

YER VE DUVAR KAROSU SIRLARINDA  
PİGMENTLERİN KARARLILIĞI ÜZERİNE  
ARAŞTIRMALAR

Şebnem GÜNER DÖĞEROĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2001

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Şebnem GÜNER DÖĞEROĞLU 'nun Yer ve Duvar Karosu Sırlarında Pigmentlerin Kararlılığı Üzerine Araştırmalar başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek lisans tezi.19.09.2021...tarikhinde aşğıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değeriendirilerek kabul edilmiştir.

Adı Soyadı

imza

Üye(Tez Danışmanı) : Doç.Dr.Ferhat KARA.....  
Üye : Doç.Dr.Servet TURAN.....  
Üye : Yrd.Doç.Dr.Alpagut KARA.....  
Üye :.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 27.6.2021.tarih ve ..21/3....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### YER VE DUVAR KAROSU SIRLARINDA PİGMENTLERİN KARARLILIĞI ÜZERİNE ARAŞTIRMALAR

ŞEBNEM GÜNER DÖĞEROĞLU

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman:Doç.Dr.Ferhat KARA

2001

Endüstriyel ve teknolojik gelişmelere paralel olarak seramik alanında dünyada ve ülkemizde hızlı bir ilerleme görülmektedir. Renkli sırlar genellikle sıra renk veren basit metal oksitlerin veya birkaç metal oksidin birleştirilmesi ile elde edilen seramik pigmentlerin sıra ilavesi ve çok iyi dağılması ile elde edilirler. Pigmentlerden istenen, gerçek sır içeriğinde çözünerek değil dağılarak renk vermeleridir. Bu nedenle pigmentlerin sırla etkilenmemesi, yüksek sıcaklıklarda kararlı olması ve fırın atmosferinden etkilenmemeleri gerekir. Bu çalışmada, üretilen pigmentlerin farklı kompozisyonlardaki sırlar içerisindeki kararlılığı incelenmiştir. Aynı zamanda endüstriyel alanda kullanılmakta olan benzer pigmentlerde araştırılmış ve bu pigmentlerin kararlılığı da incelenerek karşılaştırılmalar yapılmıştır.

Anahtar kelimeler:Pigment, Mat sır, Opak sır, Transparant Sır, Renk

**ABSTRACT****Master of Science Thesis****INVESTIGATIONS ON THE STABILITY OF PIGMENTS IN WALL  
AND FLOOR TILE GLAZES****ŞEBNEM GÜNER DÖĞEROĞLU****Anadolu University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Ceramic Engineering Program****Supervisor: Assoc. Prof. Ferhat KARA****2001**

**In line with industrial and technological developments, ceramic industry in Turkey has been experiencing a dramatic growth. Coloured glazes are produced by adding oxide pigments into a base glaze compositions. Requirement from pigments is that they should be dispersed finely in the glaze and should not be dissolved for maximum colour strength. Therefore, pigments should not interact with the glaze, be stable at high temperatures and not be affected by furnace environment. In this study, pigments produced in the Department of Ceramic Engineering laboratories were incorporated to opaque, transparent and matte glazes. Colour development and colour strength of these pigments were compared with commercially available ones.**

**Keywords: Pigment, Matte glazes, Opaque glaze, Transparent glaze, Colour**

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde sonsuz desteklerini gördüğüm, başta değerli hocam Doç. Dr. Ferhat KARA ve değerli dekanımız Prof. Dr. Ersan PÜTÜN'e olmak üzere tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca Seramik Araştırma Merkezi çalışanlarından Sn. Damla KARA ve Sn. Mustafa ÇAVAÇ'a ve tezin gerçekleşmesinde emeği geçen Sn. Havva Ünlüce, Sn. Sema KULA'ya, seramik yüksek lisans eğitimi almam için beni yüreklendiren Sn. Seda KÜÇÜKTOKA'ya, sevgili çalışma arkadaşlarım Sn. İhsan KÜÇÜK ve Sn. Cengiz ALAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Bana her zaman güvenen ve hiçbir özveriden kaçınmayarak bu günlere gelmemi sağlayan GÜNER ve DÖĞEROĞLU ailelerine, özellikle kardeşlerim Gökmen ve Meral'e minnettarlığımı sunarım.

Son olarak bana her zaman destek olan sevgili hayat arkadaşım Sn. Hasan DÖĞEROĞLU'na göstermiş olduğu anlayış ve hoşgörü için teşekkür ederken, bu çalışmayı hayatımıza ayrı bir anlam katan minik kızım BEGÜM'e ithaf ediyorum.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
TABLOLALAR DİZİNİ.....	xi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Seramiğin Tanımı.....	2
2. SIR BİLEŞENLERİ .....	3
2.1. Sır Hammaddeleri ve Özellikleri.....	3
2.1.1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Aluminyum Oksit).....	4
2.1.2 PbO (Kurşun Oksit).....	4
2.1.3 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Bor Oksit).....	4
2.1.4 K <sub>2</sub> O ve Na <sub>2</sub> O (Potasyum Oksit ve Sodyum Oksit).....	5
2.1.5 CaO (Kalsiyum Oksit).....	5
2.2. Sır Bileşimlerini Belirleyen Faktörler.....	5
2.3. Sır Cinsleri.....	6
2.3.1. Renkli sırlar.....	7
3. RENK NEDİR?.....	8
3.1 Renk Oluşum Mekanizmaları.....	12
3.1.1 Kırınım .....	12
3.1.2 Yansıma.....	13
3.1.3 Absorbsiyon (Soğurma).....	13
3.1.4 Geçirgenlik.....	15

3.2. Renk Değerleri ve Renk Ölçüm Yöntemleri.....	16
4. SIRIN RENKLENDİRİLMESİ.....	21
4.1 Sırın Renklendirilmesinde Kullanılan Oksitler.....	22
4.1.1.Krom Oksit ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).....	22
4.1.2.Demir Oksit ( $\text{FeO}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).....	23
4.1.3.Kobalt Oksit ( $\text{CoO}$ ).....	24
4.1.4. Nikel Oksit ( $\text{NiO}$ , $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ).....	25
4.1.5.Bakır Oksit ( $\text{CuO}$ , $\text{Cu}_2\text{O}$ ).....	26
4.1.6.Mangan Dioksit ( $\text{MnO}_2$ ).....	26
4.1.8.Kalay Dioksit ( $\text{SnO}_2$ ).....	27
4.1.9.Zirkon Dioksit ( $\text{ZrO}_2$ ).....	28
4.1.10.Titan Dioksit ( $\text{TiO}_2$ ).....	28
4.1.11.Antimon Oksit ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ).....	29
5. PİGMENTLER.....	30
5.1. Pigmentlerin Üretilmesi.....	31
5.1.1.Hammadde seçimi ve kontrolü.....	32
5.1.2.Harmanlama ve karıştırma.....	32
5.1.3.Potalama.....	32
5.1.4.Kalsinasyon.....	33
5.1.5.Öğütme.....	33
5.1.6.Kurutma ve pulverizasyon.....	33
5.1.7 Üretimin proses kontrolü.....	33
5.2. Seramik Pigmentleri.....	34
5.3. Kalsine Pigmentler.....	35
5.4. Pigmentlerin Kristal Yapısı .....	40
5.4.1. Spinel yapı.....	42
5.4.2. Zirkon yapı.....	45
5.4.3.Örtücü camı bir fazın içindeki rengin kaynağı .....	45

<b>5.5</b>	<b>Seramik Boyalarına Etki Eden Faktörler.....</b>	<b>47</b>
5.5.1.	Sıcaklık etkileri.....	47
5.5.2.	Matriks etkileri.....	47
5.5.3.	Partikül boyutu.....	47
<b>5.6.</b>	<b>Sırların Renk Oluşumunda Isıl Etkileşim.....</b>	<b>48</b>
5.6.1.	Renklendirici kompozisyonların sırlar ile etkileşimi.....	48
5.6.2.	Renklendiricilerin katkı oranları ve pişirim sıcaklıkları.....	51
<b>6.</b>	<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>53</b>
6.1.	Kullanılan Cihazlar.....	53
6.2.	Yapılan Deneyler.....	53
6.3.	Deneyde Kullanılan Pigmentler.....	53
6.4.	Deneyin Yapılışı .....	55
<b>7.</b>	<b>TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....</b>	<b>56</b>
7.1.	Laboratuvar Pigmentleri.....	56
7.1.1.	Mavi pigmentin sır içerisindeki kararlılığı.....	56
7.1.2.	Kahverengi pigmentin sır içerisindeki kararlılığı.....	61
7.1.3.	Pembe pigmentin sır içerisindeki kararlılığı.....	66
7.1.4.	Selüsiyan gosu pigmentin sır içerisindeki kararlılığı.....	71
7.1.5.	Siyah pigmentin sır içerisindeki kararlılığı.....	76
7.2.	Ticari Pigmentlerin Kararlılığının İncelenmesi.....	81
7.2.1.	PG 6 kahverengi sır pigmentinin içerisindeki kararlılığının İncelenmesi.....	81
7.2.2.	PG 7 pigmentinin sır içerisindeki kararlılığının incelenmesi.....	86
7.2.3.	PG 10 pigmentinin sır içerisindeki kararlılığının incelenmesi.....	91
7.2.4.	CE 530 pigmentinin sır içerisindeki kararlılığının incelenmesi.....	96



<b>8. GENEL SONUÇLAR VE YORUMLAR.....</b>	<b>102</b>
<b>9. KAYNAKLAR.....</b>	<b>103</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1. Kırmızı Pigmentler İçin Enerji Düzeyi Diyagramı.....	9
3.2. Kırmızı Renklerin Yansıma Spektrası.....	10
3.3. Cam İçerisindeki İyonların Dalga Boylarına Karşılık Sönümlenme Miktarları.....	10
3.4. Kırmızı ve Mavinin Yansıma Eğrisi.....	11
3.5. a) Metalik Olmayan Malzemeler İçin Foton Absorbsiyon Mekanizması b) Bant Boşluğu Boyunca Direk Elektron Geçişi ile Işık Fotonunun yayınımlı.....	14
3.6. Gelen Işığın Numune Tarafından Geçirilmesi, Yansıtılması ve Absorbsiyonu.....	16
3.7. Renk Sistem Diyagramı.....	18
5.1. Spinel Yapı .....	44
7.1. Mavi Boyanın (a) Opak Sır (b) Transparan Sır (c) Mat Sırdaki Renklendirici Etkisi.....	57
7.2. Opak Sır İçerisindeki Mavi Boyanın XRD Sonuçları.....	58
7.3. Transparan Sır İçerisindeki Mavi Boyanın XRD Sonuçları.....	59
7.4. Mat Sır İçerisindeki Mavi Boyanın XRD Sonuçları.....	60
7.5. Kahverengi Boyanın (a) Opak Sır (b) Transparan Sır (c) Mat Sırdaki Renklendirici Etkisi.....	62
7.6. Opak Sır İçerisindeki Kahverengi Boyanın XRD Sonuçları.....	63
7.7. Transparan Sır İçerisindeki Kahverengi Boyanın XRD Sonuçları.....	64
7.8. Mat Sır İçerisindeki Kahverengi Boyanın XRD Sonuçları.....	65
7.9. Pembe Boyanın (a) Opak Sır (b) Transparan Sır (c) Mat Sırdaki Renklendirici Etkisi.....	67
7.10. Opak Sır İçerisindeki Pembe Boyanın XRD Sonuçları.....	68
7.11. Transparan Sır İçerisindeki Pembe Boyanın XRD Sonuçları.....	69
7.12. Mat Sır İçerisindeki Kahverengi Boyanın XRD Sonuçları.....	70

<b>7.13. Selüsiyan Gosu Boyasının (a) Opak Sır (b) Transparan Sır</b>	
<b>(c) Mat Sırdaki Renklendirici Etkisi .....</b>	<b>72</b>
<b>7.14. Opak Sır İçerisindeki Selüsiyan Gosu Boyanın XRD Sonuçları.....</b>	<b>73</b>
<b>7.15. Transparan Sır İçerisindeki Selüsiyan Gosu Boyanın XRD sonuçları</b>	<b>74</b>
<b>7.16. Mat Sır İçerisindeki Selüsiyan Gosu Boyanın XRD Sonuçları.....</b>	<b>75</b>
<b>7.17. Siyah Boyanın (a) Opak Sır (b) Transparan Sır</b>	
<b>(c) Mat sırdaki Renklendirici Etkisi.....</b>	<b>77</b>
<b>7.18. Opak Sır İçerisindeki Siyah Boyanın XRD Sonuçları.....</b>	<b>78</b>
<b>7.19. Transparan Sır İçerisindeki Siyah Boyanın XRD Sonuçları.....</b>	<b>79</b>
<b>7.20. Mat Sır İçerisindeki Siyah Boyanın XRD Sonuçları.....</b>	<b>80</b>
<b>7.21. PG 6 Kahverengi Boyanın (a) Opak Sır (b) Transparan Sır</b>	
<b>(c) Mat sırdaki Renklendirici Etkisi.....</b>	<b>82</b>
<b>7.22. Opak Sır İçerisindeki PG 6 Kahverengi Boyanın XRD Sonuçları.....</b>	<b>83</b>
<b>7.23. Transparan Sır İçerisindeki PG 6 Kahverengi Boyanın XRD sonuçları</b>	<b>84</b>
<b>7.24. Mat Sır İçerisindeki PG 6 Kahverengi Boyanın XRD Sonuçları.....</b>	<b>85</b>
<b>7.25. PG 7 Kahverengi Boyanın (a) Opak Sır (b) Transparan Sır</b>	
<b>(c) Mat sırdaki Renklendirici Etkisi.....</b>	<b>87</b>
<b>7.26. Opak Sır İçerisindeki PG 7 Kahverengi Boyanın XRD Sonuçları.....</b>	<b>88</b>
<b>7.27. Transparan Sır İçerisindeki PG 6 Kahverengi Boyanın XRD sonuçları</b>	<b>89</b>
<b>7.28. Mat Sır İçerisindeki PG 6 Kahverengi Boyanın XRD Sonuçları.....</b>	<b>90</b>
<b>7.29. PG 10 Mavi Boyanın (a) Opak Sır (b) Transparan Sır</b>	
<b>(c) Mat sırdaki Renklendirici Etkisi.....</b>	<b>92</b>
<b>7.30. Opak Sır İçerisindeki PG 10 Mavi Boyanın XRD sonuçları.....</b>	<b>93</b>
<b>7.31. Transparan Sır İçerisindeki PG 10 Mavi Boyanın XRD sonuçlar.....</b>	<b>94</b>
<b>7.32. Mat Sır İçerisindeki PG 10 Mavi Boyanın XRD Sonuçları.....</b>	<b>95</b>
<b>7.33. CE 530 Mavi Boyanın (a) Opak Sır (b) Transparan Sır</b>	
<b>(c) Mat sırdaki Renklendirici Etkisi.....</b>	<b>97</b>
<b>7.34. Opak Sır İçerisindeki CE 530 Mavi Boyanın XRD Sonuçları.....</b>	<b>98</b>
<b>7.35. Transparan Sır İçerisindeki CE 530 Mavi Boyanın XRD sonuçları.....</b>	<b>99</b>
<b>7.36. Mat Sır İçerisindeki CE 530 Mavi Boyanın XRD Sonuçları.....</b>	<b>100</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>5.1. Pigment Fabrikasyonu Üretim Akım Şeması.....</b>	<b>32</b>
<b>5.2. Pigment Üretiminde Proses Kontrol Akım Şeması.....</b>	<b>35</b>
<b>6.1. Yapılan Deneylerin Akım Şeması.....</b>	<b>58</b>

**TABLolar DİZİNİ**

<b>5.1. Pigmentlerle Sır Elementlerinin Uyum Tablosu.....</b>	<b>40</b>
<b>5.2. Pigment İyonlarının Efektif İyonik Yarıçapları.....</b>	<b>42</b>
<b>6.1. Yapılan Deneyler.....</b>	<b>53</b>
<b>6.2. Pigmentlerin Elementel Analizleri.....</b>	<b>54</b>
<b>6.3. Pigmentlerin Tane Dağılım Tablosu.....</b>	<b>54</b>

## SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$E_g$	: Bant Boşluk Enerjisi
$n$	: Maddenin Kırınım indisi
$c$	: Maddenin Vakumdaki Hızı
$v$	: Maddenin Ortamdaki Hızı
$R$	: Yansiyabilirlik
$I_0$	: Gelen Işın Şiddeti
$I_R$	: Yansıyan Işın Şiddeti
$(n_1, n_2)$	: İki Farklı Ortamın Kırılma İndisi
$n_s$	: Havadan Katıya Geçiş Hızının Katsayısı
$V$	: Absorbe Edilen Fotonun Frekansı
$DE$	: Uyarılma Enerjisi
$H$	: Planck Sabit
$E_g$	: Band Boşluk Enerjisi
$A$	: Dalga Boyu
$B_t$	: Yansımanın Tanımı
$A$	: Absorblanabilirlik
$T$	: Geçirgenlik
$P$	: Güç Dağılım Fonksiyonu
$X_1, Y_1, Z_1$	: Renk Karıştırma Fonksiyonu
$Y$	: İdeal Floresan Olmayan Beyaz Yansıması
$a$	: Kırmızılık veya Yeşillik
$b$	: Sarılık veya Mavilik
$L$	: Açıklık Koyuluk
$U$	: Katiş Enerjisi
$Z$	: Çeşitli İyonların Yüğü
$A$	: Efektif Karşılıklı Bölüm Alanı
$N$	: İyon Sayısı
$e$	: Elektron Yüğü
$r$	: Çeşitli İyonların İyonik Yarıçapı
$a, b$	: İki Farklı İyon

## 1.GİRİŞ

Pigmentler seramik ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılan, yüksek sıcaklıkta ısı işleme tabi tutulmuş metal oksitler olup, farklı tipleri mevcuttur. Pigmentler arasında zirkon pigmentleri önemli grubu oluştururlar. Bu pigmentler stabiliteyi nedeni ile ayrı bir önem taşır. Diğer bir grup da spinel yapıya sahip pigmentlerdir. Bu gruba kahverengi pigmentlerin çoğu, siyah pigmentler ve mavi rengi sağlayan kobalt alüminatlar dahildir. Boyama şiddeti açısından ön sıralarda yer alan bu pigmentlerin kararlılıklarının düşük olması bir dezavantajdır. Bu nedenle özel sır ve fırın sıcaklığı gerektirirler.

Bir diğer grupta ise kadmilyum pigmentleridir. Bu pigmentler metal oksitler olmayıp aksine sülfid selenidlerdir. Örneğin; opak parlak kırmızı ve oranj tonlar bunlara özgüdür. Bu tür pigmentler genellikle emaye ve dekor boyalarında da kullanılırlar.

Sıklıkla kullanılan pigment türü spinel yapıli pigmentlerdir, pigmentlerin sır içinde çözünmeleri söz konusu değildir. Bu nedenle, pigmentler sırla etkilenmemeli, yüksek sıcaklıklarda kararlı olmalı, fırın atmosferinden etkilenmemelidir.

Pigment üretiminin amacı basit metal oksitleri kimyasal bir reaksiyonla istenilen kristal yapıya dönüştürmektir. Karıştırma, kalsinasyon, tane boyutu küçültme gibi üretim kademeleri mevcuttur.

Pigmentler değişik kompozisyonlu sırlarda farklı renkler vermektedirler. Genellikle opak sırlarda daha açık transparan sırlarda daha koyu renkler elde edilir.

### 1.1. Seramiğin Tanımı

Seramik sözcüğü genellikle tabak, çanak-çömlek, biblo gibi eşyaların tanımlanmasında kullanılır. Fakat duvar ve yer karoları, yapı tuğlaları, yüksek gerilim izolatörleri ve cam ürünleri de seramik malzemeler sınıfına girer. Bunun

da ötesinde nükleer reaktörler, uzay araçları, elektronik malzemeler, pompalar, metal işleme fırınları, optik cihazlar, koruyucu kaplamalar gibi özel bazı uygulama alanlarında karşımıza seramikler çıkar. Haberleşme, inşaat, ulaştırma, kuvvet santralleri, sağlık teşkilatı, uzay araştırma ve tıp gibi teknolojinin önemli alanları gelişmelerini bir ölçüde seramik teknolojisine borçludurlar.

Seramik, geleneksel anlatım dili ile şu şekilde tanımlanır: Organik olmayan malzemelerin oluşturduğu bileşimlerin, çeşitli yöntemler ile şekillendirildikten sonra, sırlanarak veya sırlanmayarak sertleşip dayanıklılık kazanmasına varacak kadar pişirilmesi bilim ve teknolojisidir.

Günümüzde seramiğin tanımı şöyle yapılabilmektedir: Metal ve alaşımları dışında kalan, inorganik sayılan tüm mühendislik malzemeleri ve bunların ürünlerinden olan her şey seramiktir.

Daha genel bir tanımda “tabii veya sentetik minerallerden üretilen ürünler” şeklinde de olabilir. Oldukça önemli miktarda karbürü, nitrürlü ve borlu seramikler üretilmesine rağmen önemli seramiklerin çoğu kompleks oksitleri ve silikatları içerir.

Tabii olarak oluşan seramiğin örneği olarak, tabiatта yaygın olarak bulunan ve elektrik izolasyonunda kullanılan mika minerali gösterilebilir. Fakat seramiklerin büyük çoğunluğunu insan emeği ile üretilen materyaller oluşturur.

Teknolojik açıdan seramik sözcüğü için, anorganik maddelerin dikkatlice hazırlanıp harmanlanması, biçimlendirilmesi ve kurutularak pişirilmesi yoluyla elde edilen ürünlerdir şeklinde bir tanımlama yapmak mümkündür.

Seramik üreticisinin başlıca hedefi, bitmiş ürünün kullanım amacına göre spesifik bazı özelliklere sahip olmasını sağlamaktır. Bunu sağlamanın sırrı da, üretim basamaklarının önemli noktalarını dikkatlice kontrol etmekte yarar.



Kısaca günümüzde sırlar;

- i) Gazlara dayanıklı malzeme yapımı,
- ii) Çekici ve dekoratif malzeme yapımı,
- iii) Kolay temizlenebilir yüzeyler yaratmak,
- iv) Dayanımı arttırmak,

v) Malzemenin elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerini geliştirmek amacı ile kullanılmaktadır.

Genel kural olarak sırların, genişleme özellikleri açısından bünye ile uyuşum halinde olmaları gerekir. Bu anlamda bünyelerin değişik kimyasal ve fiziksel nitelikleri olduğu göz önüne alınırsa değişik bileşimde kullanılması gereği açıktır.

## 2. SIR BİLEŞENLERİ

### 2.1. Sır Hammaddeleri ve Özellikleri

Sır yapımında kullanılan hammaddeler Lewis asit-baz kuramına göre üç gruba ayrılırlar:

- i) Bazlar : Eritici olarak kullanılırlar. RO ve R<sub>2</sub>O kimyasal formüllerini içerirler (Na<sub>2</sub>O, CaO gibi).
- ii) Amfoterler: Hem asidik, hem bazik özellik gösterirler. R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiminde olup, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> genel temsilcileridir.
- iii) Asitler : RO<sub>2</sub> kimyasal formülünü içerirler. SiO<sub>2</sub> genel temsilcileridir.

#### 2.1.1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alüminyum Oksit)

Her sırda yer alan temel bir maddedir. Hem asitlik, hem de bazlık özellikleri nedeni ile silika veya bazik oksitlerle tepkime oluşturabilir. Oksijen oranının sırda ayarlanmasında ve bu yolla da geri kristallenmeyi engellemede kullanılır. Sır karışımına kaolen, kil feldspat şeklinde katılır ve sırda sıcaklığa dayanım sağlar. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ayrıca mekanik direnci artırır, ısıl genleşmeyi azaltır ve sertlik verir. Sırda alümina miktarı sırnın bünye ile olan ilişkilerini düzenler. 0,1-0,2 mol'den daha düşük Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren sırların bünyeyi aşındırdığı gözlenmiştir.

#### 2.1.2. PbO (Kurşun Oksit)

Sırların hazırlanışında başta ucuzluk olmak üzere birçok özelliği ile kullanılan en yaygın eritkenlerden biridir. Sırnın içine katılması ile silikat eriyiğinde şu etkiler gözlenir:

- i) Kırınım katsayısının yüksekliğinden ötürü sıra yüksek parlaklık verir,
- ii) Alkalilerle karşılaştırıldığında sırnın genleşme katsayısını düşürür,
- iii) Sır eriyiğinin viskozitesini düşürür,
- iv) Sırnın gerilme yeteneğini artırır.

Düşük sıcaklıklarda silika ile tepkimeye giren PbO orta sıcaklıklarda da kullanılabilir. Kullanılmasındaki en büyük engel zehirli olmasıdır. Bu durum gerek kullanılan seramik için gerekse sırlı malzemeyi kullanan kişi için sakıncalıdır. Ayrıca kurşunlu sırlar dikkatsiz pişirmelerde çok kolay indirgenerek siyah-gri bir renk verebilirler.

### 2.1.3. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Bor Oksit)

Bor oksit sır örgüsünde yer alış açısından silikaya benzer özellikler taşır. Ancak sır bileşimlerinde kullanılan bütün hammaddeler için son derece kuvvetli bir eritkendir. Sisteme borik asit veya boraks şeklinde katılabilir. Ancak bu şekli ile suda çözünürlüğünden sırça yapımı zorunludur. Sırın içine kolemanit (Ca-Borat) olarak katılırsa kolemanitin suda çok düşük olan çözünürlüğünden ötürü sırça yapımı gerekmez. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sır eriyiğinde viskoziteyi düşürür ve parlaklık verir.

### 2.1.4. K<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>O (Potasyum Oksit ve Sodyum Oksit)

Bu iki alkali oksit yine B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi eritken olarak kullanılır. Sodyum bütün bazlar arasında en yüksek ısıl genişleme katsayısına sahip olanıdır. Diğer bazlara oranla sırın gerilme dayanımını ve elastikliğini düşürür. Buna karşın eritme gücü çok yüksektir. Sırın içine boraks veya soda feldspat olarak katılır K<sub>2</sub>O ise daha fazla kullanılan bir eritkendir. Sodadan daha dayanıklı ve daha parlak sırlar verir.

### 2.1.5. CaO (Kalsiyum Oksit)

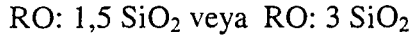
Her sırda yer alan temel hammaddelerden biridir. Çünkü SiO<sub>2</sub> bütün oksitlerle özellikle bazlarla tepkimeye girerek kompleks silikatları yani sır örgüsünü oluşturur. Bu silikatlar aşağıdaki özellikleri içerirler:

- i) Çeşitli sıcaklıklarda oluşarak istenen optik ve mekanik özellikleri sağlarlar,
- ii) Sırın gaz, su, asit, alkali çözeltilerine karşı yüksek direnç gösterecek şekilde oluşmasını sağlarlar,
- iii) Cam yapısının temelini oluştururlar.

## 2.2. Sır Bileşimlerini Belirleyen Faktörler

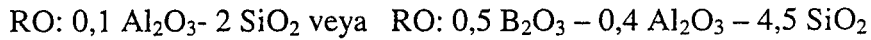
Sır hazırlama ve uygulama yöntemi, bileşeni belirleyen etkenlerden biridir. Bileşenler sulu ortamda oldukça ince öğütülerek bünye üzerine püskürtülürler. Bu nedenle bileşimde kullanılan hammaddelerin suda çözünür olmaması gerekir. Daha sonra kurutularak pişirilen sırnın ise istenilen sıcaklıkta erimesi gerekir. Tek pişirme işlemi uygulanacak olan malzemelerde sır ve bünye beraber olarak aynı koşullarda olgunlaşabilmelidir. Sır eridikten sonra bünye ile beraber soğumaya başlar. Bu süreç sırasında sır ve bünye tepkimeye girerek ara tabakayı oluştururlar. Sırın sağlamlığı açısından çok önemli olan bu bölgenin oluşabileceği bir bileşim ikinci genel koşuldur. Soğutma ile beraber sır bünye üzerinde yavaş yavaş katılaşmaya başlar. Eğer sır ve bünyenin genleşme katsayıları yeterince uyuşmuyorsa sırda çatlama kavrama gibi kusurlar gözlenebilir. Sırlar temel özellik olarak camdır ve camsı fazı oluşturan oksitler bileşimde önemli yer tutar. Hazırlanan sırlara örnek olmak üzere aşağıdaki formüller mol bazına göre verilebilir.

Düşük sıcaklık sırları:



(RO grubu PbO ile alkali karışımları içerir)

Sert sırlar:



(RO grubu PbO, alkali, toprak alkalileri içerir)

## 2.3. Sır Cinsleri

Sırların sınıflandırılabilmesi için ancak birkaç özelliğinin ortak olması gerekir. Bu nedenledir ki sırlar amaçlanan özelliklerine göre pişme sıcaklığı, rengi, bileşimine dayanılarak çok çeşitli şekilde sınıflandırılabilir. Buna göre sırların sınıflandırılması:

- i) Erimesine göre,
- ii) Bileşimine göre,
- iii) Kullanıldığı malzemeye göre,
- iv) Yapıldığı yere göre,
- v) Yapılma ve uygulanma şekline göre,
- vi) Dış görünüşlerine göre olabilir.

Bütün bu farklı özelliklerin yanında tek ortak özellik bütün sırların süspansiyon halinde hazırlanmaları ve uygulanmalarıdır.

### 2.3.1. Renkli Sırlar

Sırların rengini etkileyen etkenlerin başlıcaları:

- i) Renk verici madde,
- ii) Sırın pişme sonrası bileşimi,
- iii) Fırın atmosferi,
- iv) Pişme sıcaklığıdır.

Bu etkenlerden herhangi bir, iki veya üçüncü sabit tutup diğerinin değiştirilmesiyle farklı renkler oluşur. Renkli sır yapmak için uygulanan en iyi yöntem ilk önce iyi bir renksiz sır seçimi ve sonra da renkli oksitin veya boyar bileşiğin %1-10 miktarında katılmasıdır. Elde edilen bu karışım sırçalaştırılır ve öğütülerek çeşitli oranlarda esas sıra katılırsa daha homojen bir karışım elde edilebilir.

### 3. RENK NEDİR?

Işığın belli bir dalga boyu aralığında tercihli olarak absorplanması sonucu transparan malzemeler renkli görünürler. Malzemedan geçirilen dalga boyları kombinasyonu sonucunda renk ayırt edilir. Eğer absorpsiyon bütün görünür dalga boyları için eşitse malzeme renksiz görünür.

Genellikle her tercihli absorpsiyon elektron uyarılması ile olur. Böyle bir durumu içeren yarı iletken malzemelerin bant boşluğu görünür ışık için (1,8 eV-3,1 eV) foton enerji dağılımını içine alır. Bunun sonucunda, görünür ışığın bant boşluk enerjisinden ( $E_g$ ) daha büyük enerjilere sahip olan kısmı değerlik bandı ile iletkenlik bandı arası elektron taşınımı ile tercihli absorplanır. Uyarılmış elektronların kendi orijinal düşük enerjili durumuna geri dönmeleri esnasında absorplanan ışığı bir kısmı geri verilir. Geri dönme olayı bu absorpsiyon ile aynı frekansta olma zorunda değildir. Işığın yayını ve elektron geçişleri esnasında frekans ve birleşmiş enerji düşebilir. Bunun sonucunda renk, geçen ve geri yansıyan ışığın frekans dağılımına bağlıdır.

Örnek olarak kadmiyum sülfürün (CdS) sahip olduğu bant boşluğu enerjisi 2,4 eV civarındadır. Bundan dolayı CdS, enerjileri 2,4'ten büyük fotonları absorplar. Bu enerjiler de görünür spektrumun mavi ve menekşe rengi kısmına uyarlar. Enerjilerinin bir kısmı da ışığın sahip olduğu diğer dalga boylarından ışın yayacaktır. Absorbe olmayan görünür ışığın içerdiği fotonların enerjisi 1,8 eV ile 2,4 eV arasındadır. Neticede CdS sarı-portakal rengini alır.

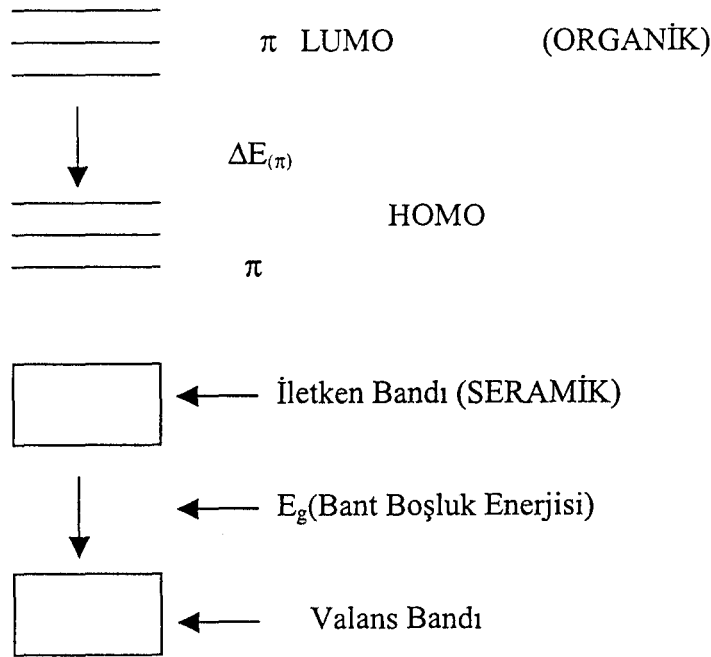
Yalıtkan seramiklerde belirli safsızlıklar iletken olmayan bant boşluğunda yeni enerji seviyeleri yaratırlar. Burada fotonların sahip olduğu enerji bant boşluğunu geçmek için gereken enerjiden daha düşük seviyededir. Ama elektron uyarımında empürite atomların ya da iyonların bulunması sonucunda absorpsiyon gerçekleşir.

Örnek olarak yüksek saflıkta ve tek kristal alüminyum oksit ya da safir renksizdir. Yakut göz alıcı bir kırmızı renge sahiptir. %0,5 ve %2 krom oksit katılmış safirde,  $Cr^{+3}$  iyonu  $Al_2O_3$ 'ün kristal yapısı içinde  $Al^{+3}$  iyonunun yerini

alır ve safirin geniş enerji bant boşluğunun içinde empürite seviyesi meydana getirir. Empürite seviyelerinden elektron taşınmaları sonucunda belirli dalga boyları absorplanır. Safir için görünür spektrumun dalga boyunun üstünde

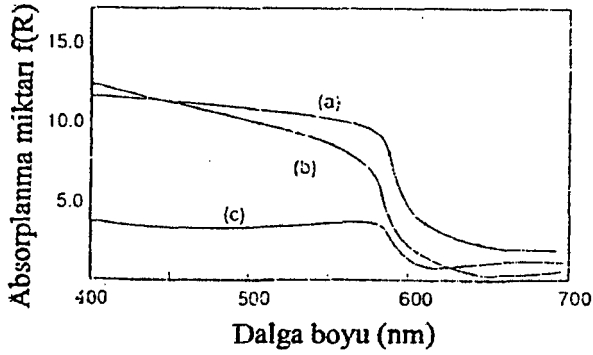
geçirgenlik nispeten sabittir ve bu malzemenin renksiz olduğu varsayılır. Bununla birlikte yakutlar kuvvetli absorpsiyon pikleri meydana getirir. Bu bölgeler mavi-menekşe rengi bölgesi ve diğeri sarı-yeşil rengi bölgeleridir [3].

Bilindiği gibi, organik pigmentlerin kırmızı rengi pek çok  $\pi$ - $\pi$  geçişinden kaynaklanan absorpsiyon ile sağlanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda oluşan moleküller orbital (HOMO) ve daha düşük derecelerde oluşmayan moleküller orbital (LUMO) arasındaki enerji farkı yaklaşık 550 nm'de ışık absorpsiyonuna karşılık gelen enerji olmalıdır. Bakır kırmızısı ve camın rengi  $\text{Cu}_2\text{O}$ 'nun iletken bandı ve valans bandı arasındaki elektron geçişinden kaynaklanmaktadır. Bant boşluk enerjisi yaklaşık 550 nm'ye karşılık gelmelidir. Bu enerji dezavantajları Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



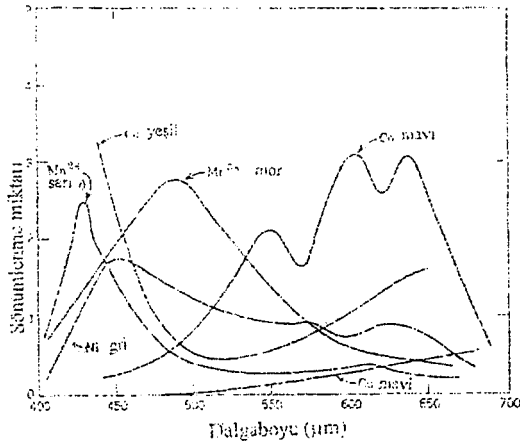
Şekil 3.1. Kırmızı pigmentler için enerji düzeyi diyagramı

Kırmızı seramik pigmentleri ligand anyonundan metal iyonuna yük transferiyle gelişen renkler selen kırmızısı ve mercan pembesidir. Diğer bir deyişle mekanizma valans bandından iletken bandına elektron uyarımını gerektirir.



Şekil 3.2. Kırmızı Renklerin Yansıma Spektrası a) Selen Kırmızısı b)  $Fe_2O_3$   
c)  $Cu_2O$

Şekil 3.2 tipik kırmızı seramik renklerinin yansıma spektrasını göstermektedir. Bu spektra 400 ve 500 nm arasında düz bir bölge ve 550 nm'den daha yüksek dalga boylarında aniden azalan bir bölge ile karakterize edilmektedir [1].



Şekil 3.3. Cam içerisindeki iyonların dalga boylarına karşılık sönümleme miktarları

Geçiş metal iyonu öncelikle temel fazın kristal alan mukavemetine bağlı olarak çeşitli renkleri üretir. Buna örnek olarak  $Al_2O_3$ 'ya  $Cr^{+3}$  takviyesi gösterilebilir. Cr içeriğinin artması  $Al_2O_3-Cr_2O_3$  katı çözeltisinin latis



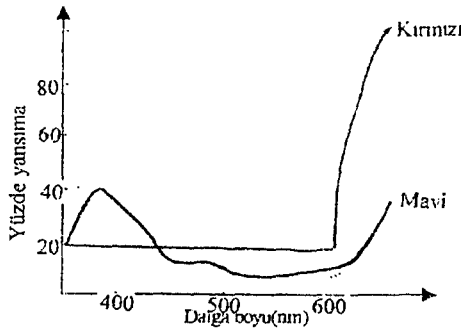
konsantrasyonunun artmasına neden olur. Sonuçta  $Cr^{+3}$  iyonu etrafında kristal olan mukavemetinin azalmasıyla sonuçlanır. Böylece,  $Al_2O_3$ 'da  $Cr^{+3}$ 'ün renklendirici etkisi mordan, morumsu kırmızıya ve sonuçta yeşil içeriğine doğru değişir.

Renklendirici iyonlar genellikle valans değerlerinin değişebilirliğine işaret eden iyi bir katalistleyici gibi davranırlar. Yeni seramik renklendiricilerin tasarımında değerlik değişebilirliği öncelikle kabul edilen bir durumdur.

Kristal ve minerallerdeki renkler takviye ya da impürite atomlarının güçlü bir fonksiyonudur. Örneğin yakutlar kırmızı ve safirler mavidir. Her ikisi de genelde  $Al_2O_3$ 'tür. Cr iyonlarıyla takviye edilen  $Al_2O_3$ , birlikte kırmızı rengi, safirde de Ni takviyesi ile mavi rengi vermektedir. Yakutlar kırmızı, saf  $Al_2O_3$  transparan olduğundan, Cr iyonları mavi ışığı absorplaması sonucu yakut kırmızı renkte görünür.

Gelen fotonun enerjisi d orbitalleri arasında enerji farkını kapatacak kadar olursa absorpsiyon oluşacaktır ve elektronlar düşükten yüksek enerji düzeyine çıkacaklardır. Seramik ve camlarda gözlenen çeşitli renk artışını sağlayan bu enerji yükselmesidir [5].

Seramik kaplamanın ışık üzerindeki etkisi onun yansıma eğrisine bağlıdır. Bu eğri malzemeden her bir dalga boyunda yansıyan ışığın bölümlerini gösterir.



Şekil 3.4. Kırmızı ve mavinin yansıma eğrisi [6].

### 3.1. Renk Oluşum Mekanizmaları

#### 3.1.1. Kırınım

Işığın transparan malzemenin içinden geçerken hızı düşer, bunun sonucunda ara yüzeyde kırınım meydana gelir. Maddenin kırınım indisi ( $n$ ), değeri vakumdaki hızının ( $c$ ), ortamdaki 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. Herbir renk farklı miktarlarda kırılarak camdan geçer ve bu olay renk çeşitlemesi ile sonuçlanır [7].

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 [7].

Bazı seramikler için kırınım şöyledir:

Kuars = 1.55, spinel = 1.72, periklas = 1.74, korund = 1.76, zirkonyum oksit = 2.40, zirkon = 1.85'dir.

#### 3.1.2. Yansıma

Işık yayını, kırınım indisi farklı bir ortama geçtiğinde ışığın bir kısmı yüzeyden yansıtılır. Yansıma oranı ( $R$ ), gelen ışığın yüzeyden yansıma oranı ile ifade edilir (Eşitlik 2.2).

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

Burada  $I_0$  ve  $I_R$  sırasıyla gelen ve yansıyan ışınların şiddetini ifade eder. Eğer gelen ışık ara yüzeylere dik geliyorsa;

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

Burada  $n_1$  ve  $n_2$  iki farklı ortamın kırılma indisleridir. Eğer gelen ışık ara yüzeye normal gelmiyorsa ( $90^\circ$ ), R ışınının geliş açısına bağlı olacaktır. Işık havadan katıya (s) geçtiğinde havanın kırılma indisine 1'e çok yakın olacaktır.

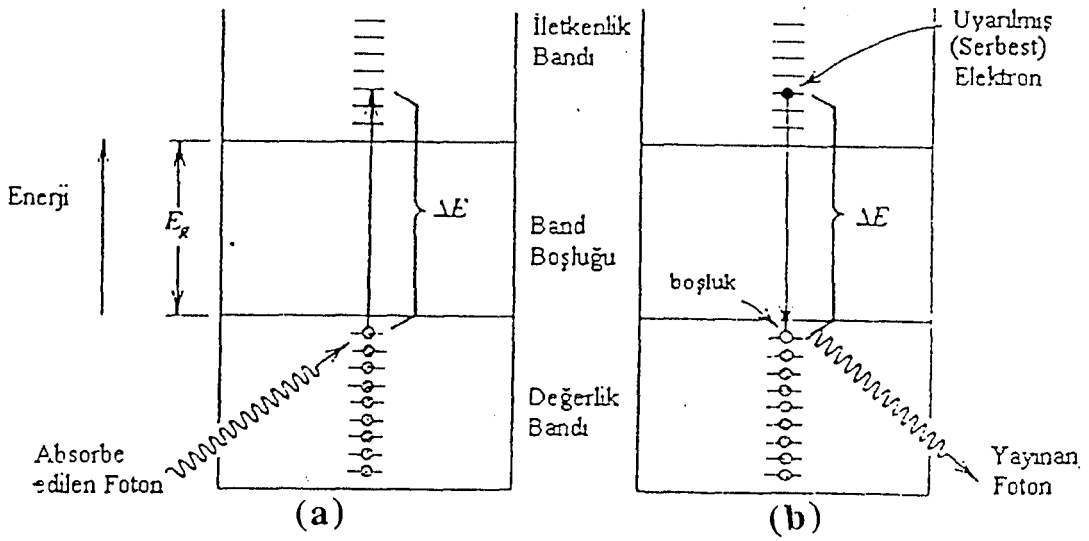
$$R = [(n_s - 1) / (n_s + 1)]^2 \quad (2.4)$$

Sonuçta katının kırılma indisi arttıkça yansıma da artar.

### 3.1.3. Absorbsiyon (Soğurma)

Metalik olmayan malzemeler görünür ışıktaki opak ya da geçirgen (transparan) olabilirler. Bu malzemeler transparansa eğer genelde renkli gözükürler. Üç temel mekanizma ile bu malzemeler ışık radyasyonunu absorblarlar. Birinci mekanizma elektronik polarizasyondur. Elektronik polarizasyon tarafından oluşan absorpsiyon 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 absorpsiyon oluşmaktadır.

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 3.5. a) Metalik olmayan malzemeler için foton absorpsiyon mekanizması b) Bant boşluğu boyunca direkt elektron geçişi ile ışık fotonunun yayınımlı [7].

Elektronun uyarılması ile ışık fotonu absorblanır. Uyarılma enerjisinin ( $\Delta E$ ) absorbe edilen fotonun frekansı ( $\nu$ ) ile olan ilişkisi aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$\Delta E = h\nu \quad (2.5)$$

Bu uyarılmalar ve ona bağlı absorpsiyon sadece fotonun enerjisi band boşluğunun enerjisinden ( $E_g$ ) büyük olduğu durumlarda gerçekleşir.

$$h\nu > E_g \quad (2.6)$$

$$hc / \lambda > E_g \quad (2.7)$$

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

$$E_g(\min) = h.c / \lambda_{\max} \quad (2.8)$$

$$E_g(\min) = (4,13 \times 10^{-15} \text{ eV.s}).(3 \times 10^8 \text{ m/s}) / 7 \times 10^{-7} \text{ m}$$

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

Görünür ışığın minimum dalga boyu,  $\lambda_{\min}$ , 400 nm civarındadır. Görünen ışık absorpsiyonu için  $E_g(\max)$  aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$E_g(\max) = h.c / \lambda_{\min}$$

$$E_g(\max) = (4,13 \times 10^{-15} \text{ eV.s}).(3 \times 10^8 \text{ m/s}) / 4 \times 10^{-7} \text{ m}$$

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

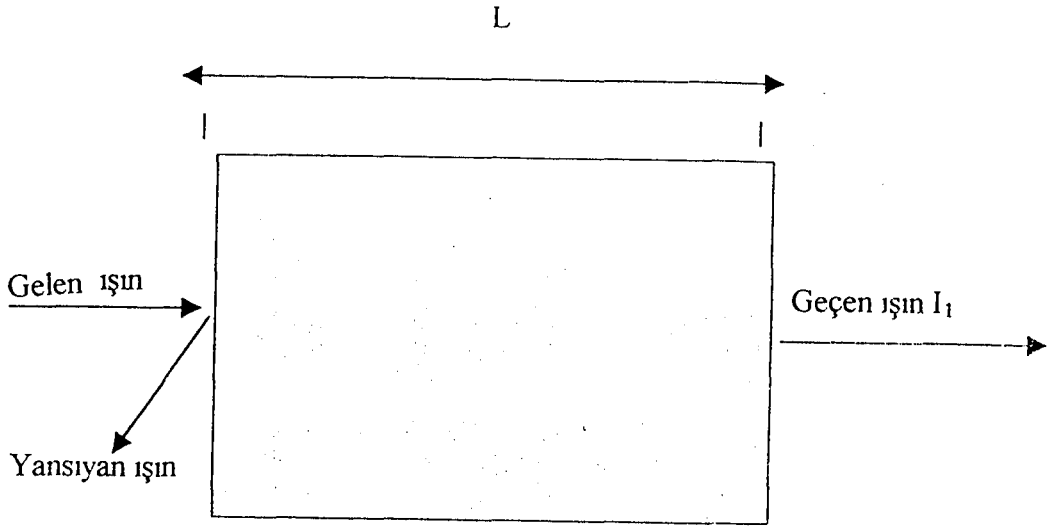
Bu sonuçlar ışığında bütün görünür ışık elektronları, değerlik bandından iletken bandına geçmesiyle absorblanır. Yarı iletken malzemeler 1,8 eV'dan daha düşük bant boşluğu enerjisine sahiptirler, sonuçta bu malzemeler opaktır. Görünür spektrumun sadece bir kısmı 1,8-3,1 eV arasında bant boşluk enerjisine 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 transparan ya da renksiz görünürler.

### 3.1.4. Geçirgenlik

Saydam bir katıdan ışık geçirildiğinde absorpsiyon, yansıma ve geçirme olayları aşağıda Şekil 3.6'da gösterildiği gibidir. Gelen ışık demetinin şiddeti  $I_0$ , numunenin kalınlığından ve absorpsiyon katsayısından ( $\beta$ ) etkilenir. Arka yüzeye geçen ışığın şiddeti  $I_T$ 'dir.

$$I_T = I_0 (1-R)^2 e^{-\beta t} \quad (2.9)$$

Burada;  $\beta t$  yansımayı tanımlar. Numunenin bulunduğu ortamın ön ve arka yüzeyde aynı olduğu varsayılmaktadır.



**Şekil 3.6.** Gelen Işığın 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 ışık için sırasıyla 0.90, 0.05 ve 0.05'tir. buna karşılık 0.05  $\mu\text{m}$ 'lik için sırasıyla 0.5, 0.48 ve 0.02'dir [7].

### 3.2. Renk Değerleri ve Renk Ölçüm Yöntemleri

Renk, 3 koordinatlı sistemlerle açıklanır (Şekil 3.7). 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

renği ayırt edecek üçüncü bir boyut olmalıdır. Bu da grileşmeden hareketle kroma adı verilen renk berraklığıdır.

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 [6]. Bunların en önemlisi doğal gün ışığı yerine geçen  $D_{65}$ 'dir. CIE aynı zamanda standart bir gözlemci belirlemiştir. Bu standart gözlemciyi tariflemek için bir kaç 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, nesnelere gelen yansımanın verdiği bilgilerden, standart aydınlatmanın güç dağılım etkisinden ve standart gözlemcinin renk karıştırma fonksiyonundan hesaplanır.

$$X = \sum P_i \cdot R_i \cdot X_i \quad Y = \sum P_i \cdot R_i \cdot Y_i \quad Z = \sum P_i \cdot R_i \cdot Z_i \quad (2.10)$$

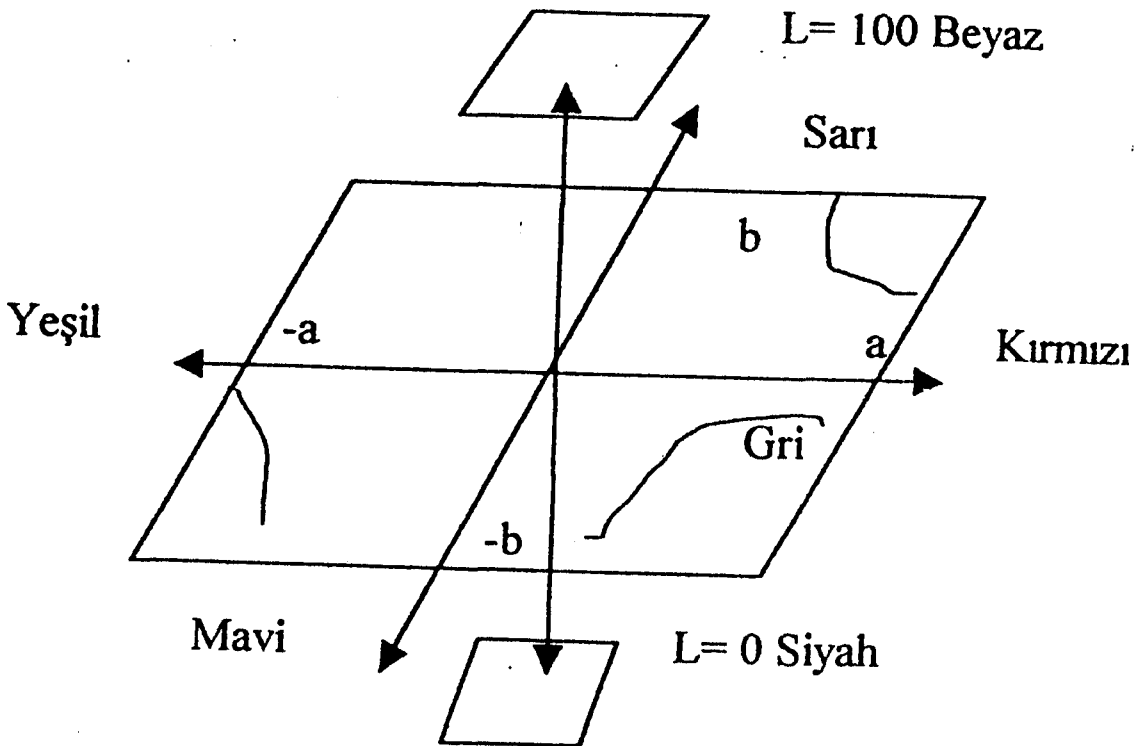
Burada, P, güç dağılım fonksiyonu, R, yansıma bilgisi,  $X_i$ ,  $Y_i$ ,  $Z_i$ , renk karıştırma fonksiyonudur. Seramik kaplamalar gibi yansıyan objelerle çalışırken  $Y = 100$  değeri bütün frekanslarda, ideal floresan olmayan beyaz yansımasını gösterir.

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

$$X = \frac{X}{X+Y+Z} \quad Y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad Z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (2.11)$$

Bu değerler rengin açıklığı konusunda bilgi verir. Bugün seramik endüstrisinde kullanılan en yaygın yöntem zıt renk koordinatlarıdır. Zıt renk koordinat sisteminde bir renk aynı anda kırmızı ve yeşil olamaz veya aynı anda sarı ve mavi olamaz. Bunun yanısıra 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” pozitif ise kırmızı, negatif ise 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 3.7).



Şekil 3.7. Renk sistem diyagramı [6].

Bugün en çok kullanılan renk sistemi Hunter'in 1942'de tanıttığı bir sistemdir. Seramiğinde içinde olduğu bir çok endüstri bunu kabul etmiştir. Bu gün bu değerler L, a, b değerleri olarak biliniyor. Görsel renk değerlendirilmelerini 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 cihazı ile bu değerlerin hesaplanabilmesidir.



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.

Bu gün daha çok kullanılan yöntem kısaltılmış spektrofotometredir. Bu yöntemde ölçümler spektrumun 10-20 nm 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 [6].

Kolorimetre: Kolorimetreler 3 geniş data noktasından ölçüm alarak gözü simüle etmeye çalışan 3 veya 4 renkli ışık kullanılarak 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 [6].

#### 4. SIRIN RENKLENDİRİLMESİ

Renkli sırlar umumiyetle sıra renk veren basit metal oksitlerin veya birkaç metal oksidin birleştirilmesi ile elde edilen seramik boyaların sıra ilavesi ve iyice dağıtılması ile elde edilirler [8]. Bir sırnın renklendirilmesinde etkili olan çeşitli faktörler vardır, bunların en önemlileri şunlardır:

1. Renklendirici maddenin türü ve kullanma oranı
2. Renklendirilecek olan sırnın bileşimi
3. Renklendirilmiş olan sırnın piştiği fırının atmosferi
4. Renklendirilmiş olan sırnın pişme sıcaklığı [9]

Daha önceden spinel haline getirilmiş olan seramik boyaları bu tesirlere daha dayanıklıdır [8]. Aşağıda, renk veren oksitlerin muhtelif şartlarda verecekleri renklere işaret edilecektir.

Örtücülük veren oksitlerde dahil olmak üzere, tüm renk veren oksit ve boyaların katkı oranlarına göre sırların bazı özelliklerini değiştirdiklerini de bilmek gerekir. Örneğin, sırnın erime sıcaklığının düşmesi veya sırnın genleşme katsayısının büyüyenek sır çatlaklığının ortaya çıkması gibi.

Renklendirilecek normal saydam bir sırnın yumuşak bir sır olması, renklendirmede büyük avantaj sağlar. Bunun nedeni, renk veren oksitlerin yumuşak sır ortamlarında daha iyi dağılmalarıdır.

Daha az akışkan sırlar, renk veren oksitler için iyi bir dağıtıcı ortama sahip değildirler. Bu tür sırlarda iyi bir renklendirmeyi sağlamak amacı ile, renk veren maddelerin oksitleri yerine diğer bazı bileşiklerinin kullanılması yararlıdır. Örneğin,  $MnO_2$  yerine, mangan karbonat veya manganlı bir sırçanın kullanılması gibi.

Renk verici maddenin sır içinde iyi bir dağılım göstermesi gerekir. Bunu sağlamak amacı ile, sır ile renk veren maddelerin iyi bir şekilde öğütülmesi sağlanmalıdır. Bazı seramik boyaları, çok uzun süren öğütme ile boyama güçlerini

yitirirler. Bu nedenle, bu boyalar sır değirmenine, sır belli bir süre öğütüldükten sonra ilave edilirler.

Sırların boyanmasında kullanılan boyalar, çok ince taneli olduklarından, sır içinde daha iyi dağılırlar. Genelde seramik boyaları sırda dağılarak, renk veren oksitler ise çözünerek renklendirirler (Krom oksit ve kalay oksit sırda dağılarak renk verirler) [9].

#### **4.1. Sırın Renklendirilmesinde Kullanılan Oksitler**

##### **4.1.1. Krom oksit ( $Cr_2O_3$ )**

Bilhassa yüksek sıcaklıkta gelişen sırlarda yeşil renk elde edilmesinde kullanılır. Sırın erime sıcaklığını yükseltir. Krom oksitle yeşile boyanması istenen sırlarda çinko oksit bulunmamalıdır. Aksi halde sır, hoş görünmeyen gri yeşil bir renk alır [8].

Normalde krom yeşil renk vermesine rağmen; kırmızı kristalin etki, yüksek kurşunlu, düşük alüminalı 800-900°C de olgunlaşan bir sıra krom oksidin ilavesi ile elde edilebilir, fakat böyle bir sırın kararlılığı endüstriyel kullanımı engeller. Çinko oksidin, krom oksit içeren bir sıra ilavesi kahverengi tonlarının gelişmesine neden olur, eğer böyle bir sır yüksek miktarda kurşun içeriyorsa sarı bir renk oluşur [10]. Silisyum dioksit bakımından fakir sırlarda  $Cr_2O_3$  sarı renk verir [11].

Kalay oksit, yüksek miktarlarda toprak alkali oksitleri ve silika içeren sırlarda pembe rengi %0,5-1,5 krom oksit ilavesiyle gelişir. 1100°C üzerindeki sıcaklıklarda, krom oksit içeren sırlarda, uçuculuğundan dolayı fırın atmosferinde bu oksit kaybolur. Kalayla etkileşen (opak) sırlar pembe renk veya çinko oksit içeren sırlarla kahverengi tonlarını verir. Bu etki “krom parıltısı” olarak bilinir.

#### 4.1.2. Demir Oksit ( $\text{FeO}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

Genel olarak sırlarda oksitleyici pişirimlerde, demir oksit ile, katkı oranlarına göre, sarı kahverengi, kızıl kahverengi, şarap kırmızısı renkler elde edilir. İndirgeyici atmosferde ise, gri-mavi ve koyu gri renk tonları elde edilir [9].

Demir oksitin kırmızı, turuncu, sarı, yeşil içerisinde 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 [12].

Demir oksit ile doyurulan bir sırda, bakır ve mangan oksitler ile doyurulan sırlarda ortaya çıkan metalik görünümün yerini, pürüzlü mat bir yüzey görünümü alır.

Şarap kırmızısı rengin elde edilmesinde, alkalili-borlu seramik sırlarında ve emaye sırlarında demir oksidin verdiği renkten yararlanılır.

Sırdaki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün artmasıyla orantılı olarak, demirin verdiği sarı tonlar kahverengiye,  $\text{SrO}$ ,  $\text{CaO}$  ve  $\text{BaO}$  katkıları ile de sarımtırak kahverengiye dönüşür.

Demir bileşikleri ile renklendirilmiş sırlarda  $\text{TiO}_2$  katkısı ile koyu kahverengi,  $\text{SnO}_2$  katkısı ile de kızıl kahverengi tonlar elde edilir.

Bol kurşunlu sırlarda antimon oksit ile elde edilen sarı renk,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katkısı ile turuncu-kırmızıya dönüşür.

Çinko-baryum matı sırlarda, özellikle redüksiyonlu pişirimlerde, yaklaşık %0,5-1,0  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katkısı ve sırda eser denecek kadar az  $\text{NiO}$  bulunması ile, seladon yeşili adı ile tanınan renk elde edilir.

Aventürin türü kristal sırlar, demir ile elde edilebilen ve en çok tanınan bir artistik sır türüdür. Aventürin sırlar elde edebilmek için, bol alkalili ve kuvarslı sırların demir oksit ile doyurulması ve bu arada sırdan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ünün büyük ölçüde uzaklaştırılması gerekir. Aventürin sırlarda oluşan kırmızı-bakır rengi kristaller,

diğer artistik sırlarda oluşan kristallerin aksine, sır yüzeyinde değil, sırnın içine gömülmüş bir görünümde dirler [9].

#### 4.1.3. Kobalt Oksit (CoO)

Sırlarda %1-2 oranındaki kobalt oksit ilavesi ise koyu mavi ve siyah renk oluşturur. Kurşunlu ve alkalili sırlarda canlı ve parlak bir görüntü verir. Kobalt oksitin dezavantajı yüksek renk yoğunluğundan dolayı pişmiş ürünlerde ufak lekeler oluşturmasıdır. Bu problemi gidermenin bir yolu kobalt oksit yerine ince taneli kobalt karbonat kullanmaktır. Zafir % 7-10 kobalt oksit 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 [13].

Kobaltın arsenat ve fosfat bileşikleri ile sırlarda MgO'in de varlığı ile, mavi-mordan koyu mora dek değişebilen renk tonları elde edilir.

Titan ile belli ölçülerde matlaştırılmış sırlar, kobalt ile renklendirildiklerinde, gri-maviden yeşile kadar değişik renkler ortaya çıkar.

Kadmiyum sarısı sırlara %0,5 kadar CoO katkısı, rengin sarıdan parlak yeşile dönüşmesini sağlar [9].

Normal saydam bir sırnın siyaha boyanmasında, başta kobalt oksit olmak üzere demir, krom ve mangan oksitlerin belirli oranlarda birlikte kullanılmalardan yararlanır.

CoO kristal sırlarda iyi bir kristal oluşturucu olarak da kullanılır.

Kobaltın oksitlerinin çeşitli değerliliklerinin sır içinde uğradığı değer değişikliklerinin neden olduğu oksijen çıkışı, sır yüzeyinde iğne deliklerine yol açar [9].

#### 4.1.4. Nikel Oksit (NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Sırlara nikel oksit veya nikel karbonat şekillerinde katılır. Mat sırlara NiCO<sub>3</sub> katkısı, kolay çözünebilirliği açısından daha avantajlıdır.

Büyük bir yüzey gerilimine sahip olan nikel, fazla katkılarında sırda da aynı olaya neden olur ve sır toplanma gösterir. Özellikle sırda bulunan ZnO'in varlığı da bu olayı hızlandırır [9].

Nikel oksitin sıra ilavesiyle kahverengi-haki renk elde edilir. Elde edilen renk çok kararlı değildir. Nikel oksitin en faydalı kullanımını diğer pigmentlerle birlikte modifiye edici olarak tercih edilmesidir. Örneğin krom ile nikel oksitin birleşimiyle yumuşak bir gri-yeşil renk elde edilir. Yüksek miktarlarda ilave edildiğinde refrakterlik özelliğinden dolayı sırnın olgunlaşmasını sağlar. Pişme sırasında oksidasyon durumunu değiştirdiğinden sırda hava kabarcığına sebep olabilir [13].

NiO, gri-yeşil, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> siyah, nikel karbonat açık yeşil verir. Çinko bakımından zengin sırlarda açık cam göbeği, deniz yeşili ve kısmen de pembe renkler elde edilir. Nikel bileşikleriyle 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 bağdaşmaya bilir. Bu durumda çözüm olarak feldspat ilave edilebilir [14].

Bünyesinde kurşun bulunduran sırlar, nikel ile renklendirildiklerinde, pişirmenin hızlı yapılması sonucu, sırda kaynama ortaya çıkar. Önlem olarak, sır pişirme süresini uzatarak, pişirim hızını azaltmak ve kurşun yerine kısmen alkali almak yararlıdır.

Çinkoca zengin nikelli sırlar çok düşük genleşme katsayıları nedeni ile alttaki çamur ile bağdaşmaya bilir (Kavlama olayı). Bu durumda da alınacak önlemlerin başında, sıra belli oranlarda (%10-20) feldspat katkısı gelebilir. PbO'in bir kısmının Li<sub>2</sub>O ile yer değiştirmesi de yararlı bir önlemdir [9].

#### 4.1.5. Bakır Oksit (CuO, Cu<sub>2</sub>O)

Sırın yapısına da bağılı olarak, kurşunlu sırlarda bakır oksit ile yeşilin tüm tonları elde edilebilir. Salt alkalili kurşunsuz sırlarda, Mısır mavisi adı ile anılan mavi tonları elde edilebilir. Alkalili sırlarla, bileşimlerinde az da kurşun bulunursa turkuaz elde edilir.

Borlu sırlarda, özellikle borlu-kalaylı sırlarda da turkuaz elde edilebilir [9].

Redükleyici atmosferde geniş bir sıcaklık aralığında çok az bakır oksitle (% 0,3 – 0,5) renk ve görünüşü pişme ile değışen kırmızı bir renk elde edilir (Çin kırmızısı). Bu rengin oluşumunda az miktarda ZnO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'den faydalanılır. Eskiden beri kullanılan güzel ve en ucuz kırmızı bu şekilde elde edilir.

Cu<sub>2</sub>O kırmızı ve kırmızımsı kahverengidir. Doğada çoğunlukla limonitle birlikte bulunur. CuO siyahımsı bir renge sahiptir ve bakırlı madenlerin derişiminden oluşmaktadır [15].

Yüksek lityumlu sırlarda da, bakır bileşikleri ile mavi renkler elde edilebilir. Böyle bir sıra çok az SnO<sub>2</sub> katkısı yapıldığı zaman, indirgeyici atmosferde bakır kırmızısı elde edilebilir.

Alkalili bakırlı sırlarda, artan mol oranlarında kullanılan CaO, MgO ve BaO ile yeşile dönen renkler elde edilebilir. Aynı görevi kaolin katkısı da yapar.

Normal parlak bir sırın, bakır bileşikleri ile doyurulması sonucu, %8 ile %25 katkı sınırları içinde siyah mat metalik sırlar elde edilir. Bu türdeki metalik sırların yüzeyleri, lekelere karşı çok hassas olup, el ile tutulduğunda üzerinde iz kalır [9].



#### 4.1.6. Mangan Dioksit ( $MnO_2$ )

Seramik sırlarında ve boyalarının yapımında, kahverengi, mor ve siyah renklerin elde edilmesinde en çok mangan bileşikleri kullanılır [9].

Kurşunlu sırlarda  $MnO_4$  (%4),  $MnCO_3$  kahverengi, alkali sırlarda menekşe rengi elde edilir. Mangan bileşikleri boya ve sır yapımında kullanılır. Borlu sırlarda kahverengi leylak olur.

Kalaylı örtücü sırlarda çok az mangan bileşikleri katkısı ile, mora dönüşen renkler elde edilir [16].

Düşük veya orta pişme 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 sebep olur. Bu bakımdan mangan karbonat ( $MnCO_3$ ) kullanmak daha avantajlıdır [7,15].

#### 4.1.7. Kalay Dioksit ( $SnO_2$ )

Seramik teknolojisinde “örtücülük” alanında en tanınmış madde olan  $SnO_2$ , aynı zamanda bir çok seramik boyasının temelini oluşturur [9].

Kararlı bir oksittir. Opaklaştırıcı olarak tercih edilir. Yarı opaklık için %3-5, opaklık için %5-10 arasında kullanılır. Glazürlerde, elastikiyeti arttırdığı için bir dereceye kadar çatlakları önler. Pahalı olduğu için kalay oksit yerine daha çok zirkon silikat kullanılır [15].

Beyaz örtücü emaye ve seramik sırlarının yapımında büyük ölçüde kalay oksitten yararlanma pahalılığı nedeni ile hemen hemen terkedilmiş olup, bu örtücülük maddesi yerini sırlarda artık zirkona bırakmıştır.

Krom oksidin renk verici olarak kullanıldığı “pink” boyaların esas yapısı  $SnO_2$  oluşturur. Aynı şekilde gök mavisi boyalarda da kalay oksidin yanı sıra kobalt kullanılır.

Saydam bir sırı tamamen beyaz örtücü yapmak için, sırn türüne göre %5-10 SnO<sub>2</sub> katkısı kullanılır. Renkli örtücü sırlar elde etmek için de, bu beyaz örtücü sır, renk veren oksitler ile gereken renge boyanabilir.

Bakır ile yeşile boyanmış kurşunlu saydam bir sır, SnO<sub>2</sub> katkısı ile maviye dönüşür. Tam bir mavi renge ulaşmak için bakırlı sırn kurşun oranının çok azaltılması, buna karşın alkali oranının arttırılması gerekir.

Bu tür sırlarda kobalt kullanılmaksızın gök mavisi tonları da elde etmek olanağı vardır. Bu durumda bakır ile renklendirilmiş ve yaklaşık %5 SnO<sub>2</sub> katkılı sırda, bor okside de yer verilmelidir.

SnO<sub>2</sub> katkısı ile, krom kırmızısı sırlarda oluşan ve bazen istenmeyen kristal yapıya engel olunur ve sırn yüzeyinin daha düzgün ve parlak olması sağlanır [9].

#### 4.1.8. Zirkon Dioksit (ZrO<sub>2</sub>)

Kalay oksit gibi örtücülük yapmada kullanılan zirkon oksidin endüstride en çok kullanılan şekli zirkon silikattır (ZrSiO<sub>4</sub>). Örtücülük, zirkon silikatın ince öğütülmesi ile orantılı olarak artış gösterir [9].

Zirkon silikatın örtücü tesirini arttırmak için çok ince öğütmek gerekir. Taneciklerin inceliği nispetinde örtücülük yapar.

Kalaylı sırlarda olduğu gibi, zirkonlu örtücü sırlar da CuO katkısı ile mavi renk verirler [16].

Sert mekanik dirence sahip mat beyaz sırların elde edilmesinde, zirkonlu sırlara %20'nin üzerinde talk (3 MgO. 4SiO<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O) katkısından yararlanır [9].

#### 4.1.9. Titan Dioksit (TiO<sub>2</sub>)

Demir içermeyen saf titan oksit ile kurşunsuz sırlarda beyaz, kurşunlu sırlarda ise açık sarı renkler elde edilir.

Seramik sırlarında, titanın en belirgin özelliği olan matlaştırıcı ve kristal oluşturuvcu özelliklerinden yararlanılarak artistik sırlar elde edilir.

Çeşitli oksitler ile renklendirilmiş sırlara  $TiO_2$  katkısı ile farklı renk değişiklikleri ortaya çıkar. Kobaltlı sırlarda, gri-maviden yeşile kadar değişen renkler, bakırlı sırlarda sarıdan maviye kadar değişen renkler, kromlu sırlarda sarıdan maviye kadar değişen renkler, kromlu sırlarda kirli gri renkler oluşur.

Titan katkısı ile matlaştırılmıştır sırlar, demir içeren kırmızı renkli çamur üzerine sürüldüklerinde, sır daha çok kenarlarda ve ince bölgelerde olmak üzere, kahverengi tonlarına dönüşür [9].

Titan matı sırlar, redüksiyonlu pişirimlerde homojen dağılmayan koyu mavi renkler oluştururlar.

#### 4.1.10. Antimon Oksit ( $Sb_2O_3$ , $Sb_2O_5$ )

Kurşunsuz sırlarda beyaz örtücülük yapan antimon oksit, bol kurşunlu sırlarda “Napoli sarısı”olarak tanınan parlak sarı rengini oluşturur.

Bol kurşunlu sırlarda antimonun sarı renk vermesinin esası, sırda oluşan kurşun proantimuanat ( $2PbO.Sb_2O_5$ ) oluşumu ile açıklanmaktadır.

Kalayın yanı sıra  $TiO_2$  katkısı da antimonlu sırlarda sarı rengi kuvvetlendirir, kalaysız ortamda ise kristalleşmeyi sağlar.

$SiO_2$  ve  $Al_2O_3$  oranlarının artması, sarı rengin sıcaklık karşısındaki dayanıklılığını artırır.

Beş değerli antimon oksit zehirli olup, buna karşın üç değerli olanı tamamen zehirsizdir.

Bol alkalili ve bünyesinde hiç kurşun bulunmayan sırlarda  $Sb_2O_3$  ile beyaz örtücülük sağlanabilir [9].

## 5. PİGMENTLER

Pigmentler yüksek sıcaklıkta ısı işleme tabi tutulmuş metal oksitler olup, genellikle renk verici bileşenler olarak vanadyum, krom, mangan, demir, kobalt, nikel vb. gibi elementler içerirler.

Pigment üretiminin amacı basit metal oksitleri kimyasal bir reaksiyonla istenilen

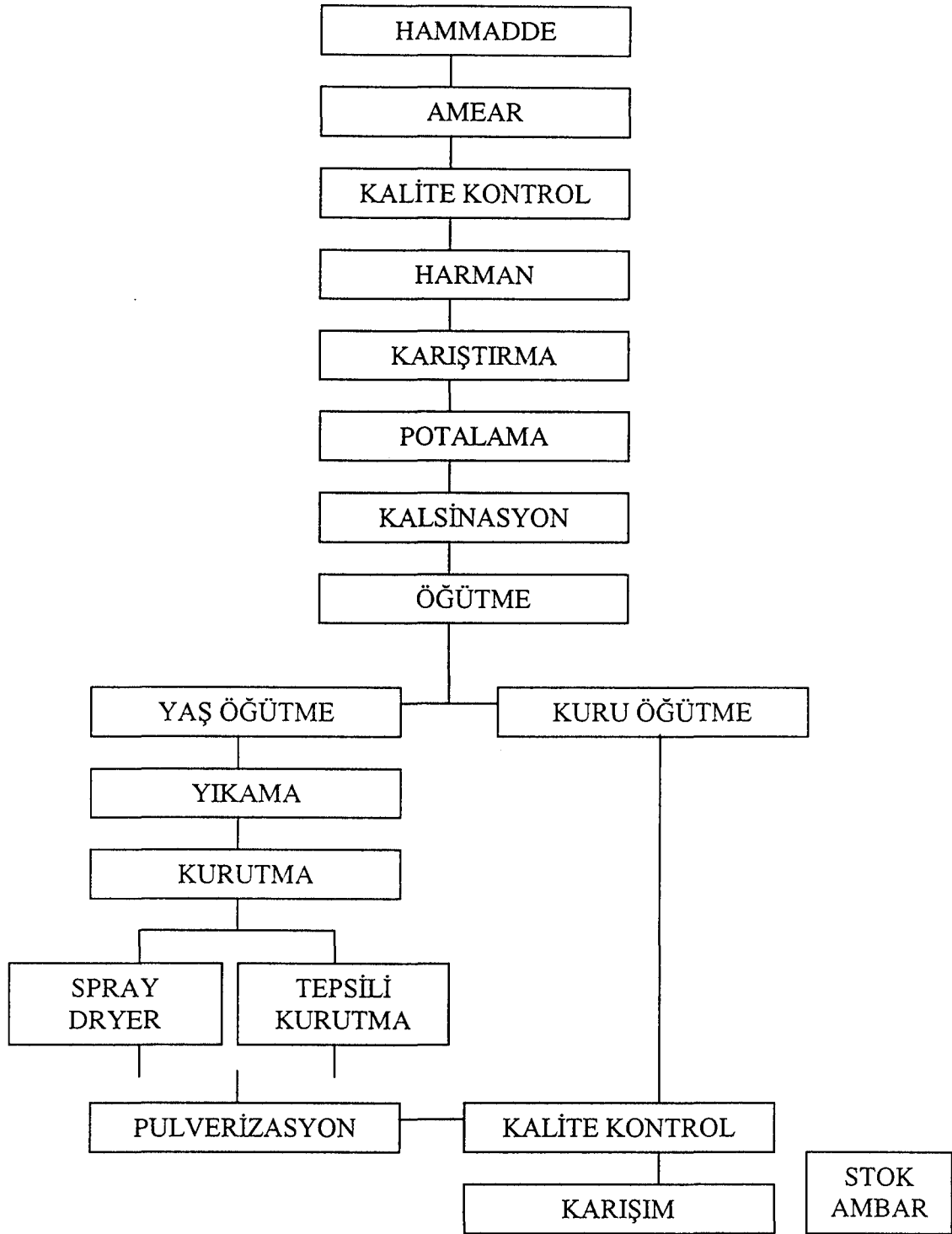
### 5.1. Pigmentlerin Üretilmesi

Bir pigment üretiminde önce formülasyon üzerinde durmak gerekir. Pigment doğru bir şekilde bir araya getirilmiş, formüle edilmiş hammaddelerin bir ürünüdür. Fakat bileşenleri doğru miktarlarda karıştırmak tek başına yeterli değildir, bu aynı zamanda spesifik bir formda olmalıdır.

Üretim üç ana işlemde sonuçlanır:

1. Karıştırma
2. Kalsinasyon
3. Tane boyutu küçültme

Bu üç kademe kadar uygulanan kalite ve proses kontrol işlemleri de, çıkacak ürün kararlılığının korunabilmesi bakımından önem arz etmektedir [13].



Çizelge 5.1. Pigment Fabrikasyonu Üretim Akım Şeması

### 5.1.1. Hammadde seçimi ve kontrolü

Pigment üretimi için hammadde seçimi ve kontrolü çok önemli olup, baz pigmentlerin hammadde seçimini ve spektlerin tayinini pigment araştırma geliştirme bölümü yapar. Hammadde seçimi, ilgili pigmentin henüz araştırma ya da geliştirme safhasında yapılır ve her bir hammaddenin kimyasal ve fiziksel yapısı ile kristal yapısı tesbit edilerek sürekli aynı spektlere sahip hammaddelerin satın alımı yapılır.

Fabrikaya gelen her hammaddenin fiziksel ve kimyasal analizi yapılır.

Ayrıca hammadde kontrolünde laboratuvar, daha önceden ürettiği pigmentlerin standart hammaddelerini kullanarak ve yeni gelen hammaddelerle küçük potalarda, laboratuvarında aynı anda kalsinasyon yaparak öğütür ve sonra plaka yapılarak pişirir. Sonuçlar kolorimetrede okunarak kabul ve red edilir.

### 5.1.2. Harmanlama ve karıştırma

Kabul edilen hammaddeler laboratuvarın vermiş olduğu formülasyona göre tartılıp harmanlanır ve karıştırıcılarda 0.5-2 saat boyunca karıştırılır. Karıştırma sonrası laboratuvara numune gönderilir ve harman siloya boşaltılır. Laboratuvara gelen harman numunesi o numunenin standart karışımı ile birlikte laboratuvar fırınında kalsine edilerek renk kontrolü seramik üzerinde yapılır. Çıkan sonuca göre işletmede beklemeye alınan silo üzerine uygunsu yeşil etiket yapıştırılarak üretime devam edilir, eğer uygun değilse pigment araştırma geliştirme bölümü devreye girer ve araştırmaların vereceği sonuca göre silonun kullanılabilirliği söz konusu olabilir.

### 5.1.3. Potalama

Laboratuvar sonucu olumlu olan harman, pigmentin cinsine göre potalanır. Oksijenli ortamda kalsinasyon gerekenler için aralıklı pota kullanılır.

#### 5.1.4. Kalsinasyon

Pigment üretiminin en önemli aşamasıdır. Kalsinasyon sırasında istenilen kristal yapısı için gerekli reaksiyon gerçekleşir. Reaksiyonlar katı halde olur. Elementlerin reaksiyon yerlerine geçişleri ise kısmen gaz halinde olur.

Kalsinasyon sıcaklıkları 700-1400°C arasındadır.

Kalsinasyon süresi 12-40 saat arasındadır.

Sıcaklığın ve ısı dağılımının dengeli oluşu ve fırın atmosferi büyük önem taşır.

Fırınlarda otomatik kontrollü ve aynı zamanda sıcaklık-zaman grafiği çizebiliyor olursa kalsinasyonun her aşaması böylelikle kontrol altında tutulmuş olur.

#### 5.1.5. Öğütme

Kalsinasyondan sonra bazı pigment potadan boşaltılır. Bir kırıcıdan geçirilip pigmentin cinsine göre yaş veya kuru öğütme uygulanır. Yaş veya kuru öğütme yapıldıktan sonra bazı pigmentler çözünen tuz ihtiva ettiği için yıkama tankında bir kaç defa dekantasyon işlemine tabi tutulur.

#### 5.1.6. Kurutma ve pulverizasyon

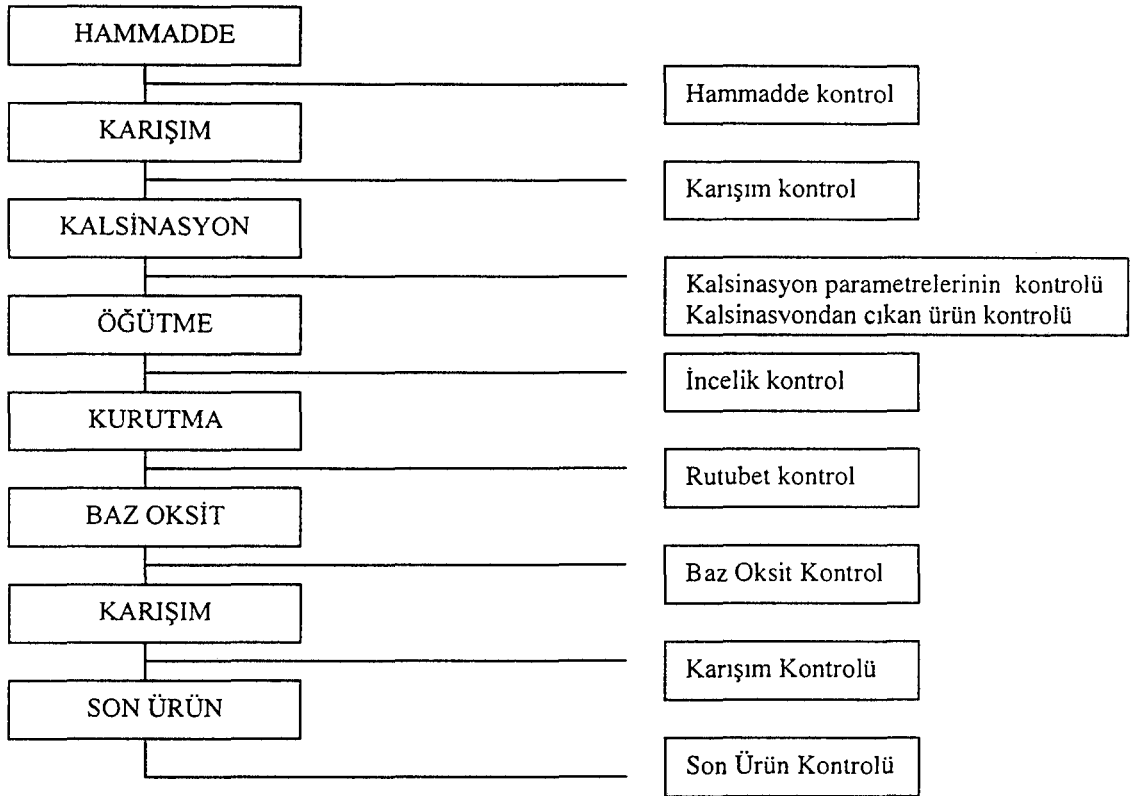
Kurutma ya spray dryer ile ya da tepsili kurutucu ile yapılır. Daha sonra pulverizasyondan geçirilir bu aşamada laboratuara numune gönderilir ve son karışım için laboratuvarın hazırladığı reçeteye göre tekrar diğer katılımlarla karıştırılır. Tekrar kontrolü yapılır ve uygunluğuna göre ambalajlanıp ambara gönderilir.

#### 5.1.7. Üretimin proses Kontrolü

Pigment üretiminin planlanan şekilde yürümesi, sonuçların sabit olması ve sapmalara meydan vermemesi için üretimde mutlaka proses kontrol gerekiyor. Bu

işlemi takip eden sorumlu, üretimin her kademesini kontrol altına alır ve üretimin daha iyi şartlarda olabilmesini sağlamak için çalışır [11].

Proses kontrolün yapıldığı üretim kademeleri, Çizelge 5.2'de görülmektedir.



Çizelge 5.2. Pigment Üretiminde Proses Kontrol Akım Şeması [11]



## 5.2. Seramik Pigmentleri

Pigmentlerin birçok çeşitleri vardır. Bunlardan Zirkon-pigmentler; en önemli grubu oluştururlar ki, bunlar stabiliteleri nedeniyle ayrı bir önem taşırlar. Parasedyum sarısı, Vanadyum mavisi ve Demir pembesi bu grup içindeki en önemli pigmentleridir. Bu üç pigmentten yola çıkarak hepimizin bildiği standart renk tonlarına ulaşmak mümkündür.

Diğer grup ise spinel karaktere sahip ve en kapsamlı çeşit içeren gruptur. Bu gruba kahverengi pigmentlerin çoğu, siyah pigmentler ve mavi rengi sağlayan kobalt alüminatlar dahildir. Boyama şiddeti açısından ön sıralarda yer alan bu pigmentlerin ne yazık ki stabilitelerinin düşük olması bir dezavantajdır. Bu nedenle özel sır ve fırın sıcaklığı gerektirirler.

Diğer bir grup ise Kadmiyum pigmentleridir. Bu pigmentler biraz önce bahsettiğimiz pigmentlerde olduğu gibi metal oksitler olmayıp aksine sülfid ve selenidlerdir. Örneğin çok parlak kırmızı ve oranj tonlar bunlara özgüdür. Bu tür pigmentler genellikle emaye ve dekor boyaalarında da kullanılırlar.

## 5.3. Kalsine Pigmentler

En önemli pigment serileri aşağıda belirtilmiştir.

1. Sarı pigment serileri
2. Oranj pigment serileri
3. Mavi pigment serileri
4. Yeşil pigment serileri
5. Gri pigment serileri
6. Kahverengi pigment serileri
7. Pembe pigment serileri
8. Siyah pigment serileri

## 1) Sarı pigment serileri: Pb-Sb, Zr-V, Zr-Si-Pr, Zr-Si-Cd

### **Pb-Sb sarı pigmentlerinde;**

Kalsinasyon yapılırken, kurşunun erimesini (876°C) önlemek için kalsinasyon esnasında oksijen vermek gereklidir. Potalar mutlaka aralıklı olmalıdır.

PbO ve Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çok ekzotermik reaksiyon verdiği için 600°C'ye kadar ısı alan hammadde de 600°C'den sonra ekzotermik reaksiyon sonucu sıcaklık 900°C'ye kadar çıkar. Dolayısıyla yukarıda belirttiğimiz kurşun oksidin oksijenini kaybedip erimesini önlemek için bu sıcaklıkta oksijen vermek gerekir. Ayrıca ekzotermik reaksiyon başladığı sırada ısı kesilmelidir. Aksi takdirde renk zayıflar.

Pb-Sb pigmentleri, kurşun içeren sırlarda stabildir. Buna karşılık toprak alkali oksitlerini, çinko ve anhidrit boraksı çok içeren sırlarda stabil değildir. Bu pigmentler 1000°C'ye kadar kararlıdır. SnO<sub>2</sub> ve ZrSiO<sub>4</sub> ile kararlılıklarını 1050°C'ye çıkarabilirler ancak bu derecenin üstüne çıkamazlar.

### **Zr-V sarı pigmentleri;**

Düşük sıcaklıklarda az kullanılırlar. Ancak bunlar 1300°C'ye kadar stabildirler.

### **Zr-Si-Pr sarı pigmentler;**

Yüksek oranda kurşun içeren sırlar hariç bütün sırlarda kararlı ve bütün pigmentlerle uyumludurlar. Karıştırılabilir ve 1300°C'ye kadar stabildirler.

### **Zr-Si-Cd pigmentleri;**

Bu pigmentler farklı sırlarda ve 1200°C'ye kadar stabildir. Bu pigmentler aşırı öğütülürse boyama güçleri azalır.

2) **Oranj pigment serileri** : Pb-Sb-Fe; Ti-Sb-Cr; Zr-Si-Se/Cd

**Pb-Sb-Fe pigmentleri;**

Kurşun içeren sırlarda stabildir. Diğerlerinde değildir.

**Ti-Sb-Cr oranj pigmentleri;**

Bünye için iyi bir renklendirici ajan olmakla birlikte sırlar için o kadar iyi değildirler. Bunlar 1300°C'ye kadar stabildir. Kurşunca zengin sırlarda oranj pigmentlerin renkleri gelişmez. Buna karşın titanlı sırlarda iyi gelişir.

**Zr-Si-Se/Cd pigmentleri;**

Farklı sırlarda stabildir. Başka hiçbir pigmentle elde edilmeyen kırmızı-oranj renklerin elde edilmesine yarar. 1000°C'ye kadar stabildir.

3) **Mavi pigment serileri:** Co-Si; Co-Al; Co-Al-Zn; Zr-Si-V şeklinde mavi pigment serileri vardır.

**Co-Al mavi pigmentleri;**

Bu pigmentler ve modifikasyonları hemen her çeşit sırda farklı tonda renk verirler.

Örneğin;

Ca Mg B sırlarında	Pembemsi, eflatun ton
Kurşunlu sırlarda	Sıcak mavi ton
Na, K sırlarda	Soğuk mavi ton
Zn sırlarında	Yoğun bir renk tonu
Ba sırlarında	Yeşil ton

Söz konusu pigmentler 1300°C'ye kadar stabildir.

### **Zr-Si-V (Turkuvaz) mavi pigmentler;**

Bütün sırlarda ve bünyelerde stabildir. Yüksek derecelere kadar dayanıklıdır (1300°C) ve bu konuda bütün renklerle karıştırmak mümkündür.

**4) Yeşil pigment serileri:** Ana maddesi Cr olan yeşil pigmentler kullanıldıkları sırn kimyasal yapısına göre renk değiştirme konusunda çok hassastır. Ayrıca yüksek uçuculukları nedeniyle dikkatlice değer miktarlarda çinko oksit ve kalay oksit içeren sırları renklendirebilirler. Eğer kayda değer miktarlarda Zn, Ba, Mg, Sn ve B mevcutsa yeşil renk solar.

En iyi sonuçlar toprak alkali sırlarda, içinde zengin Ca ve az miktarda alümina bulunan kurşunlu toprak alkali sırlarla alınır.

**5) Gri pigment serileri:** Sn-Sb; Sn-Sb-V; en çok kullanılan gri pigmentlerdir. Bu pigmentler çok açık oldukları için siyah boyaların ZrSiO<sub>4</sub> gibi opaklaştırıcılar ile birlikte açılmış renkleri kullanılabilir.

Sn-Sb-V'lu gri pigmentler 1200°C'ye kadar bütün sırlar ve bünyeler için stabildir.

Gri ve diğer açık renklerin kullanılması esnasında bu pigmentlerden yüksek yüzdelerde kullanmak, kuvvetli boyalardan düşük miktarlarda kullanmaya nazaran daha çok tavsiye edilir. Çünkü bu şekilde stabil renkler elde edilir ve düşük yüzdeli boyaların tartım hatalarından kaynaklanan renk farkı önlenmiş olur.

Sn-Sb-V'lu pigmentlerde, boyada V yüzdesi artarsa, renk kahverengi tonlara doğru değişir.

**6) Kahverengi pigment serileri:** Fe-Cr-Zn; Fe-Cr-Zn-Al-Fe-Cr-Zn-Mn;

Bu pigmentler 1300°C'ye kadar stabildirler. Bu stabilite çinkoca zengin sırlarda daha da artar.

**Fe-Cr-Zn pigmentleri;** Kızıl kahverengi verirler.

**Fe-Cr-Zn-Al pigmentleri;** Kahverengi ve açık kahverengi verirler.

**Fe-Cr-Zn-Mn pigmentleri;** Koyu kahverengi verirler.

Kahverengi pigmentler, oksitleyici ortamda kalsine edilmelidir. Kahverengi üretiminde de sarı üretiminde olduğu gibi ekzotermik reaksiyon meydana gelir. Fakat burada ekzotermik reaksiyon başladığında ısıyı kesmemek gerekir. Daha fazla ihtiyacı vardır. Bu kalsinasyon sıcaklıkları kahverenginin tonlarına göre değişir.

**7) Pembe pigment serileri:** Cr-Al; Cr-Sn; Zr-Fe-Si.

**Cr-Al pigmentleri;** CaO içermeyen ZnO'li, az miktarda PbO ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve yüksek yüzdelerde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren sıklarda 1250-1300°C'lere kadar stabildir.

**Cr-Sn pigmentleri;** Açık hassas bir pigmenttir ve günümüze dek yüksek Cr konsantrasyonlarında bilinen tek kırmızı (pembe) renktir. Oksitleyici ortamda 1250°C'ye kadar stabildir. Sırdaki yüksek kalsiyum yüzdeleri ile daha parlak ve stabil olur.

**Zr-Fe pembe pigmenti;** Bir öncekine nazaran daha sarıdır. Bu pigment diğer zirkon içeren pigmentlere nazaran daha stabildir. Bütün sıklarda 1300°C'ye kadar stabildir.

**8) Siyah pigment serileri:** Siyah pigmentler ikiye ayrılır. Co içeren ve Co içermeyenler.

Bu iki gruptan en çok Co içermeyen siyah pigmentler kullanılmaktadır. Bu pigment Cr-Fe'den oluşmaktadır ve Zn içermeyen sıklarda siyah renk verir. Eğer sırda Zn varsa bu pigment kahverengiden kızıl kahverengiye değişen renkler verir.

Co içeren pigmentlerden aşağıdakileri sıralayabiliriz.

Cr-Fe-Co

Cr-Fe-Co-Mn

Cr-Fe-Co-Ni ve bunların karışımları.

Bu pigmentlerin stabiliteleri, bunların kompozisyonlarına ve içinde kullanıldıkları sırların kompozisyonlarına göre değişir [13].

**Tablo 5.1.** Pigmentlerle Sır Elementlerinin Uyum Tablosu [13]

SERİLER/SİSTEMLER	ELEMENTLER		
	FAVORİ	UYGUN	HİÇ VEYA AZ
TURKUVAZ Zr-Si-V	/	Na, Ca, Mg, Al, B, Si, Sn	/
MAVİ Co (Si-Al-Zn)	/	Na, Ca, Mg, Pb, B, Al, Si, Zr	Sn-Zn
YEŞİL Co-Cr (Al-Zn-Sb)	/	Na, Ca, Mg, Pb, Al, B, Si, Zr	Sn-Zn
YEŞİL Cr-Ca-Zr	Pb-Ca	Na, Mg, Al, B, Si, Zr, Sn	/
SARI	/	Na, Ca, Mg, Zn, B, Al, Si, Zr, Sn	Pb
SARI Zr-V	Mg-Zr	Na, Ca, Zn, Al, Si, Sn	Pb-B
SARI Sn-V (Ti)	/	Na, Mg, Ca, Zn, Pb, Al, B, Si, Zr, Sn	/
ORANJ Pb-Sb (Ca-Fe-Zn)	Pb-Sn	Na, Ca, Mg, Zn, Al, B, Si, Zr, Sn	/
SİYAH Co-Fe (Mn-Ni-Cr-Si)		Na, Ca, Mg, Pb, Al, B, Si, Sn	
GRİ Sn-Sb	Zr	Na, Ca, Mg, Zn, Pb, Al, B, Si, Sn	
KAHVERENGİ Fe-Cr-Zn (Al-Mn)	Zr	Na, Ca, Mg, Pb, Al, B, Si, Zn, Sn	
PEMBE Al-Mn	Al	Ca, Mg, Si, Zr, Sn	Na, Zn, Pb, B
PEMBE Cr-Al-Zn	Al-Zn	Na, Mg, Si, Zr, Sn	Ca, Pb, B, Sn
PEMBE Zr-Si-Fe	Ca-Zr	Mg, Al, Si, Sn	Zn, Pb, B
PEMBE Cr-Sn-Ca	Ca-Pb-Sn	Na, Mg, Al, Si, Zr, Sn	Zr, B
EFLATUN Cr-Sn	Pb-B-Sn	Na, Mg, Al, Si, Zr	Zn

#### 5.4. 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 [17].

$$U = (NAe^2 \cdot Z_a \cdot Z_b / r_a + r_b) \cdot (1 - 1/n) \quad (4.1)$$

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 nötrülük 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 Tablo 5.2'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 0,1 nm arasındaki iyonları kapsayan kristal yapıların, pigment yapısını oluşturduğu söylenebilir.

**Tablo 5.2.** Pigment iyonlarının efektif iyonik yarıçapı [17]

İyon	Koordinasyon numarası (nm)		
	4	6	8
Al <sup>+3</sup>	0,053	0,067	
Co <sup>+2</sup>	0,071	0,0885	
Cr <sup>+3</sup>	0,076	0,0755	
Cu <sup>+2</sup>	0,077	0,087	
Fe <sup>+2</sup>	0,063	0,092	
Fe <sup>+3</sup>	0,072	0,0785	
Mg <sup>+2</sup>		0,086	0,103
Mn <sup>+2</sup>		0,097	0,107
Mn <sup>+3</sup>		0,0785	
Ni <sup>+2</sup>		0,083	
Pb <sup>+2</sup>		0,132	0,145
Pr <sup>+3</sup>		0,1137	0,128
Pr <sup>+4</sup>		0,092	0,110
Zn <sup>+2</sup>		0,089	
Sn <sup>+4</sup>		0,083	
Zr <sup>+4</sup>		0,086	



### 5.4.1. Spinel yapı

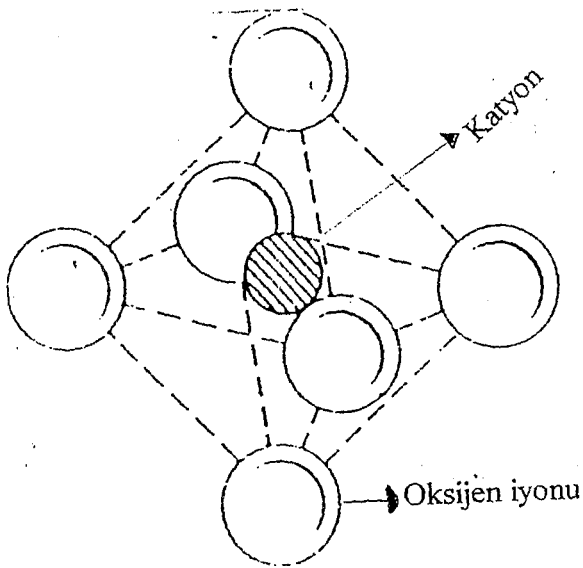
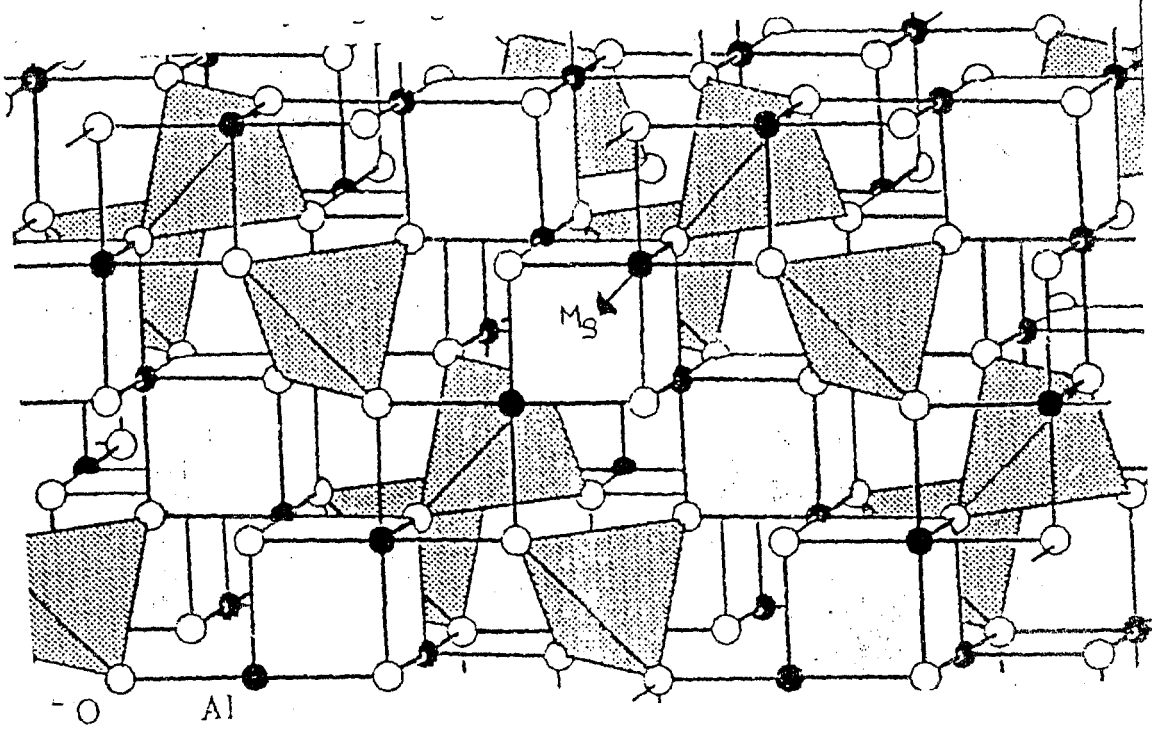
Spinel yapı pigment sistemleri içinde en geniş kullanıma sahip olanıdır. Magnezyum alüminat gibi  $AB_2O_4$  genel formülüne sahiptir.  $MgAl_2O_4$  kaya tuzu ve sülfür yapısının kombinasyonunda kübik yapıya sahiptir. Oksijen iyonları sıkı paket kübik yapıda yüzey merkezli yerleşmişlerdir, latis parametresi (a) değeri 0,8083 nm'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 34 tetrahedral açıklık meydana getirir. Her bir oksijen iyonu 4 katyonla çevrilmiştir ( 3 alüminyum, 1 magnezyum) [8]. Spinelin kristal yapısı Şekil 5.1'de gösterilmiştir.

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

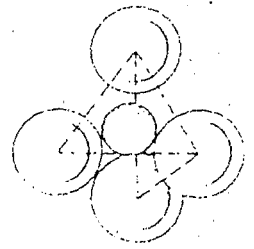
İki şekilde spinel yapı oluşur. Normal spineldeki  $A_2$  iyonları tetrahedral tarafta ve  $B_3$  iyonlar oktahedral taraftadır. Ters spinel yapıda ise  $A_2$  iyonları ve  $B_3$  iyonlarının yarısı oktahedral tarafta  $B_3$  iyonlarının diğer yarısı tetrahedral taraftadır. 2 bağlı iyonlar magnezyum, mangan kobalt, nikel, bakır ve çinkodur. 3 bağlı iyonlarda alüminyum, krom, demir ve daha az sıkça 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 tercihli enerjilerine uygun yerlerin üzerine dizilirler. Bazı iyonların oktahedral oluşumdaki tercihli 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 göstermektedir, negatif değer ise tetrahedral oluşum için tercihi göstermektedir.

İyonik yarı çapın 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.



Oktahedra boşluk  
(Her birim hücre için 32)



(Tetrahedral boşluk)  
(Birim hücre için 64)

Şekil 5.1. Spinel yapı (iki birim hücre). Mg iyonları siyah tetrahedraların merkezine yerleşmişlerdir [8].

### 5.4.2. Zirkon yapı

Özellikle pigmentler için önemli bir diğer kristal yapıdır. Bu yapının kullanımını spinelden farklıdır. Spinellerde renk kimyasal kompozisyonun bir parçası olarak geçiş metal iyonları ile elde edilirken, zirkonlu yapıda ise zirkonyum silikatta olduğu gibi düşük konsantrasyonda dopant iyonlarının dağılmasıyla elde edilir. Zirkon pigmentleri kararlılıkları nedeniyle ayrı bir önem taşırlar. Prasedmiyum sarısı, vanadyum mavisi ve demir pembesi bu grup içindeki en önemli pigmenttir [13].

Zirkon yapı tetragonaldır ve latis parametresi (ao) 0,6016 nm'dir. Bu yapı  $\text{SiO}_4$  anyon komplekslerinin zirkonyum katyonlarını dağıttığı bir yapı olarak da değerlendirilebilir.

### 5.4.3. Örtücü camsı bir fazın içindeki rengin kaynağı

Camsı bir fazın içinde renk elde etmenin üç yolu vardır. Birincisi camsı fazın içine geçiş metal iyonlarını direkt ilave etmektir. Pişirme 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 [13,6].

İkinci yol, titan ve zirkon gibi oksitler yüksek sıcaklıkta camsı malzeme içinde yüzde birkaç ağırlığında çözünür. Sıcaklık düştükçe çözünürlük azalır ve çökelme meydana gelir. Bu metot opaklaştırma için kullanılan en yaygın yöntemdir. Normal olarak örtücü faza ilave edilen opaklaştırıcının bir kısmı pişirme sırasında çözünür soğutmada tekrar kristallenir. Beyazın dışındaki diğer renkler için bu yol tekrar üretilebilir sonuçlar için gerekli kontrolleri eksiltir, bu yüzden tek başına kullanılır.

Camsı matris içinde renk elde etmenin üçüncü yolu, matris içinde çözünmez kristaller veya renkli kristaller saçmaktır. Kristalin rengi transparan matrise geçer. Seramik renkler için kullanılan kristaller genellikle oksitlerdir. Bunun nedeni erimiş silikat camlar içinde oksitlerin son derece kararlı bir yapıya

sahip olmasıdır. Bu 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 [6].

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 iyonu distorsiyona uğratmasıyla rengin yeşilden kırmızıya dönmesidir. Aynı etki krom-alümina pembe pigmentlerinde de görülür.

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

- i) Dayanıklılık
- ii) Kararlılık

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 renklendiricilerinin eriyen sırla temasından ortaya çıkan gazlar olmamalıdır. Örneğin, 1000°C civarındaki pişirmede kadmiyum sülfoselenid kırmızısı ve oranjı kararlıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda bu malzemeler ayrışır ve eriyen sırla reaksiyona girer. Bu durumdaki zirkon bazlı boyalar gerekir [13].

Diğer 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 de 1.6 civarındadır [6].

## 5.5. Seramik Boyalarına Etki Eden Faktörler

### 5.5.1. Sıcaklık etkileri

Hem sıcaklık, hem de pişirme atmosferi, rengi önemli ölçülerde etkiler. Pişirme atmosferi genellikle kontrol edilebilir. Sıcaklık ise renklerin üretiminde sınırlayıcı bir faktör olabilir. Sıcaklık, yalnız seramik boyaların üretiminde değil aynı zamanda maksimum kullanım sıcaklığına göre de dikkate alınmalıdır. Örneğin 570°C sıcaklıkta pişirilen bir cam emaye sistemine göre ayarlanan boya sistemi, seramik cisimlerinin boyası olarak kullanılmayabilir. Bu sıcaklık sınırlaması özellikle kadmiyum, sülfür, selenyum bileşimlerine sahip boya sistemlerinin kullanılabilirliğini sınırlar. Bu sınırlama özellikle bu elementlerle, kırmızı, portakal rengi ve sarı “hve”ların elde edildiği cam bileşimlerinde dikkati çeker.

### 5.5.2. Matriks etkileri

Sıcaklığa ilaveten rengin içinde olduğu matrisin kimyasal kompozisyonu da meydana gelen rengi etkiler. Bu matris kristalin olacak yerde özellikle camı ise bu etki daha kuvvetli görülür. Belirli oksitlerin mevcudiyeti, bazı boya sistemlerini çok zararlı bir şekilde etkiler. Örneğin pembeden Maroon'a kadar renkleri üretmek için kullanılan krom ve kalay bileşikleri, içerisinde yüksek oranda CaO bulunduran silisyumsuz veya ZnO'suz olan sırlarda en iyi sonuçları verir. Diğer taraftan belirli kahverengi renkleri oluşturmak üzere kullanılan krom, demir ve çinko bileşikleri, çinko içeren sırlarda en iyi sonucu verir. Bu yüzden sadece renk verici sistemi değil, aynı zamanda içinde bulunacağı matrisi de göz önünde tutmak gerekir.

### 5.5.3. Partikül boyutu

Seramik boyalarının ortalama partikül çapı ve partikül boyut dağılımı, üretilen seramik ürünün seramik rengini belirli ölçüde etkiler. Eğer boya, çok küçük bir boyuta indirilirse, ortaya çıkan renk zayıflar. Bu durumda matrisin daha kolay hücumuyla renk tamamen kaybolabilir.

genelde 1-7 mikron çapın da kullanılmakta ise de  
ort. partikül  
bazı kırmızı ve gri boyalar da ort. boyut mikron dan  
daha küçüktür

Ticari boyalar kullanıma hazır şekilde satılmakla birlikte, yine de bazı hataların oluşabileceği unutulmamalıdır. Genellikle 1-7 mikronluk ortalama partikül çapı kullanılmakta ise de bazı kırmızı ve gri boyalarda ortalama boyut mikrondan daha küçüktür. Cam içeirisinde tamamen çözünme durumunda ise, boya partiküllerinin boyutu daha az önemlidir [16].

## 5.6. Sırların Renk Oluşumunda Isıl Etkileşim

### 5.6.1. Renklendirici kompozisyonların sırlar ile etkileşimi

Yapılan deneylere ve uygulamalara göre, sırların renklendirilmesinde kullanılan boyalar, her ana renk grubu için bileşimlerine uygun sırlarla, önceden belirlenen pişirim intervalin de kendilerinden beklenen tonları oluştururlar.

Örneğin, deneysel uygulamalarda kullandığımız “Ferro Glaze Stains” (renklendiriciler) için kullanım kılavuzu, ana renklere göre sır ve diğer katkı malzemelerinin seçiminde bize aşağıdaki önerileri getirmektedir:

Sarı Renkler – Kalay – Vanadyum Kompozisyonları

Titan – Krom Kompozisyonları

Kurşun – Antimon Kompozisyonları

Zirkon – Vanadyum – İndiyum Kompozisyonları

Zirkon – Praseodiyum Kompozisyonları

Bunlardan, sırasıyla kalay-vanadyum kompozisyonları kurşunlu ya da kurşunsuz sırlarla kullanılır. Gerekirse, sıra ZnO katkısı yapılabilir. Değirmen katkısı olarak kalsiyum-magnezyum (dolomit gibi) katkıları tavsiye edilmez. Titan katkısından da kaçınılmalıdır. Özellikle, zirkonlu sırların açık sarı tonlarda renklendirilmelerinde kullanılır. 1300°C dereceye kadar pişirim yapılabilir.

Titan-krom kompozisyonları bazı özel sırlarda 1200°C dereceye kadar kullanılabilir. Sırın kuru ağırlığına oranla %3-10 arasında ZnO katkısı yapılırsa

daha temiz ve düzgün bir renk oluşumu sağlanır. Az miktarda örtücü maddelerin de katılması uygundur.

Kurşun antimonat kompozisyonu yüksek oranda kurşun içeren sırlarda çok iyi sonuç verir. Maksimum pişirme sıcaklığı 1400°C dereceyi geçmemelidir.

Zirkon-vanadyum-indiyum renklendiricileri zirkon beyazı örtücü sırlarda saydam sırlarda iyi sonuç verirler – 1300°C dereceye kadar dayanıklıdırlar.

Zirkon-praseodmium ile elde edilen saf sarı renk özel bir sır formülü gerektirmez. Mavi tonlarda bir renklendirici ile karıştırılırsa, yeşil renkler elde edilebilir. Boyanın kendisi opak özellik taşıdığından sır içine opaklaştırıcı katkısı gerekmez. Ayrıca opaklaştırıcı katılırsa renk açılır.

Kahve renkleri- Titan- krom kahve renkleri de titan-krom bileşimli sarı renklerin niteliklerine sahiptir.

Demir-çinko-krom kompozisyonu, yüksek oranda kireç ve manyezit içeriği bulunmayan her çeşit sır ile kullanılabilir. Sırın kuru ağırlığına oranla %3-5 arasında ZnO katkısı uygundur. 1300°C dereceye kadar dayanıklıdırlar. 1400°C dereceye dayanıklı Fe-Zn-Cr kompozisyonları ise elektro-porselen ürünleri üzerine uygulanan sırların renklendirilmesi amacıyla kullanılır.

Pembe ve kırmızı kestane renkleri kalay kromat kompozisyonları bileşiminde magnezyum ve çinko bulunmayan, bor içeriği düşük, kalsiyum ve kurşunlu sırlarda kullanılmalıdır. Sırın kuru ağırlığına oranla yapılacak %5-15 arasındaki kalsiyum karbonat ya da Wollastonit katkısı kırmızı tonların en iyi şekilde gelişimine yardım eder. Az miktarda kalay oksit kullanılabilir. Zirkonlu örtücülerden kaçınılmalıdır. Bu grupta yer alan renklendiriciler 1250°C-1300°C'ye kadar dayanıklıdırlar.

Krom-alümina grubu renklendiricileri CaO ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı düşük, MgO ve BaO içeriği bulunmayan, yüksek oranda çinkolu sırlarla en iyi sonuçları verir. Bu amaçla, sır bileşimine %2-5 arasında ZnO değirmen katkısı uygundur. Pişirim 1200°C'ye kadar çıkabilir.

Zirkon ile opaklaştırılmış sırlar kullanıldığında %2-5 arasında alümin katkısı, renk oluşumunda düzenli bir ton elde edilmesini kolaylaştırır.

Alümina-manganez grubu pembe ve kestane renkleri 1300°C'ye kadar dayanıklıdır. Renklendirici kompozisyonunda yüksek oranda alümin bulunması genel olarak parlak bir sır elde edilmesine engeldir.

Siyah renkler grubuna giren renklendiriciler çinko içeriği bulunmayan yüksek oranda kurşun ve alkalili sırlarla en iyi sonuçları verirler. Maksimum pişme sıcaklıkları 1150°C – 1200°C civarındadır.

Gri renklendiriciler, 1250°C'ye kadar dayanıklı her kategoriden sır ile kullanılmaya uygundur. Bu gibi sırlarda opaklaştırıcı olarak kalay ve zirkon kullanılabilir.

Yeşil renkler grubundaki renklendiricilerin büyük bir bölümü değişik oranlarda krom bileşikleriyle elde edildiğinden, ancak çinko içeriği bulunmayan sırlarla beklenen tonları verirler. Yaklaşık 1300°C'deki sıcaklıklara dayanıklıdır. 1200°C – 1250°C'ye dayanıklı SiCrCa bileşenlerinde oluşan Viktoria yeşili ise kurşunsuz sırlarla kullanılmaya uygundur. SnZrSiV bileşenli yeşiller de saydam ve örtücü sırlarla kullanılabilir. Vanadyumlu sarı renklendiriciler için dikkat edilmesi gereken hususlar vanadyum yeşilleri içinde geçerlidir.

Bakır bileşikleriyle elde edilen yeşil renklendiriciler ise en iyi sonuçları, yüksek kurşun içerikli sırlarla verirler. Bakır yeşili kurşunlu sırlarda örtücü olarak ise SnO<sub>2</sub> kullanılmalıdır.

Mavi renkler; Zirkon-vanadyum mavileri her çeşit sır içinde çok iyi sonuç verirler. 1300°C derecelere kadar dayanıklıdır. Vanadyumlu sarı ve yeşil renkler için söz konusu kısıtlamalar vanadyumlu maviler içinde geçerlidir. Örtücü olarak zirkon kullanımı, aynı zamanda düzenli tonların elde edilmesine yardımcı olur. Kobalt bileşiklerinin alümin, kuvars, çinko karışımında oluşturduğu değişik kombinasyonlarla elde edilen kobalt mavileri ile ancak uygun kimyasal yapıları olan sırlar renklendirilmelidir. Çünkü bu gruba giren hemen hemen bütün mavi



renklerin sır içinde kobalt mavisi tonlarında çözünme eğilimi vardır. Bu nedenle, yaklaşık 1200°C – 1250°C dereceleri hatta bazen daha yüksek sıcaklıklarda camlaşan elverişli sırların kobalt renklendiricilerle boyanmaları uygundur.

### 5.6.2. Renklendiricilerin katkı oranları ve pişirim sıcaklıkları

Ferro Enamels-Holland firmasının Rotterdam fabrikası Ar-Ge biriminde yapılan çalışmalarda sırların değişik oranlarda katkıyla renklendirilmeleri suretiyle elde edilen ilginç renk değişimleri gösterilmek istenmiştir.

Gerçi her gruptaki renklendirici, kendi spesifik özellikleri dikkate alınarak önceden belirlenen oranlarda sırlara karıştırılmaktadır. Ancak bu oran isteğe göre azaltılır ya da tersine standart limitlerin üzerine çıkarılırsa sonuç ne olacaktır? Ayrıca, sırnın camlaşma sıcaklığı oldukça geniş sayılabilecek bir pişirim intervali içinde değişim gösterirse, elde edilecek renk oluşumları bundan ne ölçüde etkilenecektir?

Buna göre, 56 ayrı renklendirici ile hazırlanan bir dizi uygulama için elverişli, fizikokimyasal özellikleri farklı sırlar seçilmiştir. Seçilen sırlar, kendi aralarında değişken olmakla birlikte, 900°C –1120°C derecelik ortak pişirim intervaline yayılmaktadır. Bileşimlerine göre de kurşunlu-şeffaf-parlak, kurşunlu-şeffaf-mat, kurşunsuz-şeffaf-parlak ve zirkonlu opak sırlar kullanılmıştır.

Her renklendirici ile on beş ayrı uygulama yapılmıştır. Her uygulama önce katkı oranlarına göre, kendi arasında %1, %3, %6'lık üç gruba ayrılmıştır.

Katkı grupları ise kendi aralarında, pişme sıcaklıklarına göre:

940°C

980°C

1020°C

1040°C

1080°C

derecelik beş ayrı gruba ayrılmıştır. Uygulamalar fayans bisküvisi üzerinde, pişirimler 60 dakikalık roller tipi dairesel fırında yapılmıştır.

Elde edilen bulgulara göre, bazı renkler ve özellikle sarılar %1 gibi düşük oranlı katkılarda renklendirme meydana getirmemiştir. “Renklendirmede en alt katkı miktarının saptanması”

Katkı limitleri aşılan bazı renkler beklenenden daha koyu renkleri oluşturmuşlardır. “Renklendirmede en üst katkı miktarının saptanması”

Koyu tonlu renklendiricilerin bir bölümü ise %3 ile %6 arasındaki katkılarda yaklaşık aynı renkleri oluşturmuşlardır. “Belirli bir limitten sonra katkı miktarının gereksiz artışının, renklendirme maliyetini yükseltmesi”

Yapılan katkılarla göreceli olarak, pişme sıcaklıklarındaki yükselmelerin de renk oluşumunda önemli değişimlere yol açtığı gözlenmiştir. Buna göre, bazı renklerde sıcaklık artışıyla tonlarda açılma görülmüştür. Buna karşılık bazı renk örnekleri yüksek sıcaklıktan etkilenmemişlerdir.

Bir kısım renklendiricide ise katkı miktarının yanı sıra pişme sıcaklığındaki artış da renklerde değişime yol açmıştır [18].

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1. Kullanılan Cihazlar

Hammadde tartımında Sortorius marka hassas terazi, renkli sırların hazırlanmasında 300 cc kapasiteli porselen değirmen, öğütme işlemi için Sinmez Torna değirmen öğütücüleri, kurutma işlemi için Nüve marka etüv ve sır pişirimleri için Nabertherm marka fırın kullanılmıştır. Tane dağılım ölçümleri Malvern cihazında yapılmıştır.

### 6.2. Yapılan Deneyler

Bu çalışmada hazırlanan seramik sır kompozisyonları Tablo 6.1'de özetlenmiştir.

Tablo 6.1. Hazırlanan renkli sır kompozisyonları

	YER KAROSU	DUVAR	KAROSU
	MAT	TRANSPARAN	OPAK
Mavi	50gr M+2,5gr P+0,05gr CMC	50gr T+2,5gr P+0,05gr CMC	50gr O+2,5gr P+0,05gr CMC
Selüsyon Gosu	50gr M+2,5gr P+0,05gr CMC	50gr T+2,5gr P+0,05gr CMC	50gr O+2,5gr P+0,05gr CMC
Pembe	50gr M+2,5gr P+0,05gr CMC	50gr T+2,5gr P+0,05gr CMC	50gr O+2,5gr P+0,05gr CMC
Kahverengi	50gr M+2,5gr P+0,05gr CMC	50gr T+2,5gr P+0,05gr CMC	50gr O+2,5gr P+0,05gr CMC
Siyah	50gr M+2,5gr P+0,05gr CMC	50gr T+2,5gr P+0,05gr CMC	50gr O+2,5gr P+0,05gr CMC
PG 10	50gr M+2,5gr P+0,05gr CMC	50gr T+2,5gr P+0,05gr CMC	50gr O+2,5gr P+0,05gr CMC
CE 530	50gr M+2,5gr P+0,05gr CMC	50gr T+2,5gr P+0,05gr CMC	50gr O+2,5gr P+0,05gr CMC
PG 6	50gr M+2,5gr P+0,05gr CMC	50gr T+2,5gr P+0,05gr CMC	50gr O+2,5gr P+0,05gr CMC
PG 7	50gr M+2,5gr P+0,05gr CMC	50gr T+2,5gr P+0,05gr CMC	50gr O+2,5gr P+0,05gr CMC

M: Mat sır, T: Transparan sır, O: Opak sır, P: Pigment, CMC: Sodyum Karboksi Metil Selüloz

### 6.3. Deneyde Kullanılan Pigmentler

Yapılan deneysel çalışmada laboratuvar şartlarında üretilen pigmentler kullanılmıştır. Bunun yanısıra, kıyaslama amacıyla endüstride kullanılmakta olan Colorobbia ve Johson Matthey firmasına ait pigmentler de kullanılmıştır. Sır bazı olarak Söğüt Seramik A.Ş.'de kullanılmakta olan yer karosu sırası ve duvar karosu opak ve transparan sırası kullanılmıştır.

**Tablo 6.2.** Pigmentlerin elementel analizleri

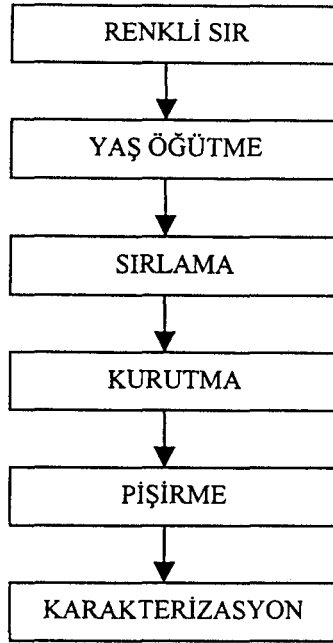
Renk	Laboratuvar Pigmentleri	Renk	Ticari Pigmentler
Siyah	Fe-Cr		
Pembe	Zn-Al-Cr-B		
Kahverengi	Fe-Cr-Al-Zn	PG6	Fe-Cr-Zn-Al
		PG7	Fe-Cr-Zn
Mavi	Co-Al	PG10	Al-Co
		CE 530	Si-Co
Selüsiyon Gosu	Ba-Co-Al-Si		

**Tablo 6.3.** Pigmentlerin tane dağılım tablosu

Renk	d(0.1) $\mu$	d(0.5) $\mu$	d(0.9) $\mu$
Mavi	2.3	5.6	13.2
Kahverengi	2.1	4.7	8.9
Selüsiyon Gosu	1.9	5.5	13.2
Pembe	3.2	6.0	11.7
Siyah	2.8	5.5	9.3
PG 6 Kahverengi	2.5	4.9	7.9
PG 7 Kahverengi	2.0	5	8.3
PG 10 Mavi	2.2	5.1	10
CE 530 Mavi	1.9	4.9	9.3

#### 6.4. Deneyin Yapılışı

Deneyin yapılışında Çizelge 6.1'deki akım şeması takip edilmiştir.



Çizelge 6.1. Yapılan deneylerin akış şeması

Laboratuar şartlarında hazırlanan boyalardan mavi, selüsiyon gosu ve pembe pigmentlerin tane boyutu  $6\ \mu$ 'un üzerinde olması nedeniyle 20'şer gramları 20 cc su ile birlikte 1 saat daha öğütülmüştür. Öğütülen pigmentler bir beherde kurutularak tane boyut dağılım analizi yapılmıştır.  $\sim 6\ \mu$  boyutu boyalar için uygun bir değer olduğu için kuru sırlara ilave edilmek üzere ayrılmıştır.

50'şer gr'lık sır bazları (kuru sır) 2,5 gr'lık pigment, 25 cc su ve 0,05 gr CMC ile birlikte öğütme ve karıştırma işlemi için porselen değirmene konulmuştur. 15 dakika süren öğütme işleminden sonra hazırlanan karışım  $7,5 \times 5$  cm karo üzerine çekme yöntemi ile sırlanmıştır. Sırlanan karolar yer karosu için  $1180^{\circ}\text{C}$  ve duvar karosu için  $1120^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta pişirilmiştir.

## 7. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

### 7.1. Laboratuvar Pigmentleri

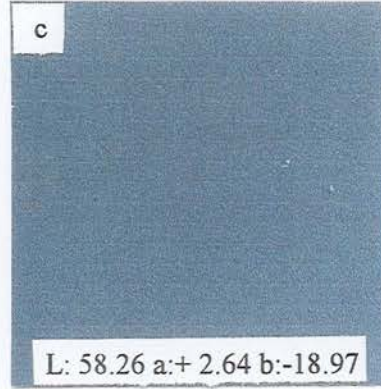
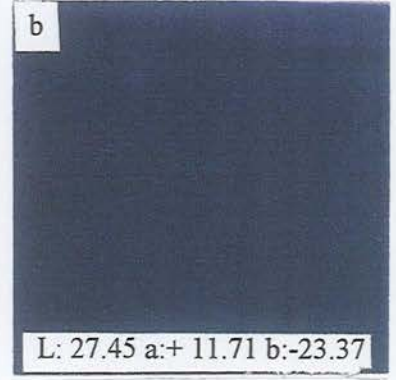
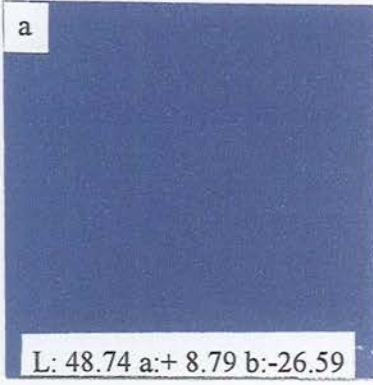
#### 7.1.1. Mavi pigmentin sır içerisindeki kararlılığı

Mavi pigmentin tane boyutunun büyük olması nedeni ile 1 saat daha fazla öğütülmüş ve  $d(0.5) = 6 \mu\text{m}$ 'a getirilmiştir. Boya üretimi için CoO ve kaolen kullanılmıştır.

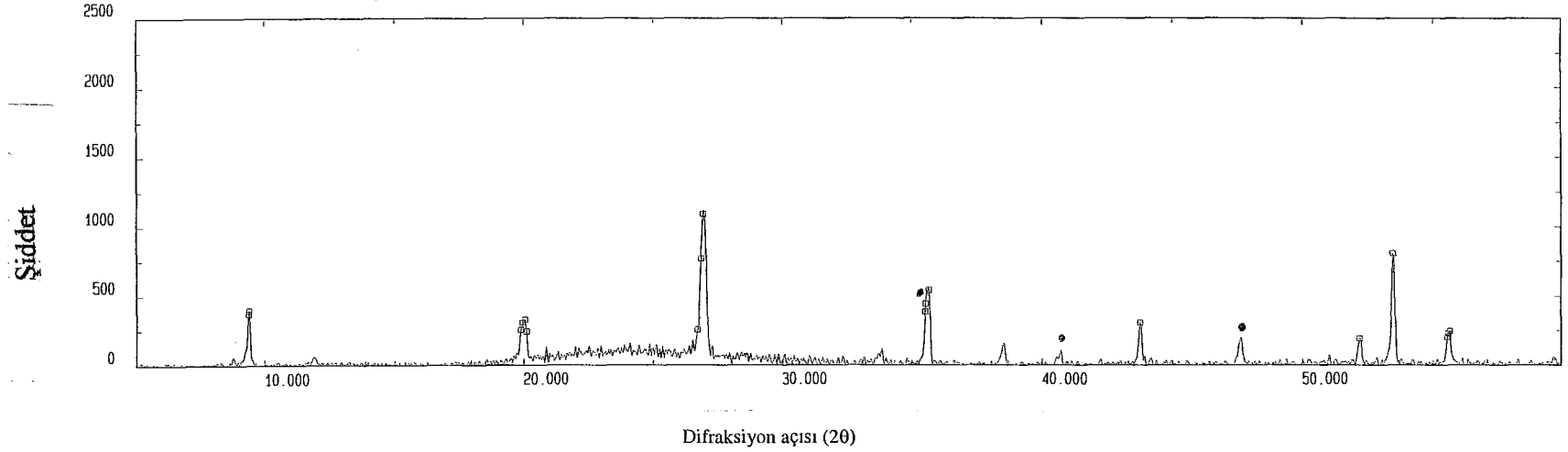
(a) **Opak sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.2'de verilen XRD sonuçlarında, mavi pigment kristal fazı olan spinel yapılı  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  fazı görülmektedir. Boya renk şiddeti olarak ticari boyalarla karşılaştırıldığında Şekil 6.1.a'da görüldüğü gibi beklenen şiddette bulunmuştur. Boyanın sır ile uyumlu olduğu ancak boya kristal fazlarının sır içinde çözünmediği görülmektedir.

(b) **Transparan sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.3'de verilen XRD sonuçlarına göre kristal faza rastlanmamıştır. Ancak boyanın rengi Şekil 6.1.b'de görüldüğü gibi kobalt rengidir. Ticari boyalardan PG 10 ve CE 530 ile karşılaştırıldığında renkler yakındır. Bu boyaların XRD sonuçlarına göre de Şekil 7.31 ve Şekil 7.35'de görüldüğü gibi kristal faz yoktur. Buda bize boyanın bu sır ile uyumlu olmadığını ya da sır içinde çözündüğünü göstermektedir.

(c) **Mat sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.4'da verilen XRD sonuçlarına göre mavi boya kristal fazı olan  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  fazı görülmektedir. Boya renk olarak ticari boyalardan CE 530 ve PG 10 ile karşılaştırıldığında Şekil 6.29 ve Şekil 7.33'da görüldüğü gibi uygundur (Şekil 6.1.c). Ticari boyaların XRD sonuçları Şekil 7.32 ve Şekil 7.36'da görülmektedir. Mavi boyanın mat sır ile uyumlu olduğu ve dağılarak renk verdiği sonucu çıkarılabilir.

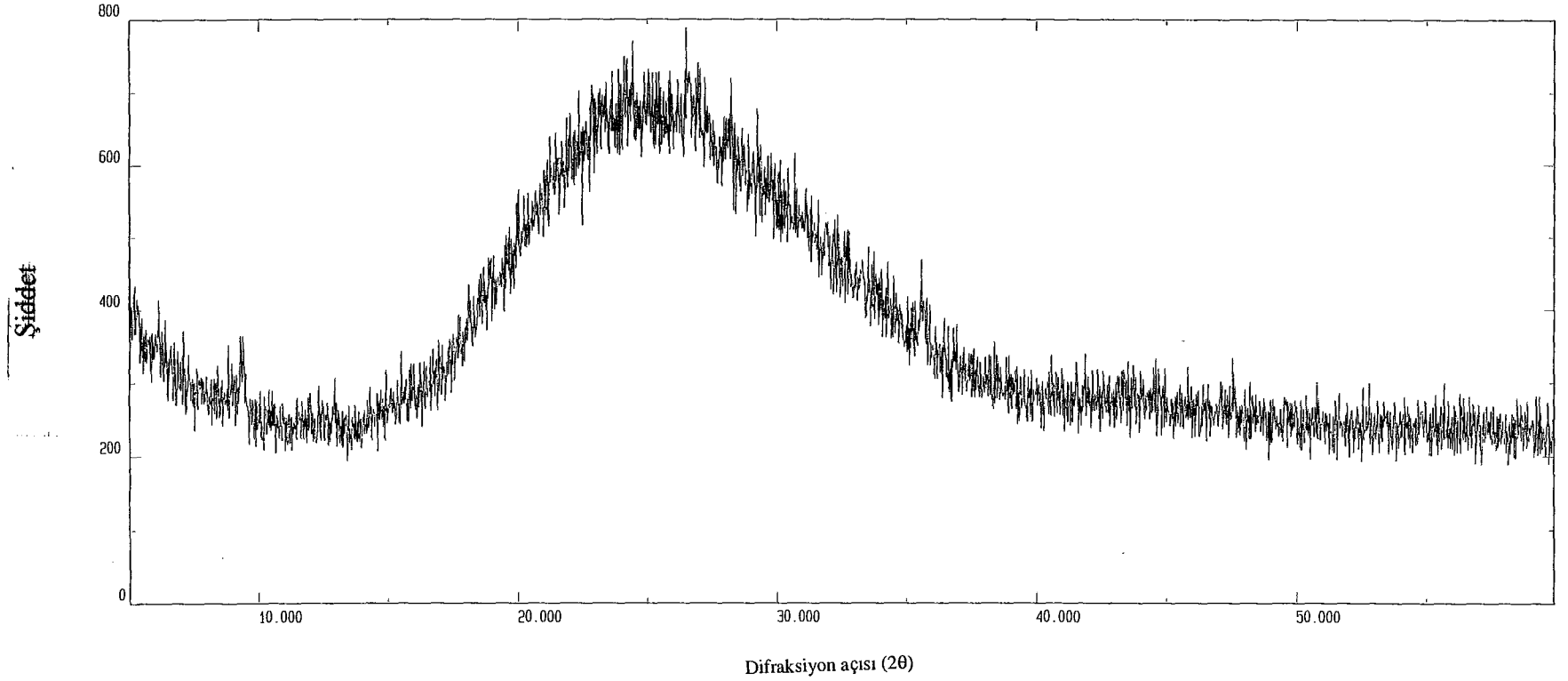


Şekil 7.1. Mavi boyanın (a)Opak sır (b)Transparan sır (c)Mat sırdaki renklendirici etkisi

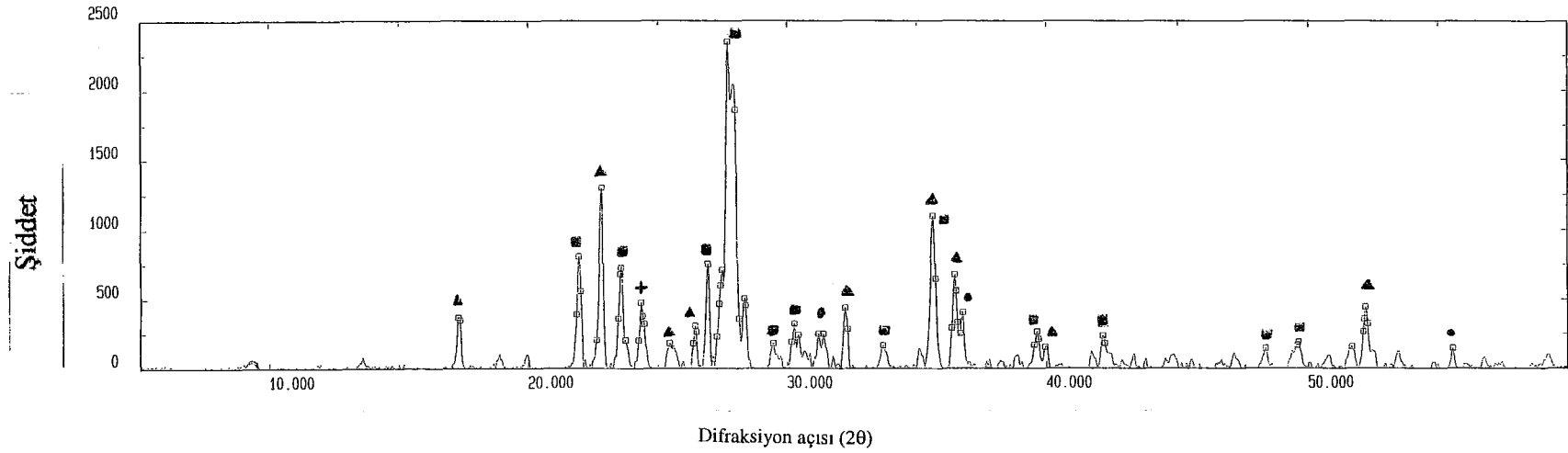


**Şekil 7.2.** Opak sır içerisindeki mavi boyanın XRD sonuçları  
Opak sır içerisindeki zircon kristal fazının yanında (●) ile işaretlenmiş cobalt alüminyum oksit (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, JCPPS kart no:44-01160) fazı mevcuttur





**Şekil 7.3.** Transparan sıır içindeki mavi boyanın XRD sonuçları  
Kristal faza rastlanmamıştır



**Şekil 7.4.** Mat sır içerisindeki mavi boyanın XRD sonuçları

Mat sırı oluşturan anorhite, forsterite, alüminyum silicate fazlarının yanında cobalt alüminyum oksit fazına rastlanmıştır.

(-) ile anorhite (Ca,Na), (Si,A), JPPS kart no: 44-1481) ( ) ile forsterite ( $Mg_2SiO_4$ , kart no: 34-0189) (+) ile alüminyum silicate ( $Al_{1.4}Si_{0.3}$  ve  $O_{2.7}$ , kart no: 37-1461) ve cobalt alüminyum oksit ( $CoAl_2O_4$ , kart no: 44-0160) işaretlenmiştir.

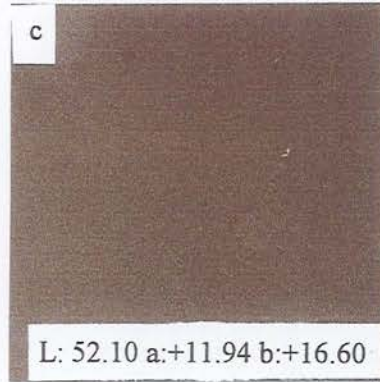
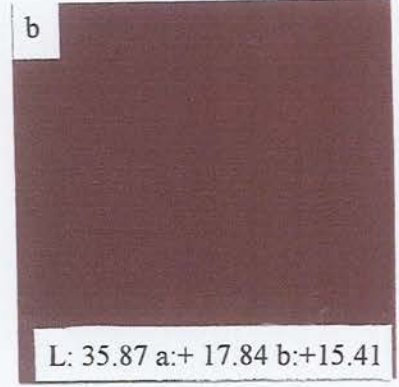
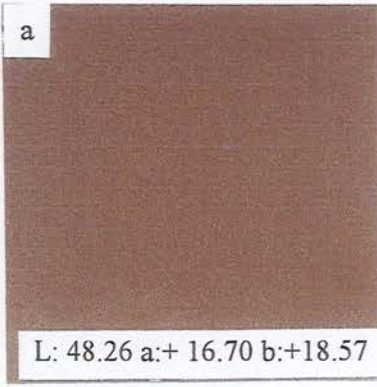
### 7.1.2. Kahverengi pigmentin sır içerisindeki kararlılığı

Kahverengi boyanın tane boyutu  $d(0.5) = 4,7\mu$  olması nedeniyle bu pigment öğütülmeden kullanılmıştır. Boya üretimi için  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al(OH)_3$  ve  $ZnO$ 'dan oluşan hammaddeler kullanılmıştır.

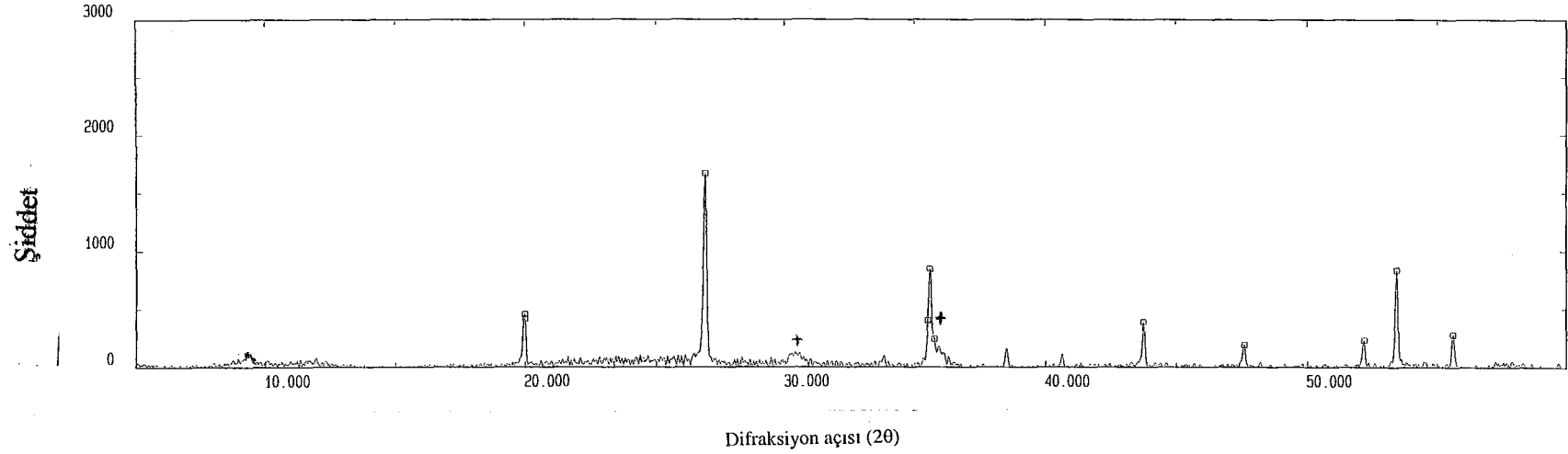
(a) **Opak sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.21.a ve Şekil 7.25.a'da verilen ticari pigmentler PG 6 ve PG 7 pigmentleri ile karşılaştırıldığında pigment sır içerisinde beklenen rengi vermiştir (Şekil 7.5.a). Şekil 7.6'daki XRD sonuçları incelendiğinde boyadan gelen spinel fazları ( $FeCr_2O_4$ ,  $ZnCr_2O_4$ ) opak sır olması nedeniyle  $ZrSiO_4$  fazı görülmektedir. Ancak  $ZnO$  fazı muhtemelen çözülmüştür. Kahverengi pigmentin sır ile uyumlu olduğu söylenebilir.

(b) **Transparan sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.5.b'de görüldüğü gibi opak sıra oranla daha şiddetli bir kahverengi elde edilmiştir. Renk olarak ticari boyalardan PG 6 ile karşılaştırılabilir (Şekil 7.21). Şekil 7.7'deki XRD sonuçları incelendiğinde boyanın spinel fazlarını ( $FeCr_2O_4$  ve  $ZnCr_2O_4$ ) koruduğu gözlenmektedir. Kahverengi boya sır ile uyumludur.

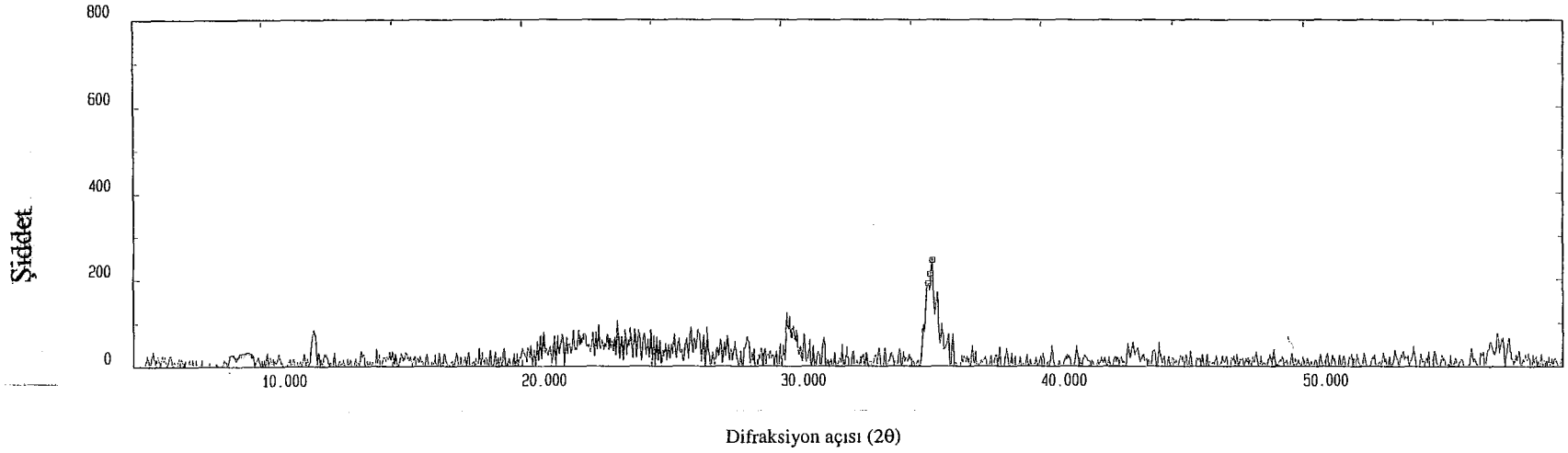
(c) **Mat sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.5.c'de görüldüğü gibi beklenen kahverengi sır elde edilmiştir. Şekil 7.8'deki XRD sonuçlarına göre boya kristal fazlarından spinel fazlarını ( $FeCr_2O_4$  ve  $ZnCr_2O_4$ 'un) korunduğu gözlenebilir. Bu da boyanın sır ile uyumlu olduğunu ve boyanın sır içerisinde çözünmediğini gösterir.



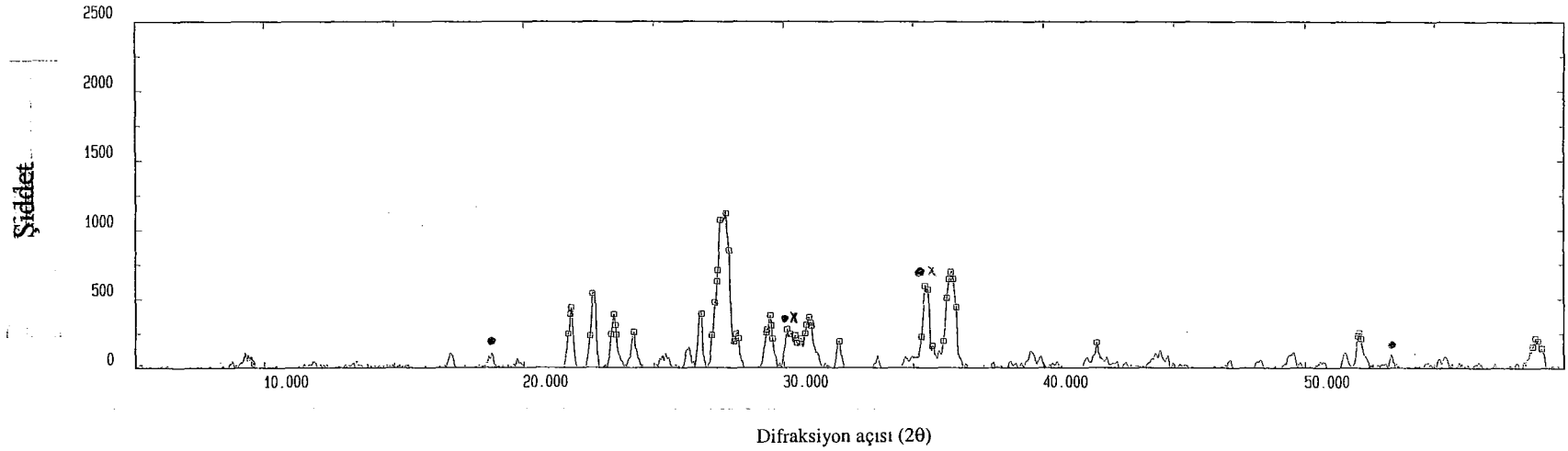
**Şekil 7.5.** Kahverengi boyanın (a)Opak sır (b)Transparan sır (c)Mat sırdaki renklendirici etkisi



**Şekil 7.6.** Opak sır içerisindeki kahverengi boyanın XRD sonuçları  
Opak sır içerisindeki zircon kristal fazının yanında Maghemite-c (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, JCPPS kart no: 39-1346) fazı mevcuttur.  
(+) ile işaretlenmiştir



**Şekil 7.7.** Transparan sır içerisindeki kahverengi boyanın XRD sonuçları  
Tüm pikler zincochromite ( $ZnCr_2O_4$ , JCPPS kart no: 22-1107) fazına aittir



**Şekil 7.8.** Mat sıır içindeki kahverengi boyanın XRD sonuçları

Mat sıır oluşturan anorthite, forsterit, alüminyum silicate kristal fazlarının yanında, Magnetite ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ , JPPS kart no: 19-0629) Chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ; JCPPS kart no: 34-0140) fazları mevcuttur. (◐) ile Magnetite, (x) ile chromite fazı işaretlenmiştir.

### 7.1.3. Pembe pigmentin sır içerisindeki kararlılığı

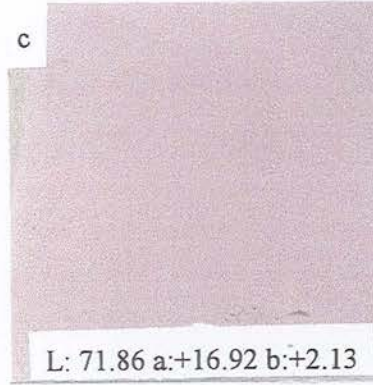
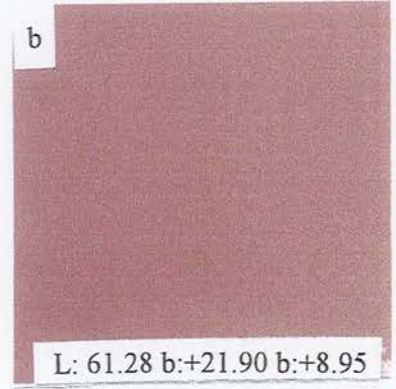
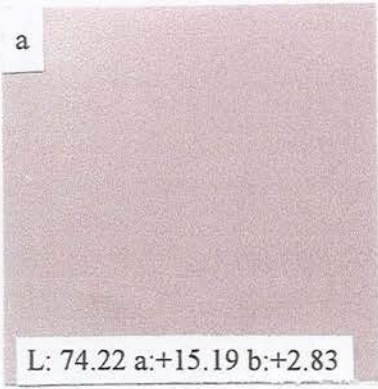
Pembe pigmentin tane boyutunun büyük olması nedeni ile 1 saat daha öğütülmüş  $D(V,0.5) = 8,6\mu$ 'dan  $D(V,0.5) = 6,0\mu$ 'a düşürülmüştür. Boya üretiminde ZnO, Al(OH)<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'dan oluşan hammadde karışımları kullanılmıştır.

(a) **Opak sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.9.a'da görüldüğü gibi opak sır içerisinde pembe renk elde edilmiştir. Şekil 7.10'daki XRD sonuçları incelendiğinde pembe pigmentin kristal fazı olan Gahnit (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) fazı görülmektedir. Ayrıca opak sır içerisinde bulunan kristal fazlardan Zirkon (ZrSiO<sub>4</sub>) fazı da görülmektedir. Pembe pigmentin opak sır içerisindeki kristal fazı korunmuş olup çözünmemiştir.

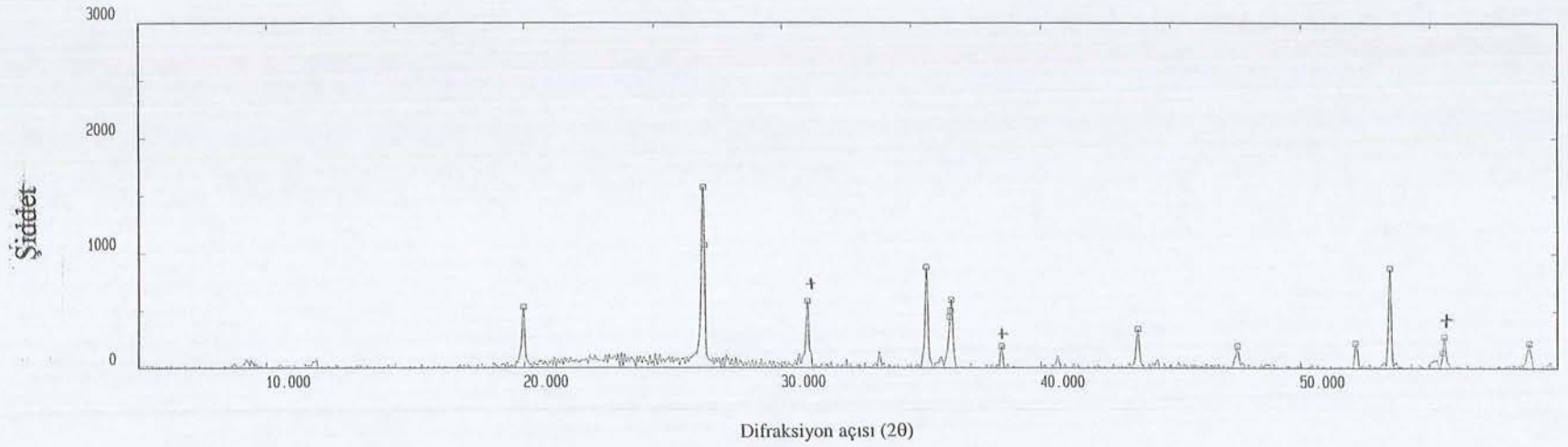
(b) **Transparan sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.9.b'de görüldüğü gibi sırda opasite veren zirkon olmaması nedeni ile pembe renk transparan sırda daha belirgindir. Şekil 7.11'deki XRD sonuçları incelendiğinde Gahnit (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) kristal fazı görülmektedir. Boya sır içerisinde dağılarak renk vermiştir.

(c) **Mat sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.9.c'de görüldüğü gibi sırda pembe renk elde edilmiştir. XRD sonuçları Şekil 7.12 incelenmesi ile mat sır içindeki kristal fazların dışında boyanın kristal fazı olan Gahnit (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) mevcuttur. Pembe boya mat sır içerisinde çözünmemiş ve sır ile uyum sağlamıştır.



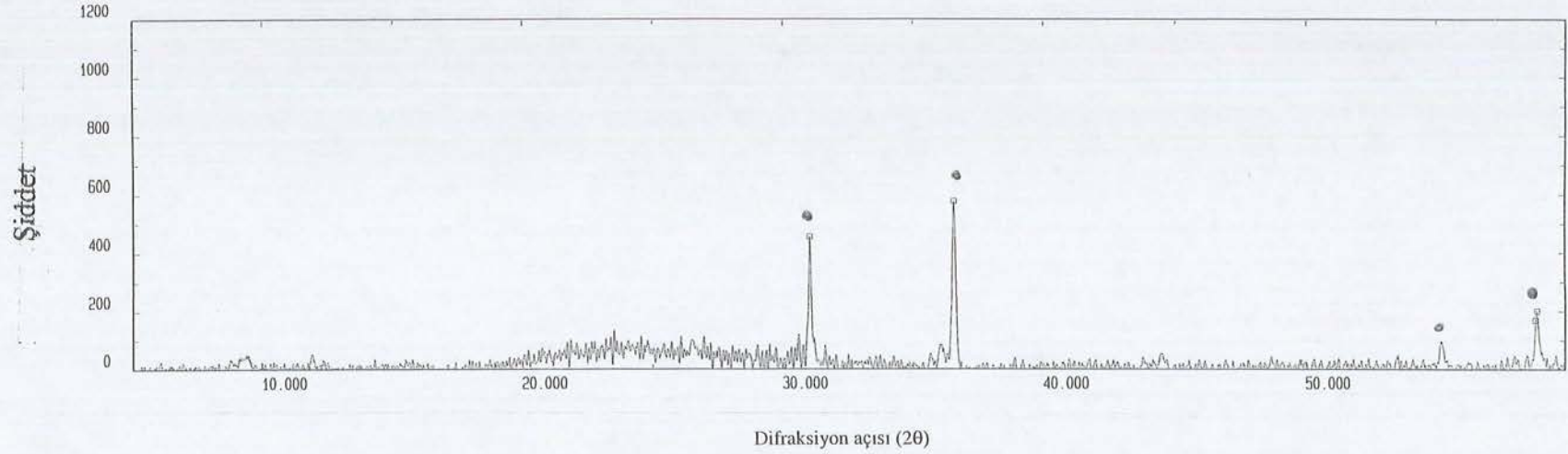


Şekil 7.9. Pembe boyanın (a)Opak sır (b)Transparan sır (c)Mat sırdaki renklendirici etkisi

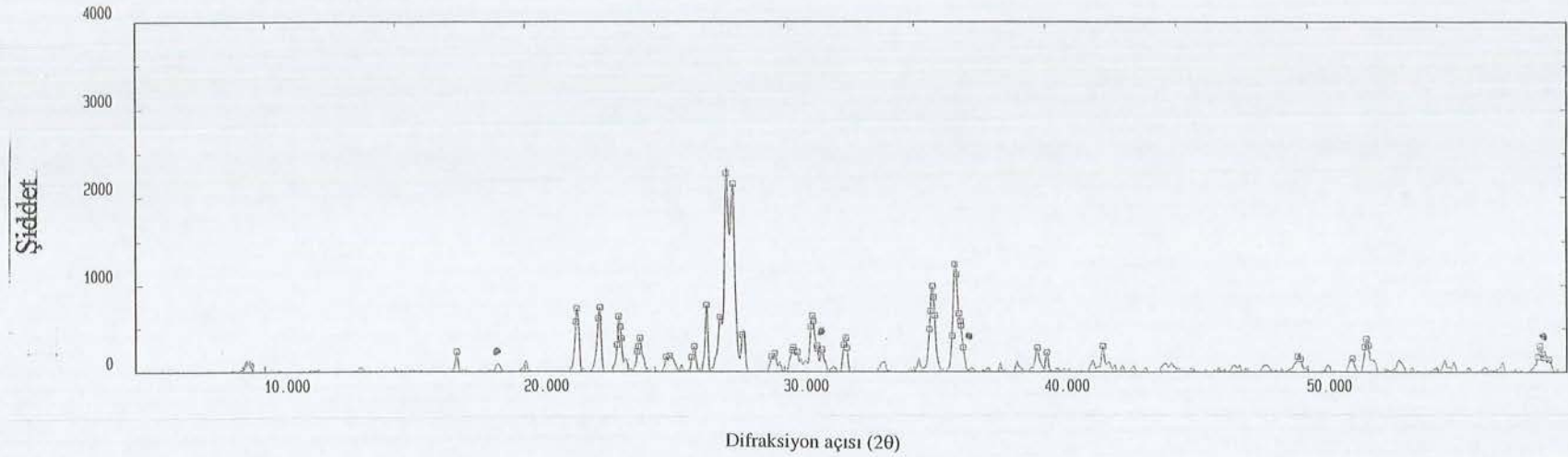


**Şekil 7.10.** Opak sır içerisindeki pembe boyanın XRD sonuçları

Opak sır içerisindeki zircon kristal fazının yanında gahnite ( $ZnAl_2O_4$ , JCPPS kart no: 05-0669) fzi mevcuttur.(+) ile işaretlenmiştir



**Şekil 7.11.** Transparan sır içindeki pembe boyanın XRD sonuçları  
Tüm pikler gahnite ( $ZnAl_2O_4$ , JCPPS kart no: 05-669) kristal fazına aittir. (●) ile işaretlenmiştir.



**Şekil 7.12.** Mat sır içerisindeki pembe boyanın XRD sonuçları

Mat sırı oluşturan anorhite, forsterite, alüminyum silicate kristal fazlarının yanında (\*) ile işaretlenmiş gahnite ( $ZnAl_2O_4$ , JCPPS kart no 05-669) fazı mevcuttur.



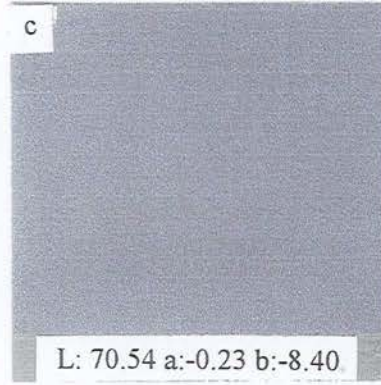
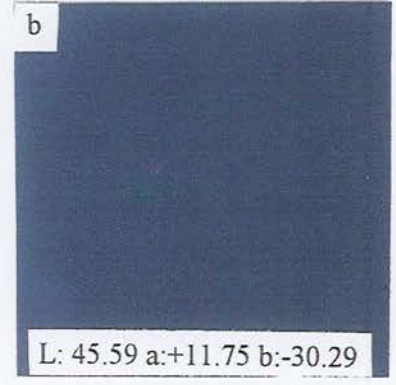
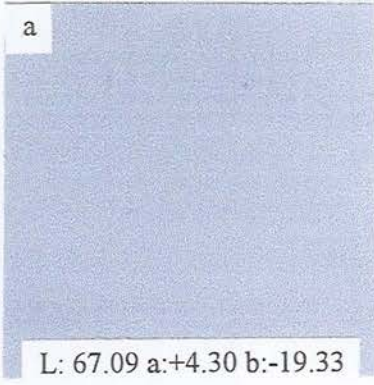
#### 7.1.4. Selüsiyan gosu pigmentinin sır içerisindeki kararlılığı

Selüsiyan gosu pigmentinin tane boyutunun büyük olması nedeni ile 1 saat daha öğütülmüş ve  $d(V,0.5) = 6 \mu$ 'a getirilmiştir. Boya üretiminde  $BaCO_3$ ,  $CoO$  ve kaolen'den oluşan hammadde karışımları kullanılmıştır.

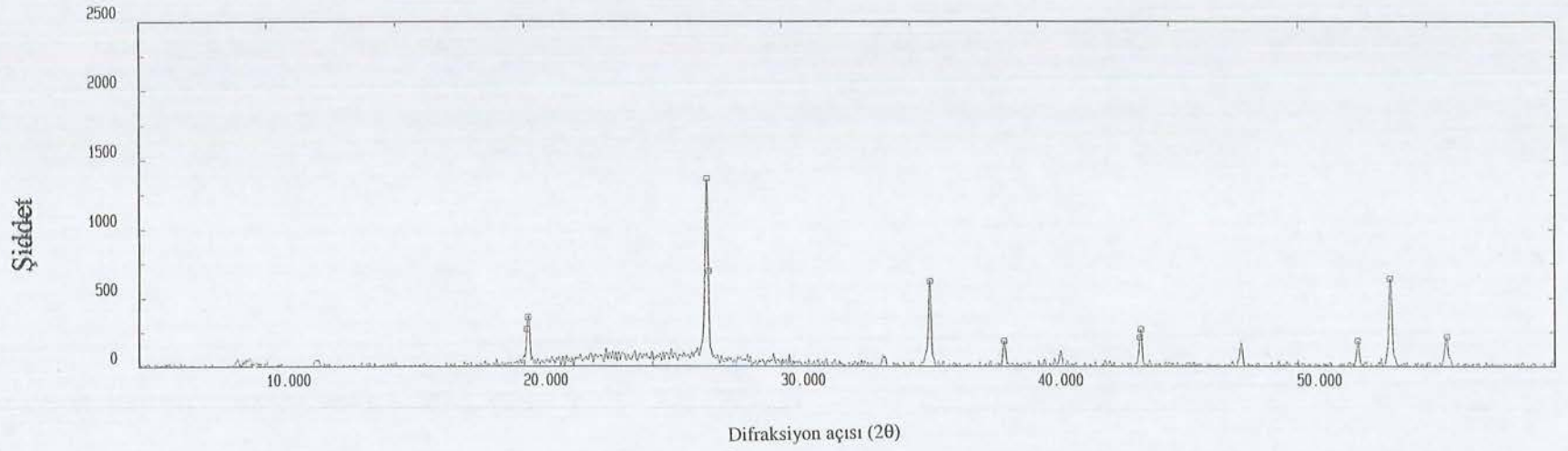
(a) **Opak sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.14'te verilen XRD sonuçlarına göre selüsiyan gosu'nun kristal fazı olan Celsian ( $BaAl_2Si_2O_8$ ) görünmemektedir. Şiddetle görülen faz opak sır olması nedeni ile Zirkon'dur (Şekil 7.13.a). Boya rengi beklenenden açıktır. Pigment boya ile uyumlu değildir.

(b) **Transparan sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.13.b'de görüldüğü gibi transparan sır içerisinde renk daha canlıdır. Şekil 7.15'te verilen XRD sonuçlarına göre pigmentin kristal fazı olan Celsian ( $BaAl_2Si_2O_8$ ) fazı mevcut değildir. Amorf yapı gözlenmiştir. Sır ile pigment uyumlu değildir.

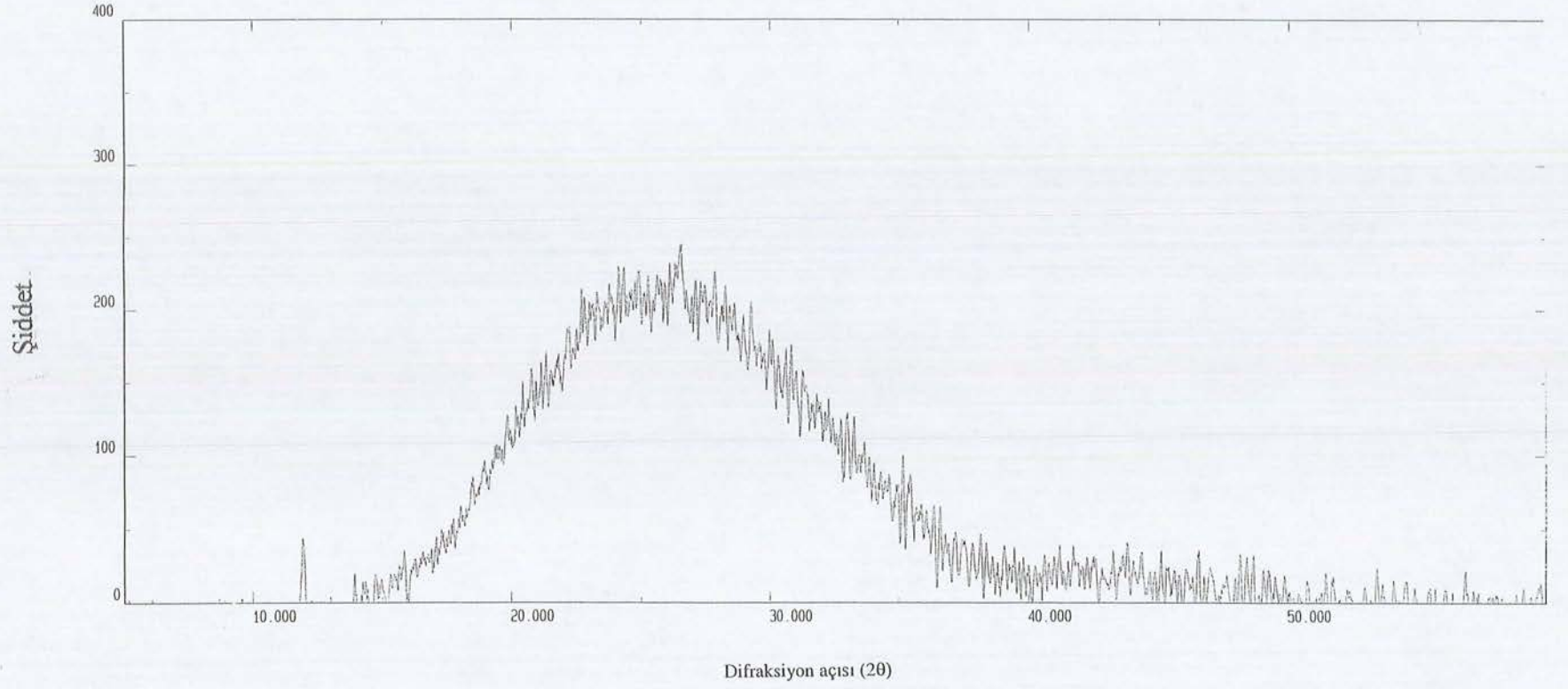
(c) **Mat sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.13.c'de görüldüğü gibi beklenen mavi renk elde edilmiştir. Ancak renk biraz açıktır. Şekil 7.16'daki XRD sonuçlarına göre pigment kristal fazı olan Celsian ( $BaAl_2Si_2O_8$ ) mevcuttur. Boya ve sır uyumludur. Pigment sır içerisinde dağılmıştır.



**Şekil 7.13.** Selüsiyon Gosu boyanın (a)Opak sır (b)Transparan sır (c)Mat sırdaki renklendirici etkisi

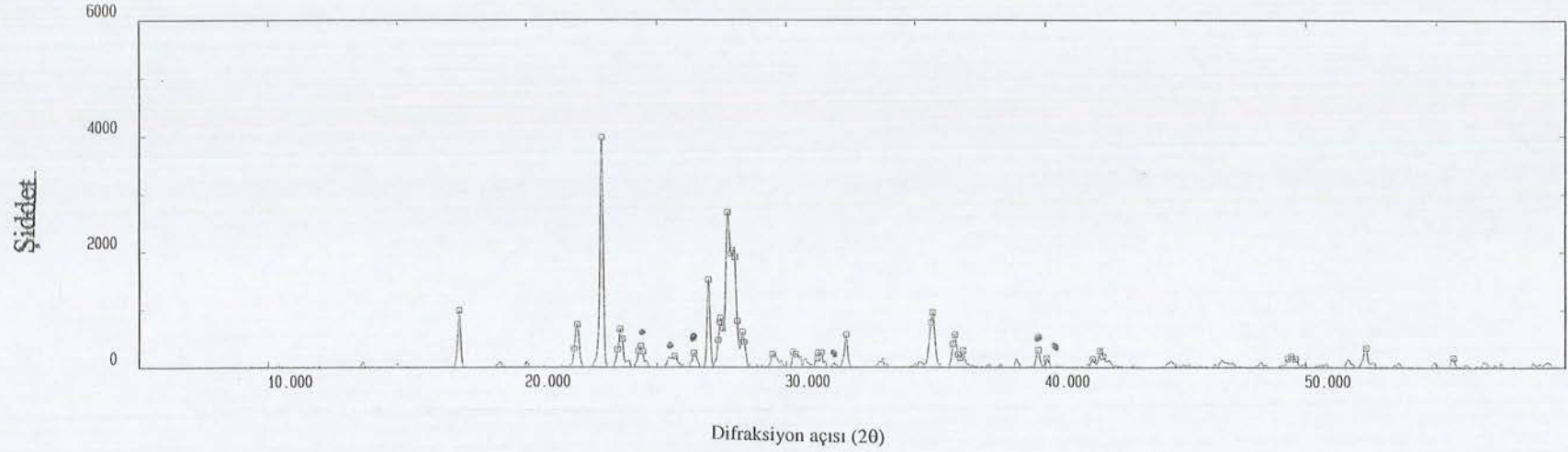


**Şekil 7.14.** Opak sır içerisindeki Selüsyon Gosu boyanın XRD sonuçları  
Tüm pikler opak sır içerisindeki zircon ( $ZrSiO_4$ , JPPS kart no: 06-0266) kristal fazına aittir.



**Şekil 7.15.** Transparan sır içerisindeki Seltisyon Gosu boyanın XRD sonuçları  
Kristal faza rastlanmamıştır..





**Şekil 7.16.** Mat sır içindeki Seltisyon Gosu boyanın XRD sonuçları

Mat sıırı oluşturan anorhite, forsterite, alüminyum silicate kristal fazlarının yanında (.) ile işaretlenmiş Celsian ( $BaAl_2Si_2O_8$ , JCPPS kart no: 38-1450) kristal fazı mevcuttut.

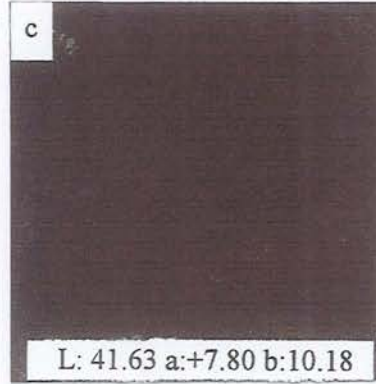
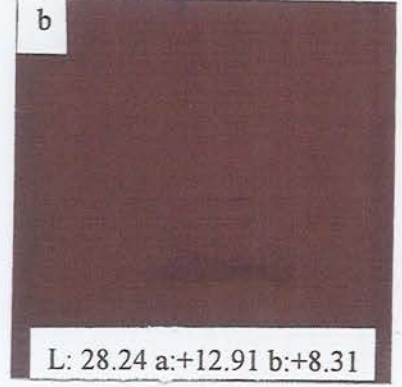
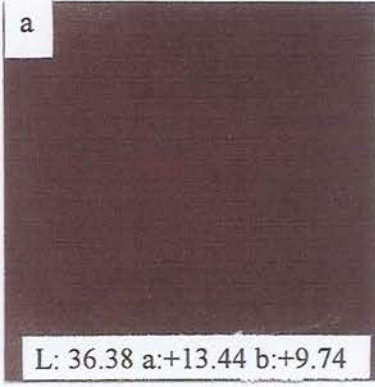
### 7.1.5. Siyah pigmentin sır içerisindeki kararlılığı

Siyah pigment üretiminde  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ 'dan oluşan hammadde karışımları kullanılmıştır.

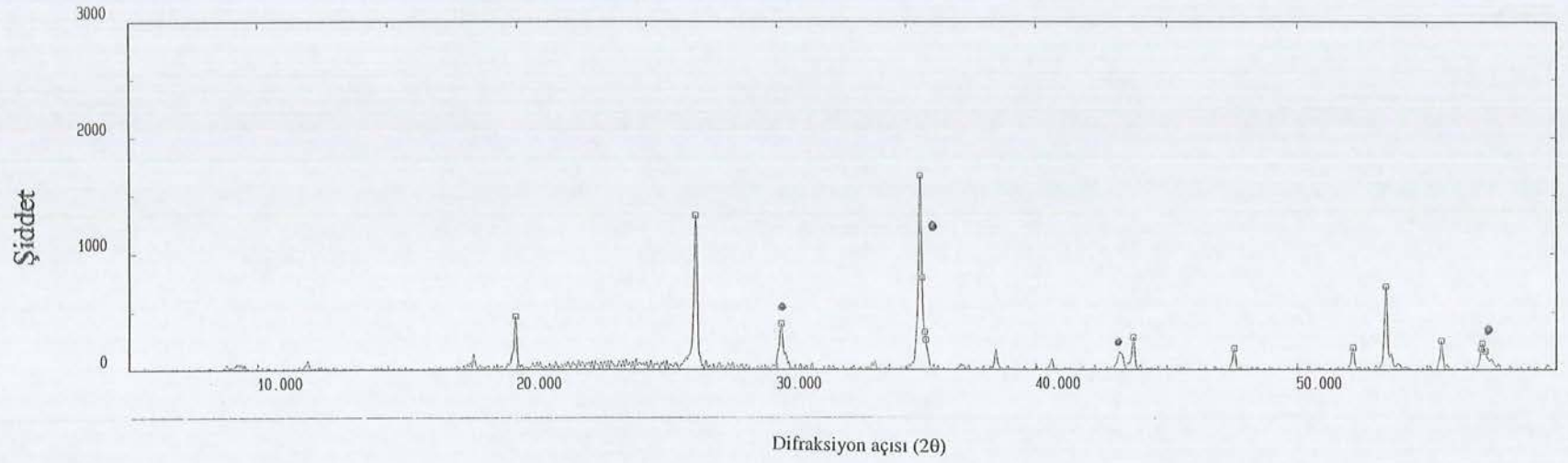
(a) **Opak sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.17.a'da görüldüğü gibi siyah renk yerine kahverengi elde edilmiştir. Şekil 7.18 XRD sonuçlarına göre siyah pigmentin kristal fazı olan  $(Fe_{0.6}Cr_{0.4})_2O_3$  yerine muhtemelen  $Fe_2O_3$  fazı mevcuttur. Sır içerisinde  $Fe_2O_3$  çözünerek kahverengi rengi verdiği sanılmaktadır. Ticari anlamda siyah pigmentin ana fazı  $(CoCr_2O_4)$  kübik yapıda kobalt krom oksittir.

(b) **Transparan sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.17.b'de görüldüğü gibi canlı bir kahverengi elde edilmiştir. Siyah renk oluşmamıştır. XRD sonuçlarına göre Şekil 7.19'da verildiği gibi  $Fe_2O_3$  fazı görülmüştür. Muhtemelen Zn içerikli sırlarla uyumlu bir boya olmadığını göstermektedir.

(c) **Mat sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.17.c'de görüldüğü gibi renk kahverengidir. XRD analizinde (Şekil 7.20) boyanın fazına rastlanmamıştır. Bunun yerine  $Fe_2O_3$  fazı mevcuttur. Bu da bize  $Fe_2O_3$  ve  $Cr_2O_3$ 'ün sır içerisinde çözündüğünü göstermektedir.

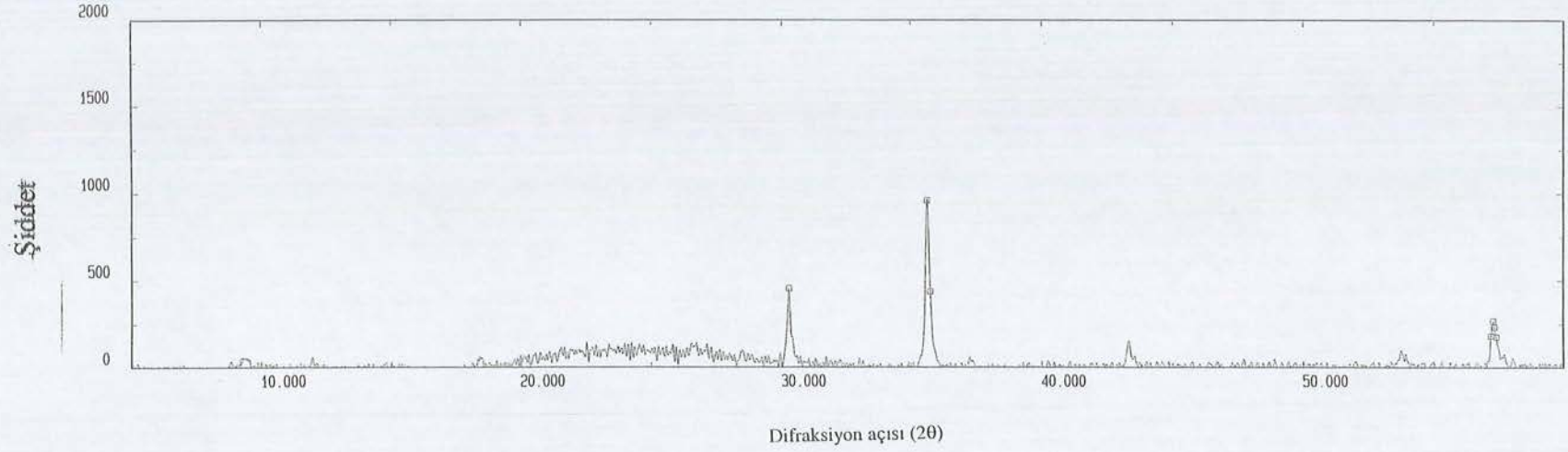


**Şekil 7.17.** Siyah boyanın (a)Opak sır (b)Transparan sır (c)Mat sırdaki renklendirici etkisi

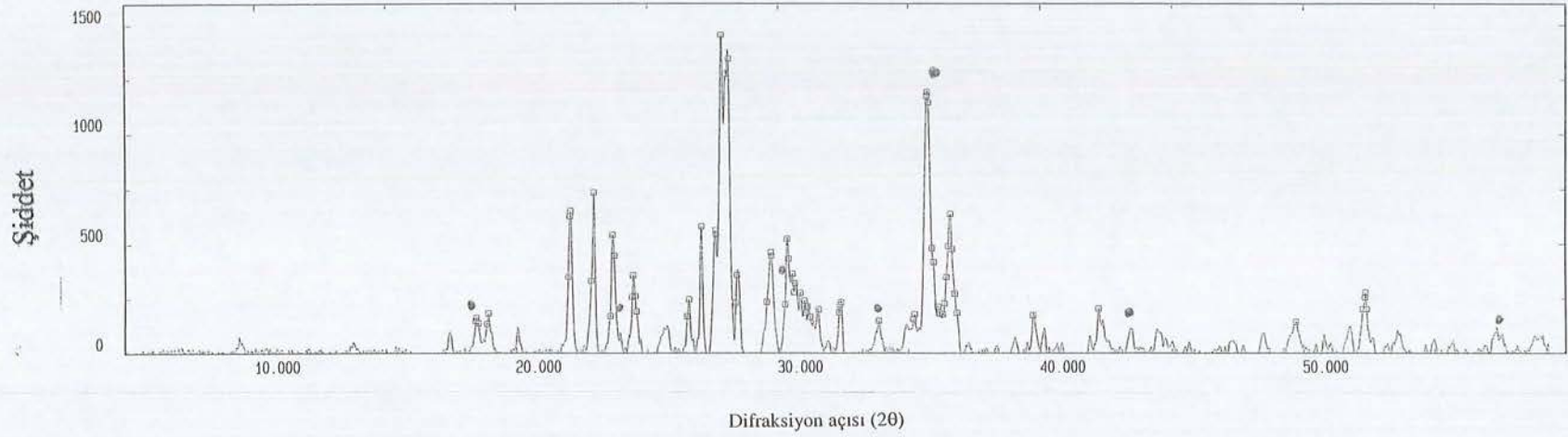


**Şekil 7.18.** Opak sır içerisindeki siyah boyanın XRD sonuçları  
Opak sır içerisindeki zircon kristal fazının yanında (.) ile işaretlenmiş Maghemite-c ( $Fe_2O_3$  JCPPS kart no: 39-1346) fazı mevcuttur





**Şekil 7.19.** Transparan sır içerisindeki siyah boyanın XRD sonuçları  
Tüm pikler maghemite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) JCPPS kart no: 25-1402 fazına aittir.



**Şekil 7.20.** Mat sırtı içindeki siyah boyanın XRD sonuçları  
Mat sırtı oluşturan anorhite, forsterite, alüminyum silicate kristal fazlarının yanında (.) ile işaretlenmiş, Maghemite-c ( $Fe_2O_3$ , JCPDS kart no: 39-1346) fazı mevcuttur.

## 7.2. Ticari Pigmentlerin Kararlılığının İncelenmesi:

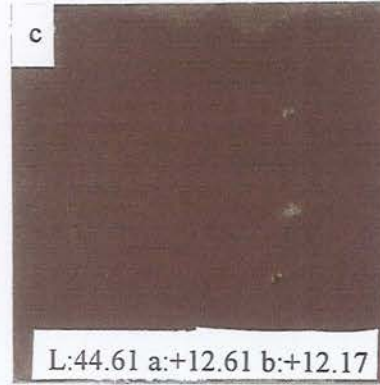
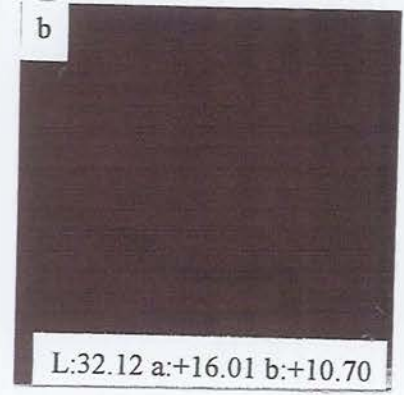
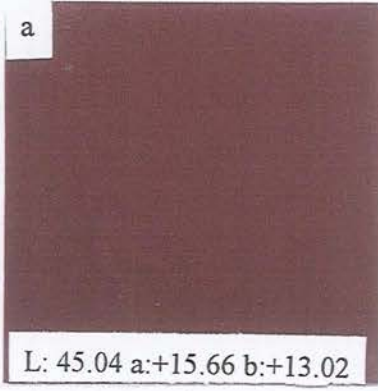
Bu çalışmada kullanılan pigmentlerin renklerine uygun olarak bulunabilen 4 adet pigment incelenmiştir (Tablo 6.2).

### 7.2.1. PG 6 pigmentinin kahverengi sır içindeki kararlılığının incelenmesi

(a) **Opak sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.21.a'da görüldüğü gibi kahverengi renk görülmektedir. Şekil 7.22'deki XRD sonuçlarına göre pigment kristal fazı olan  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (Chromite) fazı sır içerisinde de mevcuttur. Boya sır içerisinde çözünmemiş, kararlılığını korumuştur. Pigment ile sır uyumludur. Rengin açık çıkması opaklığı veren zirkon kristalinin mevcudiyetidir.

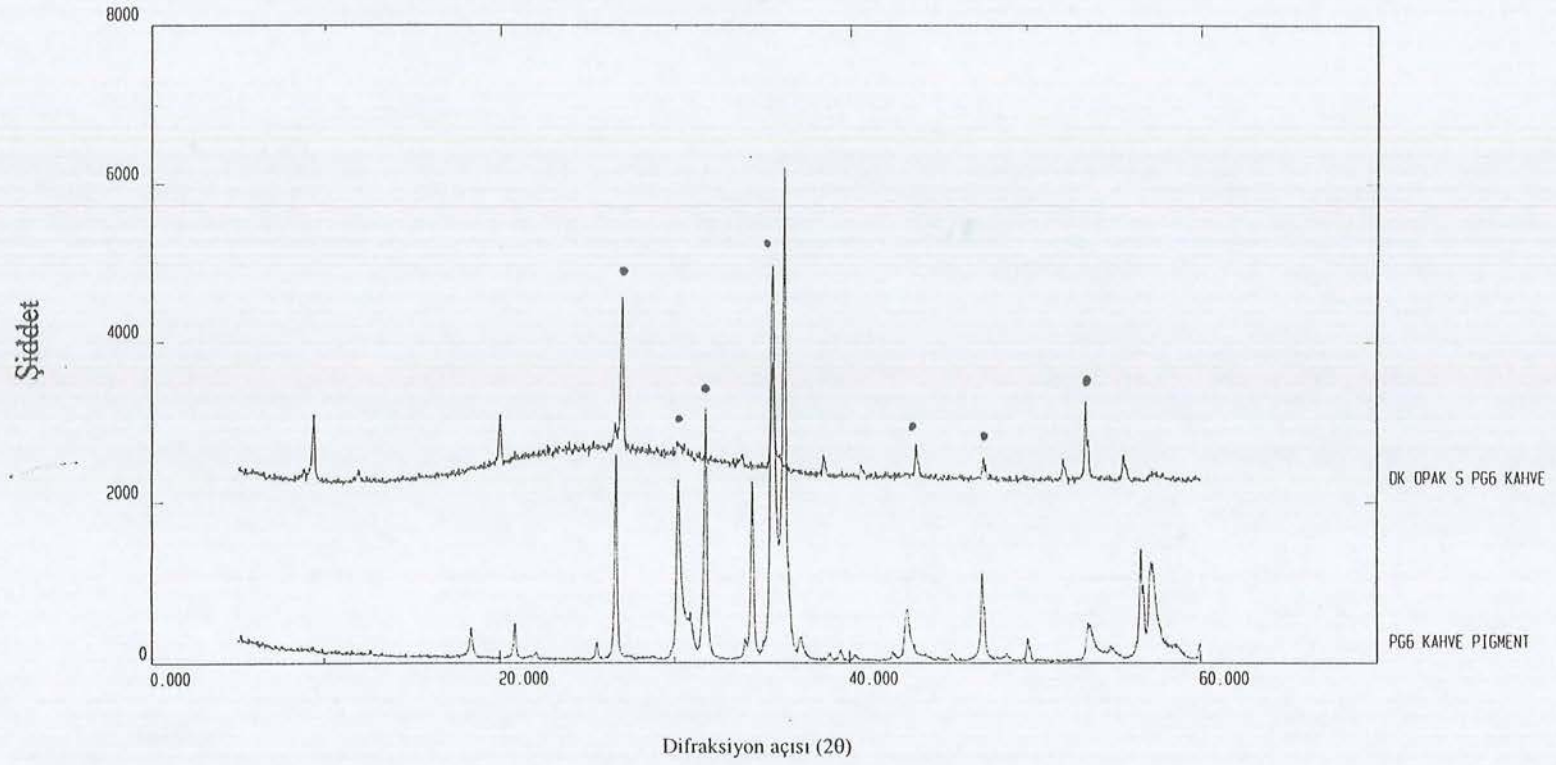
(b) **Transparan sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.21.b'de görüldüğü gibi canlı kahverengi elde edilmiştir. Şekil 7.23'deki XRD sonuçlarına göre sır içerisinde pigment kristal fazı olan  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (Chromite) fazı mevcuttur. Pigment sır içerisinde dağılarak renk vermiş, kararlılığını korumuştur. Sır ile pigment uyumludur.

(c) **Mat sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.21.c'de görüldüğü gibi renk kahverengidir. Şekil 7.24'deki XRD sonuçlarına göre pigment kristal fazı olan  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (Chromite) fazı sır içerisinde de görülmektedir. Pigment sır ile uyumludur. Pigment mat sır içerisinde de kararlılığını sürdürmektedir.

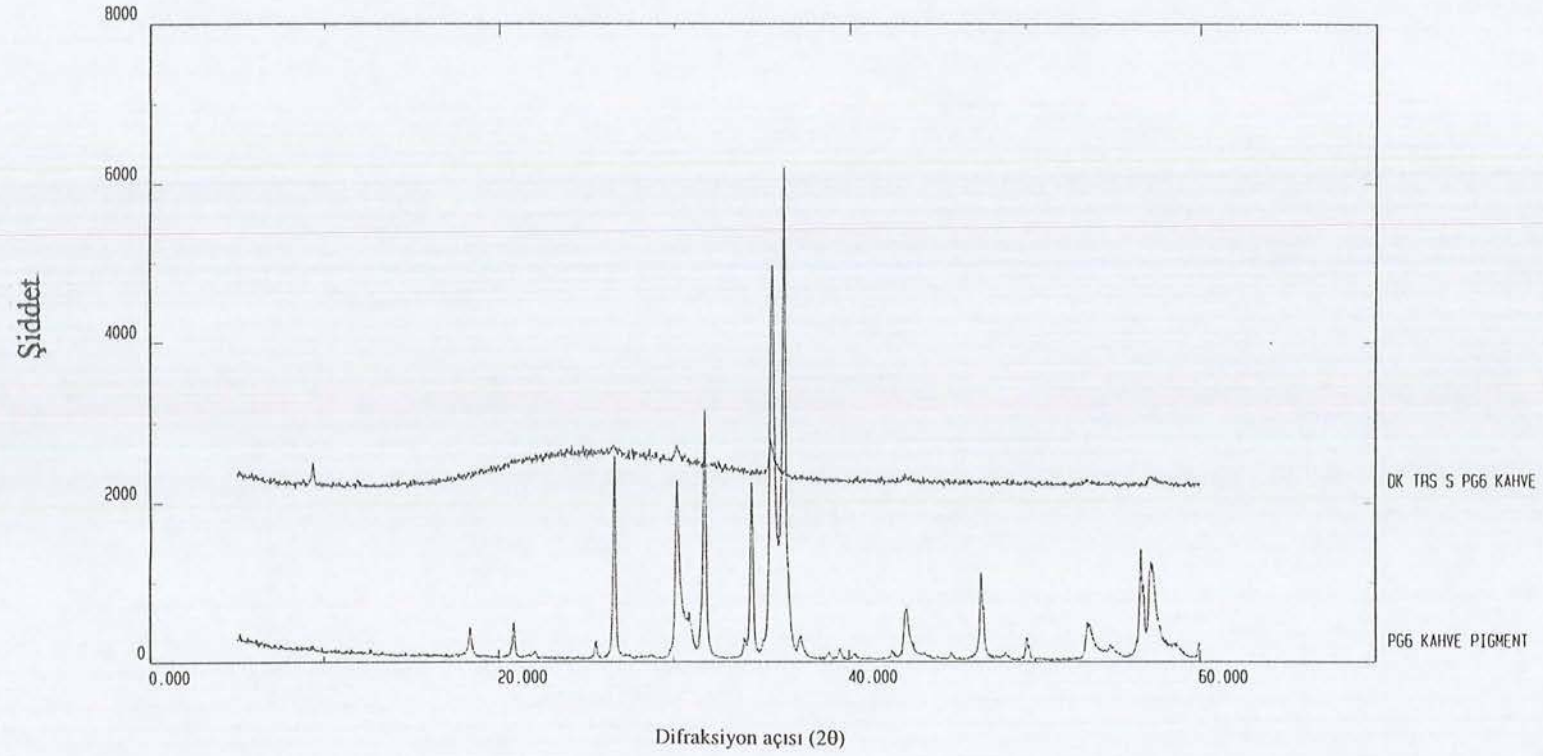


**Şekil 7.21.** PG 6 kahverengi boyanın (a)Opak sır (b)Transparan sır (c)Mat sırdaki renklendirici etkisi

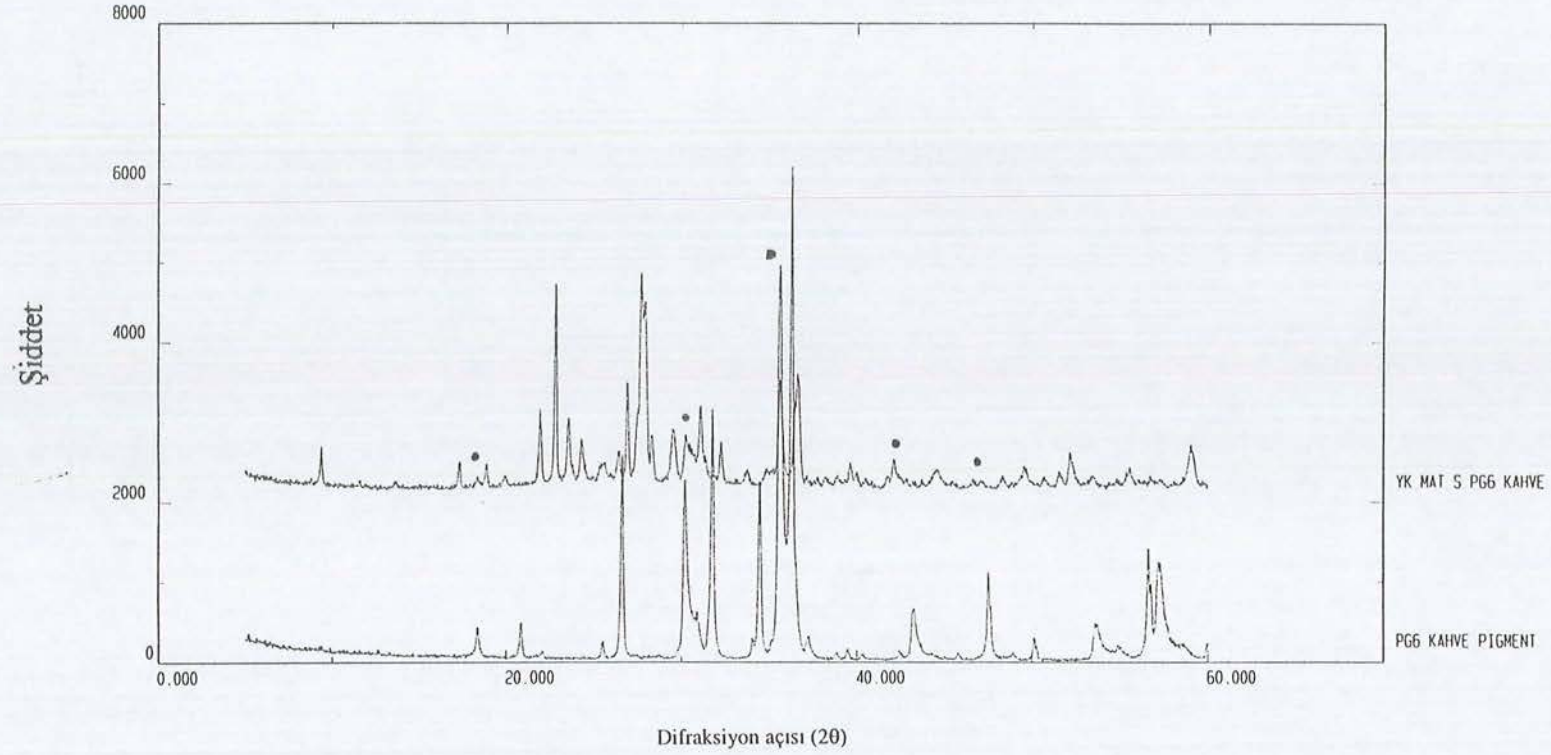




**Şekil 7.22.** Opak sır içerisindeki PG 6 kahverengi boyanın XRD sonuçları  
Opak sır içerisindeki zircon kristal fazı yanında (.) ile işaretlenmiş chromite-c ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , JCPPS kart no: 34-0140) fazı mevcuttur.



**Şekil 7.23.** Transparan sır içerisindeki PG 6 kahverengi boyanın XRD sonuçları  
Tüm pikler chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , JCPPS kart no: 34-0140) fazına aittir.



**Şekil 7.24.** Mat sıır içerisindeki PG 6 kahverengi boyanın XRD sonuçları  
Mat sıır oluşturan anorhite, forsterite, alüminyum silicate kristal fazlarının yanında (\*) ile işaretlenmiş Chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , JCPPS kart no: 34-0140) fazı mevcuttur.

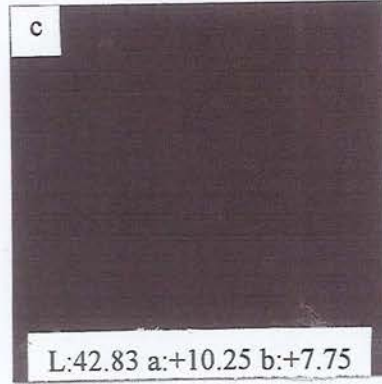
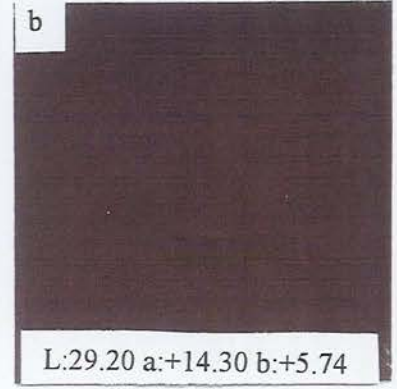
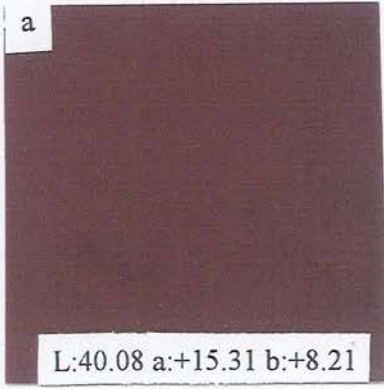
### 7.2.2. PG 7 pigmentinin sır içerisindeki kararlılığının incelenmesi

(a) **Opak sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.25.a'da görüldüğü gibi kahverengi renk oluşturmuştur. Şekil 7.26'daki XRD sonuçlarına göre pigment kristal fazlarından  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (Kromit) ve  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (Çinko kromit) sır içerisinde de mevcuttur. Sır ile pigment uyumludur ve pigment kararlılığını korumaktadır.

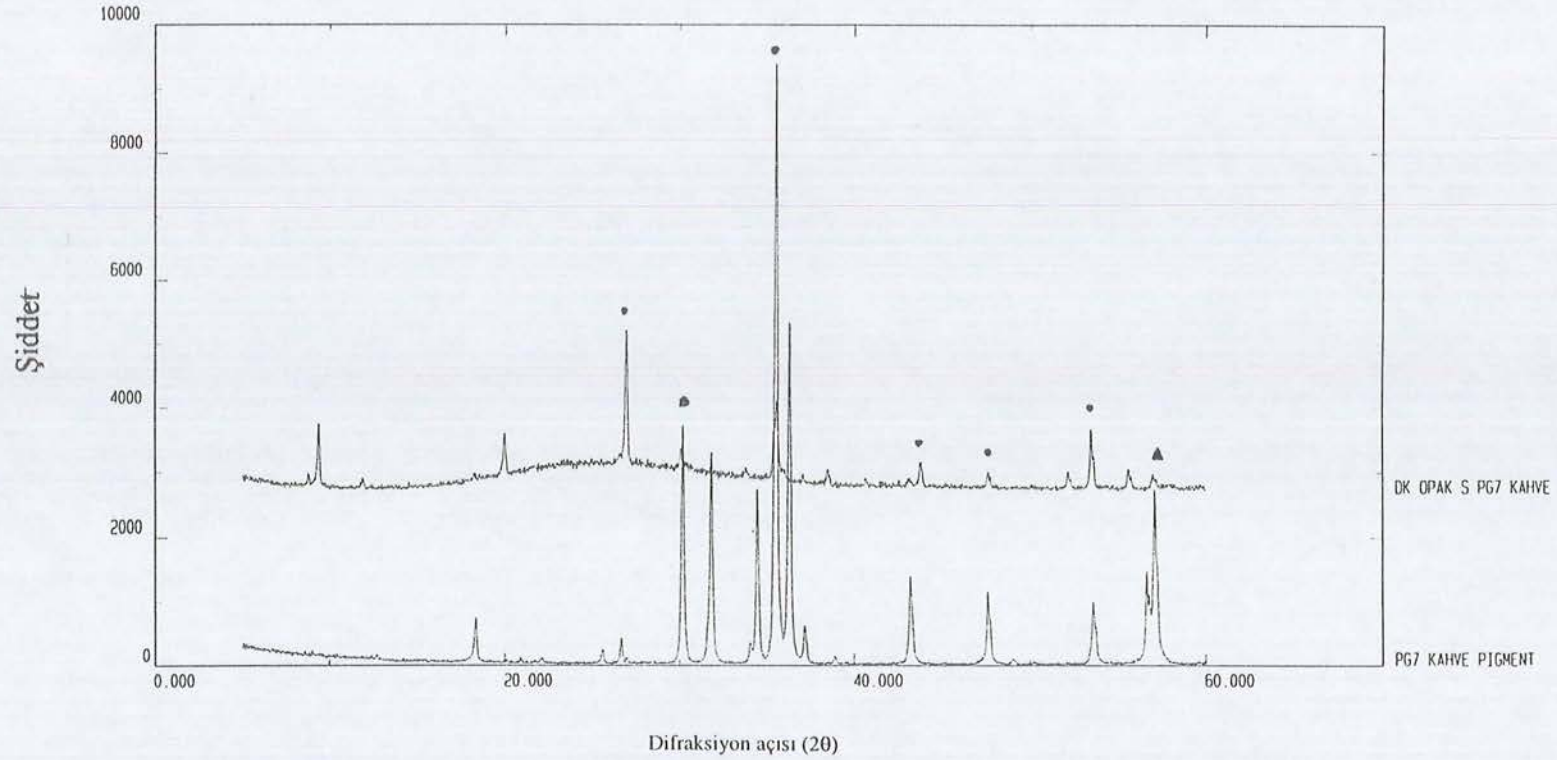
(b) **Transparan sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.25.b'de görüldüğü gibi dahi canlı kahverengi renk oluşmuştur. Şekil 7.27'deki XRD sonuçlarına göre pigment kristal fazı olan  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (Chromite) ve  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (Çinko kromit) fazları sır içerisinde de kararlılığını korumuştur. Sır ile pigment uyumludur.

(c) **Mat sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.25.c'de görüldüğü gibi beklenen kahverengi sır elde edilmiştir. Şekil 7.28'deki XRD sonuçlarına göre boyanın kristal fazlardan  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  ve  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 'un koruduğu gözlenebilir. Bu da boyanın sır ile uyumlu olduğunu ve boyanın sır içerisinde çözünmediğini gösterir.

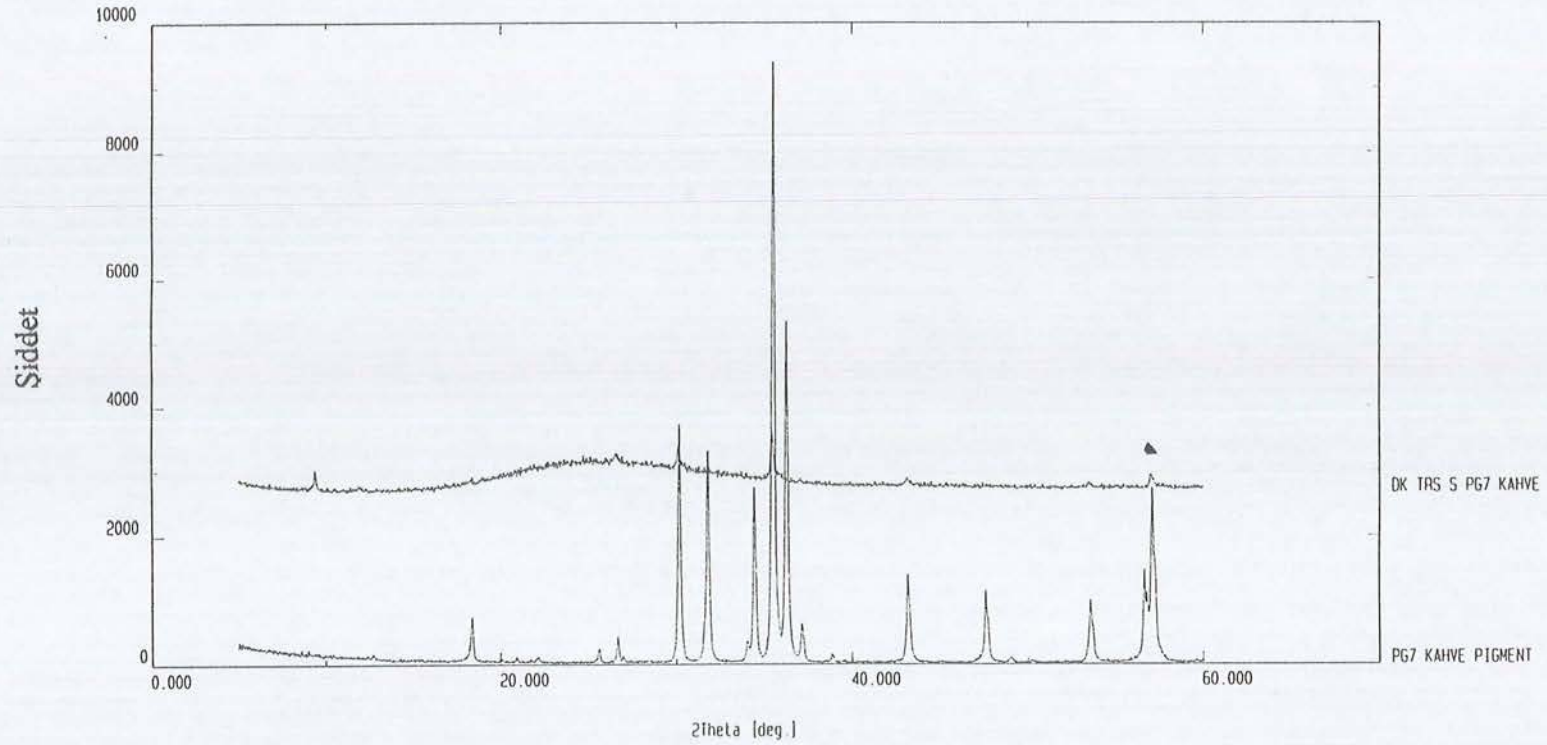




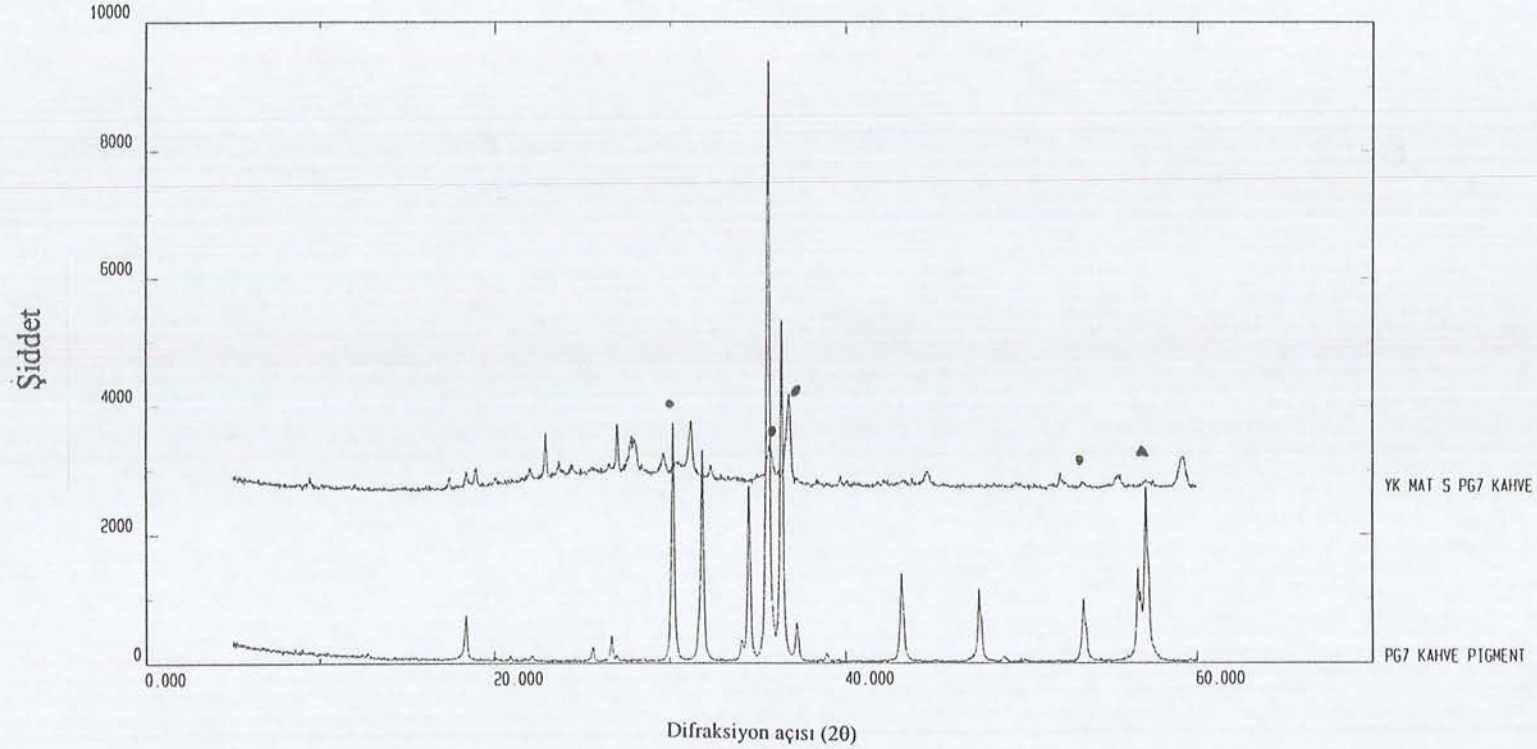
Şekil 7.25. PG 7 kahverengi boyanın (a)Opak sır (b)Transparan sır (c)Mat sırdaki renklendirici etkisi



**Şekil 7.26.** Opak sır içerisindeki PG 7 kahverengi boyanın XRD sonuçları  
Opak sır içerisindeki zircon kristal fazı yanında (.) ile işaretlenmiş chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , JCPPS kart no: 34-140) ve (◻) ile işaretlenmiş zinco chromite ( $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , JCPPS kart no: 22-1103) fazı mevcuttur.



**Şekil 7.27.** Transparan sır içerisindeki PG 7 kahverengi boyanın XRD sonuçları (▲) ile işaretlenmiş olan zincochromite ( $ZnCr_2O_4$ , JCPPS kart no: 22-1107) diğerleri chomite ( $FeCr_2O_4$ , LCPPS kart no: 34-0140) fazına aittir..



**Şekil 7.28.** Mat sırtı içindeki PG 7 kahverengi boyanın XRD sonuçları

Mat sırtı oluşturan anorhite, forsterite, alüminyum silicate kristal fazlarının yanında (▲) ile işaretlenmiştir.

Zinco chromite ( $ZnCr_2O_4$ , JCPPS kart no: 22-1103) ve (●) ile işaretlenmiştir chromite ( $FeCr_2O_4$ , JCPPS kart no: 34-0140) fazına aittir.

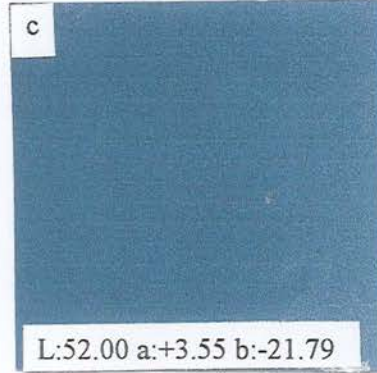
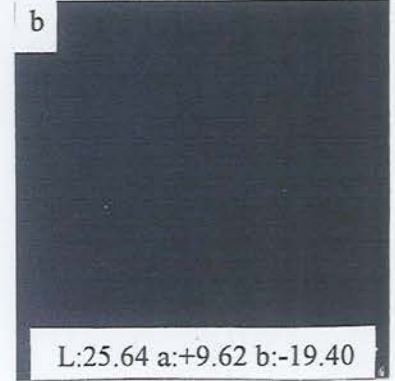
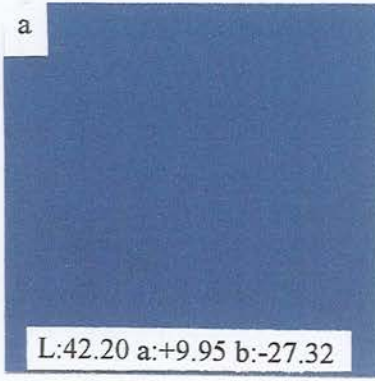


### 7.2.3. PG 10 pigmentinin sır içerisindeki kararlılığının incelenmesi

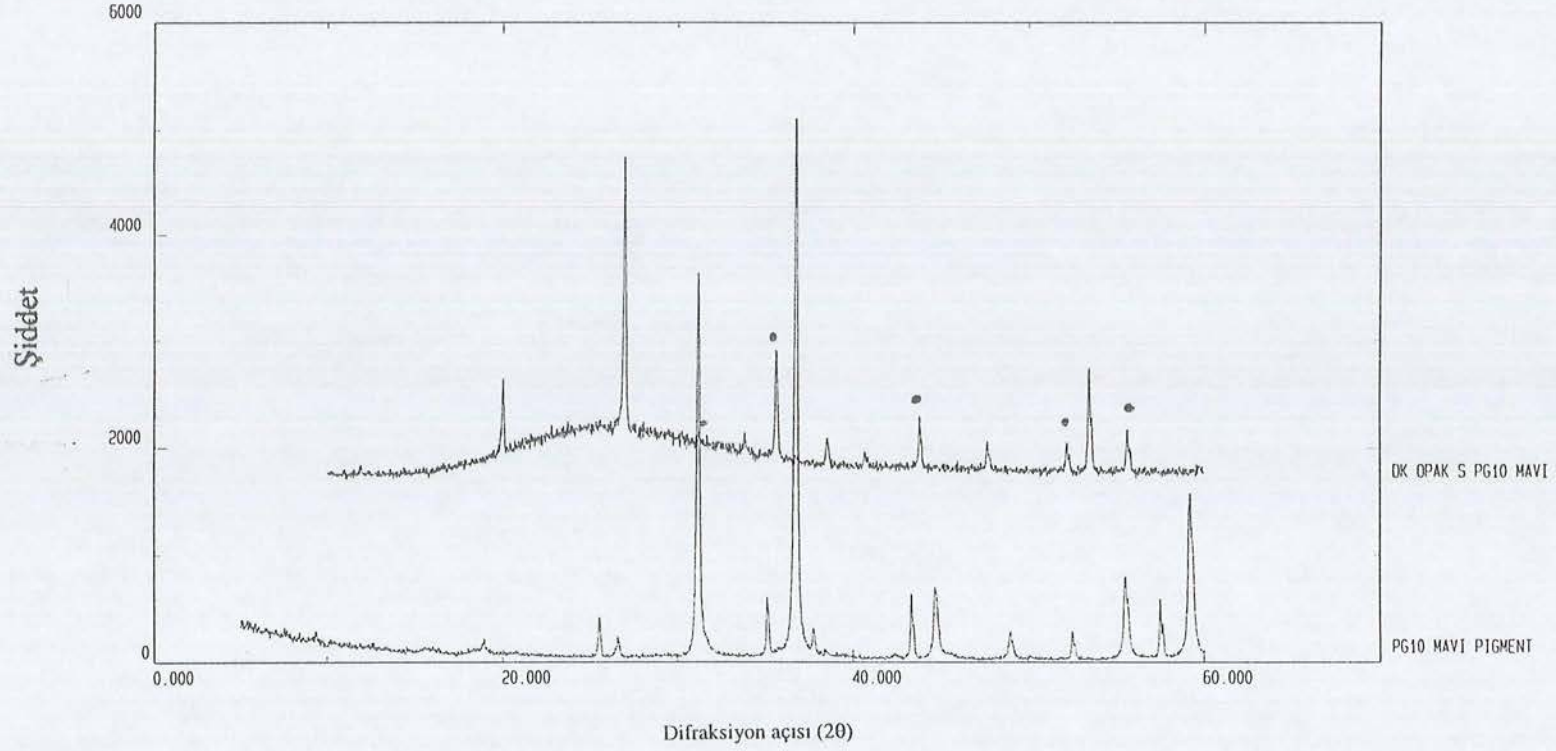
(a) **Opak sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.29.a'da görüldüğü gibi renk koyu mavidir. Şekil 7.30'da görülen XRD analizi sonucuna göre boyanın kristal fazlardan  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (Kobalt Alüminyum Oksit) koruduğu gözlenmektedir. Ayrıca boyada  $\text{ZrSiO}_4$  (Zirkon Silikat) bulunmaktadır. Boya sır ile uyumludur.

(b) **Transparan sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.29.a'da görüldüğü gibi renk kobalt mavisidir. Şekil 7.30'da görülen XRD analizi sonucuna göre boyada kristal fazlardan  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 'in (Kobalt Alüminyum Oksit) olmadığı gözlenmektedir. Transparan sır içerisinde boya çözünmüştür.

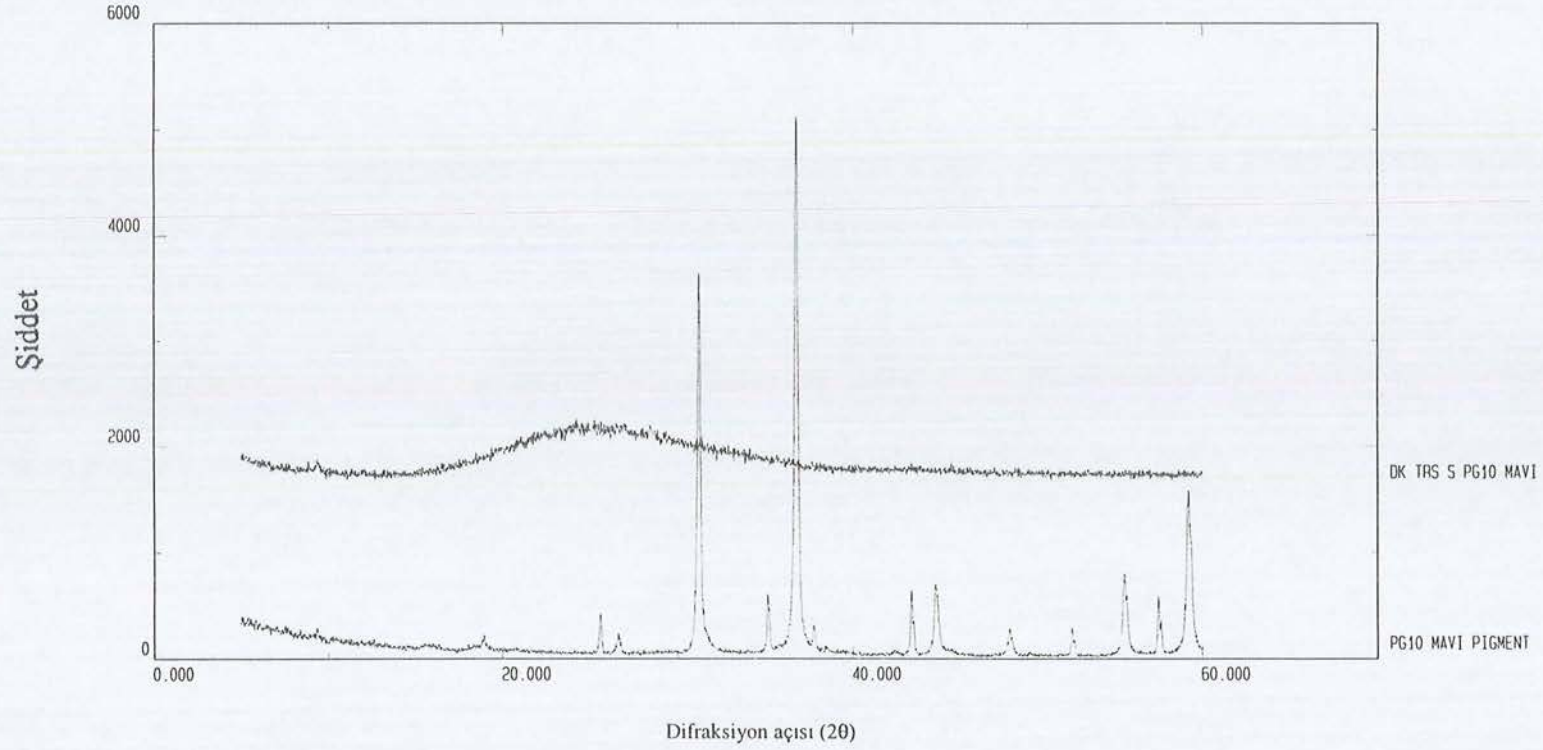
(c) **Mat sır içerisindeki kararlılığı:** Şekil 7.29.c'de görüldüğü üzere renk koyu mavidir. Şekil 7.32'de verilen XRD sonuçlarına göre mavi boya kristal fazı olan  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  fazı görülmektedir. Mavi boyanın mat sır ile uyumlu olduğu ve dağılarak renk verdiği sonucu çıkarılabilir.



Şekil 7.29. PG 10 mavi boyanın (a)Opak sırdaki (b)Transparan sırdaki (c)Mat sırdaki renklendirici etkisi

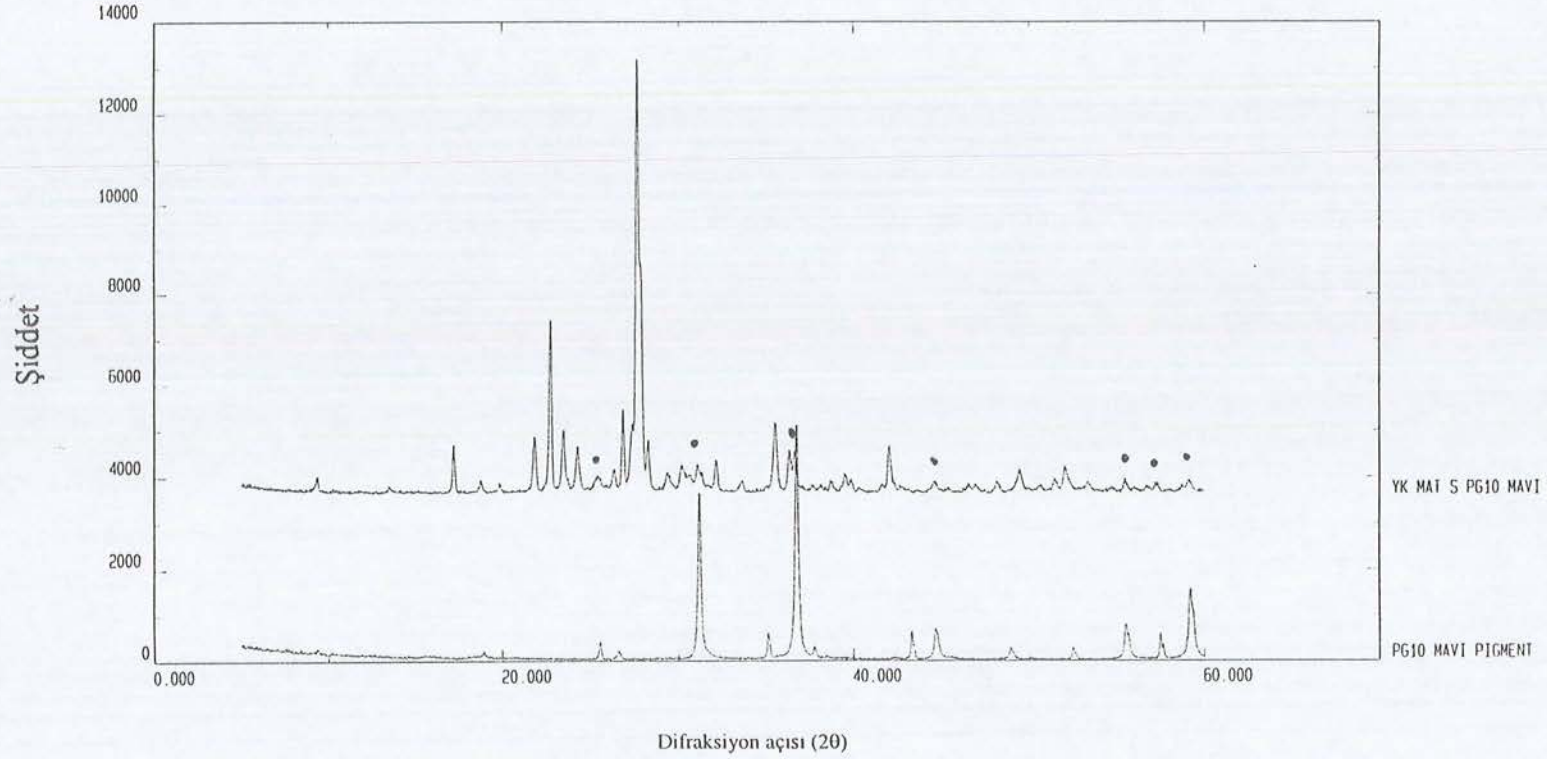


**Şekil 7.30.** Opak sır içindeki PG 10 mavi boyanın XRD sonuçları  
Opak sır içerisindeki zircon kristal fazı yanında (.) ile işaretlenmiştir cobalt alüminyum oksit ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , JCPPS kart no: 44-0160) fazı mevcuttur.



Şekil 7.31. Transparan sır içerisindeki PG 10 mavi boyanın XRD sonuçları  
Kristal faza rastlanmamıştır.





Şekil 7.32. Mat sır içerisindeki PG 10 mavi boyanın XRD sonuçları

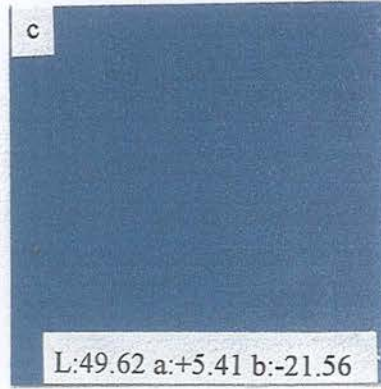
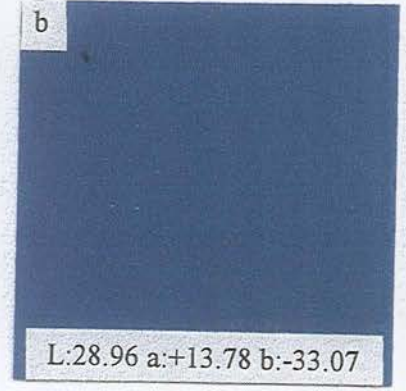
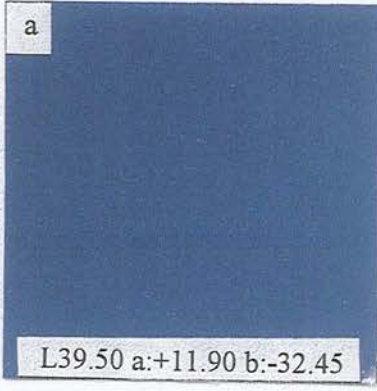
Mat sıri olu;turan anorh'te\ forster'te\ alum'nyum s'l'cate kr'stal fazlarinin yanında (.) ile işaretlenmiş cobalt alüminyum oksit ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , JCPPS kart no:44-0160) fazına aittir.

#### 7.2.4. CE 530 pigmentinin sır içerisindeki kararlılığının incelenmesi

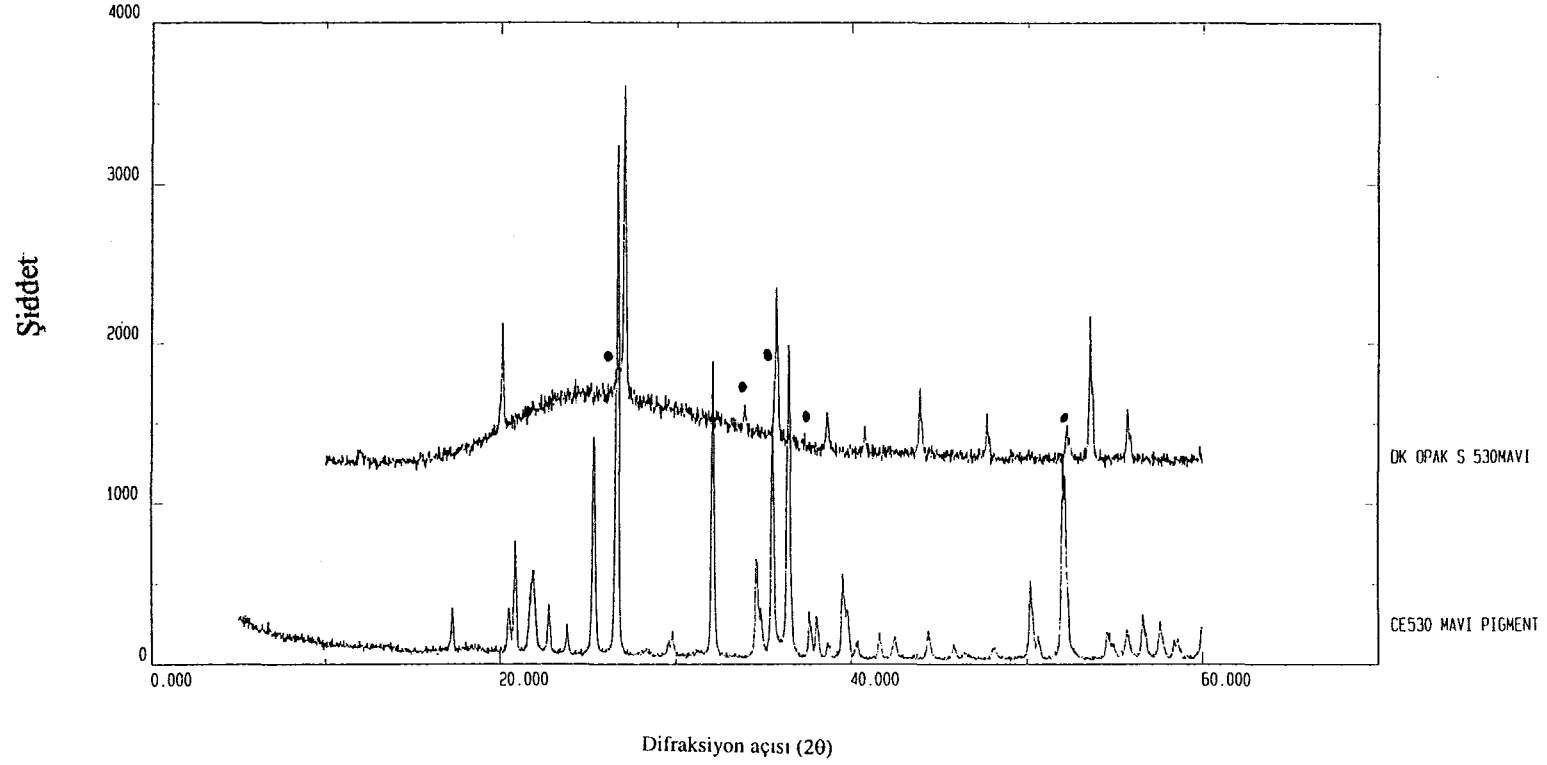
(a) **Opak sır içindeki kararlılığı:** Şekil 7.33.a'da görüldüğü gibi renk koyu mavidir. Şekil 7.34'te görülen XRD analizi sonucuna göre boyanın kristal fazlardan  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  (Kobalt Silikat) koruduğu gözlenmektedir. Boya sır ile uyumludur.

(b) **Transparan sır içindeki kararlılığı:** Şekil 7.33.b'de görüldüğü gibi renk koyu mavidir. Şekil 7.35'de görülen XRD analizi sonucuna göre boyanın kristal fazı olan  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  (Kobalt Silikat) rastlanmamıştır. Boyanın sır içinde çözündüğü ve kararlılığını koruyamadığı sanılmaktadır.

(c) **Mat sır içindeki kararlılığı:** Şekil 7.33.c'de görüldüğü gibi renk koyu mavidir. Şekil 7.36'da görülen XRD analizi sonucuna göre boyanın kristal fazlardan  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  (Kobalt Silikat) koruduğu gözlenmektedir. Boya sır ile uyumludur.

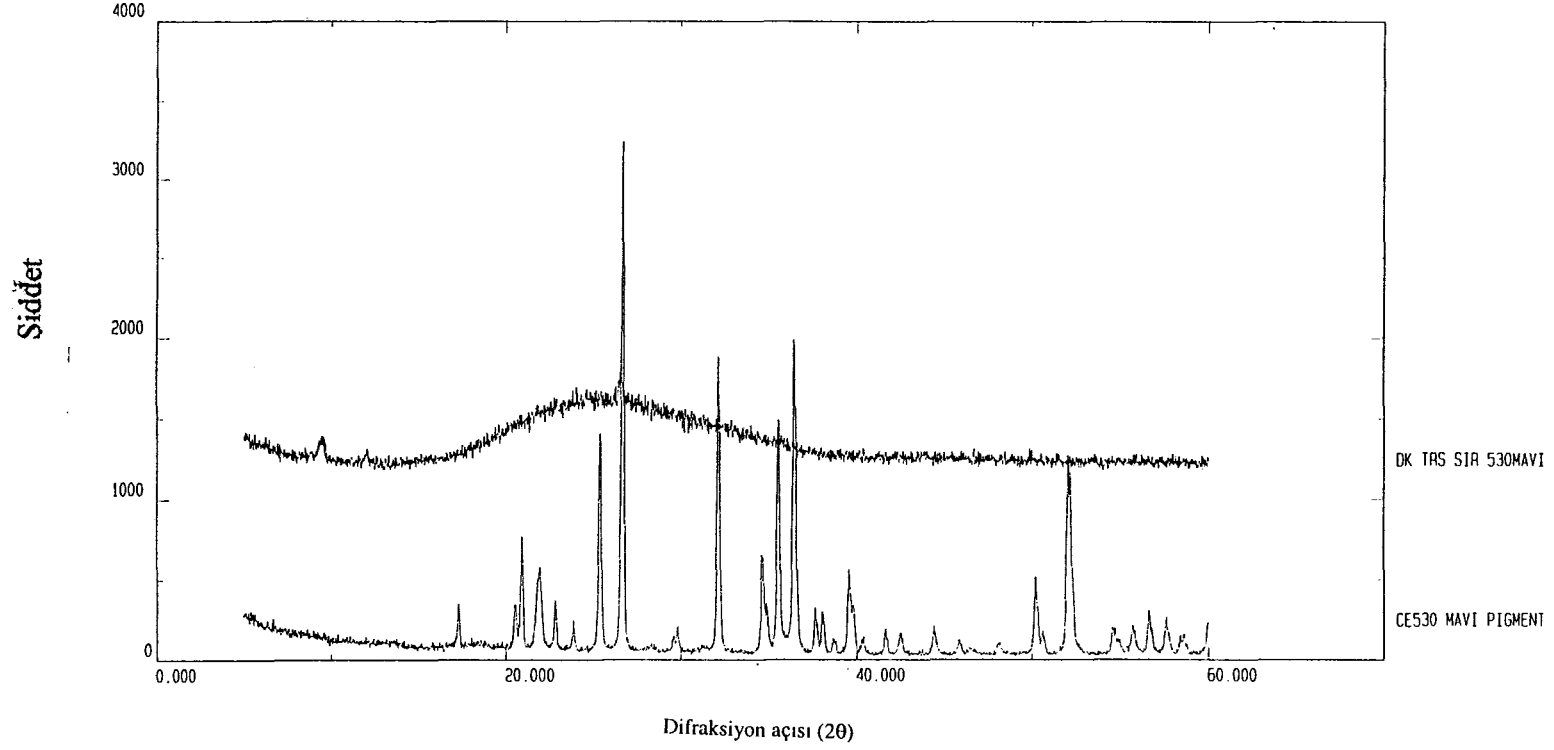


**Şekil 7.33.** CE mavi boyanın (a)Opak sır (b)Transparan sır (c)Mat sırdaki renklendirici etkisi

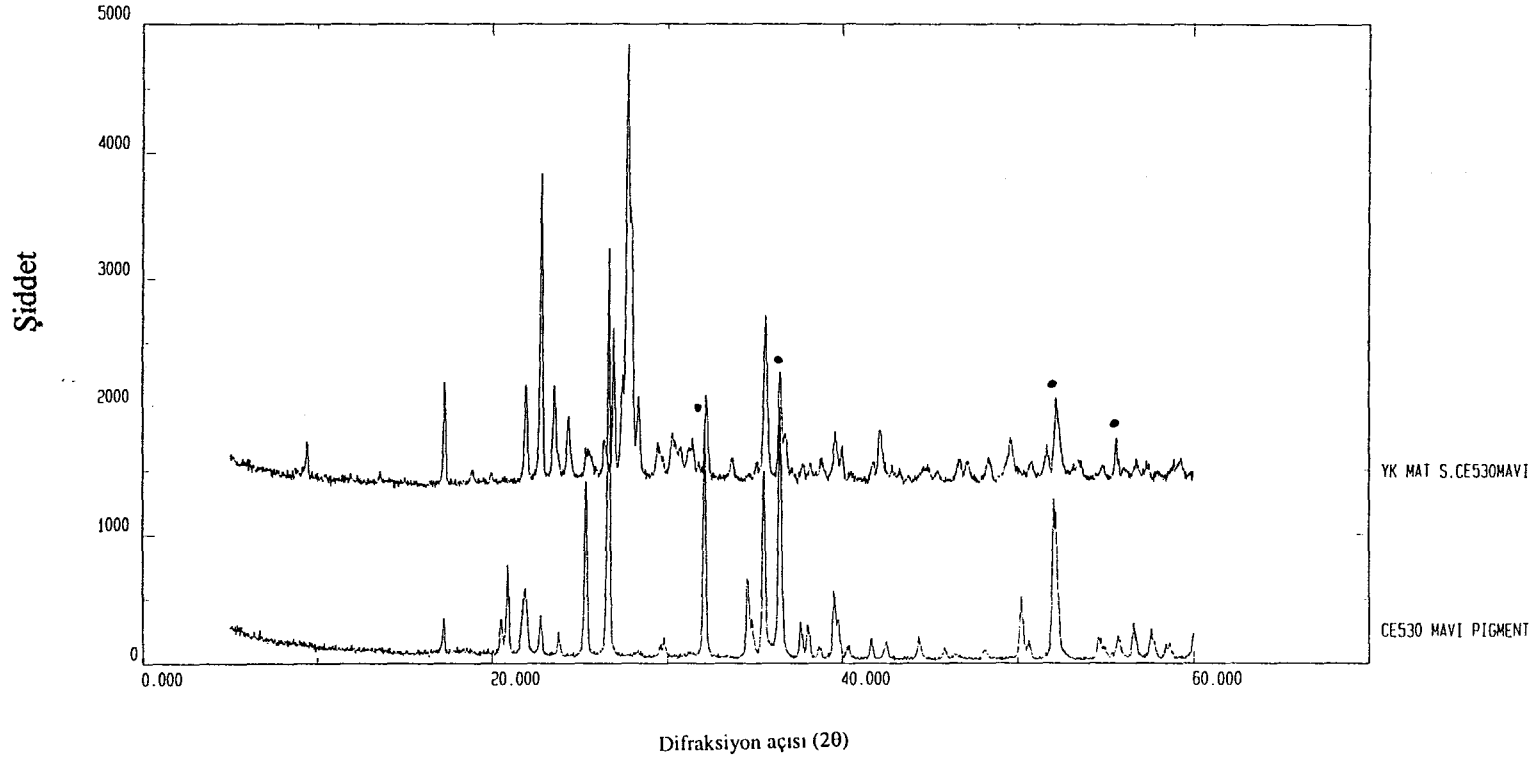


**Şekil 7.34.** Opak sır içerisindeki CE 530 mavi boyanın XRD sonuçları  
Opak sır içerisindeki zircon kristal fazının yanında (\*) ile işaretlenmiş cobalt silicate (Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, JCPPS kart no: 15-0865) fazı mevcuttur.





**Şekil 7.35.** Transparan sır içerisindeki CE 530 mavi boyanın XRD sonuçları  
Kristal faza rastlanmamıştır.



**Şekil 7.36.** Mat sır içerisindeki CE 530 mavi boyanın XRD sonuçları  
Mat sırı oluşturan anorhite, forsterite, alüminyum silicate kristal fazlarının yanında (.) ile işaretlenmiş cobalt silicate ( $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ , JCPPS kart no: 15-0497) fazı mevcuttur..

## 8. GENEL SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada laboratuvar şartlarında elde edilmiş beş ayrı boya ve endüstriyel alanda kullanılmakta olan dört ayrı boyanın farklı cins sır içerisinde denenmesi ile boyanın sır içerisindeki kararlılığı incelenmiştir.

Öncelikle kullanılacak olan pigmentlerin tane boyutu yaklaşık  $5\mu$  olarak saptanmıştır. Tane boyutu küçüldükçe pigmentin renk şiddeti o kadar artmaktadır.

Laboratuvar pigmentlerinden olan pembe pigment opak, transparan ve mat sıklarda kararlılığını korumuş ve spinel yapılu gahnit ( $ZnAl_2O_4$ ) fazı tüm sıklarda görülmüştür. renk şiddeti olarak transparan sır içerisinde çok daha etkili olduğu görülmektedir.

Kahverengi pigment de opak, transparan ve mat sıklarda kristal fazını korumuştur. Boyanın içerisinde bulunan spinel yapılu  $ZnCr_2O_4$  ve  $FeCr_2O_4$  fazları sıklaların XRD'lerinde de görülerek boyanın sır içerisinde çözünmediğini göstermektedir. Endüstriyel pigmentlerden PG 6 ve PG 7 de benzer fazlara sahiptir ve bu boyalarda opak, transparan ve mat sıklarda kararlıdır.

Siyah pigment laboratuvar şartlarında elde edilmiş olup, opak, transparan ve mat sır içerisinde kararlılığını koruyamamıştır. Opak, transparan ve mat sıklaların tümünde siyah yerine kahverengi elde edilmiştir. Bunun sebebinin, sırda bulunan Zn'nun spinel yapı içerisine girmesi olduğu sanılmaktadır. Siyah pigmentte bulunan  $Fe_2O_3$  çözünerek kahverengi meydana getirmiştir.

Selüsiyan gosu açık mavi renk vermektedir. Bu pigment opak ve transparan sıklarda kararlılık göstermemiş ve boya kristal fazı olan Celsian ( $BaAl_2Si_2O_8$ ) sadece mat sırda görülmüştür. XRD sonuçlarına göre opak sır içerisinde Zirkon ( $ZrSiO_4$ ) fazı ve mat sır içerisinde de Silisyum oksit, Alüminyum silikat, forsterit, anortit fazları da sır kompozisyonundan gelmektedir. Boya şiddeti olarak transparan sırda en kuvvetli renk alınmıştır.

Mavi pigment opak ve mat sır içerisinde kararlılığını koruması sır içerisinde dağılarak renk vermiştir. Bu pigmentin bileşimi Al-Co'dır. Pigment kristal fazı olan Kobalt Alüminyum Oksit XRD analizinde de görülmüştür. ancak transparan sırda herhangi bir kristal faza rastlanmamıştır. Buna rağmen renk olarak oldukça şiddetli mevi renk elde edilmiştir. Benzer şekilde endüstriyel pigmentlerden PG 10 mavisinde de aynı sonuçlar elde edilmiştir. Boya konsantrasyonunun yetersiz olması kristal fazlarının görünmesine engel olabileceği ya da boyanın sır içerisinde çözünmüş olabileceği düşünülmektedir. Boya konsantrasyonu artırılarak, veya daha farklı sır kompozisyonlarında deneme tekrarlanabilir. Yine endüstriyel boyalardan olan CE 530 boyası da benzer şekilde koyu mavi renk vermektedir. Diğerlerinden tek farkı silika esaslı kobalt olmasıdır. Bu pigmentin farklı sırlardaki denemelerinden elde edilen XRD analizlerinde Kobalt Silikat fazına rastlanmıştır. Ancak daha fazla konsantrasyonda denemeler tekrarlanarak özellikle transparan sır XRD analizinin değerlendirilmesi yapılabilir. Tüm opak sır XRD analizlerinde boya fazları yanında zirkon ( $ZrSiO_4$ ) ve mat sır XRD analizlerinde de boya fazları yanında silika ( $SiO_2$ ), Alüminyum Silikat, forsterit, anorhite fazları sır kompozisyonundan gelmiştir.

Görüldüğü üzere boyalar genellikle spinel yapıdan oluşmuştur. Bu yapı boyaya kararlılık sağlamaktadır. Bununla birlikte, spinel yapıda olmamasına rağmen çok iyi renk veren ancak kristal fazları sır içerisindeki denemelerin XRD analizlerinde tespit edilemeyen boyalar için farklı konsantrasyon denemeleri ve farklı kompozisyonlar denenebilir.

## 9. KAYNAKLAR

1. TANIŞAN, H.H. ve METE, Z., “*Seramik Teknolojisi ve Uygulaması*”, Birlik Matbaası, Söğüt, (1988).
2. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, “*Seramik*”, 84-87, Ankara, Aralık (1980).
3. WILLIAM, D. C., “*Materials Science and Engineering*”, John Wiley and sons, USA, 691-711, (1988).
4. FENGREN, S.I., NOBUYUKI T., “*Chromium-Based Ceramic Colors*”, Ceramic Bulletin, Vol. 71, No:5, (1992).
5. BARSOUM, W. M., “*Fundamentals of Ceramic*”, Mcgraw Hill, Newyork, (1997).
6. EPPLER, R. A. ve EPPLER, D.R., *Glazes and Ceramic Coatings*, Am. Ceram. Soc. Pub., (2000).
7. ÇAVAÇ, M., “*Seramik Kaplama Malzemelerinde Kullanılan Pigmentler*”, Seminer Notları, Seramik Mühendisliği Bölümü, (2000).
8. İŞMAN F., “*Seramik Teknolojisi, Sır Seramik Boyaları ve Seramik Dekorasyon Teknikleri*”, Teknik Yayınlar Serisi 1
9. ARCASOY A., “*Seramik Teknolojisi*”, Marmara Ün., Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Ana Sanat Dalı Yayınları, No:2, İstanbul (1983).
10. TAYLOR, J.R. ve BULL, A.C., “*Ceramics Glaze Technology*”, Pergamon Press, (1980).
11. ÇAKIR İ., “*Seramik Boyaları*”, Lisans Tezi, Haziran (1990).
12. METE, Z., ve ÖZÇALIK G., “*Seramikte Kullanılan Doğal Demir Renklendiricileri*”, Seramik Sırları Semineri, Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları, No: 18, 96-111, (1998).
13. KALAFAT Z., “*Seramik Boyaları: Üretim ve Sırlar İle Uyumu*”, Seramik Sırları Semineri Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları, No:7, 110-135, (1993).
14. KÜÇÜK, İ., “*Kromit ve Limonit cevherlerinden pigment üretimi, karakterizasyonu ve uygulamaları*”, Yüksek Lisans Tezi, Şubat (2001).
15. ÇAKI M., “*Seramik Boyalar ve Kromit Konsantresinin Seramik Boya Olarak Kullanılma Olanaklarının Araştırılması*”, Yüksek Lisans Tezi, Ocak (1986).

16. AYAN, U., “*Yer ve Duvar Karosu Sırlarında Kullanılan Pigmentlerin Üretimi*”, Lisans Tezi, Şubat (2000).
17. MOTTANA, A., CRESPI, R. ve LIBORIO, G., “*Guide to Rocks and Minerals*”, A Fireside Book published by Simon & Schuster, 88-90, (1977).
18. AYTA, T., “*Sırların Renk Oluşumlarında Isıl Etkileşim*”, Seramik Sırları Semineri Bildiri Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları, (1993).