

**KROMİT VE LİMONİT CEVHERLERİNDEN
PİGMENT ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU
VE UYGULAMASI**

İhsan KÜÇÜK

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat - 2001

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

İhsan KÜÇÜK'ün Kromit ve Limonit Cevherlerinden Pigment Üretimi, Karakterizasyonu ve Uygulaması başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek lisans tezi 15.06.2001 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 : Yrd. Doç. Dr. Bekir KARASU.....

Üye :

Üye :

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 27.06.2001 tarih ve 21/2 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Omer QZEH
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KROMİT VE LİMONİT CEVHERLERİNDEN PİGMENT ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMASI

İHSAN KÜÇÜK

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Servet TURAN

2001

Seramik sanayiinde kullanılan pigmentler oksitlerin farklı oranlarda karıştırılmasıyla elde edilir. Seramik pigmentlerinde rengi geçiş metal katyonları vermektedir. Bu çalışmada, kromit ve limonitin değişik oranlar da karıştırılmış harmanlarının pigment hazırlama işlemlerinden geçirilip, siyah pigment elde edilmesi amaçlanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda çinkolu sırlarda kobalt oksit kullanılmadan siyah renk elde edilemeyeceği görülmüştür. Hammadde oranının, öğütmenin ve kalsinasyon sıcaklığının pigment oluşumun da önemli rol oynadığı görülmüştür. 1150-1300°C arasındaki sıcaklıklarda kalsine edilen pigmentler sırlara ilave edildiğinde, renkte kahverengiden koyu kahverengi ve siyaha doğru bir geçiş olduğu gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Kromit, Limonit, Kobalt Atığı, Pigment, Kalsinasyon.

ABSTRACT**Master of Science Thesis****PRODUCTION, CHARACTERISATION AND APPLICATION OF PIGMENTS
USING CHROMITE AND LIMONITE ORES****İHSAN KÜÇÜK****Anadolu University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Ceramic Engineering Program****Supervisor: Assoc. Prof. Servet TURAN****2001**

The Pigments which are used in ceramic industry are obtained through various oxide. In ceramic pigments, the colour is obtained with transition metal ions. In this study, it is aimed to get black colour using the various ratios of limonite and chromite batches which are taken through the standard pigment preparation procedures. The results showed that the ratio of raw materials, grinding times and calcination temperatures are the important parameters in pigment production. It is also observed that pigments, which has been calcined at temperatures between 1150-1300°C and added to the glaze showed various colour changing from brown to darkbrown and black.

Keywords: Chromite, Limonite, Cobalt waste, Pigment, Calcination

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım boyunca bilgi ve desteğini hep yanımda bulduğum başta değerli danışman hocam Doç. Dr Servet Turan'a, çalışmalarım boyunca bana her türlü desteğini esirgemeyen Araş. Gör. Emel Özel'e, özellikle teşekkür etmek istiyorum.

Ayrıca labaratuvar çalışmalarında çok yardımlarını gördüğüm Araş. Gör. İrfan Töre, Havva Ünlüce ve Seyfi Yamak'a, limonit mineralini sağlayan Yrd. Doç. Dr. Münevver Çakı'ya, kromiti sağlayan sayın Nafiz Özdemir'e, kobalt atığını sağlayan sayın Hasan Vezneli'ye, porselen krezeleri sağlayan sayın Fazilet Ergöz'e ve her zaman desteğini gördüğüm değerli hocam Yrd. Doç. Dr Bekir Karasu'ya, tüm çalışmalarım boyunca bana bütün imkanları sağlayan YURTBAY A.Ş yönetimi ve labaratuvar personeline ve hayatım boyunca bana her zaman güvenen ve destek olan aileme

teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
 1. GİRİŞ	 1
 2. RENK NEDİR	 2
2.1 Renk Oluşum Mekanizmaları	4
2.1.1 Kırınım	4
2.1.2 Yansıma	5
2.1.3 Absorbsiyon	5
2.1.4 Geçirgenlik	7
2.2 Renk Ölçüm Yöntemleri	11
 3. SIRA RENK VEREN OKSİTLER	 13
3.1 Oksitler	13
3.1.1 Demir Oksit	13
3.1.2 Kobalt Oksit	14
3.1.3 Bakır Oksit	15
3.1.4 Krom Oksit	15
3.1.5 Nikel Oksit	16
3.1.6 Mangan Oksit	16
3.2 Pigmentler	17
3.2.1 Pigmentlerin Üretilmesi	17
3.2.2 Pigmentlerin Kristal Yapısı	20
3.2.2.1 Spinel Yapı	22
3.2.2.2 Korondum Yapı	24

3.2.2.3	Örtücü Camsı Fazın İçindeki Rengin Kaynağı	24
3.3	Pigmentlerin Sınıflandırılması	26
3.3.1	İnorganik Pigmentler	26
3.3.1.1	Kahverengi Pigmentler	26
3.3.1.2	Siyah ve Gri Pigmentler	26
3.4	Siyah ve Kahverengi Pigment Hammaddeleri	28
3.4.1	Kromit	28
3.4.2	Limonit	29
4.	SİYAH PİGMENT ÜRETİMİ	31
4.1	Daha Önce Yapılan Çalışmalar	31
4.2	Çalışmanın Amacı	36
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
5.1	Deneyin Yapılışı	37
5.2	Kullanılan Cihazlar	39
5.3	Yapılan Deneyler	39
6.	DENEY SONUÇLARI VE YORUMLARI	40
6.1	Hammadde Karakterizasyonu	40
6.2	Ticari Pigment Karakterizasyonu	41
6.3	Limonit ve Kromit Karışımı İle Pigment Üretimi	43
6.3.1	Kompozisyon ve Sıcaklık Değişiminin Renk Üzerindeki Etkisi	44
6.3.2	Mineralizatörün Etkisi	50
6.3.3	Sonuçlar	52
6.4	Mangan Oksit İlavesinin Etkisi	53
6.5	Kobalt İlavesinin Etkisi	55
7.	GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	58
8.	KAYNAKLAR	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.	Bazı seramikler için kırınım indisleri	5
3.1.	Temel demir mineralleri	13
3.2.	Pigment iyonlarının efektif iyonik yarıçapı	21
3.3.	Spinel yapıda siyah pigmentlere ait kompozisyonlar	27
4.1.	Geismar'ın çalışmalarının özeti	32
4.2.	Siyah renk veren kobaltsız karışımların oksit bileşimleri	35
4.3.	Kobaltsız siyah pigment çalışmasında kullanılan karışımlar ..	35
5.1.	Bu çalışmada yapılan tüm deneylerin çizelgesi	39
6.1.	Kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimleri	40
6.2.	Ticari pigmentlerin EDX ile saptanan kimyasal bileşimleri	41
6.3.	Ticari pigmentler, limonit ve kromitin Lab değeri	43
6.4.	Limonit ve kromit karışımlarının kimyasal bileşimleri	44
6.5.	Elde edilen renklerin Lab değerleri	45
6.6.	40k+60l karışımının 1100,1200 ve 1300°C'deki EDX analizi ..	47
6.7.	40k+60l ve 60k+40l karışımları ile ticari pigmentin Lab değeri.	48
6.8.	75k+25l karışımının Lab değeri	51
6.9.	Kromit, limonit ve mangan oksit karışımlarının EDX analizi. .	53
6.10.	Mangan oksitli karışımların ve ticari pigmentlerin Lab değeri.	54
6.11.	Kobaltlı yan ürünün EDX analizi	56
6.12.	Kobalt ilaveli karışımların oluşturduğu renklerin Lab değeri. .	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	Safir ve yakutun absorbsiyon grafiği	3
2.2.	Kırmızı ve mavi rengin yansıma eğrisi	4
2.3.	Metalik olmayan malzemeler için foton absorbsiyon mek.	6
2.4.	Gelen ışığın numune tarafından geçirilmesi ve yansıtılması ...	8
2.5.	Gelen ışığın yeşil camdan geçişi, absorbe olması ve yansıması .	9
2.6.	Renk sistem diyagramı	10
3.1.	Pigment üretim akış şeması	19
3.2.	$MgAl_2O_4$ 'ün spinel yapısı	23
5.1.	Yapılan deneylerin akım şeması	38
6.1.	PGO 5403 ve Coloroficia'nın XRD paternleri	41
6.2.	PGO 5403 ve Coloroficia'nın tane boyut dağılımı	42
6.3.	PGO, Coloroficia, limonit ve kromitin trans. sırdaki renkleri..	43
6.4.	Ticari pigmentler ve limonit-kromit karışımının renkleri	44
6.5.	Elde edilen pigment ve ticari pigmentlerin tane dağılımları ...	46
6.6.	1300°C'de kalsine edilen karışımların XRD paternleri	47
6.7.	Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen pigmentlerin renkleri	48
6.8.	60l+40k karışımının 1100,1200 ve 1300°C'deki XRD paterni ..	49
6.9.	60k+40l karışımının 1200,1275 ve 1300°C'deki XRD paterni ..	49
6.10.	Mineralizatörlü karışımların transparan sırdaki renkleri	50
6.11.	75k+25l mineralizatörlü karışımların XRD paterni	52
6.12.	Mangan oksitli karışımların transparan sırdaki renkleri	54
6.13.	Limonit, kromit ve mangan oksit karışımların XRD paterni ...	55
6.14.	Kobalt bileşimlerinin transparan sırdaki renkleri	56
6.15.	%10,20 ve 30 kobalt atık ilaveli karışımların XRD paterni	57

1. GİRİŞ

Endüstriyel ve teknolojik gelişmelere paralel olarak seramik alanında dünyada ve ülkemizde hızlı ve yoğun bir ilerleme görülmektedir. Seramik sırlarının renklendirilmesi direkt sıra ilave edilen metal oksitler yada pigmentlerle olmaktadır. Metal oksitlerin yüksek sıcaklıklarda ki kararsızlıkları ve renklendirme özelliğinin azalmasından dolayı, seramik pigmentler araştırmacılar açısından önemli bir konu haline gelmiştir. Seramik pigmentler yer ve duvar karolarının, sağlık gereçlerinin ve emayelerin boyanmasında kullanılırlar. Bunları sağlayan sadece birkaç element değildir, pek çok sayıda element ve bileşik kendi aralarında ki kombinasyonlar sonucu farklı tonlarda ve yüksek sıcaklıkta kararlı renkler oluştururlar. Özellikle bu pigmentlerde yüksek satış rakamlarından dolayı sürekli maliyeti düşürme araştırmaları yapılmaktadır.

Seramik dekorasyonun da kullanılacak doğru pigmentin seçimi, pigmentin özelliklerine, renklendirilecek olan sır veya bünye ile olan kimyasal etkileşimine ve kullanım şartlarına bağlıdır. Kullanılmakta olan pek çok seramik sistemleri mevcuttur. Fakat bazı renk sistemlerinde henüz arzu edilen özelliklere ulaşamamıştır. Çok az sayıda malzeme korozyon ortamına ve yüksek sıcaklığa dayandığı için sınırlı sayıda renk seçeneği bulunmaktadır. Günümüzde yapılan araştırmaların pek çoğu, yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve farklı uygulamalarda kullanılabilecek olan renk sistemlerinin geliştirilmesi ve bunların karakterizasyonunu kapsamaktadır.

Bu çalışmada rengin ne olduğu, nasıl oluştuğu ve sıra renk veren oksitler ve pigmentler, pigmentlerin üretilmesi, kristal yapıları ve sınıflandırılması anlatılmıştır. Konu ile ilgili daha önce yapılan çalışmalar kısaca özetlenmiş ve daha sonra bu çalışmada yapılan deneysel çalışmalar ve elde edilen sonuçlar anlatılmıştır.

2. RENK NEDİR ?

Renk, gözlerimizin bize sağladığı bir görüntü algılamasıdır ve renk üretmek için üç şeye ihtiyacımız vardır [1].

- i) Işık kaynağı
- ii) Rengi yansıtacak nesne ve
- iii) Nesnenin rengini algılayacak bir araç

Uluslararası renklendirme komisyonu CIE rengi anlatabilmek için standart birkaç ışık kaynağı seçmiştir. Bunlardan bir tanesi 2854 K tungsten-filament lambadır. Bu lambanın ışığının sıvı filtreden geçirilmesiyle ortalama gün ışığına çok yaklaşılr [1].

Herhangi bir ışık kaynağından elde edilen bir ışık seramik kaplamalar gibi bir nesneye çarpınca, oluşabilecek sınırlı sayıda ihtimal vardır. Bunlardan bir tanesi kaplama derinliğine ışığın geçişidir [1].

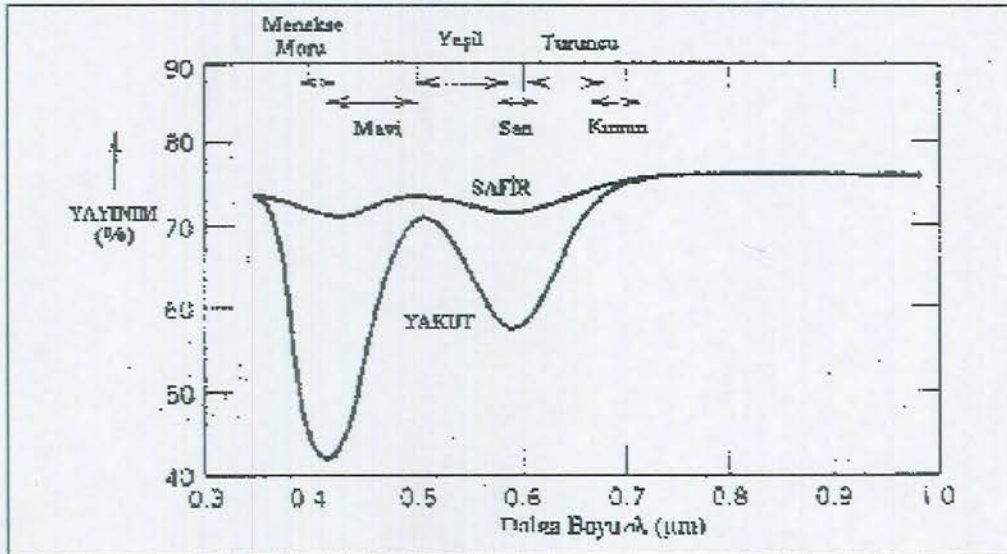
Bir diğeri ise yansımadır bu da ancak kırınım indis sınırındaki bir değişimle meydana gelir. Bir çok seramik kaplama için yaklaşık 1.5 civarındaki kırınım indisinde hava sınırında meydana gelen yansıma yaklaşık % 4 civarındadır. Yüksek indis değeri daha çok yansıma demektir.

Işığın belirli dalga boyu aralığında tercihli absorpsiyonu sonucu malzemeler renkli görünürler. Geçirilen dalga boyları kombinasyonu sonucu renk ayırt edilir. Eğer absorpsiyon bütün dalga boyları için eşit ise malzeme renksiz görünür. Örnek olarak anorganik camlar, tek kristal olan elmaslar ve safir verilebilir [2]. Hiç bir absorpsiyon olmazsa, her bir dalga boyunda saçılma miktarı aynıysa numune beyaz olarak gözükür. Saçılmanın sebebi ufak parçaların üzerine düşen ışığın kırınım indisinin, parçayı saran ortamdan farklı olmasıdır. Örneğin sırda dağılan ve sırdan farklı kırınım indisine sahip pigmentler gibi. En etkili pigment, kırınım indisi cam fazından farklı olan ve tane boyutu ışığın dalga boyuna yaklaşan pigmentlerdir. Saçılma miktarı, özellikle, iki malzemenin refraktif indis farkına bağlıdır [1].

Genellikle, her tercihli absorbsiyon elektron uyarması ile olur. Böyle bir durumu içeren yarı iletken malzemelerin bant boşluğu, görünür ışık için foton enerji aralığını (1.8-3.1 eV) içine alır. Bunun sonucunda, görünür ışığın E_g 'den daha büyük enerjilere sahip olan kısmı, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arası elektron taşınımı ile tercihli absorblanır. Uyarılmış elektronlar kendi orijinal düşük enerjili konumuna geri dönerken absorblanan ışığın bir kısmı geri verilir. Renk geçen ve geri saçılan ışık demetlerinin frekans dağılımlarına bağlıdır.

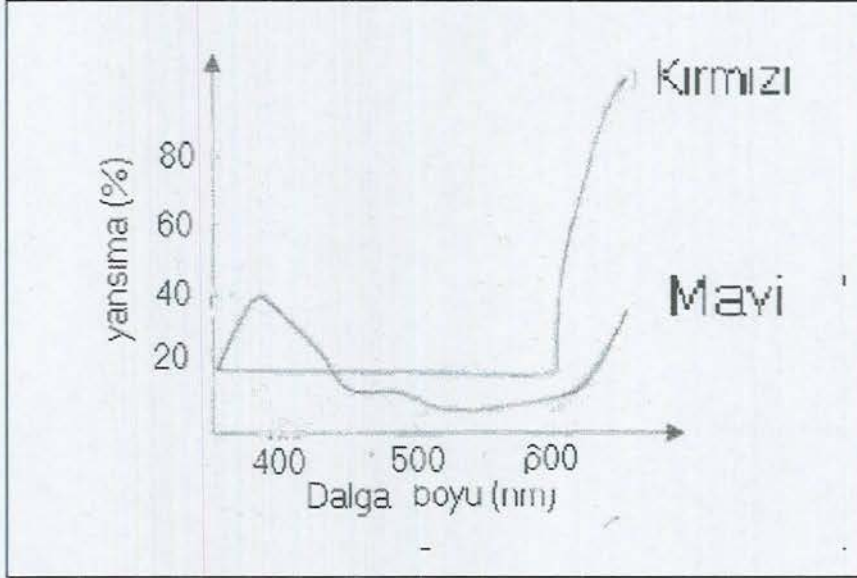
Yalıtkan seramiklerde belirli safsızlıklar iletkenlik olmayan bant boşluğunda yeni enerji seviyeleri yaratırlar. Burada fotonların sahip olduğu enerji, bant boşluğunu geçmek için gereken enerjiden daha azdır. Ama elektron uyarılmasında safsızlık atomlarının ya da iyonlarının bulunması sonucunda absorbsiyon gerçekleşebilir. Malzemelerin renkleri, yayılan demette bulunan dalga boyu dağılımının bir fonksiyonudur. Örnek olarak yakut (krom oksit içeren alüminyum oksit) ve safir (tek kristal alüminyum oksit) verebiliriz (şekil 2.1) [2].

Safir için geçirgenlik görünür spektrumun dalga boyunun üstünde, nispeten sabittir. Yakut için ise kuvvetli absorbsiyon pikleri meydana gelir. Bunlardan ilki mavi menekşe renk bölgesinde diğeri sarı - yeşil bölgesinde oluşur.



Şekil 2.1. Safir ve yakuttaki ışık geçirgenliğinin dalga boyuna bağlılığı. Safir renksiz görünürken, yakut belirli dalga boyu aralıklarındaki absorbsiyonu nedeniyle kırmızı renklidir [2].

eramik kaplamanın ışık üzerindeki etkisi onun yansıma eğrisine bağlıdır. (şekil 2.1). Bu eğri malzemeden her bir dalga boyunda yansıyan ışığın bölümlerini gösterir.



Şekil 2.2. Kırmızı ve mavinin yansıma eğrisi [1].

2.1. Renk Oluşum Mekanizmaları

2.1.1. Kırınım

Işığın transparan malzemenin içinden geçerken hızı düşer, bunun sonucunda ara yüzeyde kırınım meydana gelir. Maddenin kırınım indisi (n) değeri vakumdaki hızının (c), ortamda ki hızına (v) oranı ile hesaplanır.

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

n'nin değeri ışığın dalga boyuna bağlıdır. Bu etki grafiksel olarak cam prizmadan geçirilen beyaz ışık demetinin renklendirilmesi ile açıklanır. Her bir renk farklı miktarlarda kırılarak camdan geçer ve bu olay renk çeşitlenmesi ile sonuçlanır [2].

Elektromanyetik yayılmanın ortamda yavaşlaması sonucu elektronik polarizasyon meydana gelir. Ortamdaki atomların veya iyonların büyüklüğü, etkinin şiddetini oldukça etkiler. Büyük atom ve iyonlar elektronik polarizasyonu

artırır böylece hız azalmasıyla kırınım indisi de artar. Kübik kristal yapılara sahip seramik ve camların indisi kristallografik yönden bağımsızdır, kübik olmayan kristaller ise anizotropik kırınım indisine sahiptir. İyon yoğunluğunun en yüksek olduğu yön boyunca indis en büyüktür [2].

Çizelge 2.1. Bazı seramikler için kırınım indisleri

Malzeme	kuvars	spinel	periklas	korund	zirkonyum oksit	zirkon
n	1,55	1,72	1,74	1,76	2,4	1,85

Bir seramik pigmentin ışığı kırabilmesi, pigmentle onu saran cam faz arasındaki refraktif indeks farkının büyüklüğüne bağlıdır. Bu da opasiteyi etkiler [4].

2.1.2 Yansım

Işık, kırınım indisi orta derecede farklı olan bir ortamdan geçtiğinde bir kısmı yüzeyden yansıtılır. Yansıtılabilirlik (R); gelen ışığın şiddeti (I_0) ve yüzeyden yansıyan ışığın şiddeti (I_R) arasındaki oran ile ifade edilir.

$$R = I_R / I_0 \quad (2.2)$$

Eğer gelen ışık ara yüzeye dik geliyorsa ;

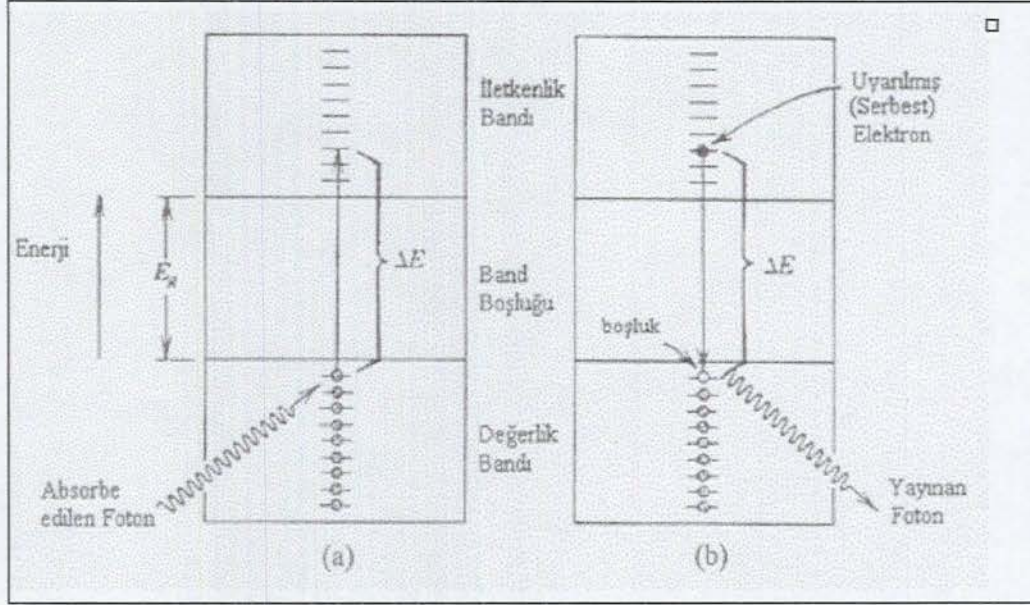
$$R = \left[(n_2 - n_1) / (n_2 + n_1) \right]^2 \quad (2.3)$$

burada n_1 ve n_2 iki farklı ortamın kırınım indisleridir. Eğer gelen ışık ara yüzeye normal gelmiyorsa (90° den farklı), R ışının geliş açısına bağlı olacaktır. Sonuçta katının kırınım indisi yükseldikçe yansıtılabilirlik artar. Katının kırınım indisinin gelen ışığın dalga boyuna bağlı olduğu yansıtılabilirlik de, dalga boyu ile değişir [2].

2.1.3. Absorbsiyon

Metalik olmayan malzemeler görünür ışıktaki opak ya da transparan olabilirler. Eğer malzemeler transparaansa renkli gözükürler. Üç temel mekanizma ile bu malzemeler ışık radyasyonunu absorblarlar. Birinci mekanizma elektronik polarizasyondur. Elektronik polarizasyon tarafından oluşan absorbsiyon sadece atomların ışık frekansları için önemlidir. İkinci mekanizma elektron taşınmasını içerir. Bu taşınma malzemelerin elektron enerji bant yapısına bağlıdır. Burada uyarılmış atomun bant boşluğuna geçmesi ile absorbsiyon oluşmaktadır.[2].

Diğer bir mekanizma ise bant boşluğunun içine yerleşmiş olan safsızlık ya da hataların enerji seviyelerinin elektron geçişi ile bağlantılı olmasıdır. Elektron, yaklaşık olarak dolu olan değerlik bandından, bant boşluğunu geçerek, boş durumda olan iletkenlik bandının içine girmesiyle uyarılmış olur. Serbest elektron iletkenlik bandına gider ve değerlik bandında boşluk yaratır.



Şekil 2.3 a) Metalik olmayan malzemeler için foton absorpsiyon mekanizması ve (b) bant boşluğu boyunca direkt elektron geçişi ile fotonun yayınımları [2].

Elektronun uyarılması ile ışık fotonu absorblanır. Uyarılma enerjisinin (ΔE) absorbe edilen fotonun frekansı (ν) ile olan ilişkisi aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$\Delta E = h\nu \quad (2.4)$$

Bu uyarılmalar ve ona bağlı absorpsiyon sadece fotonun enerjisi boşluk bandının enerjisinden (E_g) büyük olduğu durumlarda gerçekleşir.

$$h\nu > E_g \quad (2.5)$$

$$hc/\lambda > E_g \quad (2.6)$$

Görünen ışığın maksimum dalga boyu ($\lambda_{(max)}$) 700 nm civarındadır. Görünen ışığın absorblanması için gerekli olan minimum bant boşluk enerjisi şöyle hesaplanır:

$$E_g (\text{min}) = h.c/\lambda (\text{maks}) \quad (2.7)$$

$$E_g (\text{min}) = (4.13 \times 10^{-15} \text{ eV.s}). (3 \times 10^8 \text{ m/s}) / 7 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$E_g (\text{min}) = 1,8 \text{ eV}$$

Görünür ışığın minimum dalga boyu, $\lambda_{(\text{min})}$ 0.4 μm civarındadır. Görünen ışık absorpsiyonu için $E_g (\text{maks})$ aşağıda ki gibi hesaplanır.

$$E_g (\text{maks}) = h.c/\lambda (\text{min})$$

$$E_g (\text{maks}) = (4.13 \times 10^{-15} \text{ eV.s}). (3 \times 10^8 \text{ m/s}) / 4 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$E_g (\text{maks}) = 3,1 \text{ eV}$$

Burada;

h = Plank sabiti ($6,63 \times 10^{-34}$)

$\lambda(\text{min})$ = Görünür ışığın minimum dalga boyu

E_g = Bant boşluk enerjisi (eV)

Bu sonuçlar ışığında bütün görünür ışık elektronları, değerlik bandından iletken bandına geçmesiyle absorblanır. Yarı iletken malzemeler 1,8 eV' den daha düşük bant boşluğu enerjisine sahiptirler, sonuçta bu malzemeler opaktır. Görünür spektrumun sadece bir kısmı 1.8-3.1 eV arasında bant boşluk enerjisine sahip malzemeler tarafından absorblanırsa bu malzemeler renkli görünür. Görünmeyen ışık, yaklaşık 3.1 eV bant boşluk enerjisinden (E_g) büyük değere sahip olan metalik olmayan malzemeler tarafından absorblanır. Bu malzemeler yüksek saflıktaysa transparen ya da renksiz görünürler.

2.1.4. Geçirgenlik

Saydam bir katıdan ışık geçirildiğinde absorpsiyon, yansıma ve geçirme olayları aşağıda şekil 2.6'da gösterildiği gibidir. Gelen ışık demetinin şiddeti I_0 , numunenin kalınlığından ve absorpsiyon katsayısından(β) etkilenir. Arka yüzeye geçen ışığın şiddeti I_T ' dir.

$$I_T = I_0 (1-R)^2 e^{-\beta l} \quad (2.8)$$

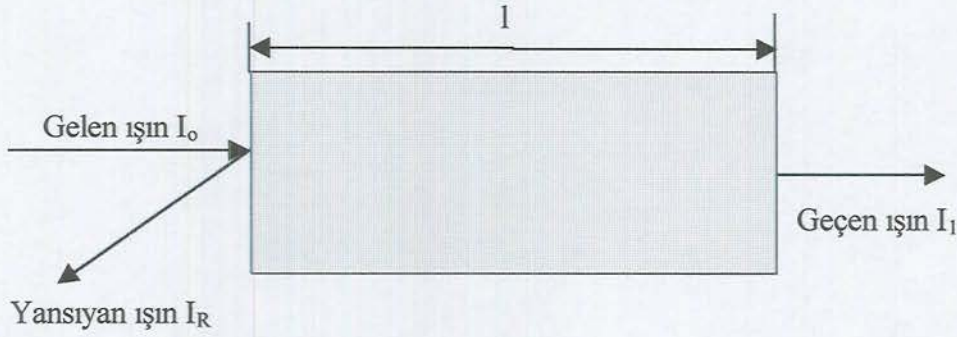
Burada;

β = Absorbsiyon katsayısı (mm^{-1})

I_0 = Gelen ışığın şiddeti

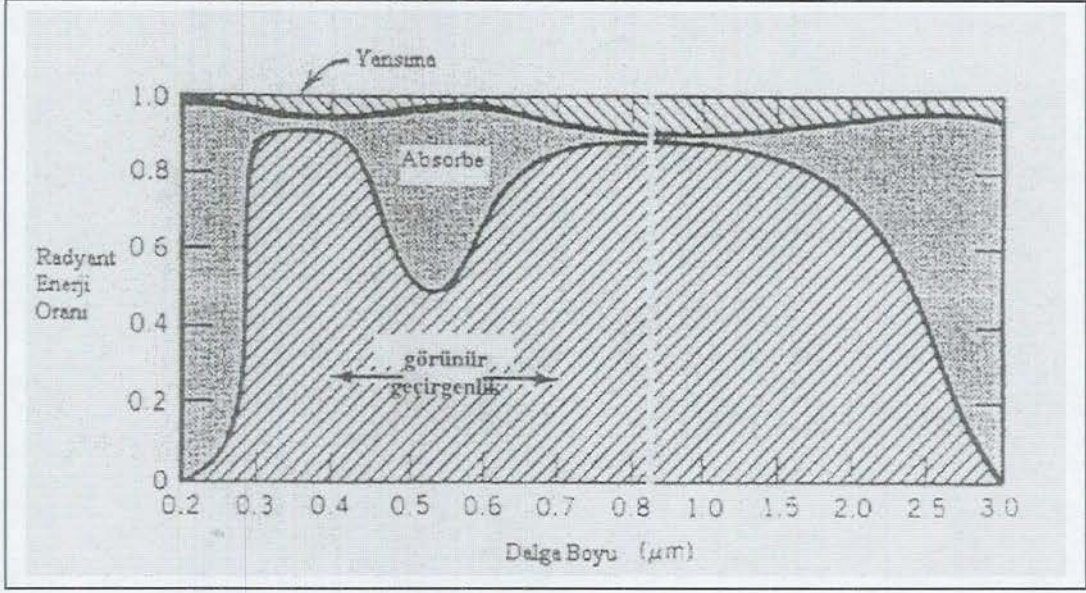
I_t = Geçen ışığın şiddeti

L = Numunenin kalınlığı



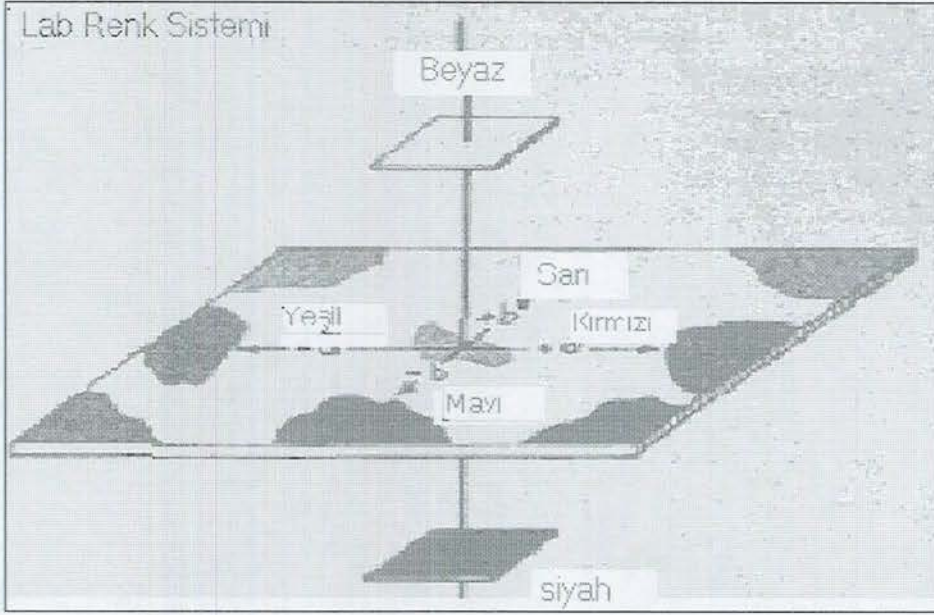
Şekil 2.4. Gelen ışığın numune tarafından geçirilmesi, yansıtılması ve absorpsiyonu

Gelen ışığın saydam malzemelerden geçme oranı absorpsiyon ve yansıma miktarının düşük olmasına bağlıdır. Yansıtılabilirlik (R), absorblanabilirlik (A) ve geçirgenlik (T) değerlerinin toplamı bire eşittir. Yani yansıyan, absorblanan ve geçen ışınların şiddetlerinin toplamı gelen ışığın şiddetine eşittir. Örnek olarak, 400 nm dalga boyuna sahip bir ışığın geçirme, absorblama ve yansıma oranları yaklaşık olarak 500 nm dalga boyuna sahip bir ışık için sırasıyla 0.90, 0.05 ve 0.05'tir. Buna karşılık 0.05 μm dalga boyuna sahip ışık için sırasıyla 0.5, 0.48 ve 0.02 dir (şekil 2.5) [2].



Şekil 2.5. Gelen ışığın yeşil camdan geçiş, absorbe olma ve yansıtma oranlarının dalga boyuna göre değişimi

Renk, 3 koordinatlı sistemlerle açıklanır (şekil 2.6.). Buna renk aralığı denir. Bu üçlü koordinatlardan ilki, tüm renkleri siyahın, grinin ve beyazın renk tonu olmadan anlatır. Bu koordinat çeşitli şekillerde, açıklık veya değer olarak adlandırılır. Fakat kromatik renkler çok daha karmaşık bir yapı oluşturur. Çünkü bunlar birbirlerinden sadece açıklık koyuluk olarak değil çeşitli yönlerle de ayrılırlar. Açıklık koyuluğa ilave olarak bunlar kırmızı, sarı, yeşil gibi birbirlerinden ayrılabilirler, bu da ikinci koordinattır (renk). Fakat bu da yeterli değildir. Örnek olarak tuğla renkli çakıl taşı, domates renkli çakıl taşı gibi bir ifadede açıklık olarak ikisi de açık renk tonu, ikisi de kırmızıdır dolayısıyla aynı rengi ayırt edecek üçüncü bir boyut olmalıdır. Bu da grileşmeden hareketle kroma adı verilen renk berraklığıdır.



Şekil 2.6. Renk sistem diyagramı [1]

Yansıma spektrumu bu üç parametre ile ilgili bilgi verir fakat bu üç parametre bir rengin yansıma spektrum eğrisini vermez. İki farklı yansıma spektrum eğrisi aynı renk koordinatlarını aynı ışık altında verir. Işık değiştiğinde renk koordinatları da değişir.

CIE çeşitli ışıklandırma yöntemleri önermiştir [1]. Bunların en önemlisi doğal gün ışığı yerine geçen D_{65} 'dir. CIE aynı zamanda standart bir gözlemci belirlemiştir. Bu standart gözlemciyi tariflemek için birkaç set hayali öncelikler seçilmiştir. Seçilen X, Y, Z setinin bir çok avantajı vardır. Bunlardan bir tanesi olan Y, gözün ışığa olan tepkisiyle aynı olarak seçilmiştir ve rengin açıklığıyla ilgili olan bilgiyi verir.

X, Y, Z değerleri, nesnelerden gelen yansımanın verdiği bilgilerden, standart aydınlatmanın güç dağılım etkisinden ve standart gözlemcinin renk karıştırma fonksiyonundan hesaplanır.

$$X = \sum P_i \cdot R_i \cdot X_i \quad Y = \sum P_i \cdot R_i \cdot Y_i \quad Z = \sum P_i \cdot R_i \cdot Z_i \quad (2.9)$$

Burada, P, güç dağılım fonksiyonu, R, yansıma bilgisi, X_i , Y_i , Z_i , renk karıştırma fonksiyonudur. Seramik kaplamalar gibi yansıyan objelerle çalışırken $Y = 100$ değeri bütün frekanslarda, ideal floresan olmayan beyaz yansımasını gösterir.

İki boyutlu bir renk haritası hazırlayabilmek için kromatik koordinatlar adı verilen birbirine bağımlı üç değeri hesaplamak gerekir.

$$X = \frac{X}{X+Y+Z} \quad Y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad Z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (2.10)$$

Bu değerler rengin açıklığı konusunda bilgi verir. Bugün seramik endüstrisinde kullanılan en yaygın yöntem Hunter'in 1942'de tanıttığı zıt renk koodinat sistemidir. Zıt renk koordinat sisteminde bir renk aynı anda kırmızı ve yeşil olamaz veya aynı anda sarı ve mavi olamaz. Bunun yanı sıra turuncu da olduğu gibi kırmızı ve sarı olabilir veya morda olduğu gibi kırmızı ve mavi olabilir. Bundan dolayı kırmızılık veya yeşillik 'a' gibi tek bir değerle açıklanabilir. 'a' pozitifse kırmızı, negatifse yeşildir. Benzer şekilde sarılık veya mavilik de 'b' koordinatıyla ifade edilir. Pozitif yönde sarı , negatif yönde mavidir. 3. koordinatta 'L' olarak adlandırılan eksen açıklık koyuluk değeridir (Şekil 2.5)

Görsel renk değerlendirmelerini belirli bir standarda oturtan, yanılma payını çok aza indiren Lab sistemi yaygın bir şekilde tercih edilmektedir. Bu sistemin yaygınlaşmasının diğer bir sebebi düşük maliyetli bir renk ölçüm cihazıyla bu değerlerin hesaplanabilmesidir.

2.2. Renk Ölçüm Yöntemleri

Renk ölçümü için üç farklı yöntem kullanılmaktadır.

- i) Değişmez beyaz ışık
- ii) Kolorimetre
- iii) Spektrofotometre

Spektrofotometre: Renk ölçmek için özellikle dizayn edilmiş, spektrumun 380-750 nm görünür bölgesinde dalga boyuna göre ölçüm yapan bir alettir. Spektrofotometre, ışık kaynağı, izole edici monokromatik ışık ve algılama sisteminden oluşur. Birçok spektrofotometrede tungsten filament lambadan elde

edilen beyaz ışık, bir prizmadan geçirilerek spektrumun içinde saçılır. Spektrumun az bir kısmını seçip örneği aydınlatmak için bir pencere kullanılır. Spektrumu tamamıyla örtmek için yapılan otomatik taramayla pencereden geçen ışığın dalga boyu değişir. Sonunda numuneden yansıyan ışıklar bir monokromatör içinden geçirilerek algılanır.

Bugün daha çok kullanılan yöntem kısaltılmış spektrofotometredir. Bu yöntemde ölçümler spektrumun 10-20nm aralıklarla 16 veya 32 noktadan taranmasıyla yapılır. Bu yöntem uzun yönteme göre daha ucuz ve hassastır. Bu sistemdeki en son gelişme portatif ölçme kafalarının kullanılmasıdır. Bu kafalar herhangi bir düz yüzeye konularak ölçüm yapılır ve sonuç hemen okunabilir. Modern renk ölçüm spektrofotometreleri çok hassas ölçüm yapabilir. Bu hassasiyet aletin üreticileri tarafından donatılmış standartları kullanarak yapılan kalibrasyonların bir fonksiyonudur [1].

Kolorimetre: Kolorimetreler 3 geniş data noktasından ölçüm alarak gözü simüle etmeye çalışan 3 veya 4 renkli ışık kullanarak ölçüm yapan bir alettir. Bu genellikle aletin içine konumlandırılmış cam filtrelerle yapılır. Filtreler, spektrometrik verilerden 3 boyutlu değerleri elde etmek için optik nümerik veri analoğu oluşturmayı sağlar. Numuneden gelen bu üç boyutlu değerlerin doğruluk derecesi cam filtrelerin C.I.E (Lab) değerlerini ne kadar çoğalttığına bağlıdır, eğer bu çoğaltma yeterli olmazsa kolorimetrenin okuma değeri güvenilir olarak kabul edilemez.

Kolorimetrenin spektrometreye göre avantajları daha ucuz olması ve iki numune arasındaki farklılıkları ölçebilme ve algılayabilme hassasiyetidir [1].

3. SIRA RENK VEREN OKSİTLER VE PİGMENTLER

Sırların renklendirilmesi, genellikle sıra renk veren basit metal oksitlerin veya birkaç metal oksitin birleştirilmesi ile elde edilen seramik pigmentlerin sıra ilave edilerek sırda çözünmesi veya sırda dağılması ile gerçekleştirilir. Renklendiriciler sırn özelliklerini değiştirecek kadar etkili olabilirler (örtücülük, matlık, erime sıcaklığının düşmesi gibi) [3]. Ayrıca, yumuşak sıklarda renklendiriciler daha iyi çözündükleri için daha iyi renkler verirler [4].

3.1 Oksitler

3.1.1 Demir Oksit (Fe_3O_4 , Fe_2O_3)

Demir bileşikleri, alüminyum silikatlarda ve diğer seramik malzemelerde az veya çok miktarlarda yer alırlar. Demirin bileşik şeklinde yer aldığı minerallerin sayısı çok fazladır ve birçok mineral az yada çok demir içerir. Manyetit ve hematit demirin oksitleri, limonit hidroksiti, pirit ve markazit ise demirin sülfatlarıdır [5]. Demir içeriği bakımından demir silikatları, manyetit, hematit ve limonit kadar önemli değillerdir. Demir içeriği açısından önem verilen mineraller çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Temel demir mineralleri [5]

Adı	Formül	Sınıf	Teorik demir içeriği
Manyetit	Fe_3O_4	Ferrik oksit	72,4
Hematit	Fe_2O_3	Ferrik oksit	70
Limonit	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Hidrate demir oksit	59,8
Siderit	FeCO_3	Demir karbonat	48,2

Demir oksitin kırmızı, turuncu, sarı, yeşil arasında değişen geniş bir renk aralığı vardır. Sarı-kahverengiden kahverenginin her tonuna doğru, kırmızı-kahverengiden siyaha doğru çeşitli renkler ve indirgen ortamlarda ise gri, mavi-gri, ve yeşil renkler gösterir. Kromit ve manyetit, yaygın biçimde kullanılan demirli siyah boyalardır. Basit demir-krom sisteminden mükemmel siyah ve gri boyalar üretilmektedir. Elde edilen boyalar oldukça kararludur ve metalik leke, iğne deliği, yumurta kabuğu gibi kusurlar minimumdur. Spinel yapıdaki renklerin

hazırlanmasında kullanılan yöntemlerden biri metal oksitleri karıştırıp öğütmek ve daha sonra kalsine ederek $RO \cdot R_2O_3$ formunu oluşturmaktır [5].

Doğal demir oksit (hematit) kırmızı kahverengiden, kahverengiye doğru renk verir. Kalay oksitli ortamlarda kahverengi yerine krem renklerde ortaya çıkar. Çinko oksit, demir oksitle daha donuk daha cansız renk üretme eğilimindedir. Demir oksit, kesinlikle en güzel renklerini çinkosuz, kurşunlu sırlarda gösterir. Titan, sırlarda katalizör görevi görür ve dikkate değer bir oranda demir pigmentlerinin renklendirme kabiliyetini artırarak, en güzel sarı ve turuncu renklerinin oluşmasına sebep olur [5]. Mangan oksidin demir oksitle aynı oranda kullanımıyla kahve-mor renkleri elde edilir. Kalsit, titanın tam tersi bir etki gösterir ve demirli pigmentlerin renklendirme kabiliyetini azaltır [5].

Yüksek kurşun içeren sırların ilmenitle birlikte yavaş soğutulmasıyla aventurin sırlar oluşturulur. Yüksek sıcaklıklardaki renk kararlılığından ve renk çeşitliliğinden dolayı demir oksitler en faydalı oksit boyalarından biridir [6].

3.1.2. Kobalt Oksit (CoO)

Sırlarda % 1-2 oranındaki CoO ilavesi mavi renk, % 2-4 oranındaki CoO ilavesi ise koyu mavi ve siyah renk oluşturur. Kurşunlu ve alkalili sırlarda canlı ve parlak bir görüntü verir. CoO'nin dezavantajı yüksek renk yoğunluğundan dolayı pişmiş ürünlerde ufak lekeler oluşturmastır. Bu problemi gidermenin bir yolu CoO yerine ince taneli kobalt karbonat kullanmaktır. Zafir % 7-10 CoO içeren kobalt cevherinin kalsine edilmiş şeklidir. Kobaltlı sırlar diğer oksitlerde olduğu gibi pişirme sıcaklığı ve fırın atmosferine karşı çok hassas değildir. Bileşimine girdiği siyah sırların daha koyu ve parlak olmasını sağlarlar [6].

Titanya ile belli ölçülerde matlaştırılmış sırlar, CoO ile renklendirildiklerinde, gri-maviden yeşile kadar değişik renkler ortaya çıkar. Kadmiyum sarısında, sırlara % 0.5 kadar CoO katkısı, rengin sarıdan parlak yeşile dönüşmesini sağlar.

Kobalt oksitlerinin sır içinde uğradıkları değer değişikliklerinin neden olduğu oksijen çıkışı, sır yüzeyinde iğne deliklerine yol açar. Ancak parlak bir mavi veya siyah, kobalt oksit kullanılmadan elde edilemez [6].

3.1.3. Bakır Oksit (CuO , Cu_2O)

Bakır oksit, kullanılan en eski renk verici oksitlerdendir. Kurşunlu sırlarda yeşilin tüm tonlarını veren bu oksitler, alkalili kurşunsuz sırlarda, mısır mavisi adı verilen mavi tonlarını oluştururlar. Redükleyici atmosferde, geniş bir sıcaklık aralığında bakır oksitle, renk ve görünüşü pişme ile değişen kırmızı bir renk elde edilir [8].

Doğada çoğunlukla limonitle birlikte bulunur. CuO siyahımsı bir renge sahiptir. Alkalili bakırlı sırlarda, artan mol oranlarında kullanılan CuO , MgO ve BaO ile yeşile dönen renk elde edilebilir. Normal bir sırın, bakır bileşikleriyle doyurulması sonucu, % 8-25 katkı sınırları içinde siyah mat metalik görünümlü sırlar elde edilir. Bakır oksitin güçlü bir boya olmasından dolayı % 6'nın üzerindeki ilavesiyle solüsyonda bakır oksit çöker ve sonuçta siyah metalik bir film tabakası oluşur [7].

3.1.4. Krom Oksit (Cr_2O_3)

Krom oksit (Cr_2O_3) ince tane boyutuna sahip en kararlı oksitlerdendir. Seramik kaplamalarda kullanılan en önemli siyah ve kahverengi pigmentler, demir oksit (Fe_2O_3) ve krom oksitin (Cr_2O_3) 1000 °C'nin üzerinde kalsine edilmesiyle elde edilen demir-kromit spinelleridir [8].

Kromun elde edildiği tek mineral kromittir. Doğada $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ halinde bulunan kromit endüstriyel boyutta faydalı olabilmesi için kalsine edilerek boya haline getirilmelidir [9].

Cr_2O_3 'ün % 1'in üzerindeki miktarlarda ilavesi opak özellik gösterir. Sırlarda bakır yeşilinden daha koyu bir yeşil elde edilmesinde kullanılır. Çinko ile birleşiminde yeşilin yerine koyu ve donuk bir kahverengi ortaya çıkar. Kurşunlu ve SiO_2 'li sırlarda oksitleyici atmosferde 1000 °C'nin altında krom oksitle kırmızı renk elde edilir. Sıcaklık yükseldiği ve sırın bileşiminde SiO_2 'ün miktarı 1 molü geçtiğinde kırmızı renk elde edilemez [7].

Düşük sıcaklıklardaki kurşunlu sırlarda, sarı ve portakal rengini veren krom oksit, düşük ve orta sıcaklıklarda kalay sırlarında pembeyi verir. Krom oksit diğer amfoter oksitlerden olan alümina gibi, sırların ergime sıcaklıklarını

yükseltir. Bu nedenle sırlarda krom oksit ile renklendirme yapıldığında alümina oranını da düşürmek gerekir [8].

Krom bileşikleri ile renklendirilmiş sırların fırın içinde buharlaşması sonucu özellikle kalay ve titan içeren sırlarda pembe lekeler oluşur [7].

3.1.5. Nikel Oksit (NiO , Ni_2O_3)

Nikel oksitin sıra ilavesiyle kahverengi-haki renk elde edilir fakat elde edilen renk çok kararlı değildir. Nikel oksitin en faydalı kullanımı diğer pigmentlerle birlikte modifiye edici olarak tercih kullanılmasıdır. Örneğin, krom ile nikel oksitin birleşimiyle yumuşak bir gri-yeşil renk elde edilir. Yüksek miktarlarda ilave edildiğinde refrakterlik özelliğinden dolayı sırn olgunlaşmasını sağlar. Pişme sırasında oksidasyon durumunu değiştirdiğinden sırda hava kabarcığına sebep olabilir [6].

NiO ; gri-yeşil, Ni_2O_3 ; siyah ve nikel karbonat ise açık yeşil renk verir. Çinko bakımından zengin sırlarda açık cam göbeği, deniz yeşili ve kısmende pembe renkler elde edilir. Nikel bileşikleri ile renklendirilmiş sırlarda diğer oksitlerin katkısı ile değişik renkler üretilir. Örneğin, mangan bileşiklerinin katkısı ile kahverengi mor, krom bileşiklerinin katkısı ile sarı-yeşil ve sarı, kalay ilavesi ile turkuaz elde edilir. Çinkoca zengin nikelli sırlar düşük genleşme katsayıları nedeni ile alttaki bünye ile uyuşmayabilir. Bu durumda çözüm olarak feldispat ilave edilebilir [7].

3.1.6. Mangan Oksit (MnO)

Mangan dioksit en zayıf renklendirici oksittir. Manganoksit ilavesi orta veya koyu kahverengi verir. Kurşunlu sırlarda morumsu kahverengi, alkalili sırlarda ise menekşe rengi elde edilir. Sırlarda alkalili oranının artması ile elde edilen mor renk, giderek daha kuvvetli ve belirgin bir görünüm alır. Tüm örtücü ve mat sırlarda, katkı oranlarına göre mangan ile açık bejden kahverengiye kadar renkler oluşur[7].

Düşük veya orta pişirme sıcaklıklarında, % 5 demir oksit ilavesi ile kahverengi renkler elde edilir. Mangan dioksitin ısı ile parçalanması sonucu mangan oksit oluşur. Serbest kalan oksijen sırda hava kabarcığına veya blistere

sebepe olur. Bu bakımdan mangan karbonat ($MnCO_3$) kullanmak daha avantajlıdır [3,6].

3.2. Pigmentler

Seramik pigmentler, ağır metal oksitler ve ağır metal oksit içeren hammadde karışımlarının belirli işlemlerden geçirilmesiyle elde edilir. Seramik pigmentlerle sır, emaye veya masse renklendirilebilir. Değişik metal oksitlerin sadece belli dalga boylarına sahip ışınları absorbe etmesi neticesinde değişik renkler oluşur. Bu olay metalin sahip olduğu değerlik durumuna da bağlıdır. Rengi etkileyen diğer parametreler; sır bileşimi, fırın sıcaklığı ve fırın atmosferidir [6].

Ağır metal oksitler ergime sırasında sır bileşimi içerisinde çözünerek cam yapının oluşumunda yer alırlar. Pigmentler ise sır bileşimi içerisinde erimezler ve kristal yapılarını koruyarak küçük taneler halinde sır tabakası içinde yer alırlar. Değişik pigmentler karıştırılarak her renkte ve tonda dekor boyaları elde edilebilmektedir [1].

Pigmentler, değişik metal bileşenleri karışımlarının 800-1400 °C arasında ve 12-40 saat süre ısıtılma işleminden geçirilmesi ve bu esnada gerçekleşen katı hal reaksiyonları ile ortaya çıkan bir nevi renklendirilmiş sentetik minerallerdir. Bu işlemin amacı tek başına kararlı olmayan renk verici iyonları kararlı kristal yapılara dönüştürerek pişme koşullarında hem renk verici özelliğini hem de kararlılığını artırmaktır. Örneğin, kalsinasyon işleminden sonra spinel yapının elde edilmesi gibi [1,6]. Spinel ve korundumun yanı sıra yüksek sıcaklıklarda kristal yapısına yabancı atom alma özelliği gösteren ve önemli oranda uygulaması yapılan kristallerin başında zirkon ve rutil gelir [1].

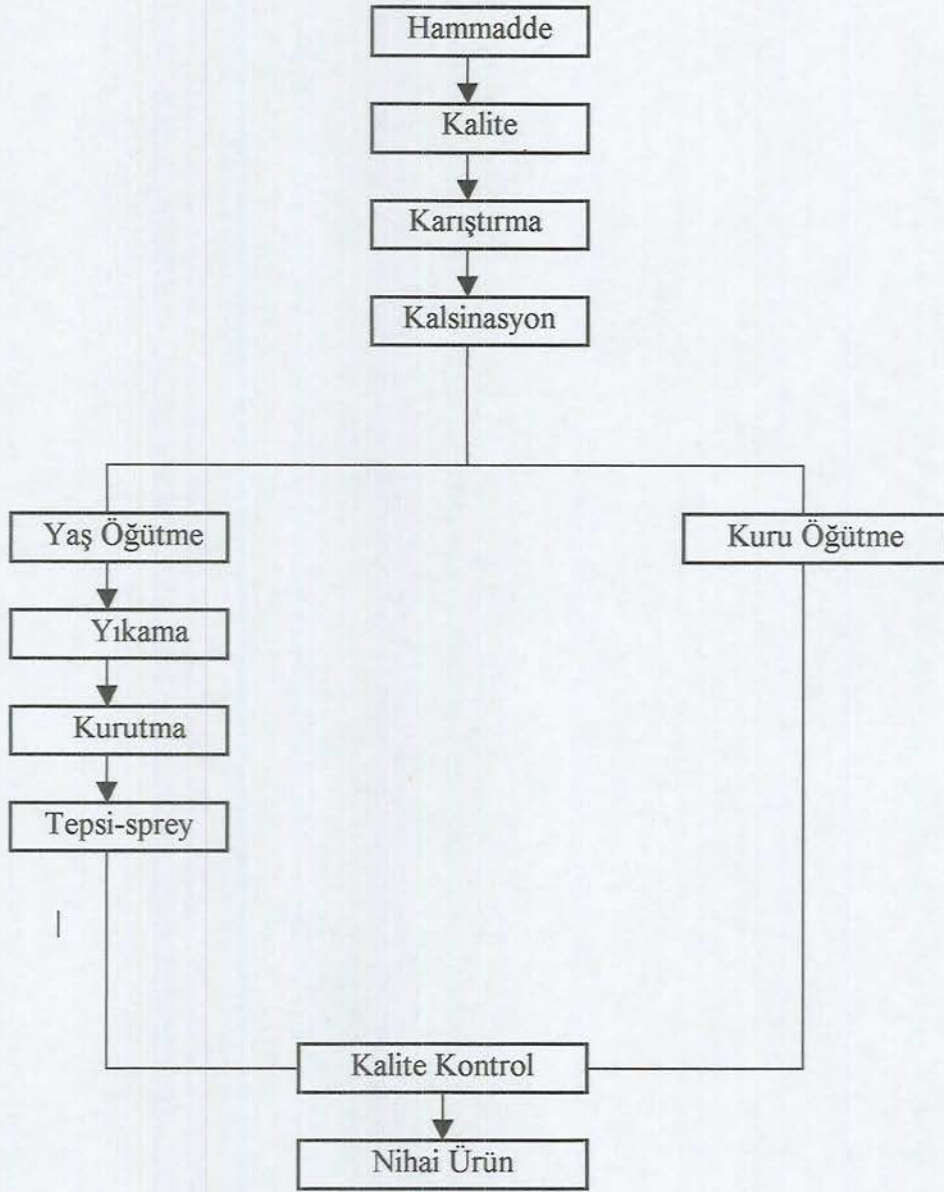
3.2.1. Pigmentlerin Üretilmesi

Pigment üretim akım şeması şekil 3.1'de verilmiştir. Pigmentler metal oksitlerin yüksek sıcaklıklardaki katı hal reaksiyonları ile oluşur. Bunun için metallerin özellikle oksit, hidroksit ve tuzları tipindeki bileşenleri istenen pigmentteki oranları sağlayacak biçimde karıştırılarak homojenleştirilir. Karıştırma işlemi kuru veya sulu yapılabilir, hedef mutlak bir homojen karışım elde etmektir. Bazı hammaddeler istenen saflıkta olmalıdır, ppm (part per million)

mertebesindeki safsızlık seviyesi bazen kritik olmaktadır. Diğer taraftan geleneksel seramik malzemeleri de pigment formülasyonunda yer almaktadır. Bununla birlikte, pigment üretimindeki bir gerçek yüksek saflığın yüksek kalite anlamına gelmediğidir. Genellikle daha az saf hammaddeler pigment üretiminde daha iyi sonuç sağlamaktadır [1].

Daha sonra karışım kurutulur, kırılır ve tekrar homojenleştirilip potalara doldurularak kamara veya mekik fırınlarda kalsine edilir. Kalsinasyon sırasında atmosfer olarak hava seçilir. Bu işlemle boşluklar giderilir ve pigment kristalleri sinterleme reaksiyonuyla oluşur. Bu reaksiyonların bazıları katı halde oluşur ama genellikle bir sıvı faz içerir. Üretim miktarlarının yüksek olması durumunda sürekli çalışan tünel fırınlar da kullanılır. Kalsinasyon sıcaklığı pigmentin kullanım sıcaklığından yüksek olmalıdır. Karışımın kalsinasyonu sırasında bazı maddelerden kristal su ayrışır ve bileşime bağlı olarak silikat, alüminat vs. oluşumları gerçekleşir [1].

Bazen birden fazla ısıl işleminden geçirilen ve sinterleşerek sert bir yapı oluşturan pigment önce çeneli veya vals kırıcılarda kırılır, sonra steatit veya alümina kaplı öğütücülerde ve aynı malzemelerden oluşan bilyelerle sulu veya kuru öğütülür. Pigmenti çözünen tuzlardan arındırmak için yıkama işlemi yapılır. Daha sonra kamara kurutucularda, püskürtmeli kurutucularda, veya bantlı kurutucular da kurutulur ve iyi bir renklendirme etkisi oluşturabilmek için ince bir şekilde öğütülür. Öğütme sonrası pigmentin 50 μ altı incelikte olması gerekir, yeterli tane inceliği sağlanmazsa pigment iyi bir dağılım göstermez. Aşırı öğütme sır üzerinde toplanma ve atma hatalarına neden olur [1,6]. Öğütme işleminden sonra paketleme işlemi gerçekleştirilir. Tane büyüklüğü ve renk kontrolünün yapılması şarttır. Kalite kontrolünün hammaddelerden başlayarak son ürüne kadar ara proseslerde de yapılması gerekir [1].



Şekil 3.1. Pigment üretim akış şeması

3.2.2 Pigmentlerin Kristal Yapısı

İyonik, inorganik katı maddelerin bir kristal kimyası vardır. Kristal yapı oluşumunun bazı prensipleri vardır.

Birinci prensibe göre oda sıcaklığında seramik bir malzemenin serbest enerjisi o malzemenin latis enerjisidir (U) ve yaklaşık olarak en yakın katyon-anyon mesafesiyle hesaplanır [1].

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

Burada;

Z : Çeşitli iyonların yükü,

A : Efektif karşılıklı bölüm alanı,

N : İyon sayısı,

e : Elektron yükü,

r : Çeşitli iyonların iyonik yarıçapı ve

a,b : İki farklı iyon

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

İkinci prensibe göre her bir katyonun etrafında anyonların koordinasyon polihedraları katyonun anyona olan iyonik boyut oranıyla tespit edilir. Bu, katyonun anyona olan oranı olarak ifade edilir ve yarıçap oranı olarak da adlandırılır. Eğer bir katyon etrafında çok fazla anyon gruplaşmışsa anyon-anyon çekimi daha kuvvetli olacak bu da anyonların katyonlara yaklaşmasını engelleyerek yapıyı daha az kararlı hale getirecektir.

Üçüncü prensibe göre katyon ve anyonların kombinasyonundan oluşan yapı elektrostatik nötürlük kanununa uymalıdır. Diğer bir deyişle, kararlı bir iyonik yapıda her bir anyonun değerliliği, o anyonla yapılan elektrostatik bağların toplamıyla tam olarak veya yaklaşık olarak eşit olmalıdır.

Dördüncü prensibe göre katyonun koordinasyonu arttıkça anyonun şarjı azalır bu da alan dayanımını artırır. 4.prensip bir katyonun iyonik yarıçapının aynı

yapıda ikinci bir katyona karşı olduğunu ifade eder. Bu da malzemenin muhtemel yapısının oluşmasını sağlar. Bazı önemli pigment iyonlarının tetrahedral ve oktahedral yapıda ki efektif iyonik yarıçapları çizelge 3.1’de gösterilmiştir. Bu tablodan çıkan en önemli sonuç bütün pigment iyonlarının yarıçapı 0,075 ile 0,095 nm arasında olduğudur. Bu yüzden 0,07 ile 0,10 nm arasındaki iyonları kapsayan kristal yapıların, pigment yapısını oluşturduğu söylenebilir.

Çizelge 3.2. Pigment iyonlarının efektif iyonik yarıçapı [9]

	Koordinasyon numarası		
	4	6	8
İyon	İyonik yarıçap (nm)		
Al^{3+}	0,053	0,067	
Co^{2+}	0,071	0,0885	
Cr^{3+}	0,076	0,0755	
Cu^{2+}	0,077	0,087	
Fe^{2+}	0,063	0,092	
Fe^{3+}	0,072	0,0785	
Mg^{2+}		0,086	0,103
Mn^{2+}		0,097	0,107
Mn^{3+}		0,0785	
Ni^{2+}		0,083	
Pb^{2+}		0,132	0,145
Pr^{3+}		0,1137	0,128
Zr^{4+}		0,086	
Zn^{2+}		0,089	
Sn^{4+}		0,083	

3.2.2.1 Spinel yapı

Spinel yapı pigment sistemleri içinde en geniş kullanıma sahip olanıdır. Magnezyum alüminat gibi AB_2O_4 genel formülüne sahiptir. $MgAl_2O_4$, kaya tuzu ve sülfür yapısının kombinasyonunda kübik yapıya sahiptir. Oksijen iyonları sıkı paket kübik yapıda yüzey merkezli yerleşmişlerdir, latis parametresi (a_0) 0,8083nm'dir. Bu yapıda MgO_4 tetrahedraları çok hafif bir şekilde bükülmüş AlO_6 oktahedralarıyla köşeleri paylaşırlar. Bu yapının alt hücreleri, 4 atom, 4 oktahedral boşluk ve 8 tetrahedral boşluktan oluşur. Bu 3 katyon tarafından, 2'si 3 bağlı 1 tanesi 2 bağlı olmak üzere doldurulacak toplam 12 boşluk oluşturur. Birim hücre 32 anyona sahiptir bu da 64 tetrahedral açıklık meydana getirir. Her bir oksijen iyonu 4 katyonla çevrilmiştir (3 alüminyum, 1 magnezyum) [10]. Spinelin kristal yapısı şekil 3.2'de gösterilmiştir.

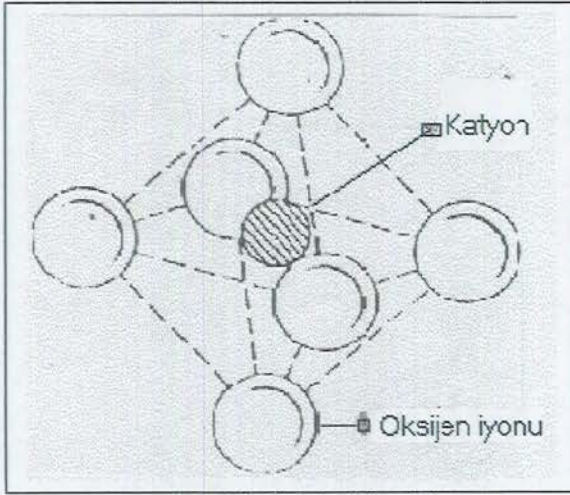
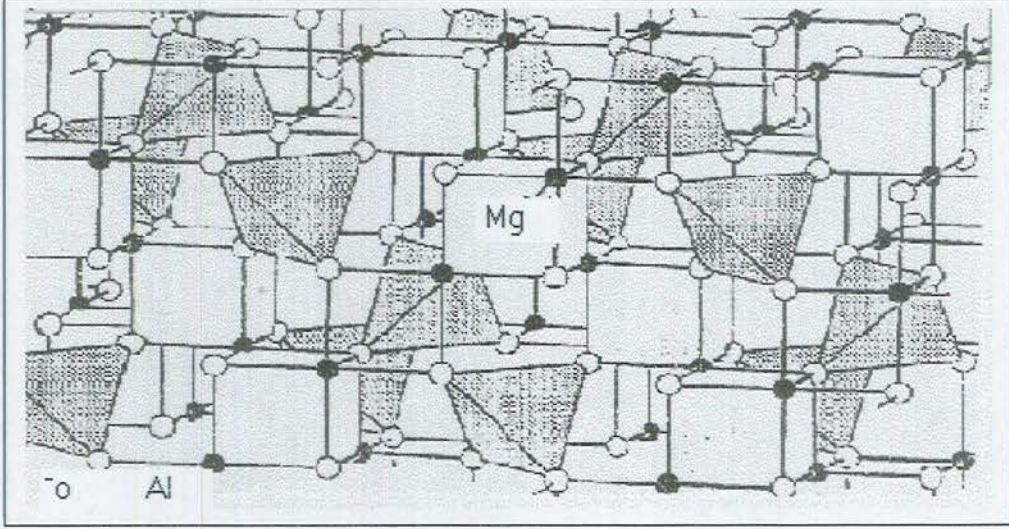
Buna rağmen bütün yapılarda olduğu gibi tamamen doldurulması gereken iyon bileşenleri arasında kesin bir iyonik boyut ilişkisi vardır, ve bu ilişki birinci periyot geçiş metal iyonlarıyla tatmin edilir. Tetrahedral boşluklar, oktahedral boşluklardan daha küçük olduğundan A iyonları B iyonlarından daha küçük olmalıdır.

İki şekilde spinel yapı oluşur. Normal spinelde, A_2 iyonları tetrahedral tarafta ve B_3 iyonları oktahedral taraftadır. Ters spinel yapıda ise A_2 iyonları ve B_3 iyonlarının yarısı oktahedral tarafta B_3 iyonlarının diğer yarısı tetrahedral taraftadır. 2 bağlı iyonlar magnezyum, mangan, kobalt, nikel, bakır ve çinkodur. 3 bağlı iyonlarda alüminyum, krom, demir ve daha az olarak kobalt ve vanadyumdur. Bu çeşitli iyonlar arasında karışık kristaller oluşarak çok çeşitli spinel yapı meydana gelebilir.

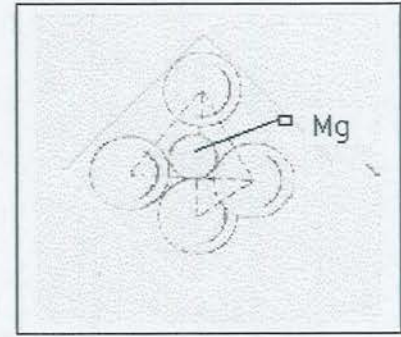
Spinel yapıdaki oktahedral ve tetrahedral boşluklar kıyaslanabilir boyuttadır. Bundan dolayı iyonlar kendi tercihlili enerjilerine uygun yerlerin üzerine dizilirler. Bazı iyonların oktahedral oluşumdaki tercihlili enerjileri şöyledir;

$Cr^{3+} = 16,6$, $Ni^{2+} = 9$, $Al^{3+} = -2,5$, $Fe^{2+} = -9,9$, $Fe^{3+} = -13,3$, $Zn^{2+} = -31,6$ kcal/mol'dür. Burada ki pozitif değer oktahedral oluşum için tercihi gösterirken, negatif değer ise tetrahedral oluşum için tercihi göstermektedir.

İyonik yarıçapında önemli etkisi vardır. Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} serisinde sırayla iyon yarıçapı azalmaktadır ve dolayısıyla sona doğru tetrahedral koordinasyon oluşum eğilimi artmaktadır. Co^{2+} bileşiklerinde genellikle tetrahedral koordinasyon eğilimi görülür.



Oktahedral boşluk
(Birim hücre için 32)



(Tetrahedral boşluk)
(Birim hücre için 64)

Şekil 3.2. $MgAl_2O_4$ (spinel yapı iki birim hücre) Mg iyonları siyah tetrahedraların merkezine Al atomları da oktahedraların merkezine yerleşmişlerdir [9].

3.2.2.2. Korundum yapı

Alimünyum için tercih edilen koordinasyon numarası 6 dır. Böylece 3 valanstan oluşan yarım bağ dayanımı için her bir O-2 için bitişik 4 Al^3 gerekmektedir. Bu olay oksijen iyonlarının yaklaşık olarak hegzagonal sıkı paketlenmesiyle ve oktahedral boşlukların $2/3$ ' nün Al^3 iyonlarıyla doldurulmasıyla elde edilir. Benzer alt tabakalı bir yapı oluşarak Al^3 iyonlarının maksimum mesafesi başanlır [10].

Bu oksit yapının temel benzerliklerinin en iyi görülebilmesi için sıkı hegzagonal paletin (111) düzlemine sıkı kübik yapıda paralel bir düzlem alınarak görülebilir. MgO ve Al_2O_3 'de her bir iyon oktahedral yapının içindedir. BeO 'de katyonlar düzenli bir şekilde tetrahedral yapıda dağılmışlardır [10].

Spinel yapıda ise bu yapıya benzer iki tabakanın bu yapıya birleşmesiyle oluşur.

3.2.2.3 Örtücü camsı bir fazın içindeki rengin kaynağı

Camsı bir fazın içinde renk elde etmenin üç yöntemi vardır.

Birinci yöntem camsı fazın içine geçiş metal iyonlarını direkt ilave etmektir. Bu durumda renk vericiler, pişme sırasında çözünürler ve camsı fazın bir kısmı olarak örtücü faza rengini verirler. Sırlarda bunu kullanmak oldukça zordur, çünkü rengin yeterli dayanımı ve saflığı nadiren ince tabakalarda elde edilebilir. Bununla birlikte hammadde seçiminde gerekli özen gösterilmeyince sırda hatalar meydana getirir [1,6].

İkinci yöntem titan ve zirkon ilavesidir. Titan ve zirkon gibi oksitler yüksek sıcaklıkta camsı malzeme içinde yüzde birkaç ağırlığında çözünür. Sıcaklık düştükçe çözünürlük azalır ve çökme meydana gelir. Bu metod opaklaştırma için kullanılan en yaygın yöntemdir. Normal olarak örtücü faza ilave edilen opaklaştırıcının bir kısmı pişirme sırasında çözünür, soğutma esnasında tekrar kristallenir. Beyazın dışındaki diğer renkler için bu yol tekrarlanabilir sonuçlar için gerekli kontrolleri azaltır, bu yüzden tek başına kullanılır [1].

Camsı matris içinde renk elde etmenin üçüncü yöntemi, matris içinde çözünmez kristaller veya renkli kristaller dağıtmaktır. Bu durumda kristalin rengi transparan matrise geçer. Seramiklerde renk için kullanılan kristaller genellikle oksitlerdir. Bunun nedeni erimiş silikat camlar içinde oksitlerin son derece kararlı bir yapıya sahip olmasıdır. Bazı durumlarda pigmentler kendiliğinden renkli kristallerden oluşabilir, alümina kobalt mavisi, viktorya yeşili, demir çinko kahverengisi gibi.

En yaygın teknik, renklendirici olarak titanyum, vanadyum, mangan, demir, kobalt, bakır, nikel gibi geçiş metallerini ilave etmektir. Katyonların atomik yapısındaki 3d veya 4f kabuklarının kısmen dolu olmasından dolayı bu oksitler kendiliğinden renklidir [1].

Bazı durumlarda da ana kristal yapı dopant iyonlarının seyrek valans durumunu kararlı hale getirir ve bu özellik zirkonlu pigmentlerde önemlidir. Bazı durumlarda ana kristal yapının geometrisi dopant iyonlarını büker, sonuçta tek bir renk elde edilir. Buna en iyi örnek alümina kafesinin krom iyonunu distorsiyona uğratmasıyla rengin yeşilden kırmızıya dönmesidir. Aynı etki krom-alümina pembe pigmentlerinde de görülür [1].

Bir malzemenin seramik renklendirici olabilmesi için bazı özelliklere sahip olması gerekir:

- i) Dayanıklılık,
- ii) Kararlılık ve
- iii) Yüksek kırınım indisi

Birinci gereksinim yüksek renk dayanımı veya renk yoğunluğudur. Bunun yanında istenen rengin saf ve grilikten uzak olmasıdır. Diğer önemli özellik yüksek sıcaklık ve aşındırıcı çevre etkisi altında pişen sır içindeki kararlılığıdır. 10 mikrona yakın ince tanelerin varlığına rağmen çözünme çok az olmalıdır. Seramik renklendiricinin eriyen sırla temasından ortaya çıkan gazlar olmamalıdır. Örneğin, 1000°C civarındaki pişirmede kadmiyum sülfoselenid kırmızısı ve oranjı karardır. Daha yüksek sıcaklıklarda bu malzemeler ayrışır ve eriyen sırla reaksiyona girer. Bu durumda zirkon bazlı boyalar gerekir [6].

Diğer istenen önemli bir özellikte yüksek kırınım indisidir. Değerli spinel pigmentlerin kırınım indisi 1,8, zirkonlu pigmentlerin kırınım indisi 1,9 dur. Fazla bir değeri olmayan apatit bazlı pigmentlerin kırınım indisi ise 1,6 civarındadır [1].

3.3. Pigmentlerin Sınıflandırılması

Pigmentler organik ve inorganik olmak üzere iki grupta incelenebilir. Seramik endüstrisinde organik pigment kullanılmadığı için bu çalışmada organik pigmentler anlatılmayacaktır.

3.3.1. İnorganik Pigmentler

Gelişen inorganik pigmentlerde kullanılan geniş bir element çeşitliliği vardır. Kuru renk üreticiler birliği bir sınıflandırma yapmıştır. Buna göre renk ve kristal yapılarına göre 44 değişik sınıflandırma yapılmıştır. Bazı kristal yapılar ve elementler aynı anda birkaç sınıfta yer alabilmektedir. Diğer taraftan yeşil ve sarı gibi kesin renkler birkaç sistemde elde edilebilmektedir. Bu çalışmada, siyah ve kahverengi pigment üretimi ele alındığından dolayı, diğer pigmentlerin üzerinde durulmayacaktır.

3.3.1.1 Kahverengi pigmentler

Demir-krom, demir-çinko, demir-krom-çinko-alüminyum oksitlerinden elde edilir. Demir ve krom oksiti ile yapılmış karışımlardan siyahtan koyu kahverengiye değişen tonlar elde edilir. Bu karışıma alüminyum oksit katıldığı zaman sarımsı ve açık kahverengi tonlar da elde edilir. Bunlar 1300 °C'ye kadar kararlıdır. Çinko oksitsiz kahverengi pigmentler çinkosuz sırlarda en iyi sonuç verir. Demir, çinko ve krom esaslı sır boyalarında ki kırmızı tonları geliştirmek için % 5 ZnO içeren sırlar kullanmak gerekir [1,6].

3.3.1.2 Siyah ve gri pigmentler

Siyah seramik pigmentler birkaç oksitin spinel formunda kalsine edilmesiyle oluşturulur. Siyah boyada iki değerli iyonlar kobalt, mangan, nikel, demir veya bakır olabilir. Üç değerlikli iyonlar demir, krom, mangan veya alüminyum olabilir. Çizelge 3.2'de 5 farklı siyah spinel pigmente ait kompozisyon bilgileri yer almaktadır. Bunların hangisinin kullanılacağı, içinde bulunduğu sıra

bağlıdır. Eğer dikkat edilmezse, piştikten sonra yeşil, mavi veya kahverengi çıkabilir [1].

Özellikle önemli olan bir nokta sırn pigmenti çekip kobaltı serbest bırakma eğilimidir. Bundan dolayı bazı durumlarda kobaltsız pigmentler istenebilir.

Gri renk, siyah pigmentlerin içine opaklaştırıcı ilave edilerek elde edilebilir. Sır altı dekorasyonlarında özel efektler için kalay oksit içinde antimuan oksitleri dağıtarak çok güzel derin bir gri renk elde etmek mümkündür. Bu kullanımı kısıtlayan kalay oksitin pahalı olmasıdır.

Çizelge 3.3. Spinel yapıda siyah pigmentlere ait kompozisyonlar [1].

Oksitler	A	B	C	D	E	F	G
CoO	34,1	27,2	37,6	12,9	*	*	*
CuO	*	*	*	*	34,3	*	*
FeO	*	*	*	9,2	*	25,8	*
NiO	*	*	*	10,9	*	*	32,4
Al ₂ O ₃	*	5,7	1,3	5,9	*	*	*
Cr ₂ O ₃	31,9	*	*	27,3	65,7	75	33
Fe ₂ O ₃	34	30,8	46,6	18	*	*	34,6
Mn ₂ O ₃	*	36,3	14,5	15,8	*	*	*
Toplam	100	100	100	100	100	100	100

- A; Kobalt-krom-demir siyahıdır, hafif yeşilimsi renk elde edilir.
- B; Çinko içeren sırlarda tavsiye edilir.
- C; Hafif mavimsi bir siyah için tavsiye edilir
- D; Hafif kahverengi bir siyah için tavsiye edilir.
- E,F; Kobaltsız bir siyah istendiğinde düşünülebilir
- E; 1000 °C'nin altındaki sırlar için uygundur.
- F; Spinel-korund sistemine sahip olup çinkosuz sırlarda kullanılabilir.
- G; Kobaltsız pigment için geliştirilmiştir, her sırda ve sıcaklıkta kullanılır.
- F en ucuz pigment formülasyonudur.

3.4 Siyah ve Kahverengi Pigment Hammaddeleri

Bu çalışma da kullanılan hammaddeler kromit ve limonittir. Bu hammaddelerin özellikleri detaylı olarak açıklanacaktır.

3.4.1. Kromit

$\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ formülü ile tanımlanan ve oksit spinel grubu minerallerinden olan kromit; Fe, Mg, Al, Ca ve Si'un çeşitli bileşiklerinden oluşan safsızlıklarından dolayı karışık bir yapı göstermektedir. Refrakterlerde, sırda ve emayelerde renklendirici madde olarak kullanılan kromit oldukça önemli bir mineraldir. Yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip olan kromit piyasalarda bol miktarda bulunmasıyla pigment üretiminde potansiyel bir pigment kaynağıdır. Sırların renklendirilmesinde ticari pigmentlerin yanında kromit ilavesi renklendirme maliyetini düşürmektedir [9]. Bununla birlikte ham kromitin sırlarda renklendirici olarak kullanılması kahverengi lekeler oluşmasına ve rengin sarıdan kahverengiye doğru değişmesine sebep olur.

Kromit; kübik kristal sisteminde, demir siyahı, koyu kahve renkli, yarı metal parlaklığında, masif taneli kompakt bir mineraldir. Ergime sıcaklığı 2180°C ' dir. Kromit teorik olarak % 68 Cr_2O_3 ve % 32 FeO içermektedir. Kromit granül ve kompakt kitle, ender olarak oktahedral kristal halinde bulunur [11].

Kromit derin ultramafik magmada oluşan ve ilk kristallenen minerallerdendir. Magma yeryüzünde yavaşça soğudukça, kromit kristalleri de oluşmaya başlar. Yüksek yoğunluklarından dolayı derinlere inerek konsantre olurlar. Kromit ultramafik kayalar halinde bulunacağı gibi metamorfik kayalar halinde de bulunabilir [12]. Erken kristallendiği için yüksek sıcaklık ve basınç etkilerine karşı daha dayanıklıdır. Bu özelliklerinden dolayı refrakter tuğla bileşimlerinde ve fırınlarda kullanılabilir [12].

Dünya kromit üretiminde ve ihracatında başta gelen ülkeler sırasıyla Güney Afrika, Türkiye, Arnavutluk ve Hindistan'dır [11].

Kromitin başlıca tüketim alanları metalurji sanayiinde (paslanmaz çelik üretiminde), refrakter ve döküm sanayiinde (manyazit krom tuğlalar, harçlar ve

döküm kumları) ve kimya sanayiindedir. Kromit, renklendirici olarak kullanılabilmesi için kalsine edilerek boya haline getirilmelidir [9].

Kromitin Genel Özellikleri:

Kimyasal formülü	: FeCr_2O_4
Grup	: Spinel
Renk	: Kahverengi siyahtan, derin siyaha doğru değişir.
Kristal sistem	: Kübik
Kırılım	: Konkoidal
Sertlik	: 5,5
Spesifik yoğunluk	: 4,5 – 4,8 gr/cm ³

Kristal Şekli : Kristali yuvarlaklaştıran, oktahedraların kenarlarını modifiye eden, dodohedral yüzeylerle birlikte oktahedralar içerir. Birlikte olduğu mineraller: talk, serpantin, biotit ve anortitdir [12].

3.4.2. Limonit

Limonit tek başına bir mineral olmayıp benzer hidrate demir oksitlerin bir karışımıdır ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Kolay ufalanır yumuşak bir yapıdadır. Limonit %58-59 demir oksit içerir.

Demir mineralleri ile yapılan çalışmalarda kalsinasyon işleminin numunelerin renkleri üzerindeki etkisi gözlenmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra tüm numunelerin renk tonu kırmızı veya kahverengiye dönüşmüştür. Bunun nedeni organik bileşiklerin yanarak uzaklaşması ve kimyasal bağlı suyun yanarak uzaklaşmasıdır. Limonit kalsinasyon işleminden sonra saf denebilecek bir demir oksidi verebilmektedir.[5].

Limonit, kristallerinin küçüklüğü nedeniyle mikroskop altında izotropik bir görünüm verir genellikle oksitlenmiş demir veya metal cevher yataklarının içinde veya kenarında sedimanter yataklar şeklinde oluşur. Pirit gibi diğer minerallerin psedemorfu olarak bilinir. Bunun anlamı limonit ile bir pirit kristali yer değiştirir ve pirit kristallerinin şeklini alır. Limonit kalsine edilerek susuz hale dönüştürülebilir. Demir minerallerinin kalsinasyonun da, kalsinasyon süresi, ısı ve atmosferinin oluşan demir oksidin rengi üzerinde etkisi vardır.

Limonitin Genel Özellikleri:

Türlü renklerde olup bunlar sarıdan turuncu veya koyu kızıla kadar değişebilmektedir. Küba, Venezüela, Brezilya, Angola, Zaire ve Hindistan'da geniş limonit yatakları mevcuttur [8].

Renk	: Sarı, oranj, kırmızımsı kahverengi, kahverengi siyahtır
Kristal sistem	: Tanımlı değildir
Dilinin	: Yoktur
Kristal yapı	: Masif, tabakalı, botroidal ve stalastik içer
Spesifik yoğ	: 2,9 ile 4,3 'gr/cm ³ ' arasındadır

4. SİYAH PİGMENT ÜRETİMİ

4.1. Daha Önce Yapılan Çalışmalar

Limonitin ve de kromitin tek başına renklendirici boya olarak kullanılabilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Mete ve Çam [9] kromitin seramik sırlarında renklendirici olarak kullanımını araştırmışlardır. Bu çalışmada kromit kalsine edilmeden sır reçetelerine % 2 ve 4 oranında katılarak döküm bünye ve şamot bünye üzerine uygulanarak 1000 °C'de pişirilmiştir. Çalışmalar sonucunda çeşitli sırlarda kullanılan kromit ile renk elde edilmesine rağmen yalnızca artistik çalışmalarda yararlı olabileceği görülmüştür. Bu çalışmanın sonucunda kromitin boya olarak kullanılabilmesi için kalsine edilerek boya haline getirilmesi gerektiği belirtilmiştir.

Karasu ve arkadaşlarının [13] yaptığı çalışma da limonitin duvar karosu saten ve opak sırlarında renklendirici olarak kullanımı araştırılmıştır. Bu çalışmada, limonit çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilerek duvar karosu saten ve opak sırlarına % 1'den % 5'e değişen oranlarda ilave edilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda kullanılan limonitin konsantrasyonuna bağlı olarak açık sarıdan (düşük sıcaklıklarda) koyu kahveye (yüksek sıcaklıklarda) doğru değişen bir renk elde edilmiştir. Ayrıca artan kalsinasyon sıcaklığı ile limonit içindeki Fe_2O_3 konsantrasyonunun arttığı belirlenmiştir. Yani Fe_2O_3 miktarı arttıkça koyu kahveye doğru renkler elde edilmiştir.

Benzer bir çalışmada [14] limonitin yumuşak porselen transparan ve çinko kristal sırlarında kullanımı araştırılmıştır. Bu çalışmada, limonit, çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilip % 1-5 oranında transparan sırlara, % 1 oranında da kristalin sırlara ilave edilerek 2 saat öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra porselen bisküvi plakaların üzerine ragle ile çekilmiştir. Sırlı plakalar kurutulduktan sonra transparan için 1280°C'de 1 saat, kristalin sır için ise 1280 °C'de 3 saat pişirilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda limonitin yumuşak transparan sırında koyu kahverengini, kristalin sırlarında ise buz mavisi rengini verdiği tespit edilmiştir. Diğer önemli bir saptama ham veya kalsine edilmiş limonitin kristalin sırlarda aynı etkiyi gösterdiği.

Geismar [15], siyah rengi 1000-1300°C kalsinasyon sıcaklıklarında $(Cr,Fe,Mn)_2O_4$ bileşiğiyle, kahverengiye ise aynı sıcaklık aralığında $Zn(Cr,Al,Fe)$ bileşimi ile elde etmiştir. Buna karşılık, korund yapısında kahverengi, $(Cr,Fe)_2O_3$ bileşimi ile 900-1200°C'de elde edilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. Geismar [15]'in çalışmalarının özeti

Sistem	Renk	Kristal Yapı	Kalsinasyon Sıcaklığı(°C)
$(Cr,Fe,Mn)_2O_4$	Siyah	Spinel	1000-1300
$Zn(Cr,Fe,Al)_2O_4$	Kahverengi	Spinel	1000-1300
$(Cr,Fe)_2O_3$	Kahverengi	Korund	900-1200

Bu çalışmaya göre hammaddeler oksit, nitrat, hidroksit, karbonat, sülfat şeklin de hazırlanarak yığına ilave edilir. İlave edilen malzemelerin en azından bir veya birkaçı metal oksit olmalıdır. Mineralizatör olarak sodyum klorür veya sodyum fosfat kullanılabilir. Bu yöntemle elde edilen demir içeren pigmentler spinel veya korund yapısındadır.

Belirtilen bir diğer önemli nokta kalsinasyondan önce veya kalsinasyon sırasında, homojen tane boyutunda, küresel şeklindeki demir oksit-hidroksit taneleri ilave edilmesiyle sinterlenmiş agregalar oluşmaz ve kalsinasyon sonrası öğütmeye gerek kalmaz. İlave edilen demir oksit-hidroksit tanelerinin, boyunun genişliğine oranı 3:1 veya tercihen 10:1'den büyük olmalıdır.

İğne şeklindeki taneler, karışım hazırlanırken mekanik gerilmelerden dolayı kırılacak ve kontrol edilebilme özelliğini kaybedecektir. Üretilen pigment seramik veya emayelerde kullanılmaktadır. Bu şekilde pahalı ve zaman alan üretim safhalarına gerek kalmayacaktır. Elde edilen pigmentler daha iyi renk dayanımı verir.

1.2 $Fe_2O_3 + 0.8 Cr_2O_3$ kompozisyonundaki bileşim ile korund yapısında siyah pigment üretilmektedir. Hammaddeler, Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 şeklinde ilave edilirler. Kalsine edilip öğütülen, yıkanan ve kurutulan pigmentin karakteristik özellikleri şöyledir:

Açıklık : 6.6

Renk-eşit dalgaboyu: 496.0 nm

Renk doygunluğu : 0.03

Bir diğer çalışmada pigmentlerdeki sinterleme mekanizmasının daha iyi anlaşılması için örnek olarak demir-krom pigmentleri üzerine yapılmıştır [16]. Laboratuvar koşulları altında, başlangıç bileşimi olarak Cr_2O_3 süblimleştikten sonra geniş bir gaz fazında diğer bileşen Fe_2O_3 'ün tane yüzeyine transfer olur ve ince bir tabaka oluşturur. Bu transfer bileşim homojen olana kadar devam eder.

$(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ gibi pigmentler kahverengi renkler üretme eğiliminde olmalarına rağmen, seramik ürünleri dekorlamada siyah pigment olarak kullanılmaktadır [17,18]. Bu çalışmalar kobalta dayanan siyah pigmentlerdeki yüksek fiyat artışından dolayı son yıllarda tekrar artmıştır.

Demir-krom pigmentleri 1:1 oranında demiroksit ve kromoksit bileşimlerinden sentezlenir. 1000 °C'de kalsine edilerek korund yapısı oluşturulur. Fe^{3+} ve Cr^{3+} katyonları iyon-oksit latisindeki oktahedral boşlukların 3/2'sini doldurur [16].

Cr_2O_3 'ün 1000°C'de süblimleşme özelliği vardır. Gaz fazına CrO_2 ve CrO_3 halinde geçerek bir katı yüzeyinde çöker ve tekrar Cr_2O_3 fazını oluşturur [19]. Katı çözelti oluşmadan önce ön adım olarak, kromoksitin süblimleşmesi gerçekleşir.

Preslenmiş Fe_2O_3 numuneleri Cr_2O_3 tanelerinin içine yerleştirilirse, önemli derecede çekme olur ve siyah renk ortaya çıkar. Preslenmiş Fe_2O_3 numuneleri porlu yapısını koruduğu için oluşan renk metalik gri renkten oldukça uzaktır. Numuneler 12 saat boyunca 1000, 1050, 1090, 1150°C derecede ısıtılmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça çekmenin arttığı ve daha koyu siyah rengin oluştuğu görülmüştür. Fe_2O_3 numuneleri sinterlenip Cr_2O_3 tanelerinin içine yerleştirildiğinde metalik gri rengin oluştuğu görülmüştür. Siyah rengin oluşmamasının sebebi Fe_2O_3 tanelerinin içine Cr^{3+} katyonunun difüz olamamasından ileri gelir[19].

Difüzyon demir oksitin kristal latisi boyunca, kristal sınırınca, numunenin çatlak ve porları boyunca gerçekleşir. Daha sonra Cr^{3+} iyonları, bu film tabakasıyla Fe_2O_3 tanelerinin ara yüzeyinden Fe_2O_3 tanelerinin içine düzensiz bir şekilde moleküler transfer mekanizması ile geçer [19].

Bunun için Weber [20]'in yaptığı bir çalışmada demir-krom oksit bileşimi kullanarak yeterli kararlılıkta, demir oksit bazlı boyaya krom oksit ilave ederek $Fe_2O_3 + (0.7-1.0) Cr_2O_3$ molar bileşiminde siyah pigment elde etmek amaçlanmıştır. Krom oksit ilavesi ile siyah pigment elde edilmiştir fakat yeterli kararlılıkta olmadığı görülmüştür.

Spinel yapıda yeterli kararlılığa sahip bir pigment üretmek için şu formül geliştirilmiştir: 0.7-1.0 atom-gram kromoksit + 0.005-0.2 atom-gram sodyum + 0.005-0.05 atom-gram fosfat.

Demirin bir atom gramı için yukarda ki bileşim hazırlanır. Daha sonra bu karışım 1000-1300°C'de kalsine edilir 0.1 ile 60 mikron arasında tane boyutuna sahip olacak şekilde öğütülür, yıkanır ve kurutulur. Bu proses gereğince krom ve demirin üç değerlikli oksitleri katı hal çözeltisi olarak kristal yapı oluşturur.

Pigmentin oluşması 1000-1300°C arasındaki kalsinasyonla oluşur. Bu aralıkta pigmentin tane boyutu ve renklendirme özelliği değişir. Yüksek sıcaklıklarda daha derin siyah renk, düşük sıcaklıklarda ise gri tonları elde edilir. 1000°C'nin altındaki sıcaklıkların dezavantajı kırmızı renk oluşumu ve öğütmeye karşı hassas olmalarıdır. 1300°C'nin üzerindeki sıcaklıkların dezavantajı ise ilk tanelerin çok büyüyüp sertleşmesi buna paralel olarak öğütmenin zorlaşması ve rengin azalmasıdır.

Kalsinasyon süresi, sıcaklığa göre çok daha az etkilidir. 1100 °C civarında 4-6 saat normaldir, daha yüksek sıcaklıklarda ise süre mutlaka daha düşük tutulmalı ve 15-30 dakika geçilmemelidir.

Diğer bir çalışmada [21], nikel oksit, krom oksit, demir oksit içeren kobaltsız spinel yapıda pigment üretimi yapılmıştır. Spinel yapıyla sonuçlanan tetrahedral yapı, toplam metal oksitin her bir molü için 0,4 mol NiO içermelidir. NiO, spinel yapıdaki tetrahedral tarafın temel yapı elemanıdır. Bileşimin formülü çizelge 4,2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kobaltsız siyah pigment çalışmasında siyah renk veren pigmentlerin mol olarak ifade edilen oksit bileşimleri [21].

Oksit	NiO	CuO	MnO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃
Mol	0.4-1.0	0-0.5	0-0.6	0.2-0.8	0.2-0.8	0-0.015	0-0.4

Oluşan ürün yoğun siyah renk verir. Bu ürün seramik kaplamalarda, sırlarda, saniteri ve diğer seramik ürünlerinde kullanılabilir.

Varolan kobaltsız siyah pigmentler sadece 800°C'ye kadar kararlıdır. 1000°C civarında bu pigmentler bozulur ve çözünürler. Genellikle yeşil bir renkle sonuçlanırlar. Çok az oranlardaki silika ilavesi spinel yapıya girmez ve rengi etkilemez. Silis sırtı sertleştirir, % 5 civarında pigmente ilave edilebilir. Çinko istenilmez çünkü spinel yapıya girip kahverengi renk verir.

Belirtilen mol oranları değişirse karışım siyah dışında kahverengi veya başka renkler verir. Oluşan yapı incelendiğinde tetrahedral tarafta nikel oksitin yanında mangan oksitin de olduğu görülür.

Bu pigment % 90 frit ve % 10 kaolen içeren sıra ilave edilip denenmiştir. Frit % 9,5 çinko içermektedir. Buna rağmen yapılan tüm denemelerde siyah renk elde edilmiştir. Bu çalışmada [21] denenilen çeşitli bileşimler çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Kobaltsız siyah pigment çalışmasında kullanılan bileşimler [21]

Oksitler	Bileşim No (mol)				
	1	2	3	4	5
NiO	1.0	1.0	1.0	0.50	1.0
Cr ₂ O	0.50	0.75	0.25	0.50	0.43
Fe ₂ O ₃	0.50	0.25	0.75	0.25	0.43
MnO				0.125	0.5
Mn ₂ O ₃				0.625	
Al ₂ O ₃					0.125

4.2. Çalışmanın Amacı

Ülkemizde yerli pigment üretim sektörü henüz gelişmemiştir. Pigmentler ya patentli olarak üretilmekte ya da yurt dışından ithal edilmektedir. Pigmentler, seramik endüstrisinde üretimin en pahalı kalemlerinden birini oluşturmaktadır. Kilogramı 5 ile 15 dolar arasında değişmektedir ve metrekaresine birim fiyatını yükseltmektedir. Pigmentler içinde en çok kullanılan siyah renk veren pigmentlerdir. Örneğin günde yaklaşık 20000 m² üretim yapan Yurtbay A.Ş.'nde ayda 5000-6000 kg pigment kullanılmakta bunun yaklaşık 400-500 kg'ını siyah pigment tüketimi oluşturmaktadır. Kobalt içeren siyah pigmentler daha pahalıdır ve daha yüksek maliyet getirmektedir. Ayrıca kobalt içeren sistemler sağlığa zararlıdır. Bu iki nedenden dolayı kobaltsız siyah pigment üretme çalışmaları yapılmaktadır.

Bu çalışmada ki temel amaç saf oksitler yerine hammadde olarak Eskişehir çevresinde bol miktarda bulunan ve maliyeti ucuz olan limonit ve kromit cevherlerini kullanarak kobalt içermeyen çok daha ucuz, ve sağlıklı siyah pigment üretimidir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Deneyin Yapılışı

Bu çalışma da kullanılan proses akım şeması Şekil 6.1’de verilmiştir. Hammaddeler, hassas bir şekilde tartılarak 100’er gramlık numuneler halinde 200 gr saf su ve 150 gr porselen bilye ile yaş öğütme için porselen değirmene konulmuştur.

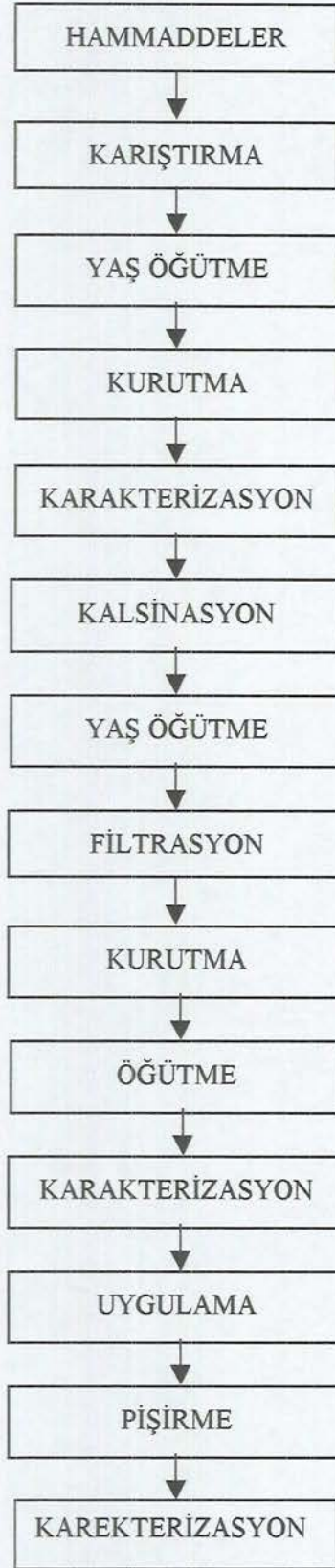
3 saat süren öğütme işleminin sonunda 63 μm ’lik elekten geçirildi. Tepsiyeye konulan çamur 80 °C’lik sabit ısıda 8-10 saat süreyle etüvde kurutuldu. Kurutma işleminden sonra numuneye kuru öğütme işlemi uygulandı.

Numuneler, 1100, 1200, 1250 ve 1300°C’de kalsinasyon işlemine tabi tutuldu. Farklı kompozisyonlar içinde aynı kalsinasyon sıcaklıkları kullanıldı. Numuneler, maksimum kalsinasyon sıcaklıklarında 3 saat süreyle bekletildi. Kalsinasyon sıcaklığına 2°C/dak hızla çıkıldı, soğuma ise fırın kendi halinde bırakılarak gerçekleştirildi.

Kalsine olan numune agat havanda tekrar kuru öğütme işlemine tabi tutuldu. Daha sonra numune 100 gr toz + 40 gr su ile tekrar porselen sır değirmeninde 3 saat süreyle yaş öğütme işlemine tabi tutuldu.

Öğütülmüş numune yıkama işleminden sonra mavi filtre kağıdı kullanılarak delikli porselenle alttan vakum uygulanarak filtre edildi. Daha sonra kalan bakiye saat camına konularak 80°C sabit sıcaklıkta etüvde kurutuldu. Kurutulan numuneler çeşitli analizler ve sırda uygulamalar için porselen değirmende kuru olarak öğütüldü.

Daha sonra ,100 gram kuru transparan sıra 3 gram toz boya ve 37-38 cc su ilave edilerek oluşturulan karışım 15 dakika porselen değirmende öğütüldü. Elde edilen sır 15x20 cm boyutlarında engoblu duvar karosu üzerine çekme aparatı kullanılarak uygulandı. Elde edilen karolar maksimum 1130°C sıcaklıkta 37-38 dakikada çalışan roller fırınlarda pişirildi.



Şekil 5.1. Yapılan deneylerin akım şeması

5.2. Kullanılan Cihazlar

Hammaddeleri tartmak için Sortorius marka hassas terazi, yapılan kuru harmanı öğütmek için 500 gr kapasiteli porselen değirmenler, oluşan çamuru elemek için 63 mikronluk Rettsch marka elek kullanılmıştır. Kurutma için Gabrielli marka etüv, kalsinasyon işlemi için Nabertherm marka fırın kullanıldı. Filtrasyon işlemi için 110 mm'lik Advantec Toyo marka filtre kağıtları ve delikli porselen huni kullanıldı. Faz analizi yapmak için Rigaku marka x ışınları difraktometre (XRD) cihazı kullanıldı. Tane boyutu ve tane boyut dağılımı Malvern marka lazer difraksiyon prensibine göre çalışan cihazla analiz edildi. Karışım halinde ki tozlar ve kalsinasyon sonrası elde edilen tozların kimyasal analizleri, taramalı elektron mikroskopuna bağlı enerji saçılımlı x ışınları spektrometresi ile (EDX) saptandı. Karoların pişirilmesi çift katlı Sacmi marka roller fırında ve renk ölçümü Minolta marka kolorimetre cihazında yapılmıştır.

5.3. Yapılan Deneyler

Bu çalışma da yapılan deneyler çizelge 5.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1. Bu çalışmada yapılan deneyler. Burada L, limoniti, K, kromiti ve KA ise kobalt atığını ifade etmektedir.

Karışım (%)	Mineralizatör	Sıcaklık (°C)		
		T1	T2	T3
75K+25L	NaF	1100	1200	1300
75K+25L	NaPO ₄	1100	1200	1300
75K+25L	*	*	*	1300
60K+40L	*	1200	1275	1300
50K+50L	*	*	*	1300
40K+60L	*	1100	1200	1300
55K+30L+15MnO	*	*	*	1300
40K+32L+20MnO	*	*	*	1300
45K+45L+10KA	*	*	*	1300
40K+40L+20KA	*	*	*	1300
35K+35L+30KA	*	*	*	1300
35K+35L+30KA	NaCl	*	*	1300

6. DENEY SONUÇLARI VE YORUMLARI

6.1 Hammadde Karakterizasyonu

Bu çalışmada, kromit ve limonit hammaddeleri çeşitli oranlarda kullanılarak siyah pigment elde edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada kullanılan ham kromit ve limonitin bileşimleri EDX, kristal fazları ise XRD ile tespit edilmiştir. (Çizelge 6.1) Kimyasal analiz ve XRD paternleri limonitin Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 ve NiO içerdiğini göstermiştir. Kromit spinel yapıdadır ve serbest Cr_2O_3 de içerir.

Çizelge 6.1. Kullanılan hammaddelerin EDX ile saptanan kimyasal bileşimleri (%)

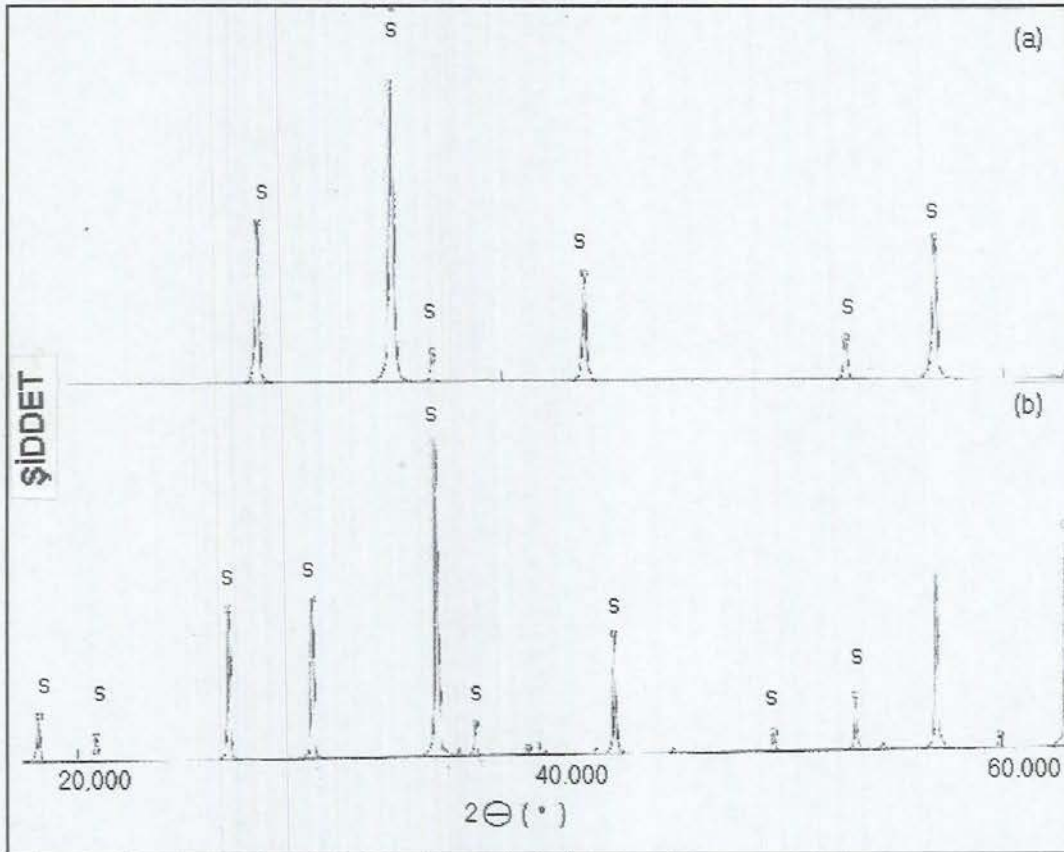
Hammaddeler	NiO	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Limonit	6,89	3,46	31	0,66	8,8	1,72	46,57
Kromit	-	6,51	1,32	-	4,2	60,94	27,03

6.2 Ticari Pigmentlerin Karakterizasyonu

Bu çalışmanın temel amacı siyah boya üretmektir. Dolayısıyla, ilk önce piyasada ticari olarak satılan değişik firmaların üretmiş olduğu siyah pigmentler toplandı ve analizleri yapıldı. EDX ile belirlenen kimyasal kompozisyonları çizelge 6.2’de ve XRD paternleri şekil 6.1’de verilmiştir. XRD paternlerinde görüldüğü gibi her iki pigmentte de temel faz spinel yapıdır.

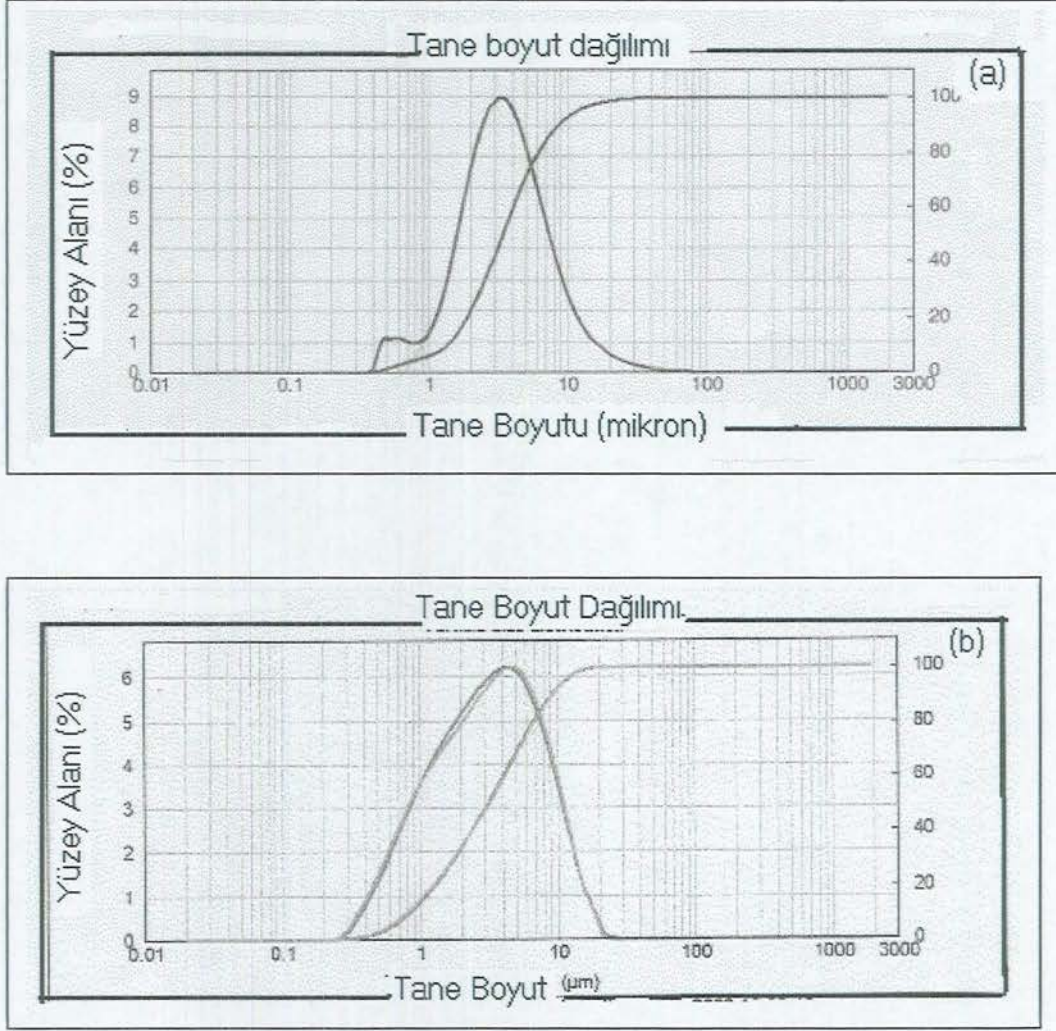
Çizelge 6.2. Ticari pigmentlerin EDX ile saptanan kimyasal bileşimleri (%)

Pigment	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO
Coloroficia	6.26	1.41	28.97	6.67	33.93	13.69	9.07
PGO 5403	1.71	35.86	18.66	4.66	25.06	6.59	7.46



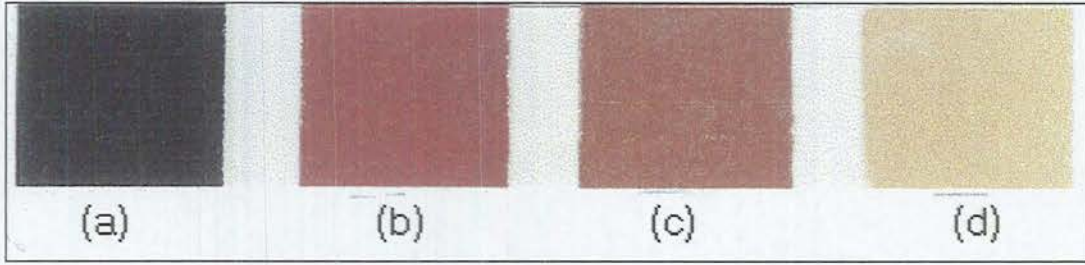
Şekil 6.1. a) Coloroficia ve b) PGO5403’ün XRD paternleri (S: spinel)

Ticari pigmentlerden PGO5403'ün tane boyut dağılımı incelenmiştir (şekil 6.2). Pigmentin tane dağılımı 2,4-18.82 mikron arasındadır. Ortalama tane boyut dağılımı (d_{50}) ise 5.9 mikrondur.



Şekil 6.2. (a) PGO5403'ün tane boyut dağılımı (b) coloroficianın tane boyut dağılımı

Ticari pigmentler ve 1300°C kalsine edilen kromit ve limonitten ayrı ayrı % 3 civarında ilave edilerek duvar karosu transparan sırlarında 1130°C'de denenmiştir. Denemeler sonucunda elde edilen renkler şekil 6.3'de ve elde edilen bu renklerin Lab değerleri çizelge 6.3'de verilmiştir.



Şekil 6.3. a) PGO 5403 siyah, b) CT 1800 kahverengi, c) limonit ve d) kromit ilavesiyle oluşan renkler.

Çizelge 6.3. Ticari pigmentler, limonit ve kromitin Lab değerleri

Pigment	L	a	b
Siyah(PGO5403)	19,9	1,67	1,08
Kahverengi(CT1800)	26,81	16,4	11,7
Limonit	31,19	11,77	15,56
Kromit	51,16	8,19	23,43

- Ticari siyah pigmentlerin XRD paternlerinde görülen pikler spinel yapıya aittir. MgO, Al₂O₃, NiO gibi diğer bileşikler spinel katı çözeltinin içine girmişlerdir.
- Tane boyut dağılımı (d₅₀) 5-6 mikron arasındadır.
- Limonit, kahverenginin değişik tonlarını elde etmek için tek başına renklendirici olarak kullanılabilir. Limonitin Lab değerleri ticari kahverengi pigmente yakındır.

6.3 Limonit ve Kromit Karışımı ile Pigment Üretimi

Çizelge 3.2’de verilen pigment bileşimleri ve çizelge 6.2’de verilen ticari pigment bileşimleri göz önünde bulundurulduğunda siyah pigment üretimi için yaklaşık olarak Fe₂O₃:Cr₂O₃ oranının 1:1 olduğu görülmektedir. Bu çalışmada bu orana benzer kompozisyonlar ile birlikte sıcaklık ve mineralizatör değişiminin renk üzerindeki etkisi incelenmiştir.

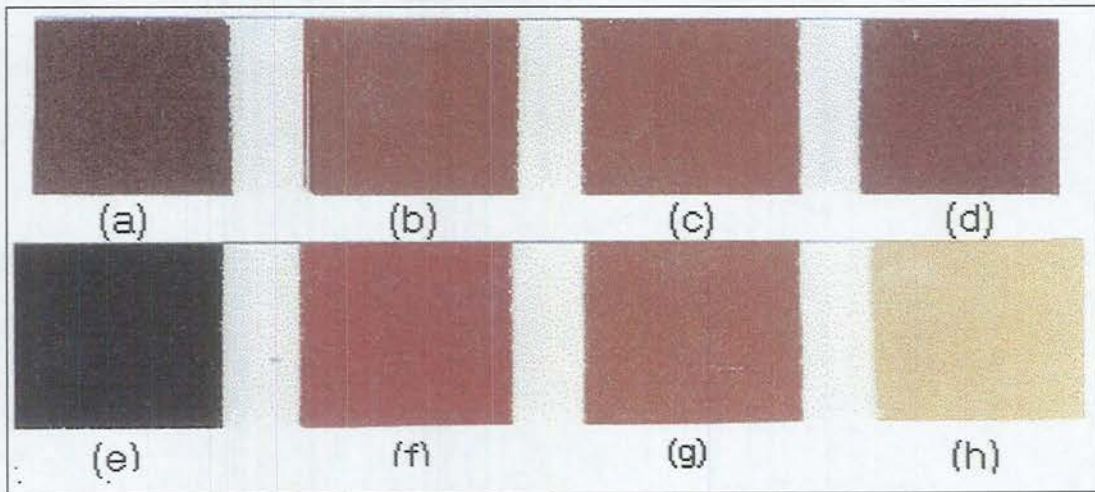
6.3.1 Kompozisyon ve sıcaklık değişiminin renk üzerindeki etkisi

Ağırlıkça %25, 40, 50, 60 limonit ve %3 mineralizatör (NaCl, NaPO₄) içeren limonit, kromit karışımları hazırlandı. Bu karışımlar 1100, 1200 ve 1300°C'de kalsine edildi. Daha sonra oluşan bu pigmentlerin kimyasal bileşimleri EDX, kristal faz analizleri Cu K α radyasyonlu x ışınları difraktometresinde tespit edildi Oluşan renklerin Lab değerleri renk ölçüm cihazıyla ölçüldü.

Çizelge 6.4. Limonit ve kromit karışımlarının kalsinasyon sonrası EDX ile saptanan kimyasal bileşimleri (%) (K=Kromit L=Limonit)

Oksitler	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	NiO
% 60 L+% 40 K	1,91	8,62	9,87	16,47	21,48	37,89	3,21
% 50L + % 50 K	1,2	19,12	24,19	30,72	8,99	13,91	0,94
% 40 L + % 60 K	0,95	14,74	24,84	15,88	19,2	21,97	2,19
% 25 L+ % 75 K	2,07	9,5	24,9	17,42	18,55	20,54	5,5

Karışımların herbiri 1300°C'de kalsine edildikten sonra % 3 oranında duvar karosu transparan sırlarına ilave edilerek 1130°C'de denenmiştir. Denemeler sonucunda elde edilen renkler şekil 6.4'de gösterilmiştir. İstenilen siyah renk yerine kahverengi tonları elde edilmiştir. Elde edilen bu renklerin Lab değerleri ölçülmüştür (Çizelge 6.5).



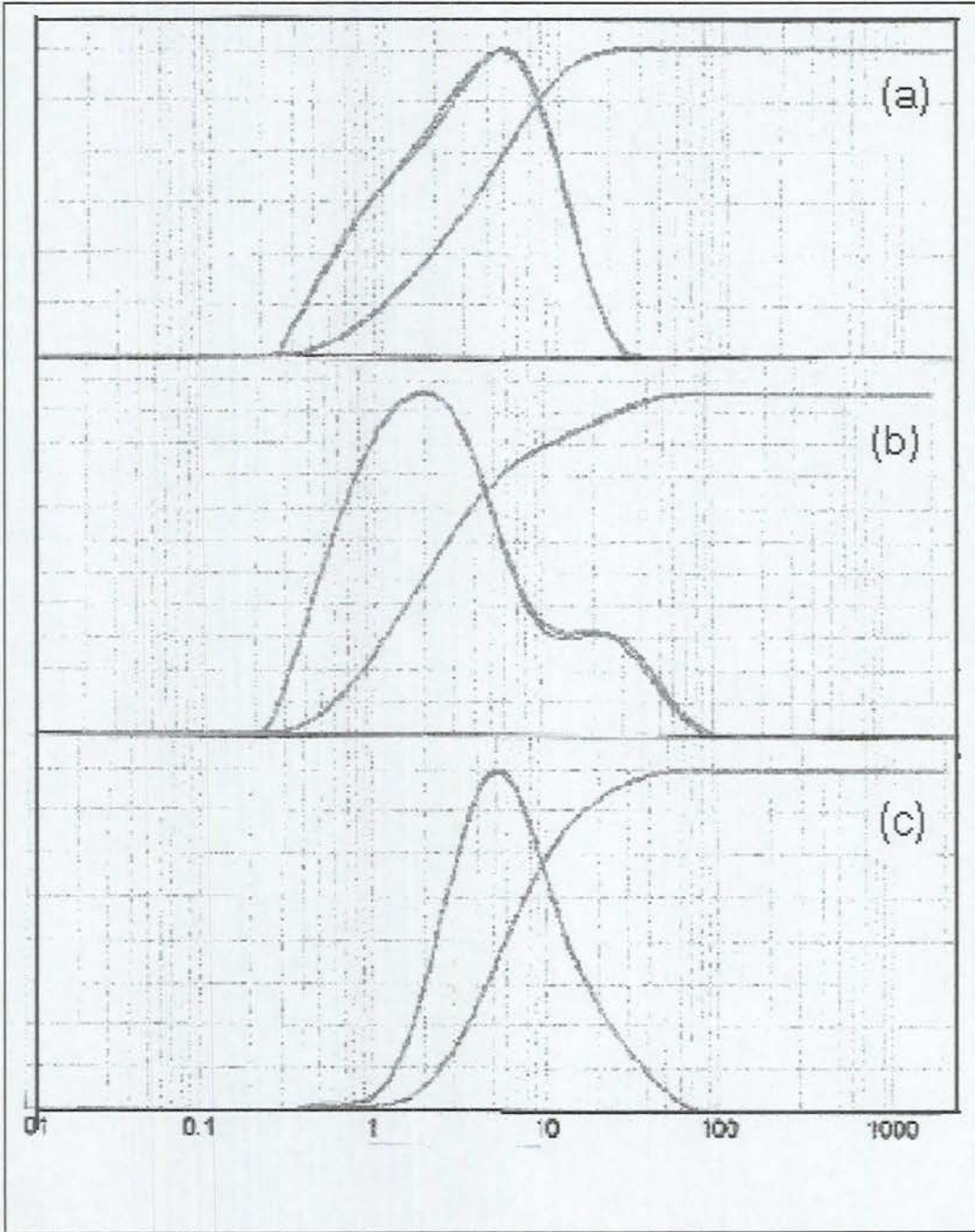
Şekil 6.4. Standart renklerle birlikte a)%75K+%25L b)%60K+%40L c)%50K+%50L d)%40K+%60L karışımlarının 1300°C'de kalsine edildikten sonra transparan sırda oluşturduğu renklerin e)PGO5403 f)CT1800 g)limonit h)kromit ile kıyası.

Çizelge 6.5. Elde edilen renklerin Lab değerlerinin, ticari siyah ve kahverengi pigment ile elde edilen renklerin Lab'si ile karşılaştırılması

Karışım	L	a	b
75 K+ 25 L	25,18	6,05	6,18
60 K+ 40 L	28,37	10,75	12,72
50 K+ 50 L	29,58	10,84	13,31
40 K+ 60 L	26,19	9,52	9,52
Siyah(PGO5403)	19,9	1,67	1,08
Kahverengi(CT1800)	26,81	16,4	11,7
Limonit	31,19	11,77	15,56
Kromit	51,16	8,19	23,43

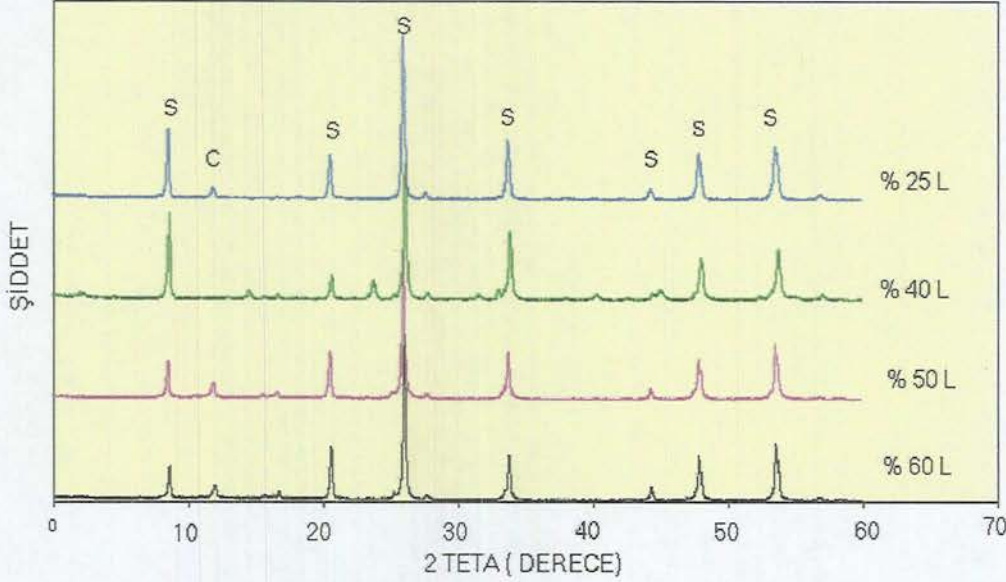
Bu çalışmada elde edilen kahverenginin Lab değerleri standart kahverenginin Lab değeri ile karşılaştırıldığında (çizelge 6.5) en yakın değerlerin % 40K + % 60L bileşimi ile elde edildiği görülmektedir. Siyah sır elde edilememesinin sebebinin sırda bulunan Zn'den kaynaklandığı düşünülmektedir [8]. Kalsinasyon sonrası elde edilen pigmentlerin tane boyut dağılımı (şekil 6.5) ve XRD ile oluşan fazlar (şekil 6.6) belirlenmiştir.

Pigmentler sırn içinde dağılarak sıra renk verdikleri için pigmentlerin tane boyut dağılımının renk üzerinde etkisi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.5. a) %60K+%50L, b) %50K+%50L ve c) ticari siyah pigmentin tane boyut dağılımı

Farklı karışım oranlarında oluşan fazları belirlemek için her bir karışımın 1300°C’de kalsinasyon sonrası XRD paternleri çekilmiştir (şekil 6.5). Her dört bileşimin XRD paternleri incelendiğinde aynı fazların oluştuğu görülmektedir.

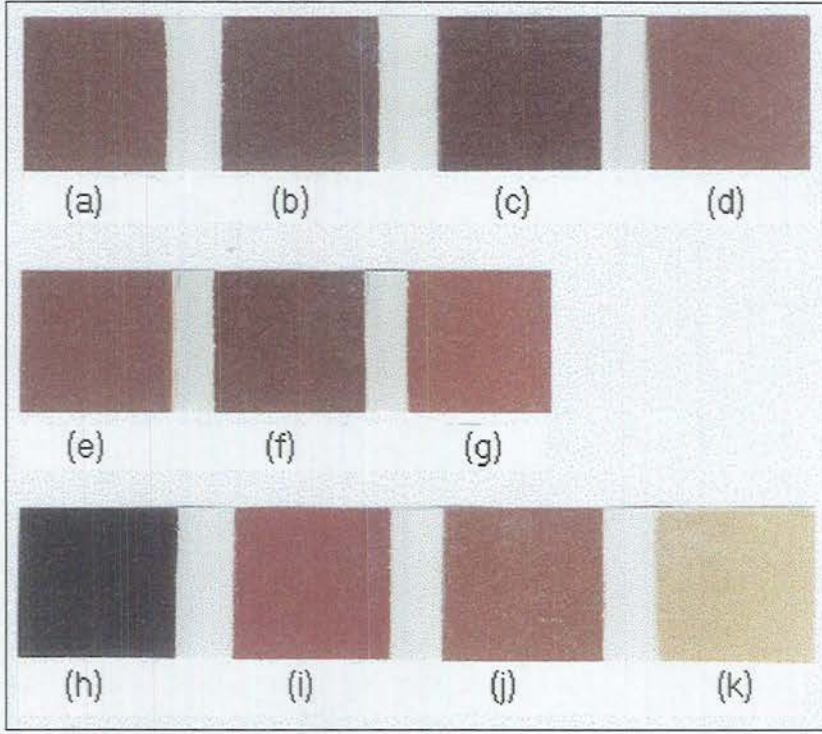


Şekil 6.6. 1300°C’de kalsine edilen % 25, 40, 50 ve 60 limonit içeren kromit-limonit karışımlarının XRD paternleri (S: spinel, C: kristobalit)

Kalsinasyon sıcaklığının renk üzerindeki etkilerini incelemek için %60K+%40L ve % 40K+% 60L bileşimleri sırayla 1100, 1200 ve 1300°C’de kalsine edilmiştir. Sıcaklık değişiminin kompozisyonda değişime sebep olup olmadığını görebilmek için farklı sıcaklıklarda EDX analizi yapılmıştır. EDX analiz sonuçları çizelge 6.6’da verilmektedir. Tabloda görüldüğü gibi sıcaklık yükseldikçe krom oksit ve demir oksit miktarı artmakta diğer oksitlerin miktarı azalmaktadır.

Çizelge 6.6. % 40K+% 60L bileşiminin 1100, 1200 ve 1300°C’deki EDX analizi

Oksitler(°C)	Sıcaklık °C	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	NiO
60L + 40K	1100	2,09	10,07	11	19,42	18,58	34,87	3,27
60L + 40K	1200	1,07	9,59	9,9	18,91	20,02	36,26	3,87
60L + 40K	1300	1,91	8,62	9,87	16,47	21,48	37,89	3,26
60L + 40K	Kal. öncesi	1,13	9,61	9,86	21,06	15,46	37,2	4,51

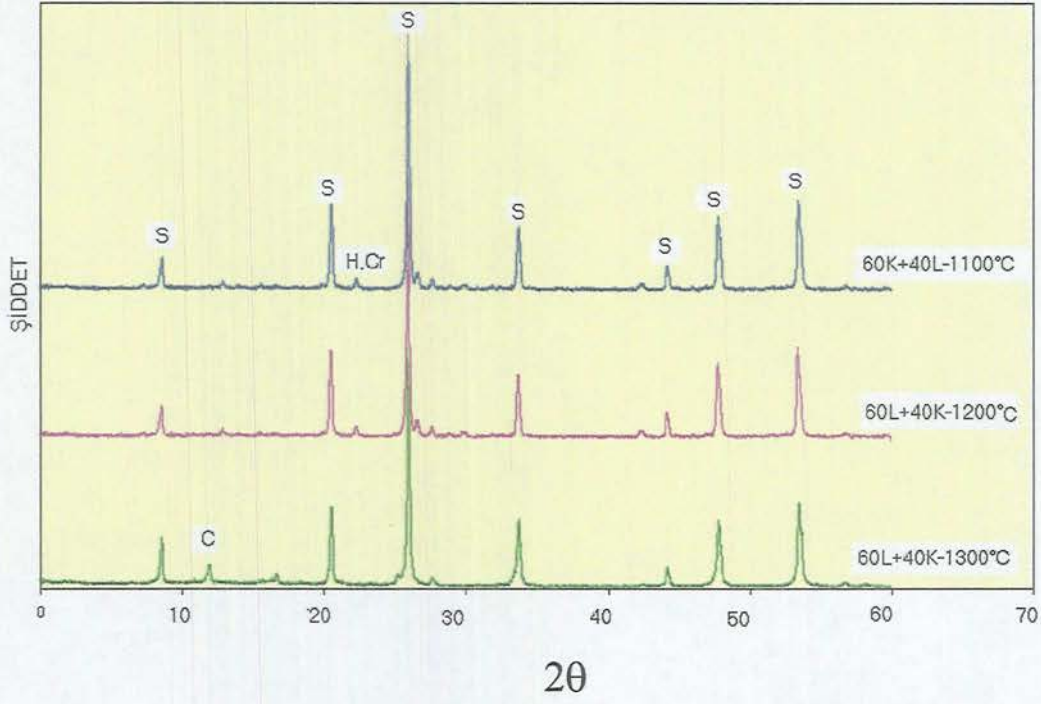


Şekil 6.7. Farklı sıcaklıklarda kalsinasyona tabi tutulup transparan sırda kullanılan pigmentlerin oluşturduğu renklerin, 60L+40K karışımının (a) 1300°C, (b) 1250°C, (c) 1200°C ve (d) 1100°C, 40L+60K karışımının (e) 1300°C, (f) 1275°C, (g) 1200°C, (h) siyah, (i) kahverengi, (j) limonit ve (k) kromitin aynı şartlarda oluşturduğu renklerle karşılaştırması

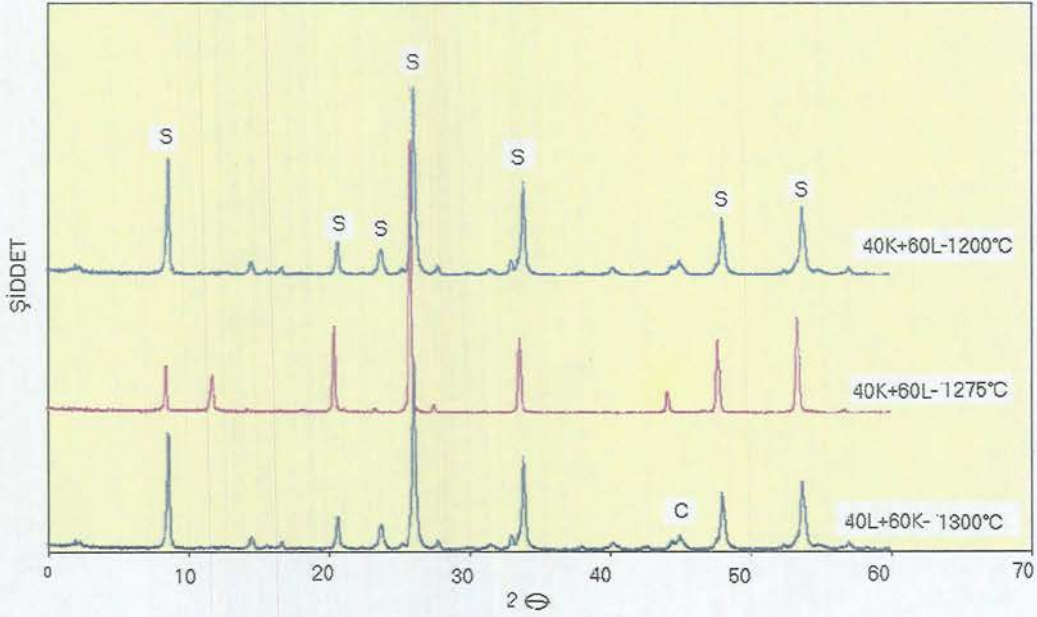
Bununla birlikte Lab değerlerine bakıldığında (çizelge 6.7) siyah renk elde etmek için en uygun sıcaklığın 1200°C olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.7. % 40K + % 60L, % 60K + % 40L, ticari kahverengi ve siyahın Lab değerleri

BİLEŞİM	Sıcaklık (°C)	L	a	b
60L+ 40K	1300	25,98	9,14	9,36
60L+ 40K	1200	24,42	6,85	6,52
60L+ 40K	1100	28,66	10,36	11,66
40L+ 60K	1300	28,54	10,89	12,81
40L+ 60K	1200	34,02	14,89	18,39
Kahverengi(CT1800)		26,81	16,4	11,7
Siyah(PGO5403)		19,9	1,67	1,08



Şekil 6.8. % 60 L+% 40 K bileşiminin 1100, 1200 ve 1300 °C’de XRD paternleri (H:hematit, S:spinel C:kristobalit Cr: krom oksit)

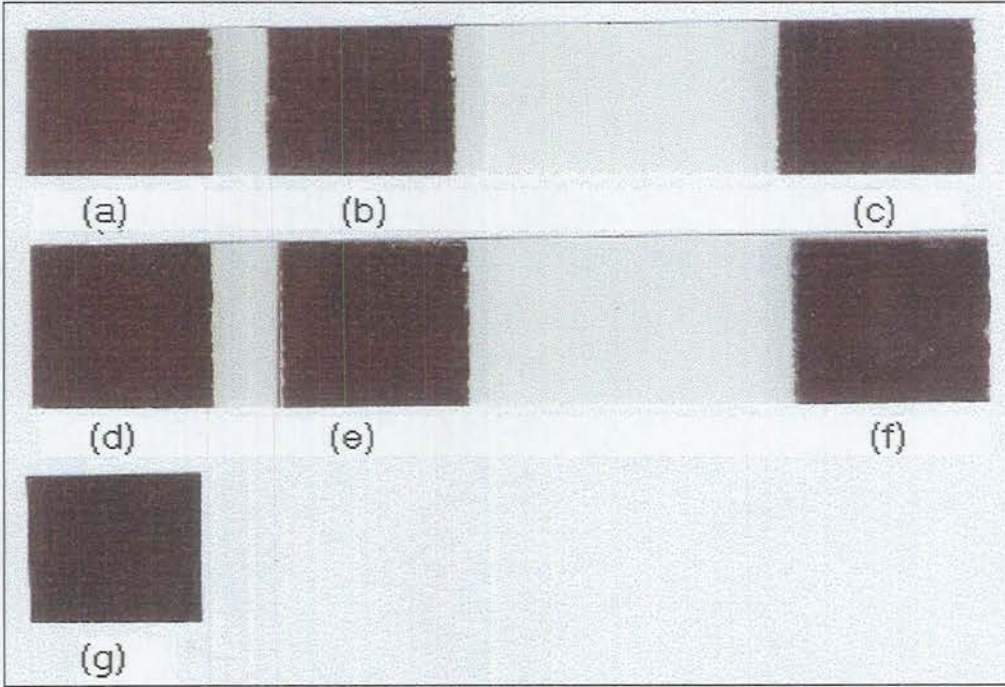


Şekil 6.9. %60 K+%40L bileşiminin 1200, 1275 ve 1300°C’de XRD paternleri (S:spinel C:Kristobalit)

6.3.2 Mineralizatörün renk üzerine etkisi

Kalsinasyon sıcaklığı ve kompozisyon etkilerinin incelenmesinden sonra çalışmanın 3. aşaması olarak mineralizatör etkisi incelenmiştir. Mineralizatör olarak sodyum fosfat (NaPO_4) ve sodyum florür (NaF) kullanılmıştır. Mineralizatör kullanılmasının amacı spinel yapı oluşumunun hızlandırılması ve pekiştirilmesidir.

% 75 Kromit + % 25 Limonit karışımına sırayla % 2 NaF ve %2 NaPO_4 ilaveleri yapılmıştır. Daha sonra bu karışımlar 1150, 1250 ve 1300°C'de kalsine edilmiştir. Transparan sırda yapılan denemelerde elde edilen renkler şekil 6.8'de görülmektedir. Bu renklerin Lab değerleri de çizelge 6.8'de verilmiştir. Bu denemeler içinde siyaha en yaklaşılın karışım NaPO_4 ilaveli 1150°C'de kalsine edilen bileşimdir.

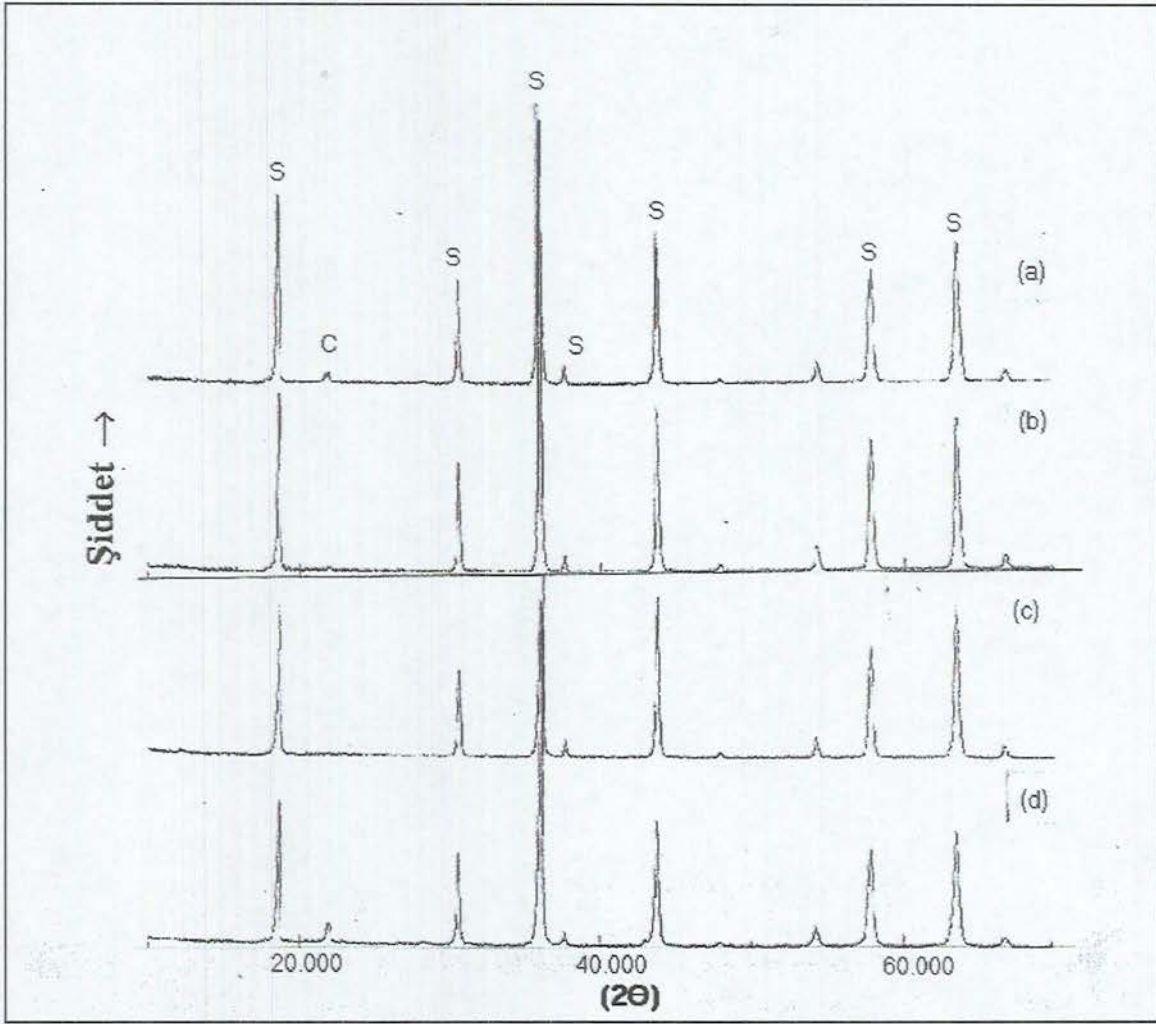


Şekil 6.10. 75K+25L+NaF bileşiminin a) 1300°C, b) 1250°C ve c)1150°C, 75K+25L+NaPO₄ bileşiminin d) 1300°C, e) 1250°C f) 1150°C ve g) 75K+25L katkısız bileşiminin transparan sırda oluşturduğu renkler

Çizelge 6.8. % 75 K+% 25 L bileşimlerinin Lab değerleri

Karışım	Mineralizatör	Sıcaklık (°C)	L	a	b
% 75 K + % 25 L	NaF	1300	24,52	6,73	6,56
% 75 K + % 25 L	NaF	1250	24,68	6,38	5,82
% 75 K + % 25 L	NaF	1150	24019	6,53	5,92
% 75 K + % 25 L	*	1300	25,1	5,96	6,11
% 75 K + % 25 L	NaPO ₄	1300	25,51	7,43	7,64
% 75 K + % 25 L	NaPO ₄	1250	25,26	5,72	5,43
% 75 K + % 25 L	NaPO ₄	1150	24,11	6,47	5,7
Ticari Siyah	*	*	19,9	1,67	1,08
Ticari Kahverengi	*	*	26,81	16,4	11,7

Mineralizatör ilavesi ile meydana gelen faz değişiklikleri XRD ile tespit edilmiştir (şekil 6.11).



Şekil 6.11. % 75 K+% 25 L bileşiminin 1250°C’de (a) NaF (b) NaPO₄ ilavesi ile kalsine edildikten sonra çekilen XRD paternleri (S:Spinel, C: kistabolit)

6.3.3 Sonuçlar

Kromit, limonit hammaddeleri kullanılarak kompozisyon, kalsinasyon sıcaklığı ve mineralizatör parametrelerinin siyah renk üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu denemelerin sonucunda açık kahverengiden siyahımsı kahverengiye doğru renkler elde edilmiştir. Kahverengiye en yakın renk % 40K+%60L kompozisyonu ile 1300°C kalsinasyon sıcaklığında mineralizatör kullanılmadan elde edilmiştir. Limonit oranı arttıkça sütü kahverengi, kromit oranı arttıkça siyahımsı kahverengi renk elde edilmektedir.

Yapılan çalışmalarda asıl hedef olan siyah pigment üretilenmemiştir. Bunun sebebi sırlarda mevcut Zn'nun spinel yapıya girmesidir. Bu çalışmanın devamında siyah pigment üretimi için limonit ve kromite siyah yapıcı MnO ve CoO ilavelerinin etkileri incelenmiştir.

Limonit veya kalsinasyon sıcaklığı azaldıkça renk görsel olarak koyu kahverengiden açık kahverengiye doğru değişiyor. Lab değerleri limonit - kromit miktarı ve kalsinasyon sıcaklığından etkilenmektedir. L değeri % 50'nin üzerindeki kromit oranlarından daha az etkileniyor. Bunun yanında 1200°C civarındaki kalsinasyon sıcaklığı rengi daha çok etkiliyor.

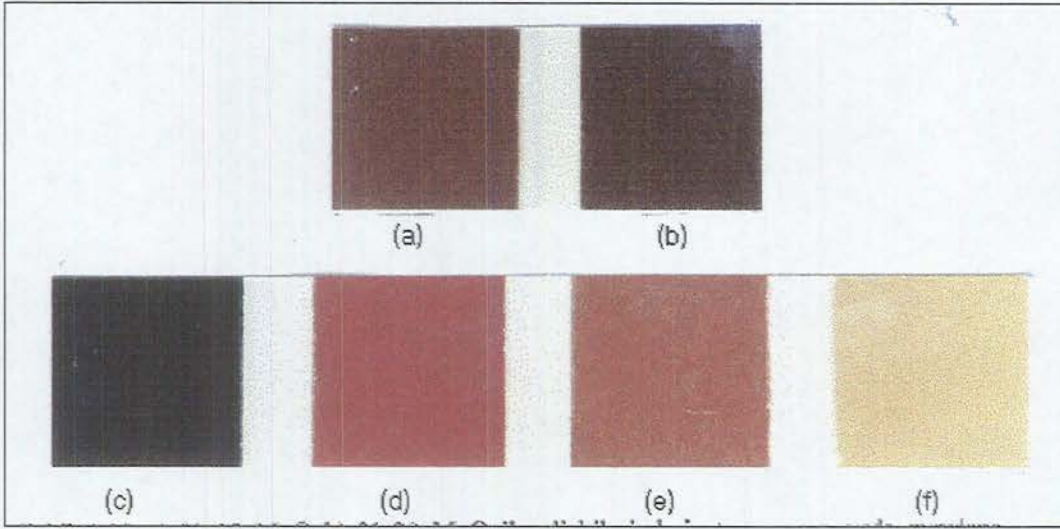
6.4. Mangan Oksit ilavesinin etkisi

Kromit ve limonit bileşimine % 15 ve % 20 oranında manganoksit ilave edilmiştir. Manganoksitli karışımların kalsinasyon sonrası elde edilen EDX analizi çizelge 6.9'da verilmiştir

Çizelge 6.9. Kromit,limonit ve manganoksit karışımlarının EDX analizleri.

Karışım	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	NiO
55 K+30 L+15 MnO	10,73	13,79	13,79	33,56	18,84	19,3	1,82
48 K+32 L+20 MnO	13,44	11,67	20,26	14,31	18,64	19,12	2,56

Transparan sırda denenen bu bileşimlerin oluşturduğu renkler şekil 6.12'de görülmektedir.



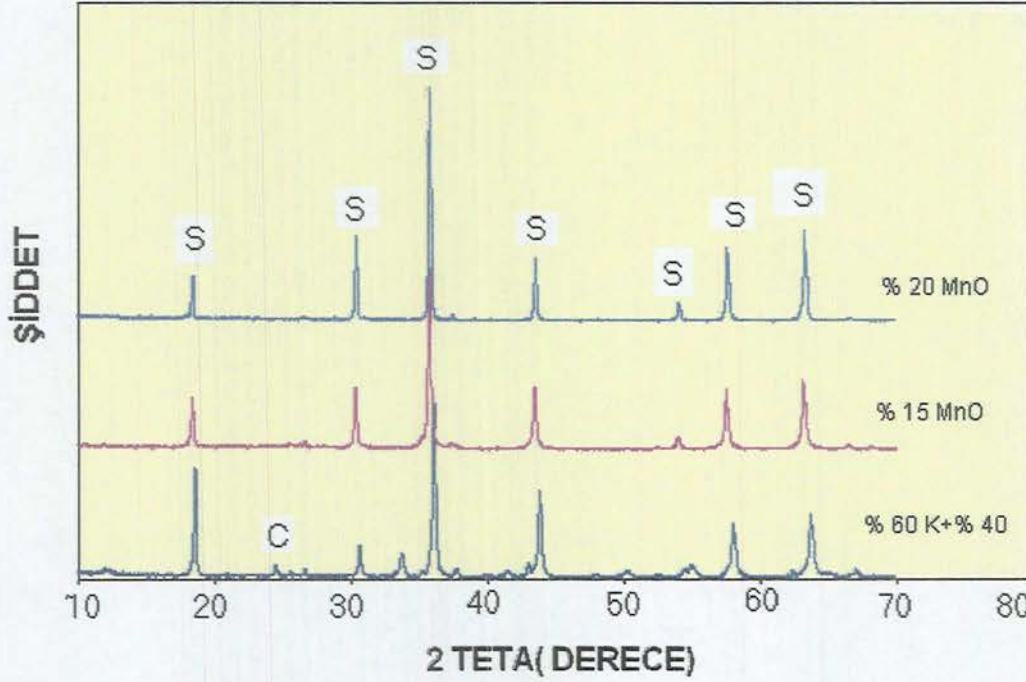
Şekil 6.12. a) % 15 MnO b) % 20 MnO ilaveli bileşimlerin transparan sırda meydana getirdiği renklerin, c) PGO 5403, d) kahverengi, e) limonit ve f) kromitin renkleriyle karşılaştırılması

Oluşan bu renklerin Lab ölçüm değerleri çizelge 6.10'da verilmiştir. Bileşimlerin Lab değerleri ve görsel olarak şekil 6.11'e bakıldığında daha koyu bir kahverengi elde edildiği görülmektedir. Manganoksitli ilavelerle de istenilen siyah pigment üretilmemiştir.

Çizelge 6.10. Mangan oksitli bileşimlerin transparan sırda oluşturduğu renklerin Lab değerlerinin standart siyah, kahverengi ve daha önce yapılan çalışmalardan elde edilen en yakın siyah ve kahverenginin Lab değerleri ile karşılaştırılması

KARIŞIM	L	a	b
55K+30L+15MnO	27,85	6,59	9,65
48K+32L+20MnO	26,62	4,54	5,98
Siyah	19,9	1,67	1,08
Kahverengi	26,81	1,67	1,08
En iyi siyah	24,11	6,47	5,7
En iyi kahverengi	25,98	9,14	9,36

Bileşimlerin Lab değerleri ve görsel olarak şekil 6.11'e bakıldığında daha koyu bir kahverengi elde edildiği görülmektedir. Manganoksitli ilavelerle de istenilen siyah pigment üretilmemiştir.



Şekil 6.13. Limonit kromit ve mangan oksit karışımlarının XRD paternleri (S:Spinel, C: kristabolit)

Her ne kadar MnO ilavesi zayıf bir etkiye sahipse de (Bölüm 3.1.6.) MnO oranı arttıkça siyaha daha fazla yaklaşılmaktadır. Bu Lab değerlerinden görülmektedir. Bu karışımlardan elde edilen pigmentlerin XRD paternlerinin %60K+%40L ile karşılaştırılması şekil 6.11'de verilmiştir. MnO ilavesi ile %60K+%40L de oluşan spinel fazında bir değişiklik olmamıştır.

6.5 Kobalt Oksit İlavesinin Etkisi

Kromit, limonit ve MnO karışımlarıyla güzel kahverengi renkler elde edilmiştir. Bu renklerin hepsi endüstriyel alanda uygulanabilir renklerdir. Bu aşamada işletmelerde kullanılan çinkolu sırlarda kobaltsız siyah pigmentin elde edilemeyeceği görülmektedir. Kobaltoksitli pigmentler dışarıdan ithal edilen oldukça pahalı pigmentlerdir. Çalışmanın bu aşamasında kobaltlı bir yan ürün

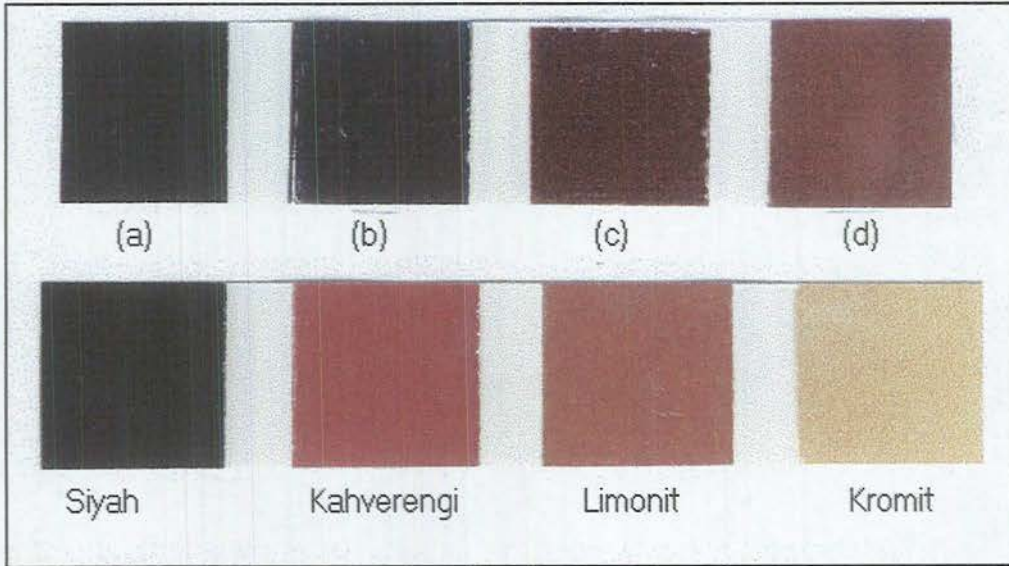
kullanılarak siyah renk elde edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla % 10, % 20 ve % 30 kobalt atığı ilaveli bileşimler hazırlanmıştır ve 1300°C'de kalsine edilen tozlardan elde edilen pigmentler sırlarda denenmiştir. Çizelge 6.11'de kobalt atığının EDX ile analiz edilmiş bileşimi görülmektedir.

Çizelge 6.11. Kobaltlı yan ürünün EDX analizi (%)

OKSİTLER	NiO	CoO	SiO ₂	CuO
Kobalt Atığı	10,29	78,39	3,32	8

Bu amaçla % 10, % 20 ve % 30 kobalt atığı ilaveli bileşimler hazırlanmıştır ve 1300°C'de kalsine edilen tozlardan elde edilen pigmentler sırlarda denenmiştir.

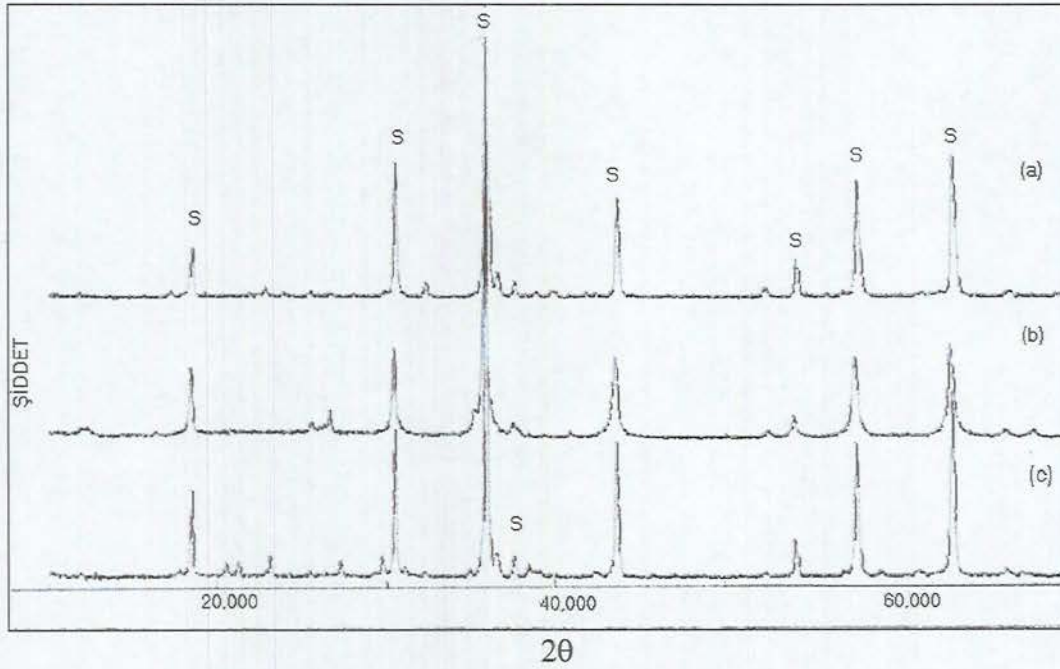
1300°C'de kalsine edilen kobalt atığı ilaveli bileşimlerin transparan sırda oluşturduğu renkler şekil 6.12'de bu renklere ait lab değerleri çizelge 6.12'de ve XRD paternleri şekil 6.13'de verilmiştir.



Şekil 6.14. a) % 30 CoO+NaCl b) % 30 CoO c) % 20 CoO ve d) % 10 CoO ilaveli karışımların transparan sırdaki renklerinin ticari pigment, limonit ve kromit renkleriyle karşılaştırılması

Çizelge 6.12. Kobalt ilaveli karışımların transparan sırda oluşturduğu renklerin Lab değerleri (1300°C’de kalsine edilmiştir, Ko = Kobalt atığı)

Karışım	Mineralizatör	L	a	b
35K+35L+30Ko	*	22,54	1,34	2,07
35K+35L+30Ko	NaCl	21,93	0,79	1,6
40K+40L+20Ko	*	23,54	6,14	5,44
45K+45L+10Ko	*	26,06	7,42	8,75
Siyah (Ticari)	*	19,9	1,67	1,08
Kahverengi (Ticari)	*	26,81	16,4	11,7
En iyi siyah	NaPO ₄	24,11	6,85	6,52
En iyi kahverengi	*	25,98	9,14	9,36



Şekil 6.15. a) % 10 b) % 20 c) % 30 kobalt atığı ilaveli karışımların kalsinasyon sonrası XRD paternleri (S: Spinel)

- Mineralizatör ilavesiyle daha koyu siyah renk elde edilmiştir.
- %10 ve 20 kobalt atık ilavesiyle siyah renk elde edilememiştir. Sadece %30 oranındaki kobalt atık ilavesiyle elde edilmiştir.
- Her üç karışımda da spinel yapı oluşmuştur. Fakat oluşan fazların şiddetlerinde karışıma bağlı olarak bir farklılık görülmektedir.

7. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kobaltsız siyah pigment üretebilmek için demir oksit ve krom oksit miktarları piyasada mevcut olan siyah pigmentlerin bileşimleri gözönünde bulundurularak %25'ten %75'e kadar değişik oranlarda krom oksit içeren karışımlar hazırlandı. Daha sonra bu karışımlar farklı sıcaklıklarda kalsine edilerek transparan sırlarda oluşturduğu renkler incelenmiştir.

- 1) Limonit-kromit içeriği ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak koyu kahverengiden açık kahverengiye doğru renkler elde etmek için kromit ve limonit hammaddeleri kullanılabilir.
- 2) Limonitin artan kalsinasyon sıcaklıkları Fe_2O_3 oranında attırmaktadır.
- 3) Hem transparan hem de opak sırlarda elde edilen pigmentlerin kullanımındandolayı herhangi bir yüzey hatası olmamaktadır.
- 4) $1200^{\circ}C$ 'nin üzerinde kompozisyondan bağımsız olarak spinel yapı oluşur.
- 5) Sıcaklık arttıkça kompozisyondan bağımsız şekilde L ve b değeri azalıyor.
- 6) Mangan oksit ilavesi arttıkça kahverenginin daha koyu tonları elde edilmektedir. Fakat MnO ilavesi siyah renk elde etmek için yeterli olmamaktadır.
- 7) Minerilazatör kullanımı bazı karışımlarda rengi daha çok koyulaştırmıştır.
- 8) Kobaltsız siyah renk elde edilememiştir, bu çalışma da az miktarda saf kobalt oksit ilavesiyle siyah rengin elde edilebileceği görülmüştür. Eskişehir çevresinde bol miktarda bulunan kromit-limonit karışımına düşük orandaki kobalt oksit ilavesiyle elde edilecek siyah pigmentte maliyet çok aşağılara düşecektir.
- 9) Seramik alanında birim metrekare maliyetini önemli oranda artıran pigment alanında, pazarın daralıp rekabetin çok arttığı bu dönemde maliyet düşürme çalışmaları yapmak gerekmektedir.

KAYNAKLAR

1. EPPLER, R.A. ve EPPLER, D.R., *Glazes and Ceramic Coatings*, Am. Ceram. Soc. Pub. (2000).
2. WILLIAM, D.C., *Materials Science and Engineering*, John Wiley and Sons, USA, 691-711 (1988).
3. ÇAKI, M., *Seramik Boyalar ve Kromit Konsantrisinin Seramik Boya Olarak Kullanılma Olanaklarının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (1986).
4. TANIŞAN, H.H. ve METE, Z., *Seramik Teknolojisi ve Uygulaması*, Birlik Matbaası, Söğüt (1988).
5. METE, Z., ve ÖZÇALIK G., *Seramikte Kullanılan Doğal Demir Renklendiricileri*, Seramik Sırları Semineri Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları, No:18, 96-111 (1998).
6. KALAFAT Z., *Seramik Boyaları: Üretim ve Sırlar İle Uyum*, Seramik Sırları Semineri Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları No:7, 110-135 (1993).
7. ARCASOY A., *Seramik Teknolojisi*, Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Anasanat Dalı Yayınları, No:2, İstanbul (1983).
8. TAYLOR, J.R ve BULL A.C., *Ceramics Glaze Technology*, Pergamon Press (1980).
9. METE, Z. ve ÇAM, A., *Kromitin Seramik Sırlarında Renklendirici Olarak Kullanımının Araştırılması*, Seramik Sırları ve Boyaları Semineri Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları, No:18 112-121 (1998).
10. KINGERY, W.D., BOWEN, H.K. ve UHLMANN, D.R., *Introduction to Ceramics*, John Wiley and Sons, USA (1976).
11. ERTEKİN, S.B., *Kef Dağı Kromitlerinin Multi Gravite Seperatür ile Zenginleştirilmesi*, Bitirme Tezi, Anadolu Üniversitesi, Maden Müh., 1-19 Eylül (1992).

12. <http://www.Mineral.Galleries.com/minerals/oxides>, *The Mineral Chromite* (2001).
13. KARASU, B., ÇAKI, M. ve TOSUNER, L., *Limonitin Duvar Karosu Saten ve Opak Sırlarında Renklendirici Olarak Kullanımı*, 8. Denizli Malzeme Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 465-470 (2000).
14. KARASU, B., ÇAKI, M. ve KILIÇ, A., *Limonitin Yumuşak Porselen Transparan ve Çinko Kristal Sırlarında Kullanımı*, 8. Denizli Malzeme Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 459-465 (2000).
15. GEISMAR, G., *A Process for the Production of Iron Containing Pigment of Spinel or Corondum Structure*, US Patent No: 1,465,416 (1974).
16. ESCARDİNO, A., MESTRE, S. ve BARBA, A., *Synthesis Mechanism of an Iron-Chromium Ceramic Pigment*, J. Am. Ceram. Soc., **83**, 29-32 (2000).
17. SHAW, K., *Ceramic Colors and Pottery Decoration*, Maclaren, London, U.K. (1973).
18. EPPLER, R.A., *Cobalt Free Black Pigments*, Am. Ceram. Soc. Bull. **60**, 562-565 (1981).
19. MUAN, A. ve SOMIYA, S., *Phase Relations in the System Iron Oxide- Cr_2O_3 in Air*, J. Am. Ceram. Soc., **57**, 204-209 (1960).
20. WEBER, W., *Black Fe-Cr Oxide Pigment Composition*, US Patent No: 3,561,989 (1971).
21. *CoO Free Black Spinel Ceramic Pigment Containing NiO, Fe_2O_3 and Cr_2O_3* , US Patent No: 4,205,996 (1979).