereken kaplama kalınlığı saptanabilir [14].

Yansıtılan ışığın niteliğinin, metaloksit katmanın kalınlığına bağlı olduğu söylenmişti. Titanya ile, artan kaplama kalınlığına karşılık gümüş ve yeşil arasındaki renkler elde edilir (Şekil 4.5). Titanyum dioksit temelli pigmentler ayrıca demiroksit ya da kromoksitle kaplanır ya da bir geleneksel soğurma pigmentiyle karıştırılırsa daha da geniş bir renk aralığına ulaşılabilir [14].



Şekil 4.5. Oluşan renk kaplayan fazın kalınlığına bağlıdır [14]

Demiroksit, ışığı titanyumdioksitle benzer biçimde yansıtır ancak sonuca, demir pigmentlerinin karakteristiği olan kırmızıyı da ilave eder. Yine 50-150 nm aralığındaki kaplama kalınlıkları bronz, kırmızı, kırmızı menekşe ve kırmızı yeşilleri verir. Titanyumdioksit üzerine demiroksit uygulandığında, altın rengi ve kahverengilere ulaşılabilir [20].

Girişim pigmentleri beyaz yüzeyler üzerinde neredeyse şeffaftırlar ancak karanlık yüzeylere uygulandıklarında bakış açısıyla değişen pırıltılı bir etki gösterirler.

Renk kompozisyonuna özen gösterildiğinde, sırlı yüzeylerde de olumlu sonuç almak mümkündür [20].

4.2.2. Katmanlı Yapıyı Oluşturacak Malzemelerin Seçimi

Ana katman ya da altlık olarak kullanılacak malzeme mika ve silika yaprakları gibi şeffaf ya da metal levhalar gibi opak olabilir. Burada önemli olan, bağımsız dilimler biçimindeki morfolojidir. Mika üzerinde düzgün bir kaplama oluşturmak için şartlar, tozun %90'ının 325 mesh'lik eleği geçmesi, tozu oluşturan tanelerin yüzey ebatlarının, kalınlıklarının 10-20 katı büyüklüğünde olması, yine tanelerin kalınlıklarının 2μ 'un altında bulunması olarak sıralanabilir. Kurutma sürecinde ikinci fazın merkezde birikmesinin önüne geçebilmek için, altlık tanelerin konveks olması tercih edilir. Metal oksit katmanı ile sıkı bir birliktelik oluşturmaları için mika taneleri önce kurşun pítadat ya da kurşun borat gibi bir bağlayıcı ile örtülebilir. İstenilen rengin niteliğine göre kaplama sürecinde her iki birimlik mika kütlesine karşılık 0,5 ile 1,5 birim metal oksit kütlesi karşılık gelmelidir. Mika yapraklarının

tane boyutu 5-250 μm arasında seçilebilir, ancak dağılım tek tip tane boyutu göstermelidir. Küçük tane boyutunda kaplanabilirlik yüksektir ve lüster etkisi geniş alanlıdır. Büyük tane boyutunda kaplanabilirlik düşük ve etki, kıvılcımlar gibi noktasaldır. Şekil 4.6'da altlık olarak kullanılmaya uygun, farklı tane boyutuna sahip mika taneleri görülmektedir [14, 21, 22].



Şekil 4.6. Farklı tane boyutuna sahip mika tozları [14]

Pek çok mika kaynağı, koyu renkleri ve istenen boyutlara öğütölmelerinin güç oluşu nedeniyle girişim pigmenti üretiminde kullanılmak için uygun değildir. Mika, pigment üretim sürecinin sonunda uygulanan kalsinasyon işlemiyle de gözle görülür biçimde koyulaşacağından, koyu renkli kaynaklarla çalışmak tercih edilmez.

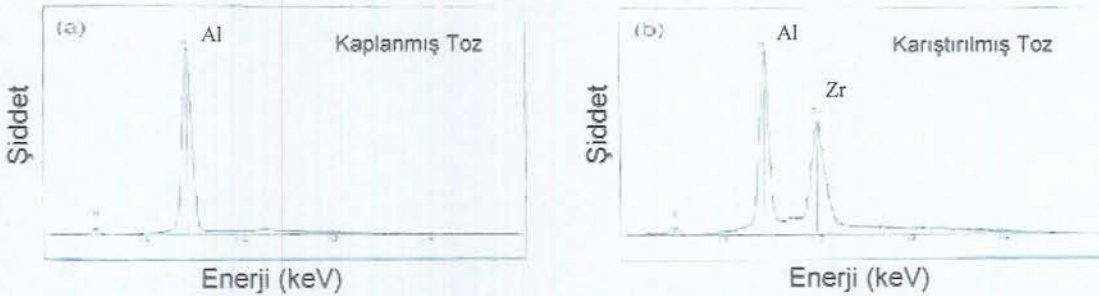
İkinci faz olarak titanyum dioksitin seçilmesinin nedeni, titanyanın elmadan sonra, kırılma indisi en yüksek ikinci malzeme olmasıdır. İki polimorfunun da kırılma indisi benzer ve 2,5'in üzerindedir (Anataz için $n = 2,562-2,613$ ve Rutil için $n = 2,605-2,901$). Sentez yöntemleri içerisinde yaygın olarak kullanılan ikisi, klorit ve sülfat süreçleridir. Sülfat sürecinde, ilmenit (FeTiO_3) 150-180°C aralığında sülfirik asitle tepkimeye sokulur, elde edilen titanilsülfat (TiOSO_4) 90°C'de hidrolize ve 1000°C'de kalsine edilir. Klorit sürecinde ise, titanyum cevheri karbonun varlığında 900-1000°C aralığında klorlanır ve TiCl_4 oksitlenerek TiO_2 'ye ulaşılır [23].

Geleneksel üretim süreçlerinin dışına çıkılarak toz karakteri üzerinde daha çok söz sahibi olmak mümkündür. Bunun için, sol-jel, termal hidroliz, hidrotermal sentez ya da homojen çöktürme yöntemlerinden biriyle çalışılabilir. Böyle bir kararda, sentezlediği tozların yüksek sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulmasına gerek bırakmayan, ve sentez süreci pH ölçümleriyle kolayca denetlenebilen homojen

çöktürme yöntemi öne çıkmaktadır. Bu metodla, titanyum klorür kullanılarak mika yaprakları üzerinde titanyum dioksit sentezlemek mümkündür [24, 25, 26, 27]. Ancak, titanilsülfat ya da organik titanatlarla hazırlanan başka başlangıç çözeltileri ile de çalışılabilir. Aynı altlık üzerine üst üste farklı metaloksit katmanları çöktürmek ya da farklı metaloksitleri birlikte çöktürmek de olasıdır [22, 28]. Kaplayan tabakanın sentezlenmesi yöntemleri ve homojen çöktürmenin, girişim pigmenti üretimine nasıl uyarlanabileceği, 5. Bölümde ayrıntılı olarak sunulacaktır.

4.2.3. Karakterizasyon

Ching Li Hu ve Mohamed N. Rahaman, zirkonya tozlarının alumina ile kaplanmasını tozların mekanik olarak karıştırılması ile kompozit üretimine alternatif olarak denedikleri çalışmalarında, kaplama kalitesinin denetlenmesi için güvenilir ve basit bir yöntem öneriyorlar: Kaplanmış tozların EDX analizlerinin, hacimce aynı oranda ikinci faz içeren mekanik olarak karıştırılmış tozların analizleri ile kıyaslanması. Bu kıyaslama sonucunda, iyi bir kaplama süreci sonunda ulaşılması beklenen görünüm, ikinci faza ait piklerin gizlenmiş olmasıdır. Şekil 4.7’de kaplanmış ve mekanik olarak karıştırılmış tozların EDX analizleri görülmektedir. Kaplanmış tozların analizinde zirkonyuma ait pik gizlenmiştir [29].



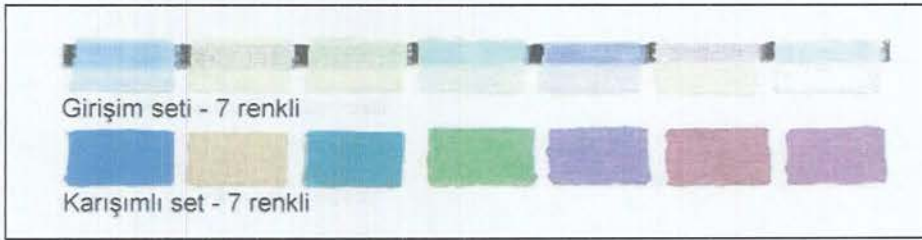
Şekil 4.7. Üstüste kaplanmış ve mekanik olarak karıştırılmış alümina-zirkonya tozlarının EDX analizleri. (Her iki sistemde hacimce zirkonya katkısı %20’dir) [29]

İki tabakalı pigmentlerin analizinde bu yöntemden faydalanılabilir. Titanilsülfatla çalışılırken, istenilen renge ulaşıp ulaşılmadığı, sentez süreci içerisinde uygulanan bir “su beneği” testi ile de takip edilebilir ve sentez süresi içerisinde bir ilk karakterizasyon yapılabilir. “Su beneği” testinde, kaynama noktasındaki karışımdan, kaplanmakta olan mika tanelerini de içeren bir damla alınır ve koyu bir zemin üzerine bırakılır. Aynı miktarda suyla seyreltilen bu damlada gözlenen renk, sentezin bu anda durdurulması halinde tozun sahip olacağı baskın girişim rengidir. İstenen renge ulaşıldığında kaynama sona erdirilir, çözelti oda sıcaklığına soğutulur [30].

4.2.4. Uygulama Yöntemleri

Şeffaf bir altlık üzerinde tabakalı yapıya sahip tüm pigmentler için temel sorun, kapaticılıklarının arttırılması için soğurma pigmentleriyle (mangan, demir, kurşun oksit karışımları ve kromatlar) birlikte kullanılmalarının zorunlu oluşudur. Diğer yandan, geleneksel pigmentlerle karıştırıldıklarında, tabakalı pigmentlerin verdiği girişim renkleri zayıflamaktadır [31].

Girişim pigmentleri genellikle akrilik çözeltiler içinde geleneksel pigmentlerle karıştırılarak kullanılırlar. Şekil 4.8’de geleneksel pigmentlerle karıştırmanın girişim pigmentlerinin renklerini nasıl kuvvetlendirdiği gözlenebilir. İkinci dizide renk kuvveti artmış ancak girişim etkisi gölgelenmiştir [14, 32].



Şekil 4.8. Girişim pigmentlerinin geleneksel pigmentlerle karıştırılması [14]

Girişim pigmentleri, otomobil boyalarında yaygın biçimde kullanılır. Estetik görünümün yanında, otomobil verniklerinin güç hava koşullarına uzun sürelerle

maruz kalmasının getirdiği kalite gereksinimlerinin karşılanmasında da bu pigmentlerden faydalanılmaktadır [33].

Girişim etkisi, ışığın gelme açısı ya da gözlemcinin bakış açısına bağlı olduğundan, bu pigmentler mümkün olduğunca vernik yüzeyine paralel dizilmelidirler, böylece ışığı en geniş yüzeyleriyle karşılayacaklardır. Kenar ve köşeler, ışığın saçılımına, dolayısıyla rengin beyazlaşmasına, renk şiddeti ve parlaklığın düşmesine sebep olur. Yüksek tane boyutuna (yüzey çapı anlamında) sahip altlık taneleriyle çalışmak, vernik yüzeye uygulandığında pigmentin yüzeye paralel dizilmesini, böylece de parlaklığı ve renk gücünü artırır [33].

Püskürtmeyle uygulamada, verniğin akışıyla pigment parçacıklarının yüzeye paralel bir konum aldıkları, ancak bunun çok kısa sürdüğü görülür. Büyük yüzey yarıçapına sahip tanelere kıyasla daha kötü bir ilk yönlenme, dolayısıyla daha düşük renk kalitesi vermesi beklenen küçük yüzey yarıçapına sahip tanelerde ise tersi gözlenmiştir. Bu tanelerle çalışıldığında yönlenme iyileşmiş, renk kalitesi artmıştır. Bu noktada, tane boyutu kadar önemli ikinci bir etmen öne çıkmaktadır: tane boyut dağılımı. Tane boyutu, tanelerin en az %60, tercihen %80'i 5-25 µm aralığında ve %0,05'ten daha azı 40 µm'nin üzerinde olduğunda ideal değerlerdedir.

Çok katmanlı vernik, bir taşıyıcı vernik ve bunun üzerine çekilen şeffaf vernikten oluşur. Taşıyıcı vernik, en az bir tür girişim pigmenti içermektedir. 15 dakika içerisinde kuruyan bir vernik, bağlayıcılar, yağsız ya da yağlı polyesterler ve sıcaklıkla sabitlenen akrilik reçine ihtiva eder. Bunlar, otomobil fabrikalarının ya da tamir atölyelerinin sıklıkla kullandığı temel malzemelerdir [33].

Verniğe yalnız mika altlıklı girişim pigmentleri ilavesi yeterlidir, ayrıca metalik bir etki için alüminyum ya da brozdan faydalanılabilir. Girişim pigmentleri, taşıyıcı verniğin viskozitesine (DIN A4 standartlarıyla genellikle 16-18 saniye) göre kütlece %0,5-%10 ya da taşıyıcının toplam katı içeriğine göre %5-%30 arasında kompozisyona katılır. İstenirse bu pigmentlerin yanında başka şeffaf boyarmaddeler de kullanılarak, farklı ve ilginç renk etkileri alınabilir. Bu durumda, bakış açısına göre, girişim rengi ya da ilave edilen ikinci pigmentin rengi sırayla baskın hale gelecektir [33].

Vernik, elektrostatik ya da geleneksel püskürtme yöntemleriyle uygulanabilir. Uygulama kalınlığı 10-30 μm 'dir. Taşıyıcı vernik tatbik edildikten 2 ila 5 dakika sonra, 20-40 μm kalınlığında bir tabaka oluşturacak şekilde şeffaf vernik uygulanır. Otomobil endüstrisindeki üretim bandında olduğu gibi 120°C'de 30 dakika ya da 150°C'de 20 dakikalık kurutmanın ardından yüzey kullanıma hazırdır [33].

Seramik yüzeye uygulama toz halinde, spreyle, fırçayla, elekle, doğrudan doğruya sır üstüne ya da bir frit katmanı üzerine yapılabilir. 0,1 m² vitrifiye yüzeye 1 gram pigment yeterlidir. İnce fimler yüksek şeffaflık ve üstün lüster kalitesi verirler. Uygulama kalınlığı arttıkça görünüm matlaşır.

Lüsterli pigmentler vitrifiye sırların pişirim sıcaklığında kararlılıklarını koruyamazlar. Sırın yumuşama sıcaklığının üzerinde bir ikinci pişirim rejimiyle çalışılırlar. 780°C yumuşama sıcaklığı olan bir sır üzerinde 970°C'de üç dakikalık bir ikinci pişirim istenilen sonucu verecektir [14, 34].

5. GİRİŞİM PİGMENTLERİNİN ÜRETİMİ

Bu bölümde izleyen üç kısımda, önce kaplama katmanını (bu çalışma için titanyumdioksit) oluşturmak için 4. bölümde sözedilen sentez alternatifleri detaylarıyla sunulacak, ardından kaplama mekanizmaları ve kaplama sürecini takip eden üretim basamakları incelenecektir.

5.1. Kaplayıcı Fazın Tek Başına Eldesi için Alternatifler

Dördüncü bölümde “Kompozit Fazlarının Seçimi” başlığı altında titanyum dioksit eldesinin yaygın olarak klorit ve sülfat süreçleriyle gerçekleştirildiği, ancak geleneksel üretimin dışına çıkılarak toz karakteri üzerinde daha çok söz sahibi olunabileceği belirtilmiştir. Önce temel basamaklarıyla alternatif sentez yöntemlerini inceleyelim, sonrasında, içlerinden amacımıza yönelik bir seçim yapmaya çalışalım.

Hong Kyu Park, Do Kyung Kim ve Chong Hee Kim, $TiCl_4$ 'ün ısıtılı hidroliziyle titanyum dioksit eldesini denemişler ve n-propanol'ün sürece etkisini gözlemlemişlerdir. Titanyum tetraklorür, ortotitanik asit $-Ti(OH)_4-$ oluşumuna izin verilmeyecek şekilde %35'lik HCl ilavesiyle pH'ı düşürülmüş saf su içerisinde çözülerek 1 M'a seyreltilmiş, bu çözelti farklı oranlarda (çözelti hacmine oranı 0, 1, 2, 3, 4, 5 değerlerine karşılık gelecek hacimde) n-propanol ile karıştırılmıştır. Homojen bir yapı elde etmek için, bu karışım $10^{\circ}C$ 'de 6 saat süreyle manyetik karıştırıcı ile çevrilmiştir. Çalışmada dağıtıcı olarak hidroksipropil'in etkisi de incelenmiştir. Tüm numuneler su banyosunda $70^{\circ}C$ 'de 10 ila 30 dakika süreyle tutulmuş, çökme tamamlandığında klorür iyonları NH_4OH /n-propanol çözeltisiyle yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Çözelti 10.000 rpm'de santrifüj edilmiş, saf suyla ve sonra yeniden n-propanol ile yıkanmış, $60^{\circ}C$ 'de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Başlangıç çözeltisine hiç n-propanol ilave edilmediğinde çok küçük ve aglomere TiO_2 taneleri alınmış, n-propanol'ün hacimce oranı 3 olduğunda, 2 μm boyutunda tek

tip ve bağımsız tanelere ulaşılmıştır. Buna, yüzey potansiyelinde ve başlangıç çözeltisinin dielektrik sabitindeki düşmenin sebep olduğu düşünülmektedir. Dağıtıcı olarak hidroksipropil selüloz kullanıldığında tane boyutu mikron altına çekilebilmektedir [24].

Yutaka Ohya, Jyunji Mishina, Tatsuya Matsuda, Takyuki Ban ve Yasatuka Takahashi, 1999 yılında yaptıkları çalışmada titanyum dioksit filmleri oluşturmak için sol-jel yönteminden faydalanmışlardır. Titanyumtetraizopropoksit'in (TTIP) izopropanol içerisinde dağıtılması suretiyle elde edilen karışıma dietanolamin ilavesiyle nemliliğe karşı uzun dönemde kararlı bir başlangıç çözeltisi elde etmişler ve bu çözeltiyi farklı miktarlarda saf su ile seyreltmışlerdir. Daldırma yöntemiyle, cam altlıklar üzerinde ince bir film oluşması sağlanmış, filmin kalınlığı, altlıkların çözeltiden çekilme hızı ile kontrol edilmiştir. Çözeltiden alınan altlıklar 110°C'de kurutulmuş ve 650°C'de ısıtma işlemi tabi tutulmuştur. Bu yöntemde temel değişken, son basamakta uygulanan ısıtma rejimidir. Düşük ısıtma hızlarında (10-20°C/dakika) 30nm boyutunda eşeksenli anataz taneleri elde edilirken, ısıtma hızının artmasıyla çubuksu rutil tanelerinin oluştuğu ve yapıya hakim olduğu gözlenmiştir [25].

Sun Jee Kim, Soon-Dong Park ve Yong Hwan Jeong, 1999 yılında yayınlanan makalelerinde homojen çöktürme yöntemiyle TiO₂ sentezini araştırmışlardır. Başlangıç malzemesi olarak TiCl₄ ile çalışmışlar, sonradan TiO₂'e dönüşmesi çok güç olan Ti(OH)₄ oluşumunun önüne geçebilmek için TiCl₄'ü önce saf suyla hazırladıkları buz kütleleri ile 2 M'e ardından saf su ilavesiyle 0,5M'e seyreltmışlerdir. Bu aşama sağlıklı biçimde tamamlandığında titanyum klorür, aşağıdaki reaksiyon doğrultusunda suyla tepkime vererek titanyum oksiklorür oluşturmuştur, çözeltinin rengi şeffaf açık sarıdır.



Bu tepkimeyle açığa çıkan hidroklorik asit, çözelti pH'ının titanyum dioksit oluşumunun gerçekleştiği düzeye düşmesini sağlamaktadır, ayrıca bir yardımcı çöktürücüye gerek yoktur. Sentez sıcaklığı 65-100°C aralığında farklı noktalarda denenmiş, sentez süresi ise 5 saat olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda çöken tozlar filtre edilerek çözeltiden alınmış, 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiş ve

50°C’de 12 saat süreyle kurutulmuştur. Sentez için 65°C’de çalışıldığında 200-400nm boyutunda küresel rutil taneleri elde edildiği, sıcaklık 100°C’ye doğru yükseltildiğinde, 2-5 µm boyutunda, düzensiz şekilli anataz tanelerinin oluştuğu rapor edilmiştir [26].

Juan Yang, Sen Mei ve Jose M.F.Ferreira (2000), hidrotermal sentezle nanoboyutlu titanyum dioksit üretimini denemişlerdir. Bu çalışmada başlangıç malzemesi olarak titanyum izopropoksit -Ti(OPr₄)- kullanılmış, bu malzeme izopropanol ile karıştırılarak 0,5 M konsantrasyonunda bir başlangıç çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiye 1/2 oranında saf su ilavesi çökme ile sonuçlanmaktadır. Çökelti saf su ile yıkanarak iki adımda santrifüj edilmiş, üzerine seyreltik nitrik asit ilavesi sonrası teflon kaplarda, 3°C/dakika ısınma rejimiyle 200°C’de 2 saat süren ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen toz saf suyla ve sonra aglomerasyonu önlemek amacıyla etanolla yıkanmış, ultrasonik banyoda dağıtılmış ve 24 saat süreyle 60°C’de tutularak kurutulmuştur. Sentezlenen toz %100 anataz fazındadır ve tane boyutu 0,15 µm’dir [27].

Bu dört yöntem kıyaslandığında, yüksek sıcaklıkta ısıtma işlemi gerek bırakmaması ve oldukça basit bir sentez süreci sunmasıyla homojen çöktürme yöntemi öne çıkmaktadır. Sol-gel tekniği, Ti(Obu)₄ gibi organik-metalik başlangıç malzemeleri ile cam kaplamalar için yaygın biçimde kullanılır ve bilimsel literatürde detaylarıyla tanımlıdır. Öte yandan, pigment üretimi için pahalı bir yoldur ve sulu çözelti içerisinde sentezin sahip olduğu artıları karşılamaz. Kullandığı başlangıç malzemesinin maliyeti yanında niteliği de homojen çöktürme yöntemi için bir artıdır. Kuramsal olarak, suda çözünebilen tüm metal tuzları metal oksit kaynağı olarak kullanılabilir, yine de klorit tuzlarıyla çalışmak tercih edilir. Titanyumun en çok bilinen ve görece kararlı tuzları, titanyum klorür ve titanyum sülfattır. Bu bileşiklerde titanyum, titanil iyonu (TiO⁺²) halinde bulunur ki bu halde OH⁻, Cl⁻ ve (SO₄)⁻² anyonlarıyla yaptığı bağlarda karmaşıklık düzeyi en alt seviyededir. Sülfatlarla kıyaslandığında kloritlerin artısı, klor iyonunun, sentezlenen metal oksihidrata zayıfça tutunması ve yıkamayla kolayca uzaklaştırılabilmesidir [15, 35].

5.2. Tabakalı Yapının Oluşturulmasında Mekanizmalar

Kaplanmış tozların hazırlanması için kullanılan mekanizmalar üç genel başlık altında sınıflandırılabilir. En çok bilinen yöntemler, çözelti reaksiyonlarıyla heterojen çekirdeklenme sınıfında yer alır. Gaz fazında bir başlangıç malzemesinin kaplanacak toz tarafından absorbe edilmesi ve kimyasal reaksiyona uğramasıyla yürüyen gaz ya da aerosol teknikleri başka bir grubu oluşturur. Sonuncu ama diğer ikisi kadar önemli bir sınıfsa bir toz yüzeyinin farklı kompozisyonda daha küçük tozlarla kapatılması biçiminde açıklanabilen hetero-tutunma süreçleridir [36].

Buharlaştırılan ve gaz akışıyla oksitlenen bir başlangıç malzemesinin bir altlık üzerine çöktürülmesi süreci, Buhar fazında Kimyasal Çöktürme (CVD) olarak adlandırılır. Bu süreç, mikanın $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ile kaplanmasında 400°C 'de başarıyla uygulanır, ancak TiO_2 kaplama için uygun değildir. Genel anlamda ise, yığın halinde üretim için oldukça pahalı bir tekniktir.

Çözelti içerisinde heterojen çekirdeklenme ya da hetero-tutunma mekanizmalarına dayanan sentez, girişim pigmenti üretiminde %95'in üzerinde paya sahiptir. Bu yöntemlerin tartışmasız üstünlükleri; üretim sürecinin pahalı olmayışı, TiOCl_2 ve FeCl_3 gibi göreceli olarak zararsız başlangıç malzemelerinin kullanılması ve NaCl gibi çevre kirliliğine yol açmayan yan ürünler açığa çıkarması olarak sıralanabilir. Anataz- mika pigmentinin üretimi için kaplama süreci, mika plakalarının bir sulu süspansiyon içerisinde pH 2 noktasında tutacak şekilde sürekli NaOH ilaveleriyle TiOCl_2 çözeltisi titrasyonu biçiminde özetlenebilir. Deneysel çalışmalar, mikroskopik boyutta kaplamanın şu şekilde meydana geldiğini göstermektedir. TiOCl_2 çözeltisi içerisinde düşük konsantrasyonda nano boyutlu TiO_2 kristalleri oluşur. Bu küçük çekirdekler ya istenen optik tabakayı oluşturacak biçimde mika levhalarına tutunur ya da bir araya gelerek aglomerasyonlar oluşturur. Bir mika levhasına ya da başka bir çekirdeğe tutunmayı seçime zorlayacak kuvvetli bir dış enerji söz konusu değildir. Kaplama süresince mika üzerindeki çekirdekler büyüyerek TiO_2 tabakasını oluşturur. Saf mika üzerinde yalnızca anataz fazı oluşur [15].

5.2.1. Heterojen Çekirdeklenme

Bir çözeltide, çözelti içerisinde çözünmüş bulunan bir maddenin sabit sıcaklık ve basınç altında yapısal dönüşüme uğrayarak çökmesi sırasında Gibbs serbest enerjisindeki değişim $\Delta G = \mu_1 - \mu_2$ ile tanımlanır. Burada μ_1 çözünmüş halde, μ_2 ise çökelti halindeki fazın kimyasal potansiyelidir. Bu iki değer arasındaki fark aşırı doygunluğun sonucudur ve bu noktaya çözeltinin ısıtılması, soğutulması ya da çözeltide bir kimyasal reaksiyon oluşturulması ile ulaşılır.

$\Delta G < 0$ olduğunda, dönüşüm (çökelme) kendiliğindendir.

$\Delta G > 0$ olduğunda, dönüşüm termodinamik anlamda olası değildir.

Çözünürlüğün çözelti konsantrasyonuna eşit olduğu sıcaklık T_0 ise, T sıcaklığında serbest enerji değişimi;

$$\Delta G = \int \Delta S \cdot dT = \Delta H (T - T_0) / T_0 \quad (5.1)$$

olacaktır. ΔS , dönüşümün molar entropi değişimi, ΔH ise molar entalpi değişimidir.

Çekirdek oluşumu üç biçimde meydana gelir:

- a) Birincil homojen çekirdeklenme
- b) Birincil heterojen çekirdeklenme
- c) İkincil çekirdeklenme [37].

Homojen çekirdek oluşumunda, çökerek çekirdekleri meydana getirecek çözünmüş malzeme, çözelti içerisindeki tek çözünendir. Heterojen çekirdeklenmede, çözelti içerisinde dağılmış iki ayrı malzeme vardır ve birinin çökmesi diğerinin üzerinde gerçekleşir. İkincil çekirdeklenmede ise, heterojen çekirdek oluşumunda sözü edilen iki malzeme arasında arayüz olan bir üçüncüsü bulunmaktadır [37].

Yüzey moleküllerinin serbest enerjisi, içeride yer alan moleküllerin enerjisine kıyasla daha büyüktür. Makroskobik ölçekte, bu serbest enerji fazlası, birim alana serbest yüzey enerjisi (γ) biçiminde ifade edilir. Az sayıda (10-100 arası) molekül ya da iyondan oluşmuş bir küme için yüzey alanı ve serbest yüzey enerjisi kavramları

biraz karmaşıktır. Bu kümelerin birleşerek agregeler oluşturmalarıyla yeni bir yüzey ve katı kütle meydana gelir. Bu süreçte açığa çıkacak serbest enerji yine ΔG ile ifade edilir ve aşağıdaki eşitlikle tanımlanır:

$$\Delta G = -(v/V).R_g.T.\ln(S) + \gamma.a \quad (5.2)$$

Burada $v (=B_v.r^3)$ agregenin hacmi, $a (=B.r^2)$ agregenin alanı, V molar hacim, γ ise birim alana ait serbest yüzey enerjisidir.

Aşırı doymunluk, S , 1'den küçükse ΔG daima pozitifdir ve çekirdek oluşumu kendiliğinden değildir. Aşırı doymunluk 1'den büyükse, ΔG kritik agregе yarıçapı olan r^* 'de bir pozitif tepe yapar. Bu yarıçapın üzerindeki ebatlarda bulunan oluşumlar daha da büyüyerek serbest enerjilerini arttırırlar, kritik yarıçapa ulaşamamış kümeler ise çözülerek dağılırlar.

Bir çözeltide r^* yarıçapı düzeyindeki ebatlara sahip oluşumların sayıca yoğunluğu:

$$Ne(r) = (N_A / V).exp(-\Delta G(r) / R_g.T) \quad (5.3)$$

ile gösterilir. Bu çekirdeklere birim zamanda katılan serbest atomların sayısı:

$$dN(r^*) / dt = k_1.N(atom).N(r^* - atom) - k_{-1}N(r^*) \quad (5.4)$$

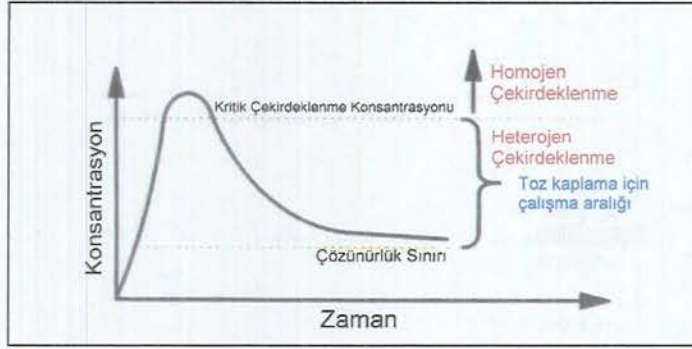
ile ifade edilir. Burada k_1 çekirdeğe bir atomun katılması, k_{-1} ise çekirdekten bir atomun ayrılması durumları için türetilmiş sabitlerdir.

D , difüzyon katsayısı ve d , moleküler çap olmak üzere çekirdekleşme hızı J sembolüyle işaretlenerek şu şekilde özetlenebilir:

$$J = dN(r^*) / dt = (2D / d^5).exp[-G(r^*) / R_g.T] \quad (5.5)$$

Yabancı bir yüzey üzerinde çekirdeklenme, daha düşük yüzey enerjisi, dolayısıyla daha düşük bir aşırı doymunluk düzeyi ile yürür. Homojen ve heterojen çekirdeklenme arasındaki fark, heterojen çekirdeklenmede yabancı fazın miktarının çekirdeklenme hızını sınırlamasıdır. Her iki mekanizmanın birlikte işlediği bir süreçte toplam çekirdeklenme hızı, homojen ve heterojen çekirdeklenme hızlarının toplamına eşittir; $J_T = J_{homojen} + J_{heterojen}$. Ancak heterojen çekirdeklenme için kritik doymunluk düzeyi daha düşük olduğundan, doğru konsantrasyonla çalışıldığında heterojen çekirdeklenme tek başına bırakılabilir [37].

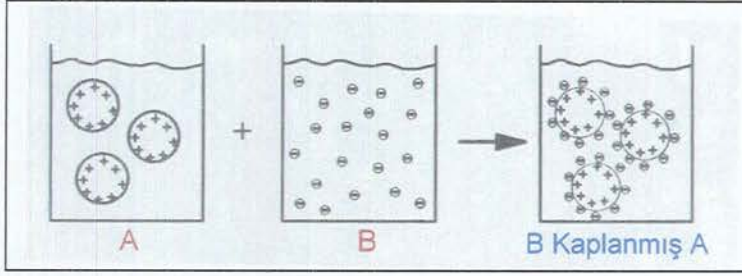
Heterojen çekirdeklenme, en sık kullanılan ve en çok kontrol imkanı sunan kaplama sürecidir. Her yöntemin kendine has artıları vardır ancak heterojen çekirdeklenmede kaplama kalınlığı ve kimyasal kompozisyonun denetimi en üst düzeydedir; şu şartla ki, çekirdek oluşumu için kritik konsantrasyon kesinlikle aşılmamalıdır. Heterojen çekirdeklenme ve büyüme mekanizması ile yürüyen bir sistem için ideal konsantrasyon aralığı Şekil 5.1’de şematik olarak gösterilmiştir. Düşük toz konsantrasyonu ve uzun reaksiyon süreleriyle çalışılması, bu tekniğin eksi yanlarıdır. Yüksek konsantrasyon ve çabuk reaksiyonlarla da yeterli görülebilecek kaplama yüzeylerine ulaşılabilirse de aglomereler nedeniyle düzgün bir kalınlık ve yüksek kaplama yoğunluğu alınamayacak, kaplama kalitesi düşecektir [36].



Şekil 5.1. LaMaer Diyagramı [36]

5.2.2. Hetero-tutunma

Bu tekniğin ardındaki temel ilke, farklı yüzey yüklerine sahip tanelerin birbirini çekerek bir araya gelmesidir. Tozlardan birinin tane boyutu diğerine kıyasla yeterince düşükse, bu birliktelik, bir kaplama katmanının oluşmasıyla sonuçlanır. Şekil 5.2. bu süreci şematik olarak göstermektedir. Bu örnekte, büyük taneler pozitif yüzey yüküne sahiptir ve negatif yüklü B tanelerini taşıyan çözeltinin ilavesiyle, zıt yüklü taneler birbirine yapışmaktadır.



Şekil 5.2. Hetero-tutunma sürecinde kaplamanın oluşturulması [36]

Yöntem son derece basittir ve önemli sorunlarla karşılaşılmaksızın çok çeşitli malzemeler için uygulanabilir. Yalnız, yoğun bir kaplama elde edilmek isteniyorsa, mutlaka farklı tane boyutuna sahip tozlarla çalışılmalıdır. Bağlanma kuvvetleri oldukça zayıftır ve önlem alınmazsa takip eden süreç basamaklarında kaplama tabakası yıkanarak kaybedilebilir. Yapılacak temel iş, A ve B tanelerinin yüzey yüklerinin doğru biçimde düzenlenmesidir. Yüzey yükleri, tozların asitliğe (pH değişimine) karşı verdikleri tepkiyle ayarlanabilir. Ya da tozların biri veya her ikisi kimyasal reaksiyonla/belirli polielektrolitler absorbe ettirilerek geçici yükler oluşturan bir yüzey işlemine tabi tutulabilir [36].

5.3. Kaplama Sürecinde Önemli Noktalar ve Takip Eden Sentez Basamakları

Heterojen çekirdeklenmede düzgün bir kaplama yüzeyi almak için hidrolizde mümkün mertebe sabit sıcaklık ve sabit asitliğin korunması ve metal tuzu içeren çözeltinin mika süspansiyonuna düzgün aralıklarla ilave olmasının sağlanması gereklidir. Her noktada ve her bir altlık yüzeyinde aynı kalınlığa sahip, homojen bir kaplama tabakası alabilmek için, sentez süreci, çözeltide serbest metaloksit ya da metal hidratlı iyonların oluşumunun önüne geçilecek biçimde düzenlenmelidir.

Titanil tuzu içeren çözeltinin deney düzeneğine ilavesiyle, karışımın asitliği düşer. Asitlik değeri istenilen noktada tutularak titanyumun, sulu titanyum oksit biçiminde tümüyle çökmesi sağlanmalıdır [35, 38].

Heterojen çekirdeklenme ve hetero-tutunma mekanizmalarının etken olduğu tüm süreçlerde, altlıkla bir araya gelen oksit tabakasını sıkılaştırmak için, çözelti sentez süresince sürekli karıştırılarak 0,5-4 saat süreyle sentez sıcaklığında (50-100°C) tutulur. Ardından, pigment taneleri, yıkama suyunun pH'ı 5-7 aralığına ulaşıncaya dek yıkanır ve 90-150°C'de kurutulurlar [35].

Kurutmanın ardından 600-950°C aralığında kalsinasyon işlemi tatbik edilir. Kalsinasyon, TiO_2 tabakasının kimyasal aktifliğini düşürür. Işığa karşı kararlılığı, hava şartlarına direnci arttıran ve çözelti haline getirmeyi kolaylaştıran bu yüzey işlemi önemli bir adımdır [15].

Metaloksit kaplı mika yapraklarının kalsine edilmesi, kaplama tabakasında mevcut suyu uzaklaştırır ve metal oksihidrat yapıları ilgili metal oksitlere dönüştürür. Kalsinasyon, kaplama kalınlığını düşürür ve girişim rengini, kaplama tabakasının yeni kalınlığına karşılık gelen renge doğru kaydırır. İyi bir kaplama tabakası 0,1µm tane boyutuna sahip, 20-250 µm kalınlığında yarı şeffaf bir katman oluşturan sulu metal oksit tozlarından müteşekkildir [30].

Kalsinasyonda muskovitle ilgili sınırlayıcı olan, malzemenin 1000°C'nin üzerinde bozunmaya başlaması nedeniyle üzerindeki kaplamanın düşük sıcaklıklarda yoğunlaştırılması zorunluluğudur. Kaplayıcı olarak nanoboyutlu kristaller kullanılmasının bir nedeni istenilen incelikte bir optik katman oluşturabilmekse, diğer bir neden de bu düşük sıcaklıkta yoğunlaşma zorunluluğunu karşılamaktır. Nano boyutlu kristaller, ölçek farklılığı dolayısıyla mikro boyutlu kristallere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda sinterlenir. Sinterleme süresince, kaplama katmanı yoğunlaşır, ancak kaplamanın yoğunlaşma davranışı, mika altlığın kararlılığı ve yoğunluk değişimi göstermemesinden doğrudan etkilenir. Kristallerin yoğunlaşma hızı, kaplama tabakası biçiminde sinterlendiklerinde, saf halde sinterlenmelerine kıyasla daha düşüktür. Altlık, üzerindeki tabakayı bağlamaktadır [39].

Bazı nanokristalli tozların, sinterlemenin başlangıcında gösterdikleri kuvvetli büyüme eğilimi, aglomereler içeriyor olmalarıyla açıklanabilir. Aglomereler sebebiyle bu tozlar başlangıçta hızlıca büyür ve aglomereler arasında yoğunlaşma tamamlanıncaya değin yoğunluk artışı vermezler. İnce film sinterlemede yoğunlaşma oranı bu çerçeve içerisinde artarken, tane büyümesinde ikinci bir sınırlayıcı devreye girer. Bu sınırlayıcı, tane boyutunun film kalınlığına ulaşmasıdır [39].

Böyle bir ısı süreci sonunda, TiO_2 anataz halinde bulunacaktır. Mika altlıklarla temas, anatazı kararlı hal olarak öne çıkarır. Rutil dönüşümü için yüksek sıcaklıklarda dahi çok uzun süre beklemek gerekmektedir [40].

Mika yaprakları önceden SnO_2 ile kaplanmışsa, TiO_2 rutil formunda çökecektir ki rutilin yoğunluğu ve kırılma indisi anatazdan daha yüksektir. Çökme sırasında pH'nın 2,0 noktasının üzerine çıkması önlenirse, rutil oluşumu daha da kolaylaşır. Tavsiye edilen pH değeri 1,5-2,0 aralığıdır [15, 41].

Girişim pigmentleri kalsinasyon işleminden geçmiş olmaları dolayısıyla yüksek sıcaklıklara karşı kararlı kabul edilirler, ancak seramik uygulamaları için 750-850°C'de fırınladıklarında kendilerini saran emaye / sır yapıcıların saldırısına uğradıkları ve girişim etkisini büyük oranda kaybettikleri gözlenmektedir. Bugüne dek yalnızca 500-750°C aralığında çalışılan cam dekorlarda arzulanan etkinlikte kullanılabilmişlerdir [42].

İstenilen kararlılığa, kalay ve/veya seryum oksitten ilave bir dış kaplama tabakası oluşturularak ulaşılabilir. Kalay oksit, mika ve TiO_2 kaplamanın arayüzeyi olacak biçimde uygulandığında, TiO_2 'nin rutil fazına döndüğü önceki paragraflarda belirtilmişti. Kalay oksitin dış katman olarak kullanılmasının ise TiO_2 'de böyle bir dönüşüme sebep olduğu gözlenmemiştir. Girişim pigmentlerine ikinci bir kalayoksit tabakası ya da antimon-kalayoksit karışımı tatbik edildiğinde, elektrik iletkenlikleri artar. Elde edilen malzeme, yanmaz zemin boyalarında ya da korunmaları gereken elektrik tertibatlarının plastik yataklarında kullanılabilir [38, 42].

Mika altlığı üzerinde rutil /pseudobrookite / demir oksitten müteşekkil üç tabakalı bir yapı oluşturulduğunda, ısı ve kimyasallara karşı daha da kararlı bir toz elde edilebilir. Girişim pigmentleri, vitrifiye sır ya da emaye kompozisyonlarında

pişirildiğinde, renkleri solar, donuklaşır ve kahverengi-sarıya döner. Bu üç katmanlı yapıyla sır ve emaye kompozisyonlarında da çalışılabilmektedir. Pseudobrookite ara tabakasının getirdiği iyi optik özellikler $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x.\text{TiO}_2$ kompozisyonunda x'in 0,75-1 arasında değerler almasıyla ortaya çıkan tüm yapılarda gözlenir. Yine de x'in 1 olmasıyla ulaşılan stokiometrik kompozisyon tercih edilir [35].

Üzerlerine düşen ışığın saçılımının azaltılması da pigmentlerin şeffaflığını ve renk verme yetisini güçlendirir. Aluminyum ve silikat iyonlarının katılımı, bu anlamda daha homojen ve kararlı bir kaplamaya ulaşılmasını sağlar ve üretimin tekrar edilebilirliğini artırır. Bu iyonların katılımıyla hazırlanan pigmentlerin su içerisinde dağıtıldıklarında, yüzeylerinden çok daha az miktarda TiO_2 kaybettikleri gözlemlenmiştir. Sözkonusu ikincil iyonların katılımında, mika süspansiyonunda oluşacak hidroksit ya da sulu oksitlerin serbest yan ürünler değil, bütünüyle mika yüzeylerine tutunmuş taneler halinde çökmesini sağlayacak biçimde yavaşça çalışılır. İlave hızı, dakikada ya da kaplanacak yüzeyin her metrekaresine 0,01 ile 2.10^{-5} mol oksit çökecek biçimde belirlenebilir [43].

Bu noktaya kadar oluşturulan teorik temel üzerinde, deneysel çalışmalarla gerçekleştirilmek istenilen, homojen çöktürme ile TiO_2 sentezini heterojen çekirdeklenme ve hetero-tutunma mekanizmaları ile destekleyerek, mika altlıklar üzerinde düzgün bir kaplama tabakası oluşturmaktır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma, mika altlıklar üzerinde düzgün bir TiO_2 katmanı oluşturarak çok tabakalı pigment sentezini gerçekleştirmeyi hedeflemektedir. Bu doğrultuda birincil amaç, kaplayan fazın tüm altlıklar üzerinde ve her noktada muntazam bir dış yüzey oluşturmalarının şartlarını bulmaktır. Sentez basamakları, kaplama sürecinin farklı mekanizmalarla yürümesi sağlanacak biçimde düzenlenmiş, bu mekanizmalarla sentezlenen tozlar karşılaştırılmış, ikincil iyonların sisteme dahil edilmesi ya da sentezlenen tozun ısıtma işlemine tabi tutulması gibi uygulamaya yönelik adımlar ikinci planda tutulmuştur.

Laboratuvar çalışmasının ilk aşamasında, kaplama tabakasını oluşturacak titanyum dioksitin homojen çöktürme yöntemiyle tek başına sentezlenmesine çalışılmıştır. Daha sonra, girişim pigmentlerinin çok tabakalı yapısını elde etmek üzere, heterojen çekirdeklenme ve hetero-tutunma mekanizmaları ile mika altlıkların kaplanması araştırılmıştır. Hetero-tutunma başlığında ticari tozla ve laboratuvar ortamında üretilen titanyum dioksitle yapılan çalışmalar, heterojen çekirdeklenme başlığında ise konsantrasyonun ve pH desteğinin etkisinin incelendiği deneyler yer almaktadır.

Hetero-tutunma mantığıyla Heterojen Çekirdeklenme yönteminin bir araya getirildiği “birleşik çalışma” ile başlangıç malzemesinin daha kolay bir çalışma süreci sunması dolayısıyla sonucu referans olarak kullanılmak üzere denenen ancak şaşırtıcı bir yüzey görünümü veren “titanilsülfat çalışması” ise ayrı birer başlık olarak sunulacaktır.

Başlangıç tozlarının ve sonuçların karakterizasyonunda SEM, XRD analizleri ve lazer difraksiyonundan faydalanılmıştır. Deneysel çalışmada ve sonuçların analizinde kullanılan cihazlar: Taramalı Elektron Mikroskobu (CamScan), X-ışınları difraktometresi (Rigaku), Etüv (Nüve FN500), Fırın (Protherm 1350°C), Hassas Tartı (Ohaus Adventurer), Lazer Difraksiyometre (Malvern Mastersizer), Karıştırıcı ısıtıcı (Thermolyne Cimarec2), pHmetre (Oakton), Santrifüj (Hettich Universal 32).

6.1. TiO₂ Sentezi

Dördüncü bölümde, titanyum dioksit eldesinde toz karakteri üzerinde daha fazla kontrol imkanı tanıyan alternatif yöntemler incelenmiş, homojen çöktürme yöntemini öne çıkaran etmenler sıralanmıştı. Deneysel çalışmanın ilk safhası, başlama noktası kabul edilen bu yönetime ne derecede hakim olunabileceğinin anlaşılmasına ayrıldı.

Sun Jae Kim, Soon-Dong Park ve Yong Hwan Jeong'un homojen çöktürme çalışmaları sonucunda rapor ettikleri veriler, başlangıç konsantrasyonunun 0,2 M, 0,45 M ve 0,70 M'de tutulduğu deneyler ile sınılandı. Sentez basamakları Şekil 6.1 yardımıyla izlenebilir.

Konsantre TiCl₄ oda sıcaklığında suyla hemen tepkime verir ve bu tepkimenin sonunda, sonradan TiO₂'ye dönüştürülmesi çok güç olan Ti(OH)₄ fazı oluşur. Bu fazın oluşmasını önlemek için TiCl₄ (>%99, Merck, Darmstadt-Germany) önce saf su ile hazırlanmış buz kütleleriyle 2M'a kadar seyreltildi, ardından yavaşça su ilavesi ile derişim istenilen noktaya çekildi. Tane boyutu ve kırılma indisi, bir kaplama tabakası oluşturmaya daha uygun olan rutil fazına ulaşabilmek için sentez sıcaklığı 60-65°C aralığında tutuldu. Saf anataz sentezinin mümkün olup olmadığını görmek üzere, 0,45 M'lık deneme 95°C'de tekrarlandı.

6.2. Hetero-tutunma Mekanizmasını Kullanan Süreçlerle Yapılan Deneyler

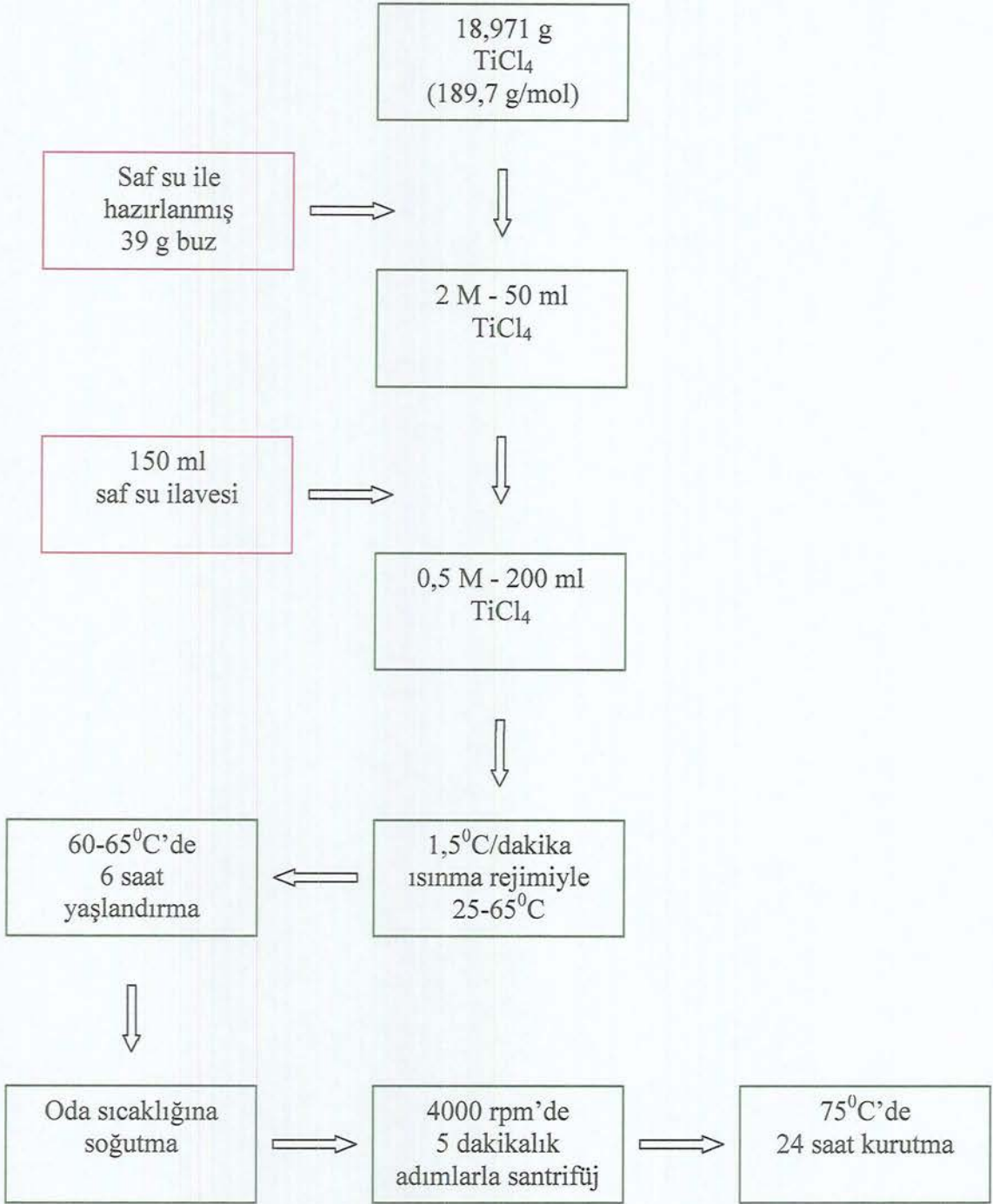
Kaplama tabakasının hetero-tutunma mekanizması kullanılarak oluşturulması denemeleri, ticari tozla ve homojen çöktürme yöntemiyle laboratuarda sentezlenen tozla yapılan çalışmaları kapsamaktadır. Önce ticari tozla yapılan denemelerle kaplama için uygun pH aralığı araştırılmış, ardından bu pH aralığında laboratuvar şartlarında elde edilen titanyum dioksit ile çalışılmıştır.

6.2.1. Ticari Tozla Hetero-tutunma

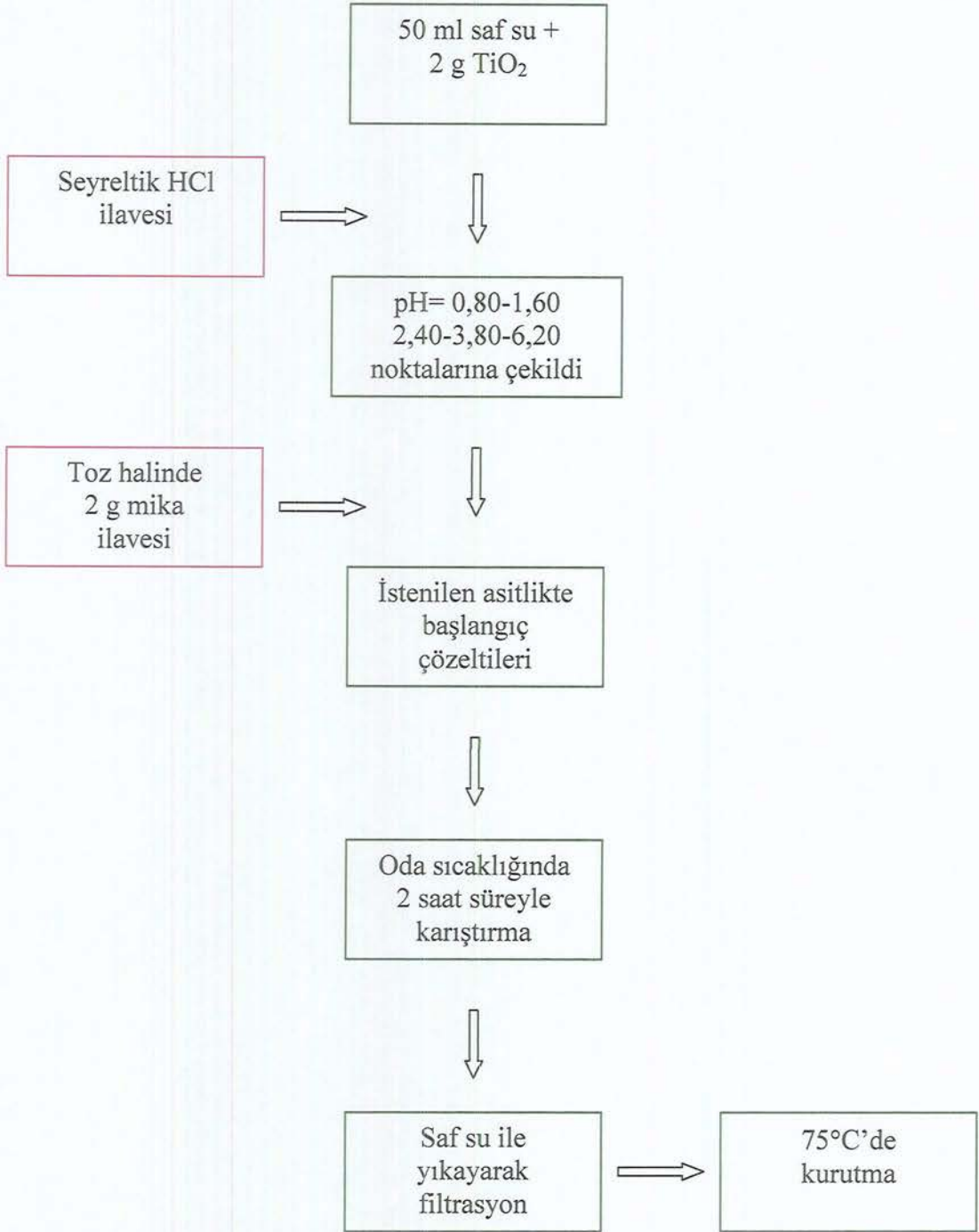
50 mL saf su ve 2 gram ticari titanyum dioksit (TiO_2 ultrafine, >%99.5, Degussa AG, Marl-Germany) ile hazırlanan farklı çözeltilerin asitliği seyreltik HCl (fuming %37, Merck, Darmstadt-Germany) ilaveleri ile sırasıyla pH=0,80; pH=1,60; pH=2,40; pH=3,80 ve pH=6,20 noktalarına çekildi. Toz halinde 2 gram mika katkısıyla, çözeltiler oda sıcaklığında 2 saat süreyle karıştırıldı. Oluşturulmak istenilen tabakalı yapının zarar görmemesi için tozun çözeltiden alınmasında santrifüj değil filtrasyon yöntemi kullanıldı. Sentez yöntemi Şekil 6.2'de gösterilmektedir.

6.2.2. Sentezlenen TiO_2 ile Hetero-tutunma

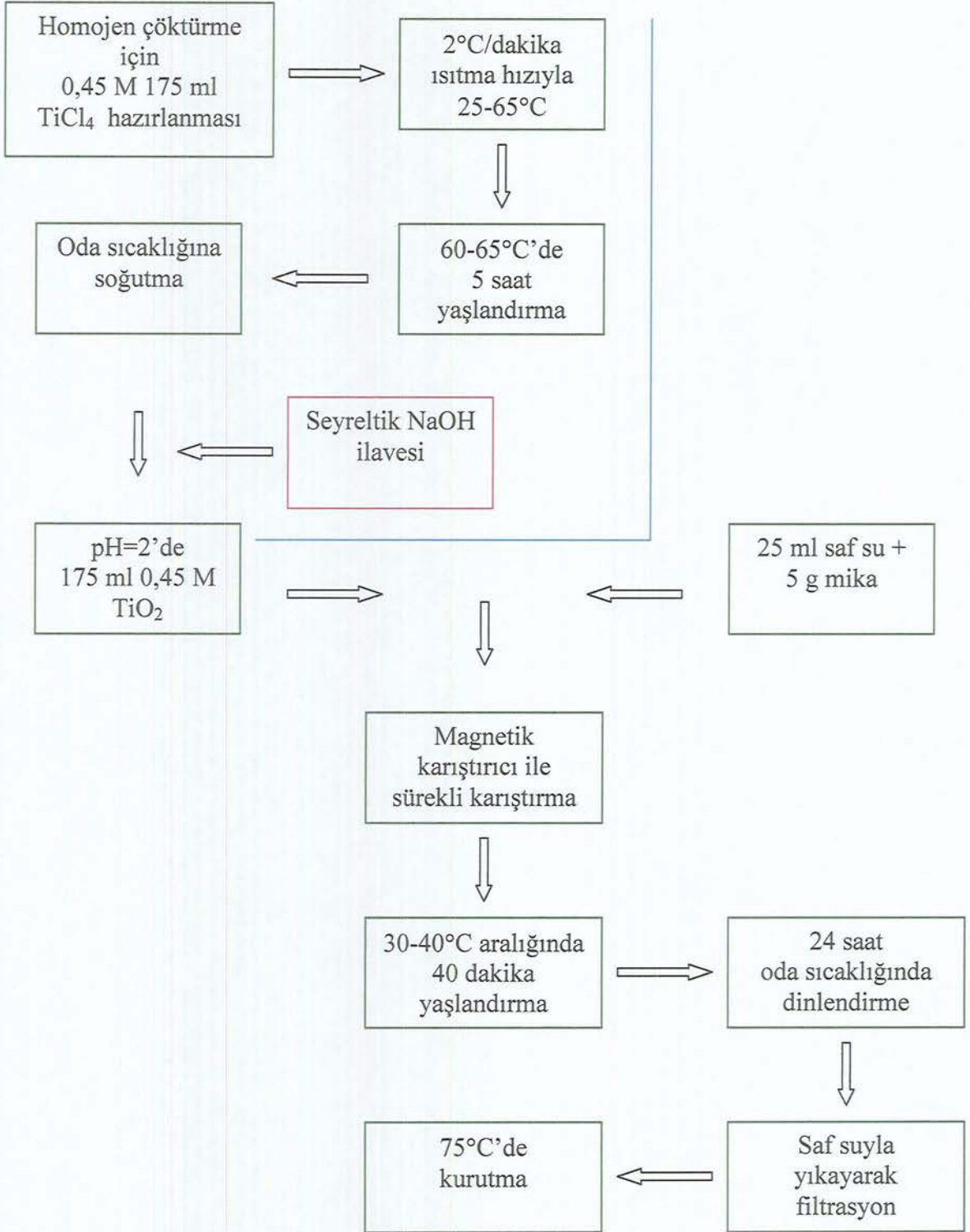
Ticari tozla yapılan denemelerde kaplama süreci için ideal pH değerinin yaklaşık 2,40 seviyesinde olduğu görüldü. Homojen çöktürme yöntemiyle sentezlenen toz, sentezlendiği çözeltiden alınmaksızın, NaOH (saf peletler, Şişecam, Mersin) ilavesiyle asitliği bu düzeye getirilerek mika süspansiyonu ile karıştırıldı. Homojen çöktürme yöntemiyle sentezde, istenilen kalınlıkta bir kaplama tabakası meydana getirmek için daha uygun tane boyutuna sahip rutil fazına ulaşmak üzere 65°C seviyesinde çalışıldı. TiO_2 çözeltisine NaOH ilavesi ve mika süspansiyonun eklenmesi, pH değerini daha büyük kesinlikle tespit edebilmek amacıyla oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Zaten ticari tozla yapılan denemelerde, oda sıcaklığında çalışmanın bir sakıncası olmadığı görülmüştü. Oda sıcaklığında kütlece mika- TiO_2 oranı, 0,67/1; 1/1 ve 1,5/1 kesirleriyle çalışıldı. Sentez süreci Şekil 6.3'te özetlenmiştir.



Şekil 6.1. Homojen Çöktürme Süreci



Şekil 6.2. Hetero-tutunma süreci



Şekil 6.3. Laboratuarda sentezlenen TiO_2 ile hetero-tutunma

6.3. Heterojen Çekirdeklenme Mekanizmasını Kullanan Süreçler

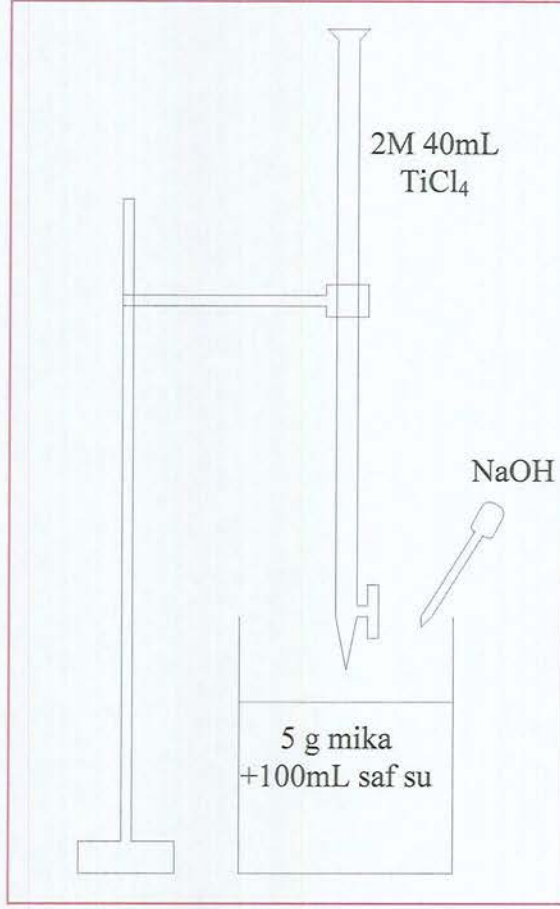
Kaplama tabakası oluşturmak için heterojen çekirdeklenme mekanizmasının kullanıldığı çalışmalar iki alt başlıkta incelenebilir. TiO_2 çekirdeklerinin oluşumu ve büyümesinin mika taneleri üzerinde gerçekleşmesini sağlayacak biçimde çözeltinin pH'ının sürekli denetim altında tutulduğu ilk sınıf ve çekirdek oluşumunun mika taneleri üzerinde başlamasını gerçekleştirecek konsantrasyonun arandığı ikinci sınıf denemeler. Aşağıda aynı mekanizmayı kullanan bu iki farklı yaklaşım üzerine kurulan deneyler ayrıntılarıyla sunulmaktadır.

6.3.1. Asitliğin Denetlenmesiyle Heterojen Çekirdeklenme

Bu başlıkta yapılan çalışmalarda “6,280,520 B1” kodlu ABD patenti örnek alındı. Bu patentte S. Andes, D.Brückner, G.Fuchs-Pohl, M.Kuntz, G.Pfaff ve R.Vogt'un çok tabakalı lüsterli pigmentlerin sentezlenmesi için önerdikleri yöntem şu şekilde özetlenebilir.

100 gram grafit (C) yaprağı 2 litre saf su içerisinde çözülür, çözelti karıştırılarak $75^{\circ}C$ 'ye ısıtılır. %37'lik HCl ilavesiyle pH 2,2 noktasına çekilir. 550mL sulu $TiCl_4$ çözeltisi (400gram $TiCl_4/L$) 280 dakika içerisinde bu çözeltiye damla damla ilave edilir. Bu süre içerisinde %32'lik NaOH çözeltisi yardımıyla pH 2,2 noktasında sabit tutulur. $TiCl_4$ ilavesi sona erdiğinde, çökmenin tamamlanması için, sentez sıcaklığında 45 dakika daha beklenir. Ardından, karışım oda sıcaklığına soğutulur, filtre edilir, saf suyla yıkanır ve $110^{\circ}C$ 'de kurutulur. N_2 atmosferinde $700^{\circ}C$ 'de 30 dakika kalsinasyonla süreç tamamlanır. Asitlik, pH=1,5-2,5 aralığında başka bir noktada da çalışılabilir. $TiCl_4$ çeşitli kütlelerde denenerek kaplama tabakasının kalınlığı değiştirilebilir [31].

Bu yöntem, bileşenlerin kütlece birbirlerine oranları korunarak daha küçük bir ölçekte laboratuvar şartlarına uyarlandı. Deney düzeneği Şekil 6.4'te gösterilmiştir.



Şekil 6.4. Asitlik denetimiyle Heterojen Çekirdeklenme

Kütlece mika/ TiO_2 oranı 0,67/1; 1/1 ve 1,5/1 kesirleriyle denenmiş, böylelikle farklı kaplama kalınlıklarına ulaşılmaya çalışılmıştır. Düzenekte gösterilen mika kütlesi 1/1 oranı içindir. Mika süspansiyonunun asitliği, seyreltik HCl ilavesi ile $\text{pH}=7,55$ noktasından $\text{pH}=2,05$ 'e düşürülmüştür. 2 M 40 ml TiCl_4 , damla damla 40 dakika içerisinde bu süspansiyona eklenmiş, bu süre içerisinde sürekli NaOH ilavesi ile pH değeri korunmuştur. 40 dakikalık ek bir yaşlandırma süresi sonunda, sentezlenen toz filtrasyonla çözeltiden alınmış ve 75°C 'de kurutulmuştur.

6.3.2. Konsantrasyon Değişimiyle Heterojen Çekirdeklenme

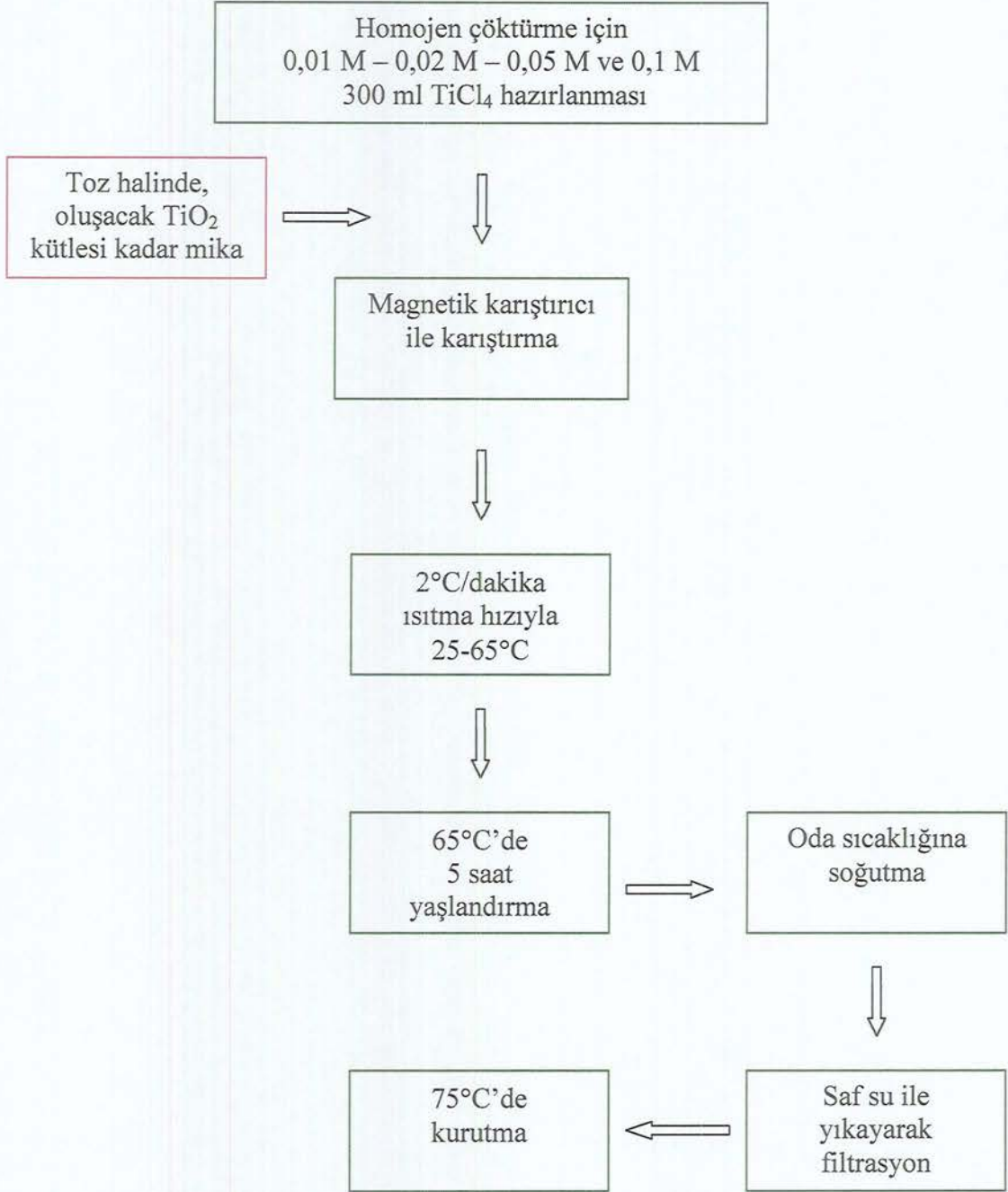
Bu deneme sınıfında, $TiCl_4$ çözeltisi için, titanyum dioksit oluşumunda homojen çekirdeklenme sınırının altında kalan, ancak yabancı bir fazın varlığında kaplama tabakası oluşturmaya yeter verimlilikte bir dönüşüm sağlayan konsantrasyon aralığı bulunmaya çalışılmıştır. Bu durumda, TiO_2 kendi serbest çekirdekleri üzerinde değil, altlık olarak kullanılan mika yaprakları üzerinde gelişecektir. Homojen çöktürme yöntemiyle 0,01M; 0,02M; 0,05M ve 0,1M olmak üzere dört farklı $TiCl_4$ konsantrasyonunda çalışılmış, mika taneleri toz halde ve %100 verimlilikte oluşması beklenen TiO_2 miktarına eş kütlede başlangıç çözeltilerine eklenmiştir. Sentez basamakları Şekil 6.5'te görülebilir.

6.4. Birleşik Çalışma

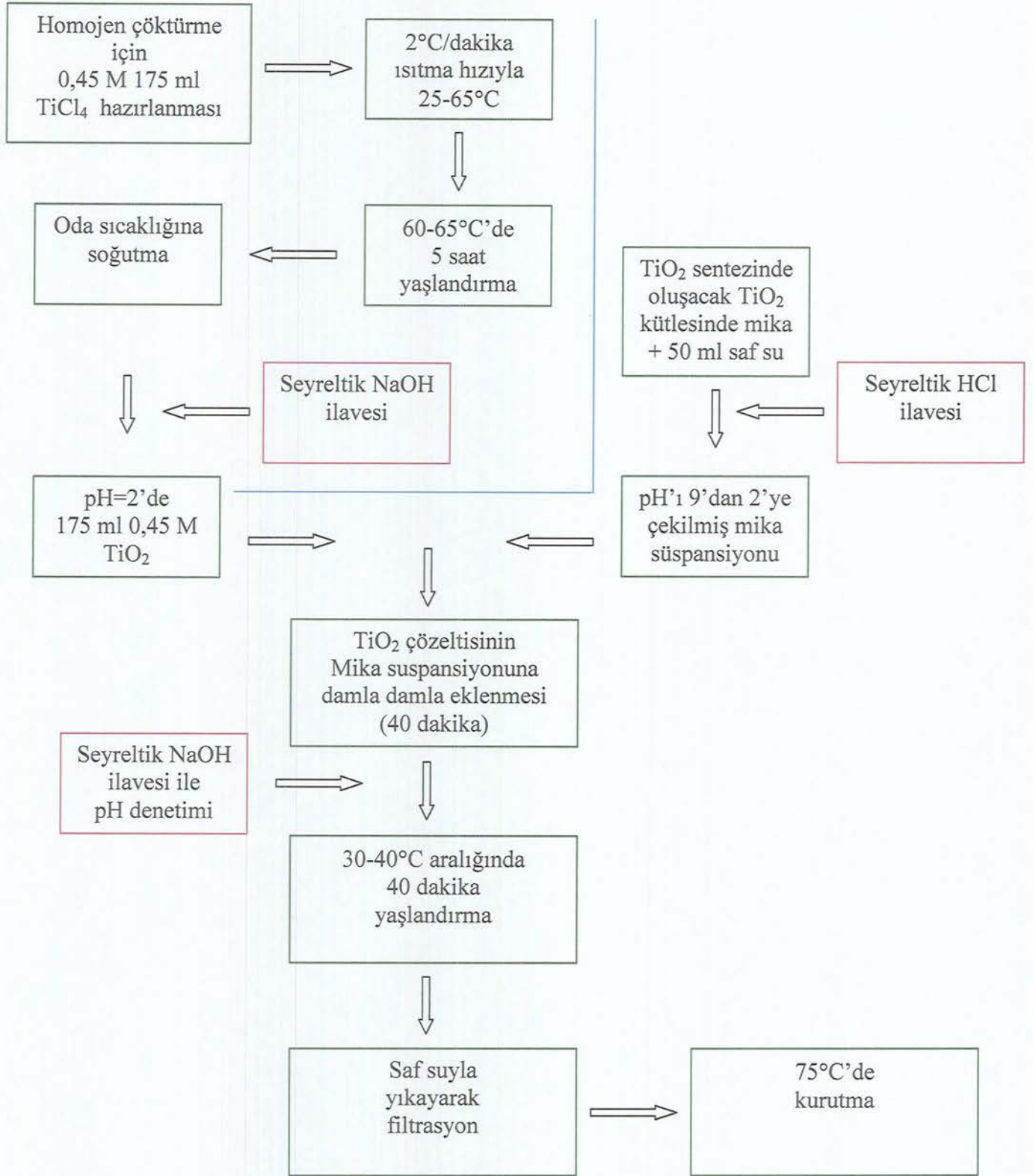
Bu deneme grubu için kullanılan yöntem, asitlik denetimiyle Heterojen Çekirdeklenme çalışmasında örnek alınan US 6,280,520 B1 patentinin önerdiği sürecin hetero-tutunma mekanizmasına uyarlanmasıyla oluşturuldu.

Homojen çöktürme yöntemiyle $65^{\circ}C$ 'de sentezlenen titanyum dioksit tozunun asitliği, sentezlendiği çözeltiye seyreltik NaOH ilavesiyle pH=2 noktasına getirildi.

Bu çözelti, asitliği HCl ilavesi ile yine pH=2 noktasına çekilen mika süspansiyonuna damla damla karıştırıldı. İki çözeltinin de pH'ı başlangıçta 2'de olmasına karşın, TiO_2 ilavesiyle mika süspansiyonunun pH'ında düşme gözlemlendi. Sentez süresince NaOH yardımıyla bu düşmenin önüne geçilmiştir. Bu yöntemle, kütlece mika- TiO_2 oranının 0,67/1; 1/1 ve 1,5/1 değerlerinde olduğu üç ayrı deneme yapıldı. Süreç basamakları Şekil 6.6'da görülebilir.



Şekil 6.5. Konsantrasyon değişimiyle heterojen çekirdeklenme süreci



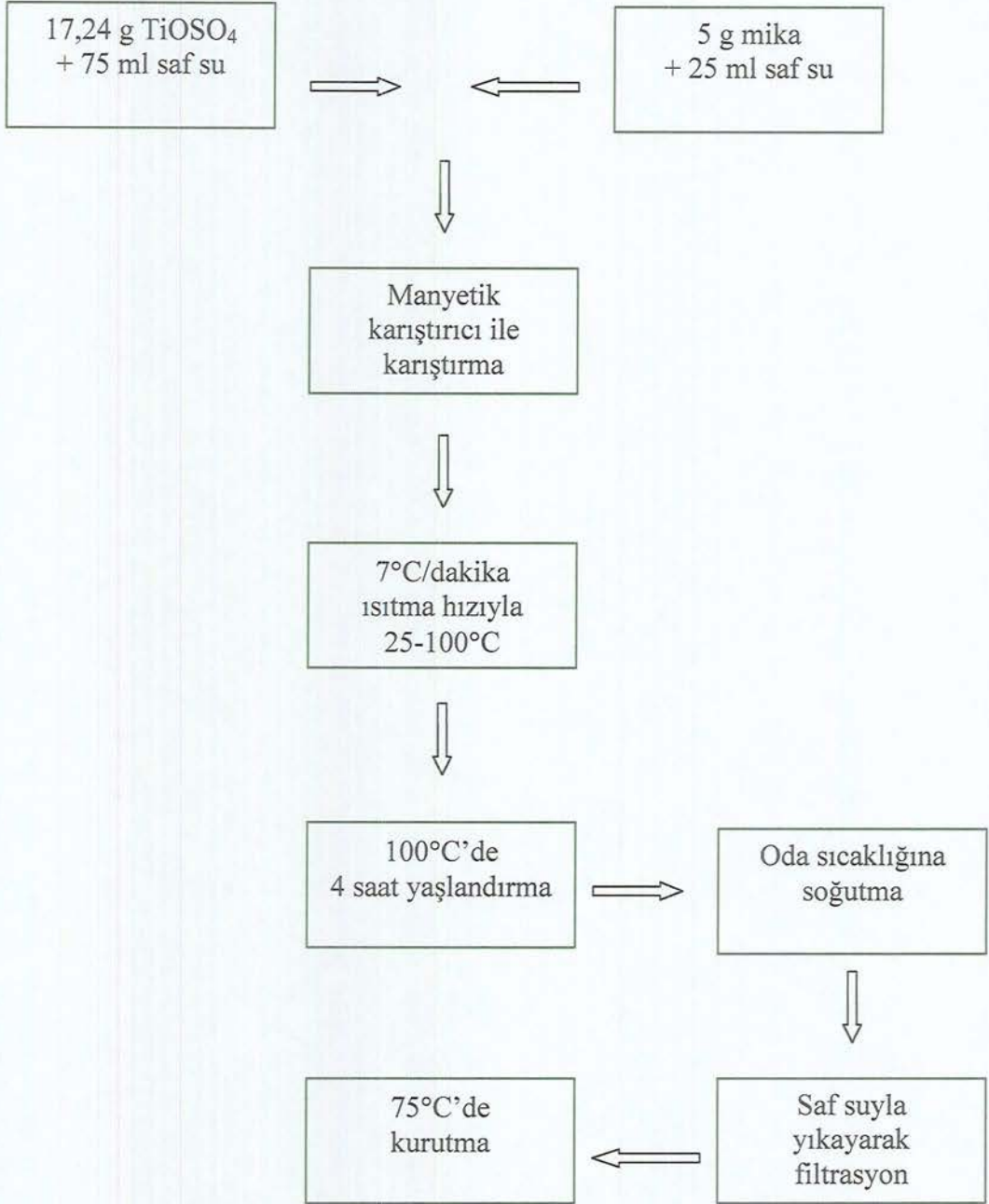
Şekil 6.6. Birleşik çalışma akım şeması

6.5. Titanilsülfat Denemesi

Titanilsülfatın -TiOSO_4 - titanyum klorüre kıyasla daha basit bir sentez süreci sunması dolayısıyla, sonuçları referans olarak kullanılmak üzere, bu tuzla da bir sentez denemesi yapıldı. Çalışma yöntemi, 4,623,396 kodlu ABD patentinden alındı. A.Kimura ve F.Suzuki'nin titanya-mika kompoziti oluşturmak üzere önerdikleri süreç aşağıdaki gibi özetlenebilir:

50 gram mika, 500 gram damıtılmış su içerisinde sürekli karıştırılarak dağıtılır. 208,5 gram %40'lık sulu titanilsülfat çözeltisi bu kaba ilave edilir. Karışım devamlı karıştırılarak kaynama noktasında 6 saat süreyle bekletilir, oda sıcaklığına soğutulur, filtre edilir, kurutulur ve kalsine edilir. Böylece 80 gram titanatlı mika (TiO_2 kaplı mika) elde edilir [44].

Görüldüğü gibi, başlangıç malzemesi olarak sülfat tuzu kullanıldığında, serbest oksit oluşumunu önlemek için herhangi bir tedbir almaya gerek yoktur. Diğer yandan, verimlilik son derece yüksektir. Bu süreç, yine bileşenlerin ağırlık oranları korunarak laboratuvar ölçeğine uyarlandı. Kütlelerinin %29'u kadar titanyumdioksit oluşturacak miktarda titanyum içeren titanilsülfat tozu (TiOSO_4 , Riedel de Haen, Seelze-Germany), 75mL su ile seyreltildi. Oluşacak TiO_2 'e eş kütlede mika tozu, 25mL saf su içerisinde çözüldü. İki çözelti karıştırıldı ve 100°C 'ye ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 4 saat bekletilen karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Filtre yöntemiyle çözültiden alınan tozlar etüvde kurutuldu. Çalışma yöntemi Şekil 6.7'de incelenebilir.



Şekil 6.7. Titanilsülfat denemesi

7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Başlangıç malzemelerinin analizi ve gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen tozların karakterizasyonu bu bölümde sunulacaktır. Sonuçların sunulmasında, deneysel yöntemlerin açıklandığı önceki ünite de takip edilen altbaşlık sırası gözetildiğinden, yöntemler ve sonuçlar eşleştirilerek izlenebilir.

7.1. Titanyum dioksit ve Mika Altlıkların Analizi

Bu başlıkta, önce homojen çöktürme yöntemiyle titanyum dioksit sentezinde ulaşılan sonuçlar aktarılacak, ardından, sonraki başlıklarda sonuçları açıklanacak olan tüm deney gruplarında altlık malzemesi olarak kullanılan mika tozunun özellikleri üzerinde durulacaktır.

7.1.1. Sentezlenen TiO_2 Tozunun Özellikleri

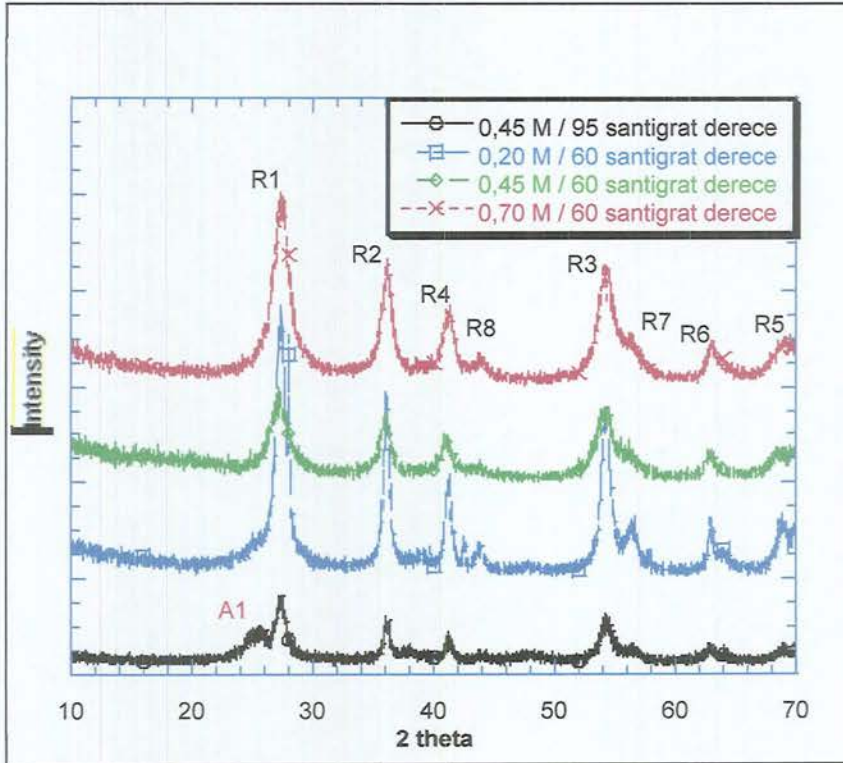
Titanyum klorür tuzundan titanyum dioksit sentezinde başlangıç çözeltisinin üç farklı konsantrasyonuyla (0,2 M, 0,45 M ve 0,70 M) 60°C sentez sıcaklığında çalışıldı. 0,45 M'lik deneme, 95°C sentez sıcaklığında tekrarlandı. Sentez süreçlerine ilişkin bilgiler Tablo 7.1.'de görülebilir.

Tablo 7.1. Farklı konsantrasyonda başlangıç çözeltileri için TiO_2 sentezi süreci

$TiCl_4$ Konsantrasyonu	Başlangıç Asitliği	Isınma Rejimi	Bulanma Başlangıcı	Sentez sıcaklığı ve süresi
0,20 M	pH=1,0	1,5°C/dakika	10 dak. İçinde	62°C'de 4,5 saat
0,45 M	pH=0,7	1,13°C/dakika	10 dak. İçinde	62°C'de 4,5 saat
0,70 M	pH=0,3	1,8°C/dakika	20 dak. İçinde	62°C'de 4,5 saat
0,45 M*	pH=0,8	10°C/dakika	85°C'de	95°C'de 4,5 saat

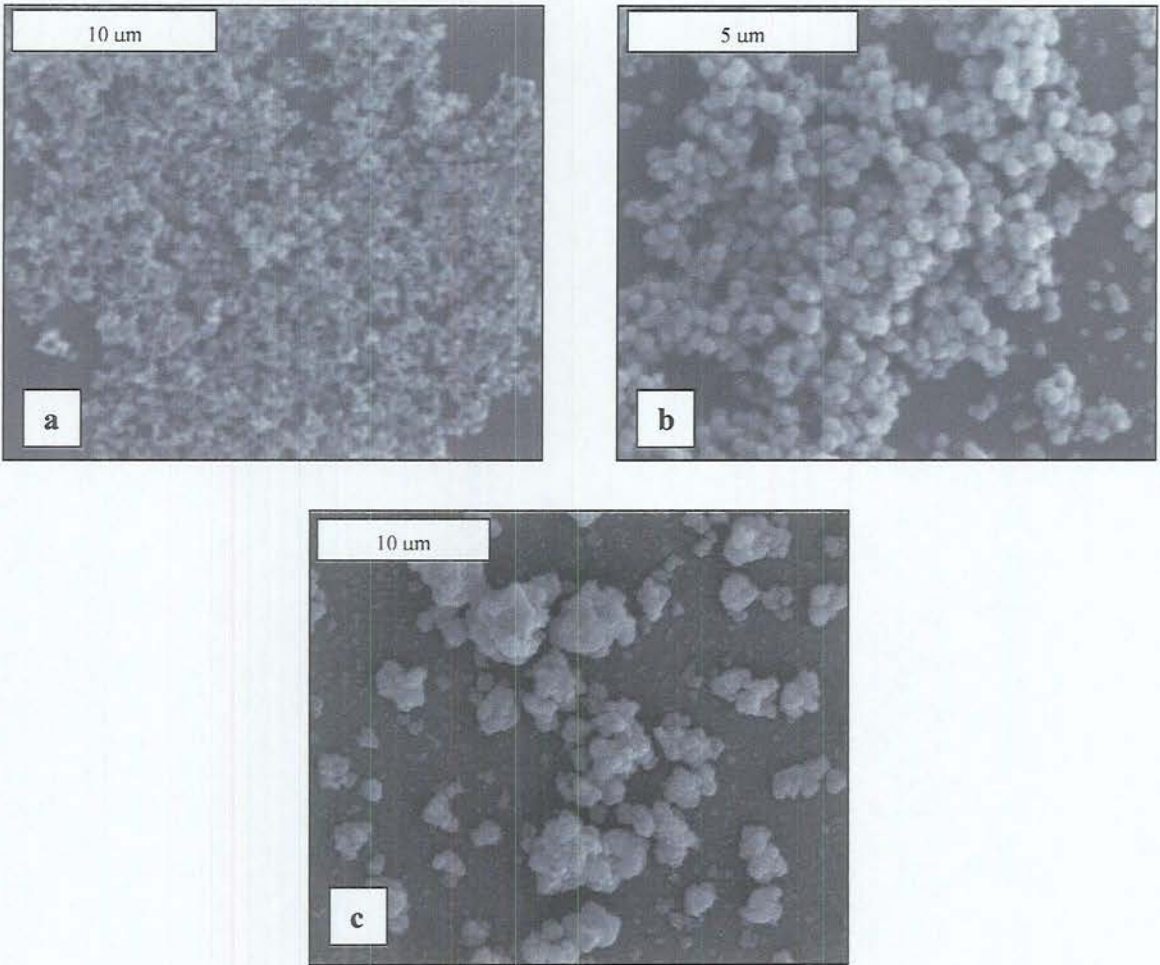
Asit karakterli TiCl_4 'ün konsantrasyonundaki artışla başlangıç çözeltisinin pH değeri düşmektedir. 0,2 M'lık çözelti için başlangıç asitliği $\text{pH}=1,0$ 'ken 0,7 M'lık çözelti için bu değer 0,30'dur. Sentez sıcaklığına ulaşıldıktan sonra, sentezin başladığına işaret eden bulanıklık oluşumu, 0,20 M ve 0,45 M konsantrasyonlarında ilk 10 dakika içerisinde, 0,70 M'de ise 20. dakikada gözlenmiştir. Bu denemeler için sentez sıcaklığı ve yaşlandırma süresi 62°C 'de 4,5 saattir. Sentez sıcaklığının oluşacak TiO_2 fazının üzerindeki etkisini anlamak için 0,45 M konsantrasyonda 95°C sıcaklığında yapılan çalışmada gözlenebilir bulanma, sentez sıcaklığına ulaşılmadan önce meydana gelmiştir. Sentez süresi yine 4,5 saattir.

Şekil 7.1'de verilen XRD analizlerinde görüldüğü gibi, her üç konsantrasyonda 60°C 'de 4,5 saatlik sentez süresiyle elde edilen titanyum dioksit tozu rutil fazındadır. Çözelti konsantrasyonunun 0,45 M'de tutulduğu denemenin 90°C 'nin üzerinde tekrarında anataz oluşumu gözlenmiş, ancak Kim, Park ve Jeong'un bu şartlar altında ulaştıkları biçimde saf anataz eldesi sağlanamamıştır.



Şekil 7.1. Homojen Çöktürme yöntemiyle sentezlenen tozların XRD analizi (R:rutil ve A:anataz piklerini göstermektedir)

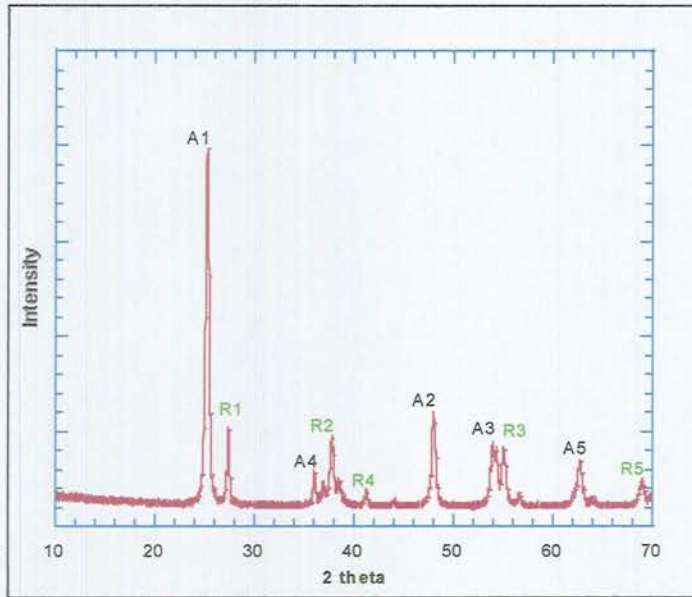
Şekil 7.2 'deki SEM resimleri, konsantrasyon değişiminin tane boyutu ve morfolojisini nasıl etkilediğini ortaya koymaktadır. Başlangıç çözeltisinin 0,45 M'de çalışılması ile ortalama boyutu 700 nm olan özdeş ve bağımsız tanelerden oluşan bir toz elde edilmiş, konsantrasyonun 0,70 M'e çıkarılmasının; Kim, Park ve Jeong'un makalesinde belirtildiği üzere aglomerasyona neden olduğu gözlenmiştir [26]. Kim ve ark. (1999) çalışmaları sonucunda Ti^{+} derişiminde 0,45 M'in altında çözeltinin hemen bulandığını, çökmenin verimsiz, çökeltinin düşük kristallikte ya da amorf olduğunu rapor etmiş olmalarına karşılık, 0,2 M konsantrasyonda yapılan denemede yüksek oranda TiO_2 dönüşümü, ve güçlü kristal pikleri elde edilmiştir. Yalnız, sentezlenen tozun tane boyutundaki düşmeyle birlikte aglomere olma eğiliminin arttığı görülmektedir.



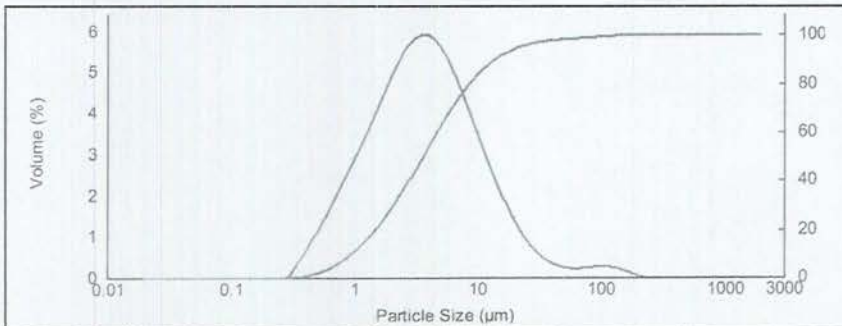
Şekil 7.2. Homojen Çöktürme yöntemiyle sentezlenen tozlar a) 0,2 M, b) 0,45 M ve c) 0,70 M başlangıç çözeltileriyle

7.1.2. Ticari TiO₂ Tozunun Özellikleri

Degussa firmasının P25 kodlu titanyum dioksit tozunun XRD analizi Şekil 7.3'te verilmiştir. Analiz sonucu, tozun hem rutil hem de anataz fazını içerdiğini göstermektedir. Tozu oluşturan tanelerin 30 nm boyutunda olduğu bilinmektedir. Şekil 7.4'te sunulan tane boyutu dağılımı grafiğinin 7,58 µm ortalama tane boyutu vermesi, aglomerasyonun ne denli büyük olduğunu ortaya koymaktadır. Bu görünüm, dağıtıcı katkısıyla uzun öğütme sürelerine karşılık değiştirilememiştir. Heterotutunma sürecinde ideal pH değerinin bulunması için yapılan deneylerde kısa sürede sonuca ulaşabilmek için bu tozdan faydalanılmış, ancak ilerleyen çalışmalarda, kaplayan fazın tane boyutu ve kristal yapısı üzerinde bütünüyle söz sahibi olabilmek için, homojen çöktürme yöntemiyle sentezlenen tozlar kullanılmıştır.



Şekil 7.3. Ticari TiO₂'in XRD analizi



Şekil 7.4. Ticari TiO₂'in tane boyut dağılımı.

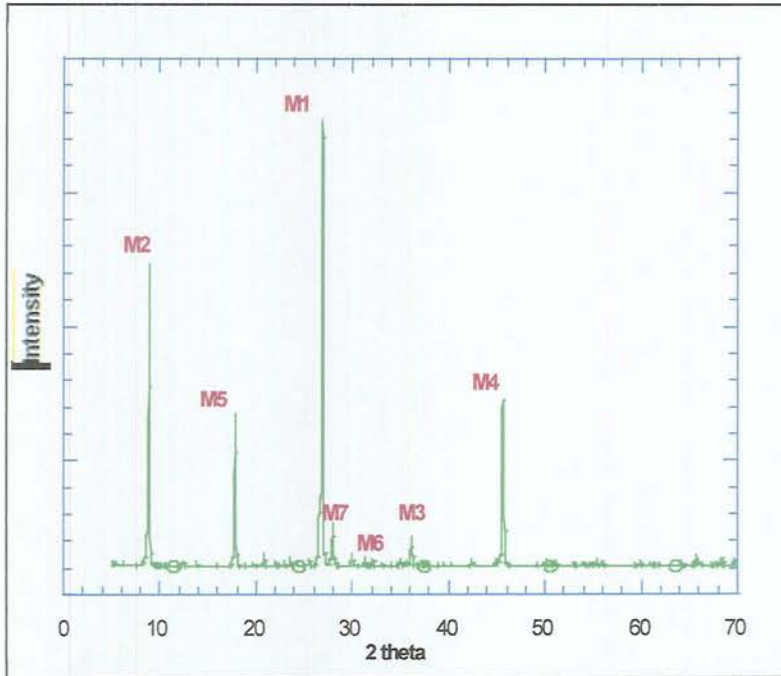
7.1.3. Mikanın Özellikleri

Sonraki bölümlerde sonuçları açıklanacak olan tüm deneylerde kullanılan mika tozu, Pacer Corporation firmasının A-325 kodlu ürünüdür. Tozun kimyasal bileşimi Tablo 7.2’de sunulmaktadır.

Tablo 7.2. Pacer A-325’in kimyasal analizi

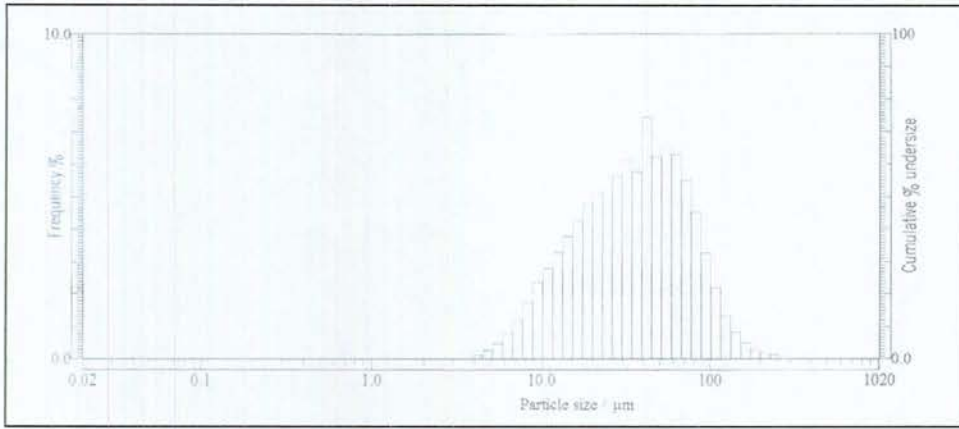
Oksit	Kütlece yüzde	Oksit	Kütlece yüzde
Silika (SiO ₂)	46,8%	Kalsiyum (CaO)	0,7%
Alumina (Al ₂ O ₃)	27,1%	Magnezyum (MgO)	1,3%
Demir (Fe ₂ O ₃)	3,1%	Fosfor (P ₂ O ₃)	0,2%
Demir (FeO)	1,2%	Sülfür (S)	0,02%
Soda (Na ₂ O)	2,5%	Su (H ₂ O)	0,31%
Potasyum (K ₂ O)	6,6%		

Şekil 7.5’te sunulan XRD analizi, tozun muskovit formunda olduğunu ortaya koymaktadır. Grafik üzerindeki harfler, muskovit kartında en güçlü piklerin hangi derecelere yerleştiğini göstermektedir.

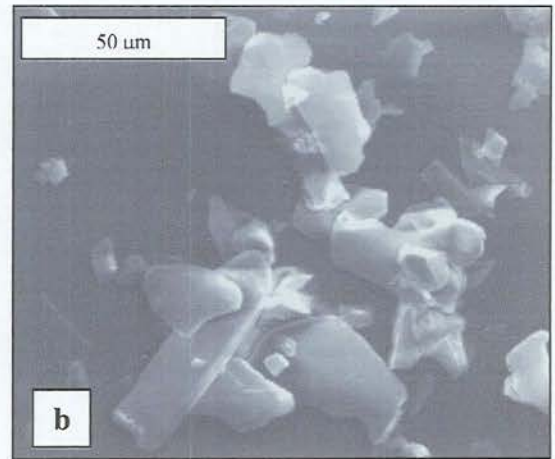
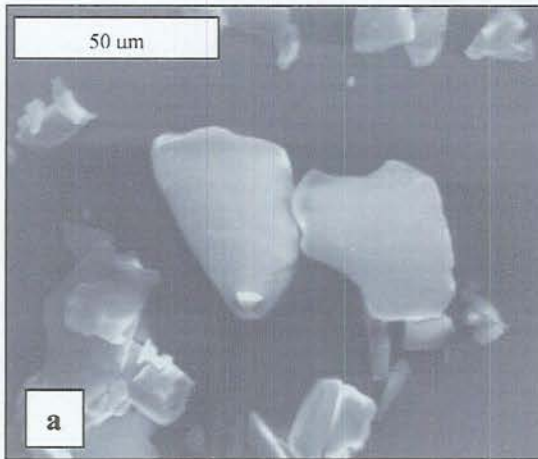


Şekil 7.5. Mikanın XRD analizi (M harfi muskovit piklerini işaretlemektedir)

Şekil 7.6’da verilen tane boyut grafiği, tozun 5 μm ile 200 μm arasında değişen boyutlara sahip tanelerden oluştuğunu ortaya koymaktadır. Dördüncü bölümde, katmanlı yapıyı oluşturacak malzemelerin seçimi başlığı altında, altlık olarak kullanılan tozun tane boyutunun 5-250 μm arasında seçilebileceği, ancak tane boyut dağılımının dar bir aralıkta tutulması gerektiği söylenmişti [21, 22]. Bu şartı sağlamak için, mika tozu 45 μm ve 63 μm ’lik eleklerle elenmiş ve deneylerde, bu iki elek arasında kalan malzeme kullanılmıştır. Tanelerin elemekten sonra çekilmiş SEM resimleri Şekil 7.7’de görülebilir.



Şekil 7.6. Mika tozunun tane boyut dağılımı



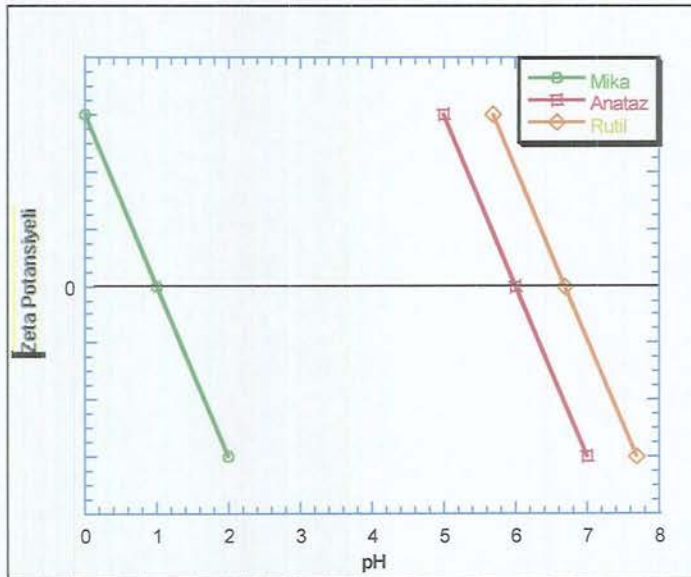
Şekil 7.7. a ve b. 45-63 μm 'luk elekler arasında kalan tozun SEM resimleri

7.2. Hetero-tutunma Grubu Sonuçları

Beşinci bölümün ikinci altbaşlığında, hetero-tutunma yöntemiyle çok katmanlı yapılar oluşturmada, süreci başlatan ve yürüten güç; kaplayan ve kaplanan yüzeylerin ters işaretli elektrik yüklerine sahip olması biçiminde tanımlanmıştı. Ayrıca yüzey yüklerinin, tozların içinde bulunduğu çözeltinin asitliği üzerinden kontrol edilebileceğinden söz edilmişti. Hetero-tutunma grubundaki çalışmalarda, ilkin ticari tozla, mika ve TiO_2 tanelerinin yüzey yüklerinin çözelti pH'ı ile nasıl değiştiği sorusunun yanıtı arandı. Laboratuar koşullarında sentezlenen tozla gerçekleştirilen çalışmalarda, bu ilk adımın sonunda belirlenen ideal pH değeri esas alındı. İki grupta yer alan çalışmaların sonuçları aşağıdadır.

7.2.1. Ticari tozla Hetero-tutunma

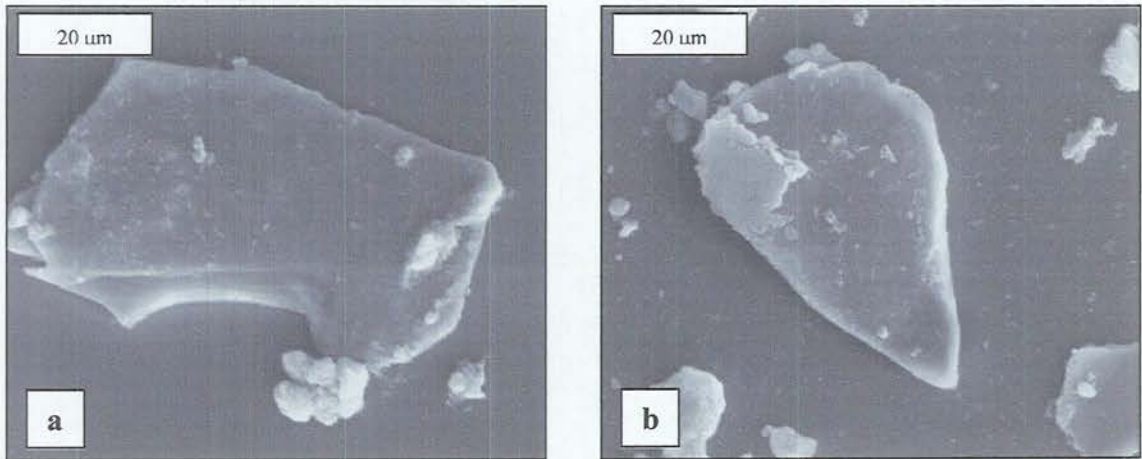
Mika altlıklar üzerinde düzgün bir TiO_2 tabakası oluşturmak için ideal asitliği tespit edebilmek üzere ticari titanyum dioksitle beş ayrı pH noktasında denemeler yapıldı. pH değerleri, mika ve TiO_2 'in iki kristal formunun izoelektrik noktaları gözönünde tutularak seçildi. Şekil 7.8'de de görüldüğü üzere, teorik olarak yüzeylerin farklı işaretlerle yüklenebilmesi için TiO_2 anataz fazındaysa pH=1-6, TiO_2 rutil fazındaysa pH=1-6,7 aralığında çalışılabilir. Ancak Şekil 7.8'de yer alan grafiğin



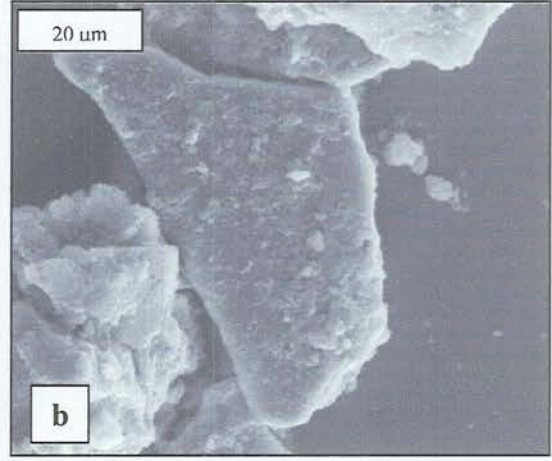
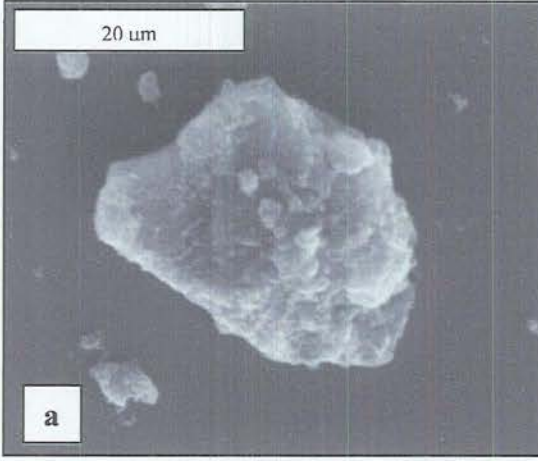
Şekil 7.8. Mika, anataz ve rutil için zeta potansiyelinin pH'a karşı değişimi (45, 46)

oluşturulmasında mika için kullanılan izoelektrik noktası, farklı kaynaklarda $\text{pH}=1-4$ aralığı ya da $\text{pH}=2,2$ noktası gibi değerlerle de ifade edilebilmektedir [47]. Diğer yandan, beşinci bölümde hetero-tutunma için tavsiye edilen pH seviyesinin, grafikte gösterilenden daha sınırlı bir seçme alanına, $\text{pH}=1,5-2,0$ arasına işaret ettiği hatırlanacaktır [41]. Deneylerde kullanılan tozların zeta potansiyelini ölçme şansı bulunamadığından, bu sistem için ideal pH seviyesinin netleştirilmesi, ticari tozla yapılan denemelerle gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

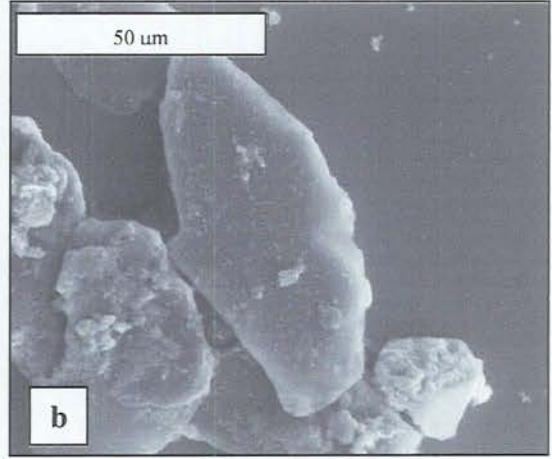
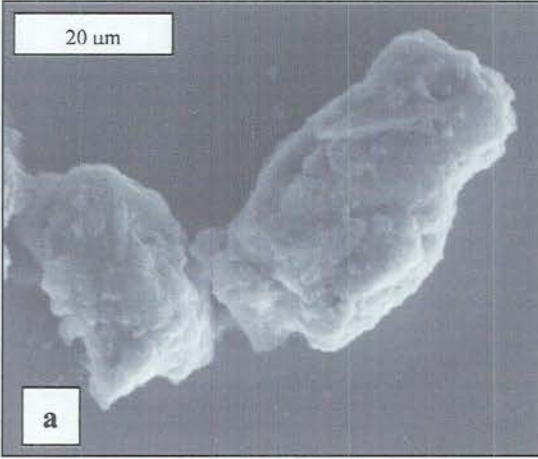
Ticari titanyum dioksitle beş ayrı pH değerinde gerçekleştirilen denemelerde, iki uç noktada, $\text{pH}=0,8$ ve $\text{pH}=6,2$ 'de mika tanelerinin hemen hiç kaplanmamış oldukları görüldü (Şekil 7.9). $\text{pH}=1,6$ ve $\text{pH}=3,80$ noktalarında ise hiç kaplanmamış mika yapraklarının yanında büyük yığınlar halinde titanyum dioksit kütleleriyle kaplanmış altlıklar bulunduğu gözlemlendi (Şekil 7.10. ve Şekil 7.11.). $\text{pH}=2,4$ noktasında, kısmen kaplanmış yaprakların da varlığına karşılık, genel görünüm, mika yüzeylerinin düzgün bir TiO_2 tabakasıyla kaplanmış olduğuna işaret etmektedir (Şekil 7.12). $\text{pH}=0,8$ değeri mikanın, $\text{pH}=6,3$ ise TiO_2 'in izoelektrik noktasına komşudur. Dolayısıyla, bu iki asitlikte ya mika yüzeyleri ya da TiO_2 taneleri neredeyse yüksüzdür. $\text{pH}=1,6$ ve $\text{pH}=3,80$ 'de her iki katmanı oluşturacak toz yüzeyleri de yüklenmiş, ancak taraflardan birinin (izoelektrik noktası daha uzakta olanın) taşıdığı aşırı yükler, TiO_2 taneleri ile, onlarla ilk karşılaşan altlıkların yığınlar halinde birleşmelerine ve diğer altlıkların hemen hiç kaplanamamasına sebep olmuştur. $\text{pH}=2,4$ noktasında alınan olumlu görünüm ise, yüzey yüklerinin ters ve eşit büyüklükte olması ile açıklanabilir.



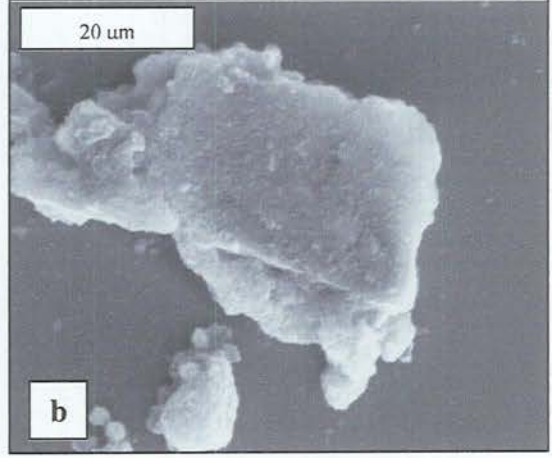
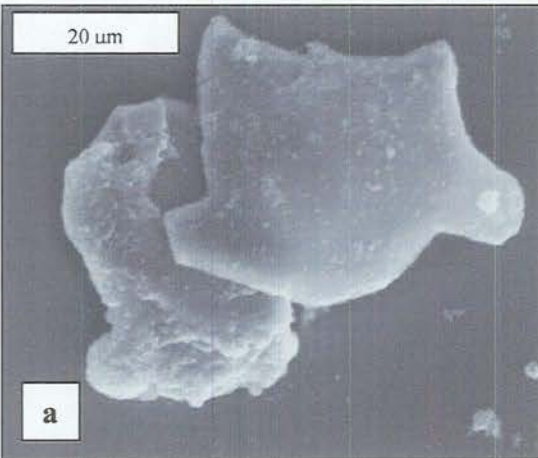
Şekil 7.9. a) $\text{pH}=0,8$ 'de ve b) $\text{pH}=6,3$ 'te altlıklar kaplanmamıştır



Şekil 7.10. pH=1,6'da a) yığınlar halinde kaplanmış ya da b) kaplanmamış altlıklar



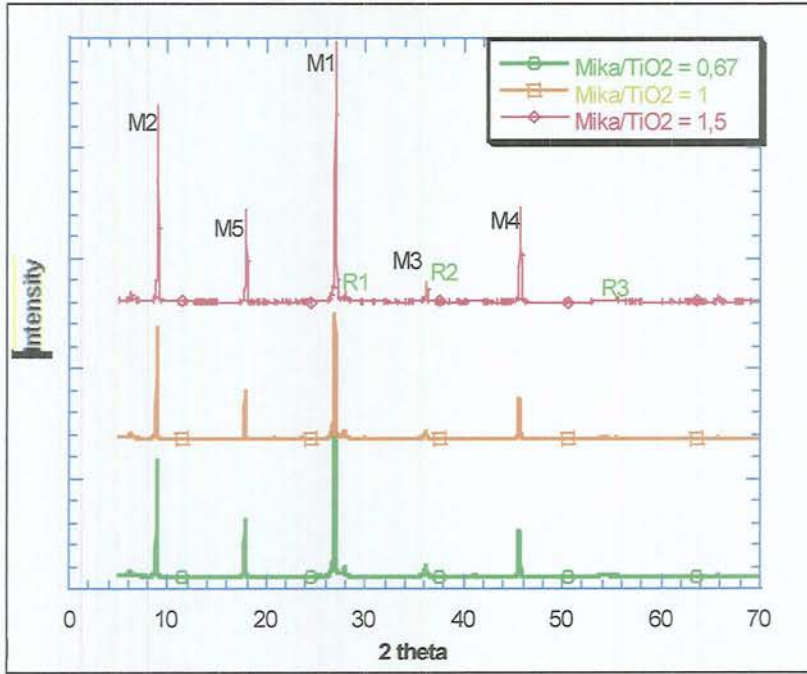
Şekil 7.11. pH=3,8'de a) yığınlar halinde kaplanmış ve b) kaplanmamış mikalar



Şekil 7.12. pH=2,4'te kısmen kaplanmış mikaların da varlığına karşılık (a), genel görünüm b'deki gibi düzgünce kaplanmış yüzeylerden oluşmaktadır

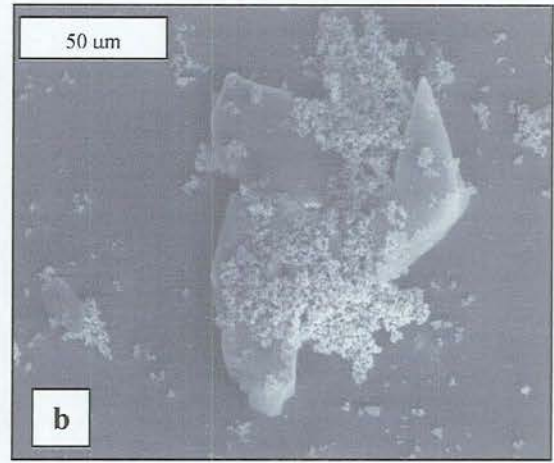
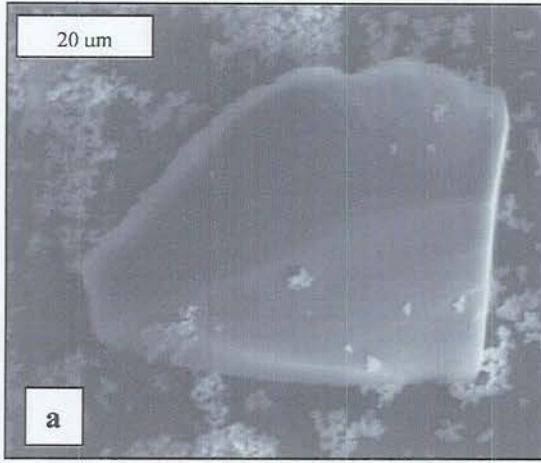
7.2.2. Sentezlenen TiO₂ ile Hetero-tutunma Sonuçları

Sentezlenen tozla yapılan denemelerde kütlece mika/TiO₂ oranı üç farklı değerde çalışılarak, kaplama tabakasının kalınlığının bu oran üzerinden denetlenmesine uğraşıldı. XRD analizi, muskovit ve rutil fazında titanyum dioksit pikleri göstermektedir. Bileşenlerin kütlece değişen oranlarına karşılık, XRD analizine ait piklerin şiddetinde kurallı bir değişiklik gözlenmemektedir (Şekil 7.13).

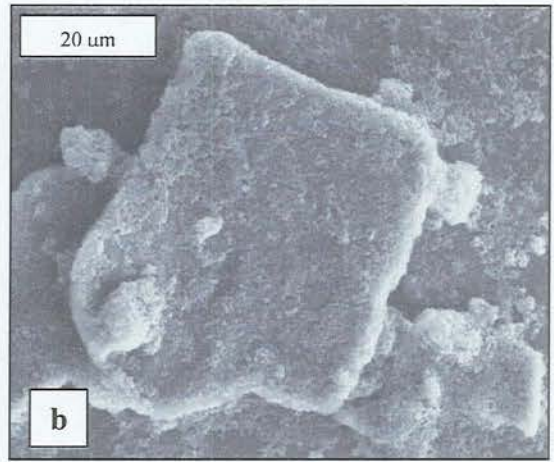
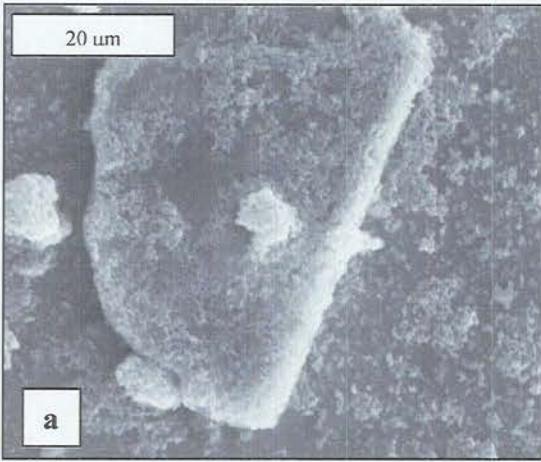


Şekil 7.13. Sentezlenen tozla hetero-tutunma XRD analizleri

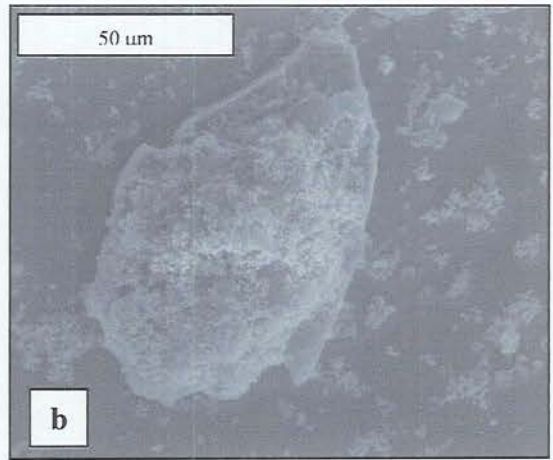
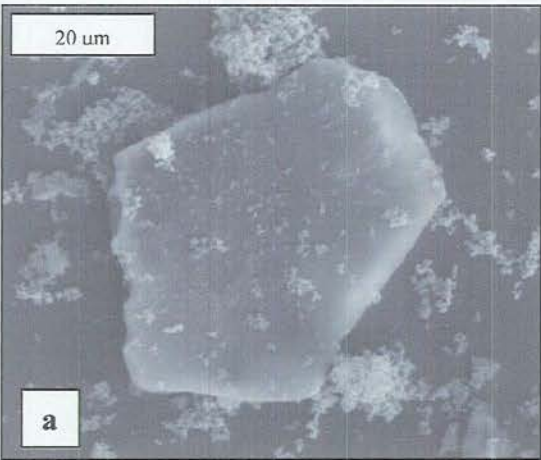
SEM resimleri özellikle kütlece mika/TiO₂ oranının 1'e eşit olduğu çalışmada, TiO₂ tozlarının mika yüzeylerini düzgünce örtüğünü göstermektedir (Şekil 7.15). Kapsama tabakasının kalınlığının, bileşenlerin kütlece oranlarının değiştirilmesiyle kontrol edilebileceği dördüncü bölümde söylenmişti [21]. Ancak deneysel çalışmada, kaplama kalınlığı, değişen mika-TiO₂ kütleleri oranının fonksiyonu haline getirilememiş, tüm titanyum dioksitin mika yüzeylerine tutunması sağlanamadığından, kütlece oranın 0,67/1 ve 1,5/1 olarak belirlendiği çalışmalarda daha kötü yüzey görünümleri alınmıştır (Şekil 7.14 ve Şekil 7.16).



Şekil 7.14. Mika/ TiO_2 oranı 0,67’de çalışıldığında altlıklar a) hiç kaplanmamış ya da b) değişken kalınlıkta ve örtücü olmayan bir tabaka ile kaplanmışlardır.



Şekil 7.15. a) ve b) kütlece Mika/ TiO_2 1’e eşitken kaplanan tozların görünümü



Şekil 7.16. a ve b) Mika/ TiO_2 oranı 1,5’e çıkarıldığında da kaplama kalitesi düşmüştür.

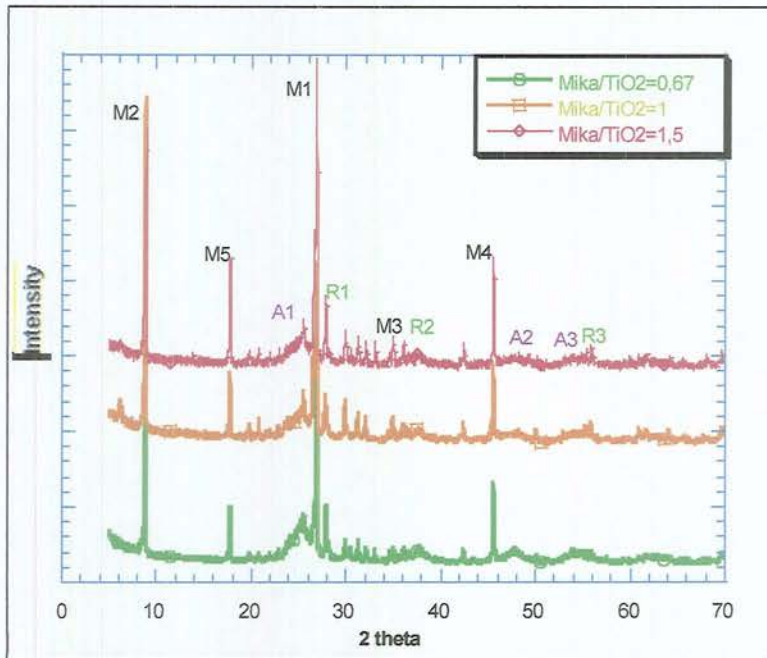
7.3. Heterojen Çekirdeklenme Grubu Sonuçları

Heterojen çekirdeklenme grubunu oluşturan denemeler, titanyum dioksit çekirdeklerinin doğrudan doğruya mika altlıklar üzerinde oluşturulmaya çalışıldığı iki gruptur. İlk grupta, çekirdek oluşumunun mika yüzeylerini tercih etmesi için çözelti asitliği düzenlenmeye çalışılmış, ikinci grupta ise, derişimin etkisi incelenmiştir.

7.3.1. Asitliğin Denetlenmesiyle Heterojen Çekirdeklenme

Toz sentezi ve sentezlenen tozun çökmesi, aşırı doygun çözeltide çekirdek oluşumu ve tane büyümesinin sonucudur. Bu aşırı doygunluk noktasına ulaşmak için, çözelti (homojen çöktürme ile TiO_2 sentezinde olduğu gibi) çözünürlüğünü azaltacak yönde bir sıcaklık ya da basınç farkına maruz bırakılır ya da çözeltide çözünürlüğü azaltacak bir kimyasal reaksiyon meydana getirilir. Bir başka yöntem ise çözeltinin asitliğini, sentezlenmek istenilen tozun çözünürlüğünün en düşük olduğu pH seviyesine getirmektir*. Bu mantık, bu başlıkta yer alan süreçlerin de temelidir [37]

XRD analizi sonuçları, bileşenlerin üç farklı oranına karşılık özdeş şiddette muskovit, anataz ve rutil piklerine işaret etmektedir (Şekil 7.17).

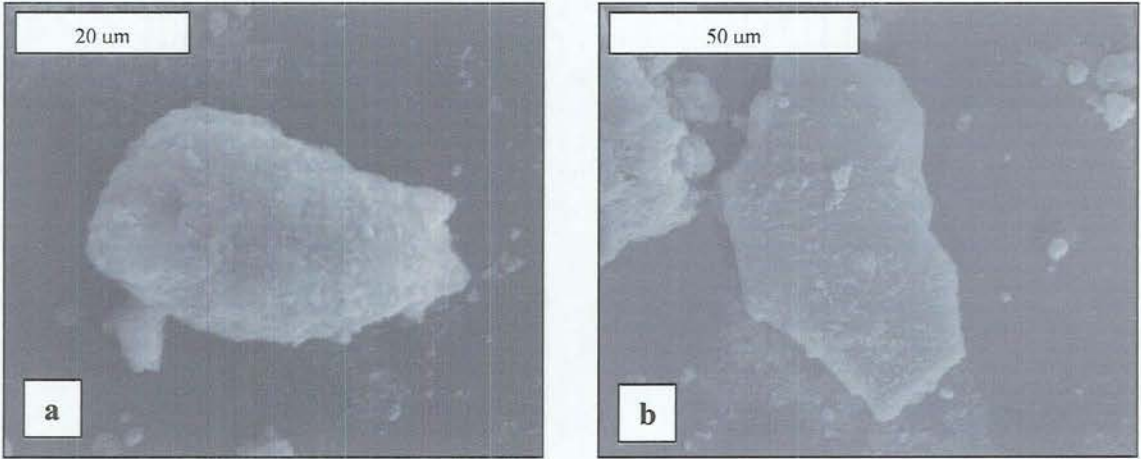


Şekil 7.17. Asitlik denetimiyle heterojen çekirdeklenme için XRD analizleri

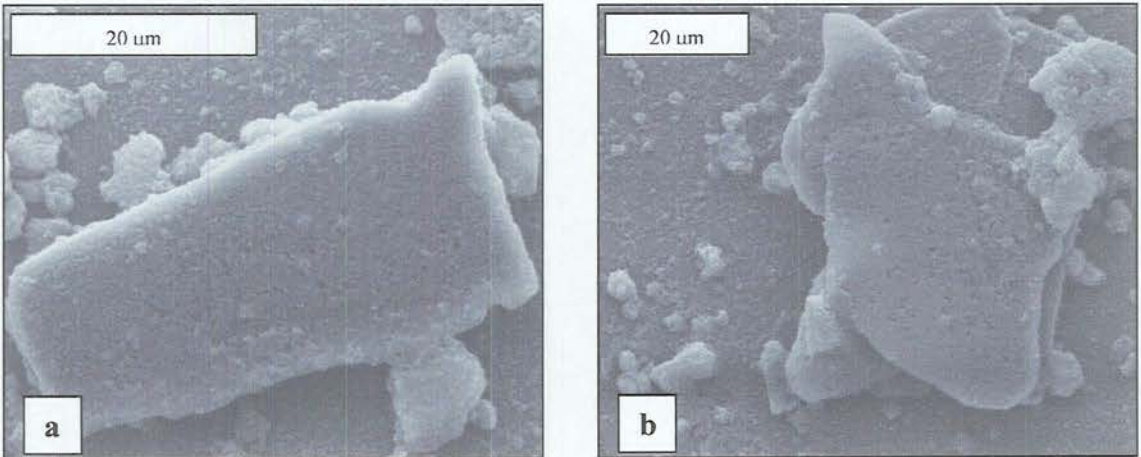
* pH değeri 2,3'te çalışılmıştır. Hetero-tutunma deneylerinde, tozların izoelektrik noktaları temel alınarak ulaşılan ideal pH seviyesi ile benzerlik göstermesine karşılık, bu kez pH'ın bu noktada tutulması, Ti-O faz diyagramı ile ilişkilidir. Detaylı bilgi için: bkz. Ek 1.

Beşinci bölümde, mika yaprakları üzerinde rutil fazını çekirdeklendirmenin güçlüğünden, mika altlıklar üzerinde çekirdek oluşumunun, anataz fazında gerçekleşeceğinden söz edilmişti. XRD analizi sonucunda anataz fazının bulunması, TiO_2 çekirdeklerinin mika yüzeyleri üzerinde oluştuğunu, dolayısıyla, pH desteğine karşılık etken mekanizmanın hetero-tutunma değil, heterojen çekirdeklenme olduğunu desteklemektedir. Grafiğin rutil piklerine de işaret ediyor olması, serbest TiO_2 'in varlığını düşündürmektedir.

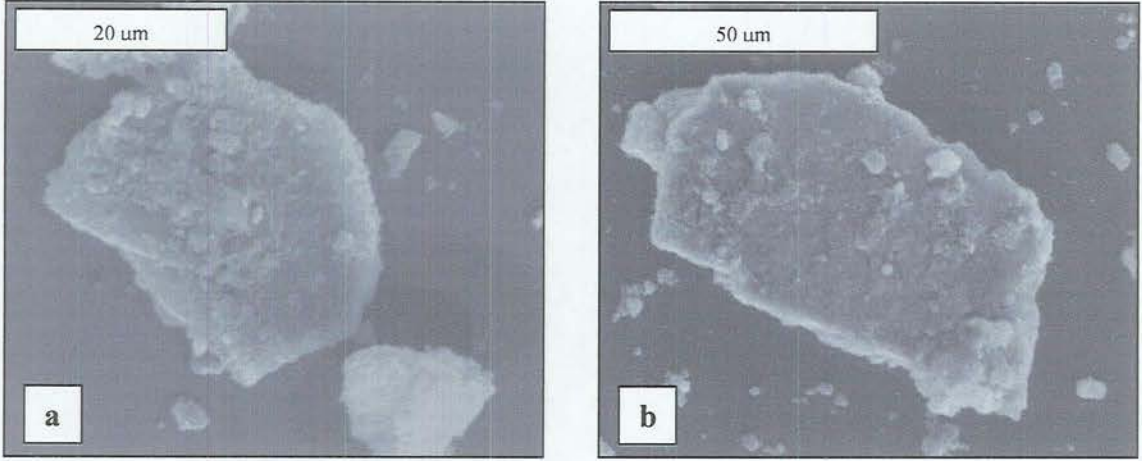
SEM resimleri, özellikle kütlece mika/ TiO_2 oranı 1/1'de çalışıldığında, titanyum dioksitin mika yapraklarını son derece düzgün ve örtücü bir katman halinde kapladığını göstermektedir (Şekil 7.19). Sentez sürecinde serbest TiO_2 oluşumunun önüne geçilemediğinden, kaplama tabakasının kalınlığı yine başlangıç malzemelerinin kütlece oranının fonksiyonu kılınamamış, değişen oranlar görünümü daha az muntazam hale getirmiştir (Şekil 7.18 ve Şekil 7.20).



Şekil 7.18. Mika/ $\text{TiO}_2=0,67/1$ 'de a) bütünüyle kaplanmış altlıklarla birlikte b) kaplanmamış mika taneleri de mevcuttur.



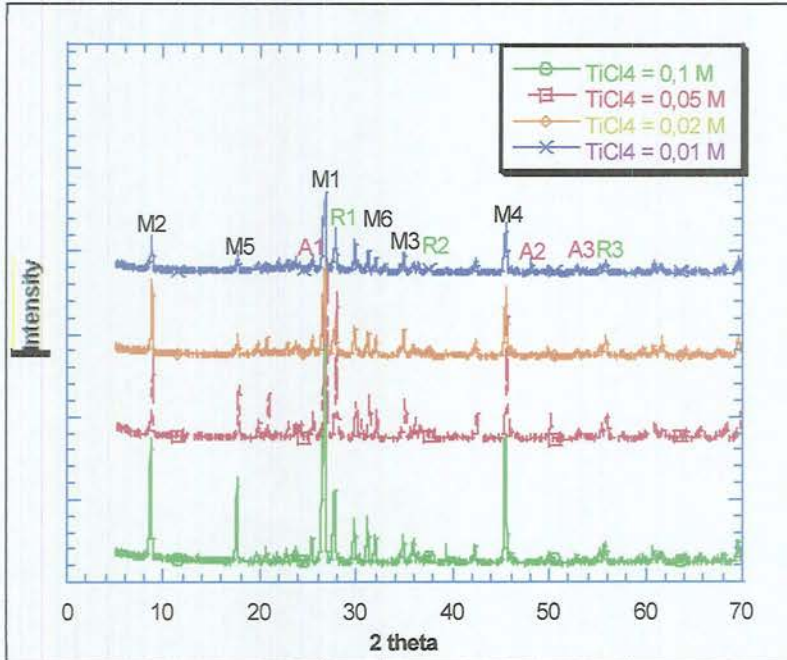
Şekil 7.19. a ve b) asitlik denetimiyle heterojen çekirdeklenme (Mika/ $\text{TiO}_2=1/1$)



Şekil 7.20. Mika/TiO₂=1,5/1'de de a) kaplanmış altlıkların yanında b) kısmen kaplanmış ya da kaplanmamış altlıklar bulunmaktadır

7.3.2. Konsantrasyon Değişimiyle Heterojen Çekirdeklenme

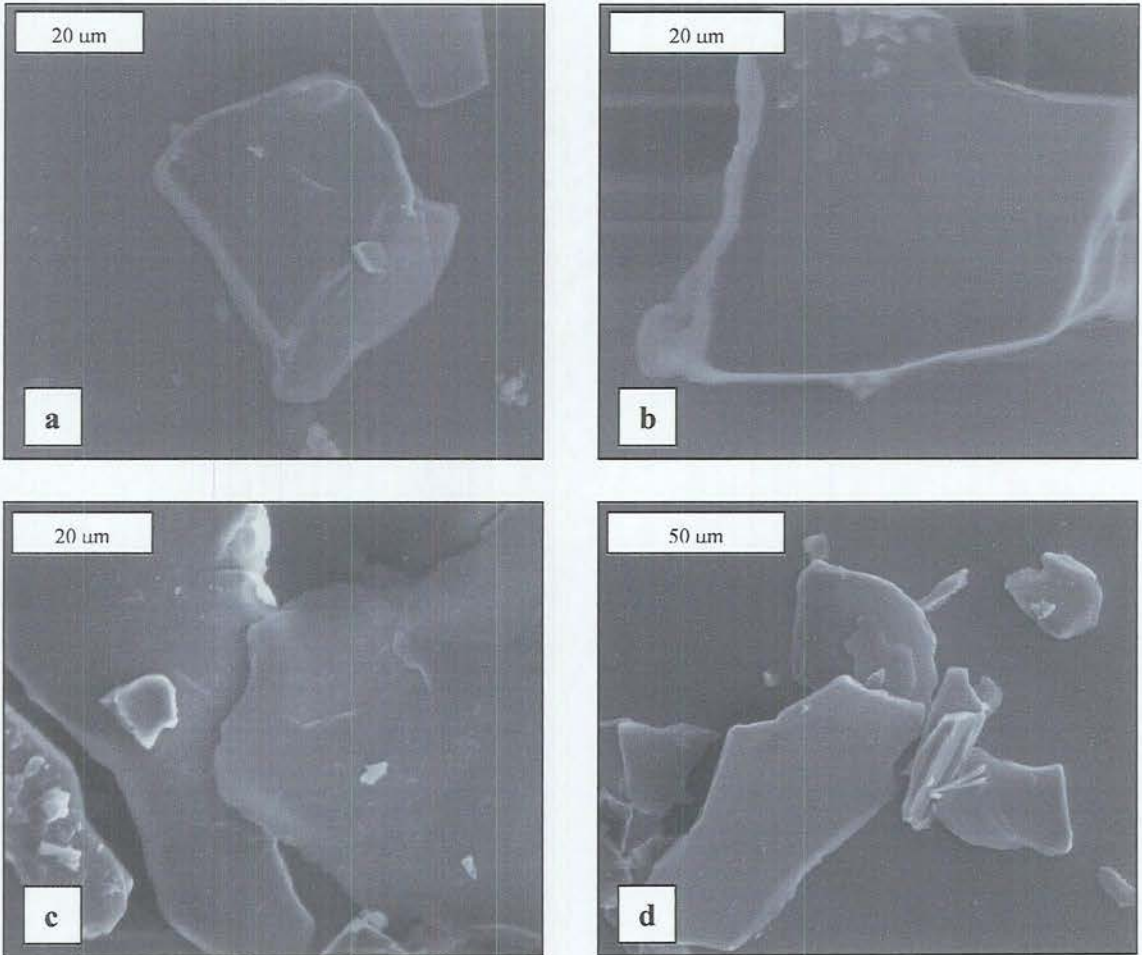
Heterojen çekirdeklenme için doğru başlangıç konsantrasyonunun arandığı bu denemelerin XRD analizinde, asitlik denetimiyle heterojen çekirdeklenme deneylerinin sonuçlarına benzer biçimde, muskovit piklerinin yanında, rutil ve anataz pikleri görülmektedir (Şekil 7.21).



Şekil 7.21. Konsantrasyonla heterojen çekirdeklenme için XRD analizleri

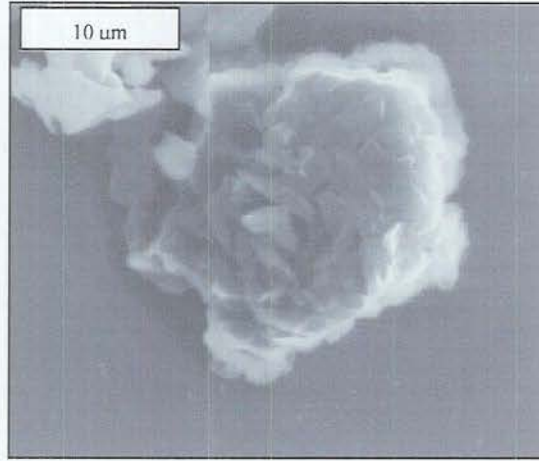
Sun-Jae Kim ve arkadaşlarının homojen çöktürme yöntemiyle sentezde Ti^{+} derişiminde 0,45 M'ın altında çalışılması halinde çökmenin verimliliğinin düşeceği bulgusuna ulaştıkları, bununla birlikte, deneysel çalışmalarla TiO_2 sentezinde, homojen çöktürme yöntemi ile 0,2 M'lık başlangıç çözeltisi kullanılarak yüksek verimlilikte ve güçlü kristal piklere sahip toz eldesinin gerçekleştirildiği, bölüm 7.1'de belirtilmişti. Bu veriler doğrultusunda, konsantrasyon değişimi ile heterojen çekirdeklenme deneyleri, en büyük başlangıç derişiminin 0,1 M'de tutulduğu dört konsantrasyonla çalışılmış, ve dört denemede de XRD analizi sonucunda TiO_2 'e ait kristal pikleri alınmıştır.

Dört farklı konsantrasyona ait SEM resimleri Şekil 7.22'de görülebilir. SEM resimlerinde, mika tanelerinin şeffaf yüzeylerini örten bir katman ayırt edilememekte, bununla birlikte, serbest TiO_2 tanelerine de rastlanamamaktadır.



Şekil 7.22. Heterojen çekirdeklenme denemeleri. a) $TiCl_4$ konsantrasyonu 0,1 M; b) 0,05 M; c) 0,02 M ve d) 0,01 M

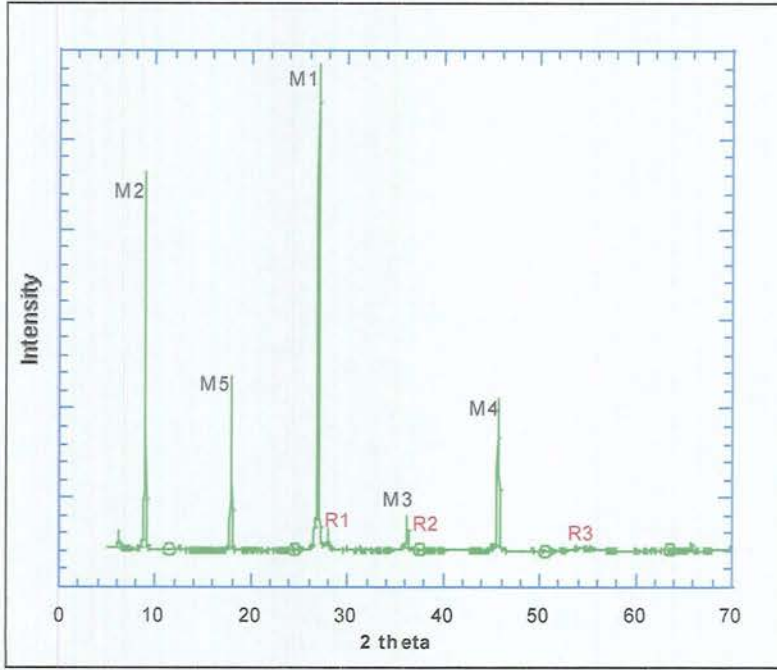
XRD analizlerinin anataz piklerine işaret ediyor olması ve 0,01 M TiCl_4 konsantrasyonunda bazı mika tanelerinin yüzeyinde sonuçları daha sonraki altbaşlıklarda açıklanacak titanilsülfat denemesinde alınan neticeyi anımsatan görüntülerle karşılaştırılması (Şekil 7.23), mika altlıkların bu kez tanelerden değil, levhalardan oluşan bir kaplama tabakası ile örtülmüş olabileceğini düşündürmektedir. Yalnız, bu savın güçlendirilmesi için, toz yüzeylerinin kimyasal yapısı EDX analizi yapılarak sınanmalıdır.



Şekil 7.23. $\text{TiCl}_4=0,01 \text{ M}$ 'de bazı mika yüzeylerinde rastlanan tabakalı görünüm

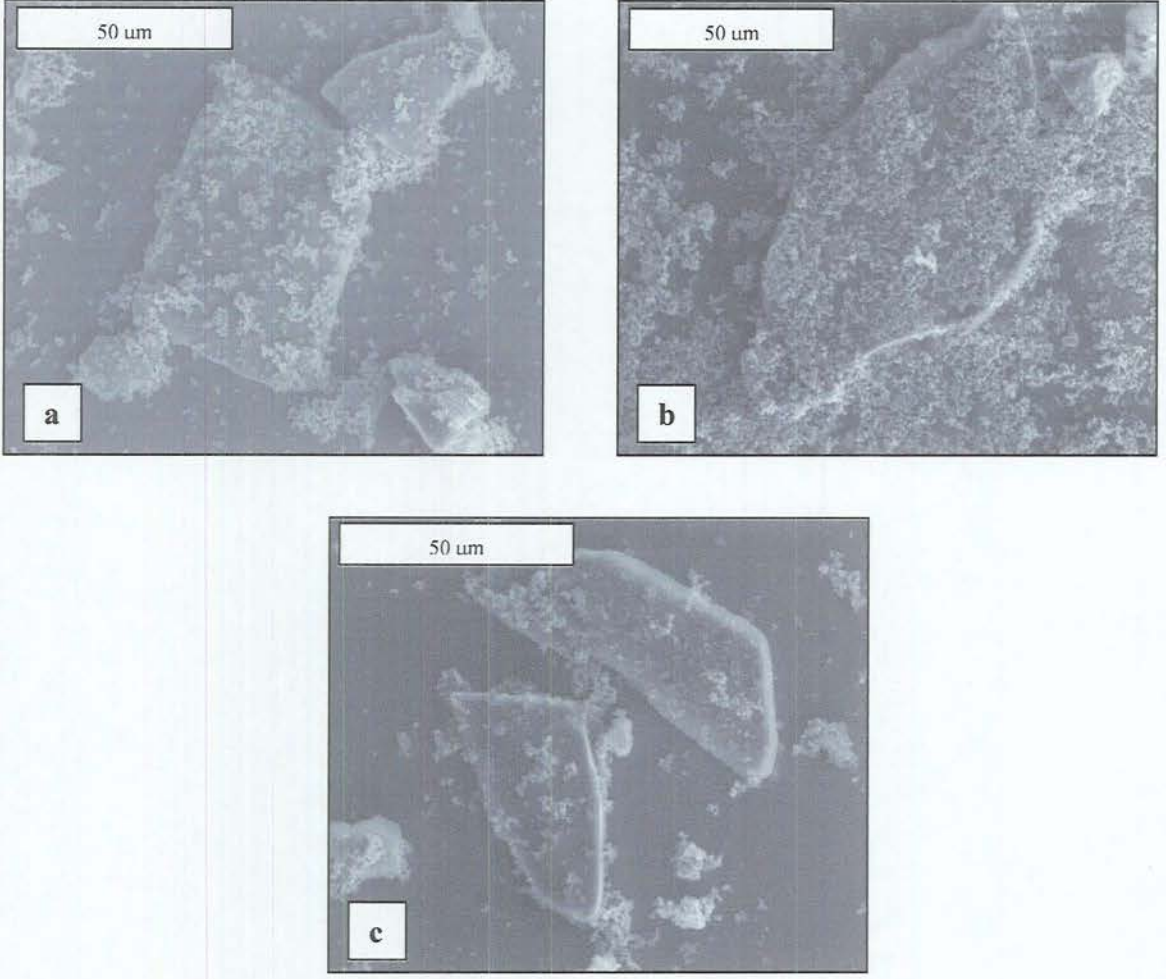
7.4. Birleşik Çalışma Sonuçları

Birleşik çalışmanın etken mekanizması hetero-tutunmadır. Ancak deney süreci, heterojen çekirdeklenme mekanizmasını kullanan yöntemlerden esinlenilerek düzenlenmiştir. Mika/ TiO_2 =1,5 oranıyla gerçekleştirilen çalışmanın XRD grafiği Şekil 7.24'te verilmiştir. Homojen çöktürme yöntemi ile 60°C 'de sentezlenen TiO_2 ile başlatılan ve hetero-tutunma mekanizmasının etken olduğu bir süreçte çalışıldığından, XRD analizinin muskovit ve rutil yapılarına işaret etmesi beklenmekteydi. Analiz sonuçları bu yöndedir. Bileşenlerin değişen oranları için pik şiddetleri özdeştir.



Şekil 7.24. Mika/TiO₂=1,5 için XRD analizi sonucu

Bu grupta yer alan denemeler, sentezlenen tozla hetero-tutunma çalışmasında ulaşılan sonuçları andıran yüzey görünüşleri vermiştir. Her iki deney grubunda da, mika süspansiyonundan bağımsız olarak, homojen çöktürme yöntemiyle elde edilen titanyum dioksit tozu ile çalışıldığından, kaplayan fazların tane boyutu ve morfolojisinin benzemesi kaçınılmazdır. Ancak, uygun pH seviyesinde, birim zamanda göreceli olarak daha az sayıda titanyum dioksit tanesinin mika yüzeyleriyle karşı karşıya bulunduğu birleşik çalışmada, daha kötü bir örtücülüğe ulaşılması şaşırtıcıdır. Kütlece mika/TiO₂ oranı 1/1 ve 0,67/1 olduğunda, nihai toz çoklukla kısmen kaplanmış mika tozlarından oluşmuş (Şekil 7.25.a ve Şekil 7.25.b), mika kütlesinin artmasıyla, kaplanmamış mika tanelerinin sayısı yükselmiştir (Şekil 7.25.c). Bu sonuç, kaplama tabakasının kalınlığının bileşenlerin kütlece oranları üzerinden belirlenememesindeki sebebin mika yüzeyleri ile ilişki kurması istenen TiO₂ tanesi sayısı ile ilgisi olmadığını göstermektedir.

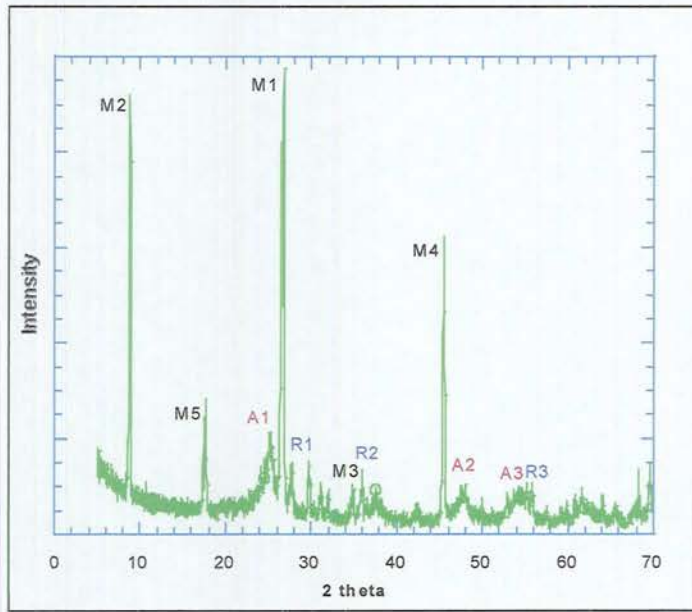


Şekil 7.25. Birleşik çalışma SEM resimleri. a) $\text{Mika}/\text{TiO}_2 = 0,67$; b) $\text{Mika}/\text{TiO}_2 = 1$ ve c) $\text{Mika}/\text{TiO}_2 = 1,5$

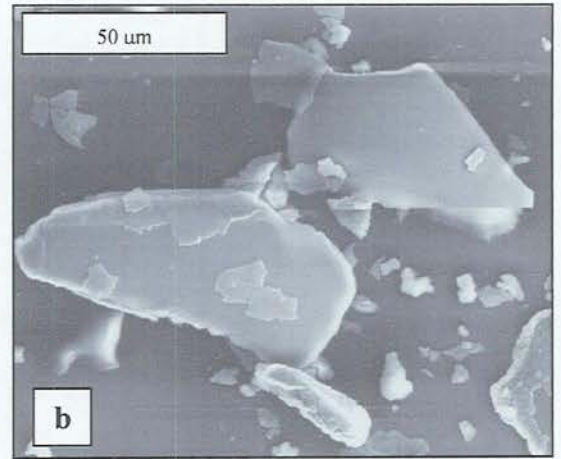
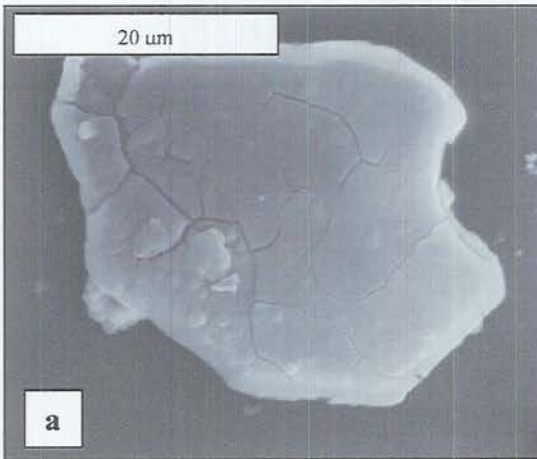
7.5. Titanilsülfat Denemesi Sonuçları

pH düzenlemesi gerektirmemesi ve kaynama noktasına karşılık gelen sentez sıcaklığı ile son derece basit bir sentez süreci sunduğundan sonuçları referans olarak kullanılmak üzere denenen titanilsülfat tuzu çalışması, klorür tuzundan çok farklı bir kaplama yüzeyi oluşturmuştur. Sentez sonucu elde edilen tozun XRD analizi Şekil 7.26'da, SEM resimleri ise Şekil 7.27'de görülebilir. XRD analizinin sonucunda,

heterojen çekirdeklenme mekanizmasını kullanan süreçlere benzer biçimde hem anataz, hem de rutil pikleri alınmıştır. SEM fotoğraflarında, kaplama tabakasının, bir araya gelmiş taneler değil, plakalar biçimindeki görünümü ilginçtir. Hiç kaplanmamış altlıkların da varlığına karşılık, genel görünüm, kusursuz örtücülükte ve her noktada özdeş kalınlıkta bir kaplama tabakasına işaret etmektedir. Bazı altlıkların kaplanamamış olması serbest TiO_2 tanelerinin varlığı ile açıklanabilir. XRD analizindeki rutil pikleri bu varsayımı desteklemektedir. Ancak, kesin bir yargıya varabilmek için yine EDX analizinden faydalanılması gerektiği söylenmelidir.



Şekil 7.26. Titanilsülfat çalışması XRD analizi.

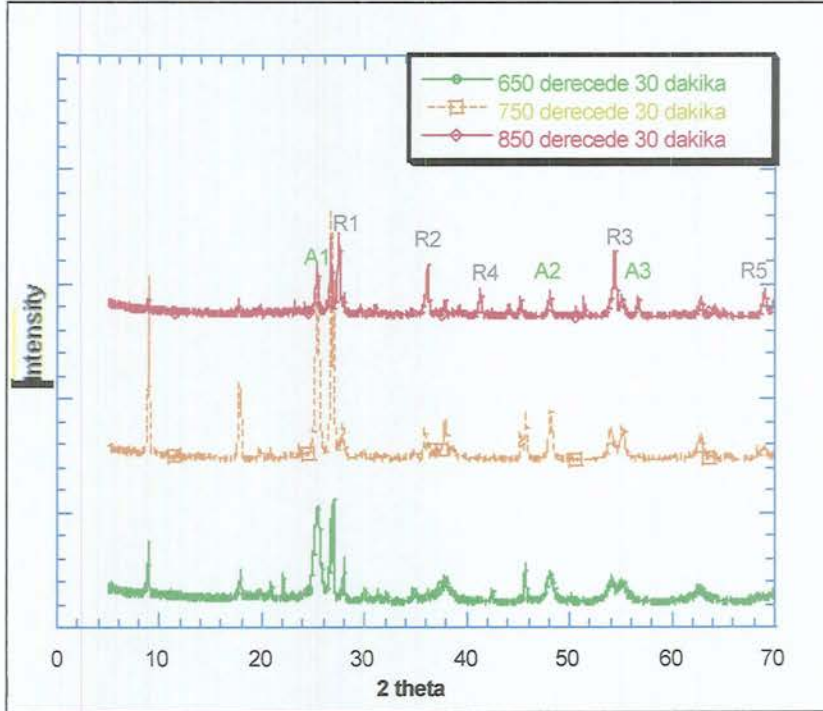


Şekil 7.27. Titanilsülfat kullanılarak ulaşılan yüzey görünümü. b) kısmen kaplanmış ya da hiç kaplanmamış tanelerin varlığına karşın, a) genel görünüm, muntazam bir kaplama tabakasına işaret etmektedir.

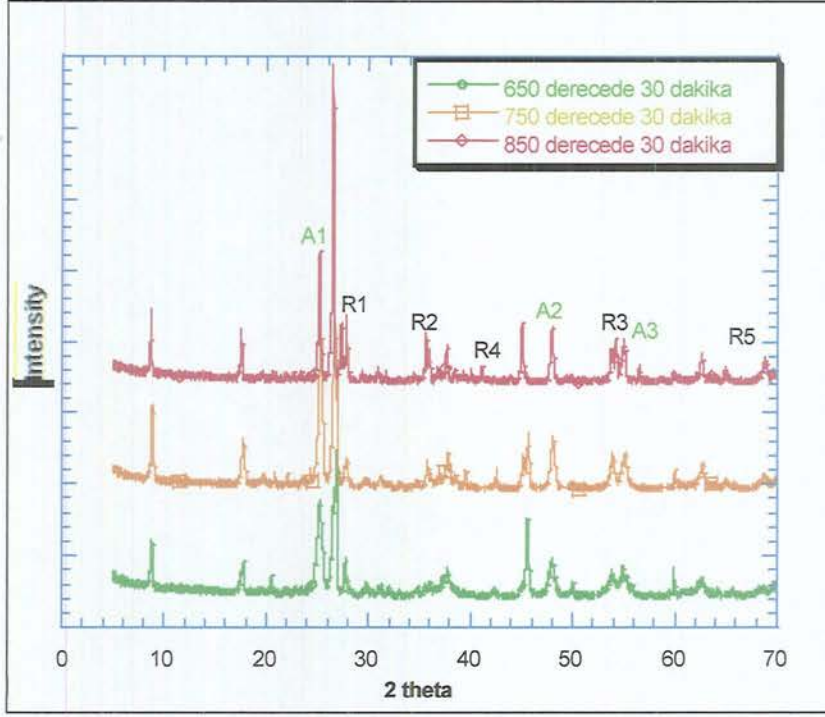
7.6. Kalsinasyon Sonuçları

Karakterizasyon sonuçlarının, mika altlıkların düzgün ve örtücü bir TiO_2 tabakası ile kaplandığını gösterdiği farklı yüzey niteliklerine sahip iki ayrı tozdan (asitlik denetimiyle bileşenlerin kütlece oranının eşit tutulduğu heterojen çekirdeklenme çalışması ve başlangıç malzemesi olarak titanil sülfat tuzunun kullanıldığı sentez süreci ile ulaşılan tozlar) alınan 1'er gramlık numuneler $30^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısınma rejimi ile sırasıyla 650°C ; 750°C ve 850°C 'de 30 dakika bekletilerek kalsine edildi.

XRD analizi, her ikisi de sentez süreci sonundaki kurutma basamağı sonrası anataz fazında TiO_2 içeriğine sahip tozların yükselen sıcaklıkla kuvvetli rutil pikleri gösterdiğine işaret etmektedir. 650°C ve 750°C 'de kararlılığını koruyan mikanın da 850°C 'deki ısı işlem sonrası kimyasal yapısına 1 oksijen atomu alarak, muskovitten ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$), potasyum-alümina-silikata ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$) dönüştüğü görülmektedir. Bu iki formun piklerinin yerleşimi özdeş ancak şiddetlerinin sıralanışı farklıdır. XRD analizi sonuçları Şekil 7.28 ve Şekil 7.29'da görülebilir.

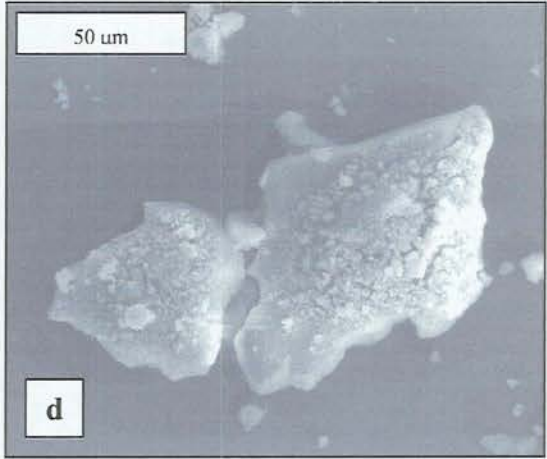
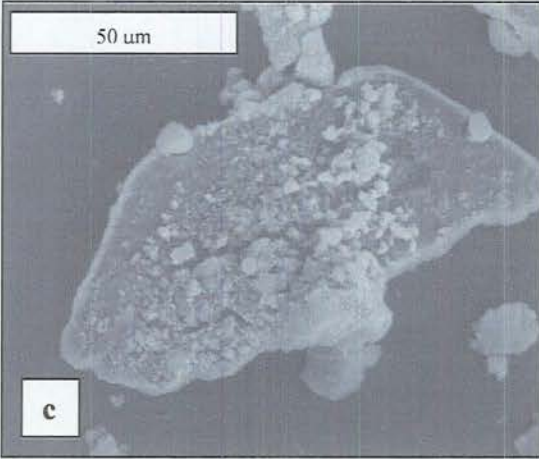
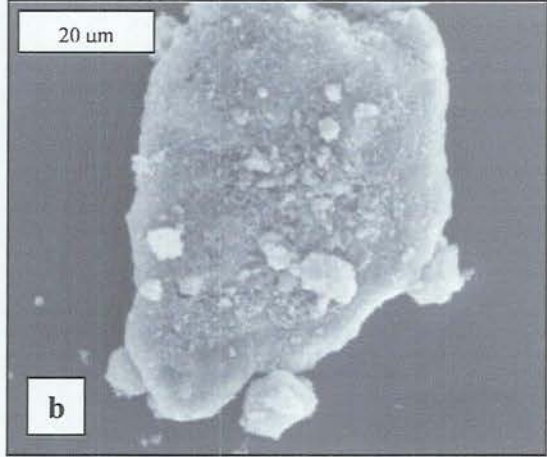
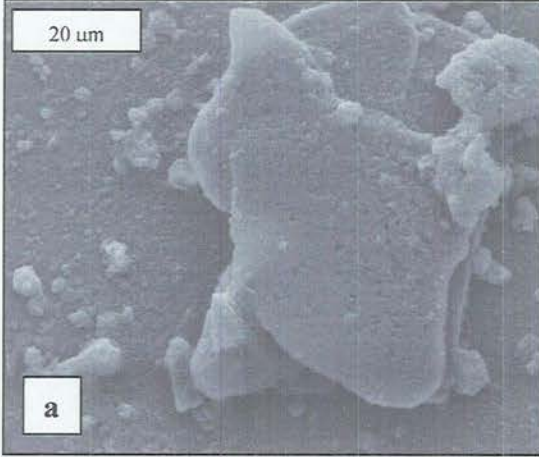


Şekil 7.28. Heterojen Çekirdeklenme, kalsinasyon sonrası XRD analizi



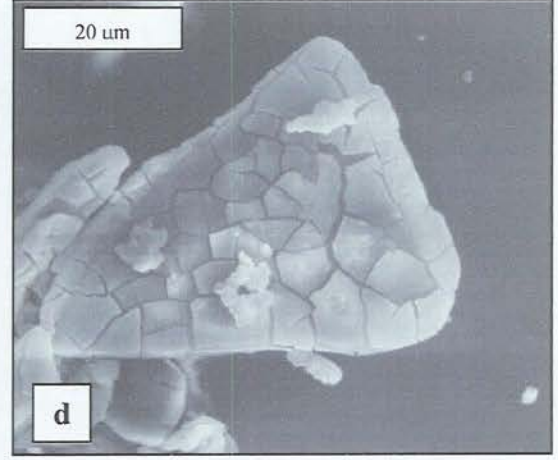
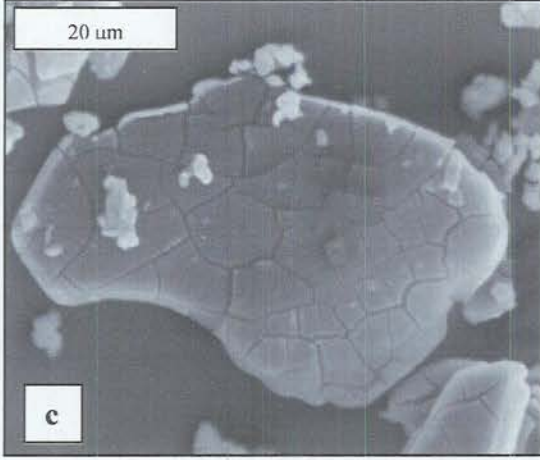
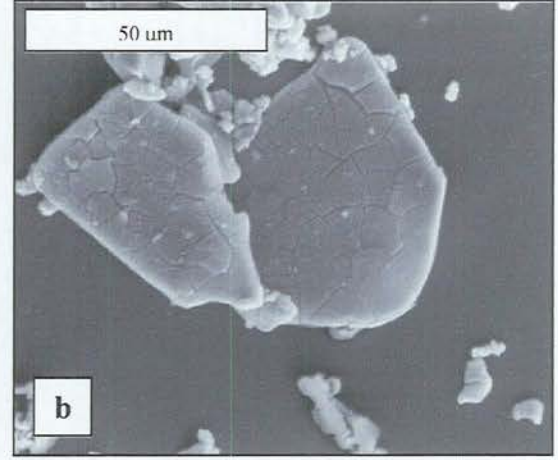
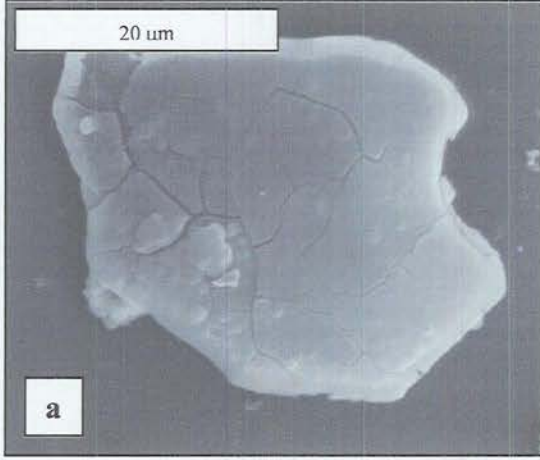
Şekil 7.29. Titanil sülfat denemesi, kalsinasyon sonrası XRD analizi

Heterojen çekirdeklenme sonucunda ulaşılan tozların kalsinasyon sonucunu gösteren SEM resimleri Şekil 7.30'da, titanilsülfat denemesinin kalsinasyonuna ilişkin SEM resimleri ise Şekil 7.31'de görülebilir. SEM resimleri, 650°C'de kalsinasyon sonucunda her iki tozda da önemli yapısal değişiklik olmadığını ortaya koymaktadır. 750°C'de kaplama tabakası tanelerden oluşan örnekte toplanmalar, plakalardan oluşanda ise kalkmaların başladığı görülmektedir. 850°C'de 30 dakikalık ısıtıl işlemde ise, bu kalkma ve toplanmalar ileri seviyededir.



Şekil 7.30. Heterojen çekirdeklenme, kalsinasyon için SEM resimleri

a) kalsinasyon öncesi, b) 650°C, c) 750°C ve d) 850°C’de 30 dakika ısıtılma tabi tutulmuş tozların yüzey görünümü



Şekil 7.31. Titanil sülfat denemesi, kalsinasyon için SEM resimleri

a) kalsinasyondan önce b) 650°C, c) 750°C ve d) 850°C’de 30 dakika ısıtılma tabi tutulmuş tozların yüzey görünümü

Rödel ve arkadaşları, mika altlıklar üzerinde TiO_2 senteziyle elde ettikleri çok katmanlı tozları kalsine etmelerinin sonucunda, 600-900°C arasında değişen kalsinasyon sıcaklıklarının ve 25 saate ulaşan kalsinasyon sürelerinin hiçbirinin sonunda anataz-rutil dönüşümünün gerçekleşmediğini belirtmektedirler. Serbest TiO_2 ise 700°C’de polimorfik dönüşüme uğramakta, bu sıcaklıkta 10 saatlik kalsinasyon süresiyle tüm anataz, rutile çevrilebilmektedir. Sıcaklık değişimiyle meydana gelen dönüşüm, %2,68’lik doğrusal küçülme ile birlikte gerçekleşir. Mika altlıkların kararlılığı, kendilerine tutunan anataz tanelerinin bu denli yoğunlaşmasına ve dönüşüme uğramasına izin vermemiştir [39].

Yukarıdaki paragrafta sözedilen makalede, 65 ve 140 nm kalınlığında filmler oluşturan 7 nm boyutunda TiO_2 taneleri ile çalışılmıştır. Laboratuvar şartlarında oluşturulan tozların yükselen sıcaklıkla güçlenen rutil pikleri vermesi; elde edilen kaplama tabakasının kalınlığının ya da tabakayı oluşturan tanelerin boyutunun, bu tanelerin altlıklarla, Rödel’in çalışmasında ulaştığı çok tabakalı yapıdakine kıyasla daha zayıf bir bağ oluşturmalarına yol açacak biçimde yüksek olması ile açıklanabilir. Daha zayıf bağlanma, TiO_2 tanelerinin sıcaklığa karşı verdikleri tepkiyi, altlıklardan bağımsız halde kalsine edilen tozun verdiği tepkiye yaklaştırmaktadır. Gerçekten, serbest TiO_2 650°C’de hiç rutil dönüşümü vermez. 944°C’de ise tüm anataz içeriğinin %97,28’i rutile dönüşür. Kalsine edilen numunelerin XRD analizleri bu verilerle örtüşmektedir [48].

T_0 sıcaklığında üzerinde hiç gerilim olmayan bir bünye-film ikilisi, fazların farklı genleşme katsayılarına sahip olması dolayısıyla, yükselen sıcaklıkla çekme ya da itme yönünde baskıya maruz kalır. Mika altlıklar kararlıdır. TiO_2 taneleri ise artan sıcaklıkla yoğunlaşmaktadırlar. Artan sıcaklık, kaplama tabakasının üzerindeki çekme gerilimlerini artırır. SEM resimlerinde, TiO_2 katmanında 850°C’de belirginleşen değişim, bu gerilimlerin sonucudur [49].

8. DEĞERLENDİRME ve ÖNERİLER

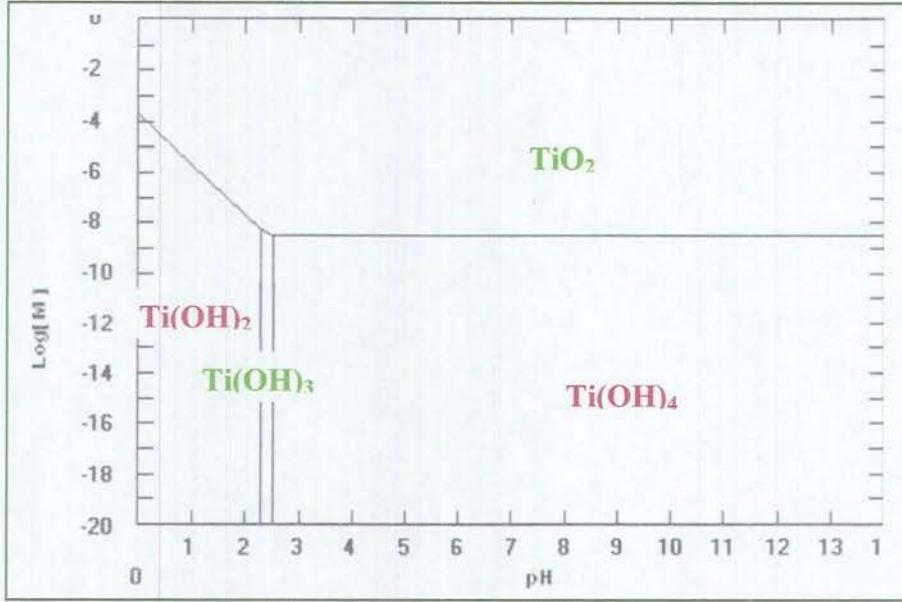
Deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar hedeflenenlerle mukayese edildiğinde, homojen çöktürme yöntemiyle 0,45 M başlangıç çözeltisi konsantrasyonu ile, düzgün bir kaplama tabakası oluşturmak için istenen tane boyutu ve morfolojisinde titanyum dioksit sentezinin gerçekleştirildiği görülmektedir. Sun-Jae Kim ve arkadaşlarının bulgularının aksine 0,2 M $TiCl_4$ derişiminde de yüksek verimlilikle TiO_2 oluşumu sağlanmıştır. Homojen çöktürme sürecinin heterojen çekirdeklenme ve hetero-tutunma mekanizmalarıyla bütünleştirilmesinde, özellikle belli mika/ TiO_2 kütle oranlarında, çok tabakalı yapının oluştuğuna dair olumlu yüzey görüntüleri alınmıştır. Çekirdek oluşumunun altlıklar üzerinde gerçekleştiği heterojen çekirdeklenme deneylerinde daha iyi kaplama yüzeylerine ulaşılmıştır. Bu deney grubunda XRD analizleri TiO_2 'in anataz fazında bulunduğunu göstermektedir. XRD'nin anataz fazında TiO_2 'e işaret ettiği bir diğer çalışmada-başlangıç malzemesi olarak titanilsülfatın kullanıldığı deneyin sonunda- elde edilen muntazam kaplama tabakası da heterojen çekirdeklenme ile ilgili bu yargıyı desteklemektedir. Elbette bu ifadeyi kesinleştirmek için, konsantrasyon değişimiyle heterojen çekirdeklenme denemelerinin EDX analizinin görülmesi de şarttır.

Her iki mekanizma ile yapılan deneylerde, kaplama tabakasının kütlece mika/ TiO_2 oranının fonksiyonu kılınması mümkün olmamış, bu durum, kendisiyle aynı mekanizmayı kullanan hetero-tutunma grubundaki denemelere kıyasla, birim zamanda mika altlıklarla karşı karşıya bulunan TiO_2 tanesi sayısının azaltıldığı birleşik çalışma ile de değiştirilememiştir. Bileşenlerin belirli bir kütle oranına (genellikle arada kalan değer olan 1/1'e) karşılık gelen iyi yüzey özellikleri, bu oranın altında ve üstünde kaybolmaktadır. TiO_2 miktarının yükselmesi, tozun aglomere olmasına ve bazı bölgelerde yığınlar halinde toplanırken diğer bazı bölgelerdeki altlıkları açıkta bırakmasına sebep olmaktadır. Mika miktarının yükselmesi ise örtücü bir kaplama için yeterli sayıda kaplayıcı bulunamamasıyla sonuçlanmaktadır. İstenilen kapatıcılıkta bir kaplama katmanına ulaşmak için, ideal mika/ TiO_2 kütle

oranında çalışılması, kaplama kalınlığını değiştirmek (arttırmak) arzulanırsa, kaplanmış tozun bir kez daha kaplama sürecine tabi tutulması doğru olacaktır.

Bu çalışma, pigmenti oluşturacak bileşenleri bir araya getirmekte kullanılabilecek yöntemlere ve bu yöntemlerin kimyasal dayanaklarına genel bir bakıştır. Bundan sonra yapılacak iş, her bir yöntemin (ya da bu başlangıçta en iyi sonuç verenlerin) optimize edilmesi olmalıdır. Sentez basamaklarının kusursuzlaştırılması; farklı altlık malzemelerin denenmesi ve altlıkların kaplama sürecine hazırlanması; alümina, silika, kalay oksit gibi ikincil iyonların kaplama tabakasına yerleştirilmesi, hatta üçüncü katmanlar oluşturulması; elde edilen tozun kalsinasyonunda, kalsinasyon süresinin etkisinin de kalsinasyon sıcaklığının yanına koyulması, geleceğe dönük çalışmalar için ilk anda sayılabilecek öneriler olarak sıralanabilir.

EK 1 – Ti/O Bileşikleri



Ti ve O için konsantrasyon ve pH düzeyine karşılık kararlı bileşikler.

pH= 2,3-2,5 aralığında tutulduğunda, Ti kaynağı olarak kullanılan tuzun farklı konsantrasyonlarına karşılık $[\text{Ti}(\text{OH})_3]^{+1}$ fazı alınır. Böylelikle, sonradan TiO_2 'e dönüşmesi çok güç olan $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{+2}$ veya $\text{Ti}(\text{OH})_4$ oluşumunun önüne geçilebilir. Konsantrasyon belli bir düzeye yükseldiğinde mevcut $\text{Ti}(\text{OH})_3$, TiO_2 'i meydana getirir. Başlangıç tuzunun ilavesinde yeterince uzun zaman aralıklarıyla çalışıldığında, bu konsantrasyon seviyesinin altında seyrederek, titanyum dioksitin ikinci bir yüzey üzerinde çekirdeklenmesi sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] <http://webexhibits.org/causesofcolor/1G.html>
- [2] <http://imagers.gsfc.nasa.gov/ems/waves3.html>
- [3] EPPLER, R.A. ve EPPLER, D.E., *Glazes and Glass Coatings*. American Ceramic Society, Westerville, Ohio (2000).
- [4] Subtractive Color Mixing/ Color Generating Mechanisms, www.physics.wisc.edu.
- [5] NEWNHAM, R.E., *Structure-Property Relations*, Springer-Verloy, New York, USA (1975).
- [6] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/vision/specol.html>
- [7] WILSON, J.D., *College Physics*, Allyn and Bacon, Massachusetts, USA (1990).
- [8] <http://www.hypertextbook.com/physics/waves/color/>
- [9] HALLIDAY, D., RESNICK, R. ve WALKER, J., *Fundamentals of Physics*, John Willey and Sons Inc. New York, USA (2001).
- [10] <http://physics.nad.ru/Physics/English/optics.htm>
- [11] FISHBANE, P.M., GASIOROWICZ, S. ve THORNTON, S.T., *Physics for Scientists and Engineers*, Prentice Hall, New Jersey, USA (1995).
- [12] <http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/interference/waveinteractions2/>
- [13] BUXBAUM, G., *Industrial Inorganic Pigments*, Willey-VCH, Weinheim (1998).
- [14] WEINGROD, C., *Three-Dimensional Color / Unlocking the Secrets of Interference Pigments*, www.danielsmith.com
- [15] MITTAL, K.L., *Emulsions, Foams and Thin Films*, Marcel Dekker Inc, New York, USA (2000).
- [16] VINCENT, J.F., *Stealing Ideas from Nature*, www.bath.ac.uk/mecheng/biomimetics/Biomimetics.pdf
- [17] ARMANINI, L., *Metal Oxide Platelets as Nacreous Pigments*, United States Patent- 4,192,691 (1980).

- [18] GHIRADELLA, H., ANESHANSLEY, D., EISNER, T., SILBERGLIED, R.E. ve HINTON, H.E., *Ultraviolet Reflection of a Male Butterfly: Interference Color Caused by Thin-Layer Elaboration of Wing Scales*, Science, 178 (1972).
- [19] VUKUSIC, P. ve SAMBLES, R., *Colour Effects in Bright Butterflies*, JSDC, 116 (2000).
- [20] Interference paints, www.handprint.com.
- [21] ATWOOD, F.C., *Mica Containing Pigment and Method of Making The Same*, United States Patent Office-2,278,970 (1942).
- [22] FRANZ, K.D., *Nacreous Pigments*, United States Patent Document-4,867,793 (1989).
- [23] REED, J.S., *Principles of Ceramics Processing*, John Wiley & Sons Inc. New York, USA (1994).
- [24] PARK, H.K., KIM, D.K. ve KIM, C.H., *Effect of Solvent on Titania Particle Formation and Morphology in Thermal Hydrolysis of $TiCl_4$* , Journal of American Ceramics Society, 80, No 3 (1997).
- [25] OHYA, Y., MISHINA, J., MATSUDA, T., BAN, T. ve TAKAHASHI, Y., *Crystallization and Microstructure Development of Sol-Gel Derived Titanium Dioxide Thin Films with Single and Multiple Layers*, Journal of American Ceramics Society, 82, No 10 (1999).
- [26] KIM, S.J., PARK, S.D. ve JEONG, Y.H., *Homogeneous Precipitation of TiO_2 Ultrafine Powders from Aqueous $TiOCl_2$ Solution*, Journal of American Ceramics Society, 82, No 4 (1999).
- [27] YANG, J., MEI, S. ve FERREIRA, J.M.F., *Hydrothermal Synthesis of Nanosized Titania Powders*, Journal of American Ceramics Society, 83, No 6 (2000).
- [28] LINTON, H.R. ve PLAINS, S., *Nacreous Pigment Compositions*, United States Patent Office-3,087,828 (1963).
- [29] HU, C.L. ve RAHAMAN, M.N., *Dense ZrO_2/Al_2O_3 Particulate Composites by Sintering of Coated Powders*, Journal of American Ceramics Society, 77, No 3 (1994).

- [43] BERNHARD, H. ve ESSELBORN, R., *Nacreous Pigments-Their Preparation and Use*, United States Patent-4,494,993 (1985).
- [44] KIMURA, A. ve SUZUKI, F., *Titanium-Mica Composite Material*, United States Patent-4,623,396 (1986).
- [45] ADAIR, J.H. (personal communication), Parks (1965), Adamson (1976), Patton (1979), Pugh, Bergstrom (1994) ve Reed (1995).
- [46] ROBERTS, J., *Chemistry of Paper and Paper Making Materials*,
http://www2.umist.ac.uk/paper/msc/dept_page/CM02_unit14.pdf
- [47] www.lapes.ufrgs.br/Laboratorios/ltn/pdf/Sorption%20of%20heavy%20metals%20on%20a%20coal.pdf
- [48] ECHEVERRIA, L.M., *Effect of rutile on densification of anatase*, Ceramic Powder Science III
- [49] KINGERY, W.D., BOWEN, H.K. ve UHLMANN, D.R., *Introduction to Ceramics*, John Willey & Sons, New York, USA (1976)