

126073

**NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN
SERYUM OKSİTE İLAVESİ İLE PİGMENT
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Hilal TOPUZ
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Aralık – 2003

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Hilal TOPUZ'un Nadir Toprak Elementlerinin Seryum Oksite İlavesi ile Pigment Üretimi ve Karakterizasyonu başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi **10.12.2003** tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Servet TURAN	
Üye	: Doç. Dr. Ferhat KARA	
Üye	: Doç. Dr. Bekir KARASU	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **17.12.2003** tarih ve **44/1** sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. ÖZEL ÖZER
Fen Bilimleri Enstitüsü
M ü d ü r ü

Anadolu Üniversitesi
Merkez Kütüphane

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN SERYUM OKSİTE İLAVESİ İLE PİGMENT ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

HİLAL TOPUZ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Servet TURAN
2003, 59 Sayfa

Seramiklerin renklendirilmesinde kullanılan pigmentler değişik metal oksit karışımlarının yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonu sonucunda elde edilen inorganik pigmentlerdir. CeO_2 bazlı pigmentler az bilinen ancak seramik sırlar içerisinde pembe-turuncudan, kırmızı-kahveye değişik tonlar veren inorganik tozlardır. Bu pigmentler ergimiş sır ve cam içerisinde, yüksek ısı ve kimyasal kararlılığa sahiptirler. Yapılan bu çalışmada, La_2O_3 , Nd_2O_3 , Yb_2O_3 ve Y_2O_3 gibi bazı nadir toprak elementleri ilave edilen CeO_2 ve Pr_6O_{11} 'in yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonu ile CeO_2 bazlı pigmentler hazırlanmıştır. Pigment üretiminin maliyetini düşürmek için zenginleştirilmiş Eskişehir Kızılcaören bölgesi nadir toprak elementleri, Fe_2O_3 kaynağı olarak Samsun bakır atığı ve kumlama atığı (Entil A.Ş.) CeO_2 bazlı pigmentlerin üretiminde kullanılmıştır. Ayrıca Pr_6O_{11} yerine kullanılacak alternatif oksitlerin belirlenmesi amacıyla $SrCO_3$ ve ZrO_2 içeren pigmentler hazırlanmıştır. Elde edilen pigmentler, X-ışınları difraktometresi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve mikroskoba bağlı olarak çalışan enerji saçılımlı X-ışınları spektrometresi (EDX) kullanılarak karakterize edilmiş ve çift pişirim duvar karosu sırtı içerisinde kullanılmışlardır. Sırlamadan sonra elde edilen renkler UV-spektrofotometre kullanılarak $L^*a^*b^*$ parametreleri olarak belirlenmiştir. Kompozisyona ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak pembe-turuncudan, kırmızı kahveye değişim gösteren renk tonları elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : İnorganik pigmentler, CeO_2 - PrO_2 pigmentler, katı çözelti

ABSTRACT

Master of Science Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF CERIUM OXIDE BASED PIGMENTS WITH THE ADDITION OF RARE EARTH ELEMENTS

HILAL TOPUZ

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

**Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Servet TURAN
2003, 59 pages**

The pigments used for coloring ceramics are inorganic pigments are obtained by high temperature calcination of various metal oxide mixtures. The pigments based on CeO_2 structure give various pink-orange to red-brown hues in ceramic glazes. The pigments possess high heat and chemical stability in molten glass and glazes. In this study, this type of pigments were prepared by high temperature calcination of CeO_2 and Pr_6O_{11} with admixed rare earth elements such as La_2O_3 , Nd_2O_3 , Yb_2O_3 and Y_2O_3 . In order to decrease the cost of CeO_2 pigment production, enriched Eskişehir Kızılcaören region rare earth elements and Samsun copper production process waste, grinding wastes from Cast Iron Foundry as iron oxide source were used to synthesize CeO_2 based pigments was investigated. In addition, SrCO_3 and ZrO_2 were used instead of Pr_6O_{11} to obtain red hue. The resulting pigments were characterised using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) attached with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) and were used in double firing glazes. The colours obtained after glazing were defined as $L^*a^*b^*$ parameters by using UV-spectrofotometer. Various pink-orange to red-brown hues were obtained depending on the composition and calcination temperature.

Keywords : Inorganic pigments, CeO_2 - PrO_2 pigments, solid solution.

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu çalışmanın gerçekleőmesinde bilgi ve desteğini esirgemeyen, kendisi ile çalıőmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Doç. Dr. Servet TURAN'a, yoğun çalışma temposuna rağmen her konuda bana destek olan ve fikir veren Araő. Gör. Emel ÖZEL' e çok teşekkür ediyorum.

Eskişehir Kızılcaören nadir toprak elementlerinin flotasyon yöntemiyle elde edilmesi için yardımlarını esirgemeyen ve hammaddeyi sağlayan Arő.Gör. İrfan Töre'ye teşekkür ediyorum.

Ayrıca maddi ve manevi destekleri ile bugünlere gelmemi sağlayan aileme, her zaman yanımda ve bana destek olan sevgili eőim Selçuk'a sonsuz teőekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. Ce_{1-x}Pr_xO₂ PİGMENTLER	3
2.1. Ce_{1-x}Pr_xO₂ Pigmentlerin Üretimi ve Pr Miktarının Etkisi	3
2.2. Kullanılan Üretim Yönteminin ve Mineralizatörlerin Ce_{1-x}Pr_xO₂ Pigmentlerin Renk Tonu Üzerindeki Etkileri	4
2.3. Ce_{1-x}Pr_xO₂ Pigmentlerin Diğer Lantanitlerle Üretimi	9
3. ÇALIŞMANIN AMACI	14
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	15
4.1. Kullanılan Hammaddeler	15
4.2. CeO₂ Bazlı Pigment Üretimi ve Uygulamaları	15
4.2.1. Nadir toprak elementlerince zengin konsantre elde edilmesi	16
4.2.2. Pigment üretim aşamaları	17
4.2.3. Reçetelerin kodlanması	19

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

	<u>Sayfa No</u>
5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	20
5.1. Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu	20
5.2. C Grubu Pigmentler.....	21
5.3. Mineralizatör İlavesinin Etkisi.....	27
5.4. K grubu Pigmentler.....	30
5.5. P Grubu Pigmentler.....	31
5.6. F Grubu Pigmentler	33
5.7. S, Y ve Z Grubu Pigmentler.....	39
5.8. D Grubu Pigmentler	47
6. GENEL SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	53
7. ÖNERİLER.....	56
KAYNAKLAR.....	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
4.1. Pigment üretimi akım şeması.....	18
5.1. (a) Eskişehir Kızılcaören Bölgesine ait cevherden elde edilen flotasyon ürününün [22], (b) Konsantre I ve (c) Konsantre II numunelerinin EDX analizleri	20
5.2. 1300°C'de kalsine edilen C grubu pigmentlerin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler ve bu denemelere ait L*a*b* değerleri.....	22
5.3. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen (a) C3 ve (b) CP3 pigmentinin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler ve bunlara ait L*a*b* renk değerleri.....	23
5.4. C grubu pigmentlerin transparant sır içerisindeki renk değerleri	23
5.5. C grubu pigmentlerin transparant sır içerisindeki % yansıma eğrileri	24
5.6. Konsantre I numunesine ait XRD paterni.....	24
5.7. 1300°C'de kalsine elden C3, C4, CP1, CP2, CP3, CP4 kodlu pigment kompozisyonlarının XRD paternleri.....	26
5.8. (a) Farklı mineralizatör ilavesi yapılan CP3 grubu pigmentlerinin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler (b) Farklı oranlarda CaF ₂ ilavesi yapılan CP2 grubu pigmentlerinin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler.....	28
5.9. Çeşitli mineralizatörler içeren CP2 ve CP3 pigmentlerinin transparant sır içerisinde vermiş oldukları a*b* değerleri.....	28

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

	<u>Sayfa No</u>
5.10. Çeşitli mineralizatörler içeren CP2 ve CP3 pigmentlerinin transparant sır içerisinde vermiş oldukları % yansımaya eğrileri.....	29
5.11. K grubu pigmentlerin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler.....	30
5.12. P grubu pigmentlerin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler.....	32
5.13. P grubu pigmentlerin transparant sır içerisindeki renk değişimi değerleri	32
5.14. P grubu pigmentlerin transparant sır içerisindeki %yansımaya eğrileri	32
5.15. 1300°C'de kalsine edilen F grubu pigmentlerin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler ve bu denemelerin L*a*b* değerleri.....	34
5.16. F grubu pigmentlerin transparant sır içerisindeki renk değişimleri.....	35
5.17. F grubu pigmentlerin transparant sır içerisindeki % yansımaya eğrileri	35
5.18. 1300 °C'de kalsine edilen F1 ve F2 pigment kompozisyonlarına ait XRD paterni	36
5.19. 1300 °C'de kalsine edilen FO2 ve FX pigment kompozisyonlarına ait XRD paterni	37
5.20. Mineralizatör ilave edilerek 1300 ve 1400°C'de kalsine edilen FO2 ve FO3 pigmentlerinin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler	38
5.21. Mineralizatör ilavesi ve kalsinasyon sıcaklığının 1400°C'ye çıkarılmasının pigmentlerin transparant sır içerisinde vermiş oldukları a*b* değerleri üzerindeki etkileri	39

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

	<u>Sayfa No</u>
5.22. 1200, 1300 ve 1400 °C’de kalsine edilen S, Y ve Z grubu pigmentlerin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler	41
5.23. (a) S grubu, (b) Y grubu ve (c) Z grubu pigmentlerin transparant sır içerisinde vermiş oldukları a*b* değerleri	42
5.24. (a) S grubu, (b) Y grubu ve (c) Z grubu pigmentlerin transparant sır içerisindeki % yansıma değerleri	43
5.25. S, Y ve Z grubu pigmentlerin transparant sır içerisindeki renk değişim değerleri.....	44
5.26. 1200,1300 ve 1400°C’de kalsine edilen S1 pigmentine ait XRD paterni	45
5.27. 1200, 1300 ve 1400°C’de kalsine edilen Z1 kodlu pigment kompozisyonuna ait XRD paterni	46
5.28. 1300 ve 1400°C’de kalsine edilen D grubu pigmentlerin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler.....	48
5.29. 1300 ve 1400°C’de kalsine edilen D grubu pigmentlerin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renk değerleri	49
5.30. (a) 1300C’de (b) 1400C’de kalsine edilen D grubu pigmentlerin transparant sır içerisinde verdikleri % yansıma eğrileri	49

ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAM)

	<u>Sayfa</u>
5.31. 1400 °C’de kalsine edilen D2 kompozisyonuna ait	
XRD paterni.....	51
5.32. 1300-1400 °C’de kalsine edilen D5 kompozisyonuna ait	
XRD paterni.....	51
5.33. 1300°C’de kalsine edilen D9 kompozisyonuna ait	
XRD Paterni.....	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
4.1. Flotasyon ürününe asit liçi koşulları ve uygulanan işlemler.....	16
5.1. Kullanılan başlangıç hammaddeleri ve atıklara ait kimyasal bileşimler.....	21
5.2. Konsantre-I ve saf oksitler kullanılarak elde edilen C grubu pigment kompozisyonları.....	21
5.3. CeO ₂ -PrO ₂ sistemine flotasyon ürünü ilavesi ile elde edilen K grubu pigment reçeteleri.....	30
5.4. P grubu pigment kompozisyonları.....	31
5.5. Konsantre-I içerikli F grubu pigment kompozisyonları.....	33
5.6. S, Y ve Z grubu pigment kompozisyonları.....	40
5.7. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen S, Y ve Z grubu pigmentlerin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renk değerleri.....	40
5.8. D grubu pigment kompozisyonları.....	47
5.9. 1300 ve 1400°C'de kalsine edilen D grubu pigment kompozisyonlarının transparant sır içerisinde vermiş oldukları L*a* b* renk değerleri.....	48

1. GİRİŞ

Pigmentler değişik metal oksit karışımlarının uygun bir ısıl işlem den geçirilmesi ve bu esnada gerçekleşen katı hal reaksiyonları ile ortaya çıkan bir nevi renklendirilmiş sentetik minerallerdir. Bu işlemin uygulanmasındaki temel hedef, tek başına yüksek sıcaklıklara ve kimyasal etkilere dayanıklı olmayan renk verici iyonları kendi başlarına renksiz ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı olan başka katı çözeltilerin kristal yapısını oluşturan birer öğe durumuna getirerek sinterleme koşullarına dayanıklılığını sağlamaktır [1].

Geleneksel renkli sırlı yada sırsız karoların üretiminde de kullanılan pigmentler 1200-1250°C gibi yüksek sıcaklıklarda ısıl ve kimyasal direnç göstermelidirler ve ergimiş camın, firit yada sinterleme ilavelerinin kimyasal etkilerine karşı kararlı olmak zorundadırlar. Yalnızca çok az sayıda pigment seramik endüstrisinde kullanılabilir çünkü çok az malzeme yüksek sıcaklıklara ve korozif ortamlara karşı dayanım gösterebilmektedir. Sınırlı tercihler yeni pigmentlerin ve eskiler için yeni sentetik yöntemlerin geliştirilmesine öncülük etmiştir [1].

Başta seramik sırlarının renklendirilmesinde kullanılan yüksek sıcaklık pigmentleri olmak üzere bazı yeni inorganik pigmentlerin üretim yöntemleri araştırılmaktadır. Bu pigmentlerin üretimi, başlangıç oksitlerinin yüksek sıcaklıklardaki kalsinasyonu temel alınarak yapılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda kararlı pigment geliştirilmesi seramik endüstrisinin en önemli ilgi alanlarından birisidir [1]. Endüstride yaygın olarak kullanılan siyah-kahverengi pigment üretimine yönelik olarak ülkemizde yapılan çalışmalarda limonit, kromit benzeri hammaddelerin kullanımı ile pigment maliyetinin düşürülmesi amaçlanmıştır [2-4].

Pigmentler içerisinde, kararlı yapıya sahip kırmızı pigment üretimi en önemli çalışma konularından biridir. Günümüzde seramik endüstrisinde kullanılan üç tip kırmızı pigment bulunmaktadır: Zirkon matrisi içindeki Fe_2O_3 , bakır oksit matrisi içindeki Pb_3O_4 ve kadmiyum sülfoselenit ($CdS_{1-x}Se_x$). Bu pigmentlerden ilk ikisi pembe ve kırmızıya yakın renkler verirken, üçüncüsü kırmızı renk vermektedir ancak zehirlidir ve 900°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kararsız bir

yapıya sahiptir [5,6]. Fe_2O_3 içeren ZrO_2 ve Cu_2O içindeki Pb_3O_4 pembe kırmızıya yakın tonlar vermekte ancak kırmızı pigment üretiminde sorunlar yaşanmaktadır. Kırmızı pigment üretimine yönelik ülkemizde yapılan çalışmalarda Zirkonun ayrıştırılması ve Fe_2O_3 ilavesi ile maliyeti düşük pigment üretimi ve Fe_2O_3 'ün kaplanması ile yüksek şiddete sahip kırmızı pigment üretimi amaçlanmıştır [7].

CeO_2 yapısına sahip olan prosedmiyum ilaveli pigmentler ilgi çekicidirler. Çünkü bu pigmentler pembe-turuncudan, kırmızı-kahveye değişen renkler vermektedirler. Bu pigmentlerle elde edilen renk tonları Pr içeriğine, üretim koşullarına, kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak değişim göstermektedir. Yüksek ısıl kararlılık, kimyasal dayanım ve düşük toksik özellik göstermelerine rağmen geçiş elementleri içeren bu pigmentlerin kalitesi, sırlardaki uygulamaları ve özellikleri seramik endüstrisinde az bilinmektedir [8]. Bu nedenle Bölüm 2'de CeO_2 içeren pigmentlerle ilgili yapılan çalışmalar özetlenecektir.

Seramiklerde renk oluşum mekanizmaları, renklerin elde edilmesi, renklerin karakterizasyonu çeşitli kaynaklarda genişçe anlatılmıştır [9-13]. Bu nedenle burada bu konulara ayrıntılı olarak değinilmeyecektir.

2. $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ PİGMENTLER

Seryum dioksit içeren inorganik pigmentler yüksek sıcaklık kararlılığına sahiptirler. Ancak bu pigmentler inorganik pigmentlerin küçük ama önemli bir bölümünü kapsamaktadırlar. Bu pigmentlerden cam matris içerisinde dağıldığında yüksek sıcaklık derecelerinde kararlılık, yüksek kimyasal dayanım, sır ve cam içerisindeki ergimiş cam etkilerine karşı dayanıklılık göstermeleri beklenir.

CeO_2 içerikli pigmentler az bilinirler, ancak ilginç renk tonlarına sahiptirler. Prosedmiyum iyonlarının ana seryum latisine girmesi sonucunda değişik pembe-turuncu renk tonları elde edilebilmektedir. Bu tür pigmentler ısı uygulama sırasında $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ katı çözültisini oluşturarak CeO_2 içinde çözünen Pr_6O_{11} ve CeO_2 başlangıç oksitlerinin yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonu ile hazırlanırlar [14].

CeO_2 - PrO_2 sistemi Pr'u CeO_2 içerisinde kararlı yapabilme özelliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda kararlılık gösteren kırmızı-kahverengi pigmentler, düşük Prosedmiyum içeriği ile elde edilebilmektedir [14].

2.1. $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ Pigmentlerin Üretimi ve Pr Miktarının Etkisi

Sulcova ve ark. [14,16-21] tarafından yapılan çeşitli çalışmalarda $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ pigmentlerinin hazırlanması, yapısı, kalitesi ve seramik sırları için uygulanması incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda CeO_2 bazlı pigmentlerin üretiminde izlenen basamaklar aynı olup, kullanılan karışımlar ve uygulanan sinterleme sıcaklıkları değişiklik göstermektedir. Bu çalışmalarda; karıştırma, kuru öğütme ve kalsinasyon pigment üretiminde izlenen proses basamaklarıdır.

Sulcova ve ark. [14] yoğun pembe-turuncu renk tonlarını veren ve aynı zamanda düşük miktarda prosedmiyum içeren $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ tipinde bir pigment elde edilmesi, başlangıç karışımlarındaki prosedmiyum miktarının pigmentlerin renk tonları üzerindeki etkisinin incelenmesini amaçlayan bir çalışma yapmıştır. Hazırlanan farklı Pr içeriğine sahip kompozisyonlar 1350 °C'de 1 saat süreyle kalsine edilmişlerdir. Elde edilen pigmentler orta sıcaklık bor-silikat sırası içerisinde ağırlıkça % 10 oranında ilave edilmiş ve 1050 °C'de 15 dakika süreyle pişirilmiştir.

Pr miktarındaki artış bu pigmentlerin kırmızı tonunu (a^* koordinatı) ve sarı tonunu (b^* koordinatı) düşürmüştür. Molce % 10 prosedmiyum içeren, $Ce_{0.90}Pr_{0.10}O_2$ formülüyle belirtilen pigment yoğun pembe-turuncu renk verirken prosedmiyum % 50 mol olarak kullanıldığında, pigmentin renk tonu kırmızı-kahverengiye kaymıştır.

Bu çalışmada $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ tipindeki pigmentlerin yapısı da araştırılmıştır. Artan miktarlarda prosedmiyum ($x = 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80$ ve 0.90) içeren numuneler XRD analizi ile incelenmiştir. Gözlemlenen difraksiyon çizgileri CeO_2 'nin flüorit yapısının karakteristik çizgileri ile uyuşmuştur. Çok yüksek prosedmiyum miktarına sahip numuneler ($x = 0.70, 0.80$ ve 0.90) PrO_2 'e ait ek pikler göstermişlerdir. PrO_2 , CeO_2 içinde çözünür ve $x = 0.6$ değerlerine kadar $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ katı çözeltilisi oluşturur [14].

Prosedmiyum atomları $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ katı çözeltilisi içerisinde yüksüz Pr^{x}_{Ce} yer değiştirme hatalarını oluşturarak kristal yapı içerisinde Ce atomlarının yerini alır. Bu hataların oluşumu CeO_2 temel hücre çapının düşmesine yol açar. Prosedmiyum CeO_2 içerisinde Ce yerine geçerek yer değiştirme hatası olarak girer çünkü tetravalent prosedmiyum iyonları ($r[Pr^{4+}] = 0.092$ nm), tetravalent Ce iyonlarından ($r[Ce^{4+}] = 0.101$ nm) daha küçük yarıçapa sahiptirler [15].

Sulcova ve ark. [14,15] tarafından yapılan bu çalışmalarda $Ce_{0.90}Pr_{0.01}O_2$ pigmentler sırası içerisinde değişik pembe-turuncu ve kırmızı-kahve tonları verdikleri ortaya konmuştur. Bunların çok yüksek ısıl kararlılıkları ve yoğun renkleri ise karakteristik özellikleridir. Pigment içerisinde çok düşük oranlarda prosedmiyum içeriği ile yoğun renkler elde edilebilmektedir [14,15].

2.2. Kullanılan Üretim Yönteminin ve Mineralizatörlerin $Ce_{1-x}Pr_xO_2$ Pigmentlerin Renk Tonu Üzerindeki Etkileri

Sulcova ve ark. [15] tarafından yapılan başka bir çalışmada ise; LiF , Li_2CO_3 , MgF_2 , Na_2CO_3 ve K_2CO_3 gibi mineralizatörlerin ilavesinin pembe-turuncu renk veren $Ce_{0.91}Pr_{0.09}O_2$ pigmentinin renk tonu üzerindeki etkileri ortaya konmuştur. Bu mineralizatörlerle pigmentler pembe-turuncudan, kırmızı-kahveye doğru daha koyulaşmışlardır. Mineralizatörlerin bulunması pigmentlerin L^* değerini düşürürken a^* değerini artırmıştır. Li_2CO_3 ve K_2CO_3 kullanıldığında

pigment rengi kırmızı-kahveye dönmüş ve sinterlenme eğilimi artmıştır. NaF, Na₂SiF₆, BaF₂, CaF₂ ve H₃BO₃ kullanıldığında pigmentlerin renk tonu koordinatı değerleri kırmızıya dönerken renginde çok belirgin bir değişiklik olmamıştır. NaCl, Na₃AlF₆, AlF₃ mineralizatörleri ve NaCl + NaF (1:1) kombinasyonu renk tonunu az miktarda etkilemişlerdir. Seramik sırlarına uygulanan bütün pigmentleri temel alarak mineralizatörlerin bulunması Ce_{0,91}Pr_{0,09}O₂ pigmentinin de renk tonu değerlerini açık pembe-turuncudan, koyu kırmızı-kahveye değiştirmektedir [15].

Bazı mineralizatörlerin ve kullanılan üretim yönteminin CeO₂-PrO₂ pigmentlerinin renk tonları üzerindeki etkileri Carcases ve ark. [5] tarafından incelenmiştir. Yaptıkları çalışmalarda Ce_{1-x}Pr_xO₂ katı çözeltisinin katı hal reaksiyonu ve çöktürme yöntemi kullanılarak en uygun hazırlama yönteminin ve hazırlanan toz pigmentlerin endüstriyel seramik sırları içerisindeki kararlılıklarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Ce_{1-x}Pr_xO₂ sisteminde katı hal reaksiyonu ile x=0,005'den 0,1'e kadar değişen oranlarda farklı kompozisyonlar hazırlanmış ve 1200, 1300, 1400 ve 1500°C'de 7,5 ile 15 saat arasında değişen sürelerde ve sıcaklıklarda kalsine edilmişlerdir. 1400 ve 1500°C'de 1-3 ve 5 saat süreyle kalsine edilerek hazırlanan numunelerin XRD analizleri yapılmış ve CeO₂'e ait pikler gözlemlenmiştir. x=0,01 ve 0,025 oranlarında hazırlanan kompozisyonlarda a* renk koordinatı en yüksek değerine ulaşmış ve en iyi renk tonu 1500°C'de 5 saat süreli kalsinasyon ile elde edilmiştir [5].

Carcases ve ark. [5] yaptıkları bu çalışmanın devamında hazırlanan kompozisyonlara ağırlıkça % 2 oranında LiF, NaF, H₃BO₃, [(Ca(NO₃)₂ + AlCl₃ + NaF)] gibi bazı mineralizatör ilavesi yapılmıştır. Mineralizatör ilavesi sonucunda en iyi renk tonu 1300°C'de 5 saat süreli kalsinasyon sonucunda elde edilmiştir. Ancak sırlamadan sonra düşük a* değeri veren tek mineralizatör borik asit olmuştur [5].

Carcases ve ark. [5] çöktürme yöntemiyle Ce_{1-x}Pr_xO₂ pigmentlerinin elde edilmesinde amonyum nitrat ve PrCl₃ sisteminde çözücü olarak etanol kullanmışlardır. Hidroksitler, amonyum hidroksit çözeltisi kullanılarak PH=9'da çöktürülmüştür. Elde edilen x= 0,005 ve 0,01 oldukça düşük Pr içeriğine sahip kompozisyonlar 1000 ve 1100°C'de yapılan kalsinasyonlar sonucunda maksimum

a* değerleri vermişlerdir. En iyi renk tonu 1000°C'de 2 saat süreli kalsinasyon sonucunda elde edilmiştir. Böylelikle toz halinde çöktürme yöntemi kullanılarak üretilen ve sır içerisinde kararlılık gösteren ve daha iyi renk tonlarına sahip pigmentlerin elde edilebileceğini ortaya koymuşlardır [5].

Garcia ve ark. [16], mineralizatör olarak % 10 florit karışımı ilavesi içeren $0,05\text{Pr}_2\text{O}_3.\text{CeO}_2$ kompozisyonundaki renklendirici pigmentleri katı hal ve çöktürme metodu kullanarak üretmişler ve bu pigmentleri 3 değişik matris içerisine ilave ederek kararlılıklarını ve renklenme mekanizmalarını incelemişlerdir. İlk hazırlama yönteminde aseton ortamında bilyeli değirmende öğütülerek hazırlanan karışımlar 1400°C'de 2 saat süre ile kalsine edilmiştir. İkinci hazırlama yönteminde ise Pr_6O_{11} ve seryum klorit karışımı yüksek konsantreli HCl içerisinde çözülmüş ve konsantre amonyak çözeltisinde jelleştirilerek 1150°C'de 2 saat süreyle kalsine edilmiştir. Bu iki farklı yöntemle hazırlanan pigmentler ağrılıka % 2 oranında çift pişirim sırasına ilave edilerek 1000°C'de 110 dk., monoporoz firite ilave edilerek 1080°C'de 60dk. ve porselen karo bünyesine ilave edilerek 1180°C'de 55 dk. pişirilmiştir. ktrme yöntemi ile elde edilen pigmentler turuncu kırmızı tonlar verirken, mekanik karıştırma yöntemi kullanılarak hazırlanan pigmentler kahverengimsi tonlar vermişlerdir. Jelleşme yöntemi ile hazırlanan pigment porselen karo bünyesini renklendirirken, diğer yöntemle hazırlanan pigmentler porselen karo bünyesini renklendirme konusunda başarısız olmuşlardır. Porselen karo ve çift pişirim sırası yüzeyinde hata gözlenmezken, monoporoz sırda hapsolmüş gaz kabarcıkları gözlenmiştir [16].

CeO_2 ; 600-1100°C arasında ayrışma reaksiyonu gösterir. Bu ayrışma sıcaklığı aralığı 750-800°C'de olgunlaşan çift pişirim sırasının problemsiz gaz çıkışına izin verdiğini ortaya koymaktadır. 1160-1240°C'de olgunlaşan porselen bünye gaz çıkışının gerçekleşmiş olduğu aralıkta halen poroz bir yapıya sahip olduğundan dolayı bu sistemde de gaz çıkışı problemsiz olarak gerçekleşmiştir. Ancak 1050-1120°C'de olgunlaşan monoporoz sır 960-980°C'de ergimeye başladığından dolayı oluşan yüksek viskozite gaz çıkışını engelleyerek gazların hapsolmesine yol açar [16].

Maso ve ark.[8] nadir toprak elementlerinden $Ce_{1-x}Pr_xO_{2-\delta}$ sistemindeki pigmentleri katı hal reaksiyonu metodunu kullanarak hazırlamışlar ve değişik endüstriyel firitler içerisinde ağırlıkça % 4 oranında ilave ederek kararlılıklarını incelemiştir. Hazırlanan pigment kompozisyonları 1200, 1300, 1400 ve 1500°C'de farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek mineralizatör ilavesi yapılmış, böylelikle sıcaklık, kalsinasyon süresi ve mineralizatörün katı çözelti oluşması ve pigmentlerin renkleri üzerindeki etkilerini de araştırmışlardır. Farklı kompozisyonlara sahip pigmentler hazırlanarak değişik kalsinasyon prosesleri uygulanarak kurşun içerikli, kurşunsuz ve opak firit olmak üzere değişik endüstriyel firit kompozisyonları içerisinde ilave edilmiştir [8].

Katı çözelti elde edilmesinde ilk aşama çekirdeklenmedir. Bu yüksek miktarda yapısal düzenleme gerektirir, bağların kırılması ve yeniden oluşması, atomların mikroskopik ölçüde yeniden göç etmesi gerekmektedir. Belli bir ısı enerjisiye sahip olan atomların latislerinden ayrılıp kristal içinden difüzyonunu sadece yüksek sıcaklıklar sağlayabilmektedir. İkinci aşaması ise katı çözelti oluşumdur. 1200 ve 1300°C'de 7,5 saat süreli kalsine edilen pigmentlerin firit kompozisyonları içerisinde kararsız oldukları belirlenmiş ve yapılan XRD analizleri sonucunda da CeO_2 pikinin yanında serbest PrO_2 piklerine rastlanmış ve bu sıcaklıklarda sadece çekirdeklenmenin olduğu ortaya konmuştur. Bunun yanında 1400°C'de 3 saat süreli kalsine edilen kompozisyonlarda tam katı çözelti oluşumu gerçekleşirken, en iyi renk tonu 1500°C'de 3 saat süreli kalsine edilen $Ce_{0,975}Pr_{0,025}O_2$ kompozisyonu ile elde edilmiştir [8].

Katı çözelti oluşumu konusunda iyi bir genelleme yapan Vegard kuralına göre; latis parametresi (a), kompozisyon (x) ile lineer olarak değişim gösterir. $Ce(IV)$ ve $Pr(IV)$ iyonlarının iyonik yarıçapları 1,11 Å ve 1,10 Å olduğundan dolayı sadece küçük oranda değişimler kaydedilebilir. Pr^{+4} , Ce^{+4} iyonlarının yerine geçtiğinde a ve x arasında oluşan ilişkiyi vermektedir (Eşitlik 2.1.).

$$a_x = 5,41134 - 0,0193x \text{ \AA} \quad (2.1.)$$

Bu durumda a parametresi x arttığında düşer. Bu oluşum hazırlanan $Ce_{0,0975}Pr_{0,025}O_2$ pigmentinde gözlenmiş ve $Ce^{IV}_{1-x}Pr^{IV}_xO_2$ katı çözeltisi latis parametresindeki düşüş ile birlikte oluşmuştur.

Diğer taraftan sinterleme sırasında flüorit latisinden oksijen kaybedilmesi oksijen boşluklarının oluşmasına neden olmaktadır. Bu proses yük dengesini sağlamak için tetravalent metal iyonlarının trivalent yapıdakilere oranla miktarlarının azalmasına neden olmaktadır. Trivalent metal iyonları tetravalent iyonlarla kıyaslanırsa daha geniş çaplıdır (Ce(III) = 0,1126 Å ve Pr(III) = 0,1143 Å) ve bunun sonucunda latis içindeki trivalent iyonlarının artışı ile hücre parametresinde önemli bir artış beklenir. Bu durumda Rajandran ve arkadaşlarına bağlı olarak aşağıdaki eşitlik yer alır. a yükseldikçe x'de artar.

$$a_x = 5,41134 + 0,058x \text{ \AA} \quad (2.2.)$$

Katı hal reaksiyonu sırasında görülen yavaş difüzyon prosesini kolaylaştırmak ve pigment kalsinasyon sıcaklığını azaltabilmek için ağırlıkça % 2 oranında borik asit mineralizatör olarak kullanılmıştır. Bu ilave pigment kalsinasyon aşamasında sıvı faz oluşturarak ve difüzyon prosesini kolaylaştırabilecek düşük ergime sıcaklığından dolayı tercih edilmiştir. Ancak analizler sonucunda hazırlanan kompozisyonların yapısında serbest Pr gözlemlenmiştir. Bu da yapıda borik asit bulunmasının katı çözelti oluşum sıcaklığını daha aşağılara çekmediğini ortaya koymuştur. Bu durum oluşan sıvı fazın PrO_2 'nin CeO_2 tanelerine ulaşması için hareket kabiliyetini zorlaştırmasından ve bundan dolayı istenilen katı çözeltiyi oluşturması için zorlukla yapıya difüze etmesinden yada kararsız çekirdeklenmenin bu sıvı içinde gerçekleşmesinden kaynaklanabilir. Oluşan çekirdeğin kritik boyutu son ürünün çekirdek içinde oluşan negatif serbest enerjisi ile çekirdeğin pozitif yüzey enerjisini dengeler. Eğer oluşan çekirdek çok küçük ise yüzey alanının hacmine oranı çok geniş olup çekirdek kararsız olur [8].

Hazırlanan pigment kompozisyonları kurşunsuz sır içerisinde daha yoğun renkler verirken kurşun içeren transparant firit içerisinde daha kırmızımsı renkler vermiştir. Diğer taraftan opak firit içerisine ilave edilen pigmentlerin renkleri pembeye dönüşmüştür [8].

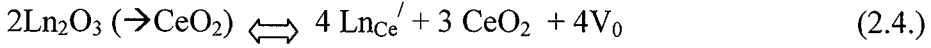
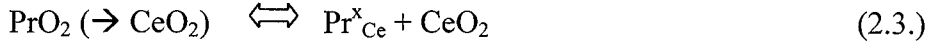
2.3. Ce_{1-x}Pr_xO₂ Pigmentlerin Diğer Lantanitlerle Üretimi

Sulcova ve ark. [17] tarafından yapılan çalışmada Lantanit oksitlerin Ce_{0,70}Pr_{0,05}Ln_{0,25}O_{1,875} (Ln = La, Nd, Y, Sm, Gd, Eu, Er ve Tb) pigmentlerinin renklerine etkilerinin görülmesi üzerinde çalışılmıştır. Başlangıç karışımına 1350°C'de uygulanan ısıl işlem sırasında Lantanit oksit (Ln₂O₃) ve PrO₂, CeO₂ içerisinde çözünerek bütün oksitleri kapsayan katı çözelti oluşturur [17].

Lantanitlerin toz pigmentler ve bor-silikat sırası içerisinde uygulanan pigmentlerin renklerine etkileri öncelikle çalışılmıştır. Tb ilaveli karışımı içeren pigmentin sonuçları ise hazırlanan en koyu pigment olduğunu göstermektedir. Bu pigmentler bor silikat sırası içerisinde en yüksek a*,b* renk koordinatına sahip olan pigmentlerdir. Lantanyum ilavesi kullanıldığında a* ve b* renk koordinatlarında düşüş görülmektedir. Nd, Y, Er, Gd, Sm ve Eu ilavesi içeren pigmentlerin a* ve b* renk tonları 1300°C'de sinterlenmiş Ce_{0,9}Pr_{0,1}O₂ pigmenti ile farklılık göstermemektedir [17].

Sulcova ve ark. [17] tarafından Ce_{0,70}Pr_{0,05}Ln_{0,25}O_{1,875} tipi pigmentlerinin yapıları da incelenmiştir. Diğer lantanitleri (La, Nd, Y, Sm, Gd, Eu, Er ve Tb) içeren numuneler X-ışınları analizi ile incelenmiştir. Gözlenen pikler karakteristik CeO₂ flüorit yapısına ait olan piklerdir. Hazırlanan bütün pigment numuneleri sadece CeO₂ piki ile gösterilmektedir. Bu sonuç bütün numunelerin homojen yapıda olduğunu ortaya koymaktadır. PrO₂ ve diğer Lantanit oksitler (Ln₂O₃) başlangıç karışımlarına uygulanan 1350°C'de ısıl işlem sırasında CeO₂ içerisinde bütün oksitlerin katı çözeltilerini oluşturarak çözünürler [17].

Flüorit yapısı içine giren diğer lantanit iyonları yerine geçtikleri Ce⁴⁺ iyonlarından biraz daha büyük atom çapına sahiptirler. La iyonları pigment yapısına negatif yüklü Ln_{Ce}' hataları olarak girmişlerdir. Bu hataların negatif yükü pozitif yüklü yerine geçme hataları (V_o) tarafından karşılanmaktadır. CeO₂'nin latis parametrelerindeki değişimlerin CeO₂, PrO₂ ve Ln₂O₃'in (Ln= La, Nd, Sm, Gd, Eu, Er ve Tb) ve Y₂O₃ katı çözeltilerinin oluşmasıyla birlikte gerçekleştiği bilinmektedir. Bu çözelti yer değiştirme tipindedir, Pr⁺⁴ ve Ln³⁺ katyonları Ce⁴⁺ latis pozisyonu içerisinde nötr (Pr^xCe) ve oksijen boşlukları (V_o) tarafından karşılanan negatif yüklü (Ln_{Ce}') hatalarını oluşturarak yerine geçmesi ile oluşmuştur. Bu hataların oluşumu aşağıdaki eşitliklerde verilmektedir [17].



Sulcova ve ark. [18] yaptığı çalışmalarda hedefi La_2O_3 içeren flüorit yapılu CeO_2 pigmentlerin üretim koşullarının geliştirilmesidir. La_2O_3 ilavesinin $\text{Ce}_{0,95-y}\text{Pr}_{0,05}\text{La}_y\text{O}_{2-y/2}$ pigmentinin renklenmesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen yeni pigmentler $\text{Ce}_{0,95-y}\text{Pr}_{0,05}\text{La}_y\text{O}_{2-y/2}$ formülasyonuna sahiptirler. La_2O_3 ve PrO_2 1300°C 'de CeO_2 içerisinde çözünerek bu üç oksite ait katı çözelti oluşturur. CeO_2 - PrO_2 - La_2O_3 pigmentler seramik sıırı içinde çözünerek çok ilginç kırmızı tonlar vermektedirler [18].

Yükselen La içeriğinin pigment tozlarının ve bor-silikat sıırı içerisine karıştırılmış pigmentlerin renkleri üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Sulcova ve ark. [18] tarafından yapılan çalışmada La içeriğinin artmasıyla bor-silikat sıırı içerisinde koyu pembe-turuncudan açık sarı-turuncuya doğru tonlara sahip $\text{Ce}_{0,95-y}\text{Pr}_{0,05}\text{La}_y\text{O}_{2-y/2}$ pigmentlerin üretildiği görülmüştür. La içeriğinin artmasıyla L^* değeri yükselirken a^* renk koordinatında düşüş görülmektedir [18].

%5'ten 55 mol'e kadar La içeriği ilginç pembe-turuncu tonlar vermektedir. % 35-55 mol La içeriğinde pigmentin renk yoğunluğunda ve kırmızı karakterinde azalma görülmüştür % 65'ten 85 mole La içeriğinde L^* ve b^* değeri artmış ve pigment rengi sarıya dönerek daha açık olmuştur [18].

Sulcova ve ark. [18] tarafından $\text{Ce}_{0,95-y}\text{Pr}_{0,05}\text{La}_y\text{O}_{2-y/2}$ pigmentlerinin yapısı da incelenmiştir. % 5, 15, 25, 35, 45 ve 55 mol La içeren pigmentlere XRD analizi yapılmıştır. Difraksiyon ışınlarında karakteristik CeO_2 flüorit tipi yapılar gözlenmiştir. Bütün pigmentler yalnızca CeO_2 ile piklerini vermektedirler buda yapının homojenliğini göstermektedir. PrO_2 ve La_2O_3 1300°C 'de CeO_2 içerisinde çözünerek katı çözelti oluşturmaktadır. La içeriği % 65,75 ve 85 mole ulaştığında bu pigmentlerin heterojen yapıya sahip olduğunu ifade eden La_2O_3 'e ait pikler ortaya çıkmıştır [18].

Sulcova ve ark. [19] $Ce_{1-(x+y)}Pr_xNd_yO_{2-y/2}$ formülüne sahip yeni pigmentler incelemişlerdir. Nd_2O_3 ve PrO_2 $1300\text{ }^\circ C$ 'de CeO_2 içinde çözünerek üç oksitin katı çözeltisini oluşturur. $CeO_2-PrO_2-Nd_2O_3$ pigmentleri fluorit yapısında ısıya ve kimyasallara dirençli pigmentlerdir ve seramik sırlar içinde çok ilginç kırmızı renk tonları verirler. Çevresel açıdan da bu pigmentler yeni inorganik pigmentleri temsil ederler. Bu pigmentler ısıya karşı kararlı ve kimyasallara karşı dirençli olmalarıyla nitelendirilirler. Başlangıç oksitlerinin tersine, bu pigmentler konsantre H_2SO_4 ve HCl içinde çözünmezler. Bu özellik hazırlanan pigmentlerin kristal kafesinin dayanıklılığını yansıtır [19].

Bor-silikat sırtı içindeki bu pigmentler için deneysel veriler ışığında, Nd miktarındaki artışın, koyu pembe-turuncu ile açık sarı-turuncu renk tonlarına sahip $Ce_{0.95-y}Pr_{0.05}Nd_yO_{2-y/2}$ pigmentlerini oluşturduğu görülmüştür. Nd içeriğinin artmasıyla L^* değeri artmış ancak a^* renk koordinatında düşme görülmüştür. % 5-55 mol Nd içeriğine sahip pigmentler yoğun pembe-turuncu tonlar vermektedirler. % 55-75 mol gibi daha yüksek Nd içeriğinde bu pigmentlerin kırmızı karakterinde azalma görülmüştür. Nd içeriği % 85 mol oranına arttığına ise L^* ve b^* değeri artarak pigment rengi sarıya dönerek açılmıştır [19].

$Ce_{0.95-y}Pr_{0.05}Nd_yO_{2-y/2}$ pigmentleri % 5, 15, 25, 35, 45, 55 ve 65 mol Nd içerdiklerinde XRD analizlerinde seryum oksit fluorit yapısına ait pikler gözlenmiştir. Bütün pigmentler CeO_2 'e ait homojen pikler göstermişlerdir. Bu sonuçlar PrO_2 ve Nd_2O_3 'in CeO_2 içerisinde $1300\text{ }^\circ C$ 'de katı çözelti oluşturarak çözüldüğünü ortaya koymuştur [19].

$Ce_{0.95-y}Pr_{0.05}Nd_yO_{2-y/2}$ pigmentler ilginç pembe-turuncu renkler verebilen ergimiş sırt ve emaye içerisinde bozunmaya karşı direnç gösteren pigmentlerdir ve bütün seramik sırları için kullanılabilirler [19].

Sulcova ve ark. [20] $Ce_{1-(x+y)}Pr_xGd_yO_{2-y/2}$ formülüne sahip yeni pigmentler üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmanın amacı; $CeO_2-PrO_2-Gd_2O_3$ pigmentlerinin üretim koşullarının geliştirilmesi ve gadolinyum oksidi $Ce_{1-(x+y)}Pr_xGd_yO_{2-y/2}$ pigmentlerin renklendirilmesindeki etkisinin belirlenmesidir. Sulcova ve ark. [20] tarafından yapılan çalışmalarda Gd içeriğinin artışı ile üretilen $Ce_{1-(x+y)}Pr_xGd_yO_{2-y/2}$ pigmentler bor-silikat sırtı içerisine ilave edildiğinde koyu turuncudan açık sarı-turuncu tonlara renk verdiklerini

belirlemişlerdir. Gd içeriğinin yükselmesi ile a^* değeri düşerken L^* değeri artar. % 5 mol Gd içeren pigment yoğun turuncu tonlar verirken, % 5-45 Gd içeren pigmentler pembe-turuncu tonlar verirler. % 55-65 mol gibi daha yüksek Gd içeriğinde renk yoğunluğu ve pigmentin kırmızı karakteri düşer ve renk daha da açılır. Bu pigmentler sarı - turuncu tonlardadır. Diğer taraftan % 75 mol Gd bulunması L^* ve b^* değerini artırarak pigment rengini sarıya çevirir. % 85 mol Gd içeriği ise sarı renk verir. % 5, 15, 25, 35, 45, 55 mol Gd içeren $Ce_{1-(x+y)}Pr_xGd_yO_{2-y/2}$ pigmentlerin XRD analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarda karakteristik CeO_2 flüorit yapısına ait piklere rastlanmıştır. PrO_2 ve Gd_2O_3 , CeO_2 içerisinde $1300^\circ C$ 'de katı çözelti oluşturularak çözülmüşlerdir. % 75 ve 85 mol Gd içeriği kullanıldığında, bu pigmentlerin heterojen yapıları olduğunu gösteren Gd_2O_3 'e ait difraksiyon çizgilerine rastlanmıştır [20].

$Ce_{0.1-(x+y)}Pr_xGd_yO_{2-y/2}$ pigmentler sağlık gereçleri uygulamalarında kullanılan yüksek sıcaklık sırası içerisinde ilave edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı $1250^\circ C$ 'nin üzerinde olup bu koşullar altında pigmentler ısıl ve kimyasal kararlılık göstermişlerdir. Elde edilen renklerde değişim olmamıştır [20].

Sulcova, ve ark. [21] $CeO_2-Pr_6O_{11}$ başlangıç oksitlerine Sm_2O_3 ilave edilmesi ile $Ce_{1-(x+y)}Pr_xSm_yO_{2-y/2}$ pigmentinin üretimi üzerinde çeşitli çalışmalar yapmışlardır. Yapılan bu çalışmalarda $y=0,05$ 'den $0,85$ 'e kadar değişen oranlarda kompozisyonlar oluşturularak elde edilen pigmentler bor silikat sırası içerisinde % 10 oranında ilave edilerek Sm_2O_3 ilavesinin pigmentlerin renk tonu ve yapısı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sm_2O_3 miktarının artışı ile birlikte pigmentlerin L^* değerinde artış görülürken, a^* ve b^* renk koordinatlarında düşüş görülmüştür. $Ce_{0,95-y}Pr_{0,05}Sm_yO_{2-y/2}$ pigmentleri yoğun pembe-turuncudan açık sarı-turuncuya değişen tonlar vermişlerdir. % 5-35 mol Sm içeriğine sahip pigmentler koyu pembe-turuncu tonlar verirken, % 45 – 55 mol Sm içeriğine sahip olan pigmentler ise sarı-turuncu renk tonları vermiştir. Daha yüksek Sm içeriğine sahip pigmentlerin a^* değerleri düşüp L^* değerleri arttığından dolayı daha açık renk tonları elde edilmiştir [21].

Yapılan XRD analizleri sonucunda da % 5-55 mol Sm içeriğine sahip pigmentlerde karakteristik CeO_2 flüorit yapısına sahip pikler elde edilirken, % 55 molün üzerindeki Sm oranlarında serbest Sm_2O_3 piklerine rastlanmıştır. Bu

çalışmada elde edilen sonuçlar doğrultusunda % 5-55 mol Sm içeriğine 1300°C'de 1 saat süreli kalsine edilmiş olan pigmentler için homojen bir katı çözelti oluşurken daha yüksek Sm içeriğine sahip olan pigmentlerde homojen katı çözelti oluşumu gözlenmemiştir [21].

Kristal latis içerisinde Pr atomları Ce atomları ile Pr^x_{Ce} yerine geçme hatalarını oluşturarak yer değiştirip $\text{Ce}_{0,95-y}\text{Pr}_{0,05}\text{Sm}_y\text{O}_{2-y/2}$ katı çözeltisini oluşturmuşlardır. Pr^{+4} iyonları Ce^{+4} iyonlarından daha küçük yarıçapa sahip olduğundan dolayı Ce^{+4} iyonlarının yerine geçerler ancak Sm^{+3} iyonları Ce^{+4} iyonlarına göre daha büyük yarıçapa sahiptirler. Sm^{+3} iyonları tetravalent Ce^{+4} iyonları yerine geçerler ve buna bağlı olarak Sm_2O_3 içeriğinin artışı ile birlikte CeO_2 latisinin hacminde artış görülmüştür [21].

3. ÇALIŞMANIN AMACI

Sürekli gelişen seramik endüstrisinde sır ve bünyelerin renklendirilmesinde kullanılan pigmentler oldukça önemli bir yer kaplamaktadırlar. Günümüzde değişik inorganik pigment sistemlerinin geliştirilmesi üzerinde çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Değişik oksit karışımları içeren ve yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon işlemi sonrasında elde edilen renk verici pigmentler ürünün estetik görünümü ve özelliklerini doğrudan etkilemektedir.

Sır ve bünye içerisinde pembe-turuncudan kırmızı kahveye değişen tonlarda renkler elde edilmesini sağlayan CeO_2 bazlı pigmentler, inorganik pigmentler içerisinde az bilinen ancak oldukça önemli bir yere sahip olan pigmentlerdir. Bu pigmentler günümüzde kullanılan kırmızıya yakın tonlar veren pigmentlerden farklı olarak yüksek sıcaklıklarda kimyasal kararlılık ve direnç gösterebilmektedirler. Ayrıca toksik özellik göstermeyen çevreyle dost pigmentlerdir.

Bu nedenlerle, bu çalışmada CeO_2 içerisine PrO_2 yanında farklı oksitlerin ilavesi ile hazırlanan kompozisyonların kalsinasyonu ile değişik renk tonları veren CeO_2 bazlı pigmentlerin elde edilmesi ve bazı endüstriyel atıklardan ve doğal kaynaklardan yararlanarak maliyetin düşürülmesi amaçlanmıştır.

Seramik endüstrisinde renklenme diğer seramik üretim proseslerine kıyasla oldukça yüksek maliyet gerektiren bir prosestir. Bu alanda yapılan maliyet düşürme çalışmaları seramik endüstrisinde önemli bir yer tutmaktadır. Kullanılan kaynakların maliyeti yapılan bu çalışmaların ana unsurlarından biridir. Bu nedenle pigment üretiminde çeşitli endüstriyel atıkların ve doğal kaynakların değerlendirilmesi yoluna gidilmesi maliyeti düşürebilmek ve çevresel faktörler açısından olumlu bir gelişme yaratacaktır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Hammaddeler

CeO₂ (Alfa Aesar, % 99,9), Pr₆O₁₁ (Acros Organics, % 99,9), Nd₂O₃ (Aldrich, % 99,9), La₂O₃ (Aldrich, % 99,9), Yb₂O₃ (Acros Organics, % 99,9), ZrO₂ (Riedel-de Haen, % 99,5), NaF (Merc. % 99,9), CaF₂ (Riedel-de Haen, % 99,5), Li₂CO₃ (Alfa Aesar, % 99), Yb₂O₃ (Acros Organics, % 99,9), Y₂O₃ (Aldrich, % 99,9), Fe₂O₃ (% 95), Cr₂O₃ (Merc, % 99), Al₂O₃ (Merc, % 99,9) çalışmada kullanılan saf oksitlerdir.

Ayrıca Mandal ve Töre [22] tarafından yapılan çalışmada Eskişehir Kızılcaören Bölgesi Cevher sahasından temin edilen cevhere uygulanan saflaştırma işlemleri sonucunda elde edilen flotasyon ürünü, Samsun bakır üretim proses atığı, Entil A.Ş.'e ait kumlama atığı kullanılmıştır. Bu atıklara ait bilgiler Ek1'de verilmiştir.

Üretilen pigmentlerin denemeleri Bozüyük Toprak Seramik San. A.Ş.'e ait çift pişirim duvar karosu bünyesi ve çift pişirim duvar karosu transparant sır kullanılmıştır.

4.2. CeO₂ Bazlı Pigment Üretimi ve Uygulamaları

Bu çalışma iki bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde Mandal ve Töre [22] tarafından yapılan çalışmada Eskişehir Kızılcaören Bölgesinden alınan cevherin aşındırma yıkama, barit ve florit flotasyonu işlemlerinden geçirilmesi ile elde edilen flotasyon ürünü alınarak çeşitli aşamalardan geçirilip nadir toprak elementlerince zengin olan CeO₂ kaynağı olarak kullanılan konsantrenin elde edilmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. İkinci bölümde ise pigment üretim aşamaları gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Nadir toprak elementlerince zengin konsantre elde edilmesi

Mandal ve Töre [22] tarafından yapılan çalışmada Eskişehir Kızılcaören Bölgesi Cevher sahasından alınan nadir toprak elementleri içeren cevher aşındırmalı yıkama, barit ve florit flotasyonu işlemlerinden geçirilmiş ve bu işlemler sonucunda flotasyon ürünü elde edilmiştir [22]. Elde edilen bu flotasyon ürünü alınarak pigment üretiminde kullanılmıştır.

Zenginleştirilmiş olan flotasyon ürünü HCl asit liçi ile çözündürülüp, oksalatlar halinde çöktürme işlemi yapılarak saflaştırılmaya alınmıştır. Flotasyon ürününe uygulanan işlemler ve asit liçi koşulları Çizelge 4.1.'de belirtilmiştir.

Çizelge 4.1. Flotasyon ürününe asit liçi koşulları ve uygulanan işlemler

Liç Koşulları	Uygulanan İşlemler
Katı (flotasyon ürünü)	50 gr
Katı oranı	1/20 oranında katı/liç sıvısı
Liç Sıvısı	2,5 M HCl, Hacim 1000ml.
Liç Sıcaklığı	55-75 °C
Liç Süresi	3 saat

Çizelge 4.1.'de koşulları belirtilen asit liçi işlemi sonrasında 30-45 dk. kadar beklenerek pulp içerisinde çökmeye alınan bu çözelti mavi bantlı filtre kağıdından delikli porselen huni ile altından vakumlanarak süzülmüştür. Nadir toprak elementleri süzme işlemi sonrasında elde edilen çözeltiliye geçmiştir. Çözeltide bulunan nadir toprak elementleri oksalatlar yardımıyla çöktürülmüştür. 1/1'lik amonyak çözeltisi ve doygun oksalik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Elde edilen liç çözeltisi üzerine sırasıyla amonyak ve oksalik asit çözeltileri ilave edilmiş ve beyaz bir çökelek oluşumu sağlanmıştır. Çökelenin tamamlanması için 10-12 saat beklenmiştir. Çökeltme işlemi tamamlandıktan sonra çökelen kısım mavi bantlı filtre kağıdından delikli porselen huni yardımıyla altından vakumlanarak süzülmüştür. Elde edilen bu çökelti 120°C'lik Nüve marka etüvde 4-6 saat süreyle kurutulmuştur. Elde edilen çökeleğin tamamı 1500 °C'lik Proterm marka laboratuvar tipi fırında, 1000°C'de 10°C/dk. hızla çıkılarak 2 saat süreyle

kalsine edilmiş ve kalsinasyon sonucunda kavuniçi renkli nadir toprak elementlerince zengin Konsantre I elde edilmiştir.

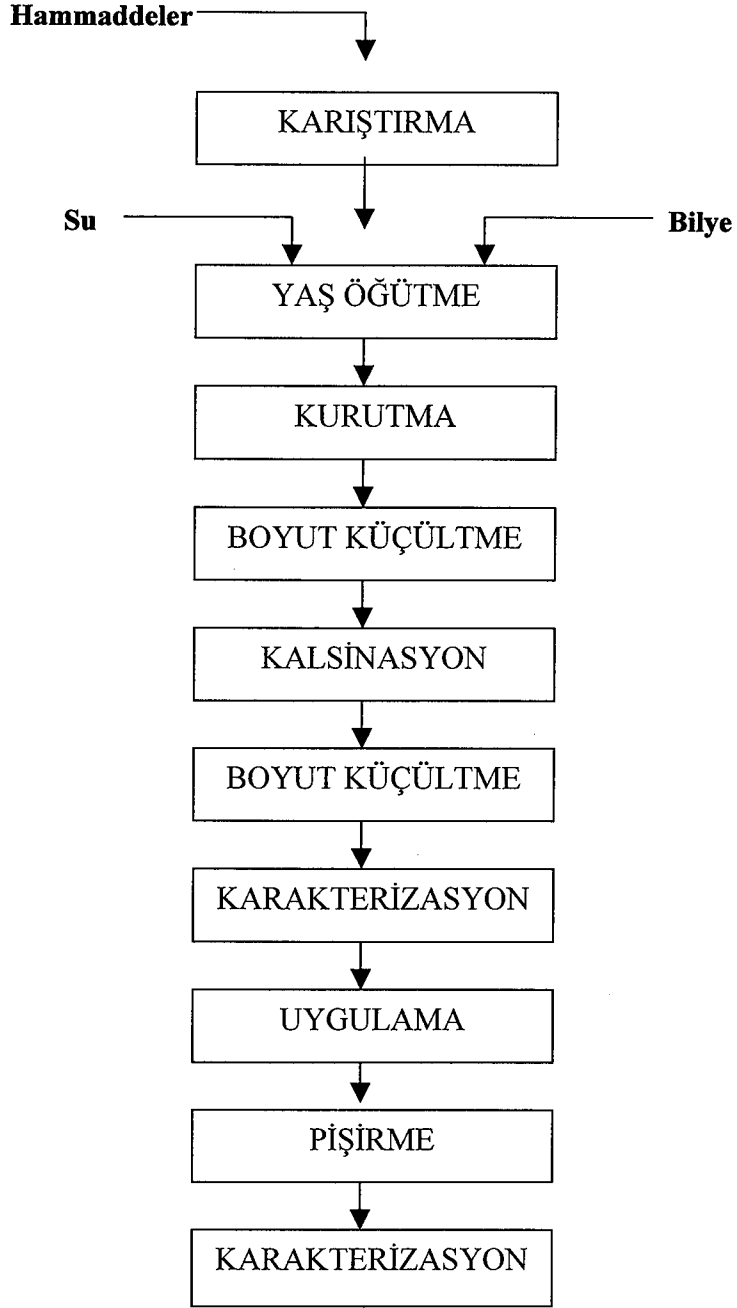
Daha sonraki aşamalarda asit liçi işlemi sonrasında gerçekleştirilen oksalatlar halinde çöktürme işleminde daha derişik amonyak çözeltisi kullanılarak çöktürme işlemi sağlanmış ve kalsinasyon sonucunda kahverengi renkli farklı kompozisyona sahip Konsantre II elde edilmiştir. Elde edilen bu konsantreler pigment üretim aşamalarında nadir toprak elementleri kaynağı olarak kullanılmıştır.

4.2.2. Pigment üretim aşamaları

Başlangıç hammaddeleri Sortorius marka hassas terazide tartılarak pigment kompozisyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozisyonlara % 60 katı, %40 su oranına göre su ilavesi yapılmıştır. Hazırlanan bu karışımlar Pulversiette 5 Planetary değirmende alumina bilyalar kullanılarak 150 dev/dk hızla 2 saat süreli yaş öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi sonrasında cam beherlere alınan öğütülmüş karışımlar 90°C sıcaklıktaki etüvde 4-6 saat süreyle kurutulmuşlardır. Kurutma sonrasında katılaşılan karışımlar agat havan içerisine alınıp elle öğütülerek oluşan aglomereler kırılarak boyut küçültme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra karışımlar kompozisyona göre değişen sıcaklıklarda 10°C/dk. hızla çıkılarak 1 saat süreyle kalsine edilmişlerdir. Kalsinasyon sonrasında elde edilen pigment numuneleri agat havana alınarak elle öğütülmüştür.

Pigment üretiminde kullanılan hammaddeler, elde edilen Konsantre I, Konsantre II ve pigment kompozisyonlarının içerdiği fazlar Rigaku Rint 2000 serisi X-ışınları difraktometresi (XRD) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen CeO₂ bazlı pigmentlerin XRD analizinde Si metalinin pikleri çakıştığı için referans malzemesi olarak SiO₂ (Merk, % 99,9) kullanılmıştır.

Kimyasal analizleri ise Camscan S4 serisi taramalı elektron mikroskobuna (SEM) bağlı olan Oxford Instrument Firması'na ait 5108 model enerji saçılımlı X-ışınları spektrometresi (EDX) kullanılarak yapılmıştır. Pigmentlerin hazırlama ve karakterizasyon aşamaları Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Pigment üretimi akım şeması

Hazırlanan pigmentler, transparant duvar karosu sıırı içerisine ağırlıkça % 5 oranında ilave edilerek % 60 katı , % 40 su oranına göre su ilave edilerek 200 g. kapasiteli porselen değirmende alumina bilyeler kullanılarak 20 dk. süreyle ğtlmştr. ğtme sonrasında elde edilen renkli sır, astarlanmış çift pişirim duvar karosu üzerine ragle yardımıyla çekilerek uygulanmıştır. Sırlanan karolar Nabertherm Ceramotherm LS 12/13 marka laboratuvar tipi hızlı pişirim fırınında 1050°C’de 15 dk. süreyle pişirilmıştır. Pişirilen numunelerin renkleri Minolta CM 3600 d marka UV-Spektrofotometre cihazı kullanılarak tespit edilmiştir.

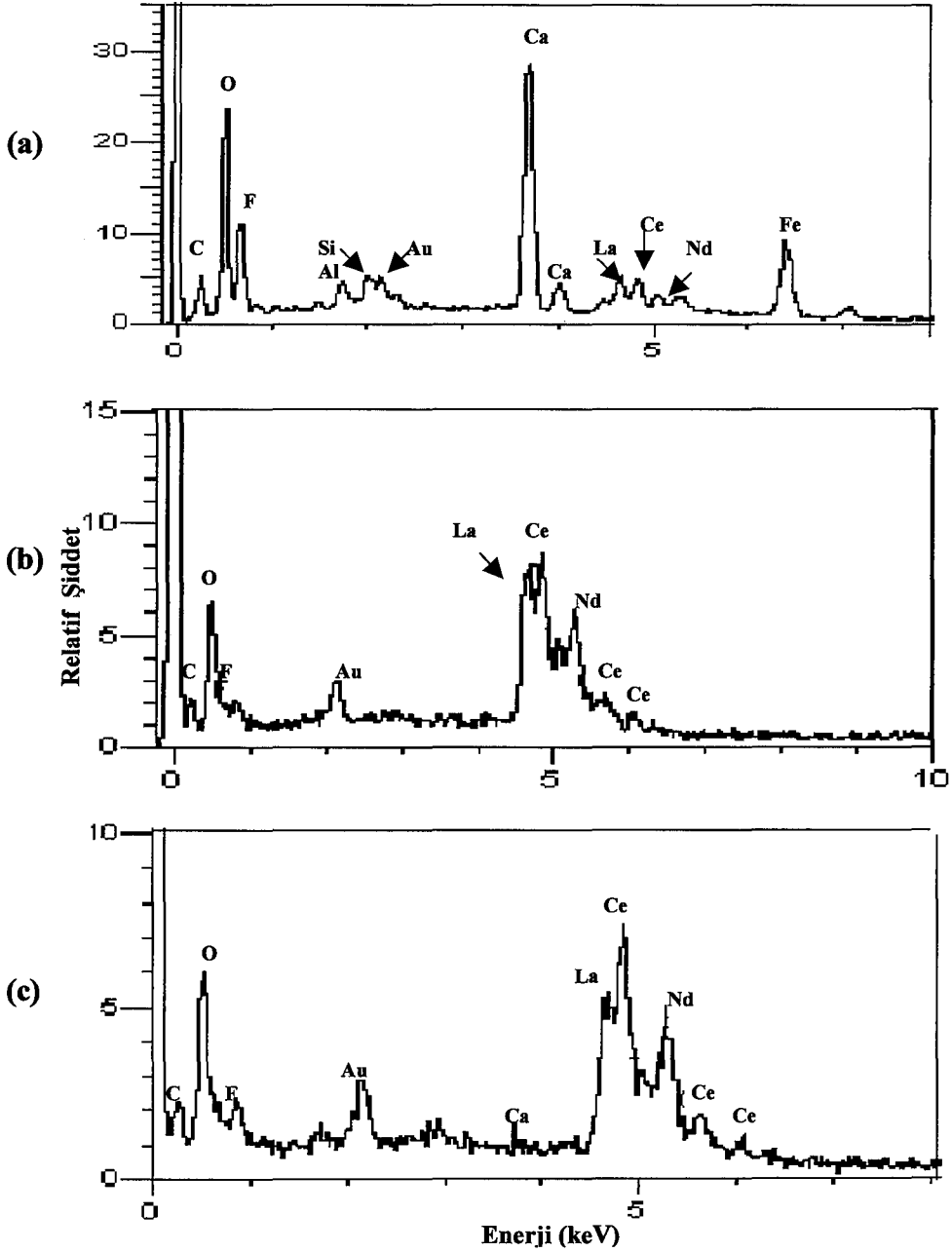
4.2.3. Reçetelerin kodlanması

- C Grubu Pigmentler: CeO_2 sistemine Konsantre I ve saf oksitlerin ilave edilmesi ile elde edilen pigment kompozisyonları
- K Grubu Pigmentler: CeO_2-PrO_2 sistemine flotasyon ürünü [22] ilavesi yapılarak elde edilen pigmentler.
- P Grubu Pigmentler: CeO_2-PrO_2 sisteminde Pr oranı artırılarak elde edilen pigment kompozisyonları.
- F Grubu Pigmentler: CeO_2-PrO_2 sistemine Konsantre II ve Fe_2O_3 ilavesi yapılarak elde edilen pigment kompozisyonları.
- S Grubu Pigmentler: CeO_2-PrO_2 sistemine $SrCO_3$ ilavesi yapılarak elde edilen pigment kompozisyonları.
- Y Grubu Pigmentler: CeO_2-PrO_2 sistemine Yb_2O_3 ilavesi yapılarak elde edilen pigment kompozisyonları.
- Z Grubu Pigmentler: CeO_2-PrO_2 sistemine ZrO_2 ilavesi yapılarak elde edilen pigment kompozisyonları.
- D Grubu Pigmentler: CeO_2-PrO_2 sistemine bir yada daha fazla farklı oksitlerin ilavesi yapılarak elde edilen pigment kompozisyonları.

5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. Kullanılan Hammaddelerin Karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan, flotasyon ürünleri, (Konsantre I ve Konsantre II), Samsun bakır üretimi proses atığı ve kumlama atığının bileşimleri EDX analizi ile tespit edilmiştir (Şekil 5.1 ve Çizelge 5.1).



Şekil 5.1. (a) Eskişehir Kızılcaören Bölgesine ait cevherden elde edilen flotasyon ürününün [22], (b) Konsantre I ve (c) Konsantre II numunelerinin EDX analizleri

Çizelge 5.1. Kullanılan başlangıç hammaddeleri ve atıklara ait kimyasal bileşimler

Oksitler	Flotasyon Ürünü	Konsantre I	Konsantre II	Samsun Bakır Atığı	Kalsine Kumlama Atığı
CeO ₂	14,05	55,25	38,70	---	---
La ₂ O ₃	13,40	40,35	16,95	---	---
Nd ₂ O ₃	0,15	4,40	1,35	---	---
Fe ₂ O ₃	28,35	---	3,25	46,00	85,40
Al ₂ O ₃	1,25	---	4,00	4,40	---
SiO ₂	4,55	---	10,90	26,85	11,25
MgO	---	---	---	15,50	1,20
CaO	33,05	---	22,25	4,10	2,15
Diğer	5,20	---	2,60	3,15	---

5.2. C Grubu Pigmentler

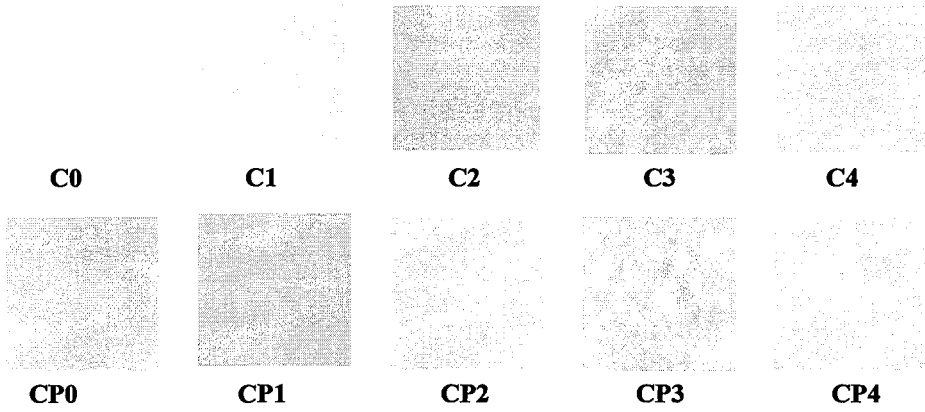
C grubu pigment kompozisyonları CeO₂ – PrO₂ sistemi için gerekli olan CeO₂'nin bir kısmının Konsantre I'den karşılanması ile hazırlanmıştır. Konsantre-I ilavesinin pigment rengine olan etkisinin net olarak belirlenebilmesi amacı ile Konsantre-I direk olarak transparant sıra içine ilave edilmiştir. CP grubu pigmentlerde ise Konsantre-I ilaveli kompozisyonlara eş kompozisyonlar saf oksitler kullanılarak hazırlanmışlardır. Hazırlanan pigment kompozisyonları Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Konsantre-I ve saf oksitler kullanılarak elde edilen C grubu pigment kompozisyonları

	Saf Oksitler (mol)				Konsantre-I'den elde edilen (mol)		
	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	CeO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
C0	---	---	---	---	0,90	0,37	3,9.10 ⁻²
C1	---	8,3.10 ⁻³	---	---	0,90	0,37	3,9.10 ⁻²
C2	0,80	8,3.10 ⁻³	---	---	0,10	0,037	3,9.10 ⁻³
C3	0,72	8,3.10 ⁻³	---	---	0,18	0,075	7,9.10 ⁻³
C4	0,63	8,3.10 ⁻³	---	---	0,27	0,102	0,011
CP0	0,90	0,016	---	---	---	---	---
CP1	0,95	8,3.10 ⁻³	---	---	---	---	---
CP2	0,90	8,3.10 ⁻³	0,037	3,9.10 ⁻³	---	---	---
CP3	0,90	8,3.10 ⁻³	0,075	7,9.10 ⁻³	---	---	---
CP4	0,90	8,3.10 ⁻³	0,102	0,011	---	---	---

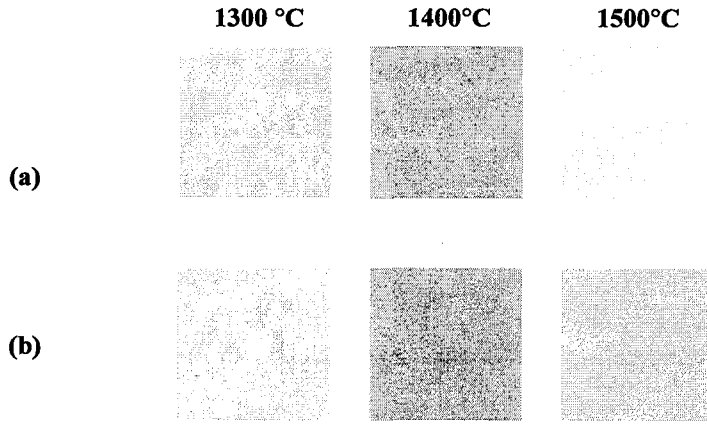
Bu pigment kompozisyonları 1300°C'de kalsine edildikten sonra transparant sır içerisinde ağırlıkça % 5 oranında ilave edilerek 1050°C'de 15 dk. pişirilmiştir. Transparant sır içerisinde kullanılan pigment konsantrasyonunun renk üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla CP3 pigmenti transparant sır içerisinde ağırlıkça % 10 oranında ilave edilmiştir.

Kalsinasyon sıcaklığının pigment rengi üzerindeki etkisinin belirlenebilmesi için Konsantre-I ile hazırlanan C3 ve aynı kompozisyona sahip saf oksitlerle hazırlanan CP3 pigmentleri 1400 ve 1500°C'de 1 saat süreyle kalsine edilmiştir. Elde edilen pigmentler transparant sır içerisinde ağırlıkça % 5 oranında ilave edilip 1050°C'de pişirilmiş ve renk değişimleri incelenmiştir. Bu pigmentlerle renklendirilen sırların renk ve yansıma değerleri Şekil 5.2, 5.3, 5.4 ve 5.5'de verilmiştir.



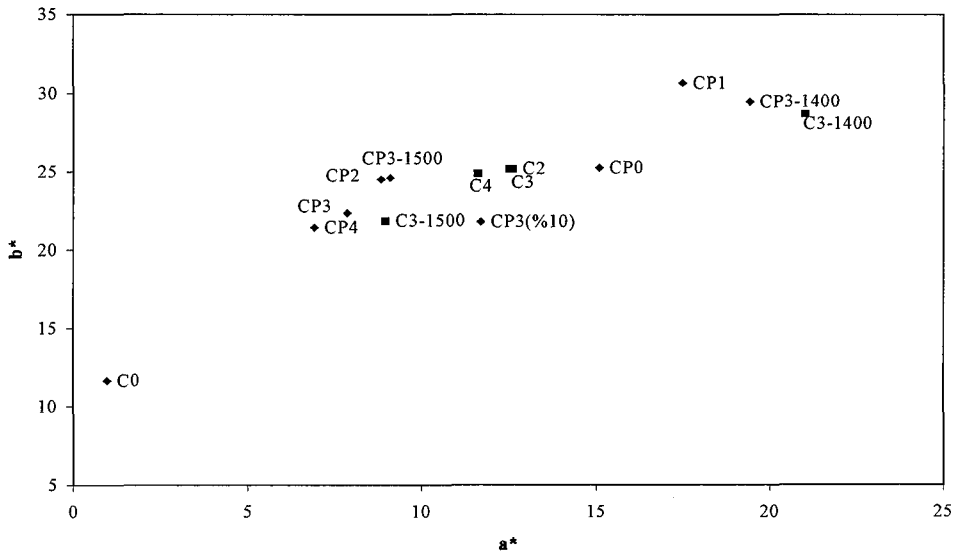
	L*	a*	b*
C0	89,14	0,97	11,63
C1	77,87	89,3	20,01
C2	77,30	12,60	25,20
C3	76,10	12,50	25,20
C4	79,00	11,60	24,90
CP0	73,27	15,08	25,26
CP1	77,92	17,49	30,68
CP2	82,50	8,84	24,53
CP3	79,56	7,88	22,34
CP4	81,91	6,93	21,42
CP3 (%10)	80,07	11,69	21,80

Şekil 5.2. 1300°C'de kalsine edilen C grubu pigmentlerin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler ve bu denemelere ait L*a*b* renk değerleri

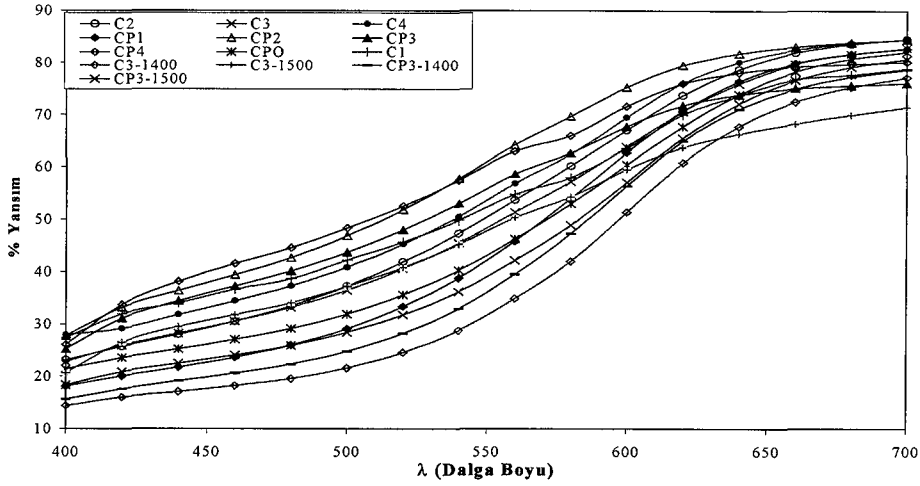


	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	L*	a*	b*
C3	1300	76,10	12,50	25,20
C3	1400	65,97	21,01	28,68
C3	1500	75,02	8,96	21,85
CP3	1300	79,56	7,88	22,34
CP3	1400	69,05	19,41	29,47
CP3	1500	82,24	9,10	24,62

Şekil 5.3. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen **(a)** C3 ve **(b)** CP3 pigmentlerinin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler ve bunlara ait L*a*b* renk değerleri

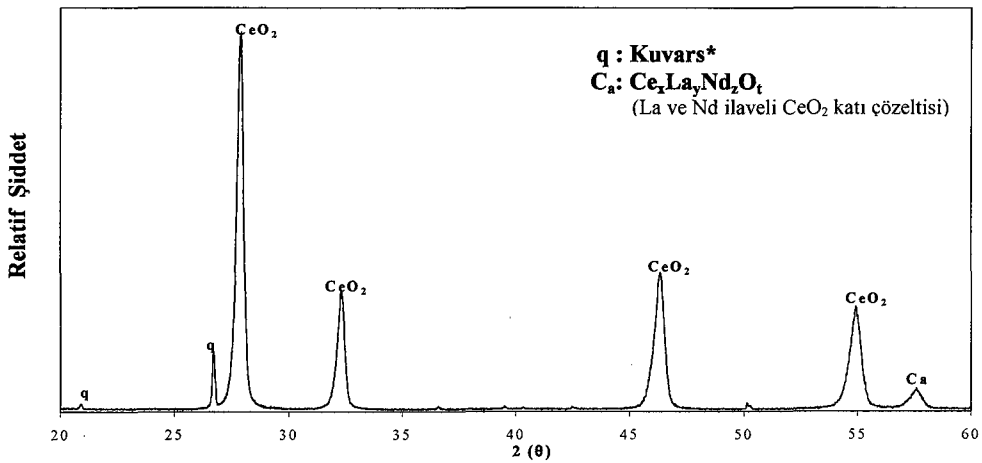


Şekil 5.4. C grubu pigmentlerin transparant sır içerisindeki renk değerleri



Şekil 5.5. C grubu pigmentlerin transparant sırt içerisindeki % yansıma eğrileri

Konsantre I içerikli C grubu pigmentlerin duvar karosu transparant sırt içerisinde vermiş oldukları renkler incelendiğinde; Konsantre I'in tek başına ilave edildiği C0 pigment kompozisyonunun çok açık krem tonlarına yakın bir renk verdiği görülmektedir (Şekil 5.2). Konsantre I'in XRD paternine bakıldığında (Şekil 5.6) içerisinde bulunan diğer oksitlerle katı çözelti oluşturduğu söylenebilir. Buna rağmen renklenme görülmemiştir. Bu pigment sisteminde bulunan CeO_2 'in tamamı Konsantre I'den sağlanmaktadır. Yapıya PrO_2 ilavesiyle C grubu pigmentlerin kompozisyon içeriğine göre renk tonları sarı-turuncuya doğru değişim göstermiştir. C grubu pigmentlere ait $L^*a^*b^*$ değerleri incelendiğinde (Şekil 5.2 ve 5.4); Pr içermeyen C0 pigmentinin en düşük a^* değerini vermiş olduğu ortadadır.



Şekil 5.6. Konsantre I numunesine ait XRD paterni

* Standart olarak kullanılan Si Metalinin piklerinin, CeO_2 pikleri ile çakışması nedeniyle XRD analizlerinde kuvars (SiO_2) standart olarak kullanılmıştır.

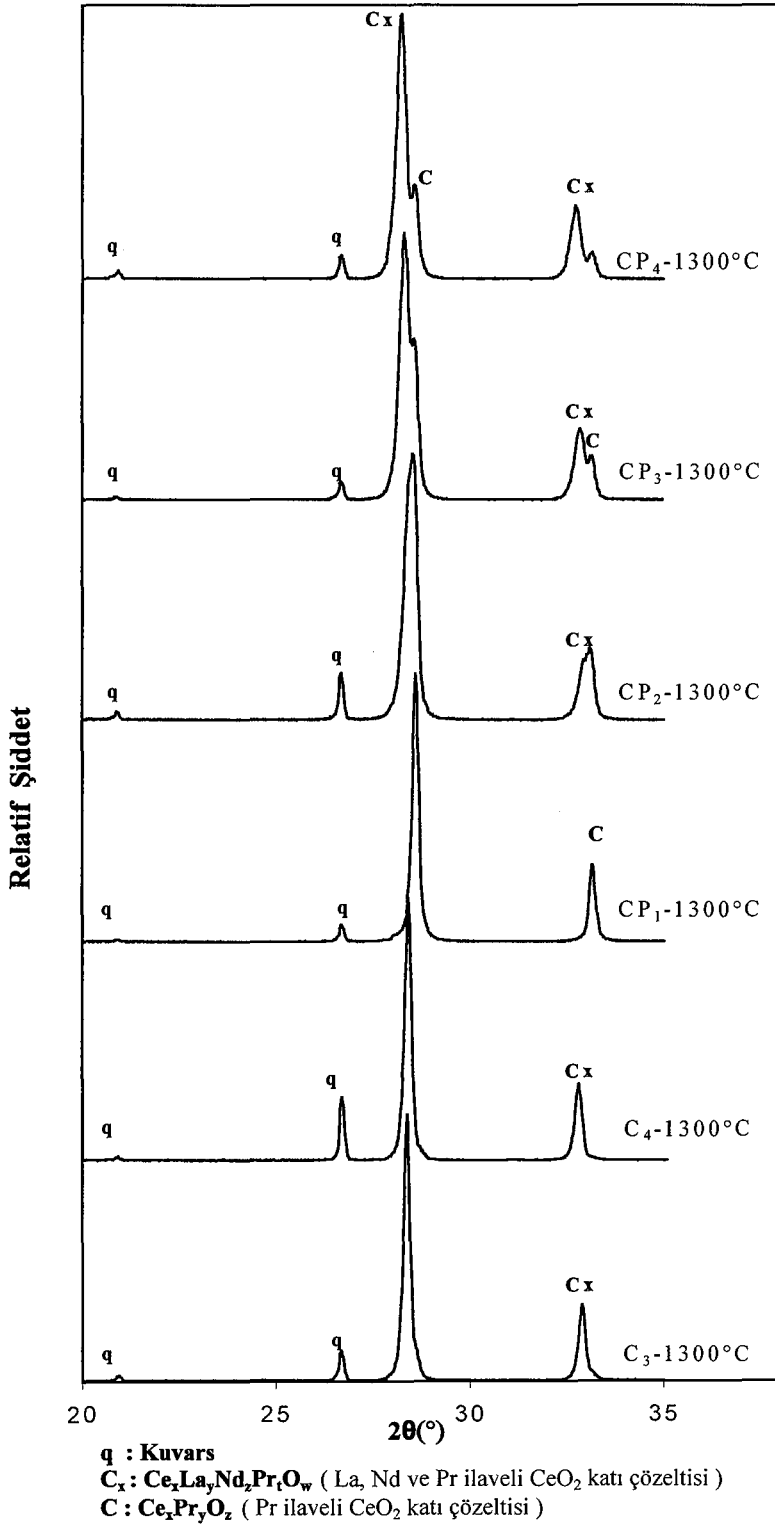
CeO₂ sistemine PrO₂ ilave edildiğinde Pr iyonları artan sıcaklıkla beraber CeO₂ yapısında Ce⁺⁴ iyonlarının yerine geçerek katı çözelti oluşturmaktadır. Oluşturdukları bu katı çözeltinin özellikleri ve yapısı pigmentin rengini belirleyen ve karakteristik özelliklerini etkileyen ana unsurlardır.

CP2, CP3 ve CP4 pigmentleri ise aynı reçeteye sahip olan ancak yalnızca saf oksit karışımları içeren kompozisyonlardır ve Konsantre I içerisindeki La₂O₃ ve Nd₂O₃ gibi oksitlerin etkisinin belirlenmesi için hazırlanmışlardır.

Aynı kompozisyona sahip karışımların 1300°C'de kalsinasyonları sonucunda elde edilen pigmentlerin transparant sırt içerisinde vermiş oldukları renkler incelendiğinde; C2, C3 ve C4 kompozisyonları ile sarı-kahve tonları elde edilirken C2 kompozisyonunda Konsantre I ilavesiyle a* değerinde artış ve L* değerinde düşüş ile birlikte renkte koyulaşma kaydedilmiştir. Ancak Konsantre I oranı daha fazla artırıldığında a* değerinin azaldığı ve C4 kompozisyonunda rengin daha da açıldığı gözlenmiştir.

CP2, CP3 ve CP4 pigmentlerinin vermiş oldukları renkler incelendiğinde ise Konsantre I içerikli kompozisyonlara göre daha düşük a* değeri ve daha açık sarı-kahve tonları elde edildiği görülmüştür (Şekil 5.4 ve 5.5).

Şekil 5.7'de verilen ve 1300 °C'de kalsine edilmiş olan bu kompozisyonlara ait olan XRD paternleri incelendiğinde; CeO₂ sistemine PrO₂ ilavesiyle hazırlanan CP1 kompozisyonunda Ce_xPr_yO_z katı çözeltisine ait pikler tespit edilirken Konsantre I içerikli C3 ve C4 kompozisyonlarında Ce_xLa_yNd_zPr_tO_w katı çözeltisine ait pikler görülmektedir. Saf oksit içeren CP3 ve CP4 kompozisyonlarında bu katı çözeltiye ait pikin yanında Pr içerikli CeO₂ pikine de rastlanmaktadır (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. 1300°C'de kalsine elden C3, C4, CP1, CP2, CP3, CP4 kodlu pigment kompozisyonlarının XRD paternleri

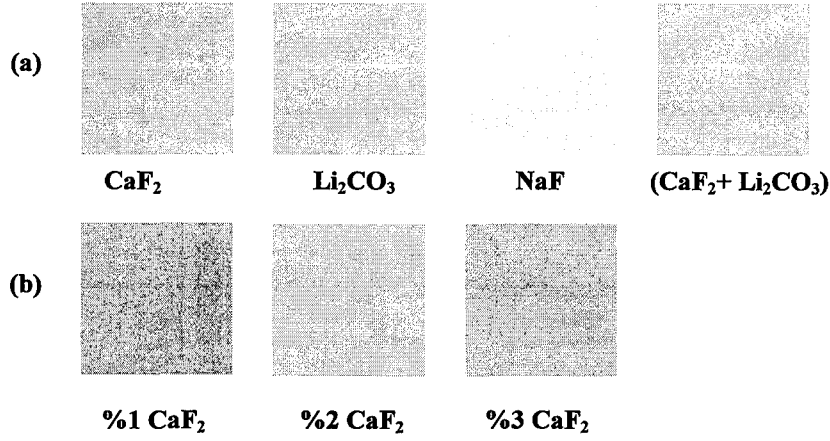
Konsantre I içerisinde yer alan safsızlıklar katı çözelti oluşum sıcaklığını aşağıya çekmiş ve katı çözelti oluşumunu arttırmış olabilir. Konsantre I içeren pigment kompozisyonlarında daha kararlı katı çözelti oluşumundan dolayı L* değerlerinde düşüş ile birlikte a* değerinde artış gözlenmiş ve daha koyu parlak sarı turuncu bir renk elde edilmiştir. Ancak kalsinasyon sıcaklığı 1500°C'ye artırıldığında; L* ve a* değerinin düştüğü renk tonlarının açıldığı ve daha soluk bir turuncu renk tonu elde edildiği görülmektedir. Sıcaklık katı çözelti oluşumunun gerçekleşmesi için önemli bir faktördür. Düşük sıcaklıklarda kararsız bir katı çözelti oluşumu sonucu açık tonlar elde edilmiş, 1400°C'de renk koyulaşmıştır. Bu katı çözelti oluşumunun tam olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak 1500°C'de pigmentin kristalin yapısı bozularak camlaşma meydana geldiğinden dolayı renk tonunda açılma görülmüştür. CeO₂ pigmentlerin renk oluşumlarında sıcaklığın oldukça önemli bir değişken olduğu ve optimum sıcaklığın belirlenmesinin önemi ortaya konmuştur (Şekil 5.4, 5.5 ve 5.9).

Sulcova ve ark. [17] tarafından yapılan bir çalışmada değişik lantanitlerin CeO₂-PrO₂ sistemine ilavesi sonucu Ce_{0,70}Pr_{0,05}Ln_{0,25}O_{1,875} pigmentlerinin eldesi ve renkteki değişimler gözlenmiş ve La ve Nd içeriğinin renkte L* değerinin artıp a* değerinin düşmesine neden olduğu belirlenmiştir [17]. Bu çalışmada da aynı doğrultuda sonuçlar elde edilmiş sistemdeki La ve Nd miktarının artışı rengin açılmasına ve a* değerinin düşüşüne neden olmuştur.

5.3. Mineralizatör İlavesinin Etkisi

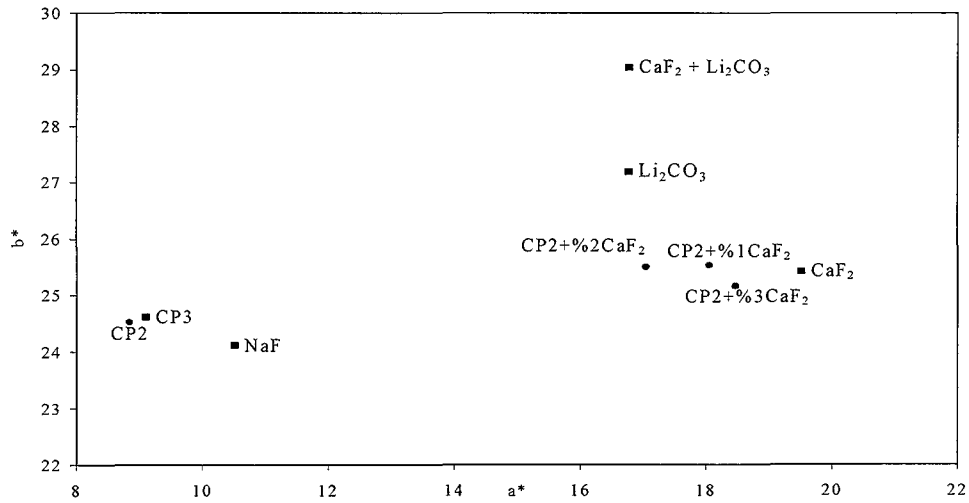
Çizelge 5.2'de kompozisyonları verilen CP2 ve CP3 kodlu pigmentlere değişik mineralizatör ilaveleri yapılarak renk üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. CP3 kodlu pigmente ağırlıkça % 2 oranında CaF₂, Li₂CO₃, NaF ve CaF₂+Li₂CO₃ olmak üzere değişik mineralizatör ilaveleri yapılmıştır (Şekil 5.8). Daha sonra, CP2 kodlu pigment kompozisyonuna mineralizatör olarak ağırlıkça % 1, 2 ve 3 oranında CaF₂ ilavesi yapılmıştır. Mineralizatör ilavesi yapılmış kompozisyonlar sulu öğütme ile hazırlanıp kurutulduktan sonra 1300°C'de 1 saat süreyle kalsine edilmişlerdir. Kalsinasyon sonucunda elde edilen pigmentler çift pişirim duvar karosu transparant sırası içerisine ilave edilmiş ve 1050°C'de

pişirilmiştir. Mineralizatör ilaveli pigmentlerin transparant sırda vermiş oldukları renk ve % yansıma değerleri Şekil 5.8, 5.9 ve 5.10'da verilmiştir.

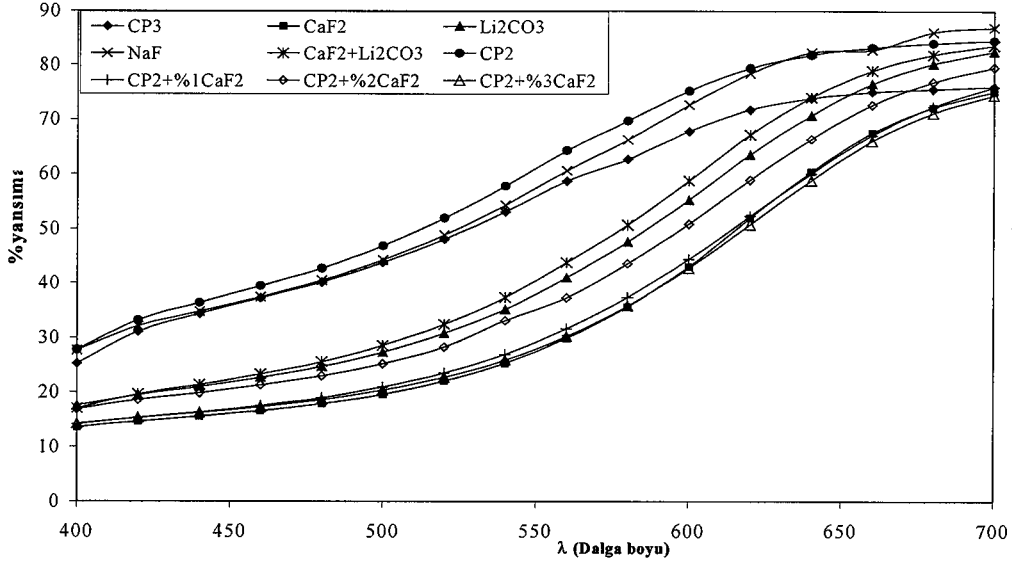


	Mineralizatör	Miktarı	L*	a*	b*
CP3	---	----	79,56	7,88	22,34
CP3	CaF ₂	% 2	62,19	19,51	25,42
CP3	Li ₂ CO ₃	% 2	69,96	16,77	27,19
CP3	NaF	% 2	80,93	10,51	24,12
CP3	CaF ₂ +Li ₂ CO ₃	% 2	71,53	16,77	29,04
CP2	---	---	82,50	8,84	24,53
CP2	CaF ₂	% 1	63,36	18,05	25,53
CP2	CaF ₂	% 2	67,59	17,04	25,50
CP2	CaF ₂	% 3	62,40	18,25	24,26

Şekil 5.8. (a) Farklı mineralizatör ilavesi yapılan CP3 grubu pigmentlerinin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler
(b) Farklı oranlarda CaF₂ ilavesi yapılan CP2 grubu pigmentlerinin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler



Şekil 5.9. Çeşitli mineralizatörler içeren CP2 ve CP3 pigmentlerinin transparant sır içerisinde vermiş oldukları a*b* değerleri



Şekil 5.10. Çeşitli mineralizatörler içeren CP2 ve CP3 pigmentlerinin transparant sırt içerisinde vermiş oldukları % yansıma eğrileri

Katı çözelti oluşumunun tam olarak gerçekleşip kararlı bir katı çözelti elde edilebilmesi kalsinasyon sıcaklığı ile bağlantılıdır. Carcases ve ark.[5] tarafından yapılan bir çalışmada $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ pigmenti kompozisyonunda en yüksek a^* değerini $1500^\circ C$ 'de 5 saat süreli kalsinasyon sonucu elde edilirken, mineralizatör ilavesi yapıldığında $1350^\circ C$ 'de 5 saat süreli kalsinasyon ile aynı değerler elde edilmiştir. Yani, kalsinasyon sıcaklığının yetersiz kaldığı durumlarda sıcaklığın artırılması yerine katı çözelti oluşum sıcaklığını aşağıya çekerek renk tonunu da etkilemek mümkündür.

CP3 pigment kompozisyonuna ağırlıkça % 2 oranında farklı mineralizatörler ilave edilerek $1300^\circ C$ 'de kalsine edilmiştir. $L^*a^*b^*$ değerlerine bakıldığında mineralizatör ilavesi ile birlikte a^* değerinde bir artış kaydedilmiştir (Şekil 5.8). Ancak NaF ilavesi ile L^* değerinde artış rengin daha da açıldığı dolayısı ile mineralizatör olarak NaF ilavesinin çok etkili olmadığı görülmüştür. Li_2CO_3 , CaF_2 ve ikisinin karışımı ilave edildiğinde a^* değerinin önemli ölçüde artış L^* değerinin düştüğü rengin daha belirgin sarı tonlarından turuncuya yakın tonlara kaydığı görülmektedir. Mineralizatör ilavesi katı çözelti oluşum sıcaklığını daha aşağılara çekerek kararlı bir çözelti oluşumunu kolaylaştırmıştır. Mineralizatör olarak CaF_2 'nin daha etkili olduğu ve a^* değerinin artış, rengin koyulaştığı görülmüştür (Şekil 5.8, 5.9 ve 5.10).

En etkin mineralizatör olan CaF_2 'nin ağırlıkça ilave miktarının renk üzerindeki etkisinin belirlenebilmesi için CP2 kompozisyonuna artan oranlarda ilave edilmiş ve sonuç olarak miktardaki artışın renk tonu üzerinde çok etkili olmayarak renkte açılma ve a^* değerinde düşüş meydana gelmiştir (Şekil 5.8).

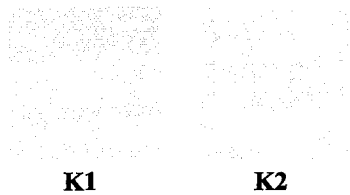
5.4. K grubu Pigmentler

K grubu pigment kompozisyonları, Mandal ve Töre [22] tarafından yapılan çalışmada Eskişehir Kızılcaören Bölgesinden bulunan cevherden elde edilen Ca ve Fe'ce zengin flotasyon ürünü $\text{CeO}_2\text{-PrO}_2$ sistemi içerisine ilave edilmiştir. CeO_2 ve nadir toprak elementlerinin bir kısmı flotasyon ürününden elde edilerek Çizelge 5.3'te verilen pigment kompozisyonları hazırlanmıştır.

Çizelge 5.3. $\text{CeO}_2\text{-PrO}_2$ sistemine flotasyon ürünü ilavesi ile elde edilen K grubu pigment reçeteleri

	Saf oksit		Flotasyon ürününden elde edilen oranlar			
	CeO_2	Pr_6O_{11}	CeO_2	La_2O_3	CaO	Fe_2O_3
K1	0,7	$8,33 \cdot 10^{-3}$	0,20	0,07	1,30	0,39
K2	0,6	$8,33 \cdot 10^{-3}$	0,30	0,09	1,95	0,58

Hazırlanan pigment kompozisyonları 1300°C 'de kalsine edildikten sonra duvar karosu transparant sır içerisine ağırlıkça % 5 oranında ilave edilerek 1150°C 'de pişirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.11'de verilmiştir.



	L^*	a^*	b^*
K1	78,80	9,94	25,33
K2	80,12	6,73	25,42

Şekil 5.11. K grubu pigmentlerin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler

K grubu pigmentlerde, artan miktarlarda flotasyon ürünü direkt olarak CeO_2-PrO_2 sistemi içerisinde ilave edilmiş ve miktarı arttıkça pigment kompozisyonunda bu flotasyon ürününden gelen La_2O_3 ve Fe_2O_3 miktarı da artmıştır. Ancak flotasyon ürününün saflaştırılmamasından dolayı içeriğinden gelen oksitler yapıda çok fazla etkili olarak kirli sarı-kahve tonlarında renkler elde edilmiştir. Ayrıca flotasyon ürünü miktarının artışı ile yapıdaki safsızlık miktarı yanında La_2O_3 miktarı da oldukça artmış ve pigmentin transparant sır içerisinde vermiş olduğu a^* değeri düşerken renginde açılma görülmüştür (Şekil 5.11).

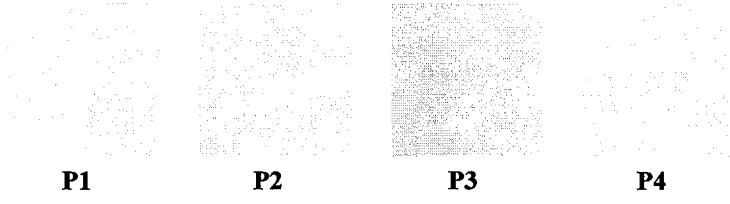
5.5. P Grubu Pigmentler

P grubu pigmentlerde CeO_2-PrO_2 sistemine artan miktarlarda Pr_6O_{11} ve azalan miktarlarda CeO_2 ilavesi yapılmış ve hazırlanan kompozisyonlar $1300^\circ C$ 'de kalsine edildikten sonra transparant duvar karosu sırası içerisinde ağırlıkça % 5 oranında ilave edilerek $1050^\circ C$ 'de pişirilmiştir. Pigment kompozisyonları Çizelge 5.4'de verilmiştir. Transparant sır içerisinde bulunan pigmentlerin $L^*a^*b^*$ değerleri Şekil 5.12 ve 5.13'de, yansıma eğrileri ise Şekil 5.14'de verilmiştir.

Çizelge 5.4. P grubu pigment kompozisyonları

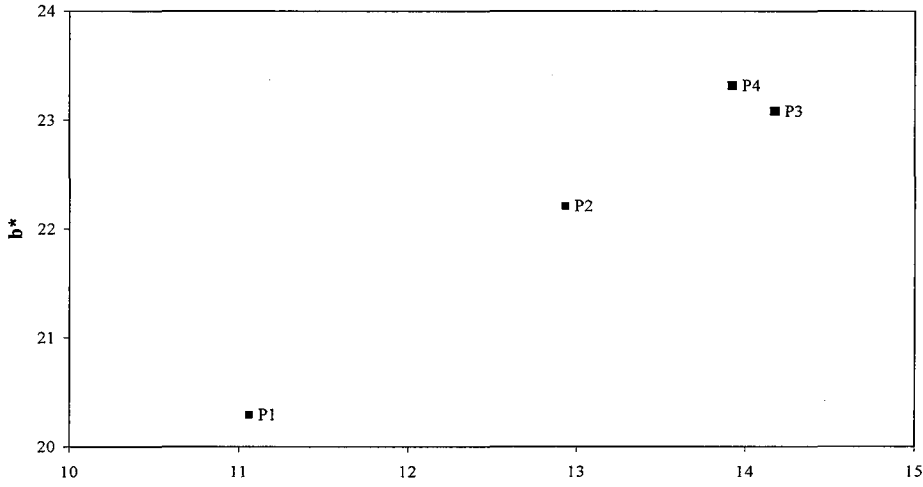
	CeO_2	Pr_6O_{11}	La_2O_3	Nd_2O_3
P1	0,90	0,016	0,075	$7,9 \cdot 10^{-3}$
P2	0,80	0,033	0,075	$7,9 \cdot 10^{-3}$
P3	0,70	0,050	0,075	$7,9 \cdot 10^{-3}$
P4	0,60	0,066	0,075	$7,9 \cdot 10^{-3}$

P grubu pigment kompozisyonlarında La_2O_3 ve Nd_2O_3 oranı sabit tutulup ilave edilen PrO_2 oranı artırılmıştır. P1, P2 ve P3 pigment kompozisyonları transparant sır içerisinde sarı-turuncu tonlar vermişlerdir (Şekil 5.12). Kompozisyon içerisindeki Pr oranının artması ile a^* değeri artarken L^* değerinin azalarak rengin koyulaştığı gözlenmiştir. Buna karşılık, Sulcova ve ark.[14] tarafından yapılan çalışmalarda, molce % 5-10 gibi çok düşük miktarlarda Pr ilavesi ile elde edilen pigmentin sır içerisinde pembe-turuncu tonlar verdiği görülmüştür. Ancak Pr ilavesi arttıkça L^* ve a^* değerinde düşüş kaydedilmiştir.

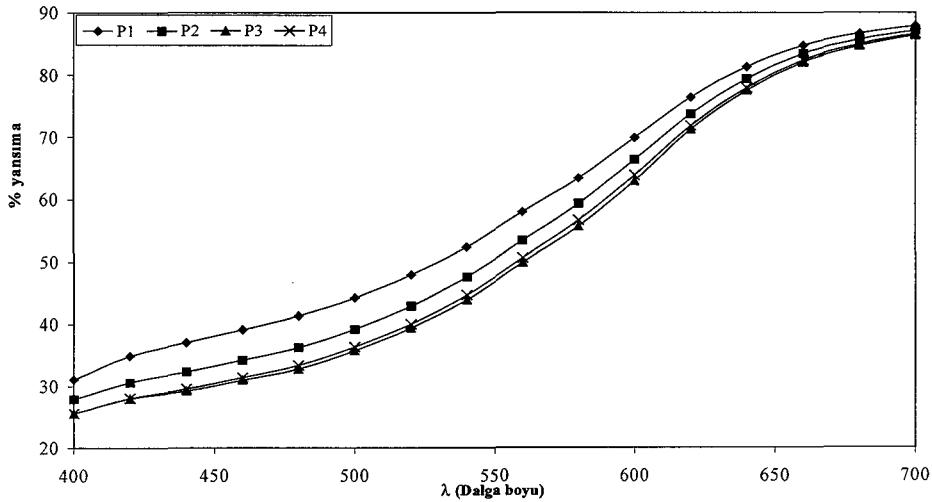


	L*	a*	b*
P1	80,05	11,06	20,29
P2	77,52	12,93	22,21
P3	75,46	14,17	23,08
P4	75,90	13,92	23,32

Şekil 5.12. P grubu pigmentlerin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler



Şekil 5.13. P grubu pigmentlerin transparant sır içerisindeki renk değişimi değerleri



Şekil 5.14. P grubu pigmentlerin transparant sır içerisindeki % yansımaya eğrileri

Bu çalışmada hazırlanan kompozisyonlarda Pr iyonları yanında La ve Nd ilavesi de renk tonu üzerinde etkili olmuştur. Bu nedenle renk değişiminde bu üç oksitin etkisi birlikte düşünülmelidir. PrO_2 miktarının daha da fazla artırılması belli bir noktadan sonra a^* değerinin yeniden düşmesine ve rengin açılmasına neden olmuştur (Şekil 5.12, 5.13 ve 5.14). PrO_2 , CeO_2 yapısına girerek katı $\text{Ce}_x\text{Pr}_{(1-x)}\text{O}_2$ katı çözeltilisini oluşturmaktadır. Ancak yapıda fazla miktarda PrO_2 bulunması renk özelliklerini olumlu yönde etkilememektedir.

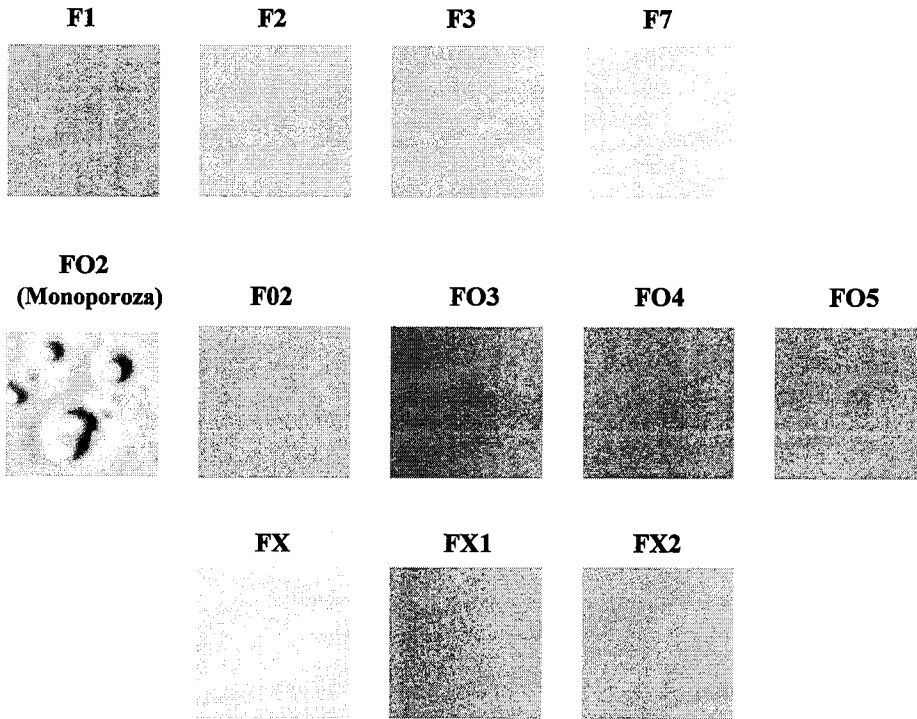
5.6. F Grubu Pigmentler

F grubu pigment kompozisyonları; flotasyon ürününe farklı koşullarda uygulanan asit liçi ve filtrasyon işlemi sonucunda elde edilen Fe içerikli Konsantre II'nin CeO_2 - PrO_2 sistemine ilavesi ile hazırlanmışlardır. Diğer taraftan CeO_2 - PrO_2 sistemine artan miktarlarda Fe_2O_3 direk olarak ilave edilerek Fe_2O_3 ilavesinin CeO_2 bazlı pigmentlerin renkleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. FX kompozisyonunda ise Fe_2O_3 yanında sisteme La_2O_3 ilavesi de yapılmıştır. FX1 ve FX2 pigmentlerinde FO2 kompozisyonundaki Fe_2O_3 içeriği, Samsun bakır atığı ve kumlama atığından sağlanmıştır. F grubu pigment kompozisyonları Çizelge 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Konsantre-II ve saf oksitlerden hazırlanan F grubu pigment kompozisyonları

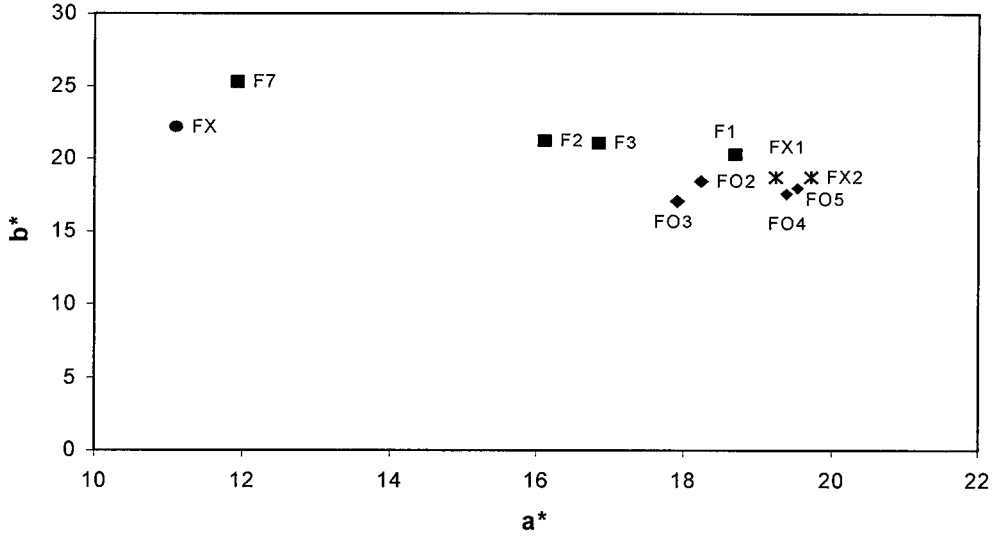
	Saf Oksit (mol)				Konsantre-II'den gelen (mol)			
	CeO_2	Pr_6O_{11}	La_2O_3	Fe_2O_3	CeO_2	La_2O_3	Nd_2O_3	Fe_2O_3
F1	0,80	$8,33 \cdot 10^{-3}$	---	---	0,1	0,020	$1,57 \cdot 10^{-3}$	0,016
F2	0,70	$8,33 \cdot 10^{-3}$	---	---	0,2	0,040	$4,89 \cdot 10^{-3}$	0,033
F3	0,60	$8,33 \cdot 10^{-3}$	---	---	0,3	0,062	$5,05 \cdot 10^{-3}$	0,048
F7	0,30	$8,33 \cdot 10^{-3}$	---	---	0,6	0,145	0,011	0,114
FO2	0,90	$8,33 \cdot 10^{-3}$	---	0,033	---	---	---	
FO3	0,90	$8,33 \cdot 10^{-3}$	---	0,048	---	---	---	
FO4	0,90	$8,33 \cdot 10^{-3}$	---	0,065	---	---	---	
FO5	0,90	$8,33 \cdot 10^{-3}$	---	0,081	---	---	---	
FX	0,90	$8,33 \cdot 10^{-3}$	0,040	0,033	---	---	---	
FX1	0,90	$8,33 \cdot 10^{-3}$	---	---	Samsun bakır atığı			0,033
FX2	0,90	$8,33 \cdot 10^{-3}$			Kumlama atığı			0,033

Hazırlanan pigment kompozisyonları 1300°C’de kalsine edildikten sonra duvar karosu transparant sır içerisinde ağırlıkça % 5 oranında katılarak 1050°C’de 15 dk. süreyle pişirilmiştir. F grubu pigmentlerin transparant sır içerisinde vermiş oldukları L*a*b* renk ve yansıma değerleri Şekil 5.15, 5.16 ve 5.17’de verilmiştir.

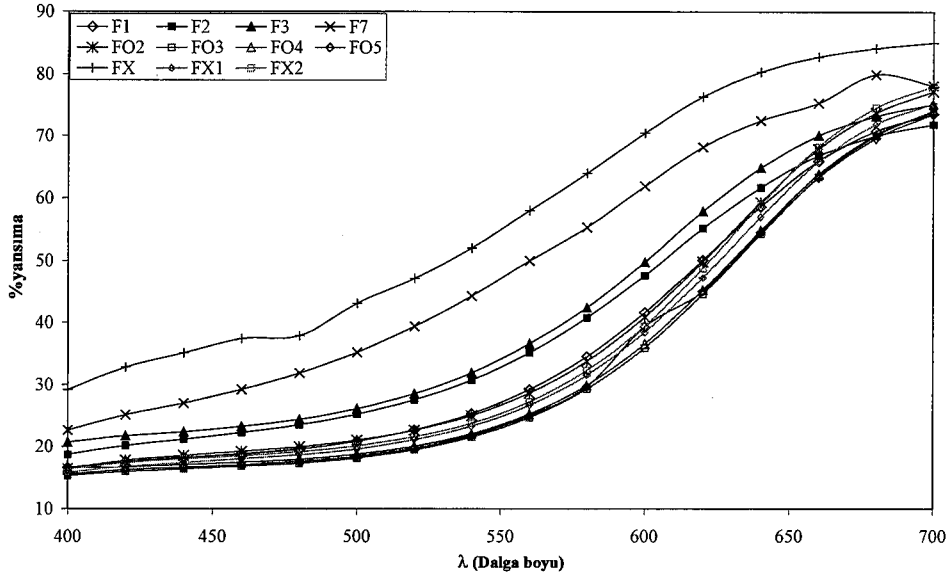


	L*	a*	b*
F1	62,03	18,69	20,29
F2	66,25	16,11	21,22
F3	67,37	16,84	2120
F7	75,06	11,93	25,27
FO2	61,80	18,95	19,17
FO3	58,38	19,58	18,07
FO4	58,92	19,38	17,57
FO5	58,66	19,53	17,99
FX	79,86	11,11	2220
FX1	60,15	19,24	18,73
FX2	60,79	19,72	18,73

Şekil 5.15. 1300°C’de kalsine edilen F grubu pigmentlerin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler ve bu denemelerin L*a*b* değerleri



Şekil 5.16. F grubu pigmentlerin transparant sır içerisindeki renk değişimleri.

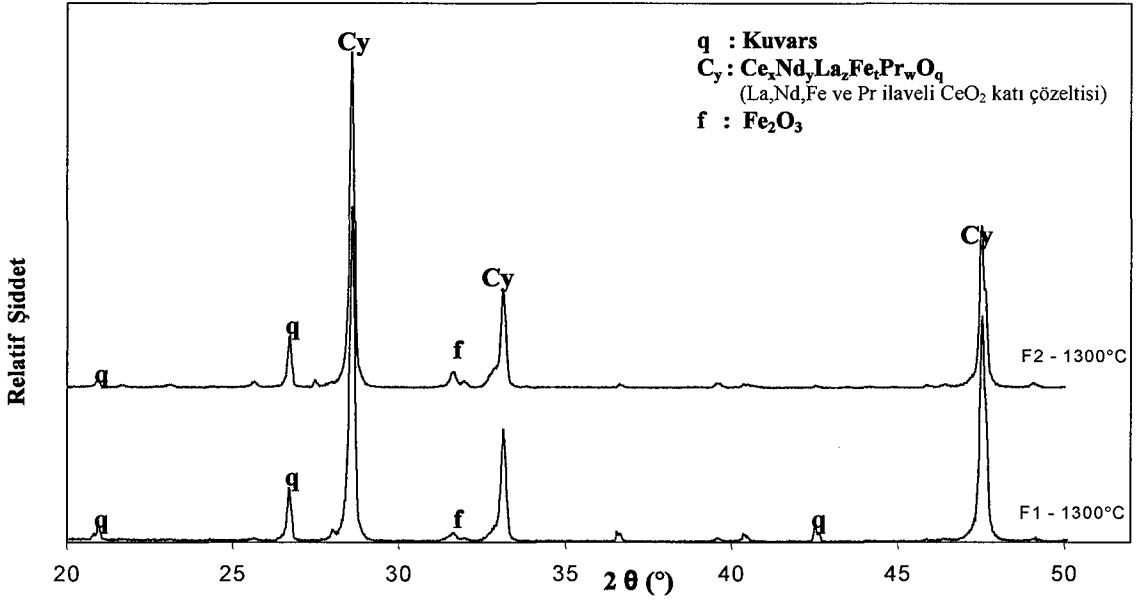


Şekil 5.17. F grubu pigmentlerin transparant sır içerisindeki % yansınma eğrileri

F1, F2, F3 ve F7 pigment kompozisyonları artan miktarlarda Konsantre II ilavesi ile hazırlanmışlardır. Bu pigmentler, transparant sır içerisinde değişik pembe-turuncu tonlar vermişler ve Konsantre I içerikli C grubu pigmentlere oranla daha yüksek a^* değerleri elde edilmiştir.

Şekil 5.15 ve 5.16'da görüldüğü gibi Konsantre II ilaveli F1, F2 ve F3 pigment kompozisyonları pembe-turuncu tonlar vermektedirler. 1300°C 'de kalsine edilen F1 ve F2 pigmentlerine ait XRD paternleri incelendiğinde de La, Fe ve Pr içerikli CeO_2 katı çözültisi görülmektedir (Şekil 5.18). Kompozisyonda yer alan Fe, La ve Nd, CeO_2 yapısına girerek yüksek sıcaklıklarda katı çözülti

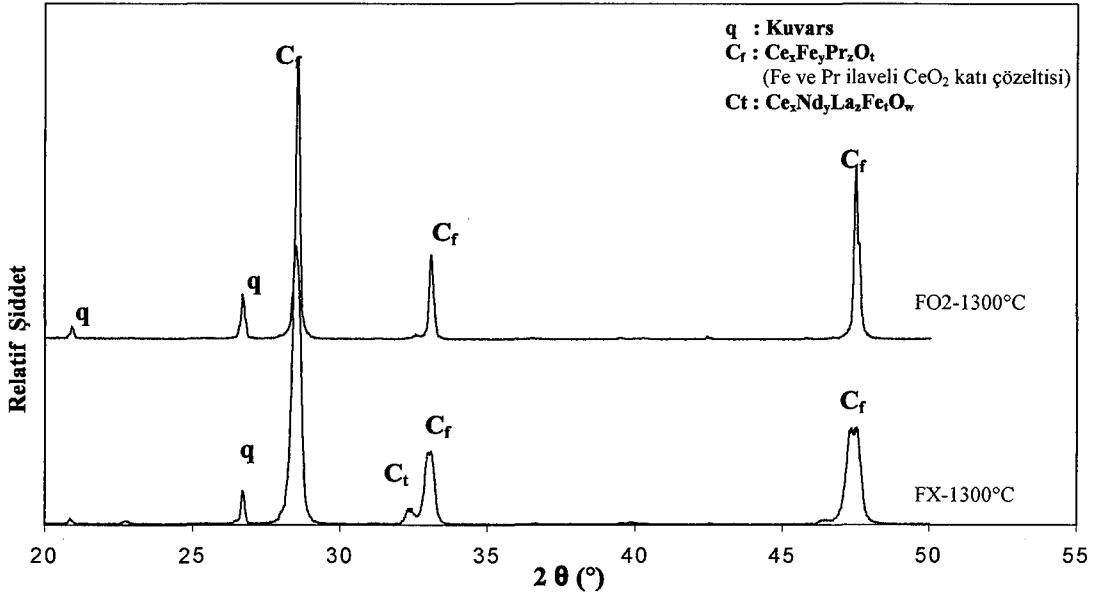
oluşturmuşlardır. Ancak Konsantre I içeren C grubu pigmentlerde olduğu gibi bu pigmentlerde de Konsantre II ilavesi arttıkça bu iyonların yapıya girmeleri daha da zorlaşarak a^* değerinde artış ile birlikte renkte açılma görülmüştür (Şekil 5.15).



Şekil 5.18. 1300 °C’de kalsine edilen F1 ve F2 pigment kompozisyonlarına ait XRD paterni

Bu pigmentlerde pembe ve kırmızıya yakın daha koyu tonlar elde edilmiş olması, Konsantre II içerisinde bulunan Fe_2O_3 ’ten ileri geldiğini göstermektedir. Sır içerisinde Fe_2O_3 camı fazla temasta iken düşük sıcaklıklarda bozunmalar başlar ve kararsız davranır. Ancak CeO_2 sistemi içerisinde yer aldığı; CeO_2 yapısına girerek katı çözelti oluşumunu sağlar [23,24]. Yapı içerisinde katı çözelti oluşum sıcaklığını daha aşağılara çekerek mineralizatör etkisi yaratır. Bundan dolayı, Fe_2O_3 içerikli pigmentlerin 1300°C’de kalsine edilmeleri sonucu daha koyu tonlar elde edilmiştir. FO2, FO3 ve FO4 pigmentleri CeO_2 - PrO_2 sistemine artan miktarlarda Fe_2O_3 ilavesi ile hazırlanmışlar ve bu pigmentlerle pembe turuncu tonlar elde edilmiştir. Ancak Fe_2O_3 ilavesinin artmasıyla renk kahveye dönmüştür (Şekil 5.15).

FO2 yapısına saf oksit olarak La_2O_3 ilavesi yapıldığında elde edilen FX kompozisyonunda rengin sarı tonlara döndüğü görülmektedir. Burada yapıya Fe ile birlikte La iyonları da girdiğinde renk tonunun açılmasına neden olmuşlardır. 1300°C 'de kalsine edilen FO2 ve FX pigment kompozisyonlarına ait XRD paternleri incelendiğinde; Fe ve Pr içerikli CeO_2 katı çözeltisine ait pikler görülmektedir (Şekil 5.19). FX kompozisyonunda bu katı çözeltiye ait piklerin yanında ek olarak La ve Fe içerikli başka bir CeO_2 katı çözelti oluştuğu görülmektedir.



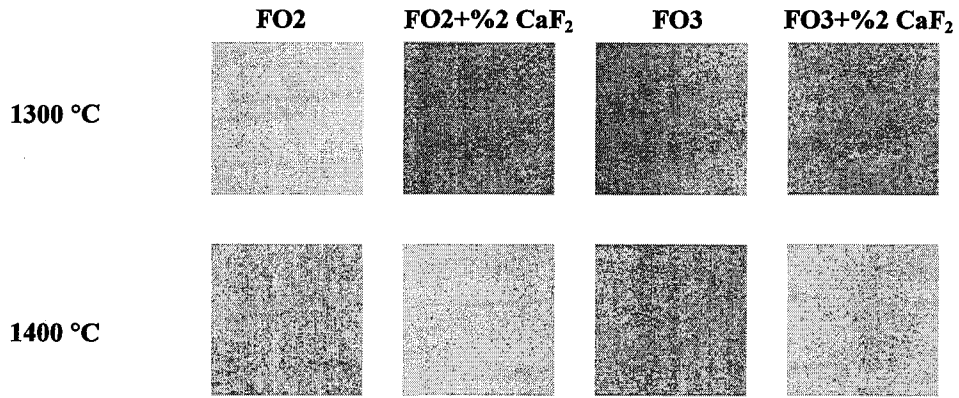
Şekil 5.19. 1300°C 'de kalsine edilen FO2 ve FX pigment kompozisyonlarına ait XRD paterni.

Yüksek oranda Fe içeren, Samsun bakır atığı ve kumlama atığının FX1 ve FX2 kompozisyonlarında kullanılması ile içeriklerinde bulunan Fe_2O_3 nedeniyle Fe ve Pr içerikli CeO_2 katı çözelti oluşumunun sağlandığı ve pigmentin pembe-turuncu tonlar vermesine neden olduğu görülmektedir (Şekil 5.15).

Yapılan çalışmalar sonucu hazırlanan pigmentlerin tümü transparant duvar karosu sırina uygulanmıştır. Ancak FO2 pigment kompozisyonu tek pişirim monoporoza duvar karosu sıri içerisine aynı oranda katılarak 1145°C 'de 15dk. süreyle pişirilmiştir. CeO_2 ; $600-1100^\circ\text{C}$ arasında ayrışma reaksiyonu gösterir. Bu, ayrışma sıcaklığı aralığı $750-800^\circ\text{C}$ 'de olgunlaşan çift pişirim sırinın CeO_2 içerikli pigmentler için problemsiz gaz çıkışına izin vermektedir. Ancak $1050-1120^\circ\text{C}$ 'de

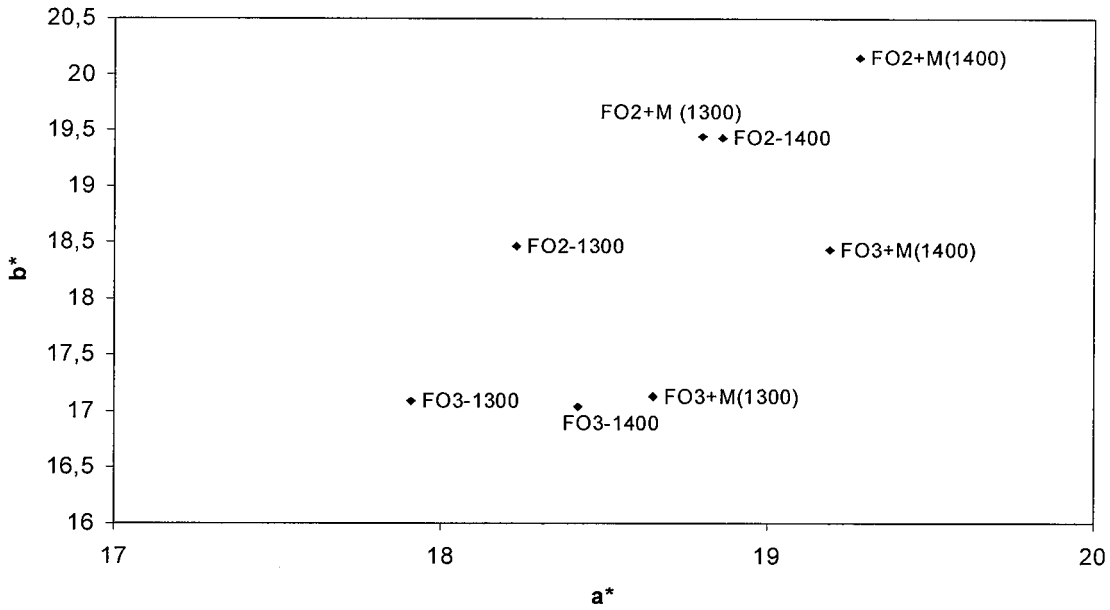
olgunlaşan monoporoza sır 960-980°C’de ergimeye başladığından dolayı oluşan yüksek viskozite gaz çıkışını engelleyerek gazların hapsolmesine yol açar [16]. Buna bağlı olarak monoporoza sır içerisine FO2 pigmentinin ilavesi ile oldukça delikli düzgün olmayan bir yüzey elde edildiği görülmüştür (Şekil 5.15).

Fe₂O₃ içeren pigmentlere ağırlıkça % 2 oranında mineralizatör olarak CaF₂ ilavesi yapılmış ve 1400°C’de kalsine edilerek kalsinasyon sıcaklığının ve mineralizatör ilavesinin etkisi incelenmiştir. Transparant sır içerisinde vermiş oldukları renk değerleri Şekil 5.20 ve 5.21’de verilmiştir.



	Mineralizatör	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	L*	a*	b*
FO2	---	1300	61,80	18,95	19,17
FO2	---	1400	60,22	18,86	19,43
FO2	% 2 CaF ₂	1300	60,82	18,80	19,44
FO2	% 2 CaF ₂	1400	60,53	19,28	2015
FO3	---	1300	58,38	19,58	18,07
FO3	---	1400	55,27	18,42	17,04
FO3	% 2 CaF ₂	1300	55,02	18,65	17,13
FO3	% 2 CaF ₂	1400	57,37	19,19	18,43

Şekil 5.20. Mineralizatör ilave edilerek 1300 ve 1400°C’de kalsine edilen FO2 ve FO3 pigmentlerinin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler



Şekil 5.21. Mineralizatör ilavesi ve kalsinasyon sıcaklığının 1400°C'ye çıkarılmasının pigmentlerin transparant sır içerisinde vermiş oldukları a*b* değerleri üzerindeki etkileri

1300 ve 1400°C'de kalsine edilen pigmentlerin L*a*b* değerleri incelendiğinde sıcaklık artışı ile birlikte a* değerinin artıp renkte az miktarda koyulaşma kaydedildiği görülmektedir (Şekil 5.20 ve 5.21). Mineralizatör olarak yapıya CaF₂ ilave edilmesi ve kalsinasyon sıcaklığının artırılması pigmentlerin renk değerleri üzerinde C grubu pigmentlere oranla çok fazla etkili olmadığı görülmektedir. Bunun nedeninin Fe₂O₃'ün katı çözelti oluşum sıcaklığını aşağı çekmesinden ve mineralizatör görevi görmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.7. S, Y ve Z Grubu Pigmentler

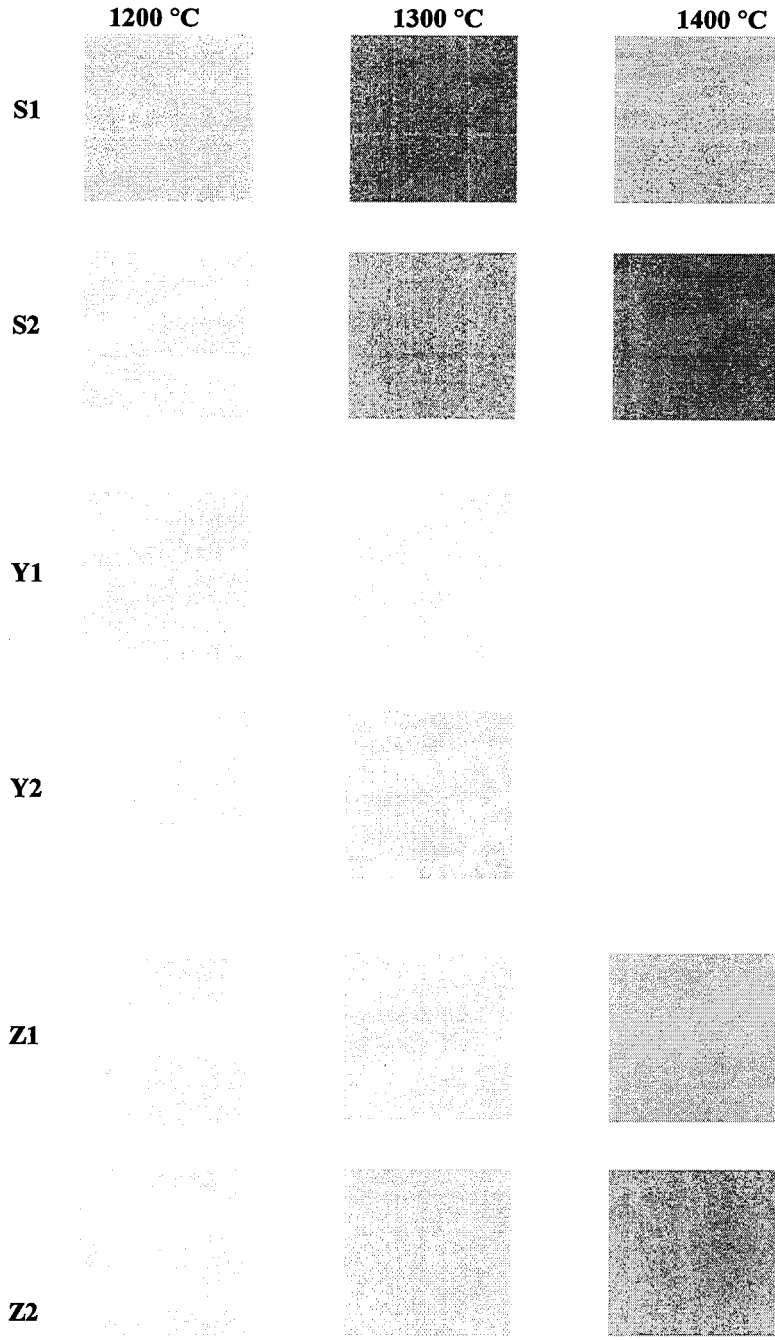
S, Y ve Z grubu pigmentler, Pr₆O₁₁'e alternatif oksit belirlenmesi amacıyla CeO₂-PrO₂ sistemine farklı oranlarda SrCO₃, Yb₂O₃ ve ZrO₂ ilave edilerek hazırlanmış pigment kompozisyonlarıdır (Çizelge 5.6). Hazırlanan kompozisyonlar 1200-1300 ve 1400°C'de kalsine edilerek transparant duvar karosu sıırı içerisine % 5 oranında ilave edilerek 1050°C'de 15 dk. süreyle pişirilmiştir ve renk değişimleri belirlenmiştir (Çizelge 5.7). Pigmentlerin transparant sır içerisine vermiş oldukları renkler ve yansıma eğrileri Şekil 5.22, 5.23 ve 5.24'de verilmiştir.

Çizelge 5.6. S, Y ve Z grubu pigment kompozisyonları

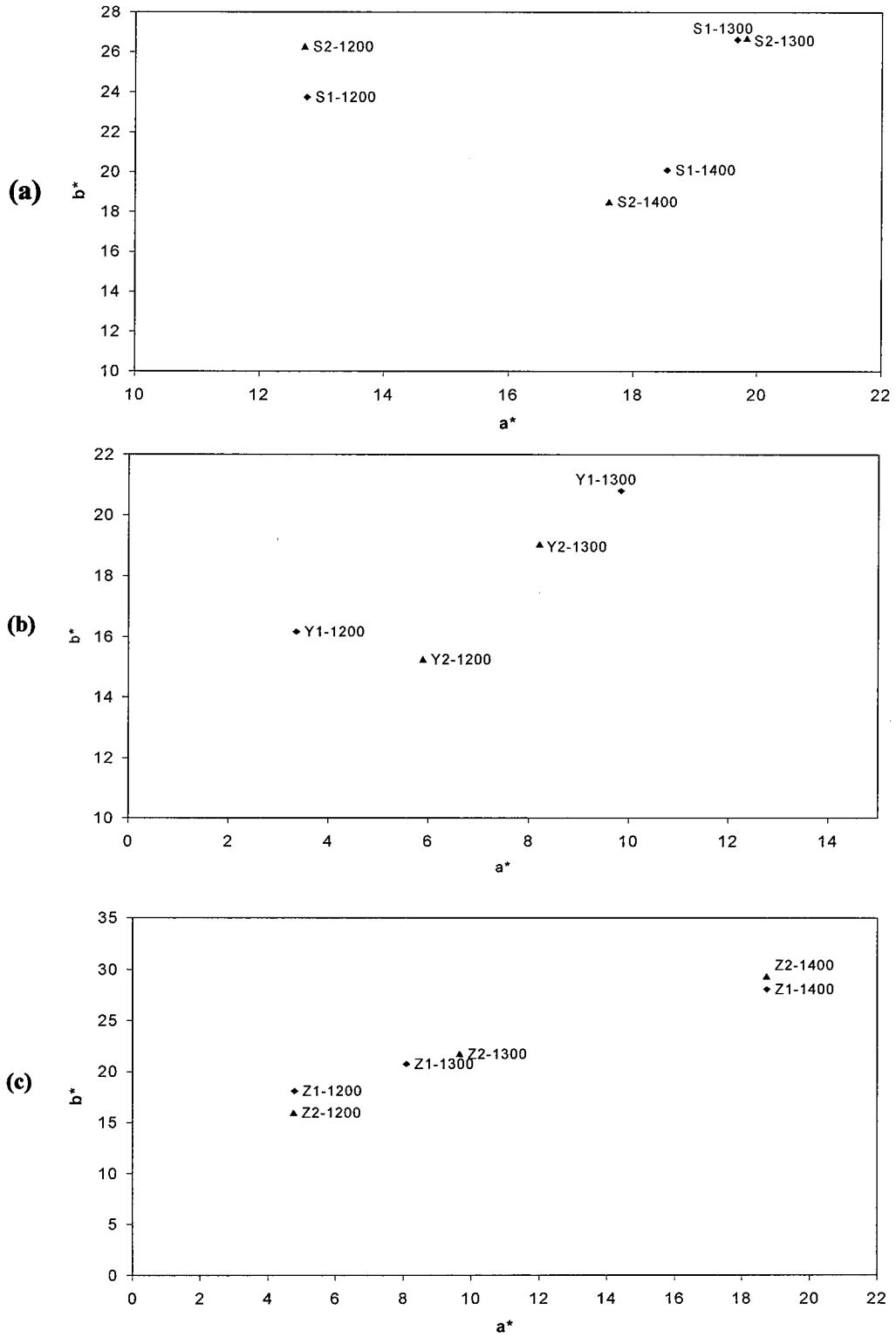
	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	SrCO ₃	Yb ₂ O ₃	ZrO ₂
S1	0,80	0,016	0,10	---	---
S2	0,70	0,016	0,20	---	---
Y1	0,80	0,016	---	0,10	---
Y2	0,70	0,016	---	0,20	---
Z1	0,80	0,016	---	---	0,10
Z2	0,70	0,016	---	---	0,20

Çizelge 5.7. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen S, Y ve Z grubu pigmentlerin transparant sırt içerisinde vermiş olduğu L*a*b* değerleri

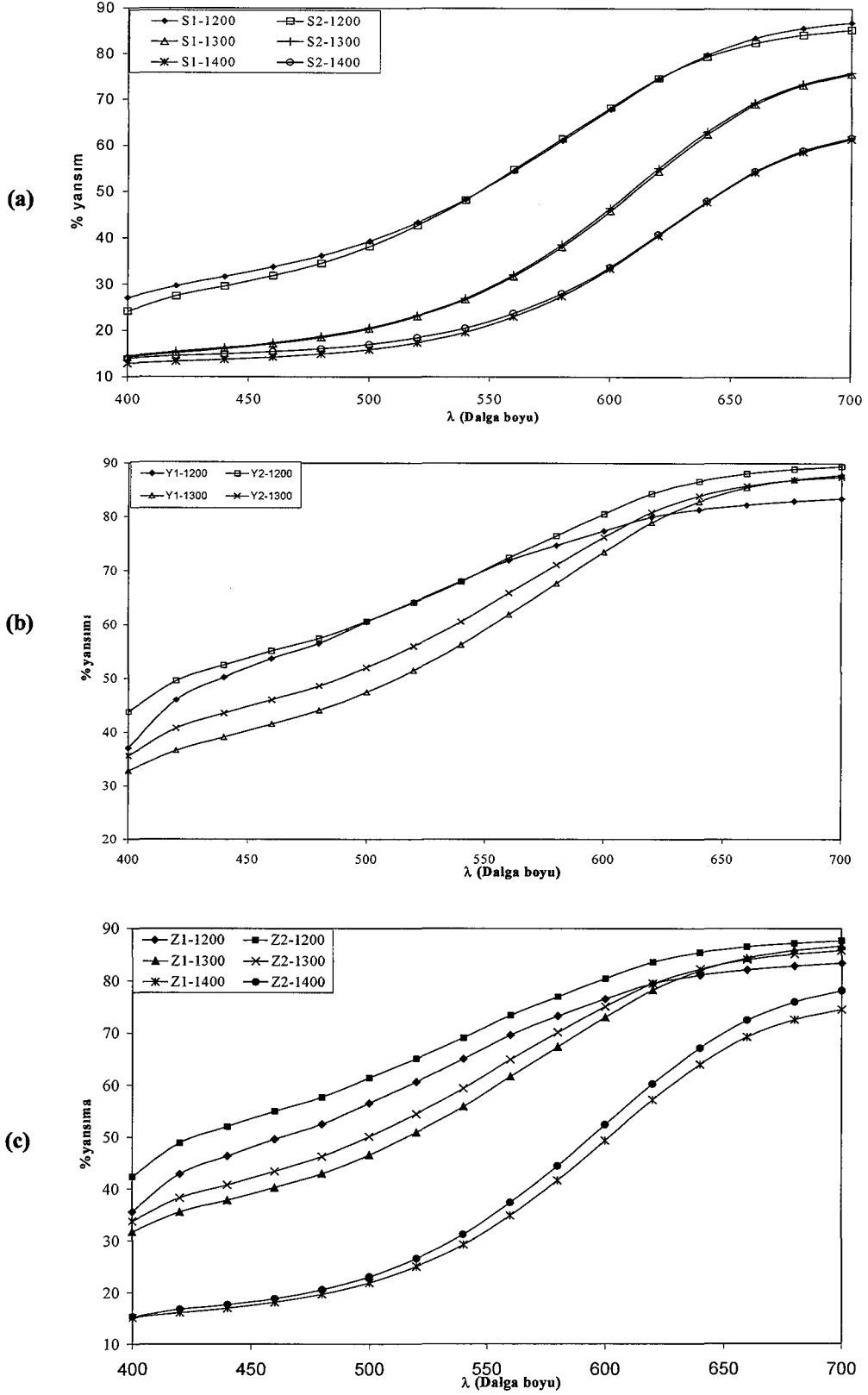
	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	L*	a*	b*
S1	1200	78,04	12,76	23,75
S1	1300	63,60	19,67	26,63
S1	1400	56,09	18,54	20,10
S2	1200	77,91	12,72	26,26
S2	1300	63,92	19,82	26,69
S2	1400	56,87	17,61	18,51
Y1	1200	86,71	3,36	16,17
Y1	1300	81,98	9,83	20,80
Y2	1200	87,31	5,89	15,25
Y2	1300	83,99	8,21	19,05
Z1	1200	85,49	4,79	18,10
Z1	1300	83,26	8,09	20,74
Z1	1400	65,63	18,74	28,06
Z2	1200	85,57	4,76	15,93
Z2	1300	81,70	9,66	21,72
Z2	1400	67,29	18,73	29,33



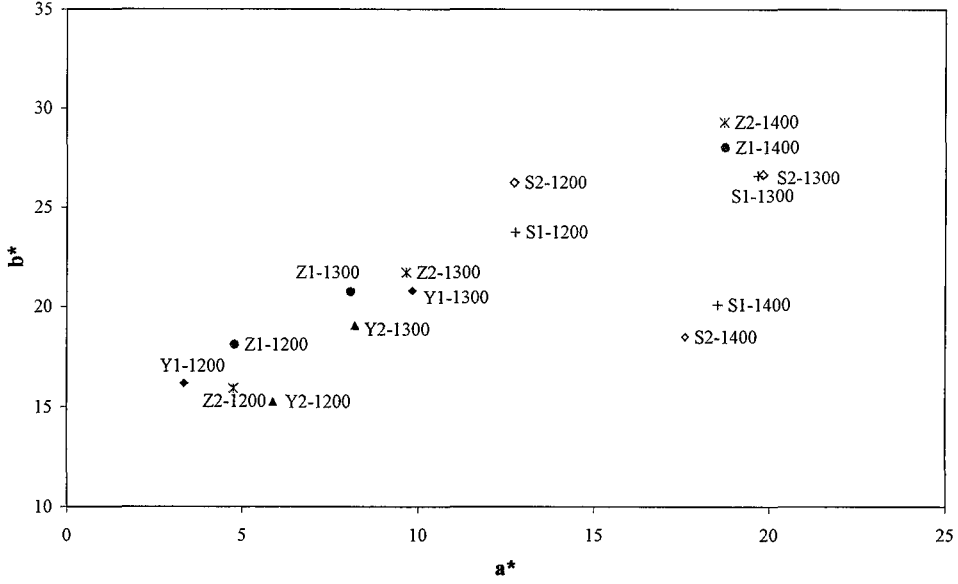
Şekil 5.22. 1200, 1300 ve 1400 °C'de kalsine edilen S, Y ve Z grubu pigmentlerin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler



Şekil 5.23. (a) S grubu (b) Y grubu ve (c) Z grubu pigmentlerin transparant sıır içerisinde vermiş oldukları a^*b^* değerleri



Şekil 5.24. (a) S grubu (b) Y grubu ve (c) Z grubu pigmentlerin transparant sıır içerisindeki % yansım değerleri

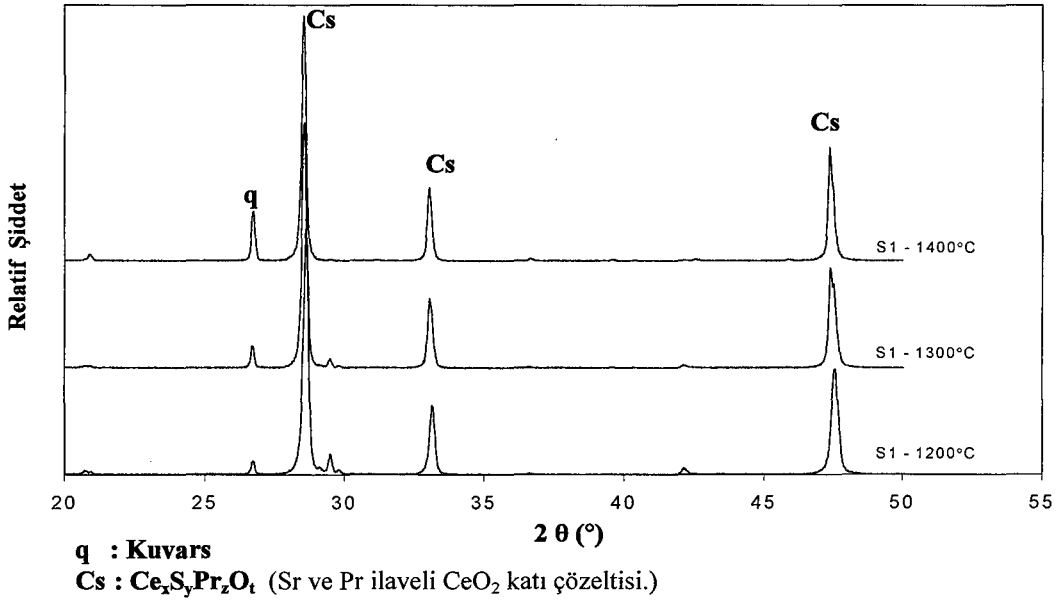


Şekil 5.25. S, Y ve Z grubu pigmentlerin transparant sır içerisindeki renk değişim değerleri

S, Y ve Z grubu pigment kompozisyonları farklı sıcaklıklarda kalsine edilmişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığının artırılmasının pigmentlerin transparant sır içerisinde vermiş oldukları renk tonları üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir (Şekil 5.22, 5.23 ve 5.24). Kalsinasyon sıcaklığının artırılması ile birlikte koyulaşma, a^* ve b^* değerlerinde artış L^* değerinde ise düşüş kaydedilmiştir (Çizelge 5.7, Şekil 5.23 ve 5.25). CeO_2-PrO_2 sistemine ilave edilen üç farklı oksit arasında $SrCO_3$, kalsinasyon sıcaklığının artırılması ile kırmızı-kahveye yakın tonlar vererek renk tonu üzerinde en olumlu etkiyi yaratmıştır.

Sr ilavesinin artışı pigmentlerin renk tonları üzerinde çok belirgin bir etki yaratmamıştır. Ancak $1200^\circ C$ 'de kalsinasyon yapıldığında, pigmentler açık sarı-pembe tonlar verirken sıcaklık $1300^\circ C$ 'ye çıkarıldığında renk turuncu kahveye doğru kayarak a^* değeri belirgin bir şekilde artış göstermiştir (Şekil 5.23). Kalsinasyon sıcaklığı $1400^\circ C$ 'lere çıkarıldığında ise pigmentlerin vermiş oldukları L^* değeri düşmüş ve renk tonları koyulaşmıştır. Ancak bunun yanında a^* değerleri de düşerek kahverengi tonlar elde edilmiştir.(Çizelge 5.7 ve Şekil 5.23)

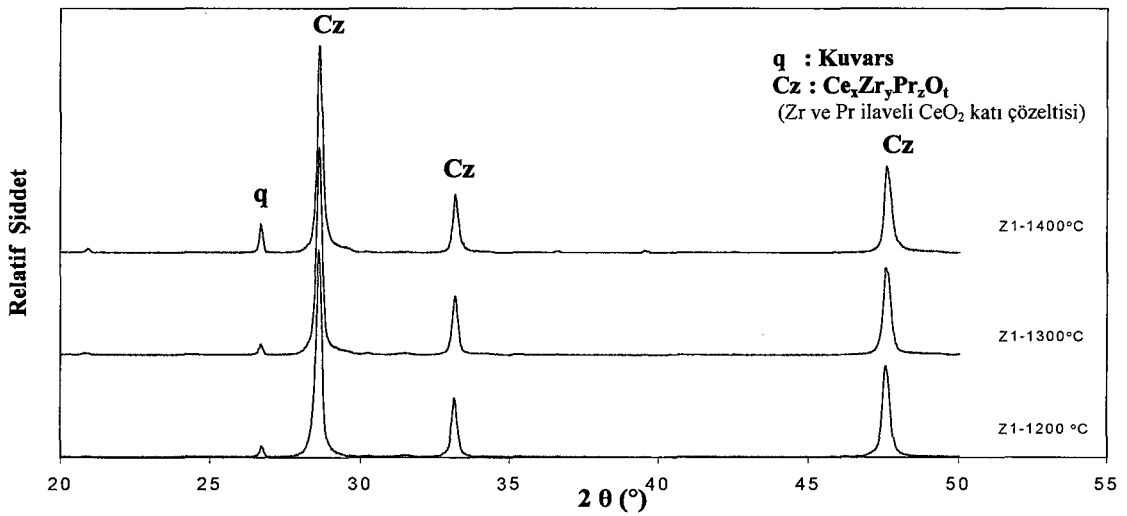
Sr ilave edilmiş CeO_2 pigmentine ait 1200, 1300 ve 1400°C gibi farklı kalsinasyon sıcaklıkları için verilen XRD paternleri incelendiğinde; Sr ve Pr içeren CeO_2 katı çözeltisine ait pikler görülmektedir. Sr ve Pr, CeO_2 yapısına girerek katı çözelti oluşturmuşlardır ancak 1200 ve 1300°C’de piklerde dalgalanma ve ek piklere rastlanmıştır. Bu pikler sıcaklık artışı ile birlikte şiddetini kaybedip 1400°C’de kaybolmuştur (Şekil 5.26). 1400°C’de katı çözelti oluşumunun tam ve kararlı bir şekilde gerçekleşmiş olduğunu söylenebilir. Sr ilavesinin CeO_2 - PrO_2 sisteminin renk tonu üzerinde kalsinasyon sıcaklığına da bağımlı olarak olumlu etki yarattığı ortaya konmuştur (Şekil 5.22).



Şekil 5.26. 1200,1300 ve 1400°C’de kalsine edilen S1 pigmentine ait XRD paterni

Y grubu pigmentlerde CeO_2 - PrO_2 sistemine Yb_2O_3 ilavesi yapılmış ve Yb ve Pr ilaveli CeO_2 katı çözeltisi elde edilmiştir. 1200 ve 1300°C’de kalsine edilen kompozisyonlarda sıcaklık ve Yb_2O_3 artışı ile birlikte pigmentlerin a^* değerleri artmış L^* değerleri düşmüştür (Şekil 5.22, 5.23 ve 5.25). Ancak bu pigmentlerin sarı tonlarında renk verdikleri görülmektedir. Dolayısı ile CeO_2 - PrO_2 sistemine Yb_2O_3 ilavesi olumlu bir etki yaratmamıştır (Şekil 5.22).

Z grubu pigmentlerde CeO_2 içerisine PrO_2 ve ZrO_2 ilave edilerek yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonları sırasında Zr ve Pr iyonlarının CeO_2 içerisine girerek katı çözelti oluşturmasını ve bu katı çözelti oluşumu ile elde edilen pigmentin renk tonu üzerindeki etkisinin belirlenebilmesi amaçlanmıştır. Zr ilavesinin artırılması ile hazırlanan Z1 ve Z2 pigment kompozisyonları 1200, 1300 ve 1400°C'de kalsine edilmişlerdir. Bu pigmentlerin transparant duvar karosu çift pişirim sırası içerisinde vermiş oldukları renk tonları incelendiğinde sarıya yakın tonlar verdikleri görülmektedir (Şekil 5.22). Ancak kalsinasyon sıcaklığının artışı ile birlikte a^* ve b^* değerinin artışı ve L^* değerinin düşüşü ile birlikte renk tonunda koyulaşma görülmektedir. Şekil 5.27.'de verilen 1200, 1300 ve 1400°C'de kalsine edilmiş olan Z1 pigmentine ait XRD paternleri incelendiğinde Zr ve Pr içerikli CeO_2 katı çözeltisine ait pikler yer almaktadır.



Şekil 5.27. 1200, 1300 ve 1400°C'de kalsine edilen Z1 kodlu pigment kompozisyonuna ait XRD paterni

Düşük sıcaklıklarda bir katı çözelti oluşumu sağlanmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda kararlı katı çözeltiler oluşarak daha koyu renk tonları elde edilmiştir. Bununla birlikte elde edilen renk tonları ve $L^*a^*b^*$ değerleri incelendiğinde Zr ilavesinin CeO_2 - PrO_2 pigment sisteminin vermiş oldukları renk tonları üzerinde çok olumlu bir etkisi olmadığı görülmektedir.

5.8. D Grubu Pigmentler

Çizelge 5.8’de kompozisyonları verilen D grubu pigmentler; CeO₂ sistemine saf oksitlerin ilavesi ile hazırlanan kompozisyonlardır. Hazırlanan ve öğütülen pigment kompozisyonları 1300 ve 1400°C’de 1 saat süreyle kalsine edilmişlerdir. Elde edilen pigmentler çift pişirim duvar karosu sırası içerisinde ağırlıkça % 5 oranında ilave edilerek hızlı pişirim fırınında 1050°C’de 15 dk. süreyle pişirilmiştir. Elde edilen L*a*b* değerleri ve renk değişimleri ve yansıma eğrileri; Çizelge 5.9, Şekil 5.28, 5.29 ve 5.30’da verilmiştir.

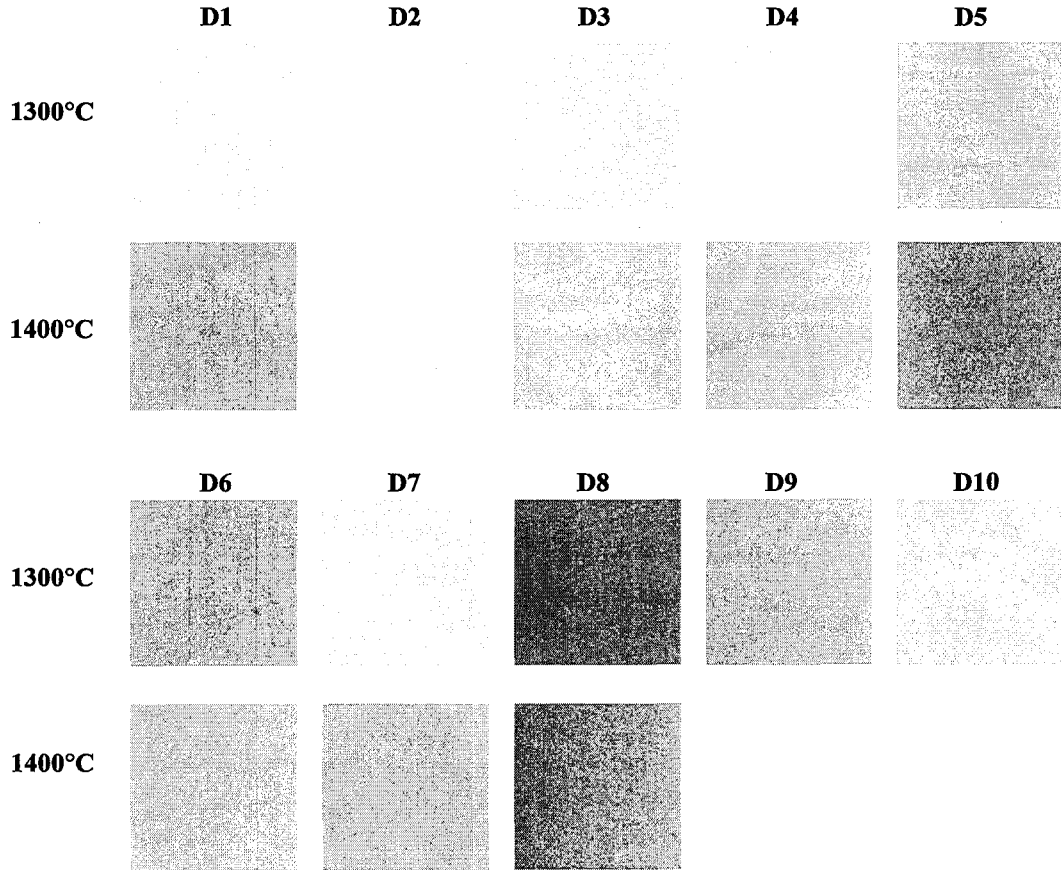
Çizelge 5.8. D grubu pigment kompozisyonları

	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	SrCO ₃	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
D1	0,70	8,33.10 ⁻³	---	0,125	---	---	---	---		
D2	0,80	---	0,20	---	---	---	---	---	---	---
D3	0,70	0,016	---	---	---	0,05	---	---	---	0,05
D4	0,70	0,016	---	0,05	0,05	---	---	---	---	---
D5	0,80	0,016	---	---	---	---	0,05	---	---	---
D6	0,70	0,016	---	---	---	0,05	0,05	---	---	---
D7	0,70	0,016	0,10	---	---	---	---	0,10	---	---
D8	0,70	0,016	0,10	---	---	---	0,05	---	0,05	---
D9	0,70	0,016	0,10	0,10	---	---	---	---	---	---
D10	0,70	0,016	0,10	---	0,10	---	---	---	---	---

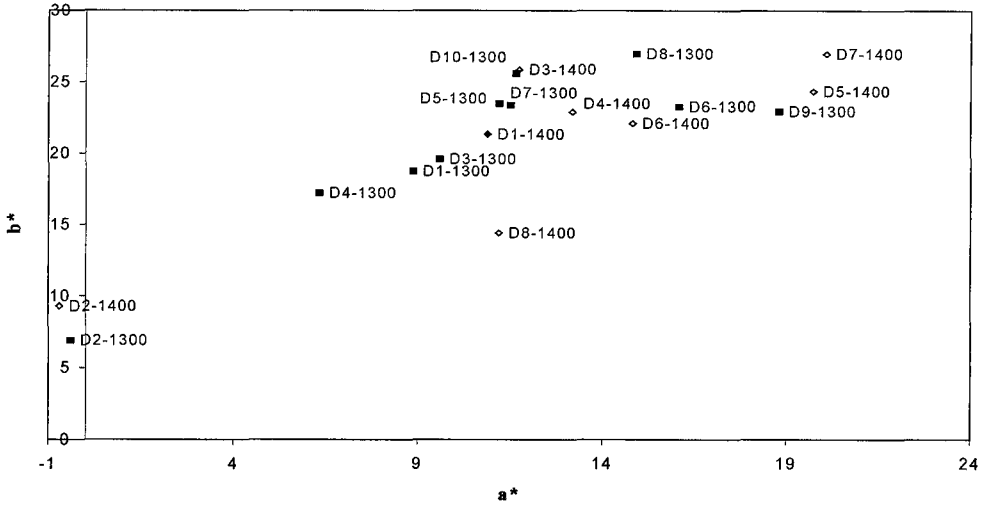
D grubu pigmentlerin transparant sıra içerisinde vermiş oldukları renkler incelendiğinde, D2 pigmenti ile beyaza yakın çok açık ve mat bir yüzey elde edildiği görülmektedir. D2 pigmenti CeO₂ sistemine SrCO₃ ilavesi ile hazırlanmıştır. S grubu pigmentlerde Sr iyonlarının ilavesinin vermiş olduğu olumlu etkiden yola çıkılarak hazırlanan bu kompozisyonda sistemde Pr olmadan pigmentin kırmızılık karakteri taşımayıp a* değerinin (-) değerlerde olduğu görülmektedir (Çizelge 5.9 ve Şekil 5.29).

Çizelge 5.9. 1300 ve 1400°C’de kalsine edilen D grubu pigment kompozisyonlarının transparant sır içerisinde vermiş oldukları L*a* b* renk değerleri

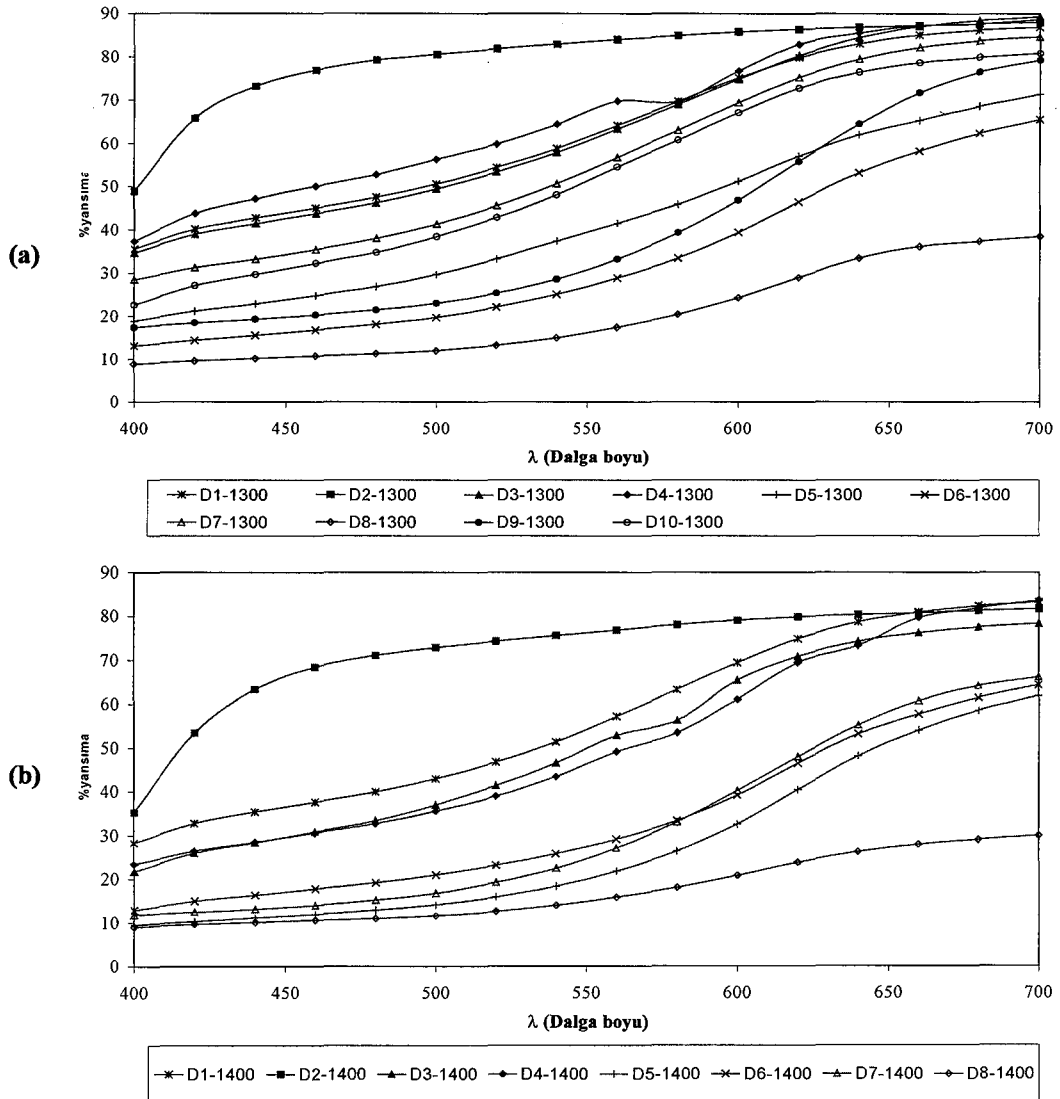
	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	L*	a*	b*
D1	1300	83,25	8,86	18,74
D1	1400	79,49	10,90	21,34
D2	1300	93,10	-0,41	6,92
D2	1400	89,32	-0,70	9,29
D3	1300	82,86	9,60	19,58
D3	1400	76,66	11,74	25,87
D4	1300	85,35	6,32	17,20
D4	1400	74,83	13,19	22,90
D5	1300	69,86	11,21	23,47
D5	1400	54,80	19,71	24,35
D6	1300	60,91	16,07	23,27
D6	1400	61,33	14,82	22,10
D7	1300	79,12	11,51	23,38
D7	1400	59,59	20,06	27,02
D8	1300	49,23	14,91	17,89
D8	1400	46,86	11,20	14,40
D9	1300	65,10	18,78	22,95
D10	1300	77,62	11,66	25,62



Şekil 5.28. 1300 ve 1400°C’de kalsine edilen D grubu pigmentlerin transparant sır içerisinde vermiş olduğu renkler



Şekil 5.29. 1300 ve 1400°C'de kalsine edilen D grubu pigmentlerin transparant sırt içerisinde vermiş olduğu renk değerleri



Şekil 5.30. (a) 1300C'de (b) 1400C'de kalsine edilen D grubu pigmentlerin transparant sırt içerisinde verdikleri % yansıtma eğrileri

1300°C'de kalsine edilen D2 pigment kompozisyonuna ait XRD paterninde sistemde CeO_2 ve bunun yanında $SrCeO_3$ katı çözelti oluşumu gözlenmektedir (Şekil 5.31). Yapıda PrO_2 ilavesi olmadığında rengin karakterinde değişim olduğu ve az miktarlarda dahi olsa Pr ilavesinin pigmentin temel yapısını oluşturmada önemli olduğu belirlenmiştir.

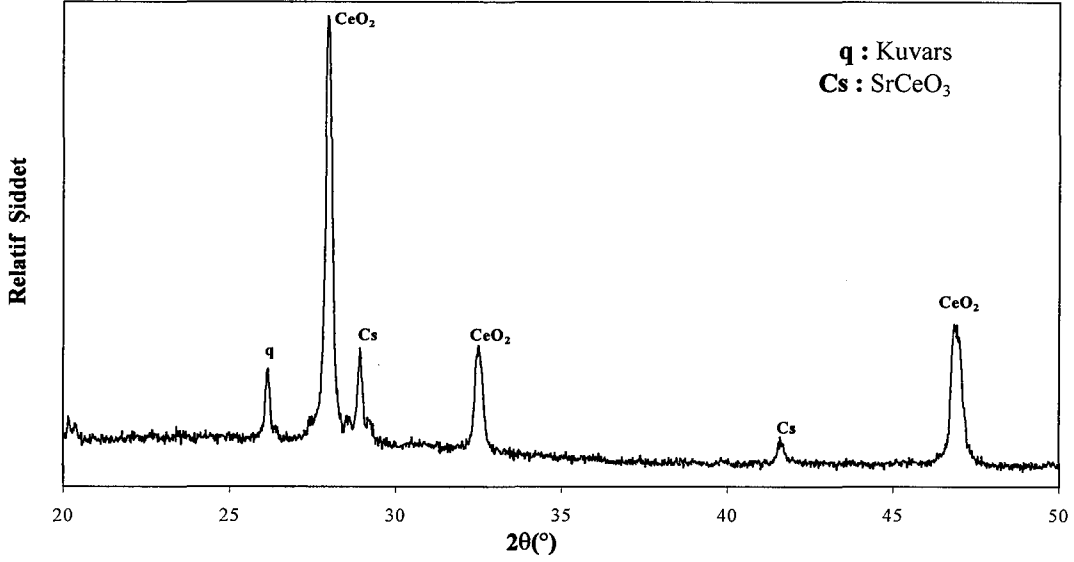
D7, D9 ve D10 pigmentleri Sr içerikli diğer pigmentlerdir. CeO_2-PrO_2 sisteminde Sr yanında ZrO_2 , Y_2O_3 ve La_2O_3 gibi başka oksit ilaveleri de yapılmış ancak aynı kalsinasyon sıcaklığında hazırlanan S grubu pigmentlere kıyasla daha açık turuncu-kahve tonları verdikleri görülmektedir (Şekil 5.28). Sulcova ve ark.[17] tarafından CeO_2-PrO_2 sistemine farklı lantanitlerin ilavesinin renk tonu üzerindeki etkileri incelenmiş ve burada da Y ve Nd ilavesinin a^* ve b^* değerlerini artırmazken La ilavesinin a^* değerini düşürdüğünü ortaya çıkarılmıştır.

D5, D6 ve D8 Cr içerikli pigmentlerdir. CeO_2-PrO_2 sistemine tek başına Cr_2O_3 ilavesi yapıldığında turuncu-kahve tonları elde edilmiştir. D5 kompozisyonunun XRD paterninde de görüldüğü üzere Cr ve Pr, CeO_2 yapısına girerek katı çözelti oluşturmuşlardır (Şekil 5.32). Sıcaklık artışı ile renk daha da belirgin ve koyu bir hal alarak, a^* değeri artmıştır. Cr_2O_3 'ün yanında ikinci bir oksit olarak yapıya Al_2O_3 ilavesi yapıldığında 1300°C'de a^* değeri artmış ve L^* değeri düşmüştür (Çizelge 5.9, Şekil 5.29).

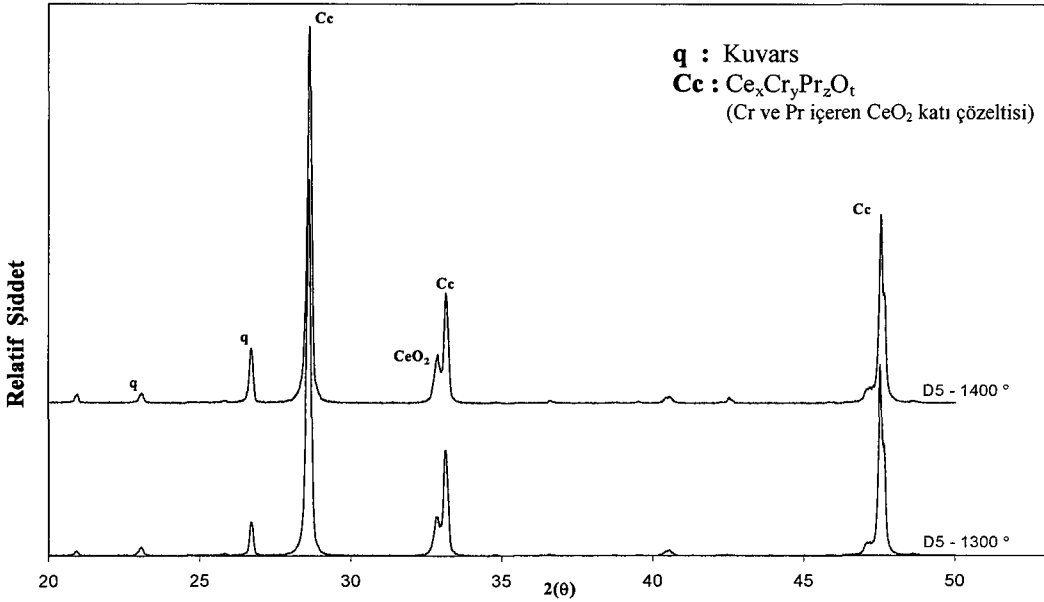
D9 pigmentinin XRD paterni incelendiğinde de yapıda Sr, Pr ve La ilaveli bir CeO_2 katı çözeltisi yanında ayrıca bir $SrCeO_3$ pik oluşumu gözlenmektedir (Şekil 5.33). Bu oluşum Sr iyonlarının CeO_2-PrO_2 sistemine daha az girmesine neden olmuş ve pigmentin renk tonunun açılmasına neden olmuştur.

Kalsinasyon sıcaklığının 1400°C'ye artırılması hemen hemen bütün D grubu pigmentlerinin renklerini olumlu yönde etkilemiş a^* değerlerinin artışına neden olmuşlardır. Ayrıca L^* değerlerinde de düşüşle birlikte renk daha koyu bir hal almıştır (Çizelge 5.9 ve Şekil 5.28). Burada da sıcaklık artışı ile beraber katı çözelti oluşumunu da hızlandırarak daha kararlı katı çözelti oluşumu sağlanmıştır.

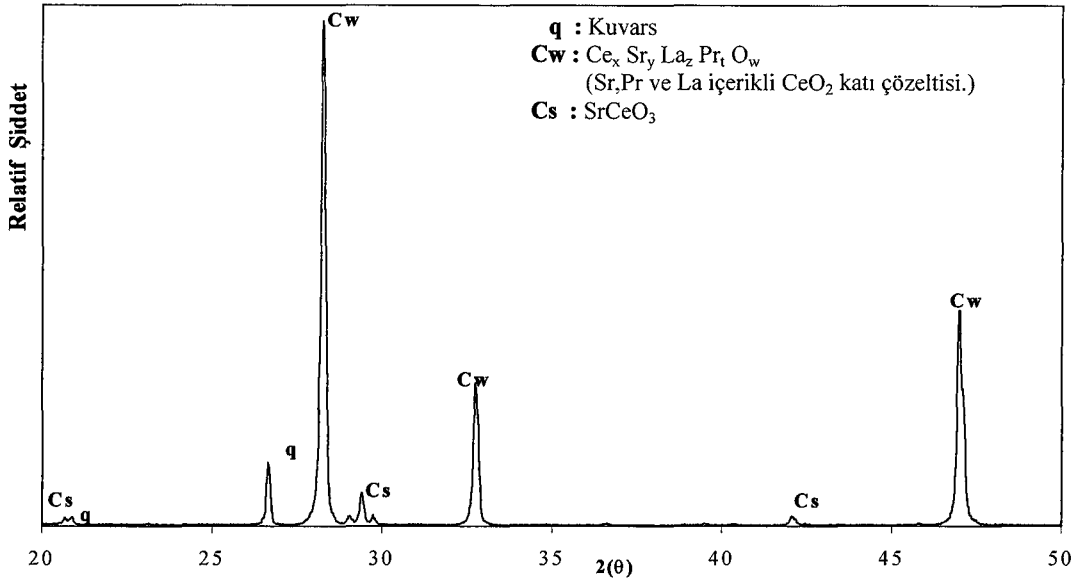
Ancak $\text{CeO}_2\text{-PrO}_2$ yapısına Cr_2O_3 ve Fe_2O_3 ilave edilen D8 pigmentinde yer alan Fe_2O_3 düşük sıcaklıklarda bozunduğundan dolayı katı çözelti oluşum sıcaklığını aşağıya çekebilecek etki yaratabilir. Bu nedenle Fe_2O_3 miktarına bağlı olarak rengin sıcaklık artıkça solarak a^* değerinin düştüğü söylenebilir (Şekil 5.28 ve 5.29).



Şekil 5.31. 1400 °C'de kalsine edilen D2 kompozisyonuna ait XRD paterni.



Şekil 5.32. 1300-1400 °C'de kalsine edilen D5 kompozisyonuna ait XRD paterni.



Şekil 5.33. 1300°C’de kalsine edilen D9 kompozisyonuna ait XRD paterni.

6. GENEL SONUÇLAR VE YORUMLAR

Yapılan bu çalışmada üretimi gerçekleştirilen CeO₂ bazlı pigmentler; yüksek sıcaklıklarda kararlı kalabilmesi, sır ve firit içerisinde korozif ortamlarda kimyasal direnç göstermesi, toksik özellik göstermemesi, dolayısı ile çevreyle dost pigmentler olması nedeniyle inorganik pigmentler içerisinde oldukça önemli bir yere sahiptirler.

İlk aşamada Eskişehir Kızılcaören Bölgesine ait cevherden elde edilen nadir toprak elementlerince zengin flotasyon ürünü doğal kaynak olarak CeO₂ bazlı pigmentlerin üretiminde kullanılarak değerlendirilmiştir.

C grubu pigmentlerde CeO₂-PrO₂ sisteminde CeO₂'nin bir kısmı ve nadir toprak elementleri Konsantre I'den elde edilmiştir. Bu pigmentler transparant duvar karosu sıırı içerisinde sarı – turuncudan kahveye değişen tonlar vermişlerdir. Pigment sistemindeki Konsantre I ilavesinin artışıyla a* değeri azalmış ve rengin açılmasına neden olmuştur. Renkteki bu açılma kompozisyonda bulunan ve Konsantre I'den gelen La₂O₃ ve Nd₂O₃ ilavesinden ileri gelmektedir. La, Nd ve Pr iyonları yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonları sırasında CeO₂ sistemine girerek [Ce⁺⁴] iyonları ile yer değiştirerek katı çözelti oluşturmaktadır. Ancak katı çözelti oluşumu bu iyonların yarıçaplarından direkt olarak etkilenmektedir. Ce⁺⁴= 0,101nm, Pr⁺⁴= 0,092nm, La⁺³=0,115nm, Nd⁺³=0,108nm değerlerinde yarıçapa sahiptirler. Pr⁺⁴ iyonu daha düşük yarıçapa sahip olmasından dolayı yapıya girerek katı çözelti oluşumunu gerçekleştirmesi daha kolaydır. La⁺³, Ce⁺⁴ iyonuna göre daha yüksek yarıçapa sahip olduğundan dolayı yüksek sıcaklıklarda bile yapıya girmesi ve kararlı bir katı çözelti oluşturması daha zordur. Dolayısı ile yapıya girmeden kalan La⁺³ iyonları ve Nd⁺³ iyonlarının miktarının artması renk tonunu açarak a* değerini azaltıcı etki yaratmış olabilir.

CaF₂, Li₂CO₃, NaF, NaF+Li₂CO₃ gibi farklı mineralizatörler CP2 ve CP3 pigment kompozisyonlarına ilave edilmiş ve bunun sonucunda a* değerini artıran ve rengi daha belirgin kılan en etkili mineralizatörün CaF₂ olduğu belirlenmiştir. Bunun paralelinde yapılan çalışmada ise mineralizatör ilavesinin ağırlıkça % 1, 2 oranında yapıldığında yeterli olduğunu daha fazla ilave edilmesinin renk tonunu fazla etkilemediği belirlenmiştir.

CeO₂ sistemine Pr ilavesi yapılmadan hazırlanan pigment kompozisyonlarında (C0 ve D2) kırmızılık karakterinin ortadan kaybolduğu görülmüştür. Pr ilavesiyle hazırlanan P grubu pigmentler sarı-turuncu tonları vermişlerdir. P1, P2 ve P3 pigmentlerinde PrO₂ miktarının artışı ile birlikte a* değeri artmış ve renk koyulaşmıştır. Ancak ilave miktarı daha da artıkça a* değerinde düşüş kaydedilmiştir.

F grubu pigmentlerde, Konsantre II ilavesiyle hazırlanan pigment kompozisyonları ile pembe-turuncu tonlar elde edilmiştir. Pigmentin renk tonu üzerinde Konsantre II içerisinde yer alan Fe₂O₃ miktarının etkili olduğu CeO₂-PrO₂ sistemine Fe₂O₃ ilavesi yapılarak ortaya konmuştur. Ayrıca Fe₂O₃ ilavesi, kumlama atığı ve Samsun bakır atığı gibi iki farklı endüstriyel atıktan karşılanarak pigment kompozisyonları hazırlanmış ve pembe-kırmızı tonlar elde edilmiştir. 0,064 nm yarıçapa sahip olan ve düşük sıcaklıklarda yapısında bozunmalar başlayan Fe⁺³ iyonları yüksek sıcaklıklarda CeO₂ yapısına Pr⁺⁴ iyonları ile birlikte rahatlıkla girmiş ve daha düşük sıcaklıklarda katı çözelti oluşumunu gerçekleştirmişlerdir. Buna bağlı olarak daha koyu ve a* değeri yüksek renkler elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığında artış ve mineralizatör ilavesi bu gruptaki pigmentlerin renk tonlarını fazla etkilememiştir. Ancak yapıdaki Fe₂O₃ miktarı daha da fazla arttığında yapıya girmeden kalan camsı fazla karşılaştığında kararlı davranamayan Fe⁺³ iyonları nedeniyle renk kahve tonlarına dönmüştür.

CeO₂-PrO₂ sistemine artan miktarlarda SrCO₃, Yb₂O₃ ve ZrO₂ ilavesi ile hazırlanan S, Y ve Z grubu pigmentlerin renk tonları incelendiğinde Z ve Y grubu pigmentlerde sarı tonlarına yakın renk elde edilirken, Sr ilavesinin daha etkili olduğu ve turuncu-kahve tonlar verdiği ortaya konmuştur.

D grubu pigmentlerde, D7, D9 ve D10 CeO₂-PrO₂ sistemine SrCO₃ yanında Nd₂O₃, La₂O₃ ve ZrO₂ gibi oksitlerin ilaveleri ile hazırlanan pigmentlerdir. Ancak bu pigmentler S grubuna oranla daha açık turuncuya yakın tonlar ve daha düşük a* değerleri vermişlerdir. Dolayısı ile burada da Zr, La ve Nd iyonlarının CeO₂ yapısına girişi tam olarak gerçekleşemeyip kararlı bir katı çözelti elde edilememiş buna bağlı olarak da renk tonu açılmıştır.

D5, D6 ve D8 kompozisyonları Cr_2O_3 içerikli kompozisyonlar olup Cr_2O_3 turuncu-kahve tonları elde edilmiştir.

Yapıya Fe_2O_3 ilavesi yapılan D8 kompozisyonunda ise sistemde yapıya girmeden kalan Fe^{+3} iyonlarına bağlı olarak renk kahve tonlarına dönmüştür.

Hazırlanan pigment kompozisyonlarının büyük bir çoğunluğu farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek kalsinasyon sıcaklığının renk tonu üzerindeki etkisi belirlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 1200°C gibi düşük sıcaklıklarda tutulduğunda katı çözelti oluşumu tam olarak gerçekleşmemiş ve kararlı bir katı çözelti elde edilemediğinden oldukça düşük a^* değerleri ve açık tonlar oluşmuştur. Ancak 1400°C 'de en olumlu sonuçlar ve yüksek a^* değerleri alınırken 1500°C gibi çok yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise katı çözelti yerine camsı faz oluşumu nedeniyle renk tonu açılmakta ve a^* değeri düşmektedir.

Sulcova ve ark. [14,15,17-21] tarafından yapılan çalışmalarda hazırlanan pigmentler transparant sırt içerisine ağırlıkça % 10 oranında ilave edilirken, bu çalışmada pigmentlerin ağırlıkça % 5 oranında ilave edildiğini belirtmekte fayda vardır. Yalnızca CP3 kompozisyonu ilave oranının etkisini görmek amacı ile % 10 oranında ilave edilmiş ve daha yüksek a^* değeri elde edildiği görülmüştür. Yapılan bu çalışmada % 5 gibi düşük oranlarda da a^* değeri oldukça yüksek renk tonları elde edilmiştir. Oldukça pahalı bir proses olan pigment üretimi aşamalarından geçerek elde edilen pigmentlerin kullanımının minimumda tutulması büyük bir avantaj sağlamaktadır.

7. ÖNERİLER

CeO₂ bazlı pigmentler yüksek sıcaklıklarda kararlılık ve kimyasal dayanım gösterebilen pigmentlerdir. Bu özelliklerine bağlı olarak bu tür pigmentlerin olgunlaşma sıcaklığı yüksek olan sağlık gereçleri, porselen sırları ve bünyelerin renklendirilmelerinde kullanımları araştırılabilir.

Yapılan bu çalışmada kalsinasyon sıcaklığının CeO₂ bazlı pigmentler üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir. Buna bağlı olarak kalsinasyon süresi, tane boyutu ve proses koşulları gibi değişik parametrelerin CeO₂ bazlı pigmentlerin renk değişimleri üzerindeki etkileri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] BONDIOLLI, F. ve MANFREDINI T., *The Search for New Red Pigments*, The American Ceramic Society Bulletin, **2**, 68 (2000)
- [2] KÜÇÜK, İ., *Kromit ve Limonit Cevherlerinden Pigment Üretimi, Karakterizasyonu ve Uygulaması*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enst., Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Şubat (2001)
- [3] ÖZEL, E., KÜÇÜK, İ. ve TURAN, S., *Synthesis of an Iron-Chromium Ceramic Pigment by Using Limonite and Chromite Mixtures*, Silicate Industriels, **68**, 25 (2003)
- [4] TURAN, S. ve ÖZEL, E., *Granitte Kullanılan Siyah ve Kahverengi Boyaların Karakterizasyonu ve Üretilmesi*, P00203, Anadolu Üniversitesi, Tübitak Seramik Araştırma Merkezi, Eskişehir (2003)
- [5] CARCASES, M., MASO, N., BELTRAN, H. ve JULLIAN B., *Influence of the Synthesis Method and Some Mineralizers on the Color Hue of CeO₂-PrO₂ System*, Key Engineering Materials , **206-13**, 2149 (2002)
- [6] ARUNA, S., GHOSH, S. ve PATIL, K., *Combustion Synthesis and Properties of Ce_{1-x}Pr_xO_{2-δ} Red Ceramic Pigments*, International Journal of Inorganic Materials, **3**, 387 (2001)
- [7] ÖZEN,Ö., *Zirkonun Ayrıştırılması ve V, Fe ve Pr Oksit ilaveleri ile Zirkon Esaslı Pigment Üretimi*, Dönem Projesi, Fen Bilimleri Enst., Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Ocak (2003)
- [8] MASO, N., BELTRAN, H., MUNOZ R., JULIAN, B., CARDA, B., ESCRIBANO, P. ve CORDONCILLO, E., *Optimization of Proseodymium-Doped Cerium Pigment Synthesis Temperature*, J.Am.Ceram.Soc., **86**, 425 (2003)
- [9] EPPLER, R. A. ve EPPLER, D. R., *Glazes and Ceramic Coatings*, Journal of The American Ceramic Soc. Pub. (2000)
- [10] NASSAU, K., *The Physics and Chemistry of Color: The Fifteen Causes of Color*, J.Willey Series (2001)
- [11] BERNS, S. R., *Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology*, J.Willey Series (2000)

- [12] BURZACCHINI, B. ve PAGANELLI, M., *Colour, Pigments and Colouring in Ceramics*, S.A.L.A. Publisher, Italia (2003)
- [13] İNCEEFE, İ. Y., *Endüstriyel Atıklardan Pigment Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enst., Anadolu Üniversitesi, Şubat (2003)
- [14] SÛLCOVA, P. ve TROJAN, M., *Study of Ce_{1-x}Pr_xO₂ Pigments*, *Thermochimica Acta*, 1 (2002)
- [15] SÛLCOVA, P. ve TROJAN, M., *Cerium Dioxide Fluorite Type Pigments*, *Dyes and Pigments*, **37**, 65 (1998)
- [16] GARCIA, A., SORLI S., MESTRE, A., BADENES, J., TENA, A. ve MONROS, G., *Glaze-Colour Reactive Interaction Outgassing Control with Ceranite-Based Pigments*, Qualicer VII. World Congres on Ceramic Tile Quality, Castellon, Spain, POS 23 (2002)
- [17] SÛLCOVA, P. ve TROJAN, M., *Synthesis of Ce_{1-x}Pr_xO₂ Pigments with Other Lanthanides*, *Dyes and Pigments*, **40**, 87 (1998)
- [18] SÛLCOVA, P. ve TROJAN, M., *The Synthesis of the Ce_{0,95-y}Pr_{0,05}La_yO_{2-y/2}*, *Dyes and Pigments*, **44**, 165 (2000)
- [19] SÛLCOVA, P. ve TROJAN, M., *The Synthesis of the Ce_{0,95-y}Pr_{0,05}Nd_yO_{2-y/2}*, *Dyes and Pigments*, **47**, 285 (2000)
- [20] SÛLCOVA, P. ve TROJAN, M., *The Synthesis of the Ce_{0,95-y}Pr_{0,05}Gd_yO_{2-y/2}*, *Dyes and Pigments*, **52**, 89 (2002)
- [21] SÛLCOVA, P. ve TROJAN, M., *The Synthesis and analysis of Ce_{0,95-y}Pr_{0,05}Sm_yO_{2-y/2}*, *Dyes and Pigments*, **58**, 59 (2003)
- [22] MANDAL, H. ve TÖRE, İ., *Eskişehir Kızılcaören Nadir Toprak Elementlerinin Kazanımı ve SiAlON Esaslı Malzemelerde Kullanım İmkânının Araştırılması*, P00220, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- [23] GUALTIERI, A., *Natural Red Pigment for Single-Fired Ceramic Glaze*, *American Ceramic Society Bulletin*, **81**, 49 (2002)
- [24] CAVA, S., PASKOCIMAS, A. ve LEITE, E. *Synthesis and Encapsulation of Cerium Based Red Pigments*, Qualicer VII. World Congres on Ceramic Tile Quality, Castellon, Spain, POS 52 (2002)

EK-1 – KULLANILAN ENDÜSTRİYEL ATIKLAR

Samsun Bakır Flotasyon Atığı

Bakır üretim prosesi sonucunda fırında kalsinasyon işlemi uygulanan yarı mamul, kırma, öğütme ve sınıflandırma proseslerinden geçerek, uygun koşullarda flotasyon prosesine tabi tutulmaktadır. Flotasyon prosesi sonucunda 2. faz olarak atıl malzeme elde edilmektedir. Her yıl 100 bin ton atık üretilmektedir. Stoklanan atık ince taneli olması sebebiyle çevreyi etkilemektedir. Çimento sanayinde ve dolgu malzemesi olarak da kullanılmaktadır [13].

Kumlama Atığı

Demir çelik sektöründe bir çeşit şekillendirme prosesi olan dökümden sonra, döküm yapılan ürün yüzeyinde, kalıpların yapısından kaynaklanan çeşitli döküm izleri ve çapaklar bulunmaktadır. Nihai ürünün görüntüsü ve fiziksel özelliklerini etkileyen bu oluşumlar, çelik bilyalar belirli bir hızla yarı mamulün yüzeyine püskürtülerek yüzeyden uzaklaştırılır. Ürünlerin altından toplanan atık, kalıplardan gelen silika, döküm yüzeyinden ayrılan Fe ve aşınan çelik bilyaları içermektedir [13].