

**SERAMİK PİGMENTLERİN ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMASI**

Emel ÖZEL
Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Temmuz 2004

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.
Proje no: 01 02 21**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Emel Özel'in "Seramik Pigmentlerin Üretimi, Karakterizasyonu ve Uygulaması" başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Doktora tezi 02.08.2004 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Doç. Dr. Servet TURAN
Üye : Doç. Dr. Ferhat KARA
Üye : Doç. Dr. Bekir KARASU
Üye : Yrd. Doç. Dr. Adnan ÖZCAN
Üye : Yrd. Doç. Dr. İlhan HASDEMİR

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 02.09.2004. tarih ve ..29/1...sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Altuğ İFTAR
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

SERAMİK PİGMENTLERİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMASI

EMEL ÖZEL

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Servet TURAN
2004, 215 sayfa

Bu çalışmada, ülkemizde bol miktarda bulunan doğal ve ucuz hammaddeler, veya değerli metal oksitleri içeren atıklar kullanılarak seramik pigmentlerin üretimi ve karakterizasyonu amaçlanmaktadır. Doğal limonit ve kromit cevherleri kullanılarak üretilen kahverengi Fe-Cr pigmentlerinin renk özelliklerinin ticari pigmentlerin özelliklerine oldukça benzer olduğu ve ticari pigmentlere göre çok daha düşük maliyetlerde üretilebileceği tespit edilmiştir. Literatürde, ilk defa $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ siyah pigmenti ile ZnO içeren şeffaf sır arasında meydana gelen etkileşimler taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçılımlı x-ışınları analizi (EDX) ile belirlenmiştir. Samsun bakır işletmeleri flotasyon atığı Fe kaynağı olarak değerlendirilmiş ve hazırlanan pigment kompozisyonlarına bağlı olarak turuncu-kahverengiden siyaha uzanan değişik renk tonları elde edilmiştir. Ferrokrom ve demir içeren atıklarla düşük maliyetli siyah $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ hematit pigmentleri üretilmiş ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Zirkon pigmentlerinin üretiminde doğrudan kullanılmayan doğal zirkon, ayrıştırılarak pigment üretiminde kullanılmış ve ilave edilen oksitlere bağlı olarak farklı renkler elde edilmiştir. Ayrıca, mavi pigment üretiminde kullanılan pahalı ve aynı zamanda çevreye zararlı CoO miktarının azaltılarak düşük CoO içerikli mavi villemite pigmentlerin üretimi ve karakterizasyonu yapılarak, Co-villemite pigmentlerin ve villemite kristallerinin, kristal sır uygulamalarında renklendirici ve çekirdekleyici olarak kullanımı da araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Seramik pigmentler, Renk özellikleri, Katı-hal reaksiyonları, Karakterizasyon

ABSTRACT

PhD Thesis

PRODUCTION, CHARACTERISATION AND UTULATION OF CERAMIC PIGMENTS

EMEL ÖZEL

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

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Servet TURAN
2004, 215 pages**

In this study, production and characterisation of pigments by using less expensive raw materials and wastes containing valuable metals was undertaken. Brown Fe-Cr pigments were produced by using natural limonite and chromite mixtures. Chocolate brown colour was obtained corresponding to the commercial brown pigments but a low cost. First time in the literature, interactions between ZnO containing glazes and iron-chromium pigments were determined by using scanning electron microscope (SEM) attached with an energy dispersive x-ray spectrometer (EDX). Samsun flotation waste was used as iron resource to produce pigments and various colour hues changing from reddish brown to black were obtained. Black Fe₂O₃-Cr₂O₃ pigments were produced by using ferrochrome and iron containing waste. Natural zircon mineral could not be used in zircon pigment production. Zircon was decomposed and decomposition products were used in zircon pigment preparation instead of pure zirconium dioxide. In addition, the blue pigments based on willemite structure having low percentage of Co were produced and characterized. Also, the effect of willemite crystals and pigment additions as colouring and seeding agent on the micro and macro-structure of the glazes were investigated.

**Keywords: Ceramic pigments, Colour properties, Solid-state reactions,
Characterisation**

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. RENK	2
2.1. Renk Oluşum Mekanizmaları.....	10
2.1.1. Kristal alan etkisiyle renk oluşumu	11
2.1.2. Yük transferi ile renk oluşumu.....	16
2.2. Renk Nasıl İfade edilir ve Ölçülür?.....	17
2.2.1. Renk farklılığı	20
2.2.2. Renk ölçümleri	23
3. İNORGANİK PİGMENTLER	26
3.1. Pigmentlerin Sınıflandırılması	27
3.2. Pigmentlerin Kristal yapısı.....	30
3.2.1. Spinel yapı.....	32
3.2.2. Zirkon yapı	34
3.2.3. Korundum veya hematit yapı	35
3.3. Pigmentlerin Genel Özellikleri.....	36
3.3.1. Yüksek sıcaklığa dayanıklılık	36
3.3.2. Kimyasal kararlılık.....	36
3.3.3. Renk kararlılığı.....	37
3.3.4. Tane boyut dağılımı	37
3.3.5. Çevreye olan etkileri	37

3.4. Pigment Üretim Yöntemleri	38
3.4.1. Katı hal reaksiyonları (Seramik yöntem) ile üretim	38
3.4.1.1. Hammaddelerin karıştırılması	38
3.4.1.2. Kalsinasyon	39
3.4.1.3. Öğütme	39
3.4.1.4. Pigmentlerin yıkanması	40
3.4.2. Kolloidal jel ve sol jel ile üretim	41
4. SİYAH VE KAHVERENGİ PİGMENT ÜRETİMİ VE ŞEFFAF SİRDA UYGULAMALARI.....	42
4.1. Siyah ve Kahverengi Pigmentler	42
4.2. Amaç	49
4.3. Deneysel Çalışmalar.....	50
4.3.1. Kullanılan hammaddeler	50
4.3.2. Kullanılan cihazlar	50
4.3.3. Pigment üretimi	51
4.4. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma.....	53
4.4.1. Hammaddelerin ve atıkların karakterizasyonu.....	53
4.4.2. Limonit-kromit ile üretilen Fe-Cr pigmentleri ve karakterizasyonu	54
4.4.3. Fe-Cr pigmentleri ile şeffaf sır etkileşimi	64
4.4.4. Samsun bakır flotasyon atığı ile Fe-Cr pigmentlerinin üretilmesi ve karakterizasyonu	68
4.4.5. Maliyet analizi	85
5. SİYAH VE KAHVERENGİ PİGMENTLERİN ÜRETİMİ VE PORSELEN KAROLARDA (GRANİT) UYGULAMALARI	87
5.1. Ticari Pigmentlerin Karakterizasyonu.....	88
5.1.1. Kahverengi pigmentler	88
5.1.2. Siyah pigmentler.....	89
5.1.3. Ticari pigmentlerin fiyatı.....	91
5.2. Samsun Flotasyon Atığı ile Üretilen Pigmentler.....	91

5.3. Atık Fe tozu ile Pigment Üretimi	95
5.4. Atık Fe tozu ve Ferrokrom ile Pigment Üretimi	111
5.4.1. Atık Fe tozu ve Ferrokrom	111
5.4.2. Hematit ve Ferrokrom	114
5.4.3. Maliyet analizi	121
6. ZİRKON PİGMENTLERİ	
6.1. Pembe Renkli Zirkon Pigmentleri	124
6.2. Mavi Renkli Zirkon Pigmentleri	130
6.3. Sarı Renkli Zirkon Pigmentleri	131
6.4. Zirkonya Üretiminde Doğal Zirkon Kumundan Zirkonyanın Ayrıştırılması	132
6.4.1. NaOH ile zirkonun ayrıştırılması	132
6.4.2. Na ₂ CO ₃ ile zirkonun ayrıştırılması	132
6.4.3. Kireç prosesi ile zirkonun ayrıştırılması	133
6.5. Zirkondan Pigment Üretimi	134
6.6. Amaç	135
6.7. Saf Oksitlerle Zirkon Pigmentlerinin Üretimi	135
6.7.1. Kullanılan hammaddeler	135
6.7.2. Pigment kompozisyonlarının hazırlanması	135
6.7.3. Deneysel sonuçlar ve tartışma	136
6.8. Zirkonun Ayrıştırılması ve Zirkon Bazlı Pigmentlerin Üretilmesi ...	146
6.8.1. Deneysel çalışmalar	146
6.8.2. Deneysel sonuçlar ve tartışma	147
6.8.2.1. Zirkonun ayrıştırılması	147
6.8.2.2. V-zirkon esaslı pigment üretimi	154
6.8.2.3. Fe-zirkon esaslı pigment üretimi	160
6.8.2.4. Pr- zirkon esaslı pigment üretimi	164
6.8.2.5. Ayrışma ürünleriyle hazırlanan zirkon pigmentlerin porselen karoda uygulaması	167
6.8.3. Maliyet Analizi	169
7. CoO İÇEREN MAVİ PİGMENTLER	170
7.1. CoO İçeren Mavi Pigmentler ve Yapılan Çalışmalar	170

7.2. Amaç	173
7.3. Deneysel Çalışmalar	174
7.3.1. Kullanılan hammaddeler	174
7.3.2. Deneyleerin yapılışı.....	174
7.4. Deneysel Sonuqlar ve Tartışma.....	175
7.4.1. Zn-Silikat (willemit) pigmentleri	175
7.4.1.1. Cu, Co, Mn, Ni ve Fe metal katyonlarıyla elde edilen pigmentlerin renk analizleri.....	176
7.4.1.2. CoO miktarının ve kalsinasyon sıcaklığının etkisi.	177
7.4.1.3. Maliyet Analizi	181
7.4.2. Co-willemit pigmenti ile şeffaf sır etkileşimi.....	182
7.4.3. Co-willemit pigmentlerinin yumuşak porselen kristal sırlarında uygulanması.....	186
7.4.3.1. XRD analizleri.....	186
7.4.3.2. SEM ve EDX analizleri.....	189
8. GENEL SONUQLAR VE ÖNERİLER.....	190
9. KAYNAKLAR.....	198
10. EKLER.....	207

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Kısmen transparan blok ile ışık arasında meydana gelen etkileşimler.	5
2.2. Elektromanyetik spektrum	7
2.3 (a) Metalik olmayan malzemeler için foton absorpsiyon mekanizması. Elektronun bant boşluğu boyunca uyarılması ve geride boşluk bırakması. Foton absorplanma enerjisi ΔE . bant boşluk enerjisinden (E_g) büyük olmalıdır. (b) Bant boşluğu boyunca direk elektron geçişi ile ışık fotonunun yayınıcı	9
2.4. (a) Ligant ve (b) orbitallerin enerji seviyeleri	12
2.5. Ligant alan değişimine bağlı olarak Cr-Al sisteminde renk değişimi	14
2.6. (A) distorsiyona uğramış oktahedral alanda Cr^{+3} iyonunun enerji seviyeleri (B ve C) yakutta absorpsiyona uğrayan bölgeler ve enerji seviyeleri	15
2.7. (A) distorsiyona uğramış oktahedral alanda Cr^{+3} iyonunun enerji seviyeleri (B ve C) zümrütte absorpsiyona uğrayan bölgeler ve enerji seviyeleri	15
2.8. Mavi safir de renk oluşumuna neden olan enerji değişimi	16
2.9. Üç boyutlu renk küresi	18
2.10. (a) Renk (Hue) ve (b) Berraklık yada doygunluk (Kroma)	18
2.11. CIELAB toleransı.....	21
2.12. CIELCH toleransı.....	22
2.13. CMC Tolerans elipsleri (tolarens limitleri turuncu bölgede çok dar iken yeşil bölgede daha geniştir. Bunun anlamı yeşil bölgede renk değişimleri daha az hissedilir).....	22
2.14. Renklerin yansıma eğrileri	23
2.15. Spektrofotometrenin şematik gösterimi	24
2.16. Spektrofotometrelerde X, Y ve Z'nin elde edilmesi	25
3.1. $MgAl_2O_4$ spinel yapısı	33
3.2. Zirkon kristal yapısı: (a) Si^{4+} tetrahedralarının düzenlenmesi ve (b) Si tetrahedraları ile birlikte Zr polihedralarının düzenlenmesi.....	34

3.3.	Hematit yada korund yapısı.....	35
3.4.	Partikül boyutu (ϕ) ile renk gücü (F) ve yansıma (S) arasındaki ilişki	40
4.1.	1 atm basınçta Fe-Fe ₂ O ₃ denge diyagramı.w: vüstit, FeO, M: magnetit, Fe ₃ O ₄ ve H: hematit, Fe ₂ O ₃ (Walker 1986).....	44
4.2.	Pigment üretimi akım şeması	52
4.3.	Farklı limonit konsantrasyonlarında ve kalsinasyon sıcaklıklarında üretilen pigmentlerin transparan sırda oluşturdukları renkler	55
4.4.	% 3 pigment içeren transparan sırların limonit konsantrasyonuna ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak L*a*b* değerlerinin değişimi	56
4.5.	(a) 1250°C'de kalsine edilmiş pigmentlerin limonit konsantrasyonuna ve (b) % 50 L içeren pigmentin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak reflektans eğrilerinin değişimi.....	57
4.6.	Sır içindeki pigment oranına bağlı olarak L*a*b* değerlerinin ve reflektans eğrilerinin değişimi	59
4.7.	% 3 pigment içeren opak sırların limonit konsantrasyonuna ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak L*a*b* değerlerinin ve reflektans eğrilerinin değişimi.....	60
4.8.	% 40 limonit içeren limonit-kromit karışımlarının farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu sonucu oluşan pigmentlerin XRD paternleri	62
4.9.	Farklı oranlarda limonit ilavesiyle hazırlanan limonit-kromit karışımlarının 1250°C'de kalsinasyonu sonucu oluşan pigmentlerin XRD paternleri	63
4.10.	Saf Fe ₂ O ₃ ve Cr ₂ O ₃ ile hazırlanan ve 1250°C'de kalsine edilen siyah pigment tozları ve transparan sırda oluşturduğu renk.....	64
4.11.	(a) Sır içerisindeki pigment kristalinin geri yansıyan elektron görüntüsü, (b) 1 numaralı bölgenin ve (c) 2 numaralı bölgenin EDX spektrumu	65
4.12.	Pigment kristalinde bulunan elementlerin dağılımını gösteren EDX haritası	66
4.13.	FeCr ₂ O ₄ pigment kristalinde bulunan elementlerin çizgi	

	boyunca değişimini gösteren çizgisel EDX analizi.....	67
4.14.	Samsun flotasyon atığı ve diğer oksitlerle hazırlanan bazı pigment tozları.....	69
4.15.	Pigmentlerin duvar karosu transparan sırda oluşturduğu renkler	70
4.16.	Samsunflotasyon atığı, kromit ve Cr_2O_3 ile hazırlanan pigmentlerin $a*b*$ değişimi ve reflektans eğrileri.....	72
4.17. ..	Samsun flotasyon atığı ve kromit ile hazırlanan ve $1250^\circ C$ 'de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri.....	74
4.18.	Samsun flotasyon atığı ve Cr_2O_3 ile hazırlanan ve $1250^\circ C$ 'de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri.....	75
4.19.	Samsunflotasyon atığı, kromit, Cr_2O_3 ve ZnO ile hazırlanan pigmentlerin $a*b*$ değişimi ve reflektans eğrileri.....	76
4.20.	Samsun flotasyon atığı, kromit ve ZnO ile hazırlanan ve $1250^\circ C$ 'de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri	78
4.21. ..	Samsun flotasyon atığı, Cr_2O_3 ve ZnO ile hazırlanan ve $1250^\circ C$ 'de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri.....	79
4.22.	$ZnO-MgO-SiO_2$ faz diyagramı	80
4.23.	Samsunflotasyon atığı, kromit, Cr_2O_3 ve CoO ile hazırlanan pigmentlerin $a*b*$ değişimi ve reflektans eğrileri.....	82
4.24.	Samsun flotasyon atığı, kromit ve CoO ile hazırlanan ve $1250^\circ C$ 'de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri	83
4.25.	Samsun flotasyon atığı, Cr_2O_3 ve CoO ile hazırlanan ve $1250^\circ C$ 'de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri.....	84
4.26.	$Fe_3O_4-SiO_2-CoO$ faz diyagramı	85
5.1.	Ticari kahverengi pigmentlerin XRD paternleri	89
5.2.	Ticari siyah pigmentin XRD paterni	90
5.3.	Pigmentlerin porselen karoda oluşturduğu renkler	91
5.4.	% 100 Fe tozu ile hazırlanan pigment ve ticari kahverengi pigmentlerinin XRD paternleri.....	97
5.5.	% 100 Fe tozu ile hazırlanan pigment ile ticari siyah pigmentin (CPNE11) XRD paternleri	98
5.6.	Farklı kompozisyonlarda hazırlanan pigmentler ile ticari siyah	

pigmentin XRD paternleri.....	99
5.7. Farklı sıcaklıklarda ve atmosfer koşullarında kalsine edilen % 100 Fe tozunun porselen karodaki renkleri.....	100
5.8 Farklı kompozisyonlarda ve sıcaklıklarda hazırlanan pigmentlerin porselen karodaki renkleri (Fe: Fe tozu, K: Kromit).....	103
5.9. Farklı kompozisyonlarda Fe tozu ve Cr ₂ O ₃ ile hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen pigmentlerin porselen karodaki renkleri (Fe: Fe tozu, Cr: Cr ₂ O ₃)	104
5.10. %70Fe tozu +%30Cr ₂ O ₃ bileşimine farklı oksit ve mineralizatör ilave edilerek hazırlanan pigmentlerin porselen karodaki renkleri	109
5.11. Ferrokrom (F), Fe tozu (Fe) ve hematit (H) ile hazırlanan pigmentlerle renklendirilen porselen karolar	111
5.12. Ferrokrom (F) ve Fe tozu (Fe) ile hazırlanan pigmentlerle renklendirilen porselen karolar	112
5.13. %40 Ferrokrom + %60 Atık Fe tozu ile hazırlanan pigment tozlarının 1100 °C'de kalsinasyonu sonucu oluşan farklı renkli bölgelerin XRD paternleri.....	118
5.14. Fe-Cr-O sistemi, 575° C'nin üzeri	119
5.15. Fe-Cr alaşımının oksitlenme davranışı	120
5.16. Krom ve demir kaynaklarına bağlı olarak maliyet değişimi	122
6.1. Zirkon içerisinde Fe ₂ O ₃ 'ün enklüsyon oluşturma mekanizması	126
6.2. Zirkon içerisinde Cd(S _x Se _{1-x})'in enklüsyon oluşturma mekanizması .	129
6.3. Saf oksitlerle elde edilen bazı Fe-zirkon pigmentleri ve ticari zirkon pigmenti	138
6.4. Pigmentlerin şeffaf sırlarda oluşturduğu renkler	138
6.5. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak Fe-zirkon pigmentlerinin L*a*b* değerlerinin ve reflektans eğrilerinin değişimi	139
6.6. Ön kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak Fe-zirkon pigmentlerinin L*a*b* değerlerinin ve reflektans eğrilerinin değişimi	140
6.7. EK1 numunesinin (ZrO ₂ , SiO ₂ , FeSO ₄ .7H ₂ O, NaF ve NaCl karışımı) 900, 1000 ve 1200°C'de 3 saat süre ile kalsinasyonu sonucu elde edilen pigmentlerin XRD paternleri.....	141

6.8.	EK4 numunesinin (ZrO_2 , SiO_2 , $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, NaF , $NaCl$ ve KNO_3 karışımı) 1000, 1080 ve 1150°C’de 6 saat süre ile kalsinasyonu sonucu elde edilen pigmentlerin XRD paternleri	143
6.9.	Farklı sıcaklıklarda ön kalsinasyona tabi tutulan EK5 kompozisyonlarının 1080°C’de 6 saat kalsinasyonu ile elde edilen pigmentlerin XRD paternleri	144
6.10.	Ticari pembe pigment (TP: CT1102) ile 1080°C’de kalsine edilen EK4 pigmentinin karşılaştırılması	145
6.11.	Farklı sıcaklıklarda ayrıştırılan zirkonun XRD paternleri.....	148
6.12.	Farklı sıcaklıklarda ayrıştırılan zirkonun XRD paternleri.....	149
6.13.	Farklı sürelerde öğütme işlemine tabi tutulmuş, zirkonun 850°C’de ayrıştırılması sonucu elde edilen ürünlerin XRD paternleri	151
6.14.	Yıkama işlemi sonrası ayrışma ürünlerinin XRD paternleri	153
6.15.	Pigment tozları ve elde edilen renkler	155
6.16.	a) su ve asit ile yıkanmış ayrışma ürünleriyle 1000 °C’de elde edilen pigmentlerin ve b) %1 H_2SO_4 ile yıkanan ayrışma ürünleriyle hazırlanan farklı sıcaklıklarda kalsine edilen V-zirkon pigmentlerinin reflektans eğrileri.....	157
6.17.	Ayrışma ürünleriyle üretilen V-zirkon mavi pigmentlerin XRD paternleri	159
6.18.	Fe-Zirkon pigmentlerin şeffaf sırda oluşturdukları renkler ve pigment tozları.....	161
6.19.	Ticari pigment (TP), saf oksitlerle hazırlanan (F0) ve %1 H_2SO_4 ile yıkanan ayrışma ürünleriyle hazırlanan Fe-zirkon pigmentlerinin reflektans eğrileri	162
6.20.	Ayrışma ürünleriyle üretilen Fe-zirkon pembe pigmentlerin XRD paternleri	163
6.21.	Pigment tozları ve bu pigmentlerle renklendirilen karolar.....	164
6.22.	Ticari pigment (TP), saf oksitlerle hazırlanan (P0) ve %1 H_2SO_4 ile yıkanan ayrışma ürünleriyle hazırlanan Pr-zirkon pigmentlerinin reflektans eğrileri	165

6.23.	Ayrıştırma ürünleriyle üretilen Pr-zirkon sarı pigmentlerin XRD paternleri	167
6.24.	Zirkon pigmentlerin porselen karoda oluşturdukları renkler.....	168
7.1.	Villemitin kristal yapısı.....	171
7.2.	1200°C’de kalsine edilen ve farklı oranlarda CoO içeren villemite pigmentleri ve bu pigmentlerle renklendirilen karolar	178
7.3.	% 3 pigment içeren şeffaf sırların CoO konsantrasyonuna ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak L*a*b* değerlerinin değişimi	179
7.4.	(a) 1200°C’de kalsine edilmiş pigmentlerin CoO konsantrasyonuna ve (b) % 7 CoO içeren pigmentin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak reflektans eğrilerinin değişimi.....	180
7.5.	(a) Sır içerisindeki pigment kristalinin geri yansıyan elektron görüntüsü, (b) 1 nolu bölgenin, (c) 2 nolu bölgenin ve (d) 3 nolu bölgenin EDX analizi	184
7.6.	Co-villemite pigment kristalinde bulunan Co, Zn, Si, ve sırda bulunan Al ve Ca elementlerinin dağılımını gösteren EDX haritaları.....	185
7.7.	Co-villemite pigment kristalinde bulunan elementlerinin çizgi boyunca değişimini gösteren çizgisel EDX analizi	185
7.8.	% 1 Co-villemite pigmenti (P) ve villemite kristalleri (W) içeren ve 1080°C’de kristalizasyon işlemine tabi tutulan yumuşak porselen kristal sırnın XRD paternleri	187
7.9.	% 1 Co-villemite pigmenti (P) ve villemite kristalleri (W) içeren ve 1180°C’de kristalizasyon işlemine tabi tutulan yumuşak porselen kristal sırnın XRD paternleri.....	187
7.10.	1080°C ısıtım işlemi görmüş (a) CoO (Karasu ve Turan 2002), (b) CoO-villemite pigmenti ve (c) CoO villemite kristali içeren kristal sırların SEM görüntüleri.....	191
7.11.	1180°C ısıtım işlemi görmüş (a) CoO (Karasu ve Turan 2002), (b) CoO-villemite pigmenti ve (c) CoO villemite kristali içeren kristal sırların SEM görüntüleri.....	192

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Malzemelerin refraktif indisleri (n).....	6
2.2. Görünür bölge renklerinin dalgaboyları ve enerjileri	7
3.1. İnorganik pigmentlerin yapıları ve oluşturdukları renkler	29
3.2. Bazı katyonların iyonik yarıçapları	32
3.3. Seramik ürünlerde kurşun ve kadmiyum emisyon sınırları	38
4.1. Hammadde ve atıkların EDX ile saptanan kimyasal analizleri	53
4.2. Hammaddelerin tane boyut dağılımları.....	53
4.3. Şeffaf sır ve içerisinde bulunan pigment kristalinin (SO) EDX ile belirlenen ve oksit olarak hesaplanan kimyasal analiz Sonuçları.....	65
4.4. Hazırlanan pigment kompozisyonları	68
4.5. %3 oranında pigment içeren renkli sırların L*a*b* değerleri.....	71
4.6. 1 ton Fe-Cr pigmentinin ABD doları (\$) cinsinden yaklaşık hammadde maliyeti	86
5.1. Kahverengi pigmentlerin EDX ile belirlenen kimyasal analizleri	88
5.2. Siyah pigmentlerin EDX ile belirlenen kimyasal analiz sonuçları.....	90
5.3. Ticari pigmentlerin ortalama satış fiyatları	91
5.4. %3 oranında pigment içeren porselen karoların L*a*b* değerleri	93
5.5. 1250 °C’de kalsine edilen pigmentlerin EDX analizleri.....	95
5.6. Üretilen pigmentler ile ticari kahve pigmentlerin porselen karo bünyesinde verdikleri renklerin L*a*b* değerleri	101
5.7. Farklı sıcaklıklarda grafit tozu ile kalsine edilen kahverengi pigmentlerin granit bünyedeki renk özellikleri	102
5.8. %10 ZnO, Al ₂ O ₃ ve Cr ₂ O ₃ ilavesiyle, 1250°C’de kalsine edilen Fe tozunun L*a*b* değerleri.....	102
5.9. 1300°C’de kalsine edilen Fe tozu ve kromit karışımlarının porselen karo bünyesindeki L*a*b* değerleri	103
5.10. 50°C’de kalsine edilen pigmentler ile ticari siyah pigmentlerin porselen karo bünyesinde verdikleri L*a*b* değerleri	105

5.11.	1100°C’de grafit tozu ile kalsine edilen pigmentler ile ticari siyah pigmentlerin porselen karo bünyesinde verdikleri L*a*b* değerleri	106
5.12.	Farklı sıcaklıklarda grafit tozu ile kalsine edilen siyah pigmentlerin granit bünyedeki renk özellikleri.....	106
5.13.	Kalsinasyon öncesi hazırlanan karışımların öğütme işlemlerine bağlı olarak tane boyut dağılımı.....	107
5.14.	1100°C’de % 3 grafit ilavesi ile 5 saat kalsine edilen pigmentlerde öğütme süresine bağlı olarak renk değişimi	108
5.15.	CoO. SrO. MgO ve NiO ilave edilerek hazırlanan ve grafit tozu ile 1100°C’de kalsine edilen pigmentlerin granit bünyedeki renk değişimi	109
5.16.	Li ₂ CO ₃ . Na ₃ PO ₄ .12.H ₂ O ve H ₃ BO ₃ ilave edilerek hazırlanan ve grafit tozu ile 1100°C’de kalsine edilen pigmentlerin granit bünyedeki renk değişimi	110
5.17.	Fe tozu ve Ferrokrom ile hazırlanan ve grafit tozuyla 1100°C’de kalsine edilen pigmentlerin porselen karo bünyesindeki renk değişimi	113
5.18.	Fe tozu ve Ferrokrom ile hazırlanan ve grafit tozuyla 1100°C’de Kalsine edilen pigmentlerin porselen karo bünyedeki renk değişimi ..	114
5.19.	Hematit ve Ferrokrom ile hazırlanan ve grafit tozuyla 1100°C’de kalsine edilen pigmentlerin porselen karo bünyedeki renk değişimi	115
5.20.	Hematit ve Ferrokrom ile hazırlanan ve grafit tozuyla 1100°C’de kalsine edilen pigmentlerin porselen karo bünyedeki renk değişimi ...	116
5.21.	Hammadde fiyatları.....	121
6.1.	Sır içerisinde, değişik öğütme ve ön kalsinasyon işlemleriyle hazırlanan ve 1186°C’de 1 saat kalsine edilen pigmentlerin renk parametreleri	128
6.2.	Başlangıçtaki hammadde kompozisyonları (ağırlıkça %) ve kalsinasyon süreleri (saat)	136
6.3.	Zirkonun tane boyut dağılımı.....	150

6.3.	Su ve asitle yıkanmış ürünlerin EDX analizleri sonucu elde edilen elementel yüzdelerin oksitlere dönüştürülmesi ile elde edilen kompozisyonlar	152
6.5.	Ayrışma ürünüyle hazırlanan V-zirkon pigmentleri	154
6.6.	V-zirkon pigmentlerin şeffaf sırdaki L*a*b* değerleri	156
6.7.	Fe-zirkon pigmenti için hazırlanan kompozisyonlar	160
6.8.	Fe-zirkon pigmentlerin şeffaf sırdaki L*a*b* değerleri	162
6.9.	Pr-zirkon pigmentinin üretimi için hazırlanan kompozisyonlar	164
6.10.	Pr-zirkon pigmentlerin şeffaf sırdaki L*a*b* değerleri.....	165
7.1.	Atık ZnO'in kimyasal bileşimi (%)	175
7.2.	Değişik metal katyonları ile elde edilen renkler ve L*a*b* değerleri .	176
7.3.	Co-alüminat ve Co-willemit pigmentlerinin hazırlanmasına ait hammadde maliyet analizi	181

1. GİRİŞ

Seramik endüstrisi, yer ve duvar karoları (kaplama malzemeleri), sofra eşyaları ve sağlık gereçlerinden oluşan geniş bir ürün yelpazesine sahiptir. Seramik ürün dekorasyonunda, etkin bir dekorasyona renklendirme ile ulaşılabilir.

Seramik bünyelerin ve sırlarının renklendirilmesinde metal oksitler veya birden fazla metal oksit içeren özel olarak hazırlanmış inorganik, renkli mineraller kullanılmaktadır. Renklendirme çeşitli yollarla yapılabilir:

(i) Metal oksitleri bünyeye veya sıra doğrudan katılır. Metal oksitler erime sırasında sır içerisinde çözünerek cam yapı oluşumunda yer alırlar ve cama rengini verirler. Bu yöntemin renkli sırlarda uygulanması çok zordur. İstenilen şiddette renge ve renk saflığına ulaşılammaktadır. Ayrıca uygun hammaddeler seçilemez ise renk verici oksitler ile birlikte istenmeyen reaksiyonlar gerçekleşebilir ve kaplama hataları meydana gelebilir (Eppler 2000).

(ii) Kristal çökmesi ile renk oluşturulur: Titanyum oksit ve zirkonya gibi oksitler yüksek sıcaklıkta camsı faz içerisinde çözünürler. Eğer sıcaklık düşürülürse, çözünürlük azalır ve çökme meydana gelir. Bu metod, opak beyaz renk üretmek için kullanılır. Beyaz dışında farklı bir renk elde etmek bu yöntemle mümkün değildir. Rengin kontrolü ve tekrarlanabilirliliği zayıftır (Eppler 2000).

(iii) Sıra veya bünyeye, çözünmeyen renkli kristallerden oluşan ve reaksiyona girmeyen pigmentler ilave edilir. Pigmentler sır bileşimi içerisinde ergimezler ve kristal yapılarını koruyarak küçük taneler halinde sır tabakası içinde yer alırlar. Pigmentlerle oluşturulan rengin sürekliliği ve kararlılığı kolaylıkla sağlanabilmekte ve dekoratif hatalar önlenabilmektedir. Bu nedenle pigmentler sır ve bünyelerin başarılı bir şekilde renklendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Eppler 2000).

Seramik kaplama malzemeleri (yer ve duvar karosu, porselen karo), seramik sektöründe en önemli yere sahip ve en hızlı gelişen ürün grubudur. Seramik sektörünün yıllık üretimi 3 milyon ton civarında olup bu miktarın % 80'ini seramik kaplama malzemeleri oluşturmaktadır. Türkiye bu alt sektörde dünya genelinde üretimde beşinci, tüketimde sekizinci, ihracatta da üçüncü sıraya yerleşmiştir. Avrupa'da ise hem üretim hem de ihracatta İtalya ve İspanya'dan sonra üçüncü ülke konumundadır. 2001 yılında Türkiye seramik sektörünün

kurulu kapasitesi 260 milyon m²'ye ulaşmıştır (TSF 2003). Duvar karosu üretimi 104 milyon m², yer karosu 37 milyon m², porselen karo (granit) üretimi ise yıllık 23 milyon m² civarındadır. Sadece porselen karo üretiminde yılda ortalama 2200 ton pigment kullanılmaktadır. Kullanılan bu pigmentlerin % 60'ını siyah pigmentler oluşturmaktadır. Geri kalanını ise kahve-kırmızı, az oranda Co içeren mavi ve Cr içeren yeşiller oluşturmaktadır. Sırda kullanılan pigment miktarı ise ürün talebine ve ürün özelliklerine göre değişim göstermekle beraber yılda ortalama 1350 ton civarındadır.

Seramik sektöründe kullanılan pigmentler pahalı üretim süreçlerinden geçtikleri için mali açıdan oldukça yüksek külfet getirmektedir ve ülkemizde üretilmedikleri için de dışarıya bağımlılık yaratmaktadır. Türkiye'de sınırlı sayıda pigment üreticisi bulunmasına rağmen seramik sektöründe önde giden fabrikalarda çeşitli nedenlerden dolayı yabancı firmaların ürünleri kullanılmaktadır.

Kullanılmakta olan pek çok seramik pigment sistemi mevcuttur. Fakat, bazı renklerde (özellikle kırmızı) henüz arzu edilen özelliklere ulaşamamıştır. Sınırlı sayıda kırmızı pigment, korozif ortama ve yüksek sıcaklığa dayanabilmektedir. Günümüzde yapılan araştırmaların pek çoğu, yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve farklı uygulamalarda kullanılacak renk sistemlerinin geliştirilmesi ve bunların karakterizasyonu ile ilgilidir.

Seramik dekorasyonunda kullanılacak doğru pigmentin seçimi; pigmentin özelliklerine, renklendirilecek olan sır veya bünye ile olan kimyasal etkileşimine ve kullanım şartlarına bağlıdır. Pigmentin üründe vereceği renk, pişirim sıcaklığı ve atmosferine, bünye ve sır kompozisyonuna, sır altı veya sır üstü uygulamasına bağlı olarak etkilenir.

Ülkemizde çeşitli gruplar pigment üretimi üzerine araştırmalar yapmaktadır. Yüksek sıcaklığa ve ergimiş sıra dayanıklı olabilecek kırmızı renkli pigmentlerin üretimi için yeni pigment sistemleri araştırılmaktadır. PrO₂-CeO₂ bazlı turuncu-kahve renkli pigmentler yüksek ısı ve kimyasal kararlılığa sahip olmalarından dolayı araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Topuz (2003) ve Turan ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmalarda La₂O₃, Nd₂O₃, Yb₂O₃ gibi nadir toprak elementleri ilave edilerek PrO₂-CeO₂ pigmentleri hazırlanmıştır.

Kalsinasyon sıcaklığının (1200-1500 °C) ve mineralizatör ilavesinin (CaF_2 , NaF , Li_2CO_3) renk özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Pigment kompozisyonuna ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak pembe-turuncu-kahverengi renklerini içeren renk tonları elde edilmiştir. Ayrıca, bu çalışmanın devamında pigment maliyetini düşürmek için zenginleştirilmiş Eskişehir Kızılcaören bölgesi nadir toprak oksitlerinin (% 55 CeO_2 , % 40 La_2O_3 ve % 4.5 Nd_2O_3) CeO_2 bazlı pigmentlerin üretiminde kullanılabileceği ortaya çıkarılmıştır.

Seramik sırların renklendirilmesinde kullanılan pigmentlerin çeşitli kompozisyonlarda hazırlanmış sırlar içerisindeki kararlılığının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda, değişik kristal yapıya ve renklere sahip olan pigmentler şeffaf, opak ve mat sıra ilave edilerek pişirilmiştir ve daha sonra bu renkli sırların x-ışını difraksiyon (XRD) analizleri yapılarak pigment tanelerinin başlangıçtaki kristalin fazlarını koruyup korumadığı tespit edilmiştir (Güner 2001). Co-Al mavi pigmentiyle renklendirilen şeffaf sırda herhangi bir kristalin faza rastlanmazken kahverengi pigmentlerle (ZnCr_2O_4 ve FeCr_2O_4) renklendirilen şeffaf, opak ve mat sırlarda pigmentlere ait olan kristalin fazlara rastlanmıştır. Spinel yapıdaki pigmentlerin sırlarda daha kararlı olduğu belirlenmiştir.

Pigmentler üzerine yapılan farklı bir çalışmada ise fosfor esaslı pigmentlerin (SrAl_2O_4 ve $\text{EuAl}_{12}\text{O}_{19}$), tuğla-kremite yüzeylerine uygulanan opak sırların renklendirilmesinde kullanımı araştırılmıştır. Karanlıkta mavi, yeşil ve eflatun renkte ışıltıya özelliğine sahip fosfor pigmentleri ürünlere farklı estetik ve dekoratif görünüm kazandırmıştır (Özkara 2002).

Pigment üretiminde doğal hammaddelerin kullanılabilirliğinin araştırıldığı çalışmalarda, Eskişehir Mihaliççık yöresinde çıkarılmakta olan limonitin saten ve opak duvar karosu sırlarında renklendirici olarak kullanım kapasitesi araştırılmıştır (Tosuner 2001). Çeşitli kalsinasyon sıcaklıklarının sır olgunlaşması ve sır renklendirilmesi üzerine yapabileceği etkiler incelenmiştir. 700-900 °C'de kalsine edilen limonitin % 5 oranında saten ve opak duvar karosunda kullanılabileceği ve düşük maliyetli pigmentlerin üretilebileceği belirtilmiştir. Farklı bir çalışmada ise limonit ve kromit ile Fe-Cr kahverengi pigment sentezi gerçekleştirilmiş ve elde edilen pigmentlerin karakterizasyonu yapılmıştır (Küçük 2001 ve Ozel ve ark. 2002).

Ülkemizde yapılan diğer bir çalışmada yüksek demir içeriğine sahip (~% 35) Seydişehir Alüminyum Tesisi atığı kırmızı çamurun ve kırmızı çamurdan türetilen pigmentlerin duvar, yer karosu sırları ile granit karo bünyesinde değerlendirilebilirlikleri incelenmiş ve olumlu sonuçlara ulaşılmıştır. Sonuçta, gerek çevreye etkilerinden dolayı bir atık malzemelerin değerlendirilmesi gerekse seramik boya maliyetlerinin düşürülmesi sağlanmıştır (Akgün 2003).

İnceefe (2003) ve Turan ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmalarda ise demir içerikleri yüksek olan çeşitli endüstriyel atıklar (Samsun bakır işletmeleri curuf atığı, pirit atıkları, kırmızı çamur, kuşlama atığı) pigment üretiminde değerlendirilmiştir. Atıklarla hazırlanan pigmentler işletme koşullarında şeffaf ve opak sırlara uygulanmış ve oldukça ilgi çekici renk tonları elde edilmiştir.

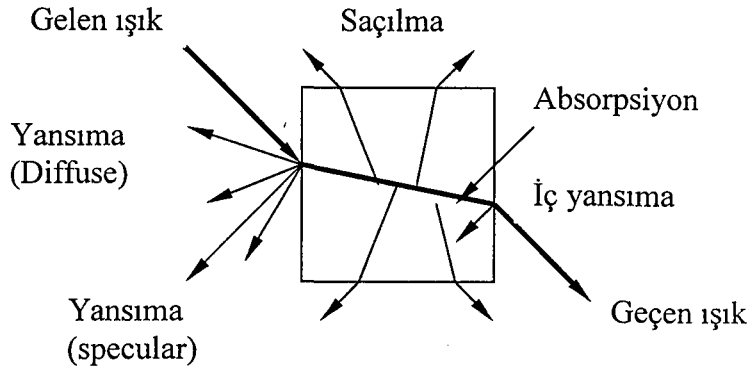
Seramik sektöründe üretilen ürünlerin renk yelpazesi oldukça geniştir. Mevcut pigmentlerle değişik renk kombinasyonlarına ulaşabilmek için emek harcanmakta ve bu çok zaman kaybettirmektedir. Dolayısıyla, Doğan ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmalarda istenilen renk tonunu verebilecek boya girdi oranlarını hesaplayan bir yazılım programı geliştirilmeye çalışılmıştır. Son yıllarda kullanılmaya başlayan ve tamamen farklı bir dokuya sahip sinir ağırları programlama tekniği kullanılarak boya formülasyon programı hazırlanmış ve bu programın başarılı sonuçlar gösterdiği belirlenmiştir.

Ülkemizde seramik sektöründe kullanılan inorganik pigmentler konusunda sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu nedenle, pigmentler konusunda bilgi birikiminin oluşturulması, pigment üretim proseslerinin geliştirilmesi ve üretimde bol bulunan ve daha ucuz olan alternatif hammaddelerin kullanılabilirliğinin araştırılması önem kazanmaktadır. Dolayısıyla, bu çalışma iki farklı açıdan değerlendirilmiştir: ilki, seramiklerin renklendirilmesinde kullanılan farklı oksit sistemlerinden oluşan pigmentlerin, üretim parametrelerinin belirlenmesi, sır ve bünyede uygulaması ve pigment ile sır arasında meydana gelebilecek olan etkileşimlerin tespit edilmesi, ikincisi de, ülkemizde bulunan ve nispeten diğer saf oksitlere göre ucuz olan hammaddelerin, değerli metalleri içeren ve değerlendirme olanağı bulunmayan atık malzemelerin, pigment üretiminde değerlendirilmesi ve üretilen pigmentlerin bünye ve sırdaki renk özelliklerinin incelenmesidir.

2. RENK

Bu bölümde, öncelikle katı maddeler ile ışık demeti arasındaki etkileşimler, renk oluşumu ve ifade edilmesi konularına değinilecektir.

Işık demeti kısmen şeffaf olan bir blok üzerine gönderildiğinde, ışık ile malzeme arasında Şekil 2.1’de görüldüğü üzere bir takım etkileşimler meydana gelir.



Şekil 2.1. Kısmen şeffaf olan blok ile ışık arasında meydana gelen etkileşimler (Nassau, 2001)

Gelen ışığın bir kısmı maddeye çarparak geri yansırken bir kısmı kırınımına uğrayarak geçer veya malzeme içinde soğurulur. Bu etkileşimler sonucu malzeme renkli, opak veya mat olarak görünür.

Geçirim: Işık malzeme ile etkileşime girmeden ve özelliklerini değiştirmeden malzeme içerisinden geçebilir. Buna şeffaf olarak adlandırılan malzeme boyunca geçirim denir. Eğer malzeme renksiz ise ışığın malzemenin iki yüzeyinden yansıyanları hariç tamamı geçer. Bu yansıma malzemenin kırınım indisine bağlı olarak değişir. Malzemenin kırınım indisi, ışığın hava içerisindeki hızına oranla malzeme içerisinde yavaşlaması olarak adlandırılır (Berns, 2000). Malzemelerin kırınım indisleri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Beyaz pigment olarak da kullanılan TiO_2 kırınım indisi yüksek malzemeler içerisinde yer alır.

Çizelge 2.1. Kristallerin kırınım indisleri (n) (ICS 2003)

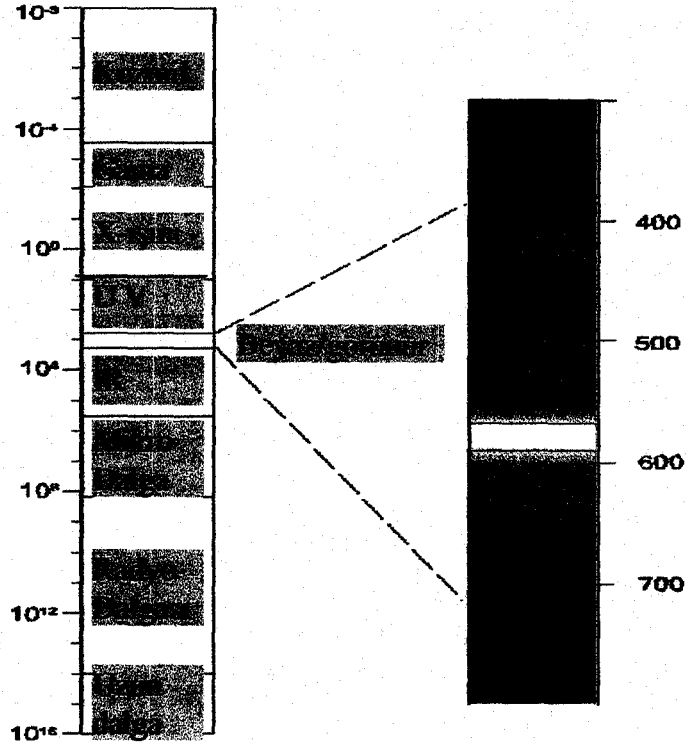
Kristal	Kimyasal formülü	(n)
Anatas	TiO ₂	2.52
Baddeleyit	ZrO ₂	2.40
Seryum oksit	CeO ₂	2.33
Kasiterit	SnO ₂	2.04
Zirkon	ZrSiO ₄	1.9-2.1
Florit	CaF ₂	1.94
Spinel	-	1.72
Soda-kireç camı	-	1.51

Gelen ışık iki şekilde yansır: eğer yüzey çok düzgün ise ayna yansıması meydana gelir, gelen ışığın açısı yansıyan ışığın açısına eşit olur. Eğer yüzey biraz pürüzlü ise yüzeyde difüz yansıma gerçekleşir. Bu durumda gelen ışığın açısı ile yansıyan ışığın açıları farklıdır. Difüz yansıyan ışık, obje ile üstü kapalı bir etkileşime girdiği için rengi, specular yansıyan ışığa göre çok daha güçlü bir şekilde ortaya çıkarır. Sonuçta, çok parlak bir boyaya karşı bakıldığında rengini kaybetmiş gibi görünür. Benzer şekilde açık havada düzgün su yüzeyi gökyüzünün mavi rengini yansıttığı için mavi, fırtınalı havada dalgalı su yüzeyi ise gri yada beyaz görünür.

Işık demetinin yönü, şeffaf malzemeye girdiğinde ve çıktığında sapar. Sapma, iki ortam arasındaki kırınım indisi farkı ve geliş açısına bağlı olarak değişir. Eğer fark yok ise ışık yönünde sapma gerçekleşmez ve tamamen görünmezdir.

Soğurma(Absorpsiyon): Işık madde içerisinden geçerken absorplanabilir veya görünür ışığını kaybedebilir. Elektromanyetik enerji malzemenin atomlarına, iyonlarına veya moleküllerine transfer edilir. Madde ışığın bir kısmını absorplarsa renkli görünür, tamamını absorplarsa siyah görünür.

Elektromanyetik spektrum, dalga boyları 10⁻⁹ nm'den (kozmetik ışınlar) yüzlerce metreye varan (radyo dalgaları) sayısız denecek kadar çok ışın içerir (Nassau, 2001). Elektromanyetik spektrum Şekil 2.2'de verilmiştir. Görünür bölgede ışığın dalga boyu 400 ile 700 nm aralığında değişir.



Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum (Nassau, 2001).

Renk, görünür bölgede (400 ile 700 nm dalga boyuna sahip) radyasyonun absorpsiyonu sonucu oluşur. Absorpsiyonda elektron geçişi gerçekleşmelidir. Beyaz ışık demeti, renklerin bütün dalga boylarını içerir. Görünür bölgede oluşan renklerin dalga boyları ve enerjileri Çizelge 2.2’de verilmiştir (Nassau 2001).

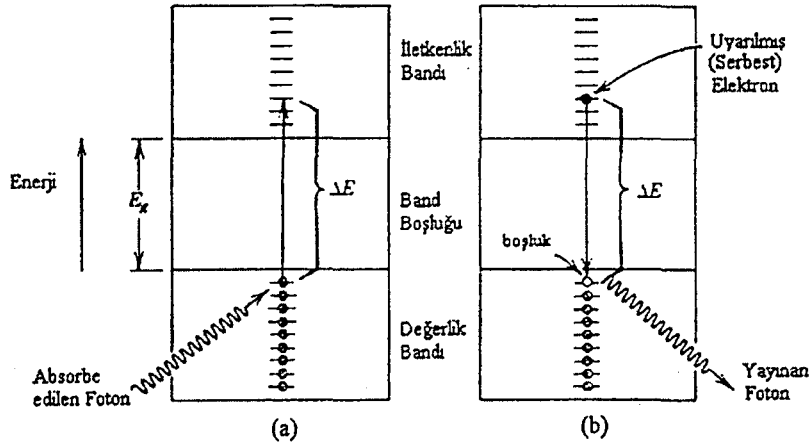
Çizelge 2.2. Görünür bölge renklerinin dalga boyları ve enerjileri (Nassau 2001).

Renk	Dalga boyu, nm	Enerji, eV
Kırmızı	700	1.771
Kırmızı-turuncu	650	1.909
Turuncu	600	2.067
Sarı	580	2.138
Sarı-yeşil	550	2.254
Yeşil	500	2.480
Mavi	450	2.765
Mor	400	3.100

Bir dalga boyu malzeme tarafından absorplandığında, geriye kalan dalga boyları geçer. İnsan gözü geçen dalga boyunun rengini görür. Örneğin olivin içerisindeki Fe^{+2} kırmızı ışığı absorplar ve olivin göze yeşil renkli gözükür. Görünür renk, absorplanan rengin tamamlayıcı rengi olarak adlandırılır (Richerson, 1992).

Işık radyasyonu, üç temel mekanizma ile absorplanır. İlk mekanizma elektronik polarizasyon sonucu oluşan absorpsiyondur ve sadece atomların ışık frekansları için önemlidir. İkinci mekanizma, elektron taşınmasını içerir. Bu taşıma, malzemelerin elektron enerji bant yapısına bağlıdır. Uyarılmış atomun tabaka boşluğuna geçmesi ile adsorpsiyon meydana gelir. Üçüncü mekanizma ise bant boşluğunun içine yerleşmiş olan safsızlık ya da hataların enerji seviyelerinin elektron geçişi ile bağlantısıdır.

Elektron, yaklaşık olarak dolu olan değerlik (valans) tabakasından, band boşluğunu geçerek, boş durumda olan iletkenlik tabakasına girmesiyle uyarılmış olur. Serbest elektron iletkenlik tabakasına girdiğinde değerlik tabakasında boşluk yaratır (Şekil 2.3 a).



Şekil 2.3. (a) Metalik olmayan malzemeler için foton absorpsiyon mekanizması. Elektronun bant boşluğu boyunca uyarılması ve geride boşluk bırakması. Foton absorplanma enerjisi ΔE , bant boşluk enerjisinden (E_g) büyük olmalıdır. (b) Bant boşluğu boyunca direkt elektron geçişi ile ışık fotonunun yayınımları (Richerson 1992).

Elektronun uyarılması ile ışık fotonu absorplanır. Uyarılma enerjisinin (ΔE) absorbe edilen fotonun frekansı ile olan ilişkisi aşağıdaki eşitlikle verilmiştir:

$$\Delta E = hv \quad (2.1)$$

Uyarılmalar ve buna bağlı olan absorpsiyon, sadece fotonun enerjisi boşluk bantının enerjisine (E_g) eşit veya büyük olduğu durumlarda meydana gelir.

$$hv > E_g \quad (2.2)$$

yada,

$$hc/\lambda > E_g \quad (2.3)$$

Burada λ dalga boyu, h plank sabiti, c ışık hızı ve v frekanstır. Görünür ışığın minimum dalga boyu (λ_{\min}) 400 nm ve maksimum dalga boyu (λ_{\max}) 700 nm'dir. $c= 3.10^8$ m/s ve $h= 4.13.10^{-15}$ eVs alındığında maksimum boşluk enerjisi 3.1 ve minimum boşluk enerjisi 1.8 eV olarak bulunur.

Buna göre, bütün görünür ışık elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına taşınmasıyla absorplanır. Yarı iletken malzemeler 1.8 eV'dan daha düşük bant boşluğu enerji değerine sahiptirler sonuçta bu malzemeler opaktır. Görünür ışığın sadece bir kısmı, 1,8 eV ile 3,1 eV arasında tabaka boşluğuna sahip malzemeler tarafından absorplanabilir ve bu malzemeler renkli görünebilir (Richerson 1992).

Işık absorpsiyonu geniş bant boşluklarına sahip yalıtkan malzemelerde de meydana gelebilir. Safsızlıklar veya elektriksel aktif hatalar, bant boşluğu içinde elektron seviyeleri meydana getirebilirler.

Saçılma: Işık malzeme ile etkileşime girdiğinde saçılabilir. Işığın bir kısmı bir yönde giderken başka bir kısmı farklı bir yönde gider. Yeterince saçılma gerçekleşirse buna difüz saçılma denir. Eğer yüzey çok pürüzlü ise ışık tamamen saçılır. Çok az geçirgenlik meydana geldiği için hiç bir renk gözükmez ve malzeme opak olarak adlandırılır. Beyaz kağıt, çok ince fiber ve ince mineral partikülleri içerdiğinden beyaz görünür. Malzemelerin rengi oluşan saçılma ve absorpsiyona bağlıdır: Eğer absorpsiyon yok ve her bir dalga boyunda aynı saçılma var ise malzeme beyazdır, tam tersi ise renklidir.

Saçılma, çevresinden farklı bir kırınım indisine sahip küçük partiküllerin varlığında meydana gelir. Saçılan ışığın miktarı tamamen iki malzemenin kırınım indisi farkına bağlıdır. Her iki malzeme aynı kırınım indisine sahip ise hiçbir ışık

saçılmaz. Saçılan ışığın miktarı, büyük oranda partiküllerin boyutuna bağlıdır. Çok küçük partiküller çok az ışık saçar. Saçılma, partikül boyutu ışığın dalga boyuna eşit oluncaya kadar arttıkça artar. Daha büyük partikül boyutlarında tekrar azalır. Bu nedenle pigmentler ışık saçmada oldukça etkilidirler. Pigmentlerin kırınım indisleri kullandıkları ortama göre daha yüksek olmak zorundadır ve partikül boyutu ışığın dalga boyuna eşit olmalıdır. Pigment partikülleri çok küçük olduğunda veya kullanıldığı ortamla aralarında kırınım indis farkı bulunmadığında, saçılma çok azdır ve şeffaf olarak gözükür. Saçılma, partikül boyutu ve kırınım indis farkı ile kontrol edilebilir (Berns 2000).

2.1. Renk Oluşum Mekanizmaları

Malzemelerde renk oluşumunu etkileyen çok sayıda neden bulunmaktadır. Renk oluşumuna sebep olan olaylar ve bazı örnekleri aşağıda verilmiştir (Nassau 2001):

Titreşimler ve basit uyarılmalar

- Alev, karbon ark, lambalar
- Gaz uyarılmaları: buhar lambaları, lazer
- Titreşim ve rotasyon: su, mavi gaz alevi

Ligant alan etkilerini içeren geçişler

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

Moleküler orbitaller arasındaki geçişler

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

Enerji bantlarını içeren geçişler

- Metaller: bakır, gümüş, altın
- Saf yarıiletkenler: silisyum, elmas
- Katkılı yada aktive edilmiş yarı iletkenler
- Renk merkezleri: amatist, kuvars,

Geometrik ve fiziksel optik özellikler

- Polarizasyon: gök kuşağı
- Saçılma: mavi gökyüzü, kırmızı gün batımı, mavi gözler

- Girişim: sabun köpüğü, bazı biyolojik renkler
- Difraksiyon: opal, bazı biyolojik renkler

İnorganik malzemelerde hangi mekanizma ile renk oluşumunun gerçekleştiğini önceden belirlemek oldukça zordur. Bu nedenle kristallerde renklenmeyi anlayabilmek için zümrüt, yakut vb. renkli kristallerde renk oluşumunu irdelemek gerekmektedir.

2.1.1. Kristal alan etkisiyle renk oluşumu

En iyi bilinen renk oluşumları, geçiş metal bileşiklerinin veya bunların safsızlıklarından kaynaklanmaktadır. Pek çok boya, değerli taşlar ve pigmentlerdeki renk bu sayede oluşmaktadır. Renk, tamamen dolu olmayan d kabuğuna sahip (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) geçiş elementleri veya f kabuğu tamamen dolu olmayan nadir toprak elementlerini (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu vb.) içeren malzemelerde oluşur (Richerson 1992). Metal iyonları tamamlanmamış d veya f orbitallerinden oluşmaktadır ve enerji seviyeleri etrafındaki iyonlardan etkilenmektedir. Bu etkileşimler yük transferi, renk merkezi ve band boşluklarına bağlı renk oluşumlarını etkilemektedir.

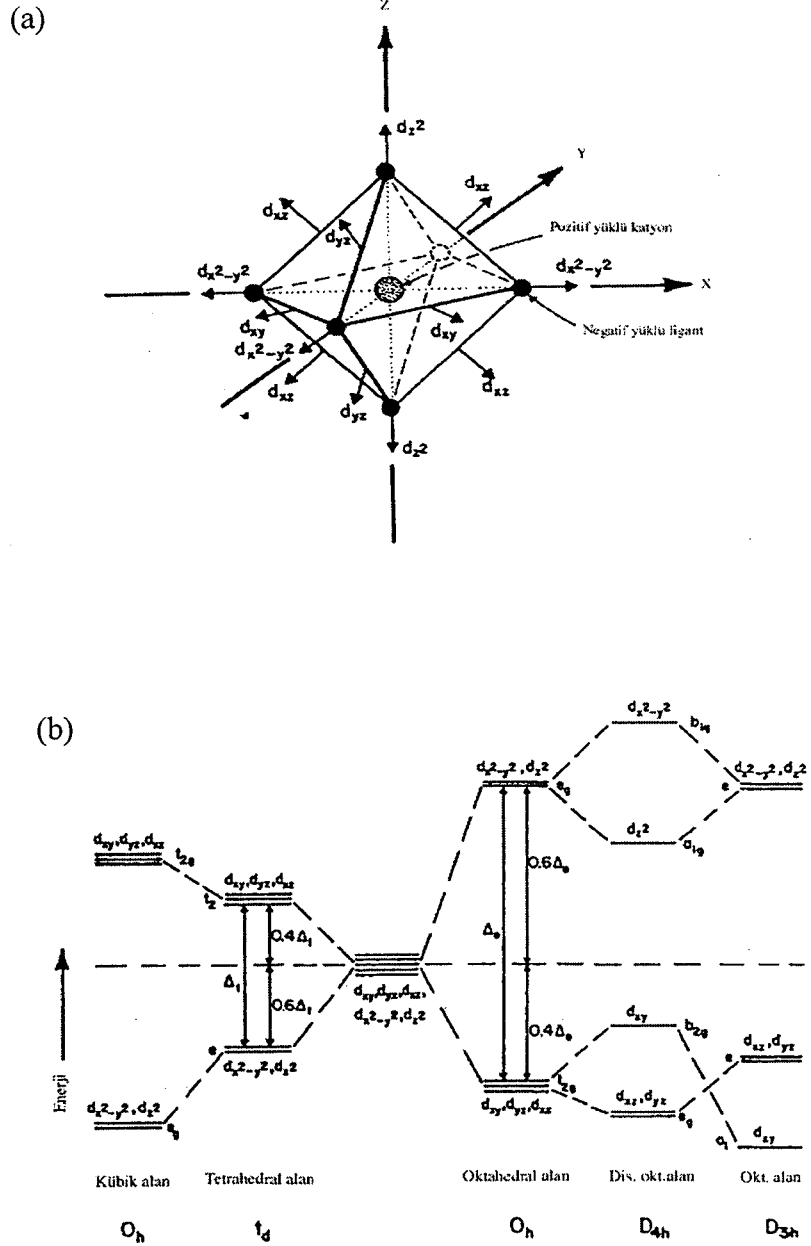
İyonik bağlı malzemelerde, atomun en dış yörüngesindeki elektron diğer bir atom tarafından kullanılmaktadır. NaCl'de Na atomu bir elektron vererek (+) yüklü, Cl atomu bir elektron alarak (-) yüklü hale gelir. Böylece her iki atomunda çift olmayan elektronu kalmaz ve kabuklar tamamen dolar veya boşalır. Böyle bir elektron paylaşımında, elektronların uyarılabilmesi için yüksek enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu uyarılma ancak mor ötesi (ultraviyole) ışıkla gerçekleştirilebilir. Dolayısıyla sofraya tuzu görünür ışığı absorbe edemez ve renksiz görünür.

Kovalent bağlı malzemelerde elektronlar ortak kullanılır. Elmasta her bir C atomunun 4 elektronu, diğer C atomuyla paylaşılmaktadır. Dolayısıyla bütün elektron çiftleri doldurulduğundan saf elmas kristali renksizdir.

Alüminada, Al-O bağı % 60 iyonik, % 40 kovalenttir ve ağırlıkça iyonik karakterdedir. Bütün elektronlar paylaşılmıştır ve saf korund renksizdir. Al atomu distorsiyona uğramış (bükülme) oktahedron içerisinde 6 oksijen atomuyla çevrelenmiştir. 3 oksijen atomu Al atomuna yakın iken 3 oksijen atomu biraz daha uzaktadır. Bu 6 adet negatif yüklü oksijen atomu Al iyonuna elektrostatik alan

yaratır ve bu “kristal alan” olarak adlandırılır. İyonik ve kovalent bağlı malzemeler için bu genişletilirse “ligant alan” olarak ifade edilir.

Geçiş metal iyonlarının davranışı, d orbitallerinin şekline bağlıdır. 5 tane d orbitali vardır, Bunlardan üçü, ana eksene 45°'lik açılarda bulunur (xy, yz, xz). Bir diğeri x ve y eksenini boyunca uzanır. Sonucunda ise z eksenini boyunca yük dağılımı vardır [Şekil 2.4(a)].

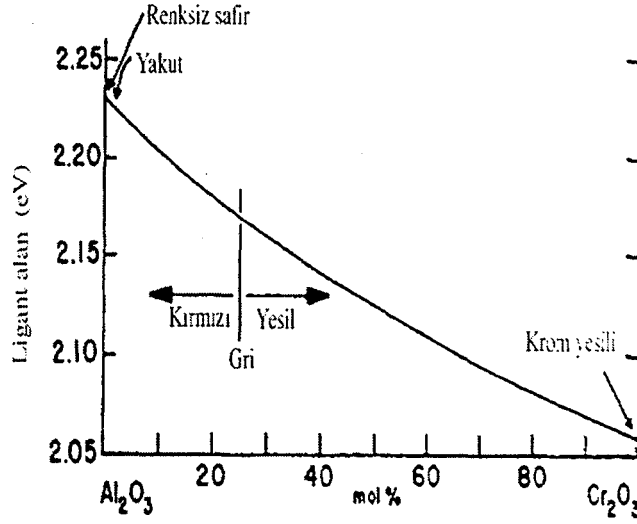


Şekil 2. 4. (a) Ligant ve (b) orbitallerin enerji seviyeleri (Nassau 2001).

Ligant alan teorisinde, geçiş metal katyonu doğrudan ligantlar ile etkileşir ve bu olayın sonucunda geçiş metal katyonlarının enerjisi farklılaşır. Eğer iyon oktahedral geometride çevrelediği alanın içinde bulunuyorsa, simetri gereği d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinden daha kuvvetli telenecektir. Bu dönüşümün sonucu olarak orbital enerjilerinde farklılaşma meydana gelir. Bu iyonları çevreleyen ligantların geri tepkisi ile d_z^2 ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerinin enerjileri d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitallerine göre göreceli olarak artacaktır. Eğer çevredeki ligant atomları tetrahedral geometride iseler d_{xy} , d_{xz} ve d_{yz} orbitalleri ligant alanı tarafından ötelenecektir, bunun sonucu olarak bu orbitaller yüksek enerjili olacaklardır. Oktahedral alan gücü tetrahedral alan gücüne göre iki kat daha fazladır [Şekil 2.4(b)]. Örneğin Co^{+2} nin alan gücü oktahedral alanda 1.1 eV iken tetrahedral alanda 0.5 eV'dur. Co iyonu camlarda ve sırlarda tetrahedral konfigürasyonda yer aldığında mavi renk, buna karşın fosfat içeren camlarda oktahedral konfigürasyonda yer aldığında mor renk oluşturmaktadır (Manfredini 1990).

Saf Al_2O_3 renksizdir, Al_2O_3 içerisinde Cr_2O_3 ilave edildiğinde yakut elde edilir. Yakut, % 1 Cr_2O_3 içeren aluminadır. Cr^{+3} atomu Al^{+3} atomundan biraz büyüktür ($r_{Cr}=0.077$ ve $r_{Al}=0.067$ nm) ve korund yapısı içersinde kolayca yer alabilmektedir. Cr^{+3} atomlarının yapıya girmesiyle ligant alan zayıflar. Cr^{+3} 'un yaratmış olduğu ligant alan görünür bölgenin mavi-yeşil çizgisini absorbe eder ve yakut kırmızı renkli görünür. % 25 Cr_2O_3 - % 75 Al_2O_3 kompozisyonunda sadece gri renk elde edilir ve bu durumda ligant alan 2.15 eV'dur. Krom konsantrasyonu arttığında gri-yeşil renk koyu parlak yeşile dönüşür. Bu renk, Al_2O_3 ile karşılaştırıldığında Cr_2O_3 'n daha zayıf ve daha uzun bağ uzunluğuna ve düşük ligant alanına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 2.5' de ligant alan değişimine bağlı olarak Cr-Al sisteminde renk değişimi görülmektedir.

Eğer % 60 Cr_2O_3 -% 40 Al_2O_3 bileşimi 100 MPa'ın üzerinde basınçla sıkıştırılırsa, basınç etkisiyle atomlar arası bağlar kısalır, ligant alan artar ve sonuçta renk gri-yeşilden kırmızıya dönüşür. Bu olay piezo-kromizm olarak adlandırılır. % 10 Cr_2O_3 -% 90 Al_2O_3 bileşimi 400 °C'de ısıtılır ise latis genişlemesinden dolayı kırmızıdan yeşile döner bu olay ise termo-kromizm olarak adlandırılır (Nassau 2001).

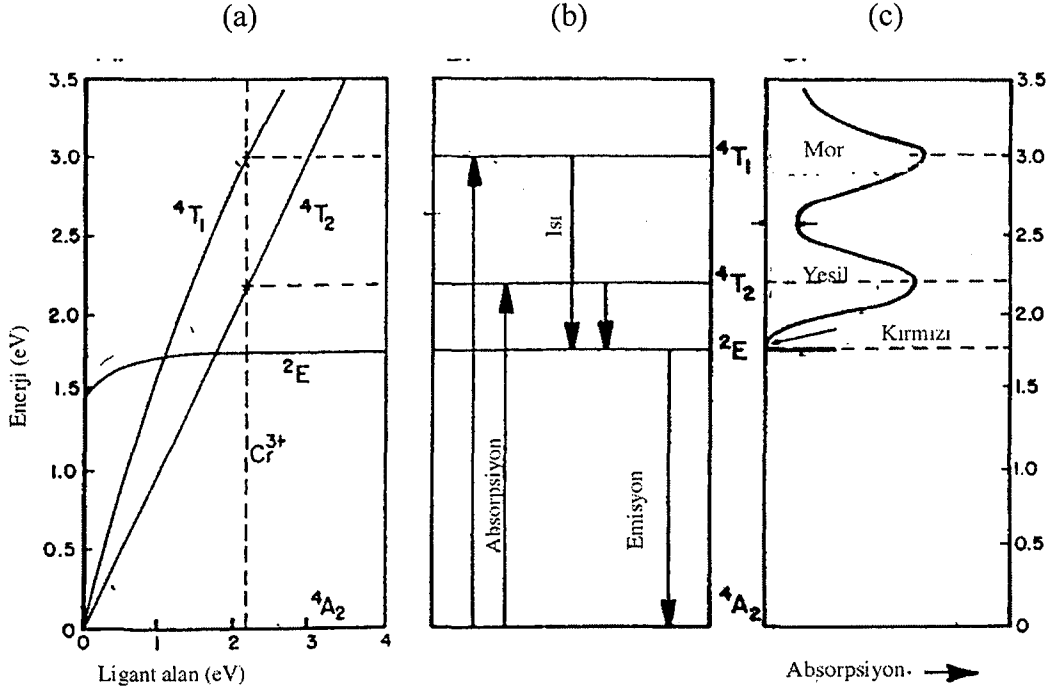


Şekil 2.5. Ligant alan değişimine bağlı olarak Cr-Al sisteminde renk değişimi (Nassau 2001)

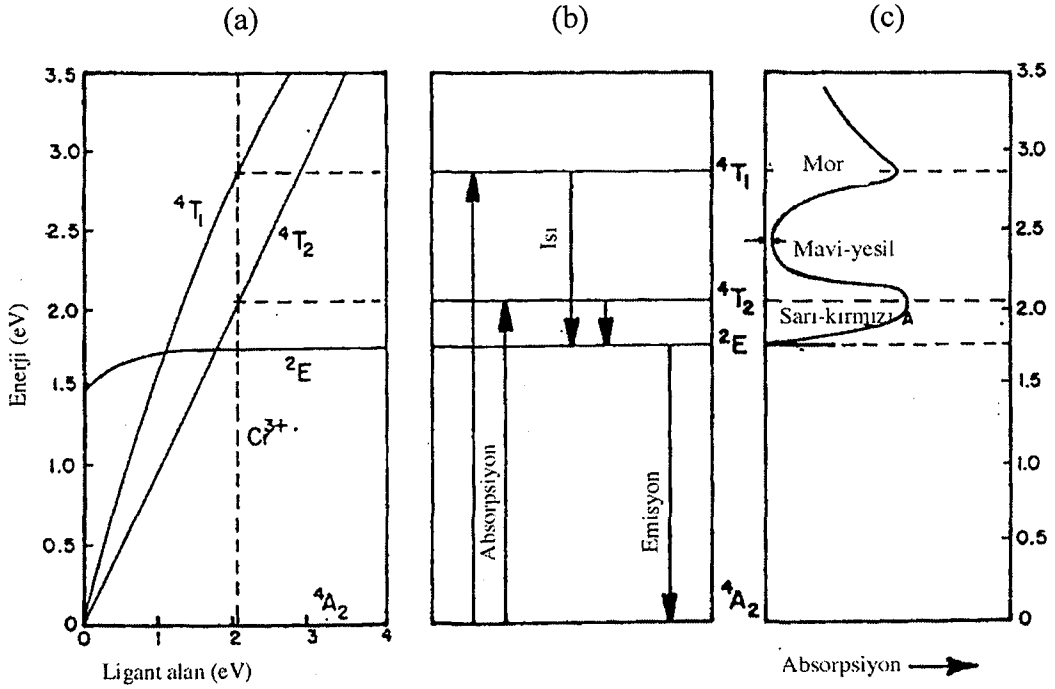
Yakuta kırmızı ve zümrüte yeşil rengi veren Cr^{+3} iyonudur. Bu renk farklılığının oluşumunu anlamak için Cr^{+3} iyonunun distorsiyona uğramış oktahedral alan içerisindeki enerji seviyelerine bakmak gerekmektedir. Cr^{+3} iyonu distorsiyona uğramış oktahedronda ligant alan etkisiyle spektroskopik terimlerle ifade edilen A_2 , 4T_1 , 4T_2 ve 2E enerji seviyelerine ayrılmıştır. A_2 seviyesi enerjinin sıfır olduğu seviyedir. 2E ise alan etkisiyle çok az değişir. Fakat 4T_1 ve 4T_2 enerji seviyeleri önemli derecede değişir. Yakut içerisinde Cr^{+3} iyonunun enerji seviyeleri ve geçişleri Şekil 2.6 (a)'da kesik çizgilerle görülen 2.23 eV değerinde gerçekleşir.

Yakut içerisinde beyaz ışık geçtiğinde iki absorpsiyon mekanizması gerçekleşir. Şekil 2.6 (b ve c)'de görüldüğü üzere 2.2 eV'luk enerjiye sahip ışık, Cr^{+3} iyonunun temel A_2 enerji seviyesinden 4T_2 seviyesine uyarılmasıyla absorplanırken (Yeşil), 3.0 eV'luk enerjiye sahip ışık ise 4T_1 enerji seviyesine uyarılmasıyla absorpsiyona uğrar (Mor). 2 eV'luk kırmızı bölgede ise absorpsiyon gerçekleşmez ve yakut kırmızı renkli görünür.

Zümrüt de, Cr^{+3} iyonu yakut gibi aynı ligant alan çevresinde bulunmasına rağmen yeşil renktedir. Tek fark yakutta ligant alan enerjisi 2.23 eV iken zümrütte 2.05 eV'dur. Buna bağlı olarak 4T_1 ve 4T_2 enerji seviyeleri azalır (Şekil 2.7 (a-c)). Bu durumda 4T_1 enerji seviyesinde mor renk ve 4T_2 enerji seviyesinde sarı-kırmızı renk absorpsiyona uğrar ve karakteristik zümrüt yeşili görünür.



Şekil 2.6. (a) distorsiyona uğramış oktahedral alanda Cr^{+3} iyonunun enerji seviyeleri (b ve c) yakutta absorpsiyona uğrayan bölgeler ve enerji seviyeleri (Nassau 2001)



Şekil 2.7. (a) distorsiyona uğramış oktahedral alanda Cr^{+3} iyonunun enerji seviyeleri (b ve c) zümrütte absorpsiyona uğrayan bölgeler ve enerji seviyeleri (Nassau 2001)

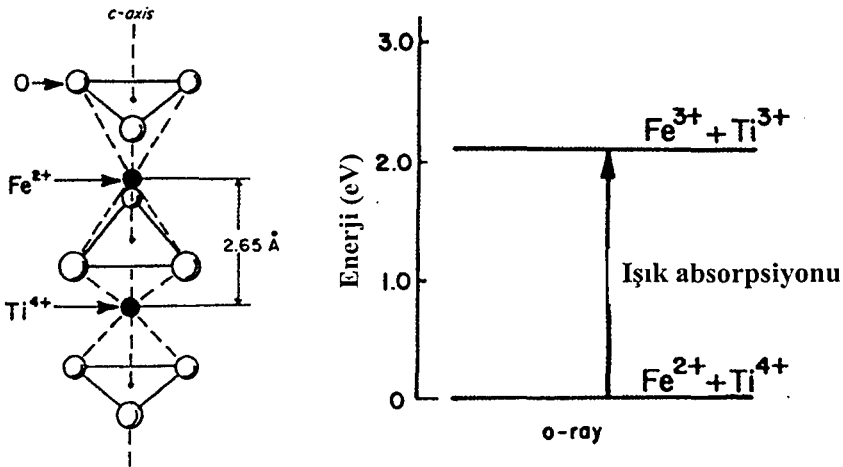
Camlarda ve sırlarda, iyi düzenlenmiş kristal yapı olmadığı için kristal ve ligant alan teoremi tam olarak ifade edilemez. Kristal içinde bulunan 3d enerji seviyesi düzensiz cam içerisinde daha da genişler. Simetri değişiminin yanı sıra metal atomunun yakınındaki atomların (ligantların) sayısı da her bir çevreye göre değiştiğinden farklı absorpsiyonlara neden olmaktadır. Sonuçta bu enerji farklılaşması seramiklerde ve camlardaki renk çeşitliliğinde artmaya sebep olur.

2.1.2. Yük transferi ile renk oluşumu

Safir de mavi renk oluşumu farklıdır. Korund (Al_2O_3), % 1 oranında TiO_2 içerirse renksiz, Fe içerirse sarı renklidir. Fakat her ikisinde içerirse koyu mavi görünür. Al_2O_3 içerisinde Fe ve Ti yer aldığında 6 oksijenden oluşan oktahedron bozular. Fe genellikle Fe^{+3} veya Fe^{+2} , Ti ise Ti^{+4} olarak yerini alır. Fe^{+2} ve Ti^{+4} mevcudiyetinde, ikisi arasında etkileşim meydana gelir:



Yeni oluşumun enerjisi sol taraftakine göre daha yüksektir (2.11 eV) (Şekil 2.8). Sonuçta 580 nm civarında kırmızı bölgede absorpsiyon gerçekleşir ve mavi renk görünür. Yük transferi ile şiddetli absorpsiyonlar gerçekleşir. Genellikle renkler kahverengi, koyu mavi veya siyahtır. Bu grupta mavi safir, sarı ve kırmızı renkli pigmentler ve Fe'li kahverengi ve siyah renkler ve mineraller yer alır (Nassau 2001).



Şekil 2.8. Mavi safirde renk oluşumuna neden olan enerji değişimi (ICS 2003).

2.2. Renk Nasıl İfade Edilir ve Ölçülür?

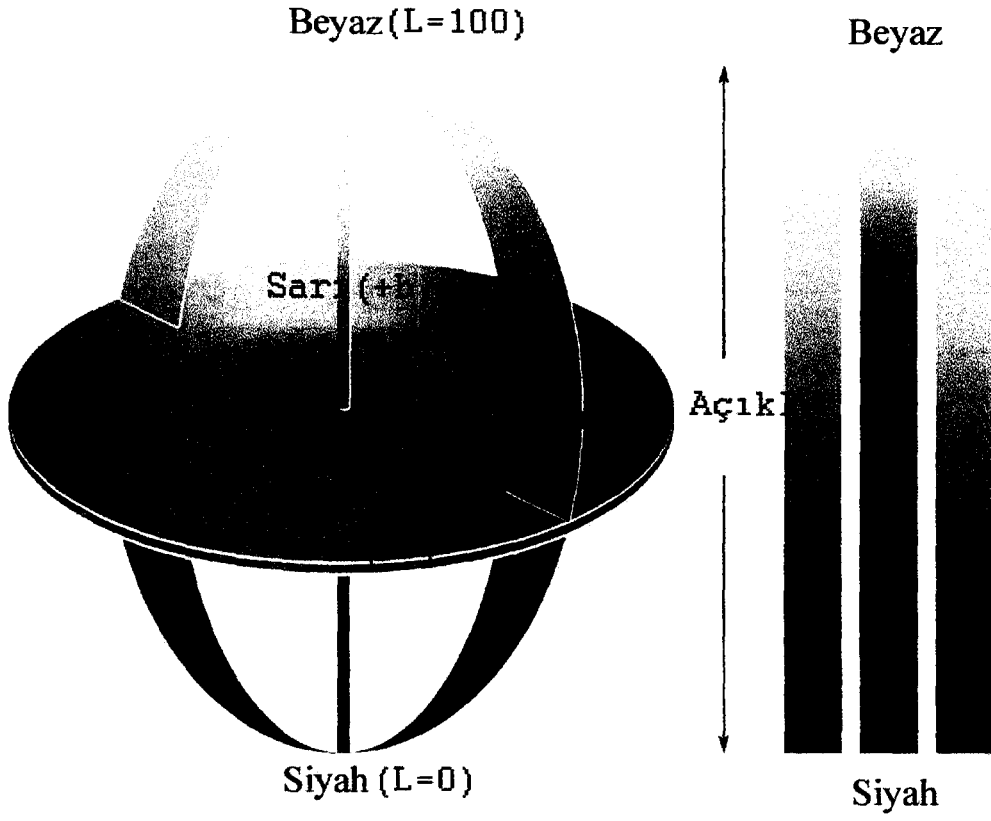
Hiç kimse belirli bir ışık altında rengi tam olarak tanımlayamaz. İki renk aynı olsa da birbirine göre konumunu belirleyemez. Diğer yandan endüstriyel uygulamalarda rengin referans noktaya göre yerinin belirlenmesi, sürekliliği ve farklı renklerle karıştırılması sonucu oluşturulacak yeni renklerin tahmini için renk ölçümüne ihtiyaç duyulmuştur.

Renkler üç boyutlu koordinat sistemi ile ifade edilmektedir ve bu sistem renk uzayı olarak adlandırılmaktadır. Üçlü koordinattan ilkinde renk, renk tonu (Hue) olmaksızın siyah, açık yada koyu olarak ifade edilir ve açıklık “lightness” olarak adlandırılır (Şekil 2.9).

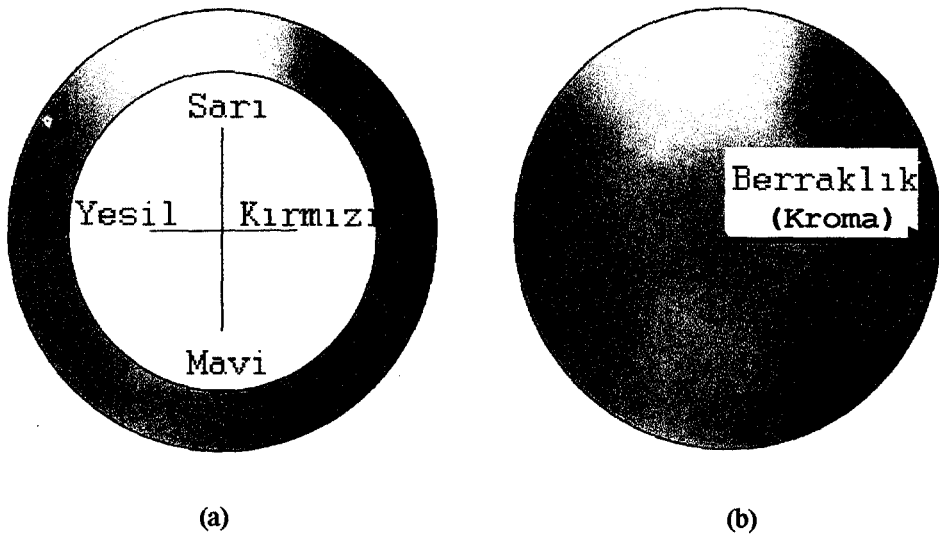
İkinci ekseninde ise renk (Hue, h), kırmızı, turuncu, sarı, yeşil ve mavi olmak üzere ayrılır. Kaynaktan yayılan ve baskın olan ışığın dalga boyu ile belirlenir. Örneğin, malzemeden yayılan ışığın dalga boyu 540 nm ise bu kaynağın rengi yeşildir.

Bir rengi, renk tonu ve açıklığı aynı olsa bile renk uzayında ifade edebilmek yeterli değildir. Örneğin, tuğla kırmızısı ile parlak domates kırmızısı arasında da fark vardır. İkisi de aynı açıklığa sahiptir, ikisi de kırmızıdır, dolayısıyla rengi ayırt edebilecek üçüncü bir boyut olmalıdır. Bu farklılık üçüncü boyut ile ifade edilmektedir ve renk doygunluğu veya berraklık (Kroma, C) olarak adlandırılır. Renk doygunluğu, rengin gri yada gerçekteki berrak renge olan yakınlığını ifade eder. Böylece renk, renk tonu, açıklık ve renk doygunluğu ile doğru olarak tanımlanmaktadır (Şekil 2.10).

Fakat bu üç parametrenin belirlenmesi de yeterli değildir. Farklı ışık altında spektral yansıma eğrilerinin çıkartılması, renk parametrelerinin belirlenmesinden çok daha önemlidir. Malzemede, absorplanan veya yansıtılan ışığın dalga boyları hakkında bilgi verir. Rengi karakterize etmek isteyen veya yeniden üretmek isteyen birisi, yansıma değerlerini ölçmek ve yansıma eğrilerini referans vermek zorundadır (ICS 2003). Farklı spektral eğrilerin çıkartılmasıyla rengin “metamerizm” özelliği de tespit edilebilmektedir. Bu özellik oldukça önemlidir. Metamerizm, rengin farklı ışık kaynağı altında farklı spektral eğriler vermesi yani farklı renkte görünmesidir. Örneğin gün ışığında kırmızı renkli olan bir karo floresans ışık altında mor renkli görünmektedir.



Şekil 2.9. Üç boyutlu renk küresi (Berns 2000).



Şekil 2.10. (a) Renk (Hue) ve (b) Berraklık yada doygunluk (Kroma) (Berns 2000).

Çok çeşitli renk sistemi mevcut ise de özellikle seramik kaplamalar için Munsell ve CIE sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Munsell sistemi renk ağacından oluşup çevresi renk tonunu, çapı ise renk doygunluğunu ifade eder. Bu sistemin rengi tam olarak ifade etmesinde eksiklikler görülmektedir. CIE (Commission Internationale d'Eclairage) gibi uluslararası standardizasyon organizasyonları, rengi üç boyutlu vektör olarak ifade etmektedir.

CIE sisteminde ilk olarak 1946 yılında renk parametrelerinin yanı sıra gözleyici ve ışık da standartlaştırılmıştır. İlk geliştirilen sistemde renkler X ve Y koordinatlarında at nalı şeklinde düzlemde idi. Bu sistemde siyah ve beyazın kesin bir yeri yoktu ve bu nedenle daha sonraki yıllarda geliştirilmesi gerekli hale geldi. En son olarak 1976 yılında CIE tarafından geliştirilen CIELAB (CIE L*a*b*) ve CIEL*C*H* sistemi, uluslararası renk ölçüm sistemi olarak kabul edildi (Berns, 2000).

CIELAB renk sisteminde bütün renkler üç boyutlu uzay ortamında yer almaktadır. En önemli ışık kaynağı D65 ışımasıdır ve bu ışık doğal gün ışığına en yakın olanıdır. Gözleyici X, Y ve Z koordinatlarına ayarlanır. Numune üzerinden yansıyan ışınlar X, Y, Z algılayıcı spektral filtrelerinden geçer, algılayıcıda veriler toplanır ve bilgisayar ortamında renk eksenindeki yeri belirlenir. L* açıklık eksenini olarak adlandırılır ve L*=0 siyah, L*=100 beyazdır. Yatay ekseninde a* yeşil-kırmızı, düşey ekseninde b* mavi-sarı değerlerini verir (Şekil 2.8) (Henkes ve ark. 1996; Eppler 2000).

L*a*b* ve L*C*h* parametrelerinin X, Y ve Z koordinatlarına bağlı olarak ifade edilen eşitlikleri aşağıdaki gibi verilmektedir (Berns 2000):

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad (2.5)$$

$$a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \quad (2.6)$$

$$b^* = 200[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \quad (2.7)$$

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad (2.8)$$

$$C^* = (a^2 + b^2)^{1/2} \quad (2.9)$$

$$h^* = \arctan(b^*/a^*) \quad (2.10)$$

2.2.1. Renk farklılığı

Referans malzemeye göre nesnenin renk farklılığı nümerik olarak ifade edilebilir. CIE ve CIELCH iki objenin rengini birbirine göre kıyaslayabilir. Renk farklılıkları $\Delta L^* \Delta a^* \Delta b^*$ veya $\Delta L^* \Delta C^* \Delta H^*$ olarak sembolize edilir. Verilen $\Delta L^* \Delta a^* \Delta b^*$ değerleri için CIELAB diyagramında toplam değişim mesafesi yada fark ΔE olarak adlandırılır (Berns 2000).

$\Delta L^* = L_{\text{obje}} - L_{\text{standart}}$ (+ : standarda göre daha açık; - : standarda göre daha koyu)

$\Delta a^* = L_{\text{obje}} - L_{\text{standart}}$ (+ : standarda göre kırmızı; - : standarda göre daha yeşil)

$\Delta b^* = L_{\text{obje}} - L_{\text{standart}}$ (+ : standarda göre daha sarı; - : standarda göre daha mavi)

$\Delta C^* = L_{\text{obje}} - L_{\text{standart}}$ (+ : standarda göre berrak; - : standarda göre daha kirli)

$\Delta H^* = L_{\text{obje}} - L_{\text{standart}}$ (Renk farkı)

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

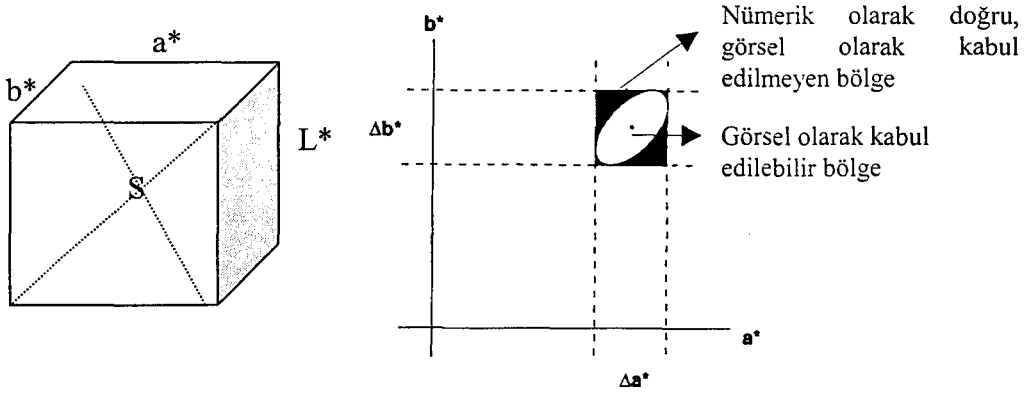
$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta C^*)^2 + (\Delta H^*)^2]^{1/2}$ (Toplam değişim)

Zayıf renk hafızası, göz kusurları, renk körlüğü ve görme koşulları renk farklılığını ayırt edebilme kabiliyetini olumsuz etkiler. Bu sınırlamalara ilaveten renk farkını (kırmızı, sarı, yeşil, mavi vb.), kroma ve açıklığı doğru olarak belirleyemez. Bu nedenle renk karşılaştırmalarında kabul edilebilir tolaranslar üç boyutlu olarak nümerik şekilde ifade edilebilir. $\Delta E = 1$ gözün fark edebildiği sınır olarak verilmektedir (Earl ve Clark 2000; Sellins ve ark. 2000 ve Berns 2000). $\Delta E = 1$ 'den büyük olduğunda renk farklılığı gözle de ayırt edilebilir. Fakat hassas bir göz ise $\Delta E = 0.5$ değerini de yakalayabilmektedir.

ΔE , rengin kabul edilebilir sınırlar içerisinde olup olmadığını, sapmaları, pigment ve boya üretiminde proses kontrolü ve ürünün sürekliliğini kontrol etmek amacıyla kullanılır. ΔE renk ölçüm cihazları ve spektrofotometreler yardımıyla tespit edilebilir.

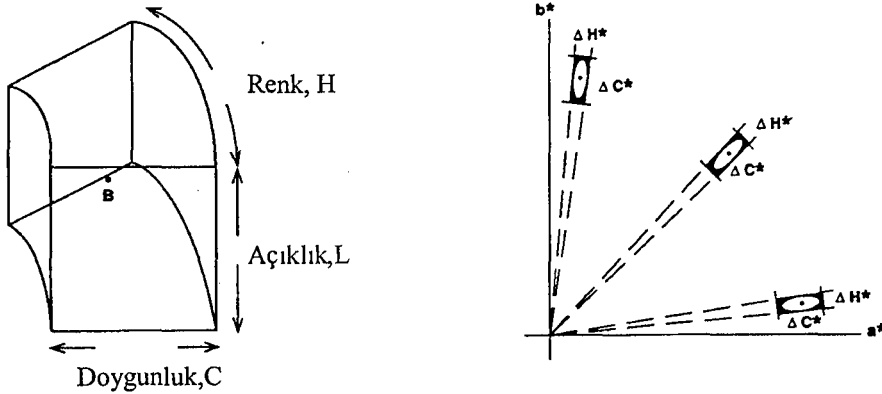
Renk değişimi ve tolarans değerleri nümerik olarak CIELAB ve CIELCH veya CMC tolaranslarına bağlı olarak belirlenebilir. CIELAB tolaranslarında

ΔL^* , Δa^* ve Δb^* limitleri seçilir. Bu limitler standart etrafında kare şeklinde tolerans kutusu oluşturur. Kare şeklindeki limit sınırı nümerik olarak doğru olsa da görünüm açısından kabul edilemez ve problem yaratabilir (Şekil 2.11). Bu nedenle uluslararası platformda belirtilen limitler içerisinde renk kabul görebilir veya reddedilebilir.



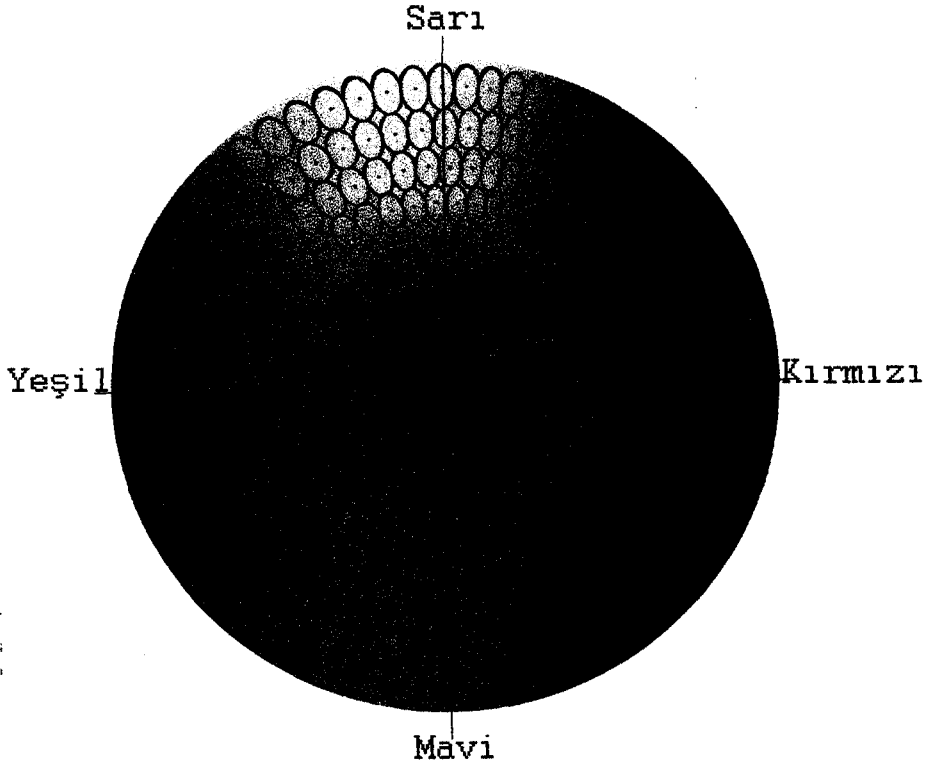
Şekil 2.11. CIELAB toleransı (Berns 2000).

CIELCH toleransında, kare şeklindeki kordinat sistemi matematiksel olarak silindirik sisteme çevrilebilir. ΔH^* ve ΔC^* ile tolerans kutuları belirlenir ve elips şeklindeki kutular renk eksenini boyunca farklı açılarda düzenlenir. İnsan gözünün kabul etmediği bölgeler daha az olduğundan, insan gözü ve nümerik olarak hesaplanan değer arasında daha fazla uyum vardır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. CIELCH toleransı

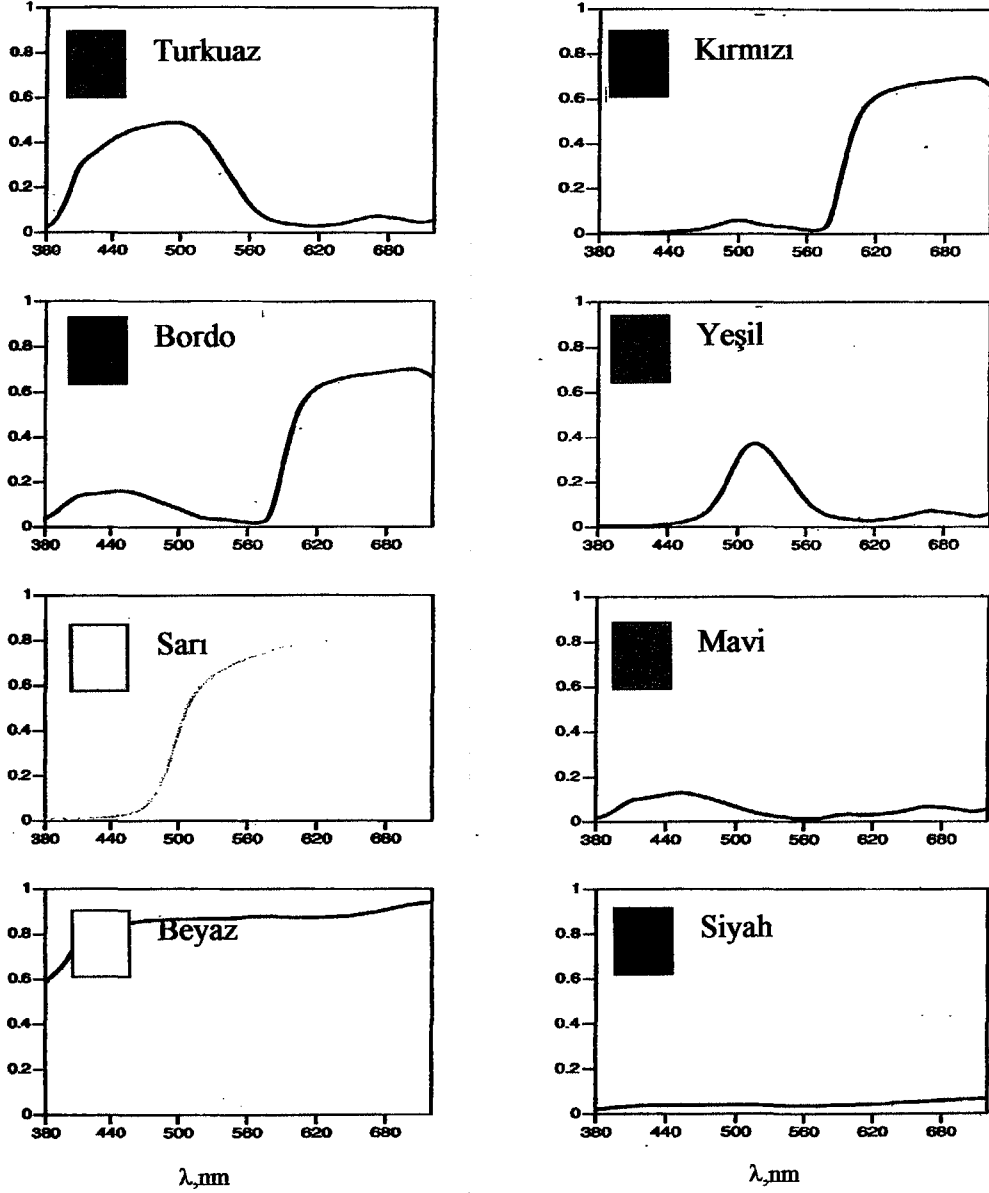
CMC toleransı, farklı bir sistem değildir fakat CIELAB toleransında değişiklikler yapılarak insan gözü ve nümerik olarak okunan değerin uyumu artırılmıştır. Tolerans elipslerinin boyutlarındaki $L^*a^*b^*$ sistemi boyunca değişim Şekil 2.13'de verilmiştir. Elipslerin şekli ve boyutları renge (H) ve kromaya (C) göre değişmektedir. Turuncu bölgede elipslerin boyutları yeşil bölgeye göre daha uzun fakat dardır. 1994 yılında ise CIE, CIE94 olarak adlandırılan yeni bir tolerans sistemi geliştirdi. Bu sistem CMC toleranslarına benzerlik göstermektedir. Düzensiz ve pürüzlü yüzeylerde (tekstil ürünlerinde) CMC, düz ve düzenli yüzeylerde (boya ve kaplamalarda) CIE94 seçilmesi önerilmektedir. Tolerans sistemlerinin hiç biri mükemmel değildir fakat görünüş olarak CIELAB %75, CIELCH %85 ve CMC ve CIE94 %95 uyum sağlamaktadır (Berns 2000).



Şekil 2.13. CMC Tolerans elipsleri (tolarens limitleri turuncu bölgede çok dar iken yeşil bölgede daha geniştir. Yeşil bölgede renk değişimlerinin daha az hissedilmesi anlamına gelir) (Berns 2000).

2.2.2. Renk ölçümleri

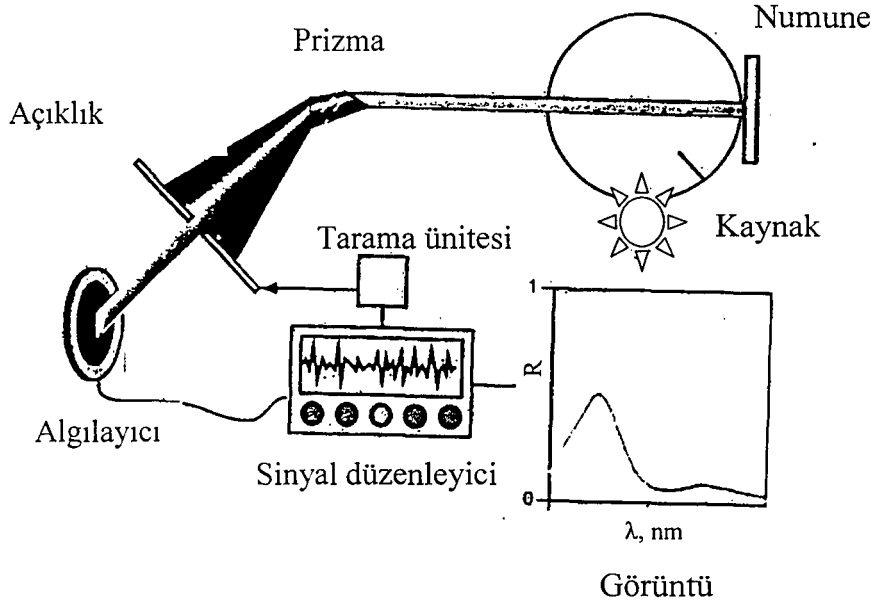
Renk ölçümlerinde, beyaz ışık, kolorimetre ve spektrofotometre olmak üzere farklı ölçüm teknikleri kullanılmaktadır. Spektrofotometreler kullanılarak renklerin yansıma spektrumları elde edilir. Her renk görünür bölgede (400-700 nm) farklı dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon spektrumları verir (Şekil 2.14). Örneğin kırmızı renk, 450-550 nm dalga boylarında yansıma spektrumu verir, diğer görünür bölgedeki dalga boyları ise absorpsiyona uğrar.



Şekil 2.14. Renklerin yansıma eğrileri (Berns 2000).

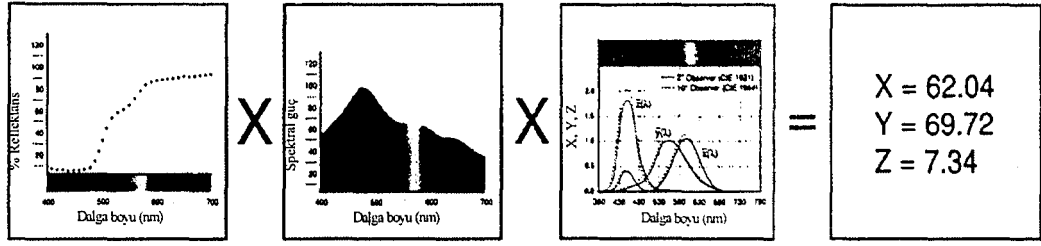
Spektrofotometreler ışık kaynağı ve algılayıcı sisteminden oluşur (Şekil 2.15). Malzeme boyunca geçen ışığın dalga boyuna bağlı olarak yansıma veya geçirim değerleri ölçülür. Spektrofotometreler ile 380-750 nm arasındaki görünür bölgede 2 nm' lik aralıklarla tarama yapılabilir.

Kullanılan ışık kaynağının gün ışığının özelliklerini taşıması gerekir. Çok çeşitli ışık kaynakları (a, D50, D65 vb.) mevcut olmasına rağmen D65 ışık kaynağı gün ışığına benzer olduğu için daha çok tercih edilir.



Şekil 2.15. Spektrofotometrenin şematik gösterimi (Berns 2000)

Kaynaktan gönderilen ışığın, numune ile etkileşime girmesi sonucu yansıma yada geçirim olayları gerçekleşir. Toplanan ışık demeti prizma üzerine gönderilir ve bu prizmadan çıkan ışık demetlerine ayrılır. Tarayıcı yardımıyla açıklıkların pozisyonu değiştirilerek monokromatik ışık demetlerine ayrılır ve algılayıcıya gönderilir. Algılayıcıdan çıkan elektrik sinyalleri nümerik olarak analiz edilir ve dalgaboyunun fonksiyonu olarak grafiğe aktarılır. Standart gözleyici, spektral veri ve ışık kaynağından alınan veriler nümerik X, Y ve Z değerleri olarak hesaplanır (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Spektrofotometrelerde X, Y ve Z'nin elde edilmesi (Berns 2000).

Kolorimetreler ise 3 geniş data noktasından ölçüm olarak gözü simüle etmeye çalışan 3 veya 4 renkli ışık kullanarak ölçüm yapan bir alettir. Bu alet içine yerleştirilmiş cam filtrelerle yapılır. Filtreler, spektrometrik verilerden 3 boyutlu değerleri elde etmek için optik nümerik veri analogu oluşturmayı sağlar. Renk CIE sistemine göre $L^*a^*b^*$ olarak ifade edilir. Daha çok kalite kontrolünde, hızlı ölçüm gerektiren uygulamalarda tercih edilmektedir.

3. İNORGANİK PİGMENTLER

Pigmentler, organik, inorganik, beyaz, siyah veya renkli olup ilave edildiği ortam ile kimyasal veya fiziksel olarak reaksiyona girmeyen ve ortamda çözünmeyen katılardır. Organik pigmentler yüksek sıcaklıklarda bozduklarından seramiklerin renklendirilmesinde kullanılamamaktadır. Bu nedenle bu bölümde organik pigmentlere değinilmeyecektir. Pigmentleri direkt olarak boya olarak ifade etmek doğru değildir. Boyalar veya renklendiriciler matris içerisinde çözünerek yapısal ve kristalin özelliklerini kaybederek ve renklendireceği ortamda dağılırken pigment kristalleri yapılarını korur.

Seramiklerin renklendirilmesinde metal oksitler veya birden fazla metal oksit içeren özel olarak hazırlanmış renkli inorganik malzemeler kullanılmaktadır. Renklendirme iki farklı şekilde yapılabilir:

- Metal oksitleri bünyeye veya sıra doğrudan katılır. Metal oksitler ergime esnasında sır içerisinde çözünerek cam yapı oluşumunda yer alırlar. Veya
- Sır ile reaksiyona girmeyen pigmentler ilave edilir. Pigmentler sır bileşimi içerisinde ergimezler ve kristal yapılarını koruyarak küçük taneler halinde sır tabakası içinde yer alırlar.

Pigmentler, metal oksitler veya metal oksit içeren hammaddelerin karıştırılarak ve yüksek sıcaklıklarda (800-1500 °C) ısıl işlemlerden geçirilmesiyle elde edilen sentetik minerallerdir. Bu işlemin uygulanmasındaki temel hedef, tek başına sıcaklığa dayanıklı olmayan renk verici iyonları, kendi başlarına renksiz ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı olan başka kristallerin kristal yapısını oluşturabilen birer öge durumuna getirerek pişirme koşullarına dayanıklılığı sağlamaktır. Mevcut olan pigmentler genellikle spinel, rutil ve zirkon kristal sistemlerinden oluşmaktadır. Alüminatlar, kromitler ve ferritler, spinel kristal sistemine örnek olarak verilebilir.

İnorganik pigmentler renk verici olan geçiş elementlerini veya nadir toprak elementleri içerirler ve dekoratif ve koruyucu kaplamaların (sırların) renklendirilmesinde vazgeçilemeyen unsurdur.

Bütün uygulamalarda pigmentler matris içerisinde dağıtılır ve renkli heterojen karışım oluşturur. Fakat matris içerisinde çözünmez. Pigmentlerin en

önemli özelliğinden birisi sinterleme sıcaklığında termal olarak kararlı olmalarıdır. Sinterleme sırasında ergimiş frit içerisinde kristalin fazını koruyabilmelidir.

Bu gereksinimler seramik pigmentlerin uygulama alanlarını sınırlamaktadır. Matris içerisinde inert olan ve yüksek sıcaklıkta kararlı olan çok az sayıda pigment sistemi mevcuttur.

3.1. Pigmentlerin Sınıflandırılması

Pigmentler, özelliklerine, kristal yapılarına, renklerine veya kullanım alanlarına göre sınıflandırılabilir:

Doğal pigmentler: doğada bulunan pigmentlerdir. Bunların en önemlileri sarıdan kahverengi ve siyaha uzanan geniş renk yelpazesine sahip demir oksit pigmentleri ve geçiş metallerini içeren spinellerdir. Doğal oksitler ve spineller ucuz olmalarına rağmen seramik endüstrisinde kompozisyon kararlılığının zayıf olması ve farklı bölgelerde farklı oluşumlar geçirmesi ve safsızlıklar içermesinden dolayı daha nadir kullanılmaktadır.

Sentetik pigmentler: karmaşık inorganik renkli pigmentler olarak da adlandırılabilir. Doğal oksitlerden farklı olarak uygun kimyasal proseslerden geçirilerek endüstriyel olarak hazırlanırlar. Geçiş elementlerini içeren başlangıç maddelerinin uygun kompozisyonlarda karıştırılmasıyla hazırlanırlar.

Sentetik inorganik pigmentler aşağıdaki özellikleri taşırlar:

- Yüksek derecede saflık ve homojeniteye sahip olacak şekilde üretilirler.
- Renklendireceği ortamın sinterleme sıcaklığında termal ve kimyasal olarak kararlıdırlar.
- Öğütme, kalsinasyon gibi farklı işlem basamaklarını içermesi ve yüksek saflıkta hammaddeler kullanılmasından dolayı doğal oksitlere göre pahalıdırlar.

Pigmentler yapısal özelliklerine göre de sınıflandırılabilir:

Yapısal veya idiokromatik pigmentler: Renk verici iyon, stokiyometrik olarak büyük oranda kristalin yapıda bulunur. Bu nedenle renkli element yapının bir

parçasıdır. Bu tür pigmentlere spinel, garnet, periklas ve olivinler örnek olarak verilebilir.

Katı çözeltiler veya allokromatik pigmentler: Renk verici iyon, kristalin yapıyı oluşturan iyonlardan biri ile yer değiştirir. Kristalin yapı kendi başına renksizdir fakat renk verici iyonların kristal yapıda ara yer veya yer değiştirme boşluklarına yerleşmesi ile renkli hale gelir. Vanadyum (IV) ve Prasedmiyum (IV) iyonları, aslında beyaz olan zirkon ($ZrSiO_4$) yapısına girerek, V (IV) ile turkuaz ve Pr (IV) ile sarı renkli zirkon kristalleri oluşur. Korund, rutil ve baddeleyit renksiz olmasına rağmen yapıya çok az renk verici iyon girmesiyle renklenir.

Absorpsiyon pigmentleri: cam veya sır ile temas ettiğinde kararlı olmayan renkli oksitler, camsı veya kristalin matris içerisinde sinterleme sırasında kendi enklüzyonlarını (diğer matris üzerinde farklı bir yapının oluşması) oluşturabilirler. Ergimiş sır içerisinde böylece termal ve kimyasal olarak kararlı hale gelirler. Bu sınıfa dahil olan pigmentler iki veya daha fazla çözünmeyen mineralojik faz oluştururlar fakat tek renk verici ünite gibi davranırlar ve renk gelişmez. Bu nedenle, kristalin ağa iyonun girmesi veya katı çözelti oluşturması önemli değildir. Renk, kararlı mineralojik karmaşık yapı içerisinde yer alan enklüzyon fazın rengidir. Bu tür pigmentlere, iki pigment sistemi örnek olarak verilebilir. $Cd(S_xSe_{1-x})$ ve Fe_2O_3 zirkonyum silikat (zirkon) matrisinde çökeler. Her ikisinde de absorpsiyon mekanizması farklıdır. Bu nedenle üretim prosesinde dikkatli olmak gerekmektedir.

$Cd(S_xSe_{1-x})$ fazı, kristalizasyon ve sinterleme olmak üzere iki aşamada zirkonyum silikat matrisi içerisinde absorbe olur. İlk aşamada, 900 °C civarında, SiO_2 ve ZrO_2 reaksiyona girerek $ZrSiO_4$ oluşurken aynı anda CdS ve Se arasındaki reaksiyonlar ile S ve Se oluşur. İkinci aşamada $Cd(S_xSe_{1-x})$ fazı, yeniden düzenlenme aşamasında olan sıvı zirkon içerisinde hapsolür ve zirkon fazı çözünme ve çökeltme mekanizmaları ile zirkon taneleri büyür.

Buna zıt olarak, demir pembesinde sinterleme ve tane büyümesi görülür. İlk aşamada hematit, SiO_2 ve ZrO_2 hammaddelerinin üzerine yerleşir (oklüzyon) ve ikinci aşamada zirkon oluşur ve renkli taneler büyür. Kinetik olarak hematit tanelerinin genişlemesi, zirkon oluşum sıcaklığına göre daha düşük sıcaklıkta

gerçekleşir, büyük boyutta hematit kristallerin enklüzyonu beklenen verimi azaltır.

Pigmentler uluslararası platformda rakamsal olarak da sınıflandırılabilir. Amerikan DCMA (karmaşık inorganik renkli pigmentlerin sınıflandırılması) sistemi, pigmentleri kristal yapısına, x-ışınları paternine ve rengine göre sınıflandırır (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. İnorganik pigmentlerin yapıları ve oluşturdukları renkler (Eppler 2000 ve ICS 2003)

Sınıf	Yapı	Formül	Renklendirici iyon	Renk
I	Badeleyit	ZrVO ₂	Zr, V	Sarı
II	Borat	(Co, Mg)B ₂ O ₅	Co	Kırmızı-mavi
III	Korundum- hematit	(AlCr) ₂ O ₃ (MnAl) ₂ O ₃ (Cr, Fe) ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	Cr Mn Cr, Fe Fe	Pembe Pembe Siyah Kahverengi
IV	Garnet	3CaO.Cr ₂ O ₃ .3SiO ₂	Cr	Viktorya yeşili
V	Olivin	Co ₂ SiO ₄ Ni ₂ SiO ₄	Co Ni	Mavi Yeşil
VI	Periklas	(Co, Ni)O	Co, Ni	Gri
VII	Fenasit	(Co, Zn) ₂ SiO ₄	Co	Mavi
VIII	Fosfat	Co ₃ (PO ₄) ₂	Co	Mor
IX	Priderit	2NiO.3BaO.17TiO ₂	Ni	Gri
X	Piroklor	Pb ₂ Sb ₂ O ₇	Sb	Sarı
XI	Rutil-kasiderit	NiSbTiO ₂ CrSbTiO ₂ (Sn,Cr)O ₂	Ni, Sb, Ti Cr, Sb, Ti Sn, Cr	Yeşil Kahverengi Pembe
XII	Sifen	CaO.SnO ₂ .SiO ₂ .Cr ₂ O ₃ CaO.TiO ₂ .SiO ₂ .Cr ₂ O ₃	Cr Cr,Ti	Pembe Kahverengi
XIII	Spinel	CoAl ₂ O ₄ CoCrO ₄ Zn(AlCr) ₂ O ₄ Zn(FeCr) ₂ O ₄	Co Co,Cr Cr Fe, Cr	Mavi Yeşil Pembe Kahverengi
XIV	Zirkon	(ZrV)SiO ₄ (ZrPr)SiO ₄ (ZrFe)SiO ₄ (ZrCr)SiO ₄ (ZrMn)SiO ₄	V Pr Fe Cr Mn	Mavi Sarı Pembe,kırmızı Yeşil Pembe

Bu sistemde 14 adet kristal yapı ve 9 adet temel renk (1-mor, 2-mavi, 3-yeşil, 4-sarı, 5-pembe, 6-bej, 7-kahve, 8-gri ve 9-siyah) vardır. Örneğin, DCMA 13-40-9 pigmenti, spinel yapıda Fe-Co-Cr dan oluşan siyah pigmenttir (ICS 2003).

Kullanım yerine bağlı olarak da pigmentleri sınıflandırmak daha doğru olabilir. Bazen bir pigment, seramik sırlarda, bünyelerde, sağlık gereçlerinde veya üç veya daha fazla pişirim gerektiren özel ürünlerde farklı özellikler sergileyebilir. Sırların veya bünyelerin pişirim sıcaklıkları ve kompozisyonları değişim gösterdiğinden pigmentin termal ve kimyasal olarak kararlılığı buna bağlı olarak etkilenecektir.

Sırda kullanılan pigmentler ile bünyede kullanılan pigmentler bazen aynı kimyasal formüllere sahip olsalar da farklı şekilde kodlanabilirler. Fakat seramik bünyede başarılı olan bir renk seramik sırlarında uygun olmayabilir. Örneğin, seramik bünyede kullanılan Fe-Si pembesi sırda renk vermez iken, Fe-Cr siyahı Zn içeren sırda kullanıldığında kahverengiye dönüşebilmektedir (Eppler and Eppler 1996).

3.2. Pigmentlerin Kristal Yapısı

Seramik pigmentlerin yüksek sıcaklık ve korozif ortamlara dayanabilme özelliği, kristal yapılarına kuvvetle bağlıdır. Seramiklerin renklendirilmesinde kullanılan pigmentler genellikle yüksek termal ve kimyasal kararlılık gösterebilen spinel, zirkon, korund veya rutil kristal yapılarından oluşmaktadır (Çizelge 3.1). Renk verici metal iyonlarının kristalin yapı içerisindeki konumu ve dağılımı renk özelliklerini etkilemektedir (Eppler 2000).

İyonik, inorganik katı malzemelerin bir kristal kimyası ve kristal yapı oluşumunda bazı prensipleri vardır.

Birinci prensibe göre oda sıcaklığında seramik bir malzemenin serbest enerjisi o malzemenin latis enerjisidir (u) ve yaklaşık olarak en yakın katyon-anyon mesafesiyle hesaplanır (Eppler 2000):

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

Burada;

Z : çeşitli iyonların yükü

A : efektif bölüm alanı

N : iyon sayısı

e : elektron yükü

r : çeşitli iyonların iyonik yarıçapı

a,b : iki farklı iyon

Eşitlikten görüleceği üzere iyonik seramik pigmentlerin kararlılığı, iyonların yüküne ve iyon 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 şeklinde adlandırılır. Eğer bir katyonun etrafında çok fazla anyon gruplaşmışsa anyon-anyon etkileşimi daha kuvvetli olacağından 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.

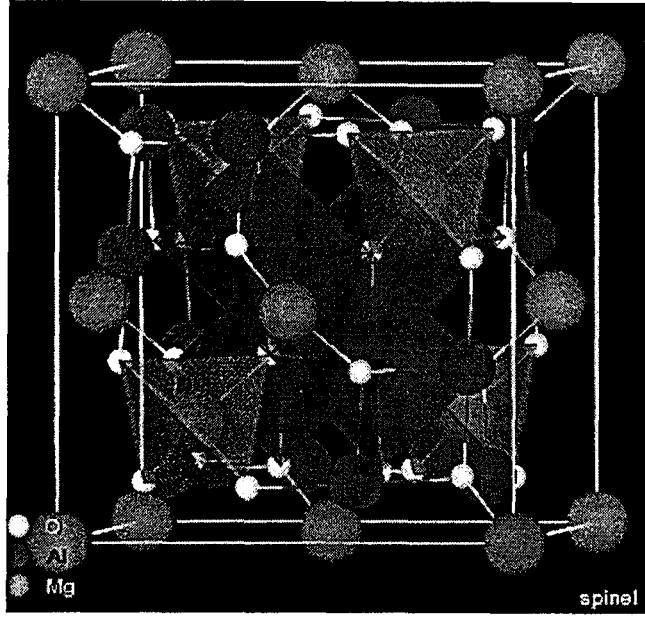
Dördüncü prensibe göre katyonun koordinasyonu arttıkça anyonun şarjı azalır bu da alan dayanımını artırır. Bu da malzemenin muhtemel yapısının oluşmasını sağlar. Bazı iyonlarının tetrahedral ve oktahedral yapıda ki efektif iyon yarıçapları Çizelge 3.2'de gösterilmiştir. İyon yarıçapları incelendiğinde pigment oluşumunda kullanılan renk verici katyonların yarıçaplarının 0.71 ile 0.97 nm arasında değiştiği görülmüştür (Eppler 2000).

Çizelge 3.2. Bazı katyonların iyon yarıçapları (Richerson1992)

İyon	Koordinasyon sayısı		
	4	6	8
	İyon yarıçapı (Å)		
Al ⁺³	0.53	0.67	
Ce ⁺³		1.15	1.28
Ce ⁺⁴		0.94	1.11
Co ⁺²	0.71	0.885	
Cr ⁺³	0.76	0.775	
Cu ⁺²	0.76	0.87	
Fe ⁺²	0.77	0.92	
Fe ⁺³	0.63	0.785	
La ⁺³		1.185	1.32
Mg ⁺²	0.72	0.86	1.03
Mn ⁺²		0.97	1.07
Mn ⁺³		0.785	
Ni ⁺²		0.83	
Pb ⁺²		1.32	1.45
Pr ⁺³		1.137	1.28
Pr ⁺⁴		0.92	1.10
Si ⁺⁴	0.4	0.54	
Sn ⁺⁴		0.83	
V ⁺⁴		0.73	
V ⁺⁵	0.495	0.68	
Zn ⁺²	0.74	0.89	1.04
Zr ⁺⁴		0.86	0.98

3.2.1. Spinel yapı (XY₂O₄)

Spinel grubu mineraller izometrik kristal sisteminde kübik sıkı paket yapıda kristalleşirler ve XY₂O₄ genel formülüyle ifade edilirler. X katyonu iki değerlikli, Y katyonu ise iki ve üç değerliklidir. Tetrahedral boşluklar, oktahedral boşluklardan daha küçük olduğundan X iyonları Y iyonlarından daha küçük olmalıdır. Birim hücrede 32 adet oktahedral boşluk ve 64 adet tetrahedral boşluk mevcut olup oktahedral boşlukların 16'sı Y katyonu ve tetrahedral boşlukların 8'i X katyonu ile doldurulmuştur. Oksijen iyonları sıkı paket kübik yapıda yüzey merkezli yerleşmişlerdir. Spinelin kristal yapısı Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



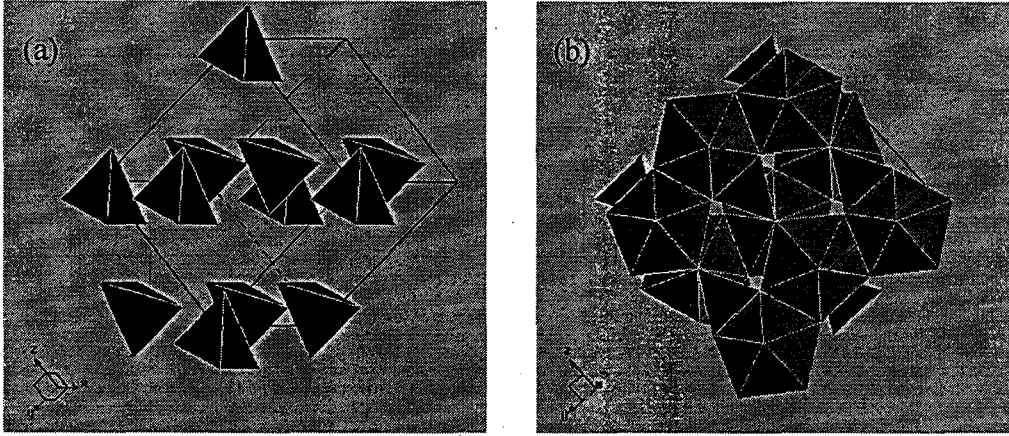
Şekil 3.1. $MgAl_2O_4$ spinel yapısı (+2 değerlikli Mg atomları tetrahedraların merkezine, +3 değerlikli Al atomları ise oktahedraların merkezine yerleşmiştir)

Katyonların hangi tip boşluğa gittiğine bağlı olarak iki tip spinel yapı mevcuttur. Normal spinel yapıda kromit serisi yer alır ($FeCr_2O_4$, $MgCr_2O_4$). Fe, Mn, Mg, Co, Ni, Cu ve Zn gibi iki değerlikli katyonlar tetrahedral koordinasyonda yer alırken, Al, Cr, Fe gibi üç değerlikli katyonlar oktahedral koordinasyonda yer alırlar. Genel formülü ${}^{IV}X{}^{VI}Y_2O_4$ şeklindedir. Roma rakamı katyonların koordinasyon sayısını vermektedir.

Magnetit serisi ters spinel yapıya sahiptir ($FeFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$). Magnetitte, birim hücrede oktahedral koordinasyonda 8 adet Fe^{2+} (X katyonu) bulunur. 16 adet Fe^{3+} (Y katyonu) katyonunun 8'i tetrahedral diğer 8'i ise oktahedral koordinasyonda yer alır. Genel formülü ${}^{VI}X{}^{VI}Y{}^{IV}YO_4$ şeklindedir. Spinel yapının oluşumunda iyon yarıçapının önemli etkisi vardır. Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} serisinde sırasıyla iyon yarıçapı azalmakta ve dolayısıyla sona doğru tetrahedral koordinasyon oluşum eğilimi artmaktadır. Spinel yapıda genellikle iyon yarı çapı 0.06 ile 0.1 nm arasında değişen katyonlar yer almaktadır.

3.2.2. Zirkon yapı

Zirkon tetragonal kristal yapısına sahip olup, simetrik olarak düzenlenmiş Si^{4+} tetrahedraları ile Zr^{4+} ün oluşturduğu distorsiyona uğramış küplerin ağ oluşturmasıyla meydana gelmektedir (Dutch, 2003). Zirkon kristal yapısı Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2. Zirkon kristal yapısı: (a) Si^{4+} tetrahedralarının düzenlenmesi ve (b) Si tetrahedraları ile birlikte Zr polihedralarının düzenlenmesi

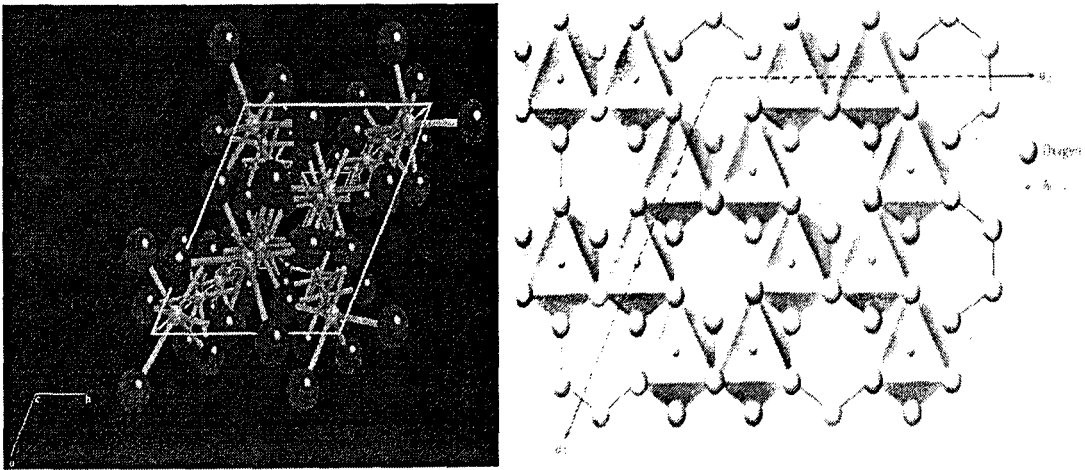
Latis parametreleri $a = 6.60$, ve $c = 5.98 \text{ \AA}$ ' dur. Si^{4+} atomları düzenli simetrik paketlenmiş tabakalar halinde bulunan tetrahedral boşlukların çeyreğini doldurmuştur. Zr^{4+} , iki tetrahedral tabakanın arasında (oktahedral boşluğun merkezi) yer alır. Tetrahedraların açık düzenlenmesi, Zr^{4+} katyonunun oktahedral boşluğun merkezinden yüksek koordinasyonlu pozisyona kaymasına neden olur. Zirkonda ağırlıkça % 67.2 oranında ZrO_2 ve % 32.8 SiO_2 bulunmaktadır. Zirkonun kırınım indisi farklı yönlerde 1.9-2.1 arasında değişmektedir. Bu nedenle opaklaştırıcı olarak kullanımı ön plana çıkmaktadır.

Pigment üretiminde bu yapının kullanımı spinel yapıdan farklıdır. Spinelde renk, geçiş elementlerinin kimyasal bileşimde önemli bir miktarda kullanılmasıyla elde edilir (Eppler 2000). Zirkon da ise renk verici katyonlar yapıda çok az miktarda yer alır. Zirkon ağı katı eriyik içerisinde yabancı katyonlarla yer değiştirebilme kapasitesine sahiptir. Zirkonda oktahedral boşluklar mevcuttur fakat doldurulmamıştır. Bu nedenle iyon yarıçapına bağlı olarak

yabancı iyonlar boşlukları doldurabilir. Zirkon sisteminde renk verici iyonların iyon boyutu 0.07-0.1 nm arasında değişmektedir. Renk verici katyon değişiminin Zr boşluklarında meydana geldiği kabul edilmektedir. Örneğin, vanadyum ilavesiyle zirkondan mavi pigment üretimi gerçekleştirilebilir. Zirkon yapısındaki bütün katyonlar tetravalenttir ve V iyonu, Zr iyonu ile yer değiştirerek tetravalent durumda yapıya girmektedir. Pr³⁺ da ise bu olay tam olarak belirlenememiştir. Pr³⁺ yapıya girdiğinde sarı-yeşil, Pr⁴⁺ girdiğinde ise siyah renk oluşmaktadır (Eppler 2000).

3.2.3. Korund yada hematit yapı

Hematit yada korund yapısında katyonlar oktahedral koordinasyonda ve oksijen atomları hegzagonal sıkı paket yapıda yer almaktadır (Şekil 3.3). Birim hücre hegzagonaldir ve $a = 0.5034$ nm ve $c = 1.3752$ nm dir. Fe³⁺ yada Al³⁺ oktahedral boşlukların 2/3'ünü doldurmaktadır. Fe³⁺ yada Al³⁺ içermeyen 1/3lük oksijen oktahedraları elektrostatik yüklerden veya Al³⁺-O₂ and Fe³⁺-O₂ bağlarından dolayı doldurulamamıştır. C ekseninde boyunca oktahedronlar bağlandıkları tabakalardaki oktahedronların yüzeylerini paylaşırlar. Paylaşılan yüzeylerde O-O mesafesi paylaşılmayanlardan daha kısadır bu da trigonal olarak distorsiyona neden olmaktadır.



Şekil 3.3. Hematit yada korund yapısı

3.3. Pigmentlerin Genel Özellikleri

Seramik bünyelerin, porselen bünyelerin ve sırların renklendirilmesinde kullanılan pigmentlerin izleyen bölümlerde sıralanan belirli özelliklere sahip olması gerekmektedir.

3.3.1. Yüksek sıcaklığa dayanıklılık (1200-1400 °C)

Sıcaklık ve pişirim atmosferi rengi belli ölçüde etkiler. Pişirim atmosferi genellikle kontrol edilebilir. Sıcaklık ise renklerin üretimi esnasında, sınırlayıcı bir faktördür. Sıcaklık, yalnızca pigmentin üretiminde değil aynı zamanda maksimum kullanım sıcaklığına göre de dikkate alınmalıdır. Sınırlı sayıda pigment yüksek sıcaklığa dayanabilme özelliğine sahiptir. Özellikle yüksek sıcaklık porselenlerinde (1350-1400°C) kullanılacak olan sır altı pigmentlerinin sayısı azdır. Bunun tersine sır üstü renkler ve düşük sıcaklık sırları için kullanılacak pigmentlerin sayısı çok fazladır ((Shaw 1968).

3.3.2. Kimyasal kararlılık

Silikat camlarındaki iyonların renkleri, oksidasyon derecelerine ve koordinasyon sayılarına bağlıdır. Koordinasyon sayısı, ağ oluşturucu veya ağ düzenleyicinin pozisyonuna bağlıdır. Örneğin, normal silikat camlarında Cu^{+2} , Na^+ ile yer değiştirir ve 6 veya daha fazla iyon tarafından çevrelenir. Fe^{+3} ve Co^{+2} , genelde Si^{+4} ile yer değiştirerek CoO_4 ve FeO_4 grubunu oluşturur. Sırlarda diğer bir yapı farklılığı, oksijen iyonunun S^{-2} , F^- , Cl^- veya I^- gibi anyonlarla yer değiştirmesi sonucu oluşur. Bu görünür bölgede absorpsiyona neden olmaz fakat bazı renklendiricilerin (CdS , FeS gibi) oluşumuna neden olur. Co içeren cama K^+ ilave edildiğinde yeşil cam oluşur (Eppler 2000).

CdS ve Pb_3O_4 kırmızılarını oksijen atmosferinde kararlılıklarını kaybetmektedir. Ayrıca, Cd kolaylıkla çevreye geçebilmektedir. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda kararlı, toksik etkisi bulunmayan pigmentlerin üretimine ihtiyaç vardır.

3.3.3. Renk kararlılığı

Renklendiriciler, silikat sistemleri içerisinde, inert ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olmalıdır. Bu özelliğe sahip olan pigmentlerin pek çoğu oksit esastır. Örneğin; CoAl_2O_4 mavi, $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ yeşil ve $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ sarı renkli pigmenttir. Çeşitli uygulamalar için en kararlı kristal sistemi spinel yapısıdır. Bu yapı kimyasal olarak inert ve kararlıdır. Ayrıca, değişik değerlik durumları için tetrahedral ve oktahedral boşlukların her ikisini de içerir. Ters veya düzenli spinel yapısı olmak üzere değişik formları mevcuttur. Bu özellik değişik yoğunlukta ve kararlılıkta renklerin oluşumuna neden olur (Eppler 2000).

Yüksek sıcaklıklarda (1000-1250°C) pişirilecek bünyeler için, ZrO_2 ve zirkon kristal yapısı da uygundur. Bu yapı camsı fazdan gelecek olan etkilere karşı dirençlidir ve katı eriyik halinde nadir toprak iyonlarını bünyesine alabilir. Örneğin, V mavi, Pr sarı ve Fe pembe renk verir. Spinel veya diğer kristal sistemleri, ince tozların öğütülmesi ve 1000-1400 °C'de kalsinasyon ile elde edilir. Ayrıca, B_2O_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaCl, NaF v.b. mineralizatörler, reaksiyon hızını arttırmak ve reaksiyonun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlamak için kullanılır. Renk şiddeti, mineralizatörlerin miktarına bağlı olarak değişir (Kingery ve ark. 1976; Monros 1993; Shoyama 1998).

3.3.4. Tane boyut dağılımı

Tane şekli ve boyut dağılımı, pigment tozlarının renk, renk gücü ve reolojik özelliklerini etkilemektedir. Maksimum yansıma 1 ile 7 mikron arasındaki tane boyutlarında gerçekleşir ve pigment kristalleri opaklaştırıcı olarak görev yapar. Küçük tane boyutlarında renk etkinliği azalır ve sır veya emaye içerisinde kolayca çözünebilir. Maksimum renk parlaklığı büyük tane boyutlarında elde edilir. Renk özelliklerinin dengelenebilmesi için genellikle ortalama 5 mikronluk tane boyutu en uygundur (Kingery 1976). Fe-zirkon pigmentlerinin rengi boyut dağılımına bağlı olarak kırmızıdan sarıya doğru değişmektedir (Shoyama 1999).

3.3.5. Çevreye olan etkileri

Pigment üretiminde kullanılan ağır metallerin kanserojen etkilerinin bulunduğu bilinmektedir. Özellikle seramik ürünlerde kurşun ve kadmiyum emisyonunda sınırlamalar bulunmaktadır (Çizelge 3.3) (Shoyama 1999). Bakır ve kobalt içeren pigmentlerin kullanımında da benzer problemlerle karşılaşılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, toksik etkisi bulunan Cd, Ce ve Co gibi metallerin kullanımının azaltılıp çevreye daha az zararlı olan metallerin kullanılması hedeflenmektedir (Vicente ve ark. 2000).

Çizelge 3.3. Seramik ürünlerde kurşun ve kadmiyum emisyon sınırları (Shoyama 1999)

Seramik ürün tipi	Ölçülen birim hacim	Pb limiti	Cd limiti
Düz ürün	mg/dm ³	1.0	0.13
Küçük çukur ürün	mg/l	2.0	0.5
Geniş çukur ürün	mg/l	1.0	0.25
Fırın kapları	mg/l	0.5	0.05

3.4. Pigment Üretim Yöntemleri

3.4.1. Katı hal reaksiyonları (seramik yöntem) ile üretim

Seramik pigment türüne göre çok değişik üretim yöntemleri mevcuttur. Her renk kendi özel üretim yöntemini gerektirir. Pigment üretiminde hammaddelerin karıştırılması, kalsinasyon sıcaklığı ve fırın atmosferi gibi parametreler oluşacak rengi doğrudan etkiler (Shaw 1968).

3.4.1.1. Hammaddelerin karıştırılması

Metallerin oksitleri veya hidroksit tipindeki bileşenleri arzu edilen pigmentteki oranları sağlayacak biçimde karıştırılarak homojenleştirilir. Karıştırma işlemi kuru veya sulu yapılabilir, amaç mutlak bir homojenleştirmedir.

Renk homojenliğini elde etmek için kuru karıştırma yeterli değildir fakat özel durumlarda kuru karıştırma gerekli olabilir.

Islak karıştırmada hammaddelerin karıştırılmasının yanı sıra öğütme işlemi de gerçekleştirilir. Öğütülen hammadde taneleri daha fazla temas etme şansı bulur. Hammaddelerin öğütülmesiyle bileşenlerin yüzey alanı artacağından

reaksiyon oranı da artar. Daha sonra sulu karışım kurutulur, kırılır ve tekrar homojenleştirilir.

3.4.1.2. Kalsinasyon

Belli bir kristal yapıya ve bileşime sahip pigmentler kalsinasyon ile elde edilir ve kararlı hale gelir. Isı uygulandığında reaktif malzemeler birbirleriyle reaksiyona girerek yeni kimyasal bileşikler oluştururlar. Kararsız renk oluşumu, renk oluşumu için gerekli olan reaksiyonların yeterince tamamlanamamasından kaynaklanır. Kalsinasyon işlemi 40 saate kadar çıkabilir. Kalsinasyon sıcaklığı pigmentin kullanım sıcaklığından yüksek olmalıdır. Karışımın kalsinasyonu sırasında bazı maddelerden kristal su ayrışır ve bileşime bağlı olarak spinel, alüminat vs. oluşumları gerçekleşir (ICS 2003).

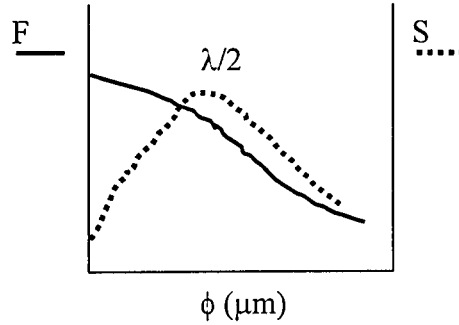
Kalsinasyonda fırın atmosferi veya fırın tipi de önemlidir. Oksidasyonun önemli olduğu reaksiyonlarda kalsinasyon potalarına az miktarda toz konulmalı ve tozlar mümkün olduğunca oksijene maruz bırakılmalıdır. ZnO içeren pigmentlerde yeterince oksijen bulunmazsa Zn indirgenerek metalik Zn oluşur (Shaw 1986).

Kalsinasyon işlemleri pota, tünel ve döner fırınlarda yapılmaktadır. Son zamanlarda döner fırınların kullanımı yaygınlaşsa da diğer fırınlarda hala önemli yer tutmaktadır. Pota ve tünel fırınlarda oluşan ürünün daha sonra öğütülmesi gerekmektedir ve bu maliyeti arttırmaktadır. Döner fırınlarda hammaddeler direkt olarak ısıyla karşılaşır ve sürekli olarak malzeme yüzeyi fırın sıcaklığı ve atmosferine maruz kalır. Bu durum kalsinasyon işleminin daha hızlı gerçekleşmesini sağlar (SCI 2003).

3.4.1.3. Öğütme

Isıl işlemde geçirilen ve sinterleşerek sert bir yapı oluşturan karışım önce çeneli veya vals kırıcılarında kırılır, sonra steatit veya alümina kaplı öğütücülerde ve aynı malzemeden yapılan bilyelerle sulu veya kuru öğütülür. Yeterli tane inceliği sağlanmazsa pigment iyi bir dağılım göstermez. Aşırı öğütme sır üzerinde toplanma ve atma hatalarına neden olur.

Öğütme işlemi pigment üretiminde önemli bir rol oynar. Pigmentin optik özellikleri tane boyutundan etkilendiği gibi termal ve kimyasal kararlılığı da etkilenmektedir. Optik özellikler ve kararlılık birbiriyle ters olarak gelişir. Seramikte kullanılan inorganik pigmentlerin tane boyutu 2 μm 'den daha küçük olmamalıdır. Çünkü yüksek sıcaklıkta sırn kimyasal etkisiyle pigment çözünebilir. Öte yandan optik özellikler çok ince partikül boyutunu gerektirmektedir. İnce partiküller iri partiküllere göre daha iyi optik özellik verir (Şekil 3.3). Optimum renk gücü elde etmek için, pigment partikülleri 1 ile 8 μm arasında olmalıdır.



Şekil 3.4. Partikül boyutu (ϕ) ile renk gücü (F), dalga boyu (λ) ve yansıma (S) arasındaki ilişki (SCI 2003)

Öğütme süresi, öğütücü malzemenin boyutları ve miktarı ve sulu ortamla oluşturulan çamurun yoğunluğu, kontrol edilmesi gereken parametrelerdir.

3.4.1.4. Pigmentlerin yıkanması

Pigmenti çözünen tuzlardan arındırmak için yıkama işlemi yapılır. Bazı durumlarda yıkama işlemi sıcak su ile gerçekleştirilir. Bu işlemdeki temel amaç, pigment yapısına kimyasal olarak bağlanmayan serbest tuzların uzaklaştırılmasıdır. Bu tuzlar sırn reolojik özelliğini bozar ve istenmeyen hatalara (iğne -deliği, kabarcık veya kabuklaşma) neden olur. Tuzlar genellikle mineralizatör olarak ilave edilen floritler, kloritler veya sülfatlardan kaynaklanır. Yıkama işleminin bir diğer faydası ise bazı toksik elementlerin (Cr^{+6} , Ba^{+2} , Pb^{+2}) pigmentten uzaklaştırılmasıdır (ICS 2003).

3.4.2. Kolloidal-jel ve sol-jel yöntemi ile üretim

Seramik teknikle üretilen pigmentlerde atomik boyutta homojenizasyon sağlanamamakta ve kalsinasyon için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Sol-jel ile üretilen pigmentte, yüksek seviyede homojenizasyon ve çok daha küçük tane boyutu elde edilebilmektedir. Tane boyutu, pigmentin renk yoğunluğunu, kimyasal kararlılığını ve renk kalitesini etkiler. Sol-jel prosesinde, kolloidal seviyelerde karışım sağlandığından kimyasal olarak homojenizasyon diğer yöntemlere göre daha fazladır. Bu özelliğinden dolayı sol-jel yöntemi daha düşük sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine izin verir (Monros ve ark. 1992; Atkinson 1998).

Sol-jel ile pigment üretiminde kolloidal jel ve polimerik jel olmak üzere iki farklı yol izlenmektedir. Kolloidal-jel’de, başlangıç malzemeleri kolloidler veya tuzlarıdır ve sulu asitler içerisinde çözünürler. Jelleşme için baz (NH_4OH) eklenir. Polimerik-jel yönteminde ise başlangıç malzemesi olarak alkoksitler kullanılır. Jelleşme, yoğunlaşma ve hidroliz ile gerçekleşir. Jel kurutulur ve kalsine edilir (Agrafiotis and Stournaras 1998).

4. SİYAH VE KAHVERENGİ PİGMENT ÜRETİMİ VE ŞEFFAF SIRDA UYGULAMALARI

Bu bölümde, seramik sırlarında kullanılan siyah ve kahverengi pigmentlerin genel özellikleri ve bu konuyla ilgili olarak daha önce yapılmış çalışmalar verilecektir. Daha sonra seramik sırlarında kullanılmak üzere farklı başlangıç hammaddeleri ile kahverengi ve siyah pigmentlerin hazırlanması ve karakterizasyonu verilecektir.

4.1. Siyah ve Kahverengi Pigmentler

En yaygın kullanılan pigmentlerdir ve bünye renklendirilmesinde kullanılan pigmentlerin % 60'ını oluşturmaktadır. Yaygın olarak kullanılan siyah boyalar demir oksit veya demir-krom oksit sistemlerinden oluşmaktadır. Kobalt (Co-Fe-Cr), mangan (Mn-Fe-Cr) ve nikel (Co-Fe-Mn-Ni-Cr) içeren demir-krom spinel pigmentleri farklı içerikteki sırlarda kullanılır. Kobaltlı boyalardan sır tipine göre kahverengi siyahtan, nötr siyah ve mavi siyaha kadar bir renk dizisi elde edilir. 1300 °C'ye kadar kararlıdır.

Demir oksit içeren siyah pigmentler çeşitli süreçlerle üretilirler. Örneğin, FeOOH veya Fe₂O₃'ün yüksek sıcaklıkta hidrojen veya yanabilir gazlarla indirgenmesi sonucu (Rademachers ve ark. 1981) veya demir tozlarının nitrobenzenle indirgenmesi ile üretilir (Westerhaus ve ark. 1990). Demir ve krom oksit içeren siyah pigmentler ise, demir sülfat tuzları ile krom oksit karışımlarının 1250-1300 °C'de kalsinasyonu sonucu elde edilir (Weber 1971 ve Eppler 1980).

Günümüzde, seramik endüstrisinde kullanılan en önemli kahverengi pigmentleri, demir oksit, demir-krom ya da çinko-demir-krom spinelidir. Güneş yanığı renginden koyu kahverengine kadar çok çeşitli renk yelpazesi elde edilebilmektedir. Bu sisteme alümina ilavesi ile sarımsı ve açık kahverengi tonları elde edilir. Bu pigmentler 1300 °C'ye kadar kararlıdır. Bu sisteme çok az oranda nikel oksit ilavesi ile koyu çikolata kahverengi elde edilir. Yapıya mangan oksit ilavesi koyu kahverengine yol açar. Fakat mangan oksit ilavesi ile yüzey özellikleri bozuk ve kararlı olmayan renkler elde edilmektedir. Bu yüzden

manganlı kahverenginin kullanımı sınırlıdır (Murdock ve Eppler 1988; Eppler, 2000).

Zn-Fe-Cr kahverengi pigmentleri genellikle ağırlıkça % 30-35 oranında ZnO, Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ içerir. Ayrıca, rengi modifiye edici olarak kullanılan Al₂O₃, NiO, SnO₂ veya TiO₂ de içerebilirler (Murdock ve Eppler 1988). Son zamanlarda, Zn-Fe-Cr kahverengi spinel sistemlerinin pişirim aralığının ve kararlılığının artırılması üzerine yapılan çalışmalarda Zn-Fe-Cr-aluminat pigment sistemi ile turuncu-kahverengine sahip kararlı pigmentler elde edilmiştir. Bu tür pigmentlerin yüksek çinko oksit ve düşük kalsiyum oksit içerikli sırlarda kullanılması gerekmektedir. Sn-Cr-Fe kahverengi pigmentleri güneş yanığı kahverengine sahiptir ve çinkoca zengin sırlarda kullanılmalıdır. Sn-Cr-Fe pigmenti, sırn pişirilmesi sırasında sır içinde bulunan çinko ile reaksiyona girerek Zn-Fe-Cr pigmentini oluşturmaktadır (Eppler 2000).

Fe-Cr spinel pigmentler genellikle katı hal reaksiyonlarının gerçekleştiği seramik yöntemlerle üretilmektedir. Bu yöntemle spinel yapıdaki pigmentler, saf demir oksit veya demir sülfat tuzları ile krom oksit karışımlarının 1250-1300°C'de kalsinasyonu sonucu elde edilir (Weber 1971 ve Eppler 1980).

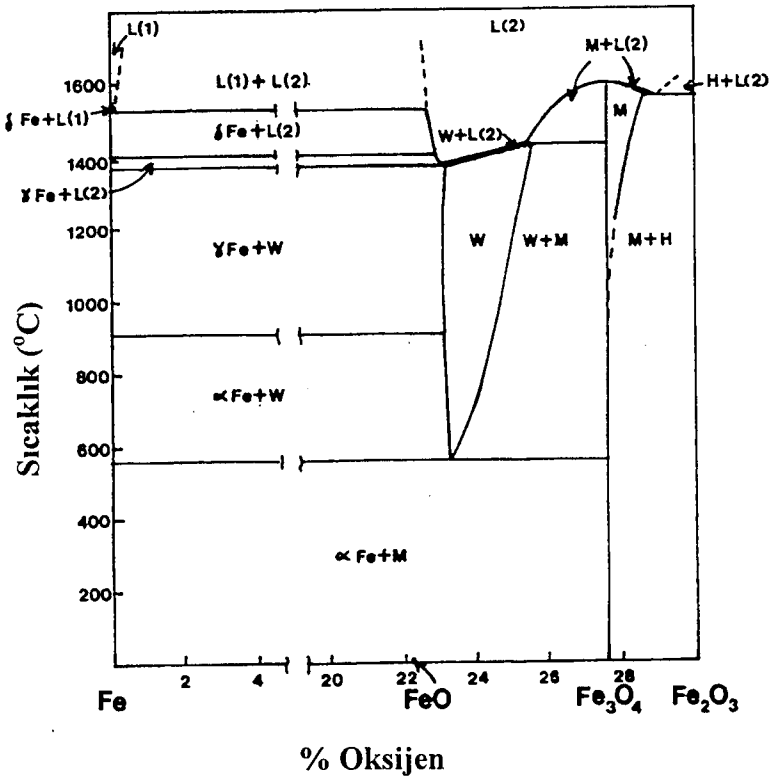
Demir oksit içeren pigmentlerin önemi, toksik olmayışları, kimyasal kararlılıkları, geniş renk aralığına (sarı, turuncu, kırmızı, kahve ve siyah) sahip ve ucuz olmalarından dolayı her geçen gün daha da artmaktadır. Pigmentlerin rengini, kalsinasyon sıcaklığı ve fırın atmosferi direkt olarak etkilemektedir. Bu nedenle Fe-Cr pigment üretimi öncesi demir ve demir oksitlerinin dönüşüm sıcaklıkları, oksidasyon dereceleri ve difüzyon gibi özelliklerinin bilinmesinde yarar vardır.

Demir farklı oksit formlarında bulunmaktadır. Bunlar, hematit (α -Fe₂O₃), maghemit (γ -Fe₂O₃), magnetit (Fe₃O₄) ve vüstit (Fe_xO) dir (Watanabe ve Ishii, 1996). Demirin oksijen ile birleşerek oluşturduğu oksitler Şekil 4.1'deki Fe-O₂ faz diyagramında görülmektedir.

Fe_xO, yüzey merkezli kübik NaCl yapısındadır ve stokiyometrik olarak homojeniteye sahip değildir. Oksijen içeriği diğer oksit formlarına göre düşüktür ve latis hataları daha fazladır. Fe_xO yapısı termodinamik olarak kararsız bir yapıdır ve çok çeşitli kompozisyona sahiptir. Fe atomu boşluğu fazladır ve x

değeri maksimum 0.97 dir (Walker 1986). Vüstitte difüzyon Fe atomları tarafından gerçekleşir. Spinel oksitlere göre oluşum serbest enerjisi çok negatif olduğundan başka bir faza dönüşümü yüksektir ve 570 °C'nin üzerinde dönüşüm gözlenir (Kubaschewski ve Hopkins 1967).

Fe_3O_4 spinel yapıdadır. Oksijen atomları kübik sıkı paket yapıda ve ABCABC tabakaları şeklinde yerleşmiştir. Fe atomları mevcut bulunan oktahedral boşlukların % 75'ini (Petras ve ark. 1998), tetrahedral boşlukların ise yarısını doldurmuştur.



Şekil 4.1. 1 atm basınçta Fe- Fe_2O_3 denge diyagramı.w: vüstit, FeO, M: magnetit, Fe_3O_4 ve H: hematit, Fe_2O_3 (Walker 1986).

Fe_2O_3 hematit yapısındadır. Oksijen atomları hegzagonal sıkı paket yapıda ve ABABAB tabakaları şeklinde istiflenmiştir. Fe atomları, bal peteği veya hegzagonal şeklinde düzenlenmiş oksijen tabakaları arasında yer alan oktahedral boşlukların 2/3'ünü doldurmuştur.

Hematitte oksijen oranı yüksektir. Hematitin indirgenmesi sonucu Fe_2O_3 , Fe_3O_4 - Fe_xO , Fe ürünleri aynı anda oluşabilir. Fe_3O_4 'ün indirgenmesi, Fe_2O_3 'e göre çok daha zordur. Fe_2O_3 'den Fe_3O_4 'e dönüşümde büyük kristal yapı değişimi gözlenir. Fe_3O_4 'den Fe_xO 'ya dönüşümde yapı değişimi bu denli büyük değildir (Walker 1986).

Farklı üretim prosesleriyle değişik kristal formlara sahip kahverengi veya siyah renkli demir oksit pigmentleri üretilebilmektedir. Demir oksitlerinin renkleri kristal yapılarına bağlı olarak kırmızı, kahverengi veya siyah olarak değişir. Bu nedenle doğal ve sentetik demir oksit pigmentleri kristal yapılarına göre çok daha iyi tanımlanabilir:

- 1) α - $FeOOH$, göthit, diaspor yapısındadır ve renk, artan tane boyutuna bağlı olarak yeşil-sarıdan kahve-sarıya değişir.
- 2) γ - $FeOOH$, lepidokrit, böhmit yapısındadır ve renk, artan tane boyutuna bağlı olarak sarıdan turuncuya değişir.
- 3) α - Fe_2O_3 , hematit, korund yapısındadır ve renk, artan tane boyutuna bağlı olarak açık kırmızıdan koyu mora değişir.
- 4) γ - Fe_2O_3 , maghemit, süper spinel yapısındadır, ferrimagnetiktir ve renk kahverengidir.
- 5) Fe_3O_4 , magnetit, spinel yapıdadır, ferrimagnetiktir ve renk siyahtır.
- 6) FeO , vüstit, diğer demir oksit formlarından farklı olup $NaCl$ yapısındadır.

$FeSO_4$, $FeCl_3$ ve $Fe(NO_3)_3$ gibi farklı hammaddeler kullanılarak hazırlanan α - Fe_2O_3 hematit partikülleri kübik, küresel, elipsoidal ve çubuksu olmak üzere farklı morfolojiye sahiptir. Katsui ve Komerneni (2003) tarafından yapılan çalışmada, porselen üzerine renklendirici olarak 800 °C'de uygulanan ve farklı üretim yöntemleriyle üretilen kırmızı α - Fe_2O_3 -hematit partikül morfolojisinin renk üzerine olan etkisi araştırılmıştır. α - Fe_2O_3 tozları, 0.018M $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ve 0.01 HCl çözeltilerinin hidrotermal reaksiyon ve mikrodalga-hidrotermal reaksiyonlarıyla üretilmiş ve geleneksel yöntemle $Fe(SO_4)7H_2O$ 'nun 700-750 °C'de kalsinasyonu ile üretilen tozlarla karşılaştırılmıştır. Hidrotermal yöntemle üretilen α - Fe_2O_3 tozlarının eş eksenli iken geleneksel yöntemle üretilen tozların

çubuksu şekilde ve topaklar halinde olduğu tespit edilmiştir. Partikül morfolojisine bağlı olarak boyanın su içerisindeki kararlılığının ve buna bağlı olarak renk şiddetinin değişim gösterdiği belirtilerek eş eksenli partikül morfolojisine sahip olan α -Fe₂O₃ tozlarının uzun süre süspansiyon içerisinde askıda kalabildiği ve L*a*b* değeri 30, 31 ve 16 olan daha etkin kırmızı rengin elde edildiği bildirilmiştir.

α -Fe₂O₃ hematit kırmızı pigmenti düşük sıcaklıkta (700-800 °C) sır üstü uygulamalarda kullanılabilmesine rağmen sır altı uygulamalarında (1060-1180 °C) ve porselen bünyelerde (1210 °C) kullanılamaz. Hematit 1000 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda seramik sır veya bünye içerisinde çözünür ve kırmızı renk solarak demir miktarına bağlı olarak sarı-kahverengiye dönüşür. Cr₂O₃'de hematit yapısına sahip olmasına rağmen sır içerisinde çözünmez ve orijinal yeşil rengini korur. Bu nedenle sır altı uygulamalarında hematit yerine kimyasal dayanımı yüksek olan Fe-Cr hematit veya Fe-Cr spinel sistemleri kullanılır (Shaw 1968).

Fe₂O₃-Cr₂O₃ kahverengi pigment sisteminde ZnO, NiO, Al₂O₃'nın etkisi araştırılmış ve ilave edilen oksit miktarına bağlı olarak kırmızı-kahveden koyu kahveye değişen değişik renk tonları elde edilmiştir. ZnO içeren pigmentler sarı-kızıl kahve renk verirken NiO ilavesiyle koyu kahverengi gözlenmiştir. Al₂O₃ ilavesi renk parametrelerinde çok az değişime neden olmuştur (Murdock ve Eppler 1988).

Kobaltın ve nikelin kanserojen ve pahalı olmasından dolayı, siyah spinel pigment üretiminde mümkün olduğunca kullanılmaması veya azaltılarak yerine Mg ve Al'un kullanılması yönünde çalışmalar yapılmıştır (Vicente ve ark. 2000; Calbo ve ark. 2002). Mg_xCo_{1-x}Fe₂O₄ sisteminde x=0.5 den daha az olduğunda siyah renk korunmuştur.

Son zamanlarda Fe₂O₃-Cr₂O₃ hematit siyah pigmentinin oluşum mekanizmaları belirlenmiş ve başlangıç kompozisyonu, hammadde partikül boyutu, sentezleme sıcaklığı ve süresinin etkisi belirlenerek kinetik modelleme yapılmıştır (Escardino ve ark. 2000, Escardino ve ark 2003a, 2003b ve 2003c). Çalışmanın ilk aşamasında oksitlerin yüksek sıcaklıkta sentezlenme mekanizmaları belirlenmiştir. Alümina tüpün her iki ucuna yerleştirilen Cr₂O₃ ve

Fe_2O_3 1090 °C'ye ısıtıldığında Cr_2O_3 süblime olarak yer değiştirdiği buna karşın Fe_2O_3 'de bu olayın gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Daha sonra Fe_2O_3 toz yatağı içerisine preslenmiş Cr_2O_3 yerleştirilerek 1150 °C'de 12 saat ısıtılmasına rağmen ara yüzeyde dahil olmak üzere siyah renk oluşmazken aynı çalışma Cr_2O_3 toz yatağı üzerine preslenmiş Fe_2O_3 yerleştirilerek yapıldığında numunelerin sinterlenerek siyah rengin oluştuğu gözlenmiştir. Sonuçta, Cr_2O_3 1000 °C'nin üzerinde süblime olarak yüksek oksijen içerikli formları olan CrO_2 ve CrO_3 oluşturmakta ve daha sonra Fe_2O_3 partikülleri üzerinde fiziksel olarak adsorpsiyona uğramaktadır. Cr^{+3} ve O^{-2} iyonları Fe_2O_3 partikülleri içerisinde difüz olarak çatlaklar ve porlar boyunca ilerleyerek Cr_2O_3 - Fe_2O_3 katı eriyiği oluşturmaktadır (Escardino ve ark. 2000). Bu çalışmanın devamında ise sistemin sentezleme sıcaklığı ve süresi değiştirilerek kinetik modellemesi yapılmış sıcaklık ve süre arttırıldığında katı çözelti oluşum yüzdesinin de arttığı belirlenmiştir (Escardino ve ark. 2003b). Bu sistem için aktivasyon enerjisi 4.60×10^5 j/mol olarak tespit edilmiştir. Başlangıçtaki karışımın kompozisyonu ($\Theta = \% \text{Cr}_2\text{O}_3 / \% \text{Fe}_2\text{O}_3$), $\Theta=0.66$ ile $\Theta=1.5$ 'e aralığında olduğunda ve sıcaklık 1000 °C ile 1200 °C aralığında olduğunda reaksiyonların Cr^{+3} ve O^{-2} iyonlarının difüzyonu ile kontrol edildiği belirtilmiştir (Escardino ve ark. 2003c).

Music ve ark. (1996) tarafından yapılan çalışmalarda Cr_2O_3 ve Fe_2O_3 arasında gerçekleşen katı çözeltinin $[(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3]$ karakterizasyonu yapılmıştır. Farklı mol konsantrasyonlarında oksitler karıştırılarak 900 ve 1200 °C sıcaklıklarında ısıl işleme tabi tutulmuştur. 900°C'de, $x=0.7$ kompozisyonunda F (α - Fe_2O_3) ve C (Cr_2O_3) fazları birlikte tespit edilirken 1200°C'ye çıkıldığında F (α - Fe_2O_3) fazının arttığı tespit edilmiştir. Farklı başlangıç kompozisyonlarda hazırlanan karışımların 1200 °C'deki fazları incelendiğinde ise x arttıkça (Cr_2O_3 miktarı arttıkça) piklerin yüksek açılara doğru kaydığı, C fazının latis parametresi değişim göstermezken F fazının latis parametresinin azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca 900 °C'de Cr_2O_3 'in, α - Fe_2O_3 içerisinde çözünürlük limiti %27 mol iken α - Fe_2O_3 'in Cr_2O_3 içerisindeki çözünürlük limiti % 4 mol olarak tespit edilmiştir. Buna karşın 1200 °C'de F ve C fazına ait pikler çakıştığı için çözünürlük limitleri tespit edilememiştir.

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sisteminde faz ayrımı ve katı eriyiğin kristalizasyon davranışının incelendiği bir çalışmada, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ karışımları kullanılarak kimyasal çöktürme yöntemi uygulanmıştır. Bu çalışmada Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 mol oranı değişimine bağlı olarak reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık ve aktivasyon enerjileri belirlenmiştir. % 50 mol Fe_2O_3 içeren sistemde reaksiyonun aktivasyon enerjisi minimum iken kristalizasyon sıcaklığının (600°C) maksimum olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada da Music ve ark.'nın elde etmiş olduğu sonuçlara paralel olarak Cr_2O_3 'ce zengin ve Fe_2O_3 'ce zengin iki farklı katı eriyiğin oluştuğu, karışımda Fe_2O_3 yüzdesi arttıkça d_{214} ve d_{300} düzlemleri arasındaki mesafenin arttığı tespit edilmiştir (Murakami ve ark. 1999).

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pigmentlerinin üretiminde saf oksitler kullanılmaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda alternatif hammadde kaynakları araştırılmıştır (Küçük 2001 ve Özel ve ark. 2002). Yapılan çalışmalarda, ülkemizde zengin yataklara sahip limonit ve kromit cevherleri saf ve pahalı olan demir sülfat ve krom oksit yerine kullanılarak kahverengi boya üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen kahverengi pigmentlerin karakterizasyonu yapılmış ve pigmentleri duvar karosu şeffaf ve opak sırına uygulanarak renk özellikleri incelenmiştir. Üretilen pigmentlerin renk özelliklerinin ticari pigmentlerin özelliklerine oldukça benzer olduğu ve ticari pigmentlere göre çok daha düşük maliyetlerde üretilebileceği tespit edilmiştir.

Fe ve Cr kaynağı olan doğal limonit ve kromitin tek başına renklendirici olarak kullanımı araştırılmış ve kromit ilavesiyle sırlarda renklenme olmasına rağmen yalnızca artistik çalışmalarda yararlı olabileceği görülmüştür (Mete ve Çam 1998).

Bondioli ve ark. (1997) tarafından yapılan çalışmalarda, porselen karolarda, bünyenin ağırlıkça % 4-6 oranında kromit ile % 0.5-1 ticari siyah boyaların birlikte kullanılarak pigment maliyetleri azaltılabileceği ortaya çıkarılmıştır.

Karasu ve ark. (2000a)'nın yaptıkları çalışmada limonitin duvar karosu saten ve opak sırlarında renklendirici olarak kullanımı araştırılmıştır. %1'den %5'e değişen limonit ilavesiyle açık sarıdan koyu kahverengine doğru değişen renklerin elde edildiği belirtilmiştir.

Bir diğerk çalışmada, limonitin yumuşak porselen şeffaf ve çinko kristal sırlarında kullanımı araştırılmış ve limonitin yumuşak şeffaf sırda koyu kahverengi, kristalin sırlarda ise buz mavisi rengini verdiği tespit edilmiştir (Karasu ve ark 2000b).

Karasu ve ark. (2003)'nin yaptığı çalışmalarda Seydişehir Alüminyum Fabrikası kırmızı çamur atığı, demir oksit kaynağı olarak pigment üretiminde kullanılmıştır. Farklı oksitlerle karıştırılan kırmızı çamur kalsine edilerek pigment haline dönüştürülmüş, yer ve duvar karosu sırlarında ve porselen karolarda renklendirici olarak kullanılmıştır. Duvar ve yer karosu sırlarında pigment kendi rengini koruyamamış, özellikle mat sırlarda renk yeşilin tonlarına doğru dağılmıştır. Porselen karolarda ise pigmentler olumlu sonuçlar vermiştir

İnceefe (2003)'nin yapmış olduğu çalışmalarda Fe' ce zengin olan kırmızı çamur, Küre konsantre pirit atığı, Samsun bakır proses atığı ve kumlama atıkları pigment üretiminde kullanılmış ve çeşitli oksit (ZnO, CoO, Cr₂O₃, MnO vb.) ilaveleriyle renkleri kızkahve-siyah arasında değişen pigmentler elde edilmiştir.

Ayrıca Fe ve Cr'ca zengin olan endüstriyel atıkların (uçucu kül) siyah pigment üretiminde kullanılabileceği çeşitli çalışmalarda bildirilmiştir (Ay ve ark. 1994, Bondioli ve ark. 2000).

4.2. Amaç

Seramik sektöründe kullanılan pigmentler pahalı üretim süreçlerinden geçmeleri ve pahalı saf oksitlerin kullanımından dolayı, seramik ürünlerin maliyetlerinin önemli bir kısmını oluştururlar. Ayrıca, ölkemizde üretilmedikleri için de dışarıya bağımlılık söz konusudur. Ölkemizde de pigment üretim proseslerinin geliştirilmesi ve üretimde bol bulunan ve daha ucuz olan alternatif hammaddelerin kullanılabilirliğinin araştırılması oldukça önemlidir.

Bu nedenle mevcut çalışmada, öncelikle sırların ve porselen karoların renklendirilmesinde kullanılan ve diğerk pigmentler içerisinde kullanımı daha fazla olan kahve ve siyah pigmentlerin üretiminde ölkemizde rezerv olarak bol bulunan ve nispeten diğerk saf oksitlere göre ucuz olan kromit cevherlerinin ve diğerk demir oksit kaynaklarının değerlendirilmesi ve üretilen pigmentlerin uygulanması ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

4.3. Deneysel Çalışmalar

4.3.1. Kullanılan hammaddeler

Fe-Cr pigment üretiminde limonit ve kromit cevherleri, ferrokrom (Gensa) ve saf Cr_2O_3 tozları (Merck) başlangıç hammaddesi olarak kullanılmıştır. Kromit cevheri Kümaş A.Ş, Limonit (I) cevheri Seyitgazi yöresinden ve limonit (II) cevheri ise Kalemaden A.Ş tarafından sağlanmıştır. Döküm fabrikalarında ortaya çıkan ve Fe içeren kuşlama atıkları (Entil A.Ş.), Samsun bakır işletmesi flotasyon atığı (SA) Fe-Cr pigment üretiminde demir oksit kaynağı olarak kullanılmıştır.

Pigmentlerin renk özelliklerini belirlemek amacıyla duvar karosu için şeffaf sır ve opak sır kullanılmış ve bu sırlar Toprak Saniteri ve Turizm San. ve Tic. A.Ş. tarafından temin edilmiştir. Şeffaf sır, Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , Na_2O , B_2O_3 , K_2O , BaO_2 ve ZnO 'ten oluşmakta ve % 8.5- 9 ZnO ve % 3.5 B_2O_3 içermektedir. Opak sır ise, MgO , Al_2O_3 , CaO , SiO_2 , NaO , B_2O_3 , KNO_3 , K_2O , ZnO ve ZrSiO_4 'dan oluşmakta ve % 8.5- 9 ZnO ve % 4.5 B_2O_3 içermektedir.

4.3.2 Kullanılan cihazlar

Hammaddelerin ve atıkların kimyasal analizleri taramalı elektron mikroskopuna (SEM) bağlı x-ışınları spektrometresi (EDX) ile ve faz analizleri x-ışınları difraktometresi (XRD-RİGAKU d-max) ile yapılmıştır.

Hammaddelerin ısı karşısındaki davranışlarını belirlemek amacıyla simultene termal analiz (DTA-TG) cihazı (LINSEIS THERMOWAAGE L81) kullanılmıştır. Numuneler, alümina krozeler içerisinde $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile 1100°C 'ye kadar ısıtılmıştır.

Farklı kompozisyonlarda hazırlanan ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilen pigmentlerin içerisinde mevcut olan fazların tespitinde XRD kullanılmıştır. XRD analizlerinde Si metali referans malzemesi olarak alınmıştır.

Pigment üretiminde kullanılan hammaddelerin ve farklı sürelerde öğütme işlemine tabi tutulan karışımların tane boyut analizleri Malvern Mastersizer 2000G cihazı ile yapılmıştır.

Üretilen pigmentler ile sır arasında meydana gelebilecek etkileşimlerin tespiti için taramalı elektron mikroskobu (SEM- CAM SCAN S4) ve pigmentlerin kimyasal analizleri için EDX kullanılmıştır.

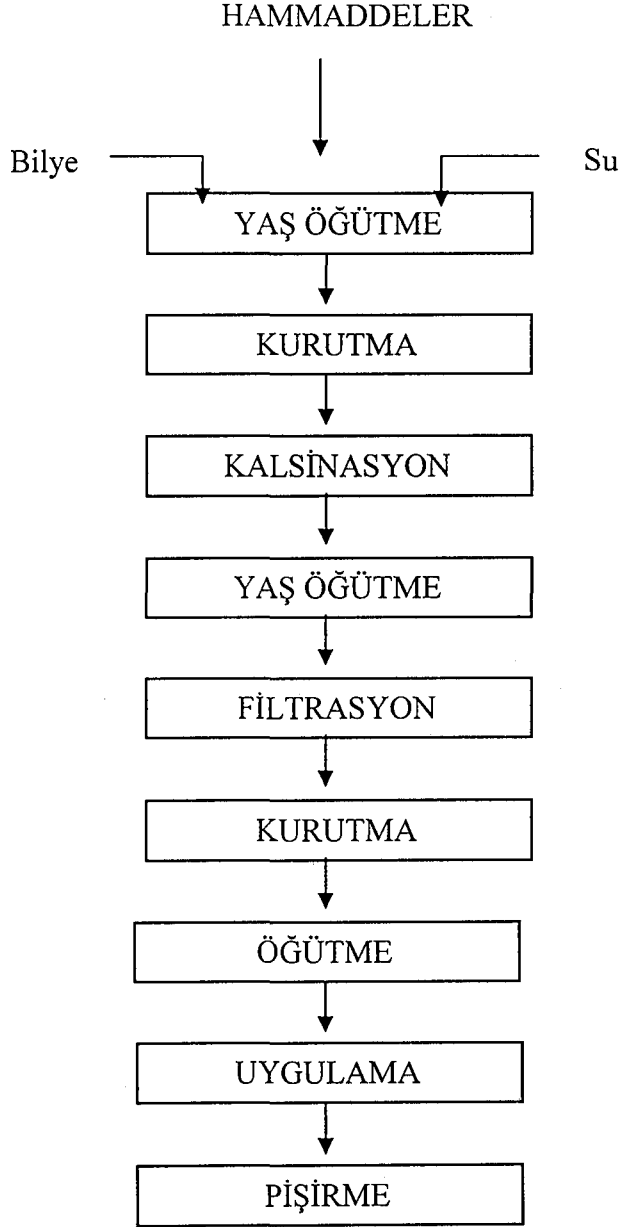
Sırlanmış karoların ve porselen karoların renk ölçümlerinde spektrofotometre cihazı (Minolta 3600d) kullanılarak reflektans eğrileri çıkarılmış ve elde edilen sonuçlar $L^*a^*b^*$ parametreleri olarak ifade edilmiştir.

4.3.3. Pigment üretimi

Bu çalışmada kullanılan pigment üretim akım şeması Şekil 4.2'de verilmiştir. Belirlenen kompozisyonlar için gerekli hammaddeler tartılarak 100'er gramlık harmanlar halinde 200 gr su ve 150 gr porselen bilye ile yaş öğütme yapılmıştır. 3 saat öğütme işleminin sonunda tozlar 100 °C'lik sabit ısıda kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra katılaştıran tozlar kuru öğütme işlemi ile toz haline getirildikten sonra farklı sıcaklıklarda farklı sürelerde kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyonda, katı hal reaksiyonlarının tamamlanabilmesi ve yeterince süre verilebilmesi için 2 °C/dak'lık yavaş ısıtma hızı uygulanmıştır. Kalsine olan numuneler halkalı öğütücüde öğütüldükten sonra tekrar porselen sır değirmeninde 3 saat süreyle yaş öğütme işlemine tabi tutulmuştur.

Öğütülen tozlar yıkama işleminden sonra mavi filtre kağıdı kullanılarak delikli porselenle alttan vakum uygulanarak filtre edilip kurutulmuştur.

Daha sonra 100 gr. kuru sıra ağırlıkça % 3 oranında pigment ve 38 ml su ilave edilerek 15 dakika porselen değirmende karıştırılmıştır. Elde edilen renkli sır, astarlı karolar üzerine çekme aparatı kullanılarak uygulanmıştır. Duvar karoları 1180 °C'de 40 dakikada pişirilmiştir.



Şekil 4.2. Pigment üretimi akım şeması

4.4. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

4.4.1. Hammaddelerin ve atıkların karakterizasyonu

Kahverengi ve siyah pigmentlerin üretiminde kullanılan limonit, kromit, atık Fe tozları, Samsun bakır atığı (SA) ve ferrokromun EDX ile belirlenen kimyasal analizleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Hammadde ve atıkların EDX ile saptanan kimyasal analizleri (%)

Oksit hammaddeler				Metalik hammaddeler		
	Kromit	Limonit	Samsun Bakır Flot. Atığı (SA)		Atık Fe tozları	Ferrokrom
MgO	22.5	3.50	0.36	Mg	0.30	-
Al ₂ O ₃	12.2	8.80	1.87	Al	0.70	-
SiO ₂	4.80	31.7	33.77	Si	8.30	3
CaO	0.20	-	0.59	Ca	0.40	-
Cr ₂ O ₃	46.70	1.0	-	Cr	0.30	65
Fe ₂ O ₃	13.50-	47	58.60	Fe	71.5-	25
ZnO	0.20	-	3.42	Zn	-	-
CuO	-	-	1.39	C	-	7
				O ₂	18.5	-

XRD ve EDX analizleri sonucu, limonit cevherinin hematit (Fe₂O₃), kuvars (SiO₂), alümina (Al₂O₃) ve nikel oksit (NiO) içerdiği ve kromitin ise spinel formda olup az miktarda serbest krom oksit (Cr₂O₃) içerdiği tespit edilmiştir.

Atık Fe tozunun XRD analizleri sonucunda, atık Fe tozlarının metalik formda olduğu, yüksek miktarda metalik Fe, serbest kuvars (SiO₂) ve çok az bir miktarda da magnezyum alüminyum silikat [(Mg,Al)SiO₃] içerdiği belirlenmiştir. Kullanılan hammaddelerin tane boyut dağılımları ise Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Hammaddelerin tane boyut dağılımları

Hammadde	d (0.1) µm	d(0.5) µm	d(0.9) µm
Kromit	3.8	65.8	120.9
Limonit	7.2	81.6	109.1
Cr ₂ O ₃	1.4	3.1	6.9
Ferrokrom	9.3	91.4	460.9
Atık Fe tozları	12.2	78.2	223.9
SA	1.8	11.6	19.2

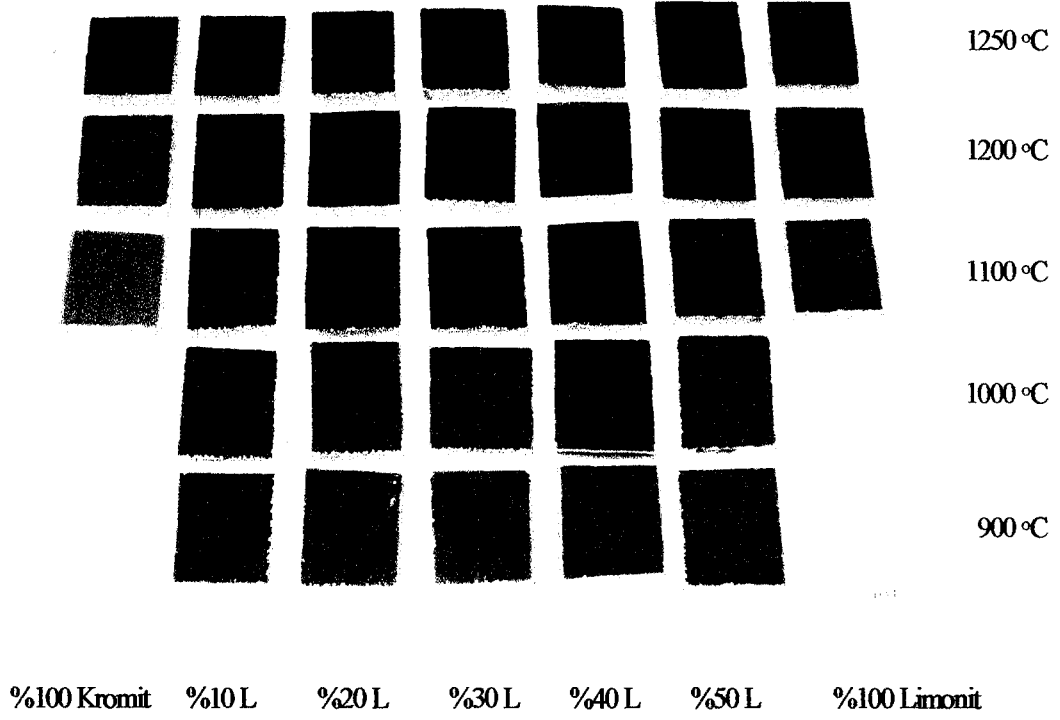
Kromit, limonit, ferrokrom ve atık demir tozlarının geniş tane boyut dağılımına, buna karşın saf Cr_2O_3 ve Samsun flotasyon atığının ise daha düşük ve dar bir tane boyutu dağılımına sahip olduğu görülmektedir.

4.4.2. Limonit–kromit ile üretilen Fe-Cr pigmentleri ve karakterizasyonu

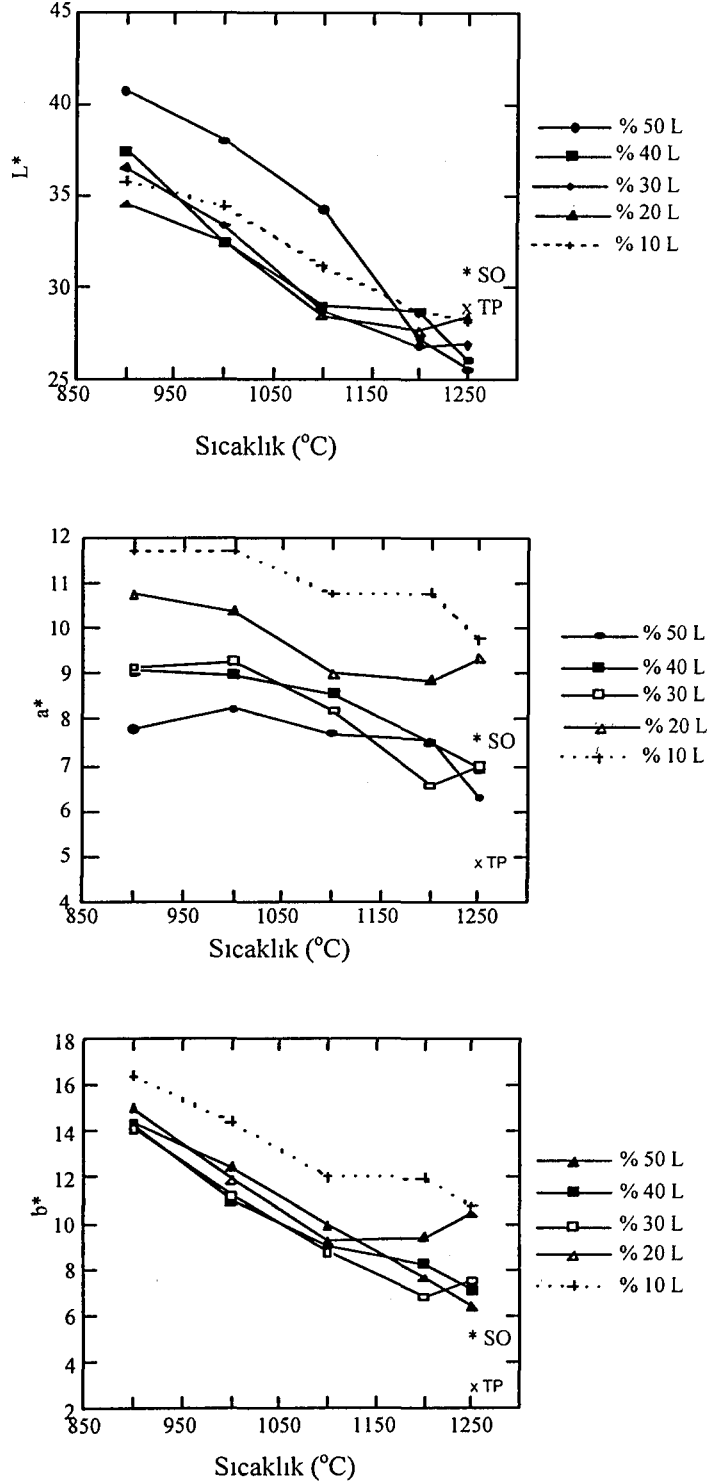
Fe-Cr kahverengi pigmentinin üretimi için, limonit ve kromit hammaddelerinden ağırlıkça % 10, 20, 30, 40 ve 50 limonit olacak şekilde karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlara % 4 oranında sodyum fosfat (Na_3PO_4) mineralizatör olarak ilave edildikten sonra karışım su ile bilyeli değirmenlerde 3 saat öğütülmüştür. Öğütülen sulu karışım etüvde kurutulup toz haline getirildikten sonra 900, 1000, 1100, 1200 ve 1250 °C olmak üzere farklı sıcaklıklarda 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Elde edilen pigmentler şeffaf sıra % 3 oranında ilave edilmiş ve 1185°C’de pişirilmiştir. Karoların rengi karışım içerisindeki limonit konsantrasyonu ve kalsinasyon sıcaklığı azaldıkça koyu kahverengiden açık kahverengine doğru değişmiştir (Şekil 4.3).

Elde edilen renklerin $L^*a^*b^*$ değerleri ölçülmüş ve sıcaklığın ve limonit konsantrasyonunun $L^*a^*b^*$ değerleri üzerindeki etkisi Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Ayrıca ticari olarak kullanılan pigment (TP) ile elde edilen pigmentlerin renk özelliklerini karşılaştırmak üzere % 3 oranında TP şeffaf sıra ilave edilmiş ve $L^*a^*b^*$ parametreleri karşılaştırılmıştır. Ticari pigmentin hangi sıcaklıkta kalsine edildiği bilinmediği için bu sıcaklık 1250°C olarak kabul edilmiştir.

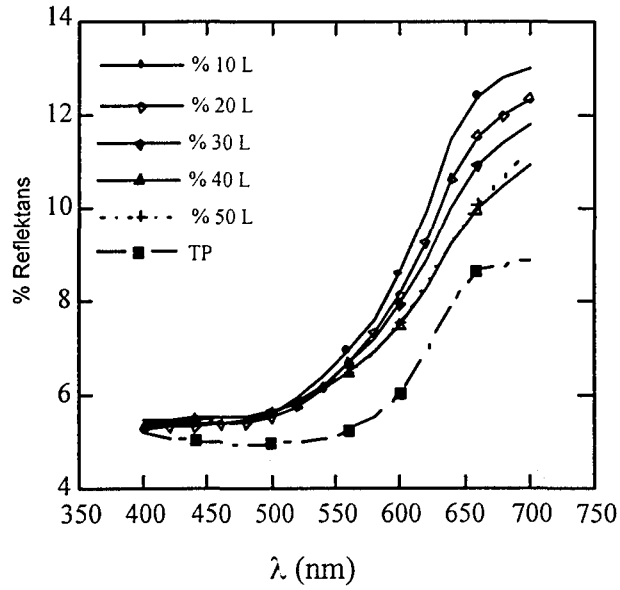
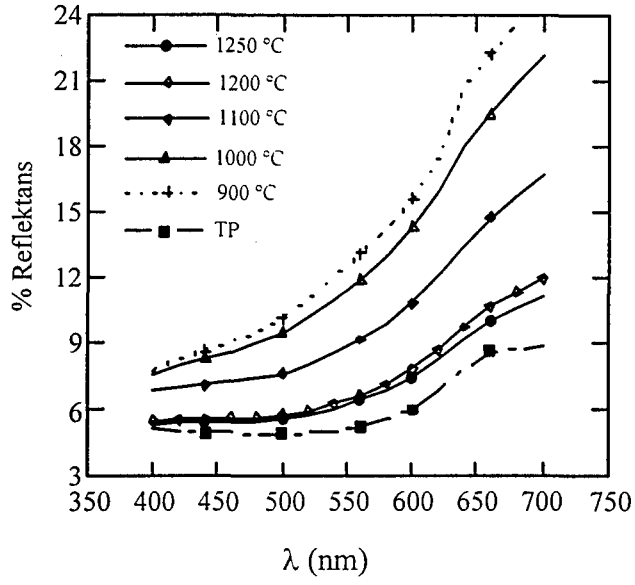
a^* (kırmızılık) ve b^* (sarılık) değerleri limonit konsantrasyonu azaldıkça ve kalsinasyon sıcaklığı arttıkça azalmaktadır. Açıklık ve koyuluğu ifade eden L^* değerleri ise 900 ile 1150°C arasında hızlı bir düşüş gösterirken bu sıcaklığın üzerinde 1150-1250°C arasında daha az oranda değişim göstermiştir. Bu bağlamda 1300°C’de de kalsinasyon denemeleri yapılmış fakat renk özelliklerinde bir değişim gözlenmediği için maksimum 1250°C’de kalsinasyonun daha uygun olduğuna karar verilmiştir. Ticari pigmentin ve farklı sıcaklıklarda ve farklı limonit miktarlarıyla üretilen pigmentlerin reflektans eğrileri ise Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı limonit konsantrasyonlarında ve kalsinasyon sıcaklıklarında üretilen pigmentlerin şeffaf sırda oluşturdukları renkler (Sıra % 3 oranında pigment katılmıştır).



Şekil 4.4. % 3 pigment içeren şeffaf sırların limonit konsantrasyonuna ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak L*a*b* değerlerinin değişimi (SO:saf Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ ile hazırlanan ve 1250 °Cde kalsine edilen pigment, TP: ticari pigment).



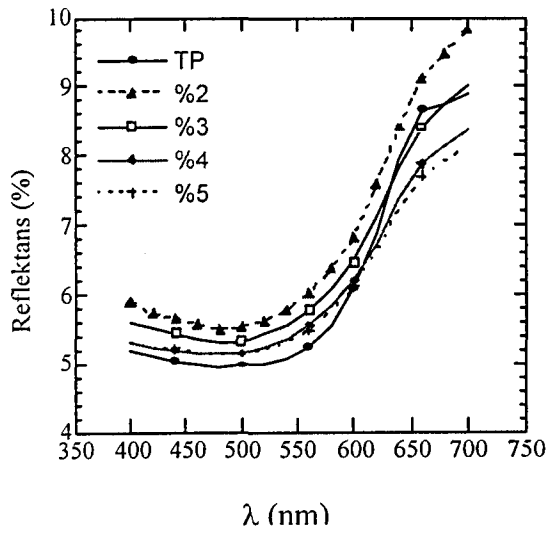
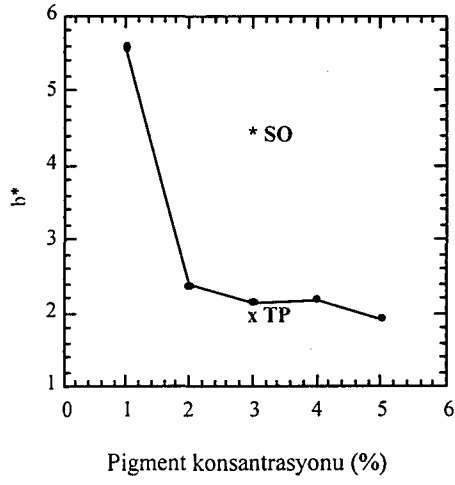
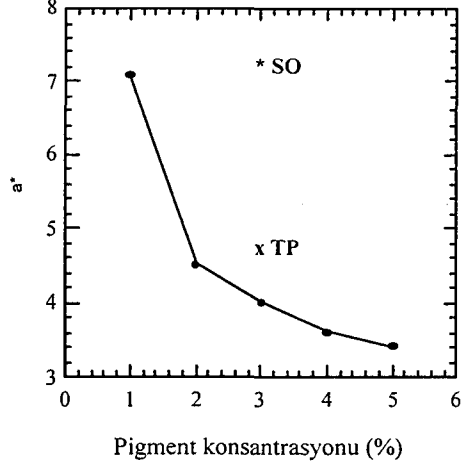
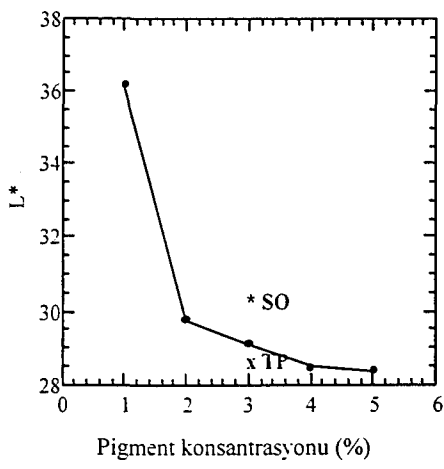
Şekil 4.5. (a) 1250°C'de kalsine edilmiş pigmentlerin limonit konsantrasyonuna ve (b) % 50 L içeren pigmentin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak reflektans eğrilerinin değişimi.

Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla renk koyukahveye dönüşmekte ve % reflektans değerleri azalmaktadır. % 40 L ve % 50 L miktarlarıyla üretilen pigmentlerin reflektans eğrileri çakışmaktadır ve $L^*a^*b^*$ değerleri çok yakındır. ΔE değişimi (L^* , a^* ve b^* parametrelerindeki toplam değişim) 0.30 olarak belirlenmiştir. Ayrıca limonit derişiminin artmasıyla (% 40L - % 50L oranı) gözle görülür renk farklılıklarına rastlanmamıştır (Şekil 4.5).

Şeffaf sıır içerisinde % 1, 2, 3, 4 ve 5 oranında pigment (limonit II hammaddesi ile % 50 limonit oranında hazırlanıp 1250 C'de kalsine edilen) ilavesi yapılarak pigmentin renk verme özelliği (gücü) incelenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda kullanılan pigmentin ve % 3 oranındaki ticari pigmentin, $L^*a^*b^*$ değerleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Düşük pigment konsantrasyonlarında (özellikle % 1 ve 2 arası) L^* , a^* ve b^* parametrelerinde çok belirgin bir düşüş gözlenirken % 3 den sonra L^* , a^* ve b^* parametrelerinde çok az değişim gözlenmektedir. Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere karoların optimum şekilde renklendirilebilmesi için ağırlıkça % 3 oranında boya ilave edilmeli ve daha fazla konsantrasyonlarda kullanılmamalıdır.

% 3 oranında üretilen pigment ile TP pigmentinin $L^*a^*b^*$ parametreleri karşılaştırıldığında TP'nin a^* değeri yüksek ve b^* değeri ise düşüktür. Buda TP'nin renginin üretilen pigmente göre daha kırmızı görünmesine ve üretilen pigmentin daha açık ve sarımsı görünmesine neden olmaktadır. L^* değerlerinde ise çok fazla bir farklılık gözlenmemiştir.

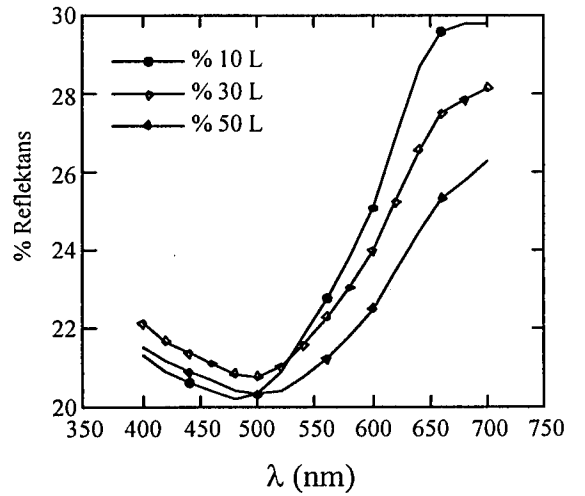
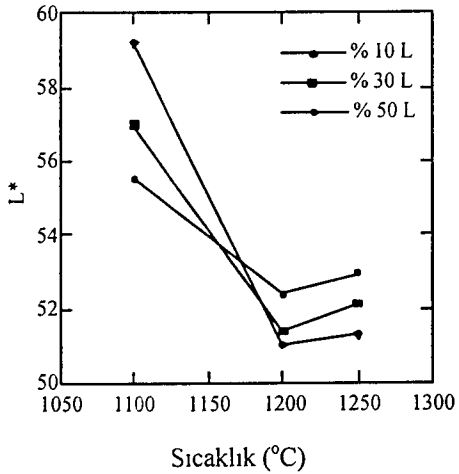
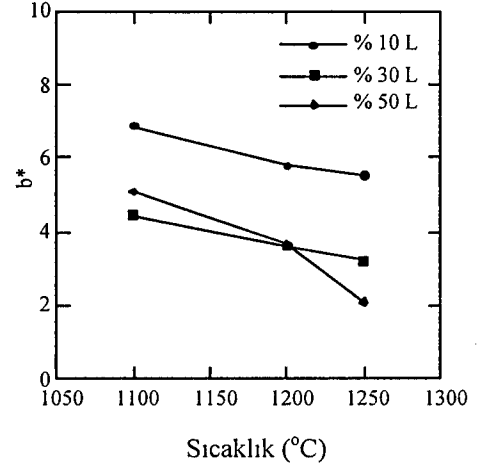
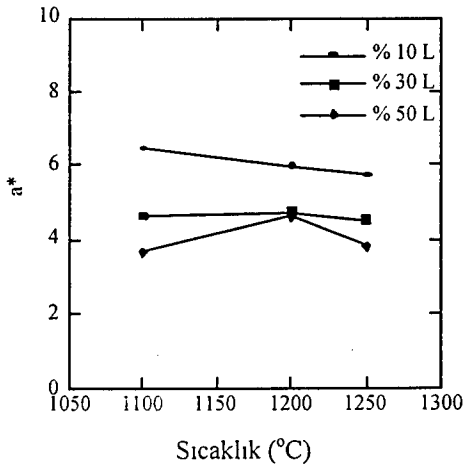
Doğal hammadde olan limonit (Karasu ve ark. 2000a) veya kromit (Bondioli ve ark 1997) daha önce yapılan çalışmalarda direk olarak sırlarda renklendirici oksit olarak kullanılmasına rağmen bu çalışmada ilk olarak birlikte pigment haline dönüştürülerek kullanılmıştır ve renk özelliklerinden de görüldüğü üzere istenilen kahverengi renk tonlarına ulaşılmıştır. Pigment üretiminde en önemli olan parametre renk özelliklerinin kararlılığıdır. Doğal hammaddelerin kullanılmasındaki en büyük dezavantaj, alındığı kaynağa göre bileşiminin değişebilmesidir. Fakat bu çalışmada, pigment kompozisyonlarındaki değişime rağmen özellikle % 40 L ve % 50 L karışımıyla üretilen pigmentlerde toplam renk değişimin çok küçük olması, doğal hammadde bileşimlerindeki değişiminden kaynaklanabilecek etkinin tolere edilebileceğini göstermektedir.



Şekil 4.6. Sır içindeki pigment oranına bağlı olarak L*a*b* değerlerinin ve reflektans eğrilerinin değişimi (TP sır içerisinde % 3 oranında kullanılmıştır)

Opak sıra % 3 oranında pigment ilave edilmiş ve 1185 °C’de pişirilmiştir. Elde edilen renklerin L*a*b* değerleri ölçülmüş ve sıcaklığın ve limonit konsantrasyonunun L*a*b* değerleri üzerindeki etkisi ve 1250 °C’de kalsine edilmiş pigmentlerin reflektans eğrileri Şekil 4.7’de gösterilmiştir.

Opak sırda karoların rengi açık kahverengiden grimsi kahveye doğru değişim göstermiştir. L*a*b* değerleri, şeffaf sırdakine benzer bir değişim göstermiştir ve bu değerler artan limonit konsantrasyonuna ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak azalmaktadır.

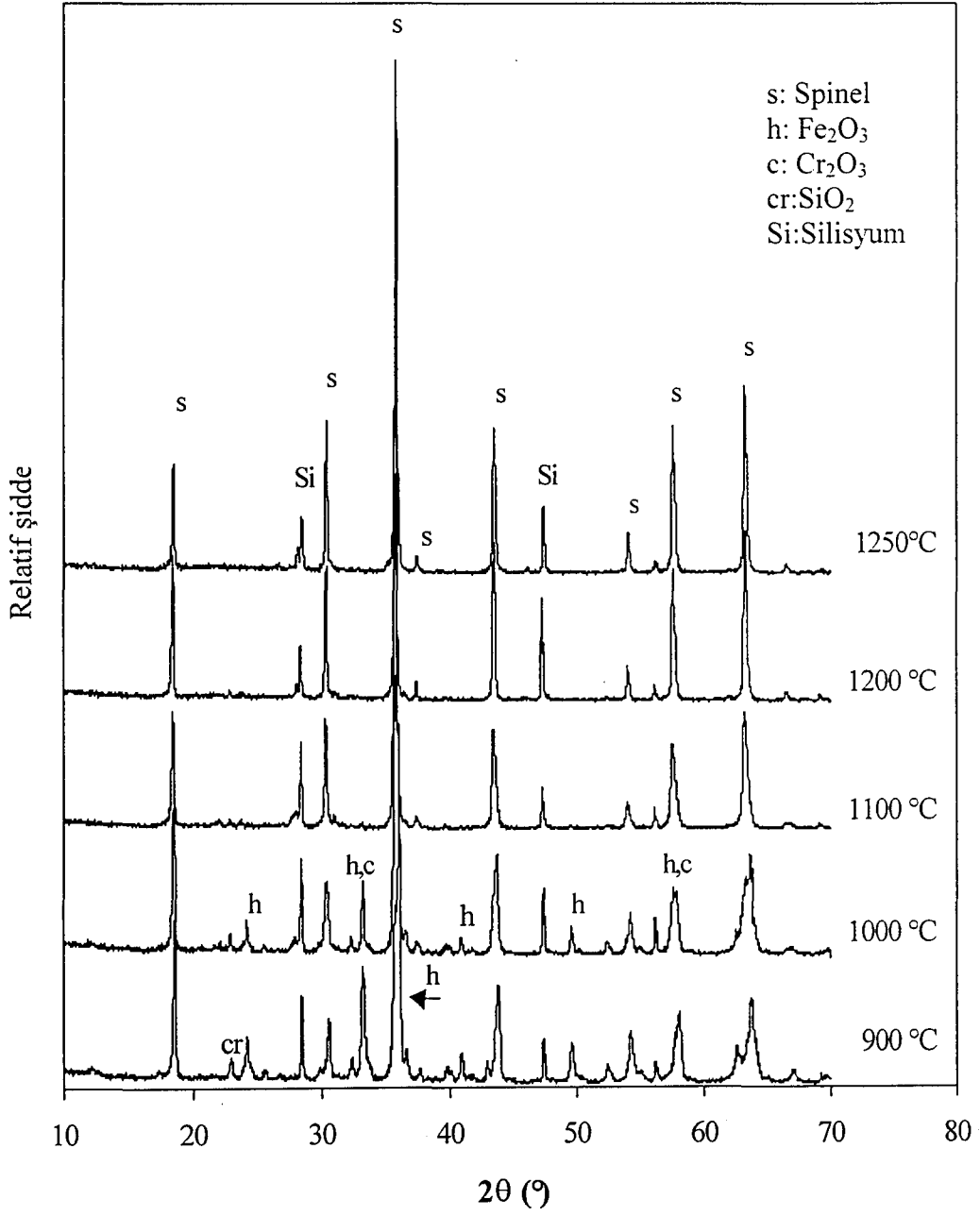


Şekil 4.7. % 3 pigment içeren opak sırların limonit konsantrasyonuna ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak L*a*b* değerlerinin ve reflektans eğrilerinin değişimi.

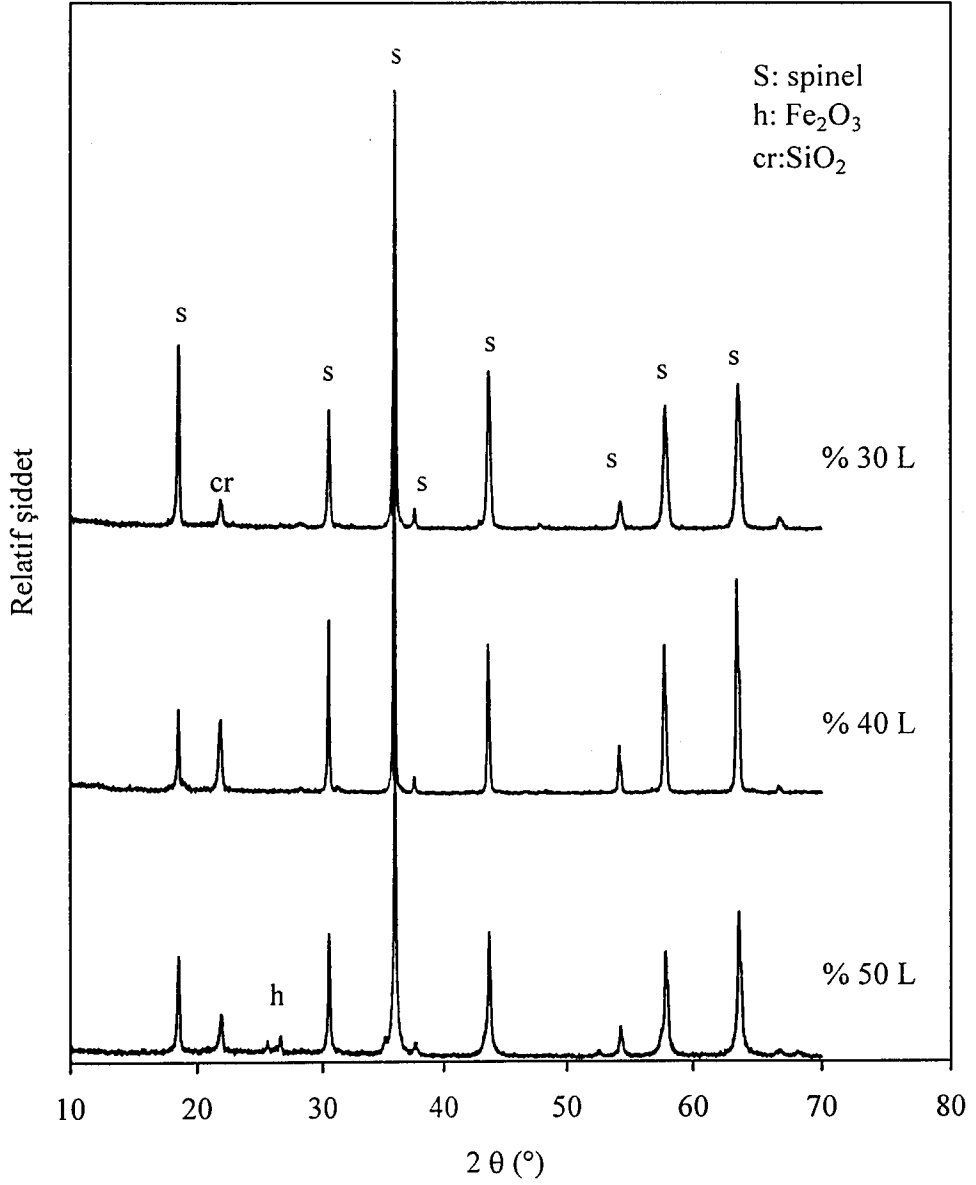
% 40 limonit içeren kromit-limonit karışımının 900 ile 1250 °C sıcaklık aralığında kalsinasyonu sonucu elde edilen pigmentlerin XRD paternleri Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Limonit yaklaşık olarak 500 °C civarında yapısında bulundurduğu suyunu kaybeder ve 1200°C'ye kadar kararlı olan hematit fazına dönüşür. Hematit, 1200 °C'nin üzerinde kromitten gelen serbest krom oksit ile reaksiyona girerek spinel oluşturmaktadır. Limonit içerisinde bulunan silika 1000 °C'nin üzerinde kristobalit fazına dönüşmektedir. Diğer tespit edilen bütün pikler spinel yapıya aittir. Hammaddelerde bulunan diğer bileşenler 1200°C'nin üzerinde katı eriyik olarak spinel yapıda yer almaktadır. Bilindiği gibi spinel yapının genel formülü AB_2O_4 olarak verilmektedir. A, Mg, Fe ve Ni gibi iki değerlikli metal iyonlarını, B ise Al, Fe ve Cr gibi üç değerlikli metal iyonlarını ifade etmektedir ve spinel yapı, katı eriyik halde Ni, Mg, Al ve Fe gibi farklı iyonları içerebilmektedir (Eppler 2000).

1100°C'nin altında kalsine edilen pigmentlerde açık kahverengi tonları elde edilmiştir (Şekil 4.3). Bunun nedeni, Şekil 4.8'deki XRD paternlerinden de görüldüğü üzere 1100 °C'nin altında kalsine edilen pigmentlerde sır içerisinde hızla çözünerek rengini kaybeden hematit fazının bulunmasıdır.

Farklı oranlarda limonit ilavesiyle hazırlanan karışımların 1250 °C'de kalsinasyonu sonucu elde edilen pigmentlerin XRD paternlerinde (Şekil 4.9) spinel oluşumunun limonit kompozisyonuna bağlı olmadığı ancak limonit konsantrasyonu artırıldığında spinel oluşturmayan az miktarda hematit fazının bulunduğu belirlenmiştir. Buna paralel olarak renklerinde de önemli bir değişim görülmemiştir (Şekil4.3).



Şekil 4.8. % 40 limonit içeren limonit-kromit karışımlarının farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu sonucu oluşan pigmentlerin XRD paternleri.



Şekil 4.9. Farklı oranlarda limonit ilavesiyle hazırlanan limonit-kromit karışımlarının 1250 °C’de kalsinasyonu sonucu oluşan pigmentlerin XRD paternleri.

4.5.3. Fe-Cr pigmentleri ile şeffaf sır etkileşimi

Seramik sektöründe kullanılan pigmentlerden beklenen en önemli özelliklerden bir tanesi, pigmentlerin yüksek sıcaklıklarda ergimiş sır ile reaksiyona girmeden kristal yapılarını ve kimyasal kompozisyonlarını korumalarıdır. Ancak saf Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 ile hazırlanan siyah pigment şeffaf sırda kahverengiye dönüşmektedir (Şekil 4.10).

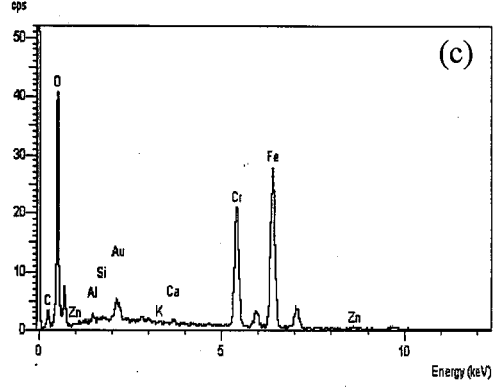
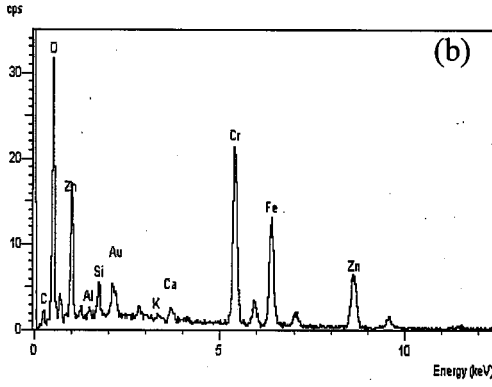
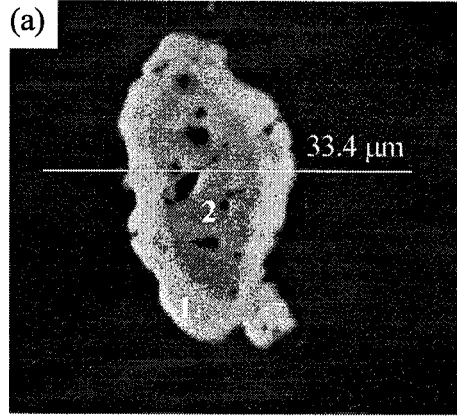


Şekil 4.10. Saf Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 ile hazırlanan ve 1250 °C'de kalsine edilen siyah pigment tozları ve şeffaf sırda oluşturduğu renk

Bu sonuçların ışığı altında pigment ile sır arasındaki etkileşimin tam olarak belirlenebilmesi için saf Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 oksitleri kullanılarak $(Fe,Cr)_2O_3$ pigmenti (SO kodlu) üretilmiştir. Üretilen bu pigment ağırlıkça % 3 oranında şeffaf sır uygulanarak 1185 °C'de pişirilmiştir. Başlangıçta siyah renkli olan pigmentin, şeffaf sırda kahverengi olduğu tespit edilmiştir.

Bu nedenle saf oksitlerle üretilen pigment ile şeffaf sır arasında meydana gelebilecek etkileşimlerin belirlenebilmesi amacıyla, sırlanmış yüzeylerin kesitleri SEM'de incelenmiştir ve pigment tanelerinin EDX analizleri yapılmıştır.

SEM incelemelerinde çok küçük partikül boyutuna ($d_{50} \approx 4 \mu$) sahip pigment kristalleri net bir şekilde görülemediğinden, daha büyük partikül boyutuna sahip ($d_{50} \approx 14 \mu$) pigmentler kullanılmıştır. Şekil 4.11(a)' da sır içerisinde bulunan pigment kristalinin geri yansıyan elektronlarla elde edilen görüntüsü verilmiştir. Burada kristalin iç kısmı ile dışı arasında bir kontrast farkı vardır ve dış kısmının daha ağır elementler içerdiğini göstermektedir. Pigment kristalinde 1 ve 2 olarak işaretlenen bu iki farklı bölgenin EDX analizleri Şekil 4.11 (b ve c)' de görülmektedir.



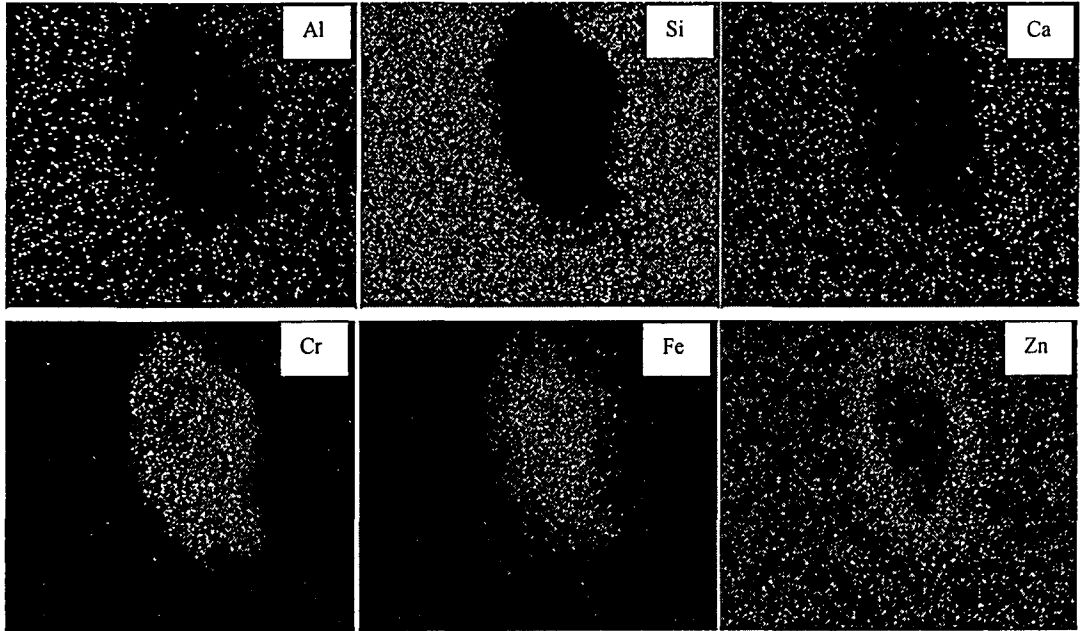
Şekil 4.11. (a) Sır içerisindeki pigment kristalinin geri yansıyan elektron görüntüsü, (b) 1 numaralı bölgenin ve (c) 2 numaralı bölgenin EDX spektrumu.

Çizelge 4.3. Şeffaf sır ve içerisinde bulunan pigment kristalinin (SO) EDX ile belirlenen ve oksit olarak hesaplanan kimyasal analiz sonuçları

Oksitler	Sır	Pigment kristali	
		1 numaralı bölge	2 numaralı bölge
Na ₂ O	2.33	6.62	0.95
MgO	0.46	1.96	0.48
Al ₂ O ₃	8.74	1.15	1.17
SiO ₂	59.62	4.43	0.60
K ₂ O	4.09	0.21	0.03
CaO	8.07	1.15	0.51
Cr ₂ O ₃	0.12	29.92	31.15
Fe ₂ O ₃	0.03	25.22	63.84
NiO	-	-	-
ZnO	10.73	29.74	1.27
BaO	5.79	-	-

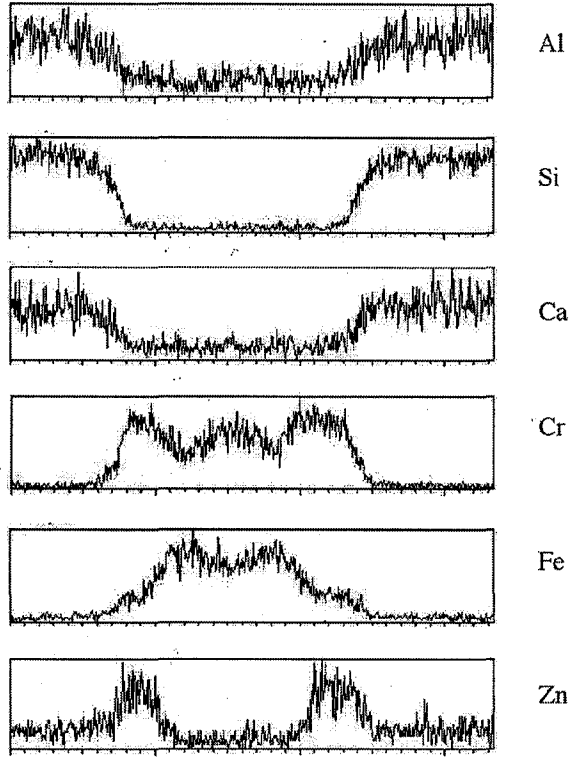
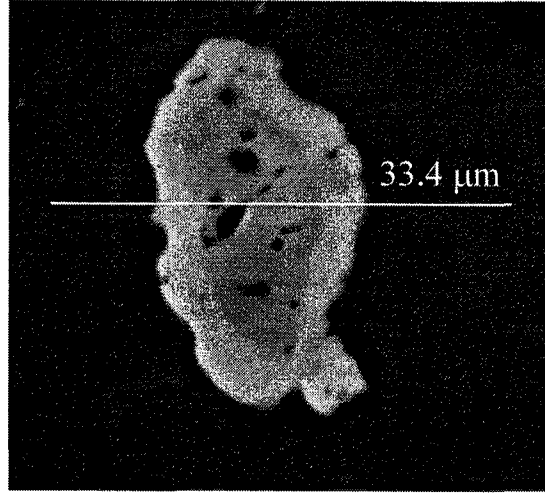
Pigment kristalinde gözlenen iki farklı bölgenin EDX spektrumları (Şekil 4.11) incelendiğinde, iç bölgede (2 numaralı bölge) Fe ve Cr elementlerinin bulunduğu, kenarlarda (1 numaralı bölge) ise Fe, Cr elementlerinin yanı sıra Zn'nun da bulunduğu görülmüştür. Ayrıca çok az miktarda Mg ve Al elementleri de pigment kristaline difüz etmiştir. Çizelge 4.3'de verilen iki bölge ve sır için EDX ile belirlenen kimyasal analiz sonuçları da bunu desteklemektedir.

Etkileşimden sonra pigment kristalinde mevcut olası elementlerin dağılımını belirlemek üzere haritalama ve çizgisel EDX analizleri yapılmıştır. Elementlerin dağılımını veren haritalar Şekil 4.12'de ve çizgisel analizler 4.13'de görülebilir.



Şekil 4.12. Pigment kristalinde bulunan elementlerin dağılımını gösteren EDX haritası.

Şeffaf sır içinde bulunan Zn, pigment kristaline difüz etmiştir. Zn içeren bölge yaklaşık olarak 3-4 μ genişliğinde ve pigment kristalinin kenarlarındadır. EDX haritalarında ve çizgisel analizde de görüldüğü üzere pigment kristalinde iç bölgede Fe ve Cr elementi yoğunlaşmaktadır. Cr elementi homojen bir şekilde dağılım gösterirken Fe elementi kenar bölgelerde azalmıştır. Bu, Fe elementinin sır içerisine difüz ettiğini göstermektedir. Zn ise kenar kısımlarda yoğunlaşmıştır.



Şekil 4.13. FeCr₂O₄ pigment kristalinde bulunan elementlerin çizgi boyunca değişimini gösteren çizgisel EDX analizi.

Murdack ve Eppler (1988)'in çalışmalarında XRD analizleri sonucu Fe-Cr siyah hematit pigmentlerinin Zn içeren sırda Zn-Fe-Cr spineline dönüşerek kahverengiye döndüğü belirtilmesine rağmen burada yapılan çalışmalarda ise, ilk olarak detaylı mikroskobik inceleme yapılmış ve şeffaf sır ile pigment tanesi arasındaki etkileşim ortaya konulmuştur.

4.4.4. Samsun bakır işletmesi flotasyon atığı ile Fe-Cr pigmentlerinin üretilmesi ve karakterizasyonu

Samsun bakır işletmelerinin flotasyon atığı, yüksek oranda demir oksit içermesinden dolayı (Çizelge 4.1 ve bkz. Ekler) pigment üretiminde kullanılabilirdiği düşünülmüştür. Samsun bakır işletmesi flotasyon atığı (SA), kromit ve saf oksitler (Cr_2O_3 , ZnO ve CoO) ile karıştırılarak farklı pigment kompozisyonları hazırlanmıştır. Hazırlanan pigment kompozisyonları ve kodları Çizelge 4.4'de verilmiştir.

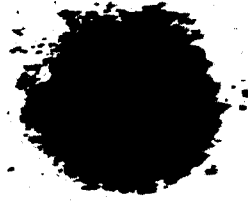
Çizelge 4.4. Hazırlanan pigment kompozisyonları

Numune	Bakır flotasyon atığı	Kromit	Cr_2O_3	ZnO	CoO
G1	100	-	-	-	-
G2	90	10	-	-	-
G3	70	30	-	-	-
G4	50	50	-	-	-
G5	90	-	10	-	-
G6	70	-	30	-	-
G7	50	-	50	-	-
G8	40	40	-	20	-
G9	35	35	-	30	-
G10	25	25	-	50	-
G11	40	-	40	20	-
G12	35	-	35	30	-
G13	25	-	25	50	-
G14	45	45	-	-	10
G15	40	40	-	-	20
G16	35	35	-	-	30
G17	45	-	45	-	10
G18	40	-	40	-	20
G19	35	-	35	-	30

Bu çalışmada flotasyon atığının pigment üretiminde alternatif kaynak olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi hedef alındığından pigment kompozisyonları, Zn içeren kahverengi ve Co içeren siyah ticari pigmentlerin kompozisyonlarına benzer şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan pigment kompozisyonları bilyeli değirmenlerde öğütüldükten sonra 1250 °C'de 3 saat süreyle kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası tozlar tekrar öğütülerek kurutulmuştur.

Samsun flotasyon atığı, kromit, Cr_2O_3 , ZnO ve CoO içeren pigmentler ağırlıkça % 3 oranında duvar kerosu şeffaf sıraya ilave edilerek renk özellikleri incelenmiştir.

Bazı pigment tozları Şekil 4.14'de, duvar kerosu şeffaf sıraya oluşturduğu renkler Şekil 4.15'de ve elde edilen renkli sıraların $L^*a^*b^*$ değerleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.



G4 (%50 SA+ %50 K)



G7 (%50 SA+ %50 Cr)



G10 (%25 SA, %25 Cr, %50 Zn)



G13 (%35 SA, %35 Cr, %30 Co)

Şekil 4.14. Samsun flotasyon atığı ve diğer oksitlerle hazırlanan bazı pigment tozları (SA:Samsun flotasyon atığı, Cr: Cr_2O_3 , K:Kromit, Co:CoO, Zn:ZnO)



G1 (100SA)



G2 (90SA10K)



G3 (70SA30Cr)



G4 (50SA50Cr)

Kromit



G5 (90SA10Cr)



G6 (70SA30Cr)



G7 (50SA50Cr)

Cr₂O₃



G11 (40SA40Cr20Zn)



G12 (35SA35Cr30Zn)



G13 (25SA25Cr50Zn)

ZnO



G17 (45SA45Cr10Co)



G18 (40SA40Cr20Co)



G19 (35SA35Cr30Co)

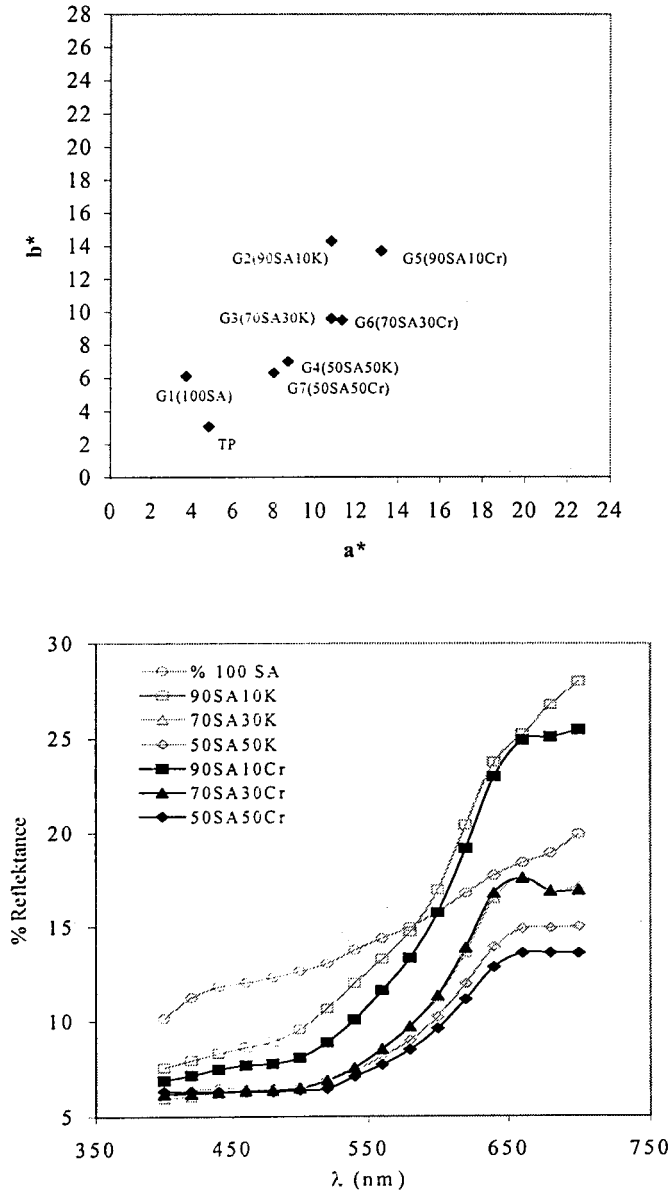
CoO

Şekil 4.15. Seçilen bazı pigmentlerin duvar karosu şeffaf sırda oluşturduğu renkler.

Çizelge 4.5. % 3 oranında pigment içeren renkli sırların L*a*b* değerleri

Numune	L*	a*	b*	Renk
G1	44.6	3.7	6.1	Gri-yeşil
G2	43.3	10.8	14.3	Kahverengi
G3	35.6	10.8	9.6	Kahverengi
G4	34.7	8.7	7.0	Koyu kahverengi
G5	40.9	13.2	13.7	Kahverengi
G6	35.6	11.3	9.5	Kahverengi
G7	33.8	8.0	6.3	Koyu kahverengi
G8	34.4	11.9	10.3	Kahverengi
G9	40.1	13.8	11.6	Kahverengi
G10	37.9	13.5	10.2	Kahverengi
G11	42.2	13.7	18.6	Kahverengi
G12	46.9	21.3	25.4	Turuncu-kahverengi
G13	42.8	17.6	19.9	Kızıl kahverengi
G14	30.1	4.4	3.9	Kahverengi
G15	28.7	2.1	0.4	Siyah
G16	28.2	1.5	-2.5	Mavi-siyah
G17	32.2	3.1	5.0	Siyah-kahverengi
G18	29.9	1.3	2.4	Siyah-kahverengi
G19	29.4	0.6	1.7	Siyah
TP Kahve (Zn-Fe-Cr)	29.6	15.3	12.1	Kızıl kahverengi
TP Kahve (Fe-Cr)	29.9	4.8	3.1	Koyu kahverengi
TP Siyah (Co-Fe-Cr)	27.9	1.4	1.2	Siyah

Farklı kompozisyonlarda hazırlanan pigmentler ile açık kahverengiden siyaha kadar uzanan farklı renkler elde edilmiştir. Samsun bakır flotasyon atığı 1250 °C'de kalsine edilerek (G1) sırda kullanılmış fakat olumlu bir renk vermemiştir. Flotasyon atığı ile birlikte kromit ve Cr_2O_3 kullanıldığında ise koyu kahve renkleri oluşmuştur. Pigment kompozisyonunda kullanılan kromit ve Cr_2O_3 miktarı arttıkça $L^*a^*b^*$ değerleri azalarak daha yoğun kahverengi elde edilmiştir (Şekil 4.16).



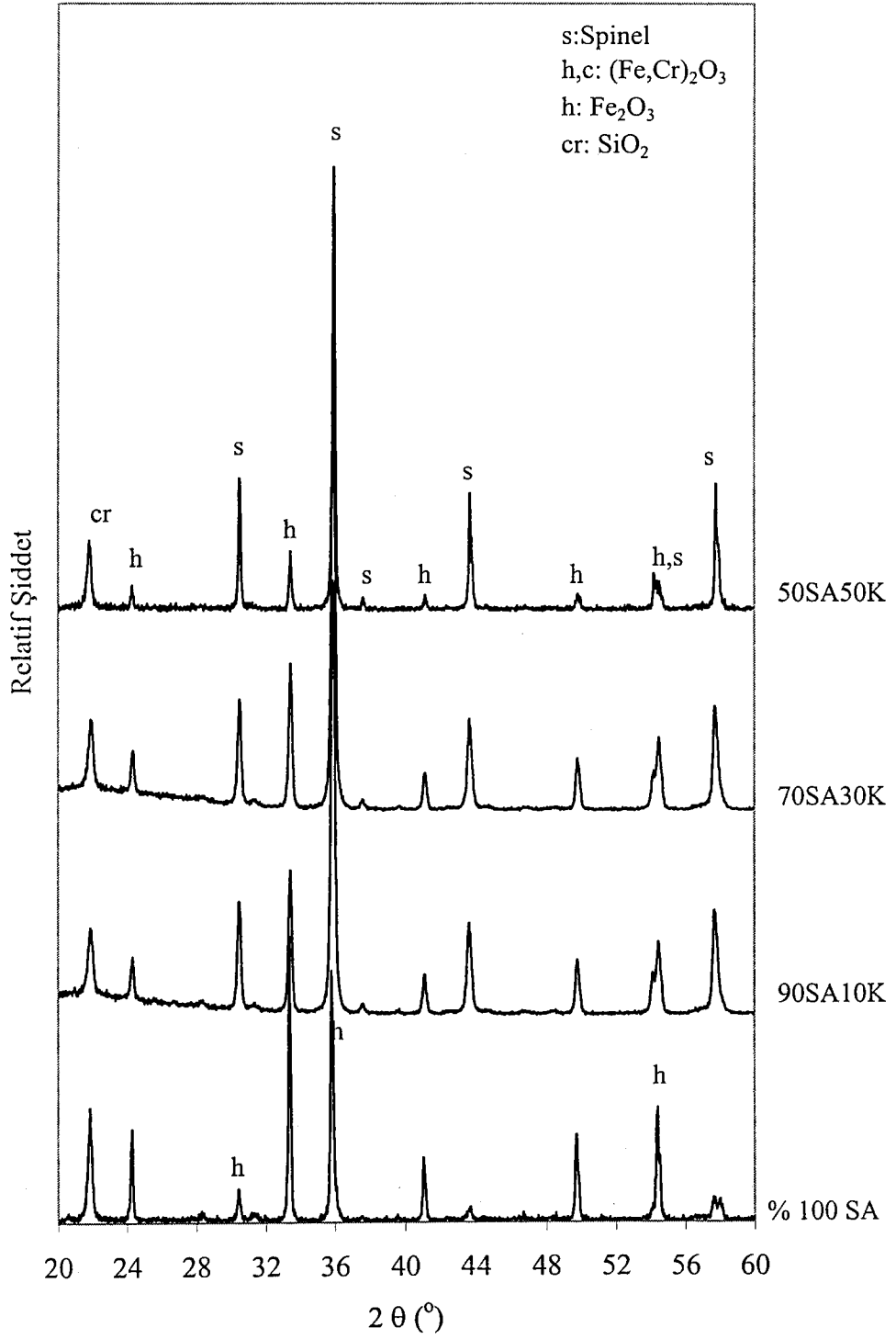
Şekil 4.16. Samsun flotasyon atığı, kromit ve Cr_2O_3 ile hazırlanan pigmentlerin a^*b^* değişimi ve reflektans eğrileri.

1250°C'de kalsine edilen Samsun bakır flotasyon atığı, hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ve kristobalit (SiO_2) fazları içermektedir (Şekil 4.17). %100 Flotasyon atığı içeren sırda olumlu renk elde edilmemesinin bir nedeni de hematitin sırda çözünmesi ve rengini kaybederek solmasıdır.

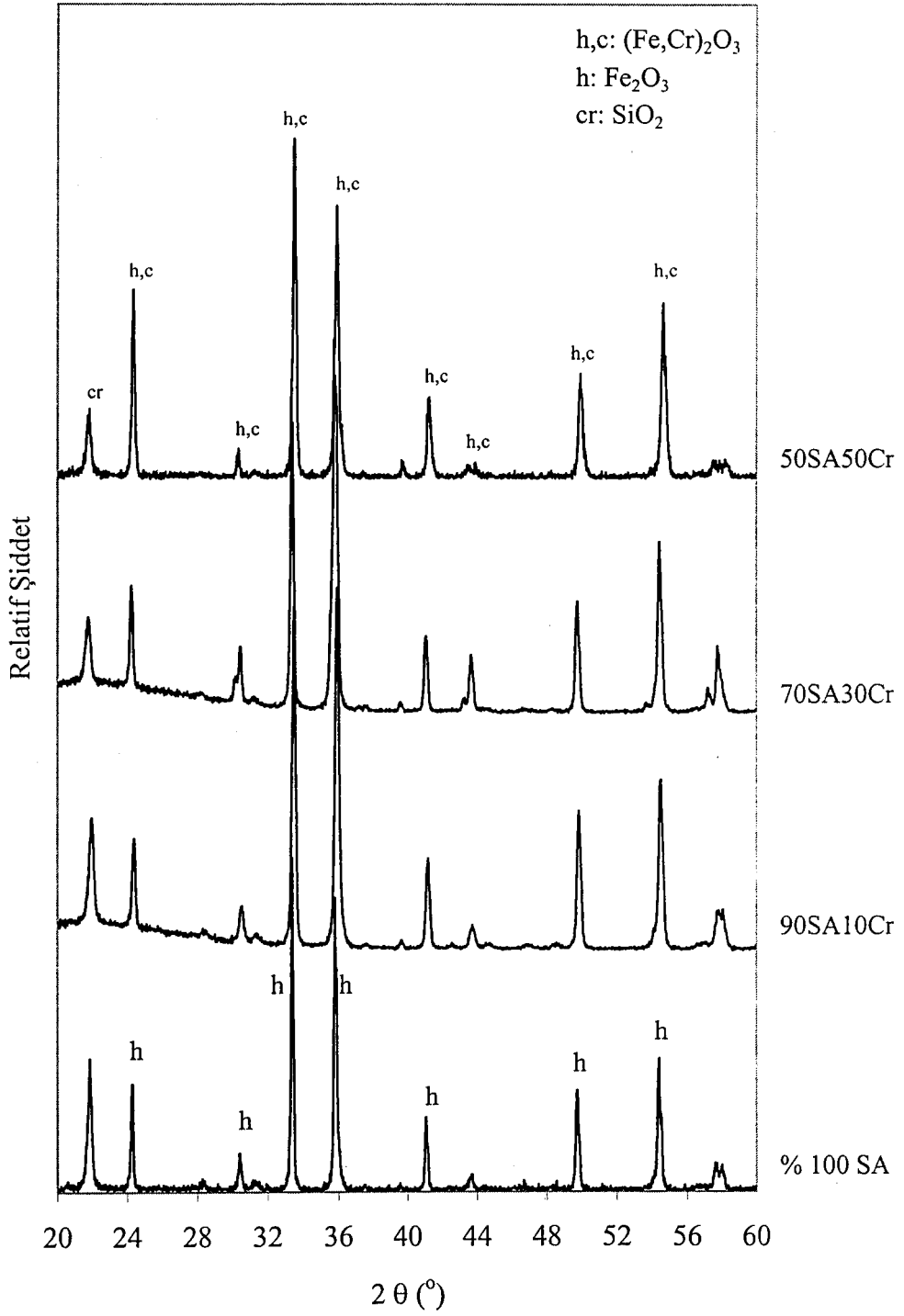
Şekil 4.17'de Samsun flotasyon atığı ve kromitin farklı oranlarında hazırlanan pigmentlerin XRD paternleri görülmektedir. Pigmentler hematit ve spinel fazlarından oluşmaktadır. Spinel yapıdaki kromit oranı artırıldığında relatif olarak spinel fazı artmış ve hematit fazı azalmıştır. Yüksek oranda kromit içeren pigmentler daha fazla kararlı yapı içerdiklerinden L^* değeri düşük, çikolata kahvesi tonlarında renk elde edilmiştir.

Samsun flotasyon atığı ile birlikte Cr_2O_3 kullanıldığında ise hematit yapısında $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ katı eriyiği oluşmaktadır (Şekil 4.18). Bilindiği üzere Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 aynı kristal yapıya sahiptir ve katı eriyik oluşturmak için gerekli olan kuralları sağlarlar. Valans değerleri aynı olan Fe^{+3} ve Cr^{+3} 'ün atom yarı çapları sırasıyla 0.785 ve 0.775 Å'dur. Atom yarıçapına ve valans değerine bağlı olarak değişen elektron ilgileri birbirine yakındır ve bu nedenle kolaylıkla yüksek sıcaklıkta katı eriyiği oluştururlar (Kingery 1976, Walker 1986). Katı eriyiklerin serbest enerjileri, kendilerini oluşturan oksitlere göre düşük olduğu için genellikle daha kararlıdır (Kingery 1976).

Pigmentlerin kristal fazlarında artan Cr_2O_3 miktarına bağlı olarak farklılık tespit edilememiştir. Düşük Cr_2O_3 ilavelerinde oluşan katı eriyik miktarı az ve serbest hematit fazı fazla olacağından renk şiddeti de (L^* yüksek) az olmaktadır. Ancak, yüksek Cr_2O_3 ilavesiyle flotasyon atığından gelen hematit daha fazla kararlı katı eriyiği oluşturacaktır. $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ sisteminde x (Cr_2O_3) miktarı arttıkça katı eriyiğinin latis parametresi azalmakta ve ligant alan etkileşimlerine bağlı olarak renk oluşumunu belirleyen elektron geçiş enerjileri değişmektedir (Music ve ark. 1996). Elektron geçiş enerjilerindeki değişim nedeniyle katı eriyiğide $x < 0.3$ olduğunda 500 ve 360 nm'de ve $x > 0.5$ olduğunda ise 460 ve 370 nm civarında kuvvetli absorpsiyon bantları görülmüştür. Bu nedenle pigment kompozisyonunun değişimiyle absorpsiyon bantlarının pozisyonu değişeceğinden renklerde de açıktan daha koyu kahverengi tonlarına doğru değişimin olduğu söylenebilir.

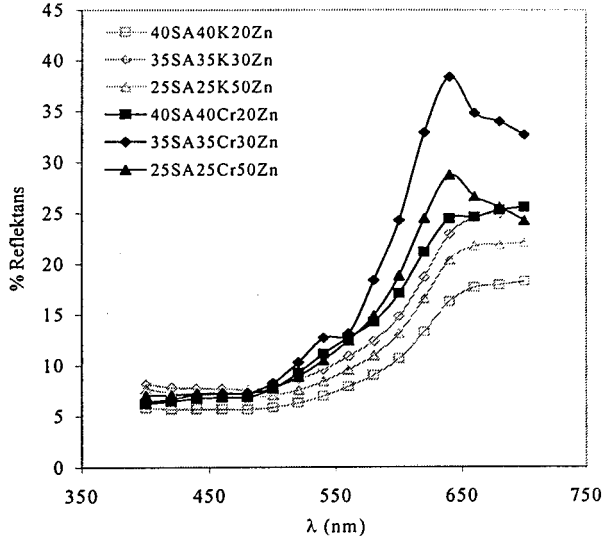
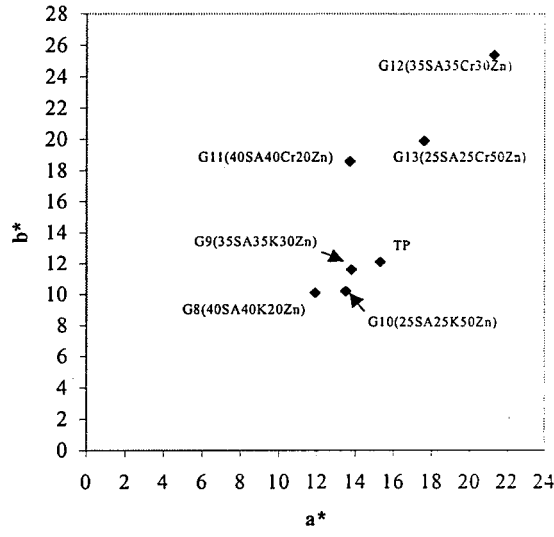


Şekil 4.17. Samsun flotasyon atığı ve kromit ile hazırlanan ve 1250°C'de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri



Şekil 4.18. Samsun flotasyon atığı ve Cr_2O_3 ile hazırlanan ve $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri.

ZnO miktarına bağı olarak tan renginden (turuncu-kahve) kızıl kahverengiye uzanan renkler görülmüştür. ZnO, kırmızılığı ifade eden a^* ve sarılığı ifade eden b^* parametrelerinde önemli bir artışa neden olmuştur. $ZnCr_2O_4$ spinelinde, Cr^{+3} oktahedral kordinasyonda yer alırken Zn^{+2} yapıda kovalant bağ yapma eğiliminde olduğu için oksijenle kısa Zn-O bağlarını oluşturur. Latiste büzülme meydana gelirken kristal alan gücü artar ve buna bağı olarak absorpsiyon bandı yüksek dalga boylarına kayar. Bu nedenle 550 nm'nin altında sarı renk gözlenir (Catalan ve ark. 2000).



Şekil 4.19. Samsun flotasyon atığı, kromit, Cr_2O_3 ve ZnO ile hazırlanan pigmentlerin a^*b^* değişimi ve reflektans eğrileri.

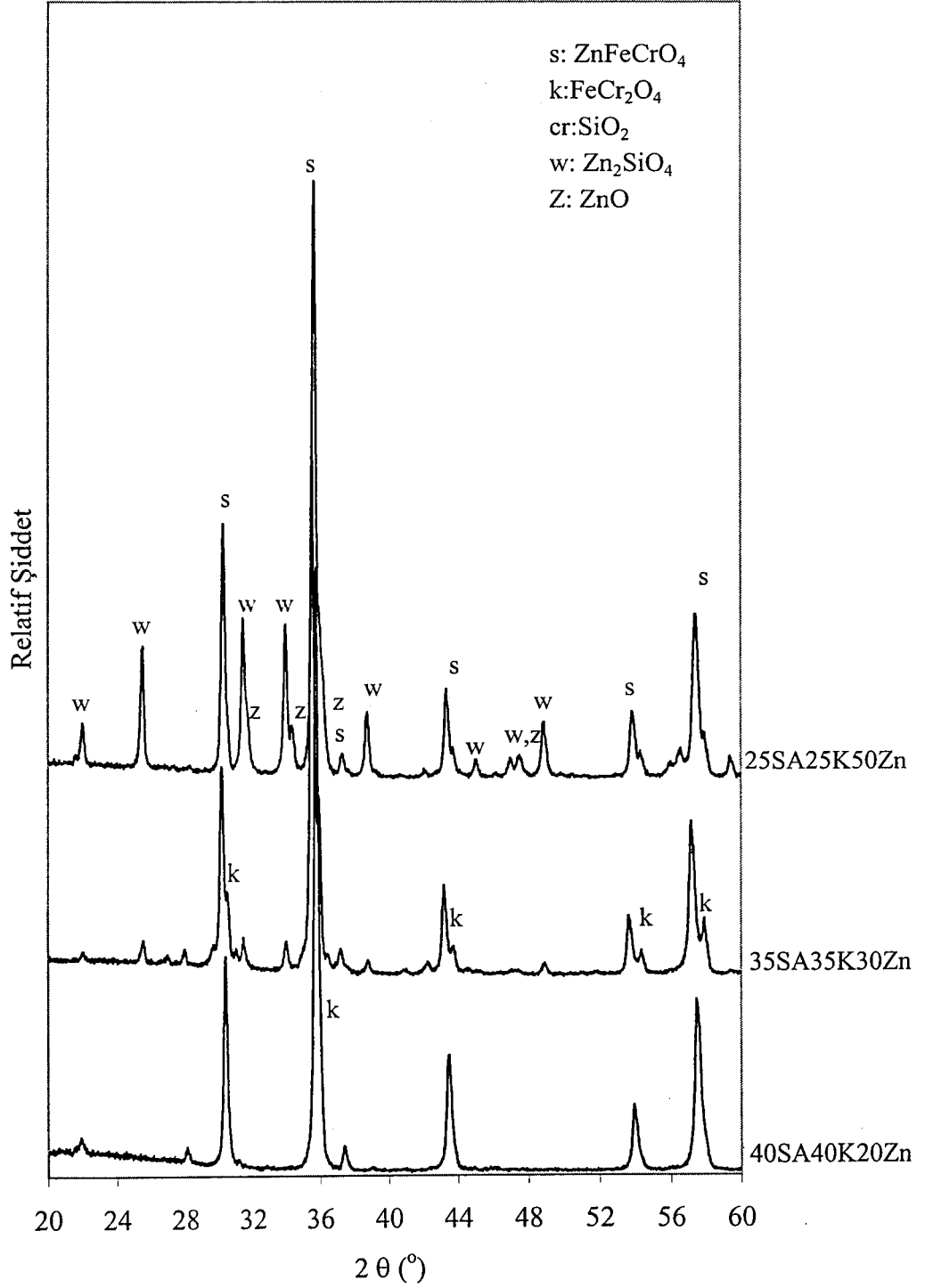
Fe-Cr pigmentlerine ilave edilen oksitlerin (ZnO, NiO, Al₂O₃ vb.) renk üzerine oldukça etkili olduğu, ZnO ilave edildiğinde a* ve b* değerleri artarken NiO ilave edildiğinde bu değerlerin önemli derecede azaldığı bilinmektedir (Murdock ve Eppler 1988). Hazırlanan Zn-Fe-Cr pigmentlerinde kromit kullanıldığında biraz renk farklılığı gözlenirken, Cr₂O₃ ile hazırlanan pigmentlerde oldukça etkileyici turuncu-kızıl kahve elde edilmiştir (Şekil 4.19).

Samsun flotasyon atığında bulunan hematit, ZnO ve kromit ile reaksiyona girerek ZnFeCrO₄ spineli oluşmuştur (Şekil 4.20). ZnO miktarına bağlı olarak pigmentlerin içermiş olduğu fazlar değişim göstermektedir. % 20 ZnO içeren pigmentte kromit (FeCr₂O₄) spineli mevcut iken ZnO oranı % 30'a arttırıldığında FeCr₂O₄ spinelinin bir kısmı ZnFeCrO₄'e dönüşmüştür. Zn⁺²'nin atom yarıçapı 0.89 Å dur ve ortamda bulunan Fe⁺² (0.92Å) ve Cr⁺³ (0.78 Å) elementlerinin atom yarıçapına çok yakındır. Ayrıca kimyasal aktifliği diğer atomlara göre daha yüksek olduğundan spinel yapıda tetrahedral kordinasyonda kolaylıkla yer alarak spinel oluşturabilmektedir (Eppler 1988). % 30 ZnO içeren pigmentte ZnO'nin bir kısmında, flotasyon atığı ve kromitten gelen SiO₂ ile reaksiyona girerek villemmit (Zn₂SiO₄) fazını oluşturmuştur.

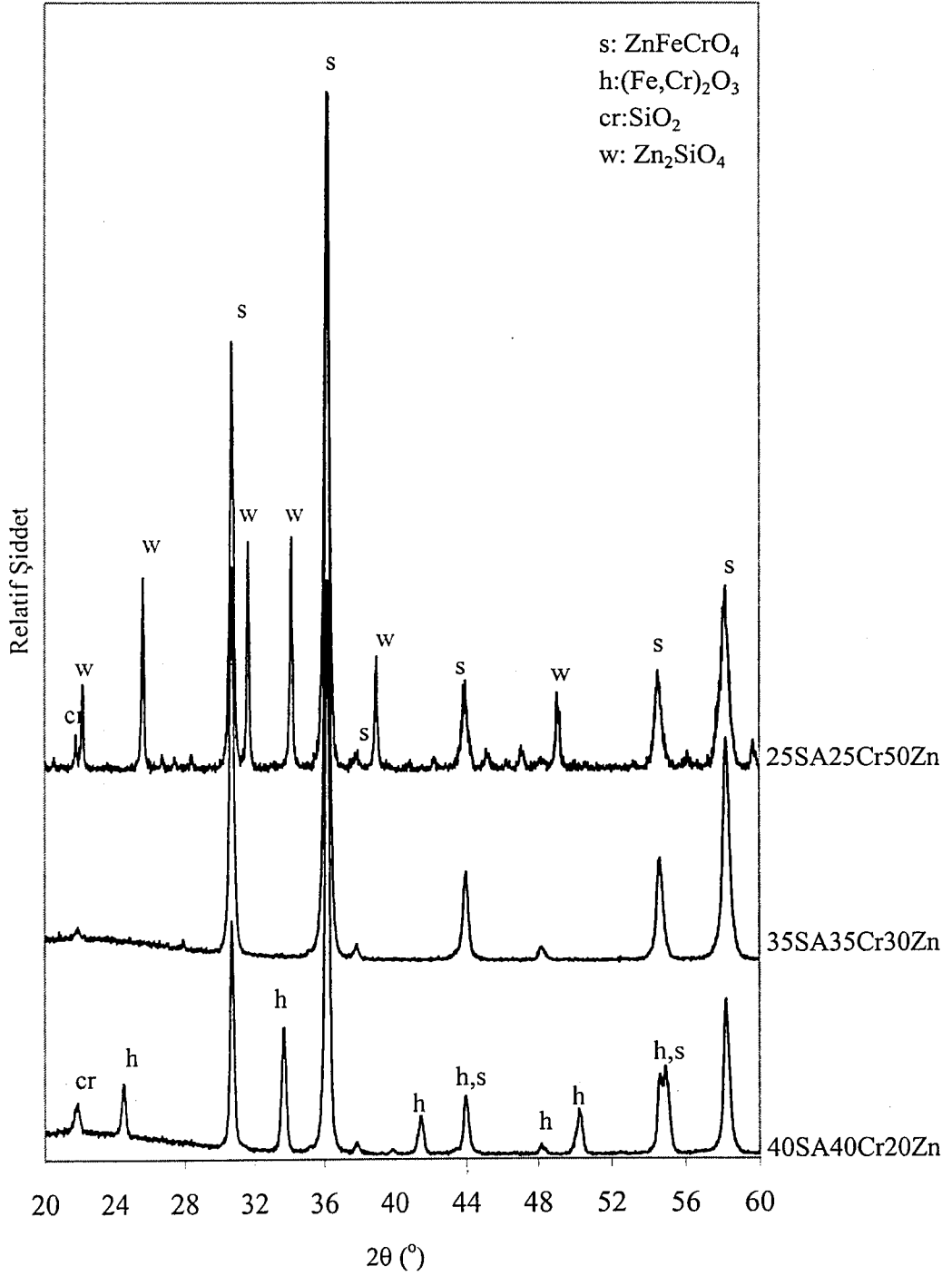
%50 ZnO içeren pigmentte çinko oksit oranı çok yüksek olduğundan ZnFeCrO₄ fazının yanı sıra villemmit fazının arttığı ve serbest halde ZnO'nin de bulunduğu tespit edilmiştir. ZnO'nin, SiO₂ bulunan ortamlarda yaklaşık 1200°C' de villemmit fazını oluşturduğu bilinmektedir (Şekil 4.22).

Krom kaynağı olarak Cr₂O₃ kullanıldığında tüm kompozisyonlarda tamamen ZnFeCrO₄ spineli olduğu, villemmit fazının sadece % 50 ZnO oranında bulunduğu ve serbest ZnO fazının bulunmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4.21).

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde krom kaynağına bağlı olarak oluşan fazlar farklılık göstermektedir. Cr₂O₃ kullanıldığında spinel yapıda daha fazla Zn yer aldığından villemmit fazı ancak % 50 ZnO içeren pigmentte görülmekte ve serbest ZnO bulunmamaktadır.

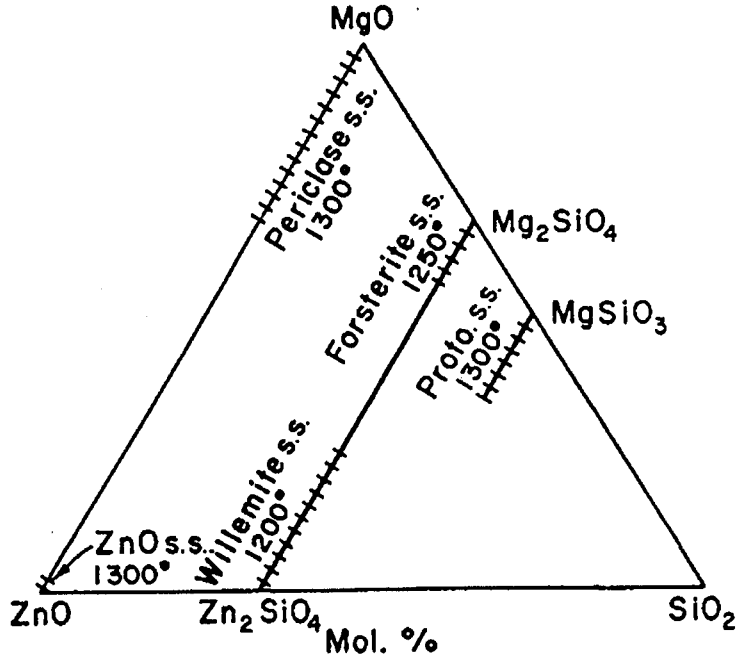


Şekil 4.20. Samsun flotasyon atığı, kromit ve ZnO ile hazırlanan ve 1250°C'de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri



Şekil 4.21. Samsun flotasyon atığı, Cr_2O_3 ve ZnO ile hazırlanan ve $1250^{\circ}C$ 'de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ katı eriyiği oluşumunda Fe^{+3} difüzyonunun etkili olmadığı buna karşın yüksek sıcaklıkta serbest hale geçen Cr^{+3} ve O^{-2} iyonlarının difüzyonunun etkili olduğu daha önce yapılan çalışmalarda belirlenmiştir (Music ve ark.1996). Kromit spinel yapıdadır ve Cr^{+3} iyonu spinel yapıda oktahedral boşluklarda yer alır. Cr^{+3} iyonu bu pozisyonda diğer metal iyonlarıyla yer değiştirmez (Eppler 1988). Bu nedenle kromit kullanıldığında saf Cr_2O_3 'e göre Zn-Fe-Cr spinel oluşumu sınırlanacağından buna bağlı olarak her iki grupta elde edilen pigmentlerin renk özelliklerinin farklı olduğu düşünülebilir (Şekil 4.19).



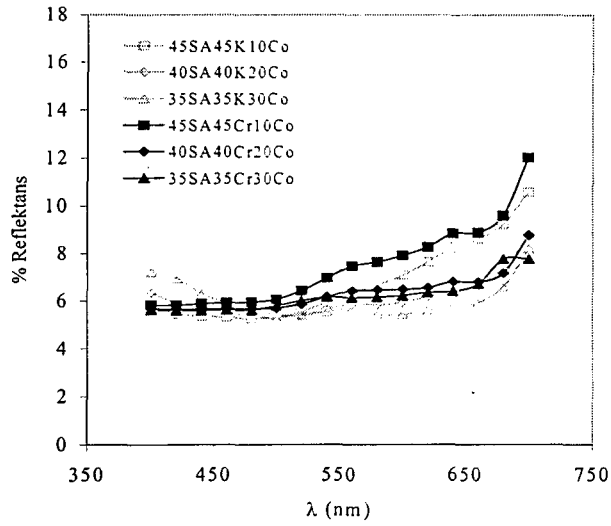
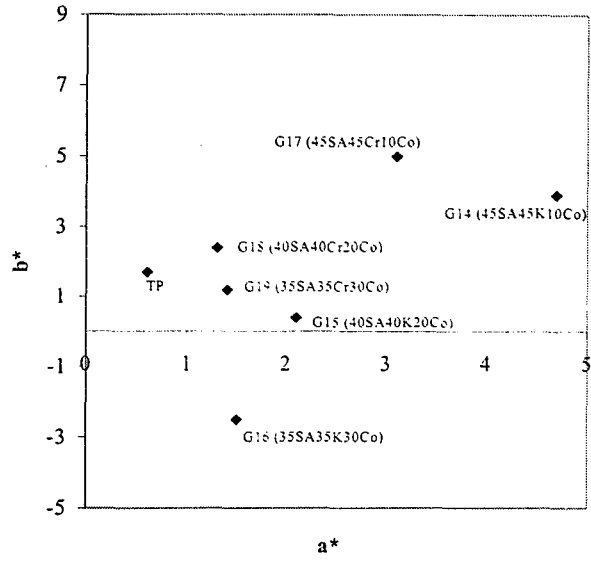
Şekil 4.22. ZnO-MgO-SiO₂ faz diyagramı (Roth 1987).

Ticari Zn-Fe-Cr kahverengi pigmentleri yüksek oranda SiO₂ içermediğinden dolayı villemite fazı mevcut değildir. Fakat atık kullanılarak hazırlanan Zn-Fe-Cr kahverengi pigmentlerinde flotasyon atığından gelen SiO₂'den dolayı villemite fazı da bulunmaktadır. Buna rağmen elde edilen renkler

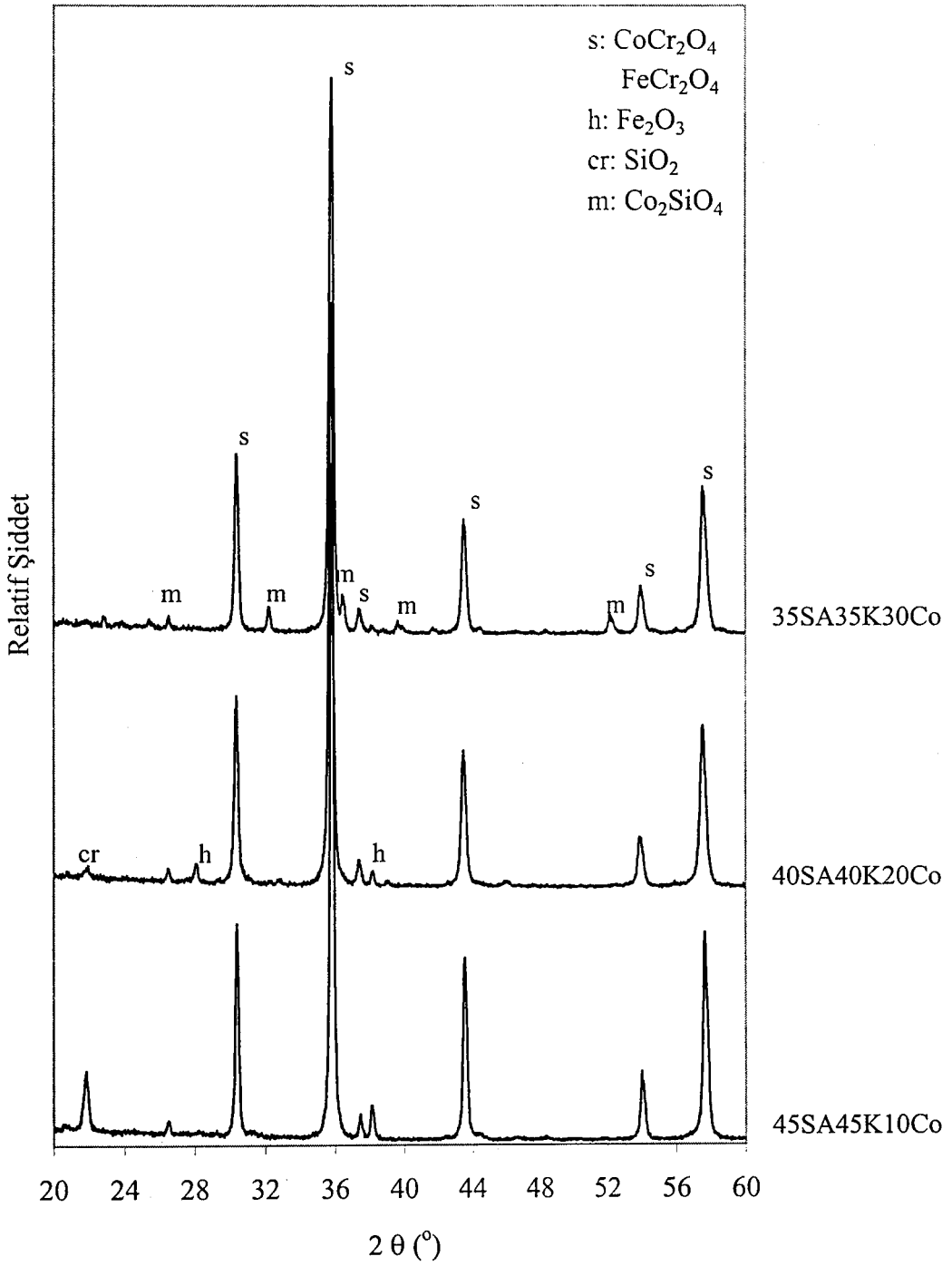
göz önünde bulundurulduğunda Cr_2O_3 ile hazırlanan pigmentlerde villemite fazının olumsuz bir etkisi saptanmamıştır.

Flotasyon atığı, kromit, Cr_2O_3 ve CoO ile hazırlanan pigmentlerle artan CoO oranına bağlı olarak kahverengiden-siyaha değişen renkler elde edilmiştir (Şekil 4.23). Kromit kullanılarak hazırlanan pigmentlerde, düşük CoO (%10) ilavesiyle kahverengi elde edilirken CoO miktarının artmasıyla (%30) mavi-siyah elde edilmiştir. Siyah renkli sırlı yüzeyde özellikle mavi tanecikler gözle ayırt edilmiştir. % 30 CoO içeren mavi pigmentin mavilik değerini gösteren b^* parametresi -2.7 'e düşmüştür. Ayrıca, % 20 ve % 30 CoO içeren pigmentlerin reflektans eğrilerinde mavi bölgede yansımanın olduğu da görülmektedir (Şekil 4.23). CoO oranı arttırıldığında XRD paterninden de görüldüğü üzere CoO 'in tamamı spinel yapıya girememekte fazla gelen CoO 'de atıktan gelen SiO_2 ile reaksiyona girerek ticari pigment olarak ta mevcut bulunan Co_2SiO_4 (olivin) mavisini oluşturmaktadır (Şekil 4.24). Fe_2O_4 - SiO_2 ve CoO faz diyagramından da görüldüğü üzere CoO , Fe_3O_4 ile spinel, SiO_2 ile olivin oluşturabilmektedir (Şekil 4.26).

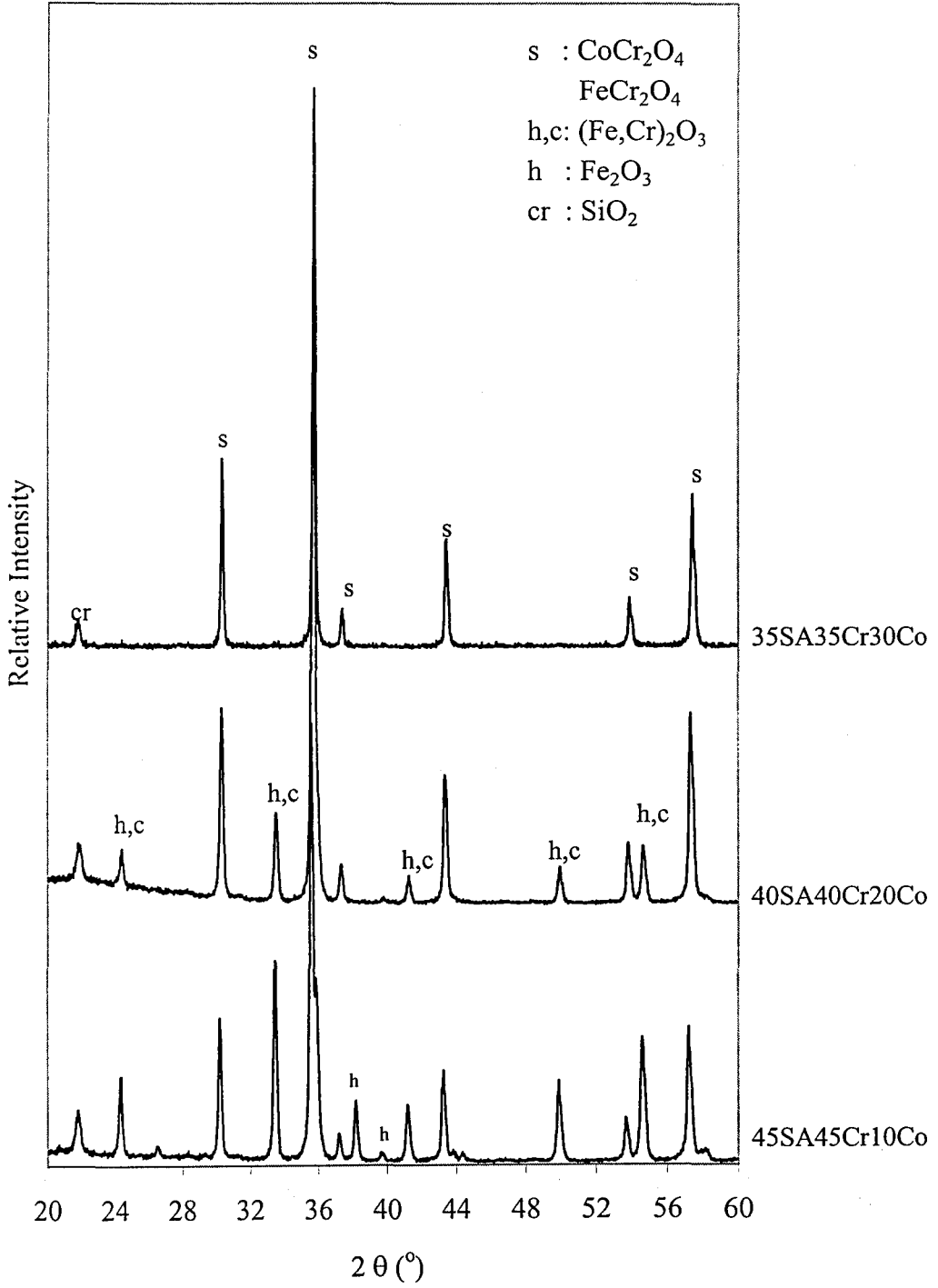
Cr_2O_3 kullanıldığında ise artan CoO miktarına bağlı olarak pigmentlerin içerdiği fazlar değişim göstermektedir. %10 ve 20 CoO ilavesinde, CoO miktarı az olduğundan hematit ve Cr_2O_3 tamamen spinel oluşturamamış ve ortamda hematit fazında kalmıştır. Bu nedenle pigmentlerin kahverengi-siyah olduğu söylenebilir (Şekil 4.23). CoO miktarı % 30'a arttırıldığında tamamen CoCrO_4 ve FeCrO_4 spinel fazları oluşmakta (Şekil 4.25) ve siyah renk elde edilmektedir (Şekil 4.23).



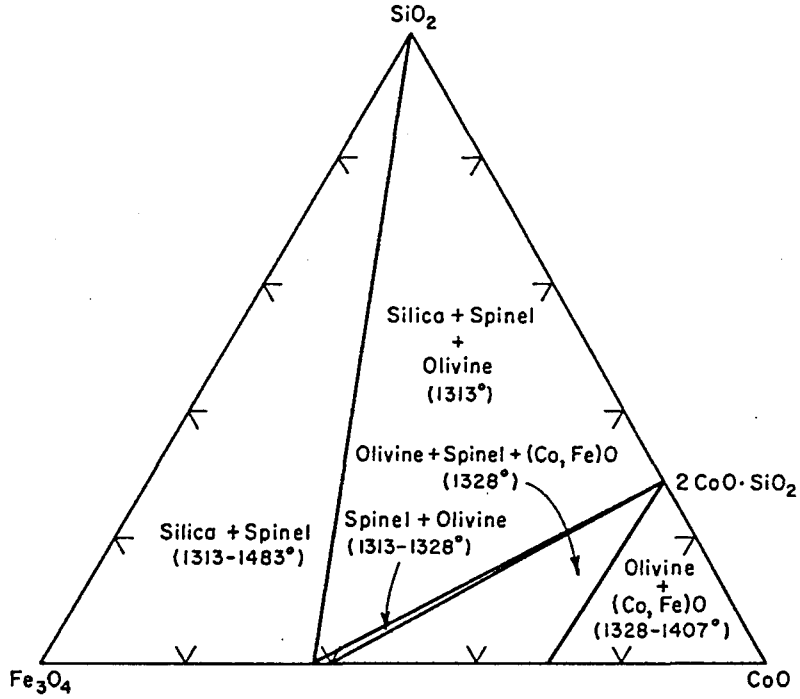
Şekil 4.23. Samsun flotasyon atığı, kromit, Cr_2O_3 ve CoO ile hazırlanan pigmentlerin a^*b^* değişimi ve reflektans eğrileri.



Şekil 4.24. Samsun flotasyon atığı, kromit ve CoO ile hazırlanan ve 1250°C 'de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri



Şekil 4.25. Samsun flotasyon atığı, Cr_2O_3 ve CoO ile hazırlanan ve $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kalsine edilen pigmentlerin XRD paternleri.



Şekil 4.26. $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-CoO}$ faz diyagramı

4.4.5. Maliyet analizi

Ticari olarak mevcut pigmentler pahalı saf oksitlerden üretilmekte ve bu nedenle satış fiyatları yüksek olmaktadır. Ticari Fe-Cr kahverengi pigmentlerinin satış fiyatı ortalama 8500 \$/ton' dur. CoO içeren siyah pigmentlerin fiyatları ise içerdikleri CoO miktarına bağlı olarak değişim göstermektedir.

Burada ülkemizde bol ve ucuz olan limonit ve kromit doğal hammaddeleri veya atıklar kullanılarak Fe-Cr kahverengi pigmentinin tahmini hammadde maliyetinin çıkarılması (Çizelge 4.6) ve ticari pigmentler ile karşılaştırılması yapılmaktadır. Hesaplamalar kahverengi pigmentlerin ağırlıkça % 50 Cr_2O_3 ve % 50 Fe_2O_3 'den oluştuğu varsayılarak yapılmıştır.

Çizelge 4.6. 1 ton Fe-Cr pigmentinin ABD doları (\$) cinsinden yaklaşık hammadde maliyeti

Hammadde	Hammadde fiyatı (\$/ ton)	Saf oksitlerle hazırlanan Pigment maliyeti (\$/ ton)	Doğal hammaddelerle hazırlanan pigment maliyeti (\$/ ton)	Atık ve Cr ₂ O ₃ ile hazırlanan pigment maliyeti (\$/ ton)
Fe ₂ O ₃	2700	1350	-	-
Cr ₂ O ₃	3500	1750	-	1750
Limonit	20	-	10	-
Kromit	200	-	100	-
Flotasyon atığı	-	-	-	-
Toplam		3100	110	1750

Pigment üretiminde elektrik, öğütme, yıkama, işçilik vb. maliyetleri benzer olacağından pigment maliyetini arttıran en önemli unsur başlangıçta kullanılan hammadde maliyetidir. Bu nedenle hammadde maliyetleri değerlendirildiğinde, Fe-Cr kahverengi pigmentinin doğal ve ucuz olan hammaddeler kullanılarak ticari pigmentlere göre çok düşük fiyatlarda üretilebileceği görülmektedir. Özellikle Cr₂O₃ maliyeti arttırmaktadır. Buna rağmen flotasyon atığı ile saf Cr₂O₃ kullanılsa dahi maliyet önemli derecede azalacaktır.

5. SİYAH VE KAHVERENGİ PİGMENTLERİN ÜRETİMİ VE PORSELEN KARODA (GRANİT) UYGULAMALARI

Seramik sektörü sürekli kendini yenileme ve yeni ürünler geliştirme çabası içerisinde. Son yıllarda geliştirilen ürünler arasında porselen karolar önemli bir yer tutmaktadır. Porselen karolar kil, feldispat ve kuvars karışımlarının 1220°C'de hızlı pişirilmesiyle elde edilir ve ürün müllit, kuvars ve camı fazdan oluşur (ICS 2003).

Porselen karoların doğal renkle üretiminin yanı sıra renkli üretimi de gerçekleştirilmektedir. Seramik sırları için üretilen pigmentler porselen karolarda da kullanılmaktadır. Fakat porselen karolar için üretilen Fe-silikat kırmızısı gibi bazı pigmentler seramik sırlarında renk özelliğini kaybeder.

Üretilen porselen karoların kalınlığının 7 mm ve ağırlığının 20 kg/m² civarında olduğu düşünüldüğünde, kullanılacak olan pigmentin miktarı ve getireceği maliyet yüksektir. Ürün özelliği ve rengine bağlı olarak genellikle ürünün m²' sine 0.1-1.5 kg pigment kullanılmaktadır. Bu nedenle nikel, kobalt, kalay, krom vb. içeren pahalı pigmentlerin maliyeti ve ürüne yansıyan maliyeti önem kazanmaktadır (ICS 2003).

Doğal hammadde olan kromit, gri renk tonlarının eldesinde % 2 oranında, daha koyu siyah renkler elde edilmek istenirse %95 kromit % 5 CoO karışımı halinde kullanılabilir (ICS 2003). Ayrıca Gres de Thiviers adı verilen yaklaşık % 85 oranında SiO₂ ve % 15 oranında Fe₂O₃ içeren doğal bir hammadde porselen karolarda pembe-kırmızı renkleri vermektedir (Gultieri 2002, ICS 2003). Porselen karoların renklendirilmesinde, doğal Fe₂O₃, MnO₂ gibi doğal oksitler de kullanılmasına rağmen, kimyasal kararlılığı ve üstün renk özelliklerinden dolayı sentetik pigmentler daha çok tercih edilmektedir.

Porselen karolarda kullanılan kahverengi ve siyah pigmentler Fe-Cr sisteminden oluşmaktadır. Bu pigmentler seramik sırda kahverengi verirken porselen karolarda siyah renklidir. Bu nedenle seramik sırlarında kullanılan siyah pigmentlerde mutlaka CoO veya NiO içeren karmaşık spineller gerekirken porselen karolarda CoO içermeyen Fe-Cr hematit yada spinelleri kullanılmaktadır (SCI 2003).

Bu bölümde, öncelikle seramik sektöründe kullanılan ve ticari olarak mevcut bulunan siyah ve kahverengi pigmentlerin kompozisyon ve faz analizleri yapıldıktan sonra, benzer özelliklerde çeşitli Fe (atık Fe tozları, hematit, Samsun bakır flotasyon atığı) ve Cr (kromit, Cr_2O_3 ve ferrokrom) kaynaklarıyla pigment üretimi yapılmış ve üretilen pigmentlerle renklendirilen porselen karoların renk özellikleri incelenmiştir.

5.1. Ticari Pigmentlerin Karakterizasyonu

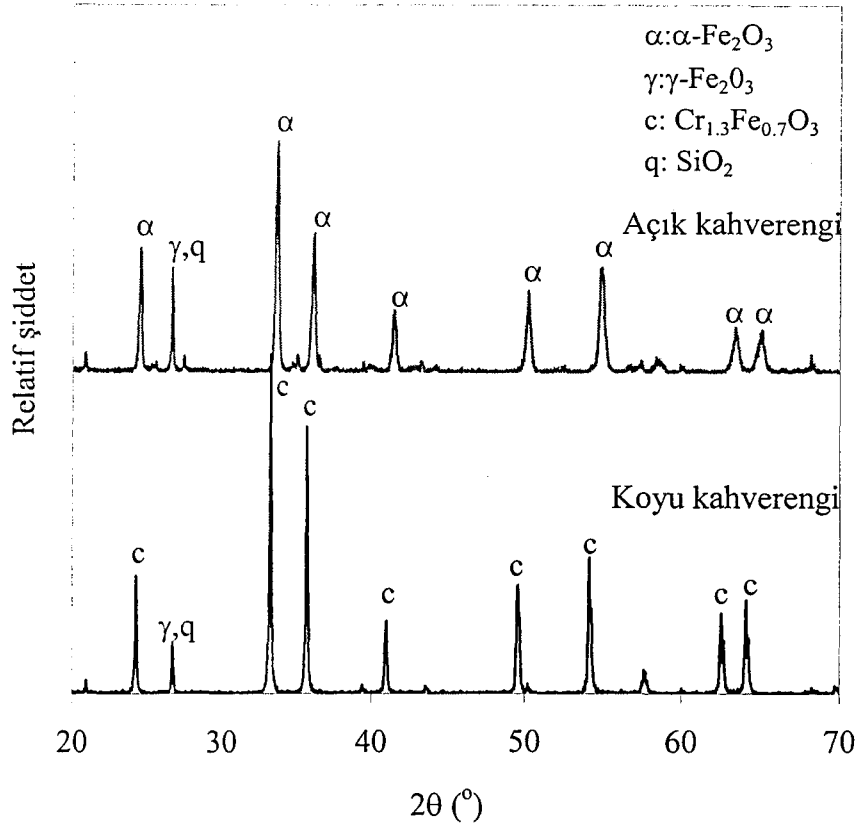
5.1.1. Kahverengi pigmentler

Ticari olarak porselen karo üretiminde kullanılan kahverengi pigmentlerin kimyasal analizleri EDX ile yapılmıştır (Çizelge 5.1). Açık kahverengi pigment, ağırlıklı olarak Fe_2O_3 içerirken, koyu kahverengi (CPN43) pigment Fe_2O_3 'ün yanı sıra % 34 civarında Cr_2O_3 , % 17 Al_2O_3 ve % 14 SiO_2 içermektedir. Bu pigmentlerin hazırlanmasında kullanılan olası kaynaklarda Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Kahverengi pigmentlerin EDX ile belirlenen elementel analizlerden hesaplanan kimyasal analizleri

	Açık Kahverengi	Koyu Kahverengi
MgO	0.3	-
Al_2O_3	4.8	16.8
SiO_2	11.8	13.7
Cr_2O_3	0.1	34.0
Fe_2O_3	82.8	34.6
Olası kaynaklar	Saf $Fe_2O_3+SiO_2+ Al_2O_3$	Saf $Cr_2O_3+Limonit+ Al_2O_3$

Ticari olarak porselen karoların renklendirilmesinde kullanılan kahverengi pigmentlerin içerisindeki fazlar ise XRD analiziyle tespit edilmiştir. Açık kahverengi ve koyu kahverengi pigmentlerin XRD analizi Şekil 5.1'de verilmiştir. Açık kahverengi pigmentin $\alpha-Fe_2O_3$ fazından oluştuğu ve serbest kuvars içerdiği görülmektedir. Koyu kahverengi pigment ise, $Cr_{1,3}Fe_{0,7}O_3$ ve serbest kuvars fazlarını içermektedir. Cr, Fe ile reaksiyona girerek Fe_2O_3 kristal fazında katı eriyik oluşturmuştur.



Şekil 5.1. Ticari kahverengi pigmentlerin XRD paternleri.

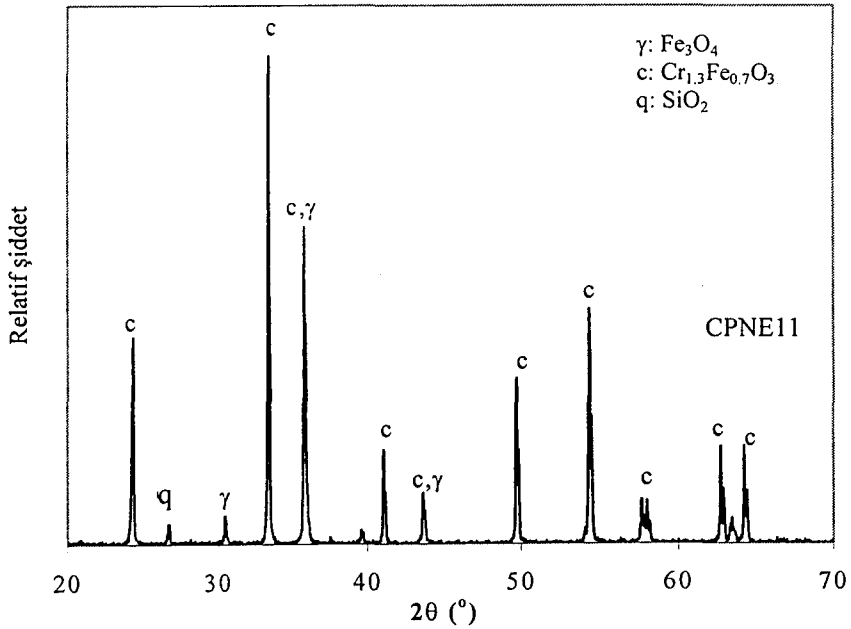
5.1.2. Siyah pigmentler

Ticari olarak porselen karo üretiminde kullanılan siyah pigmentlerin kimyasal analizleri EDX ile belirlenmiştir (Çizelge 5.2). Fe-Cr'dan oluşan siyah pigmentler % 50-60 Fe_2O_3 'ün yanısıra % 32-36 oranında Cr_2O_3 içermektedir. Ayrıca, bu çizelgede porselen karo sır ve bünyelerinde kullanılan K2306 siyah pigmentinin de kimyasal analizi verilmiştir ve bu pigment yüksek oranda NiO içermektedir.

Çizelge 5.2. Siyah pigmentlerin EDX ile belirlenen elementel analizlerinden hesaplanan kimyasal analizleri

	Siyah CPNE11	Siyah CP189	Siyah CK33535	Siyah K2306
MgO	2.1	0.6	0.4	-
Al ₂ O ₃	3.4	0.9	2.7	1.8
SiO ₂	7.9	1.8	1.3	15.7
CaO	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	32.7	34.9	36.5	30.0
Fe ₂ O ₃	53.9	61.8	59.1	28.5
ZnO	-	-	-	-
CoO	-	-	-	0.3
NiO	-	-	-	23.7
Olası kaynaklar	FeSO ₄ , atık Fe, kromit	Saf oksitler	Saf oksitler	Limonit+Cr ₂ O ₃ +NiO

Ticari olarak mevcut bulunan ve porselen karoların renklendirilmesinde kullanılan siyah pigmentlerin içerisindeki fazlar ise XRD analiziyle tespit edilmiştir. CPNE11 kodlu pigmentin XRD analizi Şekil 5.2'de verilmiştir. CPNE11 pigmenti, Cr_{1.3}Fe_{0.7}O₃ fazı, γ-Fe₂O₃ ve serbest kuvars fazı içermektedir.



Şekil 5.2. Ticari siyah pigmentin XRD paterni

5.1.3. Ticari pigmentlerin fiyatı

Bu çalışmada pigment üretimi gerçekleştirilmeden önce ticari pigmentlerin fiyatları konusunda bir ön çalışma yapılmıştır. Çeşitli seramik üreticilerinden temin edilen ticari pigmentlere ait fiyatlar Çizelge 5.3’de verilmiştir.

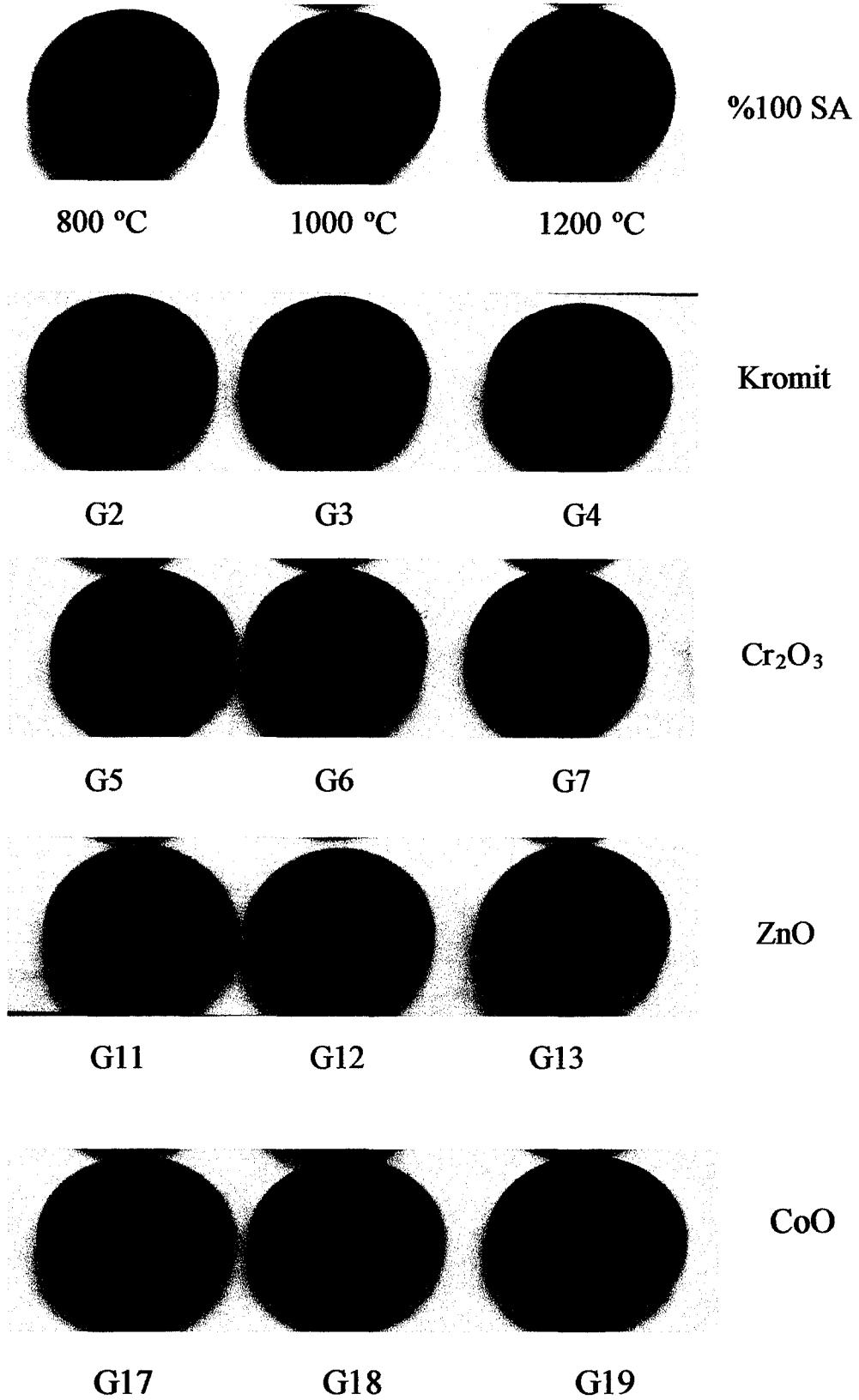
Çizelge 5.3. Ticari pigmentlerin ortalama satış fiyatları

Firma	Renk	Fiyat (\$/kg)
A	Kahverengi	1.64
	Siyah	1.78
	Siyah (NiO içerikli)	8.20
B	Kahverengi	1.50
	Siyah	2.0

Satış karları en az % 20 olarak düşünülürse ve nakliye ücretleri de ihmal edilirse işletme giderlerinin de maliyetin yarısını oluşturduğu kabul edilirse ortalama olarak siyah pigmentin maliyetinin 0.8 \$/kg ve kahverenginin ise 0.7 \$/kg olduğu tahmin edilebilir.

5.2. Samsun flotasyon atığı ile üretilen pigmentler

Bölüm 4’de, Samsun flotasyon atığı, kromit, Cr_2O_3 , ZnO ve CoO ile hazırlanan çeşitli pigmentlerin karakterizasyonu yapılmış ve şeffaf sırda oluşturduğu renkler incelenmiştir. Ayrıca hazırlanan bu pigmentlerin porselen karolarda da renklendirici olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu nedenle porselen karoya ağırlıkça % 3 oranında pigment ilavesi yapılarak renkli karolar 1220 °C’de pişirilmiştir. Hazırlanan pigmentleri içeren porselen karolar Şekil 5.3’de, bu renkli karoların $L^*a^*b^*$ değerleri ise Çizelge 5.4’de verilmiştir.



Şekil 5.3. Kompozisyonları Çizelge 4.4’de (68.sayfa) verilen pigmentlerin porselen karoda oluşturduğu renkler

Çizelge 5.4. %3 oranında pigment içeren porselen karoların L*a*b* değerleri

Numune	L*	a*	b*	Renk
G1 (100SA)	45.2	2.6	2.4	-
G2 (90SA10K)	39.0	2.1	1.7	Kahverengi
G3 (70SA30K)	36.7	1.4	1.8	Kahverengi
G4 (50SA50K)	33.9	1.6	0.8	Kahverengi
G5 (90SA10Cr)	38.4	3.1	2.3	Kahverengi
G6 (70SA30Cr)	35.8	2.4	2.5	Kahverengi
G7 (50SA50Cr)	35.5	2.3	2.5	Koyu kahverengi
G8 (40SA40K20Zn)	46.7	3.9	9.6	Kahverengi
G9 (40SA40K20Zn)	56.4	2.9	9.5	Kahverengi
G10 (40SA40K20Zn)	50.0	5.6	10.9	Kahverengi
G11 (40SA40Cr20Zn)	37.7	4.8	6.9	Kahverengi
G12 (35SA35Cr30Zn)	49.5	7.7	17.9	Sarı-kahverengi
G13 (25SA25Cr50Zn)	50.0	10.4	16.9	Turuncu kahverengi
G14 (45SA45K10Co)	39.1	-0.4	4.2	Kahve-siyah
G15 (40SA40K20Co)	36.6	-2.7	1.1	Yeşil-siyah
G16 (35SA35K30Co)	36.5	-2.9	-0.4	Yeşil-siyah
G17 (45SA45Cr10Co)	33.1	-1.1	0.8	Siyah
G18 (40SA40Cr20Co)	32.7	-2.9	0.6	Siyah
G19 (35SA35Cr30Co)	32.5	-3.4	-0.8	Yeşil-siyah
TP Kahve (Zn-Fe-Cr)	-	-	-	Kızıl kahverengi
TP Kahve (Fe-Cr)	33.9	4.7	3.9	Koyu kahverengi
TP Siyah (Fe-Cr)	32.2	0.8	0.1	Siyah

Flotasyon atığı, kromit ve Cr_2O_3 ile hazırlanan pigmentler porselen karolarda benzer sonuçlar vermiştir. Cr_2O_3 kullanıldığında kromite göre a^* ve b^* değerleri çok az artmıştır.

ZnO miktarına bağlı olarak porselen karolarda da sarı-kahveden turuncu kahverengiye uzanan renkler görülmüştür. ZnO, kırmızılığı ifade eden a^* ve sarılığını ifade eden b^* parametrelerinde önemli bir artışa neden olmuştur. flotasyon atığı, kromit ve ZnO ile hazırlanan pigmentlerin (G8, G9 ve G10) renk şiddeti Flotasyon atığı, Cr_2O_3 ve ZnO ile hazırlanan pigmentlere (G11, G12 ve G13) göre daha düşük ve renklerinin gri-kahverengi olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 5.4). Daha önceki bölümde de belirtildiği üzere pigmentlerin içermiş olduğu fazların farklı olması ve kromit kullanıldığında daha fazla safsızlığın gelmesi renk farklılıklarına neden olmuş olabilir.

CoO içeren pigmentlerde CoO içeriğine bağlı olarak farklı tonlarda siyah renkler elde edilmiştir. Kromit ile hazırlanan pigmentlerin (G14, G15 ve G16) renk şiddetleri Cr_2O_3 ile hazırlanan pigmentlere göre daha düşük olup nötr siyah elde edilememiştir.

Cr_2O_3 ile hazırlanan pigmentlerde, düşük CoO içeriğinde (G17) nötr siyah renk elde edilirken CoO miktarı arttıkça (G19) yeşil-siyaha kaymıştır. Siyah renk elde etmek için seramik sırda yüksek CoO gerekirken porselen karolarda düşük CoO içeriği (G17) olumlu sonuç vermiştir. G19 pigmentinde yüksek CoO içeriğinde a^* ve b^* negatif değerlere ulaşmıştır (32.5/-3.4/-0.8) ve renk yeşil-siyah olmuştur. Sonuçlardan da görüldüğü üzere sırda kullanılacak siyah pigmentte CoO kullanılması zorunlu olmasına rağmen porselen karolarda yüksek CoO içeren pigmentlerin kullanılmasına gerek yoktur.

5. 3. Atık Fe tozu ile pigment üretimi

Ticari kahverengi pigmentlerin EDX analiziyle belirlenen kimyasal kompozisyonları incelendiğinde açık kahverengi pigment demir oksitten, koyu kahverengi ise demir-krom oksitlerinden oluşmaktadır (Çizelge 5.1). Bu kompozisyonlara benzer şekilde oluşturulan ve atık Fe tozu, kromit ve Cr_2O_3 ile hazırlanan pigment kompozisyonlarının EDX analizleri Çizelge 5.5’de verilmiştir.

Çizelge 5.5. 1250 °C’de kalsine edilen pigmentlerin EDX ile belirlenen elementel analizlerden hesaplanan kimyasal analizleri

	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
% 100 Fe tozu/ 1100°C	0.6	1.4	9.4	0.4	0.3	87.9
% 94 Fe tozu + %5 Kromit	0.9	4.0	10.1	0.2	2.4	80.9
% 90 Fe tozu + % 10 Kromit	1.9	5.1	12.7	0.3	4.5	75.4
% 80 Fe tozu + % 20 Kromit	3.9	8.3	14.3	0.4	8.3	64.7
% 70 Fe tozu + % 30 Kromit	5.0	7.5	10.4	0.3	13.4	68.4
% 60 Fe tozu + % 40 Kromit	6.2	7.4	13.0	0.4	15.8	57.0
% 38 Fe tozu + % 62 Kromit	11.0	10.5	11.9	0.2	26.8	39.3
% 70 Fe tozu + % 30 Cr ₂ O ₃	0.4	0.9	6.6	0.2	30.0	61.5
% 62 Fe tozu + % 38 Cr ₂ O ₃	0.4	0.9	5.8	0.2	37.8	54.9
Açık kahverengi	0.3	4.8	11.8	-	0.2	82.7
Koyu kahverengi	-	16.8	13.7	-	34.0	34.6
Siyah (CPNE11)	2.1	3.4	7.9	-	32.6	53.8
Siyah (CPNE189)	0.6	0.9	1.8	-	34.4	61.8
Siyah (CK35535)	0.4	2.7	1.1	-	36.5	59.1

Ticari açık kahve pigmenti ile %100 Fe tozu ile hazırlanan pigment kompozisyonu benzerlik göstermektedir. % 70 Fe tozu + % 30 Cr₂O₃ karışımı ile hazırlanan pigment CP189 siyahı, % 62 Fe tozu + % 38 Cr₂O₃ karışımı ile hazırlanan pigment ise CPNE11 siyahının kompozisyonuna benzerdir.

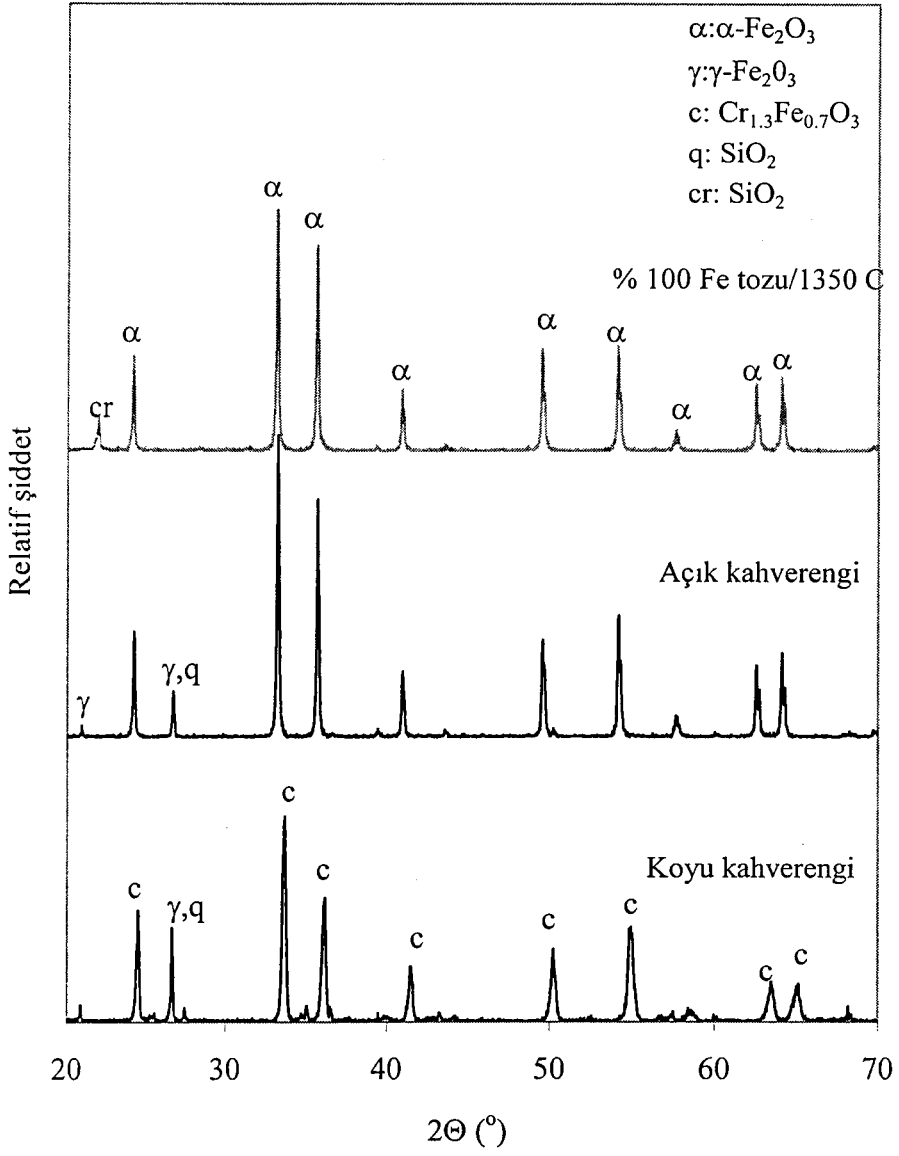
Fe tozları ve Cr₂O₃’in farklı oranlarda karışımları ile hazırlanan ve kimyasal kompozisyonları ticari pigmentlere benzeyen pigmentlerin XRD

analizleri yapılmıştır. Kahverengi pigmentler için XRD paternlerinin karşılaştırılması Şekil 5.4'de ve siyah pigmentlerin karşılaştırılması ise Şekil 5.5 ve 5.6'da verilmiştir.

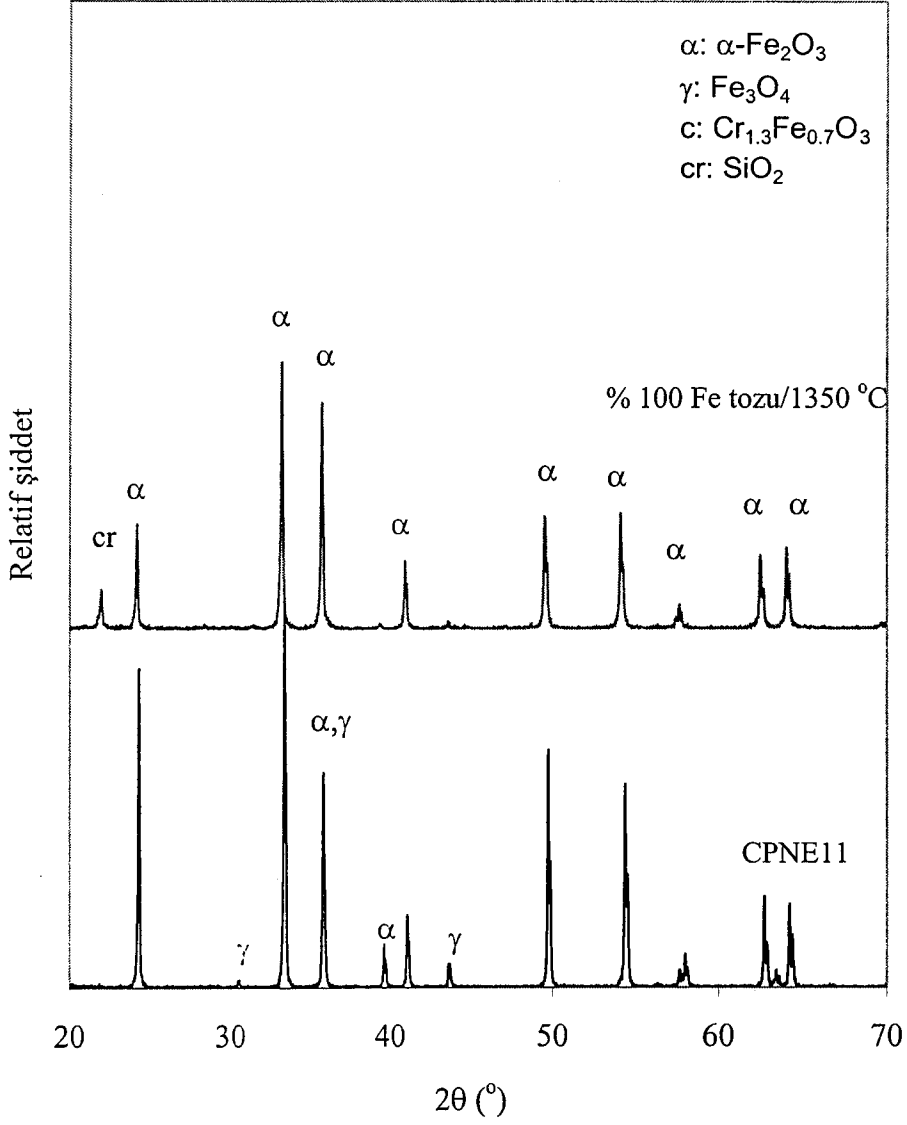
% 100 Fe tozu ile hazırlanan pigment ile açık kahve pigmentini oluşturan fazlar her ikisinde de aynı olup α - Fe_2O_3 içermektedir. %100 Fe tozu içeren pigmentte ise az miktarda serbest kuvars pikleri de yer almaktadır (Şekil 5.4). Bu sonuçları EDX analizleri de desteklemektedir (Çizelge 5.5).

%100 Fe tozu ile hazırlanan pigmentin XRD paterni, CPN43 pigmentinin XRD paternine de benzemesine rağmen CPN43 pigmentinin diğerlerinden farklı olarak Fe_2O_3 kristal fazında $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ katı eriyiğini oluşturduğu tespit edilmiştir. Çünkü CPN43 pigmenti % 34 oranında Cr_2O_3 içermektedir.

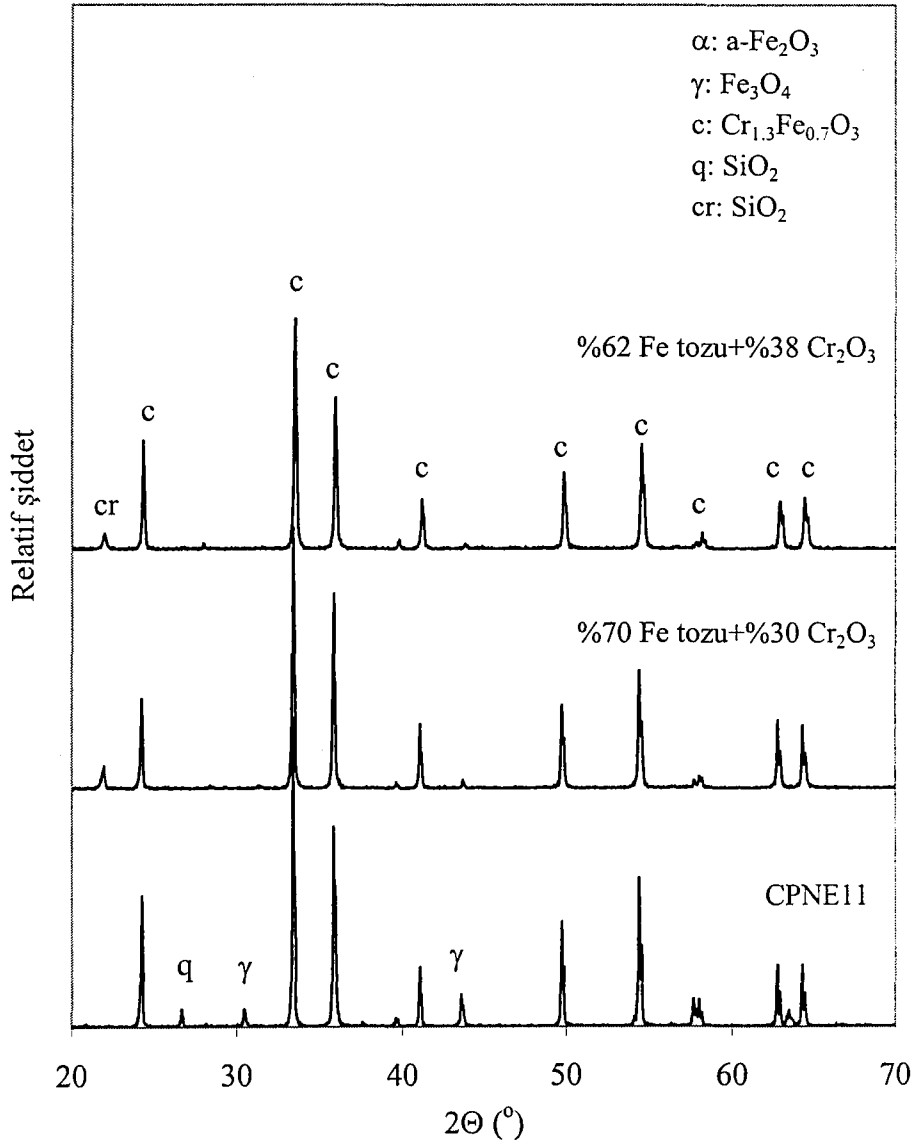
Şekil 5.5'de, % 100 Fe tozu ile hazırlanan pigment ile CPNE11 siyah pigmentinin XRD paternleride benzerlik göstermektedir. Kompozisyon olarak ticari siyah pigmentine en yakın olan % 62 Fe tozu + % 38 Cr_2O_3 ve % 70 Fe tozu + % 30 Cr_2O_3 pigmentlerinin XRD paternleri CPNE11 siyah pigmenti ile aynıdır ve $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ fazından oluşmaktadır. Fakat, CPNE11 pigmenti, çok az miktarda γ - Fe_2O_3 fazı da içermektedir (Şekil 5.6).



Şekil 5.4. % 100 Fe tozu ile hazırlanan pigment ve ticari kahverengi pigmentlerinin XRD paternleri.

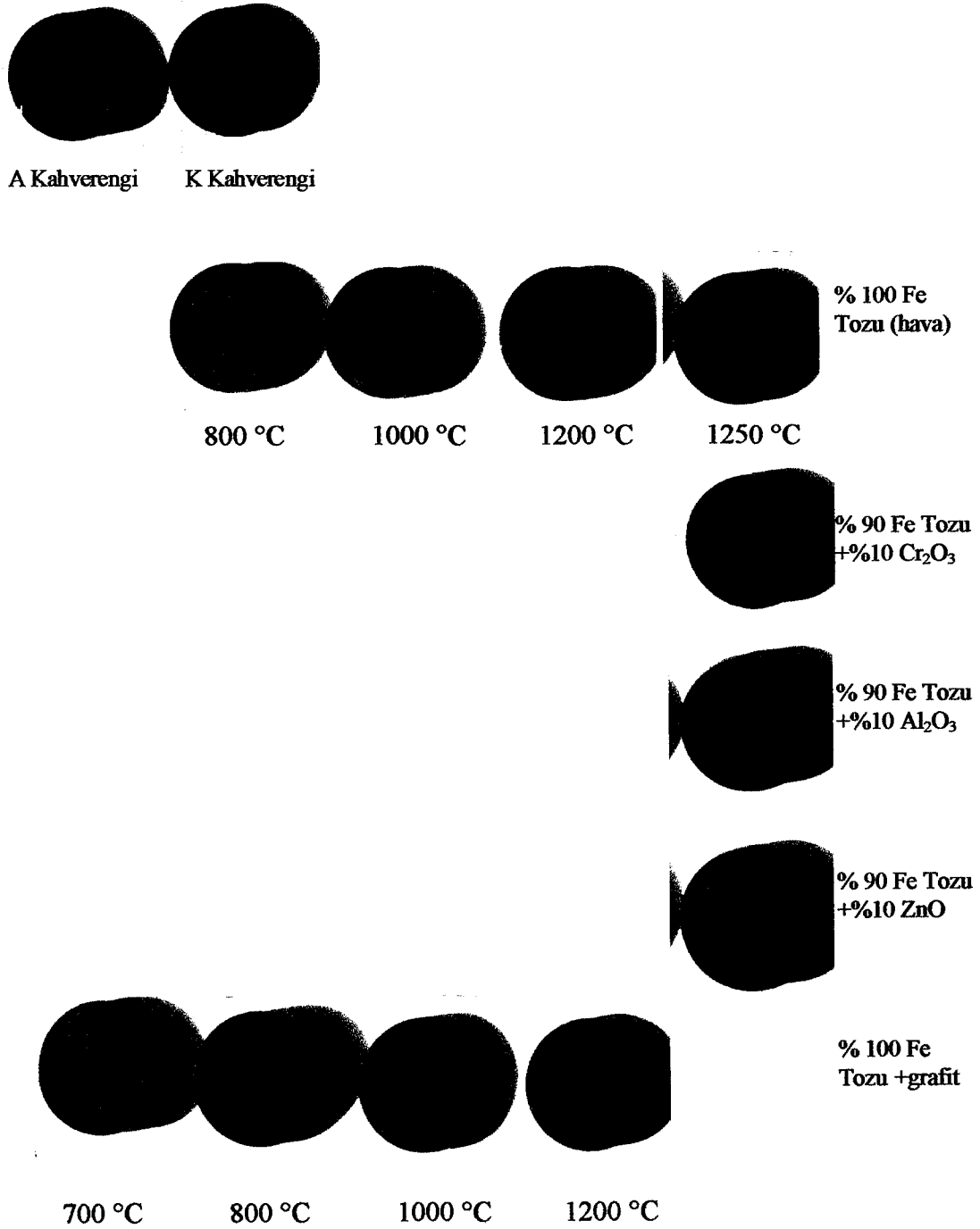


Şekil 5.5. % 100 Fe tozu ile hazırlanan pigment ile ticari siyah pigmentin (CPNE11) XRD paternleri.



Şekil 5.6. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan pigmentler ile ticari siyah pigmentin XRD paternleri.

Ağırlıkça % 4 oranında farklı sıcaklıklarda kalsine edilen atık Fe tozlarıyla renklendirilen porselen karolar Şekil 5.7'de verilmiştir. Elde edilen renklerin $L^*a^*b^*$ değerleri ölçülmüş ve ticari pigmentler ile karşılaştırılması yapılmıştır (Çizelge 5.6).



Şekil 5.7. Farklı sıcaklıklarda ve atmosfer koşullarında kalsine edilen % 100 Fe tozunun porselen karodaki renkleri.

Çizelge 5.6. Üretilen pigmentler ile ticari kahve pigmentlerin porselen karo bünyesinde verdikleri renklerin L*a*b* değerleri

	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	L*	a*	b*	ΔE(K)
Açık kahverengi	-	34.1	8.2	6.4	
Koyu kahverengi	-	33.8	4.7	3.8	
% 100 Fe tozu	800	40.1	5.8	4.3	6.4
% 100 Fe tozu	900	51.1	3.1	3.6	8.5
% 100 Fe tozu	1000	45.4	2.2	1.4	5.6
% 100 Fe tozu	1100	38.8	3.3	1.8	12.1
% 100 Fe tozu	1200	40.1	3.1	2.8	13.2
% 100 Fe tozu	1250	40.5	3.6	4.6	13.9
% 100 Fe tozu	1350	41.6	7.3	5.9	17.4

Kimyasal kompozisyonları (Çizelge 5.5) ve XRD paternleri (Şekil 5.4) birbirine benzemesine rağmen açık kahverengi pigment ve %100 Fe tozu ile hazırlanan pigmentin L*a*b* değerlerinin farklı olduğu görülmektedir. 900 ve 1000 °C’de kalsine edildiğinde açık kahverenginin renk parametrelerinden uzaklaşmıştır. 700 °C’de kalsine edilen pigmentleri içeren porselen karoların yüzeyinde kabartılar gözlenmiştir (Şekil 5.7). Bu sıcaklıkta oksitlenme tam olarak gerçekleşmediğinden porselen karoların pişirimi sırasında pigmentte ağırlık artışına neden olan oksitlenme reaksiyonları tamamlanmakta ve yüzeyde kabartılar oluşturmaktadır.

Hematit sır ve porselen bünye içerisinde hızla çözünür ve sarı-gri renk verir. % 100 Fe tozu kalsine edildiğinde oksitlenerek hematit fazına dönüşmektedir. Porselen karo bünyesinde kullanıldığında 1210 °C’de çözünerek kırmızı-kahve rengini kaybetmektedir. Redükleyici ortamda demir değişik oksit formlarında (FeO, Fe₃O₄ ve Fe₂O₃) bulunabilmektedir. Bu oksit formlarının yüksek sıcaklıkta kararlılığı ve difüzyon özellikleri farklılık göstermektedir (Kubaschewski ve Hopkins 1967; Buxbaum 1998). Bu nedenle grafit tozu kullanılarak kısmen redükleyici atmosfer oluşturulmuştur. Fe tozunun 800°C’de grafit tozu ilavesiyle kalsinasyonu ve hava ortamında kalsinasyonu ile elde edilen pigmentlerin porselen karo bünyesindeki sonuçları oldukça farklılık göstermiştir (Şekil 5.7). % 100 Fe tozunun grafit ile redükleyici ortamda kalsine edilmesiyle

hazırlanan pigmentin $L^*a^*b^*$ değeri koyu ve açık kahverengi pigment arasında yer almaktadır (Çizelge 5.7). Bu sonuçlar değerlendirildiğinde kahverengi pigmentler için grafit tozu ile 800 °C de kalsinasyon işleminin uygun olduğuna karar verilmiştir.

Çizelge 5.7 Farklı sıcaklıklarda grafit tozu ile kalsine edilen kahverengi pigmentlerin granit bünyedeki renk özellikleri

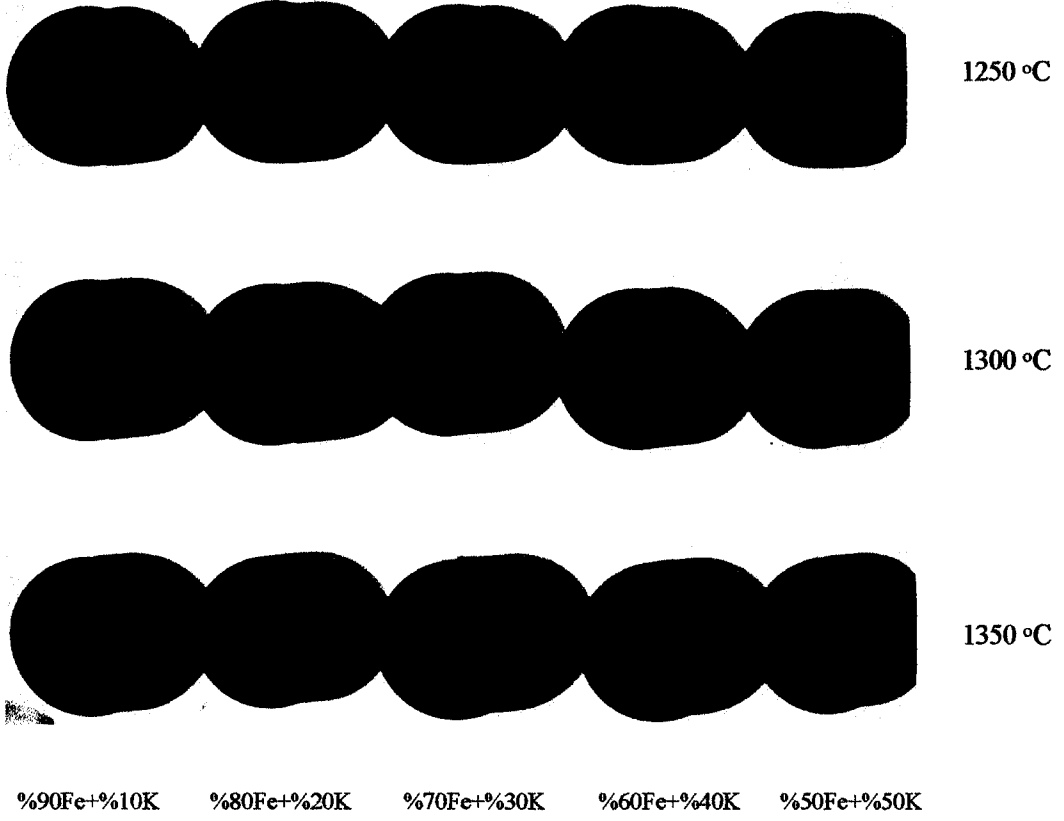
Pigment	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	L*	a*	b*	ΔE (K)
Açık kahverengi	-	34.1	8.2	6.4	
Koyu kahverengi	-	33.8	4.8	3.9	
%100 Fe tozu	700	45.0	2.2	1.5	11.7
%100 Fe tozu	800	38.0	4.9	4.7	5.3
%100 Fe tozu	1000	40.6	2.4	0.9	7.7
%100 Fe tozu	1100	38.2	4.3	3.5	4.4
%100 Fe tozu	1200	37.9	5.2	3.2	4.2

Fe tozuna ayrı ayrı % 10 Al_2O_3 , ZnO ve Cr_2O_3 ilaveleri yapılmış ve 1250 °C'de kalsine edilmiştir (Şekil 5.7). Fe tozuna %10 ZnO ve Al_2O_3 ilavesiyle, 1250 °C'de kalsine edilen % 100 Fe tozununa göre a^* ve b^* değerleri artmıştır (Çizelge 5.8) fakat istenilen kahverengine ulaşamamıştır.

Çizelge 5.8. %10 ZnO, Al_2O_3 ve Cr_2O_3 ilavesiyle, 1250 °C'de kalsine edilen Fe tozunun $L^*a^*b^*$ değerleri

	L*	a*	b*	ΔE (A)	ΔE (K)
Açık kahverengi (A)	34.1	8.2	6.4		
Koyu kahverengi (K)	33.8	4.7	3.8	4.3	
% 90 Fe tozu + % 10 Al_2O_3	42.1	3.7	2.9	9.7	8.3
% 90 Fe tozu + % 10 Cr_2O_3	37.6	1.5	1.3	9.2	5.6
% 90 Fe tozu + % 10 ZnO	40.5	3.8	2.8	8.5	6.8

Fe tozu ile kromit farklı oranlarda karıştırılarak 1300 °C'de kalsine edilmiş ve porselen karoda % 4 oranında kullanılmıştır (Şekil 5.8). Renkli porselen karoların $L^*a^*b^*$ değerleri Çizelge 5.9'da verilmiştir.



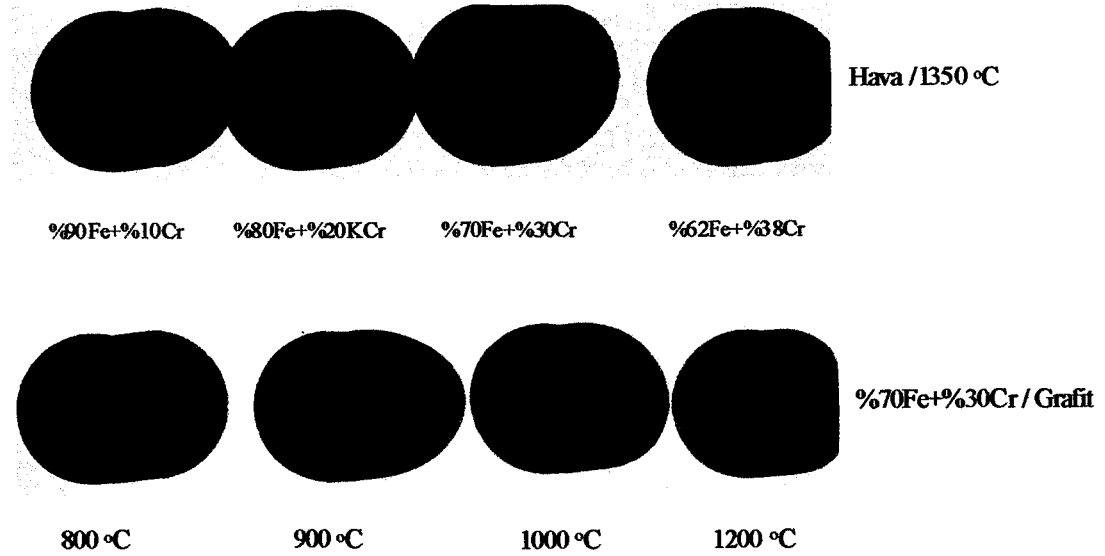
Şekil 5.8 Farklı kompozisyonlarda ve sıcaklıklarda hazırlanan pigmentlerin porselen karodaki renkleri (Fe:Fe tozu, K:Kromit).

Çizelge 5.9. 1300 °C'de kalsine edilen Fe tozu ve kromit karışımlarının porselen karo bünyesindeki L*a*b* değerleri

	L*	a*	b*	$\Delta E(K)$	$\Delta E(S)$
Koyu kahverengi (K)	33.8	4.7	3.8		
CK33535 (S)	32.3	1.2	0.3		
% 94 Fe tozu + % 5 Kromit	35.7	1.7	1.4	5.6	4.4
% 90 Fe tozu + % 10 Kromit	35.4	2.1	1.5	4.9	4.5
% 80 Fe tozu + % 20 Kromit	34.9	2.6	1.6	3.6	4.1
% 70 Fe tozu + % 30 Kromit	33.8	2.3	1.7	3.3	3.2
% 60 Fe tozu + % 40 Kromit	33.7	2.1	1.7	3.2	3.1
% 50 Fe tozu + % 50 Kromit	33.2	2.4	2.1	3.5	3.3
% 38 Fe tozu + % 62 Kromit	32.8	1.9	1.4	4.2	2.3

Fe tozu ile birlikte artan oranlarda kromit kullanıldığında kahve ağırlıklı siyah renk elde edilmektedir. Kromit içerisinde bulunan bazı safsızlıklar (MgO, SiO₂ vb.) siyah renk oluşumunu engellemiş olabilir. Daha önce yapılan çalışmalarda CoO içeren siyah boyalarda CoO miktarını azaltmak için MgO ve Al₂O₃ ilavesi yapılmış ve ilave edilen MgO miktarı arttıkça rengin kahveye dönüştüğü tespit edilmiştir (Calbo ve ark. 2002). Demir-krom bileşimine sahip siyah pigmentlerde MgO, ZnO, Al₂O₃ gibi oksitler renk şiddetini ve tonunu etkilemektedir. Bu nedenle siyah renk eldesinde kromit yerine saf Cr₂O₃ kullanılmasının daha etkin olacağı düşünülebilir.

Farklı oranlarda atık Fe tozları ile saf Cr₂O₃ karıştırılarak hazırlanan pigment içeren renkli porselen karoların (Şekil 5. 9) L*a*b* değerleri ile ticari siyah pigmentler karşılaştırıldığında (Çizelge 5.10) ticari siyah pigmentlerin L*a*b* değerlerine yaklaşılmıştır. Özellikle % 62 Fe tozu + % 38 Cr₂O₃ ve % 70 Fe tozu + % 30 Cr₂O₃ kompozisyonlarıyla hazırlanan pigmentlerin sonuçları ticari pigmentlere oldukça yakındır fakat tam siyah olarak değil, kahve-siyah olarak adlandırılabilir.



Şekil 5.9. Farklı kompozisyonlarda Fe tozu ve Cr₂O₃ ile hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen pigmentlerin porselen karodaki renkleri.

Çizelge 5.10. 1250°C’de kalsine edilen pigmentler ile ticari siyah pigmentlerin porselen karo bünyesinde verdikleri L*a*b* değerleri

	L*	a*	b*	ΔE(A)	ΔE(B)
CPNE11 (A)	31.8	0.7	-0.3		
CK33535 (B)	32.3	1.2	0.3		
% 90 Fe tozu + % 10 Cr ₂ O ₃	37.6	1.5	1.3	9.2	7.9
% 80 Fe tozu + % 20 Cr ₂ O ₃	37.3	0.9	1.3	5.7	4.3
% 80 Fe tozu + % 20 Cr ₂ O ₃ /2.Kal.	38.0	0.4	-0.1	6.3	5.9
% 70 Fe tozu + % 30Cr ₂ O ₃	36.3	0.9	0.9	4.7	3.9
% 62 Fe tozu + % 38Cr ₂ O ₃	33.0	1.3	1.1	1.9	1.2

Bu kompozisyonlarda hazırlanan pigmentlerin EDX (Çizelge 5.5) ve XRD analizleri (Şekil 5.6) çok benzer olmasına rağmen renk özellikleri farklılık göstermektedir. Dolayısıyla meydana gelen renk farklılıklarının kompozisyon veya oluşan fazlarla ilgili olmadığı düşünülebilir. Bu nedenle, proses ile ilgili çeşitli denemeler yapılmıştır. Kalsinasyon sonrası yoğunlaşan tozlar kırıldığında iç kısımlarda kahverengi ve dış kısımlarda siyah renkli bölgelerin olduğu tespit edilmiştir. Kalsinasyon sırasında gerçekleşen reaksiyonların her bölgede eşit olmadığı düşünülerek 1350 °C’de % 80 Fe tozu + % 20 Cr₂O₃ karışımı 2. bir defa 1350 °C’de kalsine edilmiştir. L* değeri yükselirken b* değeri CPNE11 ve CK33535 pigmentlerine benzer hale gelmiştir. Bir diğer ifadeyle siyah renkte kahverengi etki ortadan kalkmış ve renk siyah olmuştur.

Farklı oranlarda atık Fe tozları ile saf Cr₂O₃ karıştırılarak hazırlanan pigment kompozisyonları grafit tozu ile 1100 °C’de kalsine edildiğinde siyah renk şiddeti artmıştır (Çizelge 5.11). % 70 Fe tozu + % 30 Cr₂O₃ kompozisyonu açık ortamda kalsine edildiğinde L*değeri 36.3 iken grafit tozuyla kalsine edildiğinde 34.9 değerine düşmüş ve a*ve b* değerlerinde de azalma görülmüştür.

Çizelge 5.11. 1100 °C'de grafit tozu ile kalsine edilen pigmentler ile ticari siyah pigmentlerin porselen karo bünyesinde verdikleri L*a*b* değerleri

	L*	a*	b*	ΔE (A)	ΔE (B)
CPNE11 (A)	31.8	0.7	-0.3		
CK33535 (B)	32.2	1.2	0.2		
%95 Fe tozu+%5 Cr ₂ O ₃	38.2	2.1	1.6	6.3	5.2
%80 Fe tozu+%20 Cr ₂ O ₃	33.5	0.9	1.2	3.1	2.1
%70 Fe tozu+%30 Cr ₂ O ₃	34.9	0.8	0.6	2.4	1.6
%68 Fe tozu+%32 Cr ₂ O ₃	33.1	2.1	1.3	1.6	1.1

Siyah pigment üretimi için, ticari pigmentlere göre en yakın sonucu veren % 70 Fe tozu + % 30 Cr₂O₃ kompozisyonu seçilerek grafit tozu ile farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen pigmentlerin renk özellikleri Çizelge 5.12'de verilmiştir.

Çizelge 5.12. Farklı sıcaklıklarda grafit tozu ile kalsine edilen siyah pigmentlerin granit bünyedeki renk özellikleri

	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	L*	a*	b*	ΔE
CK33535	-	32.2	1.2	0.2	
%70 Fe tozu+%30 Cr ₂ O ₃	800	32.9	1.4	1.2	1.8
%70 Fe tozu+%30 Cr ₂ O ₃	900	32.7	1.3	1.4	1.8
%70 Fe tozu+%30 Cr ₂ O ₃	1100	34.9	0.8	0.6	1.6
%70 Fe tozu+%30 Cr ₂ O ₃	1200	34.8	1.4	1.5	2.1

% 70 Fe tozu + % 30 Cr₂O₃ karışımı 1100 °C'de grafit tozu ile kalsine edildiğinde a*ve b* parametreleri oldukça azalmış ve renk şiddeti zayıf fakat siyah renk elde edilmiştir. Aynı pigment 800 °C'de kalsine edildiğinde L* değeri azalmasına rağmen a* ve b* değeri yüksek ve daha kahverengi siyahtır. Bu nedenle bu kompozisyon için en uygun sıcaklık 1100 °C olarak tespit edilmiştir.

Öğütmenin etkisi

Farklı kompozisyonlarda hazırlanan pigmentler içerisinde ticari siyah pigmente en yakın sonuca % 70 Fe tozu ve % 30 Cr₂O₃ bileşimi ile ulaşılmıştır. Bu kompozisyon temel alınarak öğütme biçiminin ve süresinin renk özelliklerine olan etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla bilyeli değirmenlerde 3 ve 5 saat olmak üzere yaş öğütme ve halkalı değirmende kuru olarak öğütme işlemi yapılmıştır. Kalsinasyon öncesinde hammaddenin karışımlarının tane boyut dağılımları Çizelge 5.13'de verilmiştir.

% 70 Fe tozu + % 30 Cr₂O₃ için yapılan çalışmalarda yaş öğütme işleminde öğütme süresi arttırıldığında $d(0.5) = 26.2 \mu\text{m}$ değerine ve kuru öğütmede ise $d(0.5) = 47.6 \mu\text{m}$ değerine ulaşılmıştır. % 70 Fe tozu + % 30 Kromit için yapılan çalışmalarda ise yavaş ve hızlı (jet) değirmenlerde yapılan öğütme işlemlerinde (ortalama $d(0.5) = 39 \mu\text{m}$) tane boyut dağılımında çok fazla değişimin olmadığı görülmüştür. Ayrıca kromit karışım hazırlanmadan önce 5 saat öğütülmüş ve daha sonra Fe tozu ile karıştırılarak 5 saat daha öğütülmüştür. Karışımın ortalama tane boyutu $d(0.5) = 11.8 \mu\text{m}$ olarak tespit edilmiştir.

Farklı öğütme işlemlerinden geçirilmiş olan karışımlara ağırlıkça % 3 oranında grafit tozu ilave edilerek 1100 °C'de 5 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen pigmentlerle renklendirilen granitlerin L*a*b* değerleri Çizelge 5.14'de verilmiştir.

Çizelge 5.13. Kalsinasyon öncesi hazırlanan karışımların öğütme işlemlerine bağlı olarak tane boyut dağılımı

	Öğütme	d (0.1) μm	d (0.5) μm	d (0.9) μm
% 70 Fe tozu + % 30 Cr ₂ O ₃	Yaş öğütme (3 saat)	3.5	95	900
% 70 Fe tozu + % 30 Cr ₂ O ₃	Yaş öğütme (5 saat)	1.2	26	169
% 70 Fe tozu + % 30 Cr ₂ O ₃	Kuru öğütme (30 sn)	1.3	48	210
% 70 Fe tozu + % 30 Kromit	Yaş öğütme (3 saat)	3.4	40	250
% 70 Fe tozu + % 30 Kromit	Yaş öğütme (2 saat, jet)	2.7	39	221
% 70 Fe tozu + % 30 Kromit	Yaş öğütme (Kromit 5 saat , karışım 5 saat)	1.4	12	137

Çizelge 5.14. 1100°C'de % 3 grafit ilavesi ile 5 saat kalsine edilen pigmentlerde öğütme süresine bağlı olarak renk değişimi

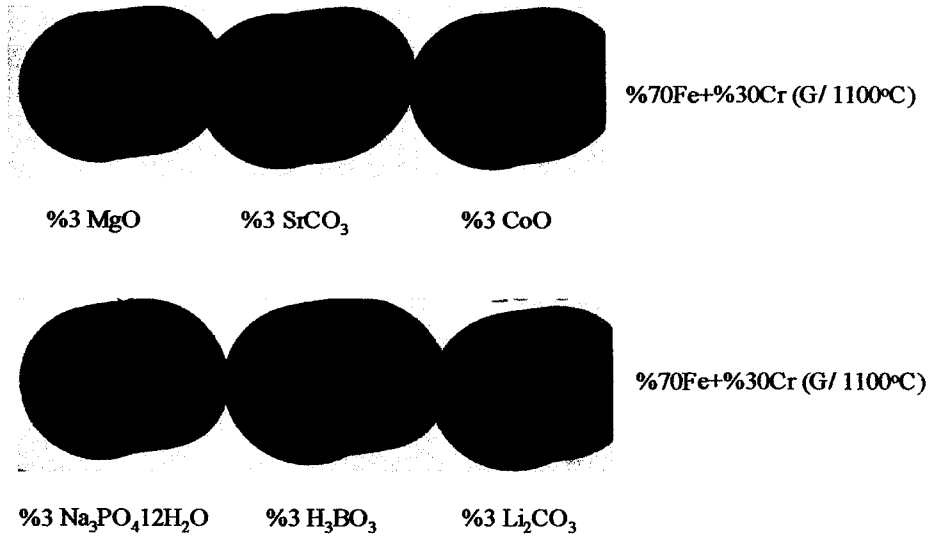
	Öğütme	L*	a*	b*	ΔE
CPNE 11		31.8	0.7	-0.3	
% 70 Fe tozu + % 30 Cr ₂ O ₃	Yaş öğütme (3 saat)	34.9	0.8	0.6	2.4
% 70 Fe tozu + % 30 Cr ₂ O ₃	Yaş öğütme (5 saat)	35.4	1.2	0.7	2.8
% 70 Fe tozu + % 30 Cr ₂ O ₃	Kuru öğütme (30 sn)	36.4	1.8	1.7	5.3
% 70 Fe tozu + % 30 Kromit	Yaş öğütme (3 saat)	32.8	1.8	2.1	5.0
% 70 Fe tozu + % 30 Kromit	Yaş öğütme (2 saat. jet)	37.5	3.5	2.6	6.2
% 70 Fe tozu + % 30 Kromit	Kromit (5 saat ön öğ.)	33.8	2.8	2.8	4.4
	Yaş öğütme (5 saat)				

%70 Fe tozu + %30 Cr₂O₃ karışımı kuru öğütme ile hazırlanarak kalsine edildiğinde kahverengi olduğu ve reaksiyona girmemiş metalik demirin bulunduğu tespit edilmiştir. Sulu öğütme işlemiyle yapılan çalışmalarda bu olay gözlenmemiştir. Sulu öğütme sırasında Fe tozlarının yüzeyinin önceden bir miktar oksitlendiği düşünülmektedir.

%70 Fe tozu + %30 Kromit karışımında. öğütme işlemi siyah renk için etkili olmamaktadır. Kromitin başlangıçtaki ortalama tane boyut dağılımı 5 saatlik ön öğütme ile $d(0.5) = 5.6\mu\text{m}$ değerine düşürülmüş ve daha sonra Fe tozu ile 5 saat daha öğütülmüştür. Karışımın ortalama tane boyut dağılımı $d(0.5) = 12\mu\text{m}$ olarak tespit edilmiştir. Bu karışımla elde edilen pigmentin $L^*a^*b^*$ değerlerinde siyah renk için olumlu yönde gelişme görülmemiştir.

Oksit ve minerilazatör etkisi

%70 Fe tozu ve %30 Cr₂O₃ bileşimi ile elde edilen siyah rengi modifiye etmek üzere, Cr₂O₃ miktarı azaltılarak MgCO₃, CoO, Sr₂CO₃ ve NiO ilaveleri yapılmış ve yaş olarak öğütülmüştür. Daha sonra grafit tozu ile 1100 °C'de kalsine edilmiştir. Renklendirilmiş granit bünyelerin (Şekil 5.10) $L^*a^*b^*$ değerleri Çizelge 5.15'de verilmiştir.



Şekil 5.10. % 70 Fe tozu +% 30 Cr₂O₃ bileşimine farklı oksit ve mineralizatör ilave edilerek hazırlanan pigmentlerin porselen karodaki renkleri.

Çizelge 5.15. CoO, SrO, MgO ve NiO ilave edilerek hazırlanan ve grafit tozu ile 1100 °C'de kalsine edilen pigmentlerin granit bünyedeki renk değişimi

Pigment	L*	a*	b*	ΔE (A)	ΔE (B)
CP 11 (A)	31.8	0.7	-0.3		
CK33535 (B)	32.1	1.2	0.2		
%70 Fe tozu + %30 Cr ₂ O ₃	34.7	0.8	0.8	3.1	2.4
%70 Fe tozu + %27 Cr ₂ O ₃ + %3 MgCO ₃	32.4	2.8	2.4	2.9	2.6
%70 Fe tozu + %23 Cr ₂ O ₃ + %7 MgCO ₃	34.5	2.9	3.1	3.8	3.3
%70 Fe tozu + %27 Cr ₂ O ₃ + %3 NiO	35.8	1.1	1.0	4.4	3.5
%70 Fe tozu + %27 Cr ₂ O ₃ + %3 CoO	33.7	1.1	0.9	2.7	1.9
%70 Fe tozu + %27 Cr ₂ O ₃ + %3 SrCO ₃	32.5	0.9	0.3	1.5	0.6
%70 Fe tozu + %28 Cr ₂ O ₃ + %2 SrCO ₃	33.1	2.2	0.9	2.1	1.6
%70 Fe tozu + %28 Cr ₂ O ₃ + %2 SrCO ₃ (Bor.asit)	35.4	2.1	2.2	3.9	3.9
%70 Fe tozu + %28 Cr ₂ O ₃ + %2 SrCO ₃ (1250°C)	34.6	1.2	1.3	2.9	2.8
%70 Fe tozu + %27 Kromit + %3 SrCO ₃	36.5	2.1	2.3	5.2	4.9
%70 Fe tozu + %27 Kromit + %3 SrCO ₃ (%5)	35.1	1.8	1.4	3.9	3.2

Çizelgeden de görüldüğü üzere CK33535 ticari siyah pigmentine en yakın ΔE değerine (0.61) ağırlıkça % 3 oranında Sr_2CO_3 ilavesi ile ulaşılmıştır. Sr_2CO_3 ilavesi % 2 ye azaltıldığında ve mineralizatör kullanıldığında ΔE değeri artmıştır. % 70 Fe tozu ve % 27 kromit bileşimine % 3 oranında Sr_2CO_3 ilavesi yapıldığında kromitten kaynaklanan kahverengi etki azalmasına rağmen L^* değeri yüksek çıkmıştır. Renk şiddeti düşük olduğundan granit içerisinde % 5 oranında da kullanılmasına rağmen $\Delta E=3.18$ olarak tespit edilmiştir.

CoO ilavesiyle kahve renk etkisi azalmış ve $\Delta E=1.90$ değerine ulaşılmıştır. Fakat CoO miktarının artırılmasıyla çok daha koyu siyah renge ulaşılacağı düşünülmese rağmen daha fazla CoO kullanımından kaçınılmıştır. Ticari olarak mevcut bazı siyah boyalar (özellikle sır boyaları) yaklaşık olarak ağırlıkça % 20 NiO içermektedir (Çizelge 4.2). Bu çalışmada ilave edilen NiO miktarı (ağırlıkça %3) çok düşük olduğundan beklenen etki görülememiştir ($\Delta E=3.50$).

MgO ilavesi ile L^* değerinde fazla bir değişim gözlenmezken a^* ve b^* değerleri artmış ve renk kahverengi-siyah olmuştur. Pigment kompozisyonundaki MgO varlığı, siyah rengi kahverengine doğru değiştirmektedir.

Mineralizatörlerin etkisini belirlemek üzere yapılan çalışmalarda %70 Fe tozu ve % 30 Cr_2O_3 bileşimine, mineralizatör olarak sodyum fosfat ($Na_3PO_4 \cdot 12 H_2O$), borik asit (H_3BO_3) ve lityum karbonat (Li_2CO_3) ayrı ayrı ilave edilerek kuru olarak karıştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.16'da verilmiştir. Mineralizatör ilavesi renk oluşumunda etkili olmaktadır. Mineralizatörsüz % 70 Fe tozu ve % 30 Cr_2O_3 kompozisyonunda ($\Delta E=5.1$) değeri elde edilirken mineralizatör ilavesi ile bu değer azalmıştır. En iyi sonucu borik asit ilavesi vermiştir ($\Delta E=2.9$).

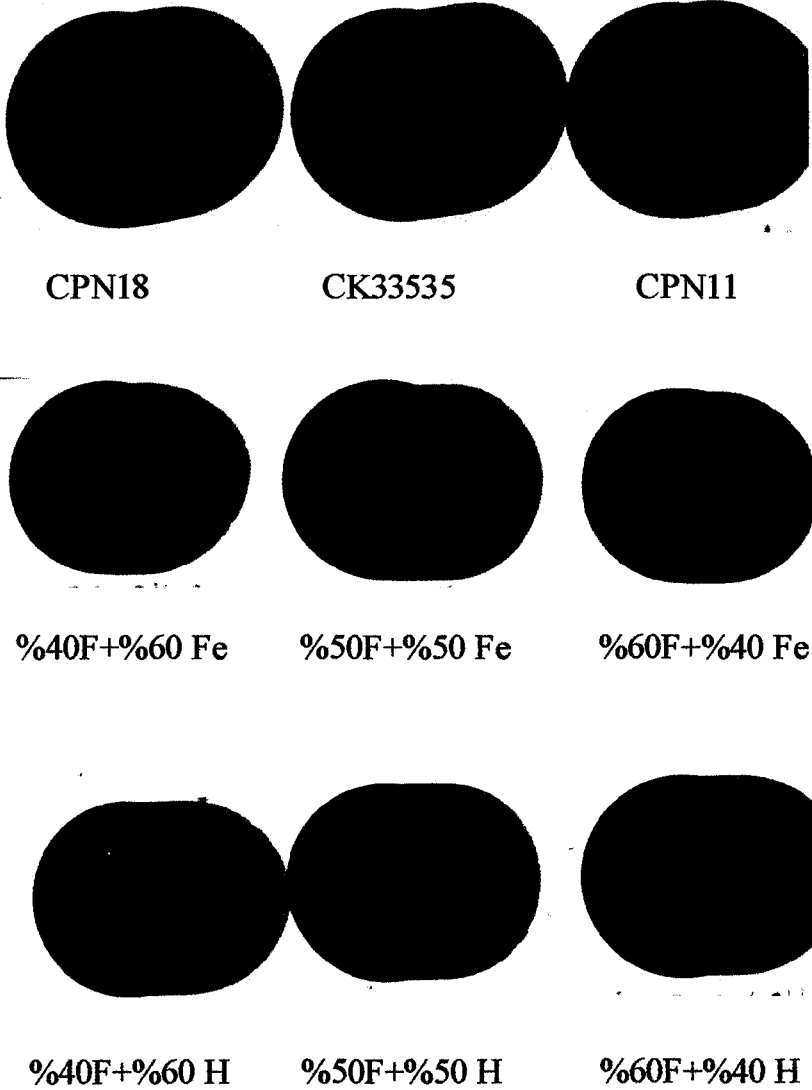
Çizelge 5.16. Li_2CO_3 , $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ ve H_3BO_3 ilave edilerek hazırlanan ve grafit tozu ile $1100^\circ C$ 'de kalsine edilen pigmentlerin granit bünyedeki renk değişimi

Pigment	L^*	a^*	b^*	ΔE (A)	ΔE (B)
CPNE 11 (A)	31.8	0.7	-0.3		
CK33535 (B)	32.1	1.2	0.2		
%70 Fe tozu + %30 Cr_2O_3 (Kuru öğütme)	34.4	3.7	3.8	5.9	5.1
%70 Fe tozu + %30 Cr_2O_3 + %3 Li_2CO_3	34.5	2.3	2.4	4.4	3.6
%70 Fe tozu + %30 Cr_2O_3 + %3 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	35.1	1.5	1.4	3.9	3.1
%70 Fe tozu + %30 Cr_2O_3 + %3 H_3BO_3	35.2	1.2	0.8	3.8	2.9

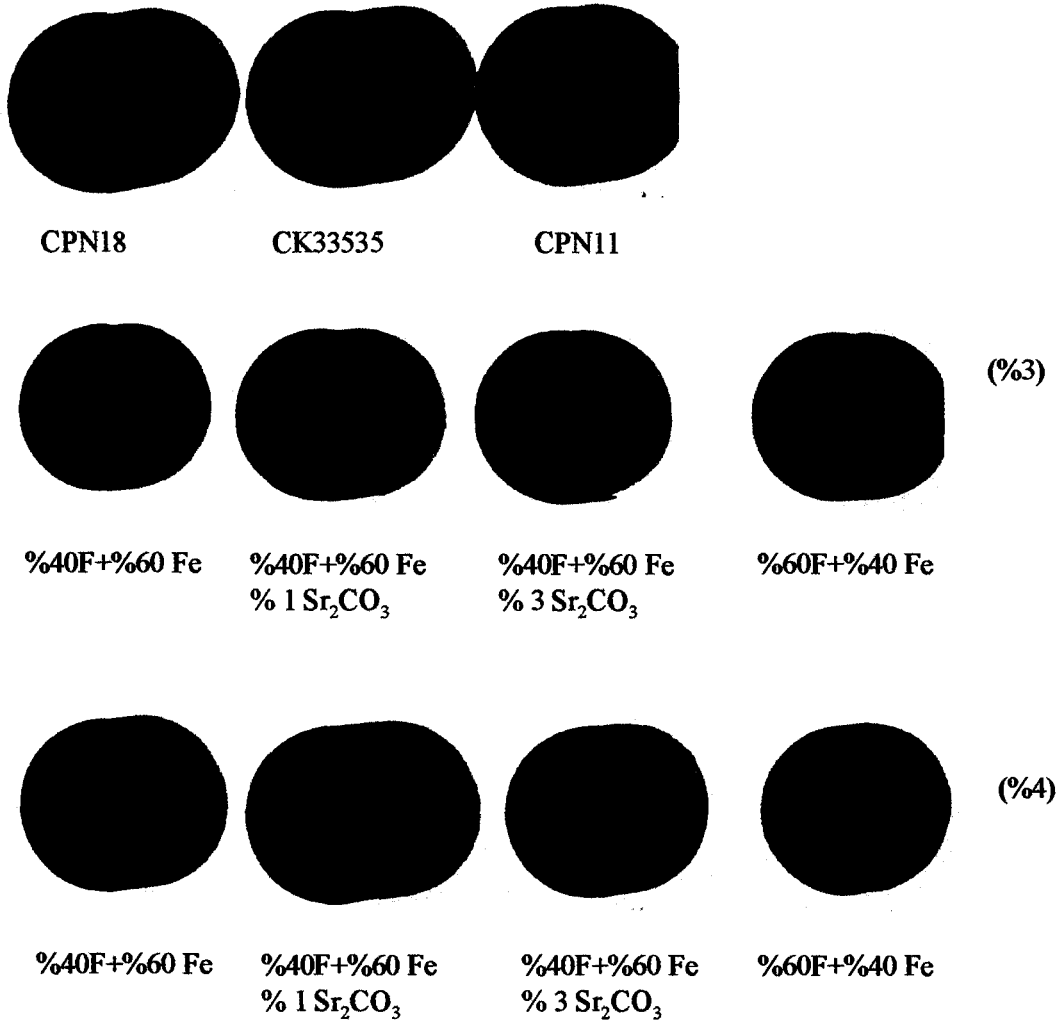
5.4. Atık Fe Tozu ve Ferrokrom ile Pigment Üretimi

5.4.1. Atık Fe tozu ve Ferrokrom

Krom kaynağı olarak saf Cr_2O_3 yerine ferrokrom kullanılarak pigment kompozisyonları hazırlanmış ve grafit tozu ile kalsine edilmiştir. Fe kaynağı olarak ise Fe tozları, Samsun bakır atığı ve hematit kullanılmıştır. Farklı oranlarda Fe tozu ve ferrokrom içeren pigmentlerle hazırlanan porselen karolar Şekil 5.11 ve 5.12’de ve bunların renk özellikleri Çizelge 5.17’de verilmiştir.



Şekil 5.11. Ferrokrom (F), Fe tozu (Fe) ve hematit (H) ile hazırlanan pigmentlerle renklendirilen porselen karolar.



Şekil 5.12. Ferrokrom (F) ve Fe tozu (Fe) ile hazırlanan pigmentlerle renklendirilen porselen karolar (Parantez içerisindeki değerler porselen karodaki pigment %'sini vermektedir).

Çizelge 5.17. Fe tozu ve Ferrokrom (F) ile hazırlanan ve grafit tozuyla 1100 °C’de kalsine edilen pigmentlerin porselen karo bünyesinde yol açtığı renk değişimi

	Pigment (%)	L*	a*	b*	ΔE(A)	ΔE(B)	ΔE(C)
CK35535 (A)		32.3	1.2	0.3			
CPNE 11 (B)		31.7	0.8	-0.1	0.8		
CP18 (C)		32.3	0.4	-0.6	1.6		
%40 F+%60 Fe tozu/G	4	34.6	0.8	-0.3	2.4	2.9	2.9
%40 F+%60 Fe tozu/G	3	34.5	1.2	0.8	2.3	2.9	3.3
%40 F+%60 Fe tozu/G yok	3	30.5	2.1	2.7	3.2	3.1	3.9
%50 F+%50 Fe tozu /G	4	33.6	1.3	0.7	1.4	2.1	2.1
%50 F+%50 Fe tozu /G	3	32.4	2.2	2.8	2.7	3.3	3.5
%50 F+%50 Fe tozu /Hava	3	32.1	2.7	3.5	3.5	4.1	3.7
%50 F+%50 Fe tozu/Hava	4	32.2	2.0	1.1	1.2	1.8	2.4
%50 F+%50 Fe tozu /G/1200	4	33.2	1.6	0.7	1.1	1.9	2.0
%60 F+%40 Fe tozu /Kapalı	4	30.4	1.8	0.9	2.2	2.1	2.9
%60 F+%40 Fe tozu /G	4	33.4	0.8	-0.2	1.3	1.7	1.3
%60 F+%40 Fe tozu /G	4	32.4	1.8	2.4	2.2	2.8	2.7

Ferrokrom oranı arttığında (% 60 Ferrokrom + % 40 Fe tozu) ticari siyah pigment değerlerine yaklaşılmaktadır. Düşük ferrokrom oranında ise L* değeri yüksek olmasına rağmen daha mavi-siyah elde edilmiştir. % 40 ferrokrom + % 60 Fe tozu ile hazırlanan pigment ile ticari pigment arasındaki fark diğer kompozisyonlara göre daha büyük olmasına rağmen a* ve b* değerlerinin daha düşük (daha mavi-siyah) olduğu tespit edilmiştir. Bu özelliğinden dolayı % 40 ferrokrom + % 60 Fe tozu kompozisyonu alınarak mineralizatör ve oksit ilavesinin etkisi araştırılmıştır (Çizelge 5.18).

% 40 ferrokrom + % 60 Fe tozu kompozisyonuna mineralizatör olarak borik asit ilave edildiğinde olumlu sonuçlar alınamamıştır. Borik asit ilavesiyle L* değerinde fazla bir değişim gözlenmemesine rağmen a* ve b* değerleri olumsuz

yönde artmıştır (Çizelge 5.18). % 1 oranında SrCO₃ ilavesi pigmentin renk şiddetini arttırmış ve buna bağlı olarak L* değerini azaltmıştır.

Çizelge 5.18. Fe tozu ve ferrokrom ile hazırlanan ve grafit tozuyla 1100 °C'de kalsine edilen pigmentlerin porselen karo bünyede yol açtığı renk değişimi

	L*	a*	b*	ΔE(A)	ΔE(B)	ΔE(C)
CK35535 (A)	32.3	1.2	0.3			
CPNE 11 (B)	31.7	0.8	-0.1	0.8		
CP18 (C)	32.3	0.4	-0.6	1.6		
%40 F+%60 Fe tozu/G	34.6	0.8	-0.3	2.4	2.9	2.4
%40 F+%60 Fe tozu+%2 Borik asit/G	33.9	1.5	1.7	2.2	2.9	3.1
%40 F+%60 Fe tozu+%4 Borik asit/G	34.9	1.5	1.2	2.9	3.6	3.4
%40 F+%60 Fe tozu+%1 SrCO ₃ /G	31.9	1.3	1.1	0.9	1.4	1.9

Fe tozu ile hazırlanan pigmentlerin L* değerleri ticari pigmentlere göre daha yüksek olmakta ve buda ΔE değerinin yükselmesine neden olmaktadır. Fe-Cr pigment kompozisyonunda SiO₂' in varlığının renk şiddetini azalttığı önceki çalışmalarda belirlenmiştir (Shaw 1968). Dolayısıyla, bu çalışmada kullanılan Fe tozunun içerisinde bulunan SiO₂' de renk şiddetini etkilemektedir. Bu nedenle %40 ferrokrom oranı sabit tutularak düşük SiO₂ içeriğine sahip hematit ile denemeler yapılmıştır.

5.4.2. Hematit ve Ferrokrom

% 40 ferrokrom + % 60 hematit kompozisyonu ile hazırlanan pigmentlerin renk özellikleri Çizelge 5.19'da verilmiştir. % 3 pigment kompozisyonunda bu pigmentin L* değeri (32,1), aynı kompozisyonda Fe tozu ile hazırlanan pigmente (34,5) göre daha düşük ve buna bağlı olarak renk gücü daha fazladır (Çizelge 4.24). Ferrokrom ile birlikte hematit kullanıldığında Fe tozuna göre önemli oranda renk şiddeti artmıştır. Porselen karo bünyeye %3 oranında ilave edildiğinde CK35535 (A) pigmenti ile ΔE(A)=0.9 değerine ulaşılmıştır. Fakat siyah renk için önemli olan a* ve b* değerleri artmıştır. Pigmentin b* değerini düşürmek amacıyla porselen karo bünyeye ilave edilen pigmentin % 2'si kadar CoO içeren mavi pigment ilave edilmiştir fakat bu ilave b* değerini etkilememiştir.

Ayrıca pigment kompozisyonlarında ferrokrom ve hematit oranları değiştirilerek grafitli ve grafit içermeyen kapalı ortamlarda 1100°C'de kalsinasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.19. Hematit ve Ferrokrom ile hazırlanan ve grafit tozuyla 1100°C'de kalsine edilen pigmentlerin porselen karo bünyedeki renk değişimi (Parantez içerisindeki değerler porselen karodaki pigment %'sini vermektedir)

	L*	a*	b*	$\Delta E(A)$	$\Delta E(B)$	$\Delta E(C)$
CK35535 (A)	32.3	1.2	0.3			
CPNE 11(B)	31.7	0.8	-0.1	0.8		
CP18 (C)	32.3	0.4	-0.6	1.6		
%40 F+%60 hematit/G (%3)	32.1	1.6	1.0	0.9	1.8	2.5
%40 F+%60 hematit/G (%4)	30.9	1.5	0.9	1.6	1.5	2.2
%40 F+%60 hematit/G/1200 (%3)	33.1	1.8	1.5	1.6	2.3	2.9
%40 F+%60 hematit/G (%2 Mavi CoO pigment)	31.3	1.5	0.9	1.2	1.3	2.1
%50 F+%50 hematit/G (%3)	31.9	1.9	2.5	2.3	2.8	2.4
%50 F+%50 hematit/kapalı (%3)	32.7	2.0	2.5	2.4	2.9	2.7
%60 F+%40 hematit/G (%3)	31.2	2.6	3.0	3.2	3.6	3.5
%60 F+%40 hematit/kapalı (%3)	31.3	2.4	2.8	2.9	3.2	3.1
%40 F+%60 SA/G (%3)	34.9	0.7	0.6	2.9	3.4	3.1
%40 F+%30 Fe tozu+%30Hematit/G	32.7	2.3	2.6	2.7	3.3	3.2
%40 F+%40 Fe tozu+%20Hematit /G	30.6	2.3	2.9	3.2	3.5	3.3

Pigment kompozisyonunda ferrokromla farklı iki demir kaynağı (Fe tozu ve hematit) birlikte kullanıldığında a* ve b* değerleri artmış ve kahverengi siyah elde edilmiştir (Çizelge 5.20). Sonuç olarak, hematit kullanıldığında renk şiddeti artırılmasına rağmen mavi siyahtan uzaklaşmıştır.

% 40 ferrokrom+ % 60 hematit kompozisyonunda pigmentin rengi üzerine kalsinasyon öncesi ve sonrası öğütmenin etkisini belirlemek için pigment kompozisyonuna kalsinasyon öncesinde 1, 2 ve 4 saat, kalsinasyon sonrası halkalı

öğütücüde 20 sn, bilyeli değirmenlerde 0.5, 1 ve 1.5 saatlik öğütme işlemleri uygulanmıştır. Öğütme süresine bağlı olarak renk değişimleri Çizelge 5.20’de verilmiştir.

Çizelge 5.20. Hematit ve ferrokrom ile hazırlanan ve grafit tozuyla 1100 °C’de kalsine edilen pigmentlerin porselen karo bünyedeki renk değişimi

	Kalsinasyon öncesi (saat)	Kalsinasyon sonrası (saat)	L*	a*	b*	$\Delta E(A)$	$\Delta E(B)$
CK35535 (A)			32.3	1.2	0.3		
CPNE 11(B)			31.7	0.8	-0.1	0.8	
CP18 (C)			32.3	0.4	-0.6	1.6	
%40 F+%60 hematit	1	0.5	30.1	1.9	2.1	3.6	3.7
%40 F+%60 hematit	2	0.5	29.7	4.4	4.2	5.6	5.7
%40 F+%60 hematit	4	20sn	28.4	4.3	3.9	6.1	6.3
%40 F+%60 hematit	4	0.5	28.8	4.2	3.5	5.6	5.8
%40 F+%60 hematit	4	1	27.9	4.5	4.1	6.6	6.4
%40 F+%60 hematit	4	1.5	27.7	4.7	4.5	6.1	6.4

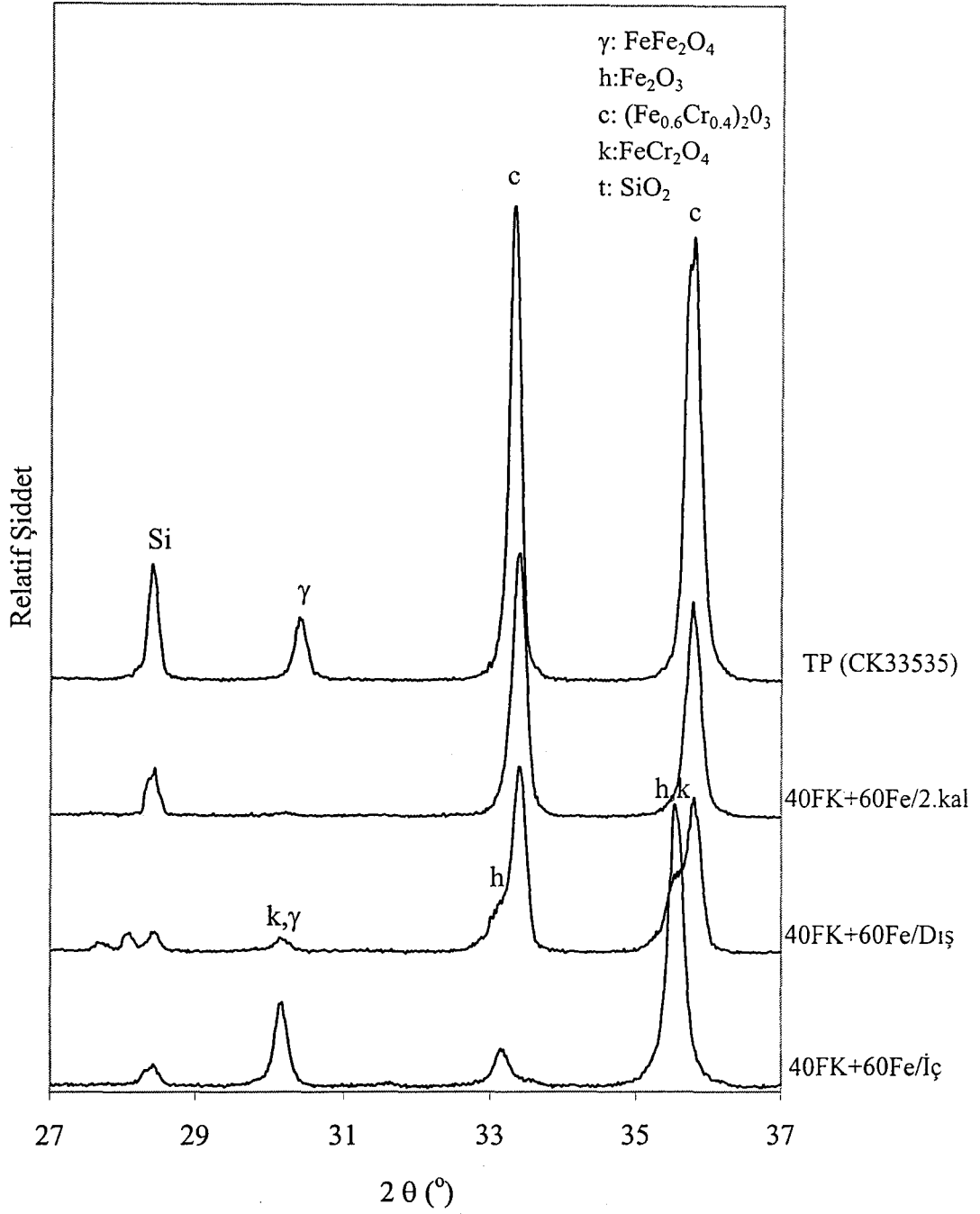
% 40 ferrokrom ile + % 60 oranında Samsun bakır atığı kullanıldığında, L* değeri (34,9) ticari pigmentlere göre yüksektir. Samsun bakır atığı %28 oranında SiO₂ içerdiğinden pigmentin renk gücünü azaltmaktadır. Sonuçlar Fe tozları ile elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Ayrıca hematit ile ulaşılan sonuçlarla karşılaştırıldığında pigment kompozisyonunda mevcut olan SiO₂’nin renk gücünü olumsuz yönde etkilediği (L* artmakta) ortaya çıkarılmıştır.

Kalsinasyon öncesinde başlangıç tozlarının ve kalsinasyon sonrası pigmentlerin öğütülme süresi artışından renk şiddeti fazla etkilenmezken a* ve b* değerleri olumsuz yönde etkilenmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda % 70 Fe tozu + % 30 Cr₂O₃ kompozisyonu için de benzer sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 5.14). Kalsinasyon öncesi 1-2 saatlik öğütme işlemi uygun görülmektedir.

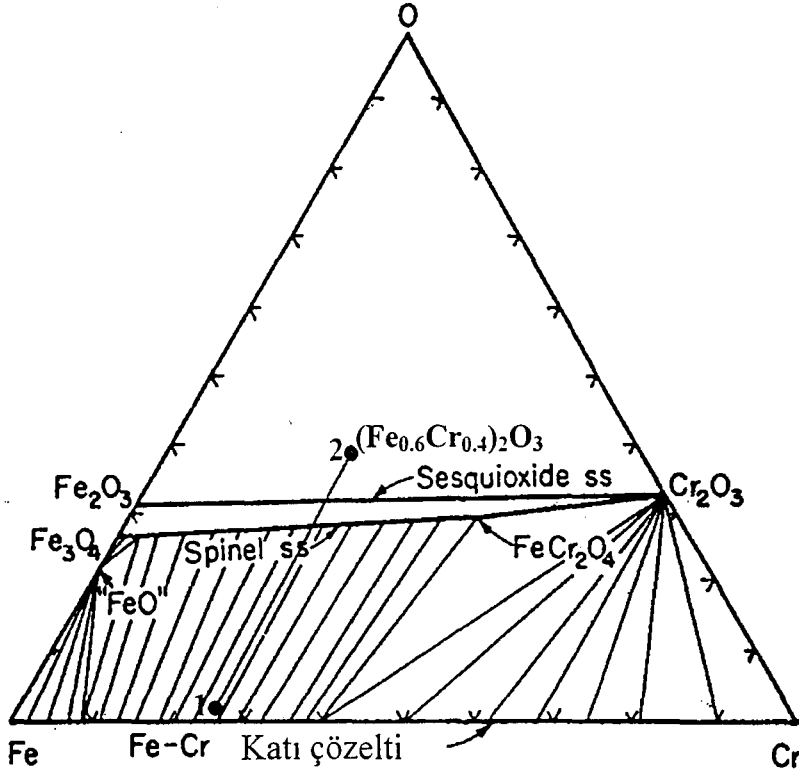
Ferrokrom + Fe tozu ile hazırlanan pigment kompozisyonlarının 1100 °C’de kalsinasyonunda sinterlenmiş tozların iç kısımda kahverengi, yüzeyde ise siyah renkli bölgenin oluştuğu gözlenmiştir. İlk kalsinasyon sonrası öğütülen tozlar kahve-siyah renklidir. Fakat öğütülmüş pigment tozları ikinci kez aynı sıcaklıkta kalsine edildiklerinde siyaha dönüşmektedir. Deneysel çalışmalar sırasında gözlemlenen bu renk farklılığını açıklamak üzere, % 40 ferrokrom + % 60 Fe tozu ile hazırlanan ve 1100°C’de kalsine edilen sinterlenmiş tozların iç kısmındaki kahverengi ve yüzeyde bulunan siyah renkli tozların XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 5.13).

İç kısımda bulunan kahverengi tozlar, FeCr_2O_4 ve Fe_2O_3 fazlarını içerirken yüzeyde bulunan siyah tozlar, az miktarda FeCr_2O_4 ve Fe_2O_3 ile birlikte $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ fazı içermektedir. Öğütülmüş pigment tozları ikinci kez aynı sıcaklıkta kalsine edildiğinde Fe ve Cr oksitleri katı eriyik oluşturarak tamamen $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ fazına dönüşmektedir.

Fe ve Cr, oksijen bulunan ortamda ısıtıldığında (575 °C), spinel (FeCr_2O_4) ve sesquoksit adı verilen katı eriyikler oluşur (Şekil 5.14). Fe-Cr-O faz diyagramında, % 40 ferrokrom+% 60 Fe tozu kompozisyonunda bulunan Fe ve Cr, kalsinasyon öncesi 1 ile gösterilen noktada yer almaktadır. Pigmentin ikinci kalsinasyonunda oluşan fazın $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ bulunduğu nokta ise 2 ile gösterilmektedir. 1 ve 2 noktalarıyla birleştirilen doğru boyunca oluşan fazlar incelenirse öncelikle düşük oksijen seviyelerinde spinel (FeCr_2O_4) ve daha sonra oksitlenmenin ileri aşamalarında $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ katı eriyiğinin oluşması beklenir.

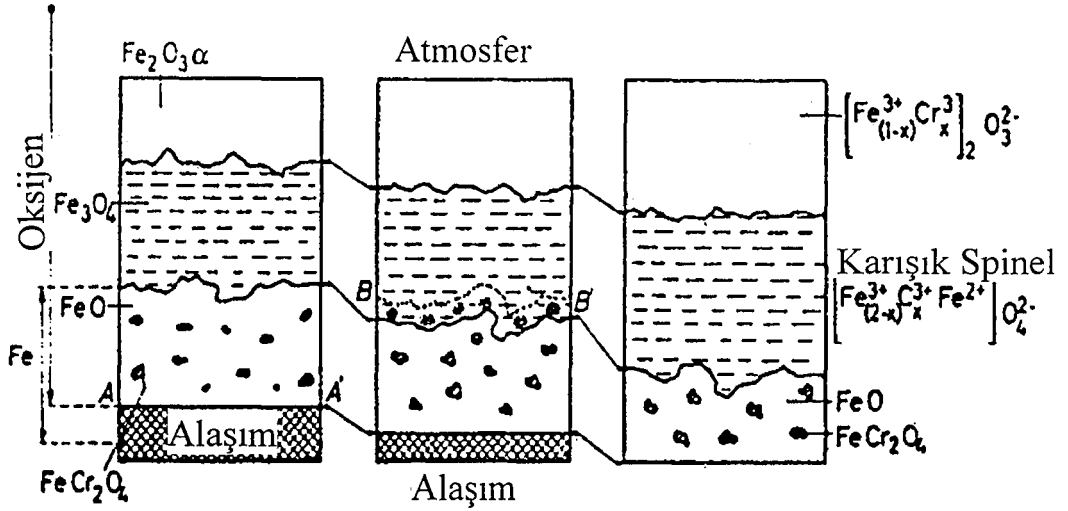


Şekil 5.13. % 40 Ferrokrom + % 60 Fe tozu ile hazırlanan pigment tozlarının 1100 °C'de kalsinasyonu sonucu oluşan farklı bölgelerin ve 2. kalsinasyonu sonucu elde edilen pigmentin XRD paternleri.



Şekil 5.14. Fe-Cr-O sistemi, 575° C'nin üzeri (Woodhouse and White 1955).

Fe-Cr alaşımlarının oksitlenme davranışı incelendiğinde, Fe-Cr içeren alaşım oksitlenmeye başladığında ilk olarak FeO ve FeCr_2O_4 , daha sonra $(\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Fe})\text{O}_4$ spineli ve oksitlenmenin ileri aşamalarında ise $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ katı eriyiğinin oluşabileceği görülmüştür (Şekil 5.15) (Kubaschewski 1967). Alaşımların oksitlenmesinde gözlenen fazlar ve oksijen içeriğine göre oluşum sırası, faz diyagramı üzerinde 1 ve 2 noktalarıyla birleştirilen doğru boyunca da izlenebilmektedir.



Şekil 5.15. Fe-Cr alaşımının oksitlenme davranışı (Kubaschewski 1967)

Pigment tozlarının ilk kalsinasyonunda, yüzeydeki Fe ve Cr, oksitlenerek siyah renkli katı eriyik oluştururken iç kısımlarda yeterince oksijen akımı sağlanamadığından Fe ve Cr'un bir kısmı reaksiyona girerek FeCr_2O_4 fazına ve Fe'in bir kısmı ise Fe_2O_3 fazına dönüşmüştür. Kalsine edilen pigment tozları öğütülüp tekrar kalsine edildiğinde tozların tekrar oksitlenmesi gerçekleşerek siyah renkli $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ katı eriyiği elde edilmiştir. Bu nedenle ferrokrom ve Fe tozu içeren pigmentlerin siyaha dönüştürülmesinde, pigment tozlarının potada statik olarak kalsinasyonu yerine döner fırında sürekli döndürülerek tüm toz yüzeylerinin fırın atmosferiyle temas ettirilmesi gerekmektedir.

Ayrıca, bu çalışmanın devamında indirgeyici ortam sağlamak için kullanılan grafit miktarının etkisi de belirlenmiştir. % 3'ün üzerine arttırıldığında siyah rengi veren $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ katı eriyiğinin yanısıra magnetit (FeFe_2O_4) fazı da bulunmaktadır. Magnetit, hematite göre daha düşük oksijen içeriğine sahiptir ve $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde oksijen bulunan ortamda hematite dönüşür (Walker 1986). % 40 Ferrokrom + % 60 Fe tozu ile hazırlanan ve $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de aşırı karbon ile kalsine edilen pigmentler porselen karo bünyesinde kullanıldığında porselen karoların yüzeyinde kabartılar görülmüştür. Bu kabartıların, porselen karoların pişirimi sırasında FeFe_2O_4 'in, oksijenle reaksiyona girerek daha kararlı ve

oksijence zengin olan Fe_2O_3 'e dönüşümüyle meydana gelen ağırlık artışından kaynaklanabileceği düşünülmüştür.

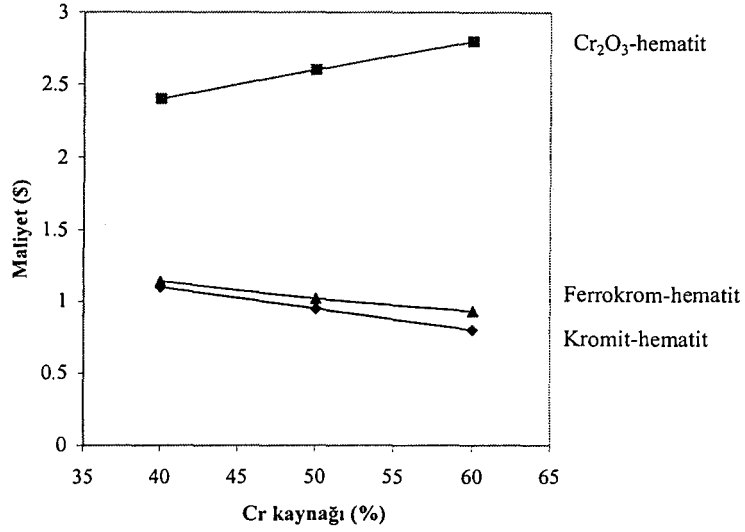
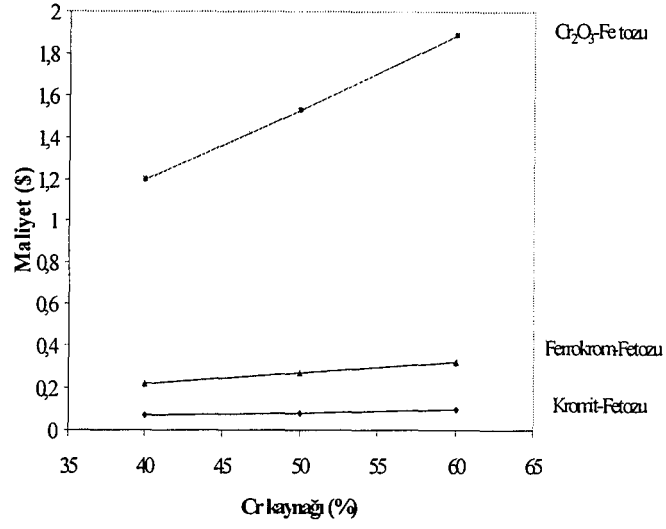
5.4.3. Maliyet Analizi

Pigment üretiminde kullanılacak başlangıç hammaddeleri kadar kullanılan bu hammaddelerin maliyeti de önem kazanmaktadır. Bu çalışmada siyah renkli pigment üretilmesinin yanı sıra alternatif ve ucuz hammaddelerin kullanılarak maliyetlerin azaltılması hedeflenmiştir.

Pigment üretiminde kullanılan oksitlerin fiyatları Çizelge 5.21'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında kullanılan oksit miktarına bağlı olarak maliyette oluşacak tahmini değişimler Şekil 5.16'da verilmiştir. Pigment kompozisyonunda Cr_2O_3 'in oranı artırıldığında maliyette çok yüksek bir artış olmaktadır. Artan kromit oranı maliyetleri etkilememesine rağmen ferrokrom az da olsa maliyet artışı getirmektedir.

Çizelge 5.21. Hammadde fiyatları

Hammadde	Fiyat (\$/ton)
Kromit	200
Cr_2O_3	3500
Ferrokrom	720
Hematit	2700
Fe tozu	-
CoO	20000
Sr_2CO_3	1320
NiO	7700



Şekil 5.16. Krom ve demir kaynaklarına bağlı olarak maliyet değişimi.

Şekil 5.16 ve Çizelge 5.22'deki bilgiler ışığı altında saf Cr₂O₃ yerine ferrokrom veya kromitin kullanılması daha avantajlı görünmektedir. Fakat kromit ile yapılan çalışmalarda siyah renk elde edilememiştir. Ferrokrom-Fe tozu ile hazırlanan pigmentlere düşük oranda SrCO₃ ilavesi yapılabilir. Ayrıca, kullanılan oksitlerin insan sağlığına ve çevreye olan etkileri göz önüne alındığında Cr₂O₃, CoO veya NiO yerine SrCO₃'ün kullanımı daha faydalı olacaktır.

Çalışmalarda özellikle CoO ve NiO'in maliyeti arttırmasının yanı sıra çevreye olan zararlı etkilerinden dolayı pigment kompozisyonlarında kullanımı minimum oranlarda tutulmuştur. % 70 Fe tozu - %27 Cr₂O₃ kompozisyonunda %3 oranında SrCO₃ ve % 40 ferrokrom + % 60 Fe tozu kompozisyonunda % 1 SrCO₃ ilavesi renk parametrelerini olumlu yönde etkilemektedir.

6. ZİRKON PİGMENTLER

Zirkon kristali renksizdir fakat kristal yapıya düşük miktarda katyonların girmesiyle renkli kristallere dönüşebilmektedir. Bu nedenle inorganik pigment olarak kullanımı yaygındır. Zirkon esaslı seramik pigmentlerin en önemli iki özelliği: yüksek sıcaklıkta ergimiş sır içerisinde çözünmeye karşı dayanıklı olmaları ve yüksek boyama gücüdür (ICS 2003). Zirkon oluşumu sırasında yapı içerisine metal atomlarının girmesiyle renkli pigmentler üretilebilir. V içeren mavi, Pr içeren sarı ve Fe içeren pembe zirkon pigmentler mevcuttur (Berry ve ark. 1999). Bu pigmentler, stokiometrik oranda hazırlanan ZrO_2 ve SiO_2 tozlarına V_2O_5 , Pr_6O_{11} , Fe_2O_3 gibi renk verici oksit ilave edilerek yüksek sıcaklıklarda ve çeşitli minerallerin ilavesi (floritler, kloritler) ile zirkon ($ZrSiO_4$) fazı oluşturularak üretilmektedir.

6.1. Pembe-Kırmızı Renkli Zirkon Pigmentler

Pembe ve kırmızı tonlarındaki pigmentlerde en çok ilgi çeken sistemler arasında zirkon yer alır. Piyasada, zirkon pigmentlerinin ilgi çekmesinin nedenleri arasında, renk yoğunluğu, parlaklık ve bütün sır tiplerinde $1380\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklara dayanabilme ve kararlı olma gelmektedir.

Zirkon pigmentler, ZrO_2 ve SiO_2 'nin $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsinasyonu ile elde edilir. Renkli zirkon pigmentlerinin oluşum sıcaklığı, alkali metal halitlerin ve diğer sodyum ve potasyum tuzlarının (mineralizatör) ilavesiyle yaklaşık $1000\text{ }^\circ\text{C}$ civarına düşürülebilir.

Mineralizatörler genellikle düşük ergime noktasına sahip malzemelerdir ve reaksiyonda katalizör görevi görürler (Eppler 1970). Pigment sistemine mineralizatör ilavesiyle pigment oluşum sıcaklığının azaldığı ve oluşum veriminin arttığı tespit edilmiştir. Zirkon sisteminde mineralizatör olarak NaF, NaCl, NH_4Cl ve $NaNO_3$ kullanılmaktadır. Genellikle başlangıç kompozisyonuna %1-5 oranında ilave edilmektedir. Daha önceki yıllarda yapılan çalışmalarda NaF ve NaCl mineralizatörlerinin ayrı ayrı kullanımı denenmiş fakat, her ikisinin de birlikte kullanılmasıyla çok daha etkin sonuçların elde edildiği bulunmuştur (Berry ve ark. 1999). Mineralizatörlerin etkisini tam olarak açıklayabilmek için iki farklı yaklaşım benimsenmiştir: Birincisinde, NaF'deki floritler, Si ile reaksiyona girerek SiF_4

buharları oluşturmakta ve silikanın zirkonyaya taşınmasını sağlamaktadır (Eppler 1970; Llusar 2001).



İkinci yaklaşımda ise, NaF ve NaCl'ün 600-700 °C arasında (674 °C'de NaCl:NaF:2:1 olduğunda ötektik meydana geliyor) reaksiyona girerek camı faz meydana getirmesi ve oluşan bu fazın pigment oluşumunda reaksiyona giren malzemelerin difüzyon mekanizmalarını geliştirdiği savunulmaktadır. 680 °C'de gerçekleşen ötektik reaksiyon, 700 °C'deki zirkon oluşum sıcaklığına oldukça yakındır (Llusar, 2001).

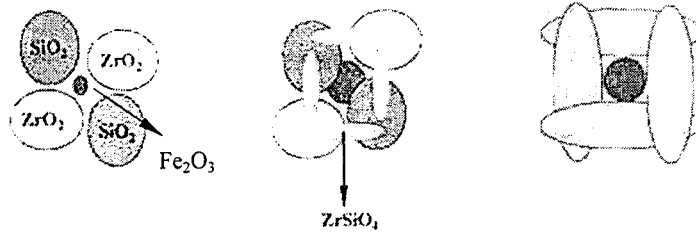
Renk verici iyonlar (V ve Pr), zirkon oluşumu sırasında latis içerisinde hapsolür ve kristal kafesinde mevcut olan boşlukları doldurur. Fakat bu durum Fe-zirkon pembede oldukça zordur. Fe iyonları taşınamaz ve yapıya giremez (Eppler 1970, 1977 ve 1979).

Berry ve ark.(1999), zirkon içerisinde demirin sadece Fe₂O₃ enklüzyonları olarak değil ayrıca rombik eksen boşluklarında paramagnetik Fe⁺³'ün katı eriyiği halinde bulunduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, Fe⁺³'ün katı eriyiği ve Fe₂O₃ enklüzyonları bir arada bulunmakta ve Fe₂O₃ konsantrasyonun % 1'den fazla olduğunda renk özelliklerinin daha baskın olduğunu ifade etmişlerdir.

Gair ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmalarda sol-jel yöntemi ile üretilen Fe-zirkon pigmentinin seramik yöntemle oranla daha yüksek Fe iyonu içerdiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada Fe-zirkon pigmentinde iki farklı renklenme mekanizması öne sürülmüş; ilkinde XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) ve EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) analizleri sonucu, Fe iyonunun 4'lü kordinasyonda, Si ile yer değiştirerek zirkon latisine girerek [bu düşünce Berry ve ark.(1996)'ın öne sürdüğü Fe⁺³'ün zirkon matrisinde ara boşluklara girerek katı eriyik oluşturması teziyle ters düşmektedir] sadece krem rengini verdiği, ikincisinde ise bir kısım Fe iyonunun hematit formunda zirkon matris içerisinde enklüzyon oluşturarak pembe rengi verdiği belirtilmiştir.

Llusar ve ark. (2001)'nin yapmış oldukları çalışmalarda ise, Fe iyonunun zirkon latisine sol-jel metoduyla seramik yönteme nazaran daha fazla girebildiğini, fakat Fe_2O_3 enklüzyonlarının çok daha az olduğunu ve kırmızı renk yerine krem renginin elde edildiğini belirtmişlerdir. Dolayısıyla, hematit enklüzyonlarının zirkon matris içerisinde bulunması, özellikle koral zirkon renginin oluşumunda temel teşkil etmektedir.

Airey (1987) ise, Fe-zirkon pigmentinin kapsülize pigmentler kategorisinde değerlendirilebileceğini ve zirkon kristallerinin hematit partiküllerinin etrafında büyüyerek hematiti içeriye hapsettiğini öne sürmüştür. Llusar da, Airey'in öne sürmüş olduğu Fe-zirkon pigment oluşum modelini benimsemiştir. Bu modele göre kristalizasyon, sinterleme ve enklüzyon prosesleri aynı anda gerçekleşmektedir. Şekil 6.1'de zirkon içerisinde Fe_2O_3 enklüzyonlarının oluşum mekanizması görülmektedir.



Şekil 6.1. Zirkon içerisinde Fe_2O_3 'ün enklüzyon oluşturma mekanizması (ICS 2003)

Fe-zirkon koral pembe pigmentleri ZrO_2 , SiO_2 , $FeSO_4.7H_2O$ ve mineralizatörler (NaF , $NaCl$, MNO_3) kullanılarak $1000\text{ }^\circ\text{C}$ civarında seramik yöntemle üretilebilir. Üretim prosesi, başlangıçtaki hammaddelerin saflığı, partikül boyut dağılımı, öğütme ve kalsinasyon koşullarının son derece hassas bir şekilde kontrolünü gerektirmektedir (Eppler 2000).

Berry ve ark. (1999) ve Llusar ve ark. (2000), ZrO_2 , SiO_2 , $FeSO_4.7H_2O$ ve mineralizatör kullanarak seramik yöntemle Fe-zirkon pigmentinin üretimini gerçekleştirmişler ve kalsinasyon esnasında gerçekleşen olası reaksiyonları termal

analiz (DTA-TG) ve XRD yöntemleriyle analiz etmişlerdir. Termal analiz sonuçlarında gözlenen olaylar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- 160 °C'de endotermik pik, TG'de ağırlık kaybı gözleniyor. TG'de gözlenen ağırlık kaybı $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'nun 6 mol kristal suyunun uzaklaşması ile açıklanıyor.
- 360 °C'de endotermik pik, TG'de ağırlık kaybı gözleniyor. $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'nun son mol kristal suyu uzaklaşıyor ve FeSO_4 kalıyor.
- 470 °C'de endotermik pik, TG' de ağırlık kaybı gözleniyor. TG'de gözlenen ağırlık kaybının FeSO_4 bozunmasıyla oluştuğu belirtiliyor.
- 680 °C' de endotermik pik, TG'de ağırlık kaybı gözlenmiyor. NaF (993 °C) ve NaCl (801 °C) reaksiyona girerek camsı faz oluşturuyor. Ayrıca bu sıcaklıkta Fe-zirkon oluşumu başlıyor.
- 1000 °C'de endotermik pik, TG' de ağırlık kaybı gözleniyor. TG'de gözlenen ağırlık kaybı, oluşan SiF bileşiklerinin buharlaşması ve kalsinasyon sırasında oluşan sodyum sülfatın bozunmasıyla açıklanıyor.

Bu çalışmanın devamında, 500, 700 ve 1060 °C'de kalsine edilen pigmentlerin XRD sonuçları ise, mineralizatör ilavesi yok iken 1060 °C'de zirkonun yanı sıra ZrO_2 ve SiO_2 fazının bulunduğunu, mineralizatör ilavesiyle ise 700 °C'de zirkon oluşumunun başladığı ve 1060 °C'de tamamen zirkona dönüştüğünü göstermiştir.

Li ve ark. (1994), Fe-zirkon pigmentlerinin renk özelliklerini, proses koşullarını değiştirerek geliştirmeye çalışmışlardır. Çalışmada silika, sarı demir oksit (götite) ve kırmızı demir oksit (hematit), zirkonya ve Na_2SiF_6 mineralizatörü kullanılmış ve ön öğütme veya ön kalsinasyon işlemleri uygulanmıştır. Ön öğütme işlemlerinde, demir oksitler ile zirkonya farklı ön öğütme sürelerine (4-48 saat) tabi tutulmuş, ön kalsinasyon işleminde ise demir oksit ile zirkonya arasındaki etkileşimi artırmak üzere farklı sıcaklıklarda (300-700 °C) ön kalsinasyon işlemleri yapılmıştır. Daha sonra pigment formülasyonundaki diğer oksitler ilave edilerek pigment karışımları hazırlanmıştır. Çizelge 6.1'de öğütme sürelerine ve ön kalsinasyon koşullarına bağlı olarak elde edilen pigmentlerin

sırdaki renk parametreleri verilmiştir. Ön kalsinasyon işlemleri ile kırmızılık değeri olan a* parametresi artmıştır.

Çizelge 6.1. Sır içerisinde, değişik öğütme ve ön kalsinasyon işlemleriyle hazırlanan ve 1186°C'de 1 saat kalsine edilen pigmentlerin renk parametreleri (Li ve ark. 1994)

Proses koşulları					Renk özellikleri		
	Demir oksit Kaynağı	Ön Öğütme (Saat)	Ön Kal. (°C)	Pigment Kal.(°C)	L*	a*	b*
1	Götüt (FeOOH)	-	-	1186	57.0	18.7	14.8
2	Hematit (Fe ₂ O ₃)	-	-	1186	61.6	17.8	16.1
3	Götüt (FeOOH)	-	410	1186	55.8	18.7	13.9
4	Hematit (Fe ₂ O ₃)	-	410	1186	64.1	16.6	14.1
5	Götüt (FeOOH)	-	570	1186	58.8	21.3	16.7
6	Hematit (Fe ₂ O ₃)	-	570	1186	64.4	17.1	15.1
7	Götüt (FeOOH)	-	700	1186	66.0	16.1	13.7
8	Hematit (Fe ₂ O ₃)	-	700	1186	64.6	17.1	14.9
9	Götüt (FeOOH)	4	-	1186	58.3	19.3	14.1
10		8	-	1186	62.5	19.5	15.2
11		24	-	1186	58.7	22.7	17.9
12		48	-	1186	60.3	20.8	15.8
13	Götüt (FeOOH)	24	570	1186	56.6	22.1	15.5

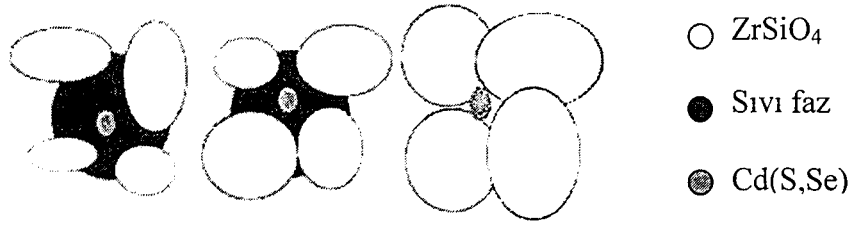
Saf demir oksit (FeOOH) ile hazırlanan pigmentlerin (1) kırmızı demir oksite (Fe₂O₃) (2) göre daha yoğun renklere olduğu, bunun nedeni FeOOH'in hidrate olan suyunun uzaklaşması sırasında bağlarının kırılarak reaktifliğinin artması olabileceği belirtilmiştir. Ayrıca, bu çalışmada (FeOOH) kullanıldığında 570 °C'de ön kalsinasyon (5) ve 24 saatlik öğütme işlemleri (11), kırmızı renk özelliklerini geliştirmiştir. Ön öğütme ve kalsinasyon işlemlerinin her ikisinin de uygulanmasıyla (13) benzer sonuçlar elde edilmiştir (Li ve ark. 1994).

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda ise sol-jel yöntemiyle zirkonyum oksiklorit (ZrOCl₂.8H₂O), Tetraetilortosilikat (Si(OC₂H₅)₄) ve FeSO₄.7H₂O (yada FeCl₃.6H₂O) kullanılarak Fe-zirkon pembesi üretimine ağırlık verilmektedir.

Shoyama ve ark. (1999) tarafından yapılan çalışmalarda, bu yöntemle elde edilen pembe rengin, seramik yöntemle elde edilen renge göre daha homojen ve kararlı olduğu belirtilmesine rağmen Llusar ve ark. (2001) ise Fe iyonunun, zirkon latisine sol-jel metoduyla seramik yönteme nazaran daha fazla girebildiğini fakat kırmızı renk yerine krem renginin elde edildiğini belirtmişlerdir.

Parlak turuncu-kırmızı renkli pigmentler $Cd(S_xSe_{1-x})$ fazı içerir ve kapsülize zirkon pigmentleri arasında yer alır. Sonuç olarak zirkonun özelliklerini taşır ve yüksek sıcaklıklarda ergimiş sıra karşı kimyasal olarak dirençlidir. Ayrıca, bu şekilde $Cd(S_xSe_{1-x})$ ' in kanserojen etkisi de azaltılır (Epler 2000).

Bu pigmentlerin oluşum ve absorpsiyon mekanizmaları Fe_2O_3 içeren zirkon pigmentinden farklıdır. $Cd(S_xSe_{1-x})$ fazı, kristalizasyon ve sinterleme olmak üzere iki aşamada zirkonyum silikat makrisi içerisinde absorbe olur. İlk aşamada, $900^\circ C$ civarında, SiO_2 ve ZrO_2 reaksiyona girerek $ZrSiO_4$ oluşurken aynı anda $Cd(S_xSe_{1-x})$ fazı oluşur. İkinci aşamada $Cd(S_xSe_{1-x})$ fazı, yeniden düzenlenme aşamasında olan sıvı zirkon içerisinde hapsolür ve zirkon fazından çözünme ve çökeltme mekanizmaları sonucu zirkon taneleri büyür. Şekil 6.2'de zirkon içerisinde $Cd(S_xSe_{1-x})$ 'in enklüzyon oluşturma mekanizması görülmektedir (ICS 2003).



Şekil 6.2. Zirkon içerisinde $Cd(S_xSe_{1-x})$ 'in enklüzyon oluşturma mekanizması (ICS 2003).

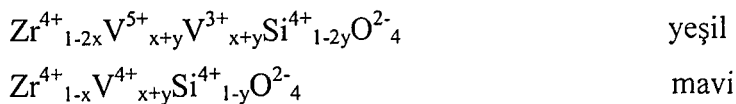
Kapsülize $Cd(S_xSe_{1-x})$ zirkon pigmentleri yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilen ve parlak turuncu-kırmızı renk verebilen tek pigment sistemi olmasına rağmen üretim prosesi açısından oldukça zor ve pahalı bir üretim gerektirmektedir. Ayrıca, bu tip kapsülize pigmentlerin sıra uygulanmasında öğütülme ve karıştırma aşamalarında dikkatli olmak gerekmektedir.

6.2. Mavi Renkli Zirkon Pigmentler

Doğal ve sentetik mavi pigmentler, duvar ve yer karosu sırlarının ve stonware porselenlerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan ve vazgeçilemeyen mavi pigmentlerdeki mavi renk kaynağı kobalt (Co) iyonudur. V-zirkon mavi pigmenti dışındaki bütün mavi pigmentler Co içerir. Örnek olarak, kobalt oksit (CoO veya Co₃O₄), olivin (CoSiO₄), villemite (CoZn₂SiO₄) ve kobalt spinelleri (CoAl₂O₃, CoSnO₄, Co(Al, Cr)₂O₄) verilebilir (Epler 2000 ve Llusar ve ark. 2001).

V-zirkon sistemi, Co-alüminat sistemine göre çok daha açık ve pastel mavi renk verir. Zirkonun yüksek sıcaklıklara dayanabilme özelliğinden dolayı bu tür pigmentler yüksek sıcaklık uygulamalarında renk özelliğini koruyabilmektedir (Manfredini ve ark. 2000). 1300 °C'ye kadar her çeşit sırda ve malzemede çok iyi sonuç verir. Bilinen seramik renklerin içerisinde en kararlı olanıdır.

V-zirkon pigmentleri, kompozisyonda yer alan oksitlerin (ZrO₂, SiO₂, V₂O₅) 800-1100 °C arasında değişen yüksek sıcaklıklarda katı hal reaksiyonlarıyla üretilir. V-zirkon pigmenti kalsinasyon sıcaklığına, mineralizatör ve V₂O₅ miktarına bağlı olarak gök mavisi, turkuaz veya yeşil olarak değişebilir. Pigment kompozisyonunda fazla V₂O₅ ilavesinin renk şiddetine ve parlaklığına olumlu bir etkisi yoktur. Aşırı miktardaki sarı renkli V₂O₅ kalsinasyon sonrası yıkama işlemi ile uzaklaştırılır (Monros ve ark. 1993). V₂O₅-SiO₂-ZrO₂ sistemi 900°C'de kalsine edildiğinde mavi renk verirken kalsinasyon sıcaklığı arttırıldığında yeşil renk verir. Vanadyum iyonunun hangi valans değerinde yapıya girdiği önemlidir. Kalsinasyon sırasında vanadyum pentaoksit (V₂O₅)'e indirgenerek V₂O₄ oluşturur. V iyonu +5 ve +3 değerlikli olarak yapıya girdiğinde yeşil, +4 değerlikli olarak girdiğinde ise mavi renk oluşur (Shaw 1986 ve Monros ve ark. 1993).



Saf mavi renk elde etmek için yapıya +5 ve +3 değerlikli V iyonunun girmesinin engellenmesi gerekir. Bu durum çeşitli ilaveler (mineralizatörler) ile

sağlanabilir. Mineralizatör ilave edilmediğinde yeşil renk oluşur (Tartaj ve ark. 1995). NaF, vanadyum penta oksidin indirgenmesinde önemli bir rol oynar. Flor iyonu +4 değerlikli V iyonu ile ara bileşik oluşturur ve V iyonunun +5 den +4'e indirgenmesini kolaylaştırır. Daha sonra silika ile reaksiyona girerek SiF₄ gazı olarak sistemden uzaklaşır (Monros ve ark. 1993). Shoyama ve ark. (1998) tarafından sol-jel prosesi ile V-zirkon pigmentlerinin üretiminde mineralizatör olarak Li bileşiklerinin (LiCl, LiOAc ve Li(OCH₃)) etkisi araştırılmış ve Li iyonunun 800 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda zirkon oluşumunu arttırdığı belirlenmiştir (Shoyama ve ark.1998).

V-zirkon pigmentlerinin üretimi geleneksel katı hal reaksiyonları ile üretimi yanı sıra son zamanlarda yapılan çalışmalarda, sol-jel (Monros ve ark 1993), ve aerosol hidrolizi (Tartaj ve ark. 1995) gibi yöntemler ile de gerçekleştirilmektedir. Sol jel ile geleneksel yöntemlere göre daha düşük sıcaklıklarda (900-1000 °C) kararlı mavi renk üretilmesine rağmen daha solgun renk şiddeti elde edilmiştir (Monros ve ark. 1992 ve 1993). Aerosol hidroliz yönteminin sol-jel yöntemine göre daha avantajlı olduğu, prosesin uygulanabilirliğinin daha kolay olduğu, öğütme süresinin azaltıldığı ve pigmentlerin daha fazla kimyasal homojeniteye sahip olduğu bildirilmiştir (Tartaj ve ark. 1995).

6.3. Sarı Renkli Zirkon Pigmentler

Vanadyum-zirkonya (ZrO₂) ve Pr-zirkon (ZrSiO₄) sarıları, diğer sarı pigmentlere göre daha canlı sarı renk verir ve 1300 °C'ye kadar kararlıdır. V-ZrO₂ pigmenti, ZrO₂ içinde V₂O₅'in 1100-1250 °C'de katı eriyik oluşturmasıyla elde edilir. V-Zr kombinasyonlarına bağlı olarak farklı tonlarda sarı renkler oluşur. Pr-zirkon pigmenti ise ZrO₂, SiO₂ ve Pr₆O₁₁ kullanılarak diğer zirkon pigmentlerinin üretiminde kullanılan yöntemlerle üretilir. Pr⁺⁴ iyonu Zr iyonu ile yer değiştirerek zirkon yapısına girer (ICS 2003).

Pr-zirkon pigmentinin renk kararlılığına üretim prosesinin etkisi araştırılmış ve sol-jel ile üretilen sarı rengin daha canlı ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olduğu tespit edilmiştir (Agrafiotis ve Stournaras 1998).

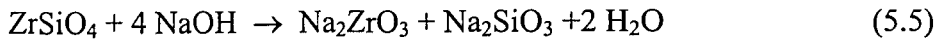
6.4. Zirkonya Üretiminde Doğal Zirkon Kumundan Zirkonyanın Ayrıştırılması

Zirkonya (ZrO_2)'nın özellikleri oldukça etkileyicidir. Zirkonya sert, sağlam, kimyasallara karşı dirençli, yüksek ergime noktası, yüksek kimyasal dayanım gibi özelliklere sahiptir. Yüksek saflıkta ZrO_2 tozları, doğal zirkon minerallerinin yüksek sıcaklıklarda ayrıştırılması ile üretilmektedir. Zirkon ($ZrSiO_4$) kimyasal olarak çok karardır ve zirkondan ZrO_2 'nin ayrıştırılmasında bağların kırılması için yüksek enerji gerekir. Ayrışma $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşir (Ayala ve ark. 1992). Zirkon karbotermik olarak aktif karbon ile $1450\text{-}1650\text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda argon atmosferinde ZrC ve SiC olmak üzere indirgenebilir. Daha sonra ZrC $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'de oksitlenerek ZrO_2 üretilebilir (DeSouza ve Terry 1994)

Çeşitli alkaliler ve oksit ilavesiyle zirkonun kendisini oluşturan oksitlere ayrışması için gereken sıcaklık düşürülebilir. Zirkon, $NaOH$, Na_2CO_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$ ve $CaO+MgO$ gibi akışkanlaştırıcı maddeler ile karıştırıldığında ayrışma sıcaklığı düşmektedir ve $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda firtleştirilerek ayrıştırılmaktadır (Houchin ve ark. 1990). Bu prosesler aşağıda özetlenmiştir.

6.4.1. $NaOH$ ile zirkonun ayrıştırılması

Zirkon, $NaOH$ ile $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde ayrışır. Reaksiyon ürünleri sodyum zirkonat (Na_2ZrO_3) ve sodyum silikat (Na_2SiO_3)'dır.



Sodyum silikat suda çözülerek uzaklaştırılırken, sodyum zirkonat hidrate zirkonya oluşturmak üzere hidrolize olur. Asit ile saflaştırma veya yeniden çöktirme gibi işlemler uygulanarak saflığı daha da artırılabilir (Houchin ve ark. 1990).

6.4.2. Na_2CO_3 ile zirkonun ayrıştırılması

Saf ZrO_2 , zirkonun Na_2CO_3 ve CaO ile $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ayrıştırılmasıyla üretilebilir. Ayala ve ark. (1992) tarafından yapılan

çalışmalarda, zirkon kumu Na_2CO_3 ile karıştırılarak 1100-1600 °C'de kalsine edilmiştir. Reaksiyon ürünleri monoklinik zirkonya, $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, amorf silika ve reaksiyona girmeyen zirkondan oluşmaktadır. Reaksiyon ürünleri ilave edilen sodyum karbonatın miktarına, reaksiyonun sıcaklığına ve süresine bağlıdır.

% 10 Na_2CO_3 içerikli numunelerin tamamen ayrışması 1500°C'nin üzerinde geręekleřmektedir. 1400 °C'de 1 saat bekletildiğinde % 15 oranında reaksiyona girmemiş zirkon olduğu tespit edilmiştir. %20 Na_2CO_3 içeren numuneler için, ayrışma reaksiyonu 1300°C'nin altındaki sıcaklıklarda tamamlanmaktadır.

Ayrışma ürününde oluşan monoklinik ZrO_2 'nin saflaştırılması iki aşamada geręekleřtirilmiřtir. İlk aşamada, ayrışma ürününde bulunan amorf silikanın uzaklaştırılması için, ayrışma ürünü farklı derişimlerdeki NaOH çözeltilisi ile 200 °C'de 24 saat bekletilmiştir. %20 NaOH çözeltilisi ile en iyi sonucun alındığı ve amorf silikanın uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir. İkinci aşamada ise silika uzaklaştırdıktan sonra Na-silikozirkonat HCl çözeltilisi ile uzaklaştırılmıştır. Na-silikozirkonatın uzaklaştırılmasında % 10 HCl kullanılarak % 98 oranında ZrO_2 elde edilmiştir. Asit derişimi arttırıldığında (% 30 HCl) ise Na-silikozirkonat ile birlikte bir miktar ZrO_2 'de uzaklaştırıldığı için % 91.6 oranında ZrO_2 üretilebilmiştir (Ayala ve ark. 1992).

6.4.3. Kireç prosesi ile zirkonun ayrıştırılması

Zirkonun ayrıştırılmasında alternatif olarak kireğte kullanılmaktadır. Kireç prosesi ile ZrO_2 'nin üretimi üç aşamada geręekleřtirilmektedir. Kireç ve zirkon kuru olarak karıştırıldıktan sonra 1450-1550 °C arasında kalsine edilir. Zirkonun ayrışması, kireç miktarı arttırılarak ve/veya yüksek sıcaklıklar kullanılarak arttırılabilir. Zirkonun tamamen bozunması % 20 oranında kireç iğeriğinde 1500 °C veya üzerindeki sıcaklıklarda geręekleřmektedir. Kireç iğeriği % 30'a arttırıldığında ise düşük sıcaklıklarda bozunmalar geręekleřmektedir.

Zirkon ayrıştırdıktan sonra oluşan ayrıştırma ürünündeki wollastonit (CaSiO_3) fazı % 10-20'lik HCl asit çözeltilisi ile çözündürülerek uzaklaştırılır. Daha sonra ayrışma ürünündeki silika NaOH çözeltilisi ile 200 °C'de 5 saat bekletilerek ayrılır ve % 90-98 saflıkta ZrO_2 elde edilir (Ayala ve ark. 1992).

6.5. Zirkondan Pigment Üretimi

Mavi, sarı ve pembe zirkon pigmentleri, ZrO_2 , SiO_2 ve renk verici oksitlerin (NH_4VO_3 , Pr_6O_{11} ve $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ vb.) yüksek sıcaklıklarda (800-1100 °C) kalsinasyonu ile üretilmektedir (Epler 2000) ve sonuçta zirkon ($ZrSiO_4$) fazı oluşmaktadır. Doğal hammadde olan zirkon aynı kimyasal formüle sahip olmasına rağmen pigment üretiminde kullanılamamaktadır. Fakat zirkon pigment üretiminde doğal zirkonun kullanılmasına yönelik sınırlı sayıda çalışma vardır (Epler 1977). Zirkondan ZrO_2 elde etme prosesinde ara ürünlerden yararlanılarak pigment üretimi gerçekleştirilmiştir. Zirkon alkalilerle ergitilerek sodyum silikozirkonat firiti hazırlanmış ve bu firit H_2SO_4 ile bozundurulmuş $H_2OZrOSO_4$ oluşturulmuştur. Bu ara ürün NH_4VO_3 ve aşırı SiO_2 ile 800 °C'de kalsine edilerek yoğun mavi V-zirkon pigmenti üretilmiştir (Gascon 1970). Aynı çalışmada ayrıca $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ve $FeCl_2$ ilaveleriyle pembe Fe-zirkon pigmenti üretilmiştir (Gascon 1970). Trojan (1990) tarafından yapılan çalışmalarda ise zirkon $KOH/NaOH$ atık çözeltisi ile 750-800 °C'de ayrıştırılarak ve $NaKZrSiO_5$ firiti üretilmiştir. Daha sonra hidroflorik (% 20'lik HF) ve hidroklorik asit (% 15'lik HCl) ilave edilerek kalsinasyon sıcaklığını düşürmek üzere mineralizatör olan NaF ve NaCl fazları oluşturulmuştur. Bu firitte çeşitli demir oksit bileşikleri ($FeCl_2$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ vb.) ilave edilerek 800-850°C'de pigment kalsinasyonu yapılmıştır. Kalsine edilen tozlar HCl asit çözeltisi ile yıkanarak kurutulmuştur. Ağırlıkça %10 konsantrasyonunda sıra ilave edilerek renk özellikleri belirlenmiştir (Trojan 1990). Trojan benzer bir çalışma da zirkonu aynı prosesle ayrıştırdıktan sonra farklı oranlarda $CrOOH$ ve $PbCrO_4$ karışımları ilave edilerek 600-900°C'de kalsinasyonu sonucu mavi-yeşil zirkon pigmentlerini üretmiştir. Naga ve ark. (1995) tarafından yapılan çalışmalarda ise doğal zirkon, ağırlıkça % 6 oranında NaF, LiF ve CaF_2 tuzlarıyla karıştırılarak 1200°C'de pişirildikten sonra öğütülmüş, farklı oranlarda (ağırlıkça % 6 dan 45'e değişen oranlarında Cr_2O_3 oluşturacak şekilde) amonyum dikromat ile karıştırılmış ve 1100-1200 °C'de 10 saat kalsine edilmiştir. Artan Cr_2O_3 miktarına bağlı olarak daha yoğun yeşil rengin elde edildiği belirtilmiştir.

6.6. Amaç

Fe-zirkon pembe pigmentlerinin üretimde başlangıç hammaddesi olarak ZrO_2 ve SiO_2 kullanılmaktadır ve sonuçta zirkon oluşmaktadır. Yüksek saflıkta ki ZrO_2 tozları, pahalı ve özel teknikler kullanılarak doğal hammadde olan zirkonun ($ZrSiO_4$) ayrıştırılması sonucu üretildiği için ZrO_2 pahalı bir oksittir (Eppler 1977). Pigment üretiminde zirkonun kullanılması veya ayrıştırma prosesinde ara kademelerde oluşan ürünlerin kullanılması ekonomik olarak önemli bir avantaj sağlayacaktır. Bu nedenle bu çalışmada öncelikle saf ZrO_2 ve SiO_2 tozları kullanılarak zirkon pigmentlerinin üretim proses koşulları belirlendikten sonra doğal hammadde olan zirkonun mavi, pembe ve sarı pigment üretiminde kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

6.7. Saf Oksitlerle Zirkon Pigmentlerinin Üretimi

6.7.1. Kullanılan hammaddeler

Fe-zirkon pigmentinin eldesinde başlangıç tozları olarak SiO_2 , ZrO_2 ve mineralizatör olarak NaF, NaCl ve KNO_3 kullanılmıştır ve tozlar Merck firmasından temin edilmiştir. Renk verici oksit olarak V-mavi pigmenti için (NH_3VO_3) (Merck), Fe-pembe pigmenti için $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Merck) ve Pr-zirkon sarısı için Pr_6O_{11} (Acros Organics) kullanılmıştır.

Pigmentlerin renk özelliklerini belirlemek amacıyla duvar karosu için şeffaf sır kullanılmıştır. Detaylar Bölüm 4'de verilmiştir.

6.7.2. Pigment kompozisyonlarının hazırlanması

Fe-zirkon pembe pigmenti için, belirli oranlarda ZrO_2 , SiO_2 , $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, NaF, NaCl ve KNO_3 karışımları hazırlanarak 3 ve 6 saat süre ile öğütülmüştür. Etüvde kurutulan tozlar kapalı seramik kroze içerisinde farklı sıcaklıklarda ve sürelerde kalsine edilmiştir. Pigmentlerin üretimi için hazırlanan kompozisyonlar, kalsinasyon sıcaklıkları ve süreleri Çizelge 6.2'de verilmiştir. Pigment hazırlama aşamaları Bölüm 4'de verilmiştir.

Daha sonra, 100 g şeffaf sıra % 3 oranında pigment ve 38 ml su ilave edilerek oluşturulan karışım 15 dakika porselen değirmende öğütülmüş ve elde edilen renkli sır, astarlı duvar karosu üzerine çekme aparatı kullanılarak uygulanmış ve sırlanmış karolar 1180 °C'de pişirilmiştir.

Çizelge 6.2. Başlangıçtaki hammadde kompozisyonları (ağırlıkça %) ve kalsinasyon süreleri (saat)

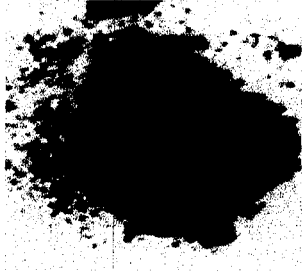
	SiO ₂	ZrO ₂	FeSO ₄ . 7H ₂ O	NaF	NaCl	KNO ₃	Öğütme (Saat)	Ön Kal. (°C)	Kal.Sıc. (°C)	Kal. Süresi (saat)
E1	28	56	9	5	2	-	3	-	900	3
									1000	3
									1200	3
E2	28	56	9	5	1.5	0.5	3	-	1100	6
E4	28	56	9	5	1.5	0.5	6	-	1000	6
									1080	
									1150	
E5	28	56	9	5	1.5	0.5	6	450	1080	6
								550		
								650		

6.7.3. Deneysel Sonuçlar ve Tartışması

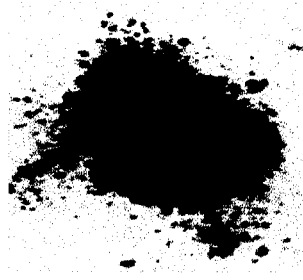
Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'de pigment tozları ve bu pigmentleri içeren şeffaf sırlar verilmiştir. E1 serisi numunelerinde beklenen pembe renk yerine krem rengi elde edilmiştir. Öğütme süresi ve kalsinasyon süresi arttırıldığında renk özellikleri geliştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen E4 numunelerinin L*a*b* değerleri ölçülmüş ve reflektans eğrileri çizilmiştir (Şekil 6.5).

1000 °C'de kalsine edilen pigmentin, ticari pigmente göre a* değeri (kırmızılık) yüksek ve b* değeri (sarılık) düşüktür ve daha koyu pembe renkli gözükmemektedir. 1080 °C'de kalsine olan pigmentin b* değeri çok yüksektir ve daha sarı görünmektedir. TP ile 1000 °C'de kalsine edilen pigmentin reflektans değerleri yakın olup benzer özellikler göstermektedir.

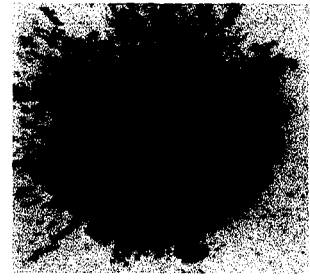
Literatür çalışmalarında Fe-zirkon pigmentinin kırmızı renk özelliğinin ön kalsinasyon işlemleri ile arttırıldığı belirtilmektedir (Li ve ark. 1994) bu nedenle bu çalışmada da ön kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Ön kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak pigmentlerin kırmızılık a^* değeri değişim göstermiştir. Şekil 6.6'da farklı sıcaklıklarda ön kalsinasyon işlemine tabi tutulan E5 pigmentlerinin ve TP'nin renk parametreleri ve reflektans eğrileri verilmiştir. 1080°C'de kalsine edilen pigmentte a^* değeri 20.9 iken 450 °C'de ön kalsinasyon yapıldığında a^* 25'e yükselerek kırmızılık değeri artmıştır. 450 °C'de ön kalsine edilen pigmentin $L^*a^*b^*$ değerleri ve reflektans eğrileri TP'ye oldukça yakındır. Fakat ön kalsinasyon sıcaklığı arttırıldığında a^* değerinde azalma görülmüştür. Jones ve ark. (1967) tarafından yapılan çalışmalarda FeO-Fe₂O₃-ZrO₂-SiO₂ sisteminde 0.21 atm oksijen basıncında Fe₂O₃'ün zirkonya içerisinde ağırlıkça % 5 civarında çözünürlüğünün olduğu tespit edilmiştir. Ön kalsinasyon sıcaklığı arttırıldığında Fe₂O₃-ZrO₂ taneleri arasında yüzey reaksiyonları meydana gelebilir veya Fe₂O₃'ün zirkonya içerisinde çözünebileceğinden, a^* değerindeki düşüş bu reaksiyonlara bağlı olarak zirkon oluşumunda hematit enklüzyonlarının azalmasından kaynaklanmış olabilir.



CT1102



E4 / 1000 °C

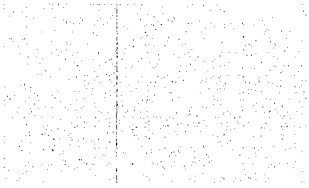


E4 / 1080 °C

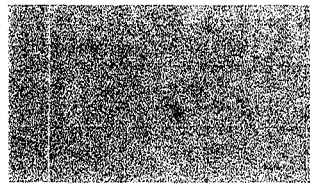
Şekil 6.3. Saf oksitlerle elde edilen bazı Fe-zirkon pigmentleri ve ticari zirkon pigmenti (CT1102)



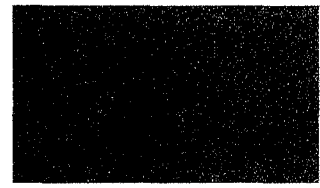
CT1102



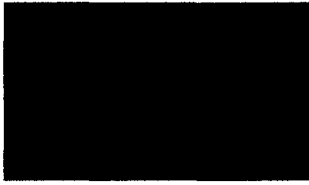
E1/ 900 °C



E1/ 1100 °C



E1/1200 °C



E4 / 1000 °C



E4 / 1080 °C



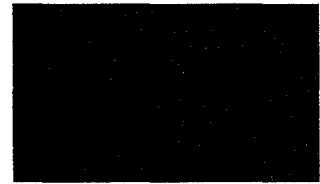
E4/ 1150 °C



E5 / 450 Ön kal.
1100°C

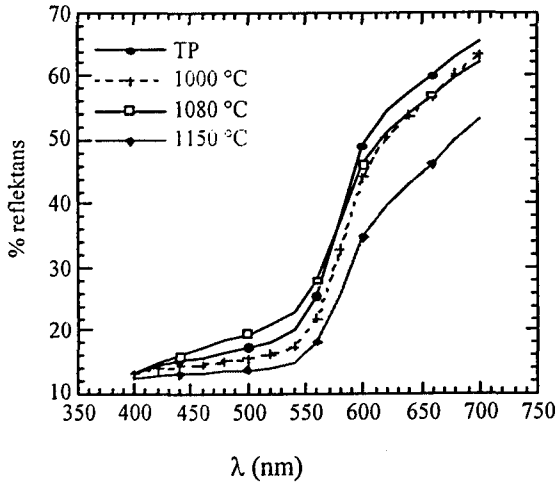
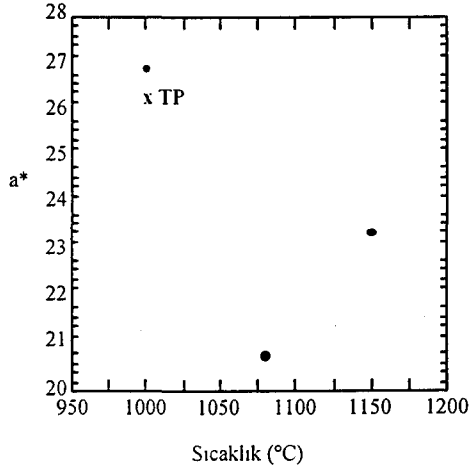
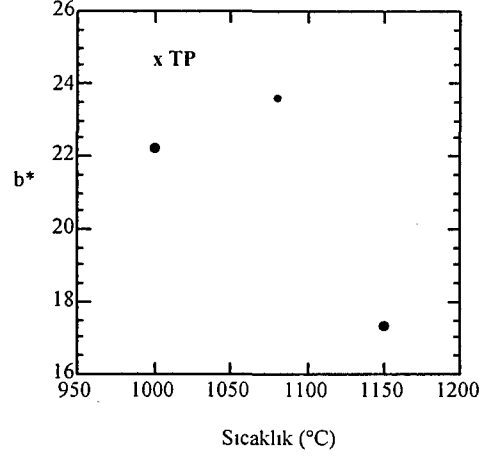
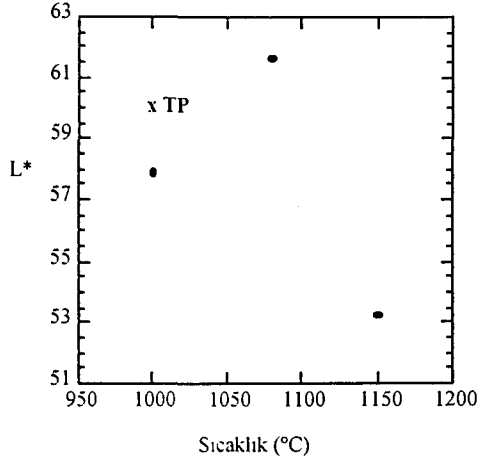


E5 / 550 Ön kal.
1100°C

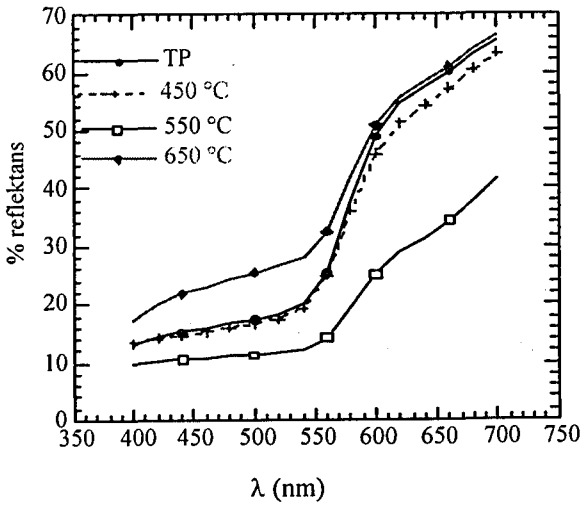
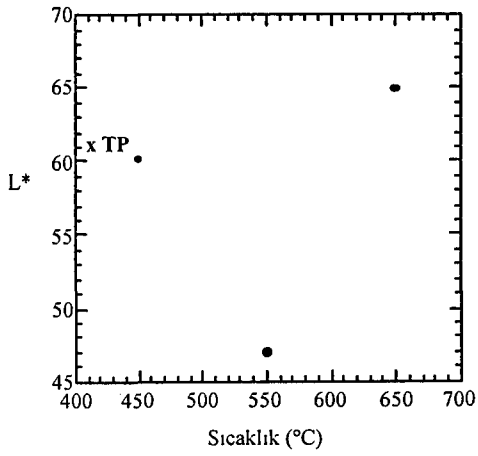
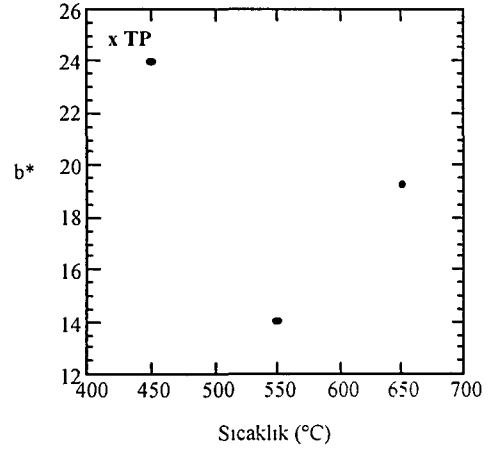
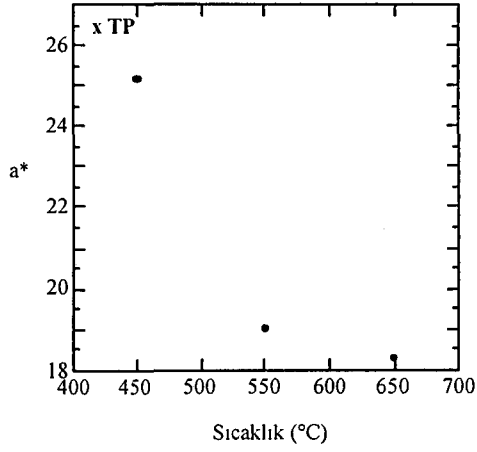


E5 / 650 Ön kal.
1100°C

Şekil 6.4. Farklı sıcaklıklarda, farklı mineralizatör ve ön kalsinasyon işlemleri sonucu üretilen pigment içeren şeffaf sırların oluşturduğu renkler.

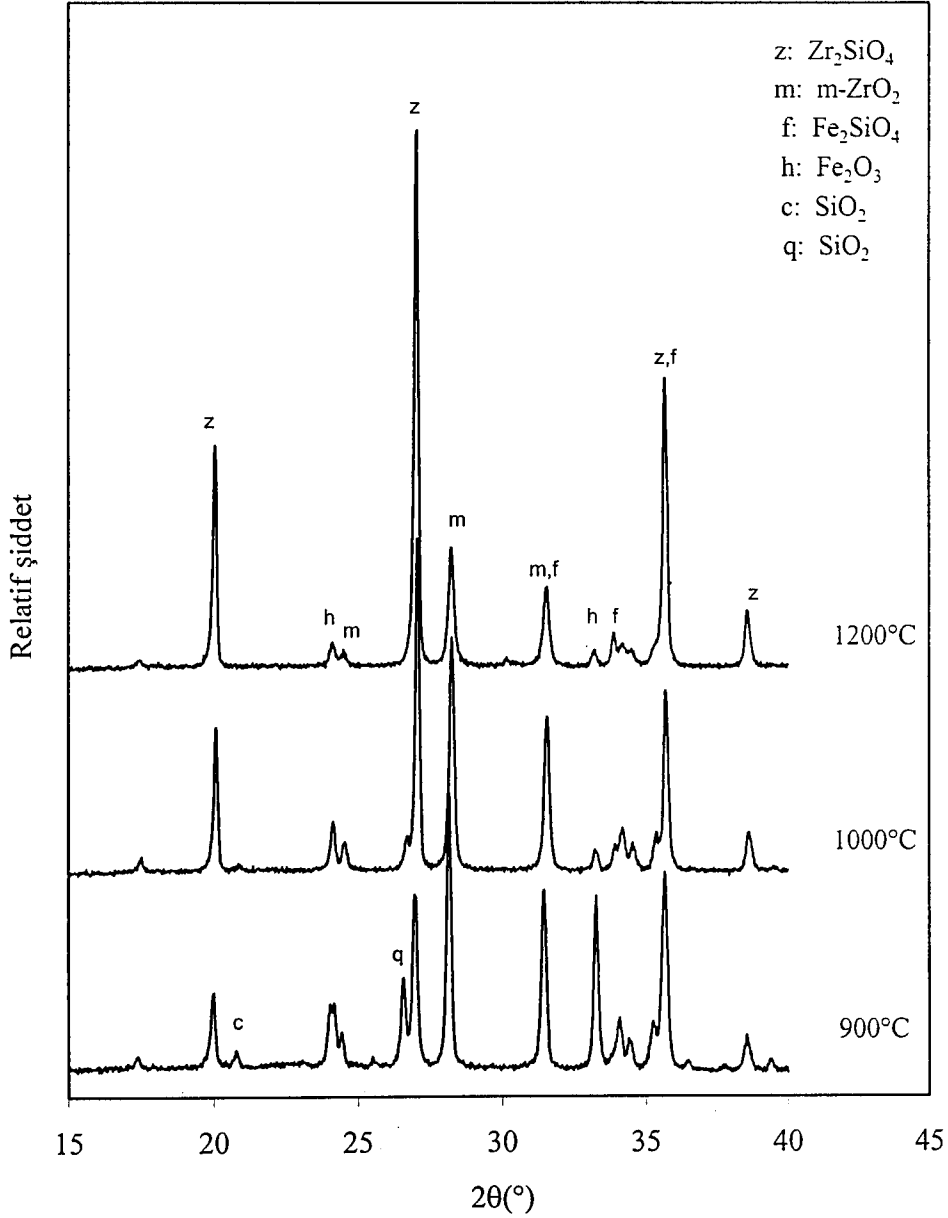


Şekil 6.5. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak Fe-zirkon pigmentlerinin $L^*a^*b^*$ değerlerinin ve reflektans eğrilerinin değişimi (Ticari pigmentin hangi sıcaklıkta kalsine edildiği bilinmediğinden kalsinasyon sıcaklığı 1000 °C olarak kabul edilmiştir).



Şekil 6.6. Ön kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak Fe-zirkon pigmentlerinin $L^*a^*b^*$ değerlerinin ve reflektans eğrilerinin değişimi (Ticari pigmentin hangi sıcaklıkta kalsine edildiği bilinmediğinden kalsinasyon sıcaklığı 1000 °C olarak kabul edilmiştir).

Oluşan renkler arasındaki farklılıkların sebebini anlayabilmek için pigmentlerin XRD paternleri elde edilmiştir. E1 serisi numunelerinden 900, 1000 ve 1200 °C'de 3 saat süre ile kalsinasyon sonucu elde edilen pigmentlerin XRD paternleri Şekil 6.7'de verilmiştir.



Şekil 6.7. E1 serisi numunelerin (ZrO_2 , SiO_2 , $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, NaF ve NaCl karışımı) 900, 1000 ve 1200 °C'de 3 saat süre ile kalsinasyonu ile elde edilen pigmentlerin XRD paternleri.

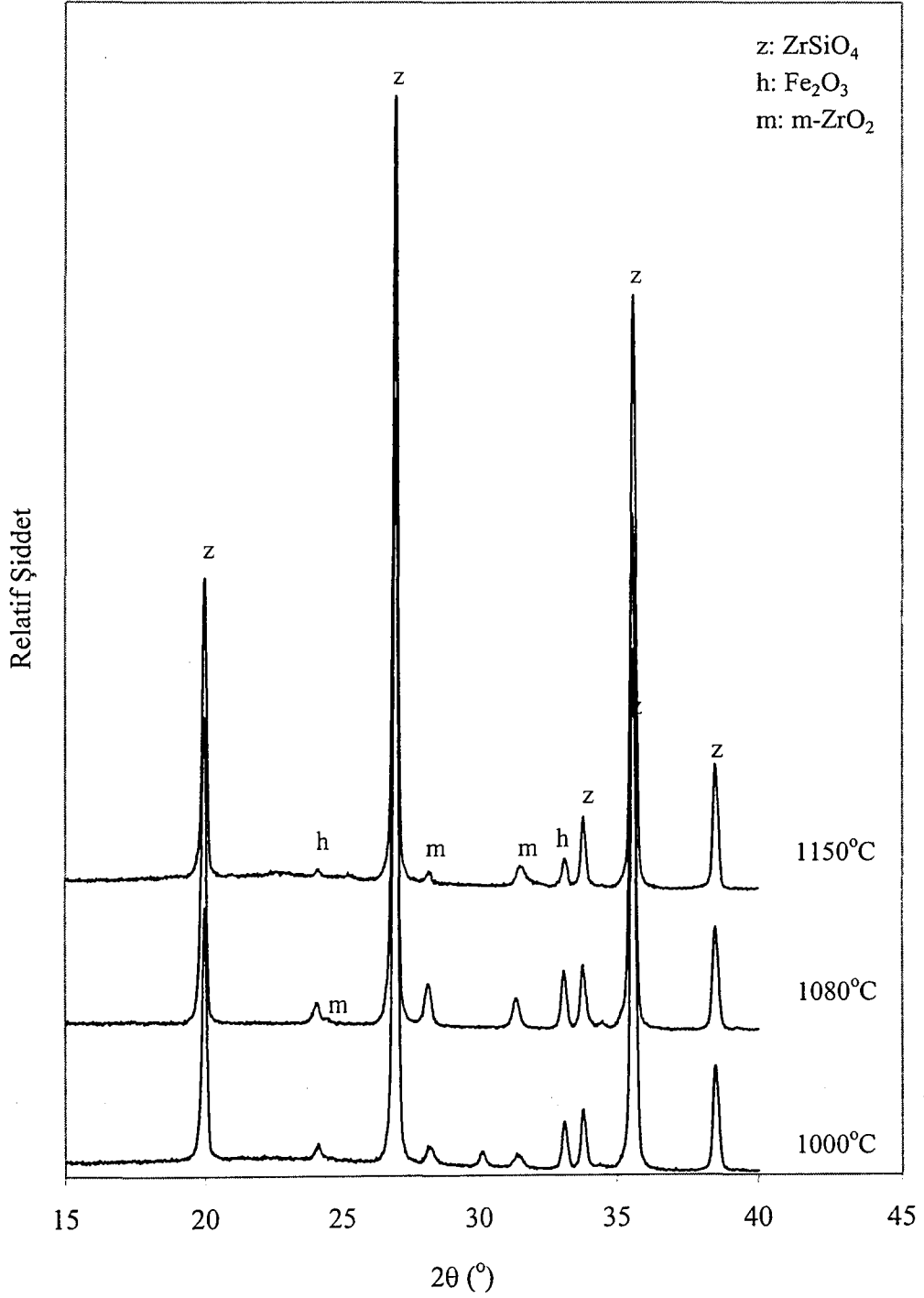
900°C'de SiO_2 ve ZrO_2 'nin reaksiyonu sonucu zirkon fazının oluştuğu ve reaksiyona girmeyen ZrO_2 'nin monoklinik formda kristalleştiği tespit edilmiştir. SiO_2 'in bir kısmı $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 'un parçalanması sonucu oluşan Fe_2O_3 [Berry ve

ark. (1999)] ile reaksiyona girerek fayalit (Fe_2SiO_4) fazını oluştururken diğer kısmı serbest silika olarak kalmıştır. Reaksiyona girmeyen FeSO_4 ise Fe_2O_3 fazına dönüşmüştür. Kalsinasyon sıcaklığının artması ile zirkon fazının arttığı, reaksiyona girmeyen Fe_2O_3 , SiO_2 ve m-ZrO_2 fazlarının ise azaldığı tespit edilmiştir. XRD analizlerinden de görüldüğü üzere E1 pigmentlerinde başlangıç tozlarının tamamen Fe-zirkon oluşturmamasından dolayı renk özelliğinin olmadığı söylenebilir.

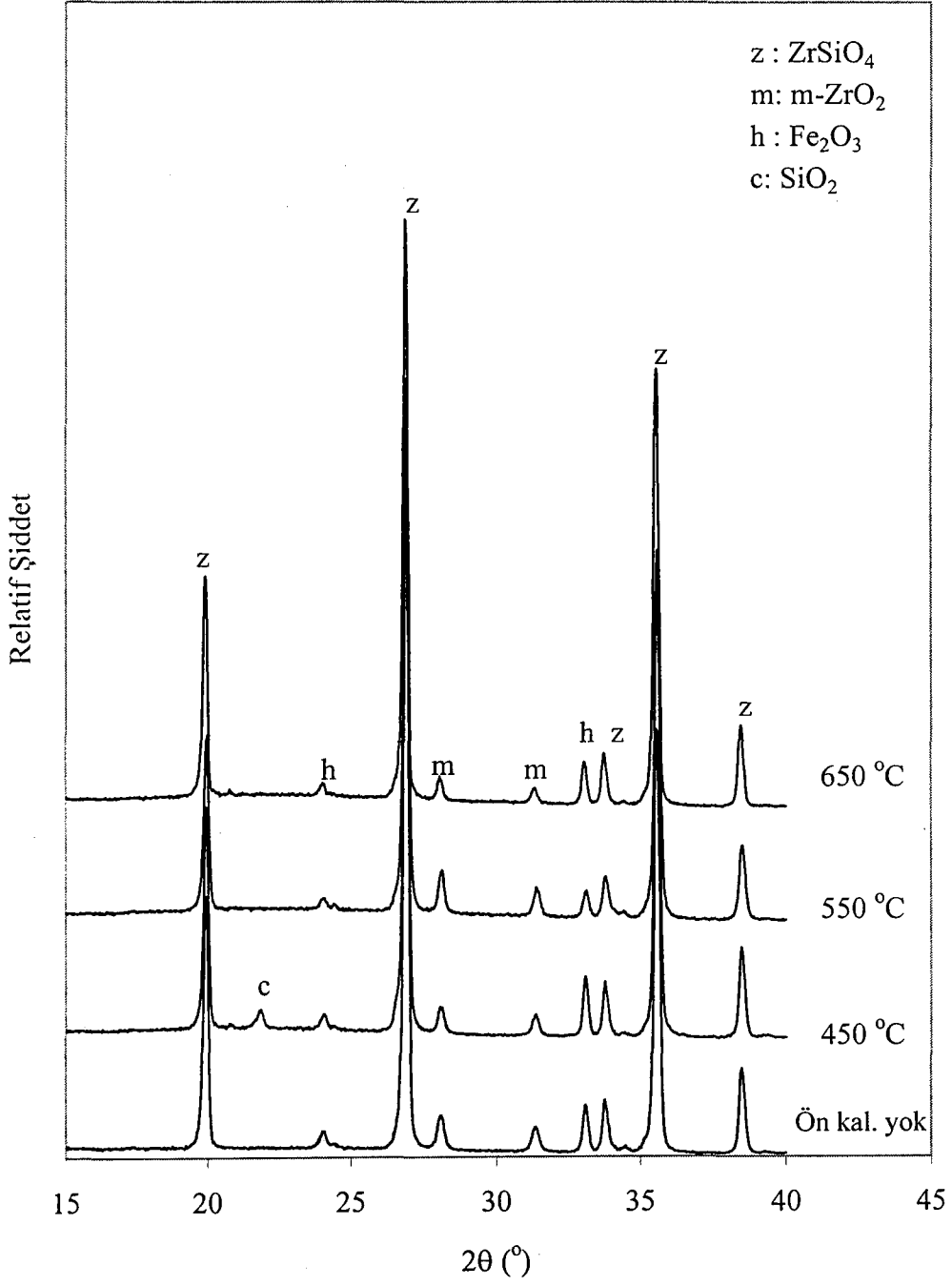
Renk özelliğini arttırabilmek için öğütme süresi ve kalsinasyon süresi arttırılarak E2 ve E4 serisi numuneler hazırlanmıştır. E2 serisi numunelerinin (ZrO_2 , SiO_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve NaF , NaCl ve KNO_3 karışımı) 1000, 1080 ve 1150 °C'de 6 saat süre ile kalsinasyonu sonucu elde edilen pigmentlerin XRD paternleri incelendiğinde piklerin tamamının Fe-zirkon yapısına ait olduğu ve çok az miktarda hematit fazının bulunduğu görülmüştür. Bununla birlikte kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak önemli bir faz değişikliği gözlenmemiştir (Şekil 6.8). Başlangıçtaki tozların öğütme süresi arttırıldığında hammaddelerin tane boyutu azalarak homojen bir şekilde karıştırılması sağlanmıştır. Katı hal reaksiyonlarında reaksiyona giren tozların tane boyutu çok önemlidir. Tane boyutu ne kadar azalursa etkin yüzey alanı artacağından reaksiyon verimi ve hızı artar (Kingery 1986).

E5 serisi numunelerde, ZrO_2 ve $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ arasındaki etkileşimi arttırmak üzere 450, 550 ve 650°C'lerde 1 saat süre (daha önce yapılan çalışmalarda optimum süre 1 saat olarak belirlenmiştir (Li ve ark. 1994) ile ön kalsinasyon işlemleri yapılmıştır. Daha sonra diğer hammaddeler ilave edilerek karışımlar hazırlanmış ve 1080°C'de 6 saat kalsine edilmiştir. Numunelerin XRD paternleri Şekil 6.9'da verilmiştir. Farklı sıcaklıklarda ön kalsine edilmiş pigmentler arasında bir fark olmadığı gibi aynı sıcaklıkta kalsine edilen ve ön kalsinasyon işlemine tabi tutulmayan pigmentler arasında da XRD paternlerinde farklılık gözlenmediği ve serbest hematit, zirkon ve m-ZrO_2 fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir. XRD paternleri benzer olmasına rağmen pigmentlerin Şekil 6.4'de de görüldüğü üzere renk tonlarında farklılıklar oluşmuştur.

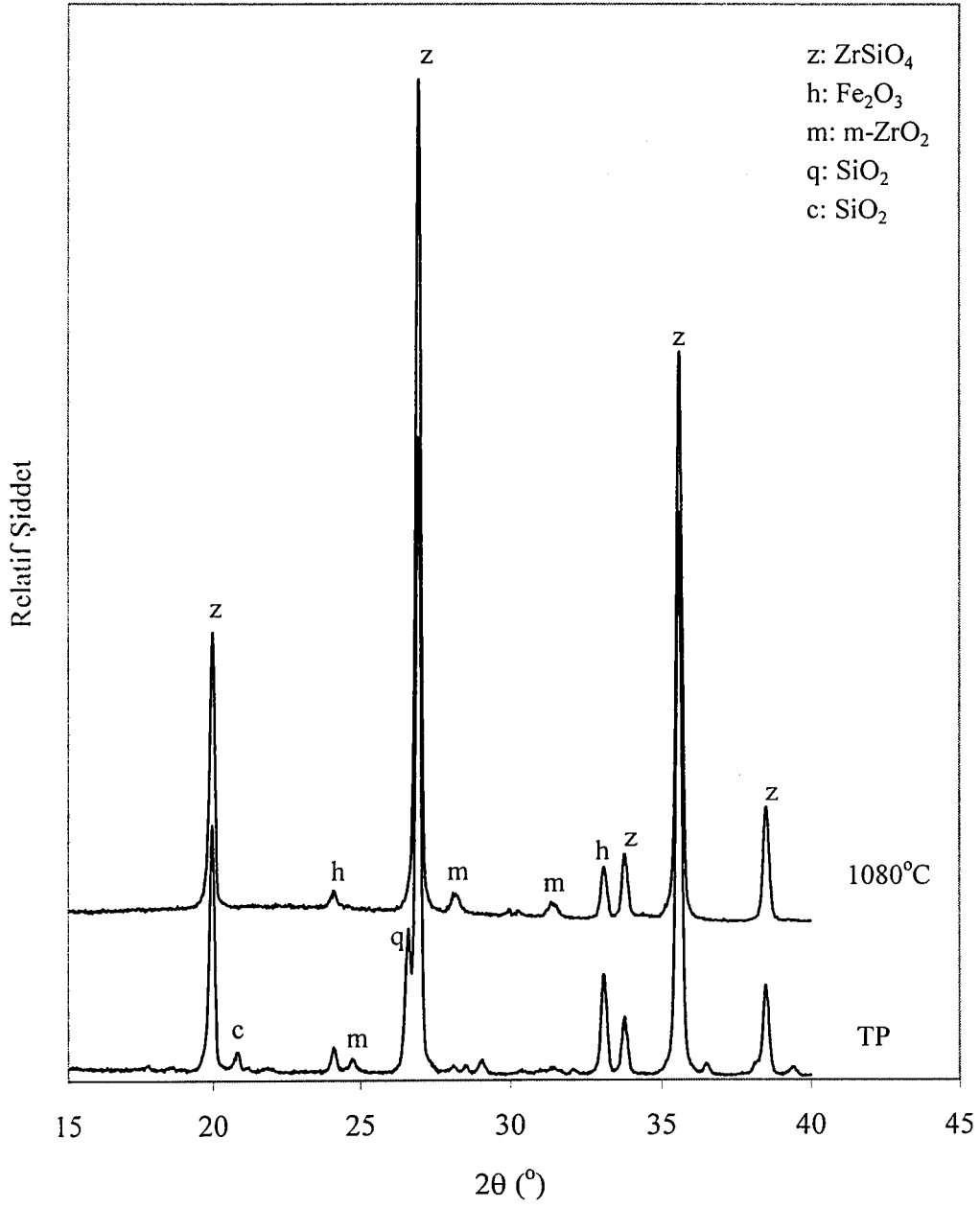
Üretilen pigmentler ile ticari olarak kullanılan pembe pigmentler arasında içerdikleri fazlar açısından farklılık bulunup bulunmadığını tespit edebilmek amacıyla bazı ticari pigmentlerin XRD paternleri çekilmiştir. CT1102 kodlu ticari pigment ile 1080°C'de kalsine edilmiş E4 Fe-zirkon pigmentinin XRD paterni karşılaştırılmıştır (Şekil 6.10). CT1102 pigmentinde m-ZrO_2 'nin yanı sıra E4 pigmentinden farklı olarak serbest silika fazı bulunmaktadır.



Şekil 6.8. EK4 numunesinin (ZrO₂, SiO₂, FeSO₄.7H₂O, NaF, NaCl ve KNO₃ karışımı) 1000, 1080 ve 1150 °C'de 6 saat süre ile kalsinasyonu sonucu elde edilen pigmentlerin XRD paternleri.



Şekil 6.9. Farklı sıcaklıklarda ön kalsinasyona tabi tutulan EK5 kompozisyonlarının 1080°C'de 6 saat kalsinasyonu ile elde edilen pigmentlerin XRD paternleri.



Şekil 6.10. Ticari pembe pigment (TP: CT1102) ile 1080 °C'de kalsine edilen EK4 pigmentinin karşılaştırılması.

6.8. Zirkonun Ayrıştırılması ve Zirkon Bazlı Pigmentlerin Üretilmesi

Zirkon çeşitli yöntemlerle kendini oluşturan oksitlerine ayrıştırılabilir. Bu yöntemler kısaca, Zirkonun CaO ile 1600 °C'de ısıtılarak ZrO₂ ve CaSiO₃'e ayrışması (DSauza ve Terry 1994), CaCO₃ ilavesi ile 1000°C'nin üzerinde ayrışması ve karbon indirgeyici ortamında 1000 °C'de klorlanarak ZrCl₄ ve SiCl₄'e ayrışması olarak özetlenebilir (Hauchin ve ark. 1990). Ayrıca bu yöntemlerin dışında zirkonun alkali ve bazik (NaOH) ortamda 600 °C'nin üzerinde ZrO₂ ve SiO₂'yi oluşturabilmek üzere Na₂ZrO₃ ve Na₂SiO₃'e ayrıştığı da bilinmektedir (Hauchin ve ark. 1990). Bu çalışmada zirkonun ayrıştırılması için diğer yöntemlere göre daha kolay ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşen NaOH ile ayrıştırma yöntemi tercih edilmiştir.

Özen (2003) tarafından yapılan ön çalışmalarda zirkon, NaOH ile 850°C'de ayrıştırılarak pigment üretiminde kullanılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

6.8.1. Deneysel çalışmalar

Zirkonun kendisini oluşturan ZrO₂ ve SiO₂'e ayrıştırılması amacıyla, 1 mol zirkon ile 4 mol NaOH karıştırılarak farklı sıcaklıklarda (650-950 °C) 12 saat süreyle ısıtılarak tabii tutulmuştur.

Ayrıştırma işleminde tane boyutunun etkisini belirlemek için zirkon Planetary tip bilyeli değirmende 3 ve 5 saat olmak üzere farklı sürelerde öğütme işlemine tabii tutulmuştur. Ayrışma ürünlerinde oluşan fazlar XRD yöntemiyle ve kimyasal kompozisyonlar EDX analizi ile tespit edilmiştir.

Ayrışma ürünleri yıkama işlemine tabii tutulmuştur. Isıl işlemde sonra ince toz haline getirilen ayrışma ürünleri su ile yıkanmıştır. Ayrışma ürünleri çöktürülmüş ve üstte kalan su boşaltılarak yıkanmış ve daha sonra etüvde kurutulmuştur.

Ayrıca yıkama işlemleri farklı derişimlerdeki H₂SO₄ çözeltileriyle de yapılmıştır. Daha sonra su ve asitle yıkanmış tozların EDX analiziyle kimyasal kompozisyonları belirlenmiştir.

Ayrışma ürünleri ve diğer oksitlerle hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen pigmentler sır ve porselen karolarda renklendirici olarak kullanılmıştır.

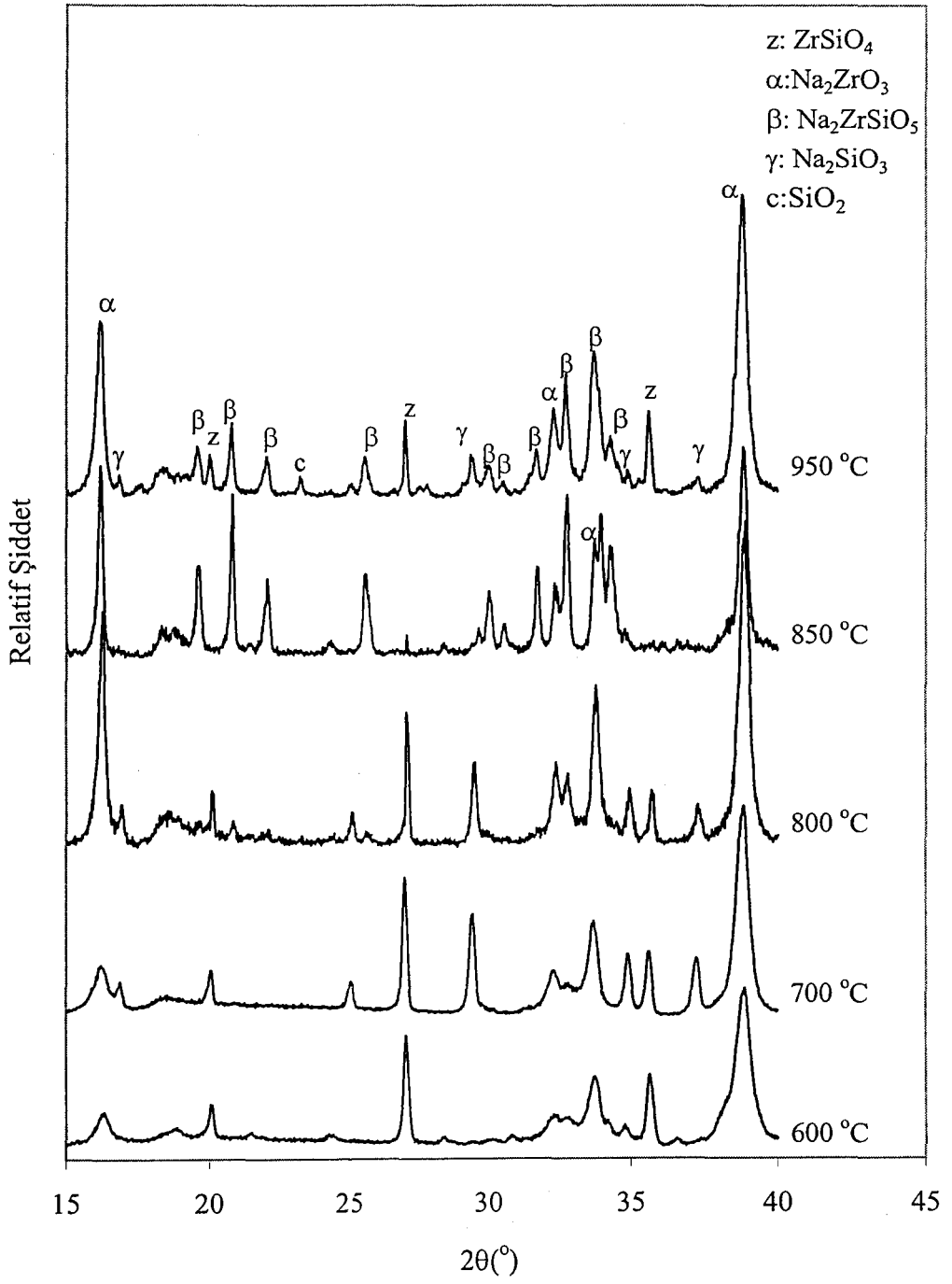
6.8.2. Deneysel sonuçlar ve tartışma

6.8.2.1. Zirkonun ayrıştırılması

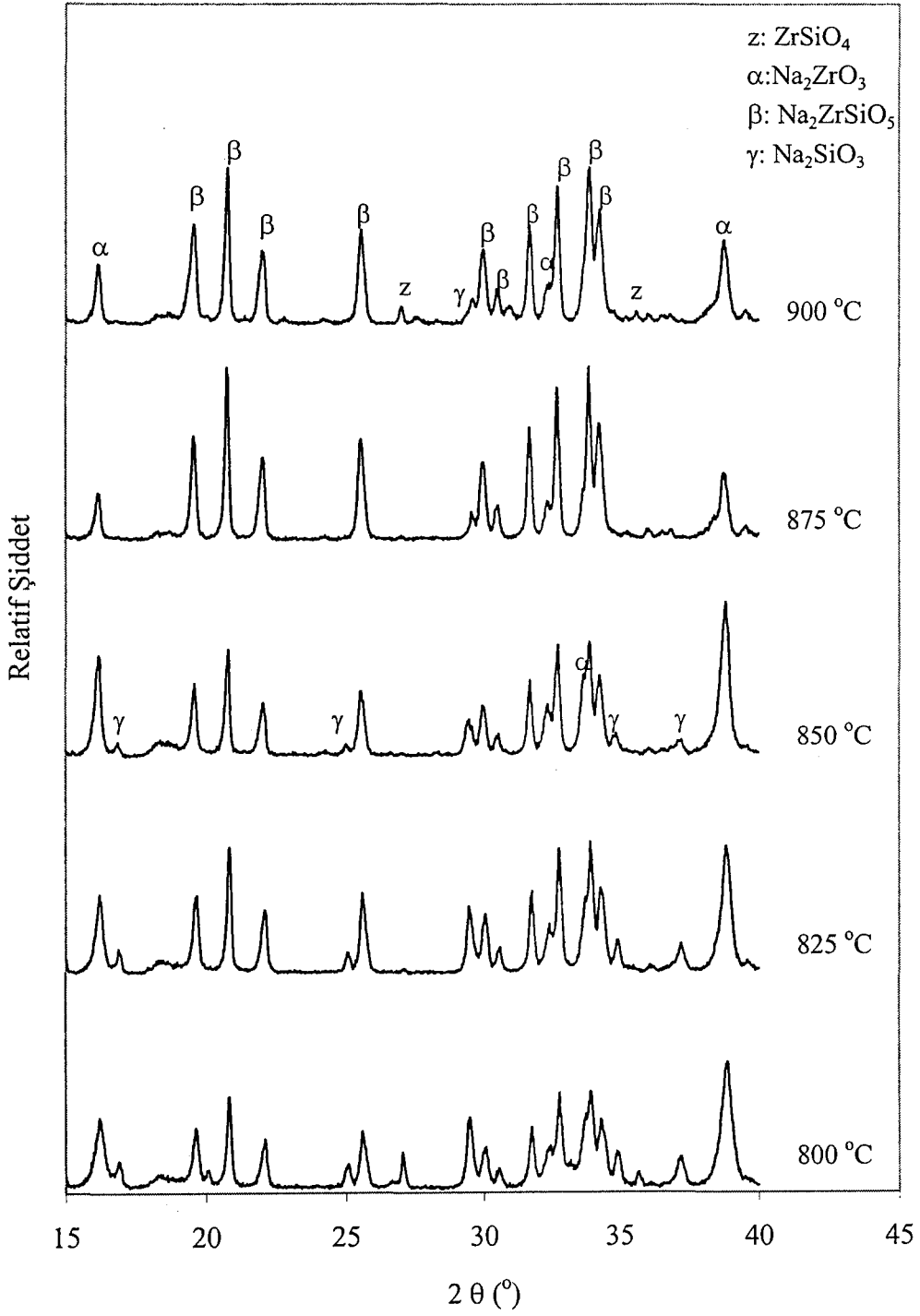
1 mol zirkon, 4 mol NaOH ile birlikte 650-950 °C'de kalsine edilmiş ve ayrışmanın tamamlanıp tamamlanmadığı XRD ile kontrol edilmiştir (Şekil 6.11). Ayrıştırma işlemi sonucunda zirkonun parçalanarak kendisini oluşturan oksitlerine ayrışması beklenmektedir. Düşük sıcaklıklarda (650-800 °C) zirkonun büyük bir kısmının ayrışmadan kaldığı, az miktarda Na_2ZrO_3 ve Na_2SiO_3 fazlarının olduğu tespit edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 850 °C'ye arttırıldığında ise Na_2ZrO_3 fazı ve $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ fazları oluşmuş ve reaksiyona girmeyen zirkon fazı azalmıştır.

850 °C'de zirkon fazı azalmış olmasına rağmen kalsinasyon işlemi 950 °C'ye çıkarıldığında zirkon fazının arttığı tespit edilmiştir. 950°C'de gözlenen zirkon, ayrışmadan kalmış olabilir veya bu sıcaklıkta ayrışan ürünlerin reaksiyonu sonucu yeniden oluşabilir. Bu olayı aydınlatabilmek için 800-900°C arasında daha dar sıcaklık aralıklarında ayrıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.12). 875 °C'de zirkon fazı görülmezken 900 °C'de tekrar zirkon oluşumu gözlenmiş ve sıcaklık arttıkça yeniden oluşan zirkon miktarı artmıştır. Elde edilen sonuçların doğrultusunda 850 °C'nin üzerinde ayrıştırma işleminin uygun olmayacağı ve en uygun sıcaklığın ise 850 °C olduğuna karar verilmiştir.

Ayala ve ark (1992) tarafından yapılan çalışmalarda zirkon, Na_2CO_3 ile ayrıştırıldığında 1350 °C'nin üzerinde m- ZrO_2 ve $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, amorf SiO_2 ve zirkon fazları elde edilmesine rağmen yapılan bu çalışmalarda NaOH ile ayrıştırılma işlemlerinde m- ZrO_2 fazına rastlanmamıştır.



Şekil 6.11. Farklı sıcaklıklarda ayrıştırılan zirkonun XRD paternleri.



Şekil 6.12. Farklı sıcaklıklarda ayrıştırılan zirkonun XRD paternleri

Katı hal reaksiyonlarında tozların tane boyutu ne kadar düşük olursa etkin yüzey alanı daha fazla olacağından reaksiyonun verimi ve hızı artar (Kingery 1986). Bu nedenle ayrışma işleminde doğal zirkonun tane boyutunu azaltmak üzere farklı sürelerde öğütme işlemi yapılmıştır. Öğütme süresi arttıkça bekleneceği gibi zirkonun tane boyutu azalmıştır (Çizelge 6.3). Daha sonra öğütülen zirkon tozları NaOH ile 850 °C’de kalsine edilmiştir.

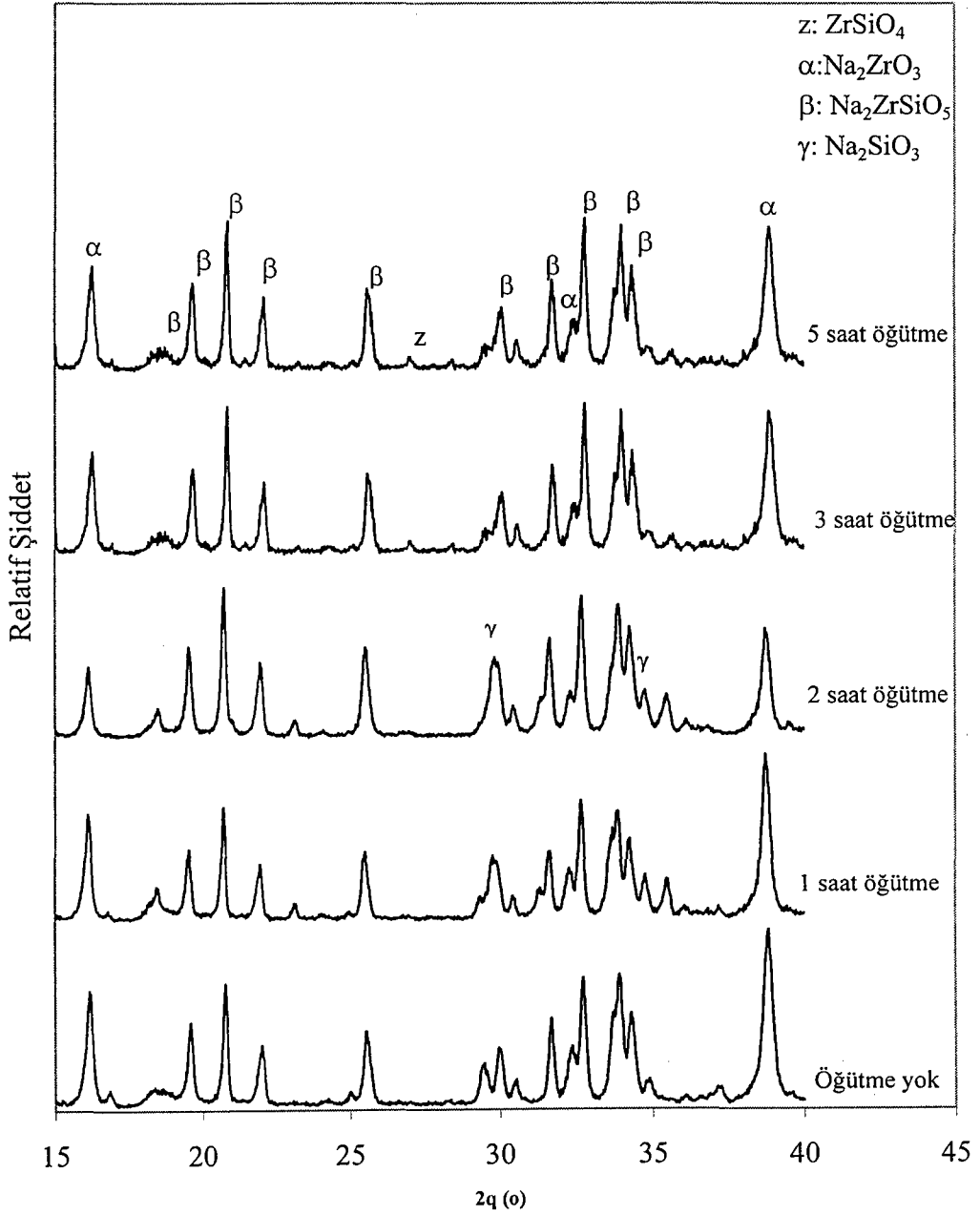
Çizelge 6.3. Zirkonun tane boyut dağılımı

Öğütme Süresi (saat)	d (0.1)µm	d (0.5) µm	d (0.9) µm
-	5.8	19.2	39.3
1	4.3	17.4	37.7
2	3.9	16.8	36.8
3*	3.4	8.9	34.6
5*	1.2	7.6	33.2

*Özen (2003)’in çalışmasından alınmıştır.

XRD paternlerinden de görüldüğü üzere öğütülmeyen ve öğütülen zirkonla hazırlanan ayrışma ürününde Na_2ZrO_3 ve $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ fazları mevcut olup öğütme süresi 5 saat’e çıkarıldığında da Na_2ZrO_3 ve $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ fazlarında önemli bir değişim görülmemiştir (Şekil 6.13). Öğütme süresi arttırıldığında sadece Na_2SiO_3 fazı azalmıştır. Dolayısıyla öğütme işleminin zirkonun ayrıştırılmasında faz değişimine neden olmaması ve uygulandığında ekstra maliyet getireceği düşünülerek öğütme işlemi uygulanmamıştır. Renk üzerindeki etkisi Bölüm 6.8.2.2’de tartışılacaktır.

NaOH ile ayrıştırılan zirkon, su veya H_2SO_4 çözeltisi ile yıkanmıştır. Su ile yıkama işleminde 1000 ml’lik bir beherde su ve NaOH ile ayrıştırılan ara ürün karıştırılarak tozların beherin tabanına çökmesi beklenmiş daha sonra suyu boşaltılmıştır. Bu işlem 5 defa tekrarlandıktan sonra kurutulan tozların EDX analizleri (Çizelge 6.4) yapılmış ve XRD paternleri çekilmiştir (Şekil 6.14). Ayrışma işlemi sonucu elde edilen ara üründe % 38.6 oranında Na_2O bulunurken su ile yıkama işlemi sonucu % 7.1 Na_2O oranına düşmüştür.



Şekil 6.13. Farklı sürelerde öğütme işlemine tabi tutulmuş, zirkonun 850 °C’de ayrıştırılması sonucu elde edilen ürünlerin XRD paternleri.

Çizelge 6.4. Su ve asitle yıkanmış ürünlerin EDX analizleri sonucu elde edilen elementel yüzdelerin oksitlere dönüştürülmesi ile elde edilen kompozisyonlar

Ayrışma ürünü	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	ZrO ₂
Yıkanmamış*	38.6	-	0.6	20.5	0.1	40.1
Su ile yıkanmış *	7.1	0.8	0.9	8.9	1.2	81.0
Su ile yıkanmış	10.1	0.4	0.9	15.3	1.9	71.4
% 0.5 H ₂ SO ₄	6.5	0.7	0.3	13.2	0.8	78.5
% 1 H ₂ SO ₄ *	3.0	0.3	-	9.1	-	87.7
% 1 H ₂ SO ₄	6.5	-	-	11.2	-	82.3
% 2 H ₂ SO ₄	2.6	-	-	17.3	-	80.1
% 5 Asitle yıkanmış*	1.0	0.02	-	15.8	-	78.3
3 saat öğütülmüş*	2.4	3.5	2.1	9.2	3.1	76.7
Su ile yıkanmış						
5 saat öğütülmüş*	11.3	3.1	3.2	18.7	2.6	60.8
Su ile yıkanmış						

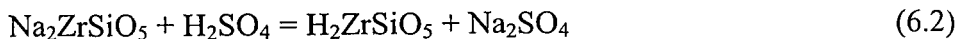
*Özen'in çalışmasından alınmıştır.

Asit ile yıkama işleminde, ayrışma ürünü, ilk önce suda yıkandıktan sonra 3 saat boyunca farklı derişimlerde hazırlanan H₂SO₄ çözeltilisinde bekletilmiştir. Tozlar beherin tabanına çöktüğünde su ayrılmış ve tozlar etüvde kurutulmuştur. Su ile yıkama işleminde suda çözünen Na₂SiO₃ ve Na₂ZrO₃ fazları uzaklaştığından Na₂O miktarında azalma görülmüştür (Şekil 6.14). Asit ile yıkama işlemlerinde, asit derişimi arttırıldığında ayrışma ürünü içerisinde bulunan Na₂O oranı daha da azalmıştır (Çizelge 6.4).

Alkali silikozirkonat firiti asit ile karıştırıldığında bozunarak zirkonyum (IV) ve silisyum (IV) bileşiklerini oluşturur (Trojan 1990).

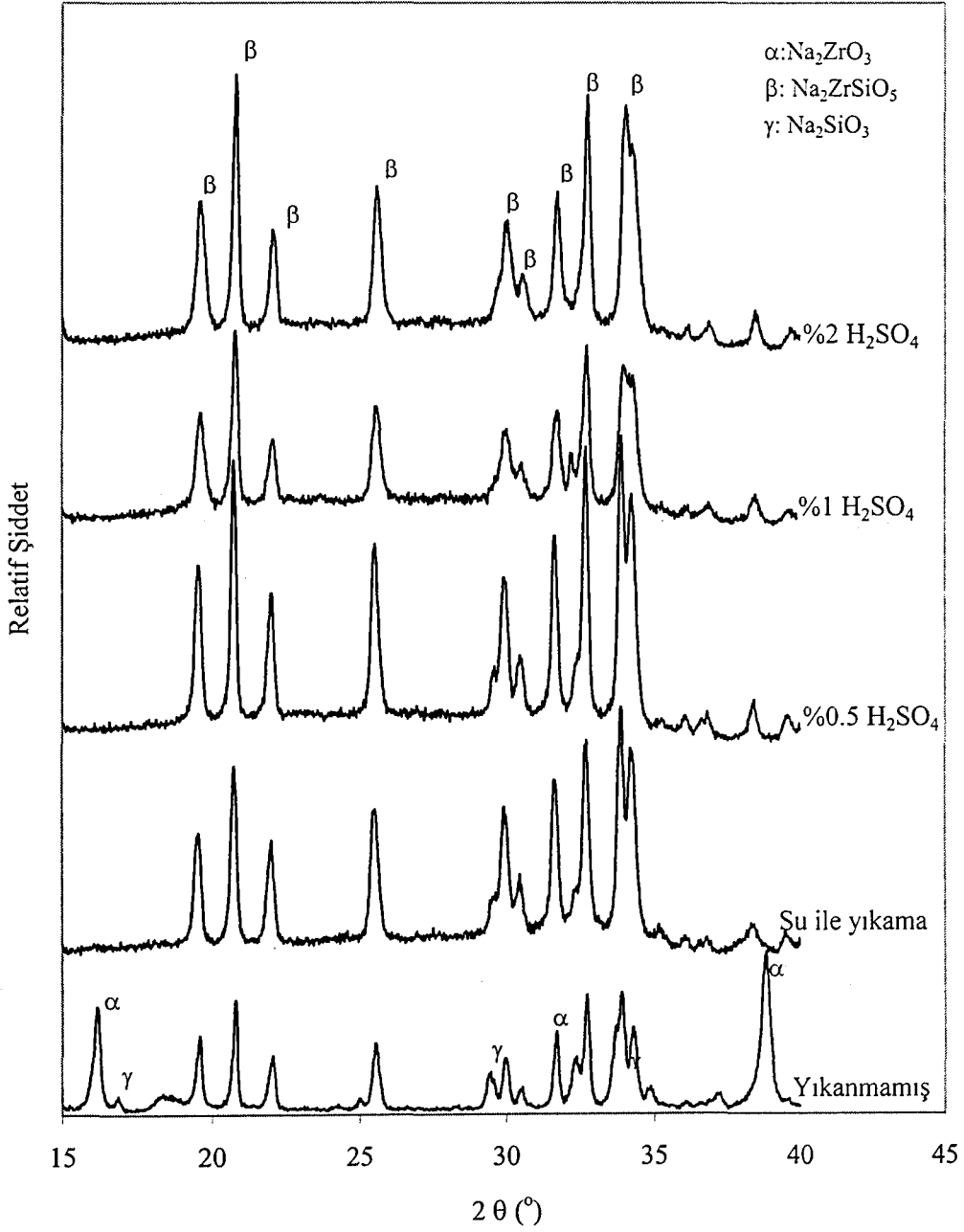


Yıkama işleminde asit olarak H₂SO₄ kullanıldığında yıkama sonrası üründe eşitlik (6.1)'deki reaksiyonlar doğrultusunda,



fazlarının oluşması ve bu fazlardan Na₂SO₄ fazının yıkama suyu ile gitmesi beklenir. Ayrışma ürünlerinin su veya asit ile yıkama işlemleri sonucu kimyasal analizlerinde farklılık gözlenmemiştir. XRD paternlerinde farklılık

gözlenememiştir. XRD paternleri ve EDX analizlerinden de görüldüğü üzere $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ fazı kristal formunu koruyarak bünyesindeki bir miktar Na, H ile yer değiştirmiştir. Na iyonları ve Na_2SO_4 tuzu ise yıkama suyunda çözünerek uzaklaşmıştır. Yıkama suyu etüvde kurutulularak XRD paterni çekilmiş ve Na_2SO_4 kristallerinin varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 6.14. Yıkama işlemi sonrası ayrışma ürünlerinin XRD paternleri.

6.8.2.2. V-Zirkon esaslı pigment üretimi

Ayrışma prosesi ile elde edilmiş ara ürünler SiO_2 , NH_4VO_3 , NaF, NaCl ilavesi yapılarak 6 saat değirmende karıştırılmış ve farklı sıcaklıklarda 4 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ayrıca V-zirkon pigmentleri, başlangıçta saf ZrO_2 , SiO_2 , NH_4VO_3 , NaF, NaCl oksitleriyle hazırlanmış ve bu pigmentin özellikleri referans olarak alınmıştır. Zirkonun ayrıştırılmasıyla elde edilen ayrışma ürünleri kullanılarak pigment kompozisyonları hazırlanmıştır (Çizelge 6.5).

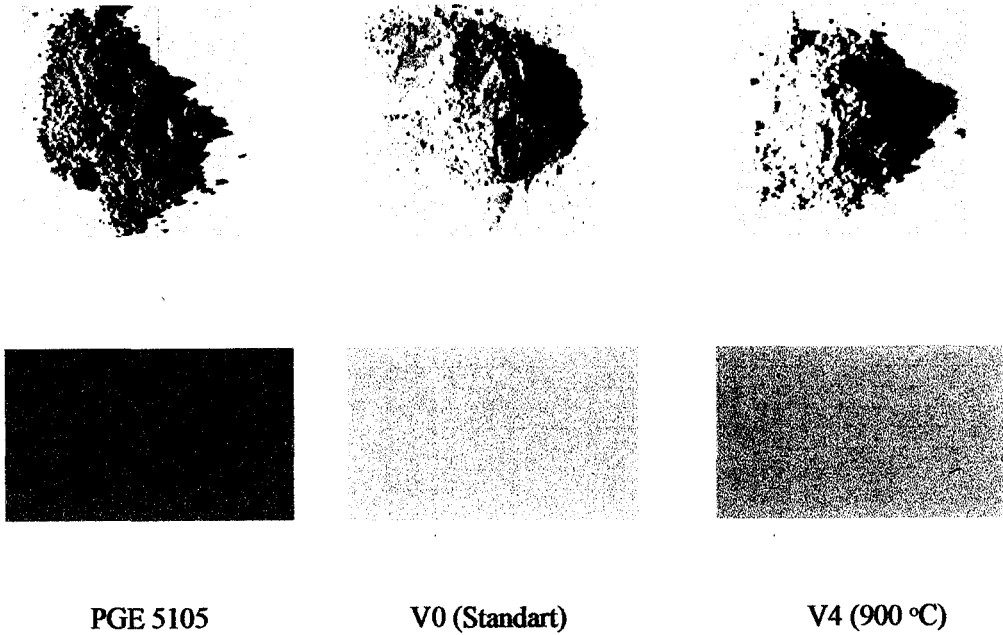
Çizelge 6.5. Ayrışma ürünüyle hazırlanan V-zirkon pigmentleri

Ayrışma ürününün hazırlanma koşulları				Pigment kompozisyonları (% ağırlıkça) ve kalsinasyon sıcaklığı						
Kod	Yıkama	Ayrışma Sıc.(°C)	Öğütme (Saat)	AZ	ZrO ₂	SiO ₂	NH ₄ VO ₃	NaF	NaCl	Kal.Sıc. (°C)
VO*	-		-		59	30	8	5	2	1000
V1*	-	850	-	89	-		8	5	2	1000
V2*	su	850	-	60	-	25	8	5	2	1000
V3*	su	950	-	60	-	25	8	5	2	1000
V4*	%1 H ₂ SO ₄	850	-	64	-	21	8	5	2	900
V4	%1 H ₂ SO ₄	850		68	-	17	8	5	2	900
V5*	%1 H ₂ SO ₄	850	-	64	-	21	8	5	2	1000
V5	%1 H ₂ SO ₄	850		68	-	17	8	5	2	1000
V6*	%1 H ₂ SO ₄	850	-	64	-	21	8	5	2	1100
V6	%1 H ₂ SO ₄	850		68	-	17	8	5	2	1100
V7*	%1 H ₂ SO ₄	850	-	66	-	22	5	5	2	1000
V7	%1 H ₂ SO ₄	850	-	69	-	19	5	5	2	1000
V8*	%1 H ₂ SO ₄	850	-	67	-	23	3	5	2	1000
V8	%1 H ₂ SO ₄	850	-	69	-	21	3	5	2	1000
V9	%1 H ₂ SO ₄	850	-	62	-	23	8	5	2	1000
V10*	%1 H ₂ SO ₄	850	-	66	-	19	8	5	2	1000
V11*	%1 H ₂ SO ₄	850	-	40	24	21	8	5	2	1000
V12*	%1 H ₂ SO ₄	850	3	64	-	21	8	5	2	1000
V13*	%1 H ₂ SO ₄	850	5	64	-	21	8	5	2	1000

AZ: Ayrışmış zirkon

Kalsine olan pigment tozları tekrar su ile birlikte bilyeli değirmenlerde 15 dakika süreyle öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütülmüş pigmentler mavi flitre kağıdı kullanılarak delikli porselenden vakum uygulanarak süzölmüştür. Yıkama işleminden sonra pigmentler tekrar kurutulmuştur.

Elde edilen pigmentler tek pişirim (monoporoza) şeffaf sıraya ve porselen karo bünyeye, % 5 oranında ilave edilmiş ve oluşturulan karışım 15 dakika porselen değirmende öğütölmüştür. Elde edilen renkli sır astarlı duvar karosu üzerine çekme aparatı kullanılarak uygulanmıştır ve 1125 °C' de 45 dakika süreyle pişirilmiştir. Renklendirilmiş porselen karo bünyeler ise kuru olarak presle 4 cm çapında daire şeklinde preslenmiş ve 1210 °C' de pişirilmiştir. Üretilen V-zirkon pigment tozları ve pigment içeren renkli karolar Şekil 6.15'de, bu karoların L*a*b* değerleri ise Çizelge 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.15. Seçilen bazı pigment tozları ve elde edilen renkler.

Çizelge 6.6 V-zirkon pigmentlerin şeffaf sırdaki L*a*b* değerleri

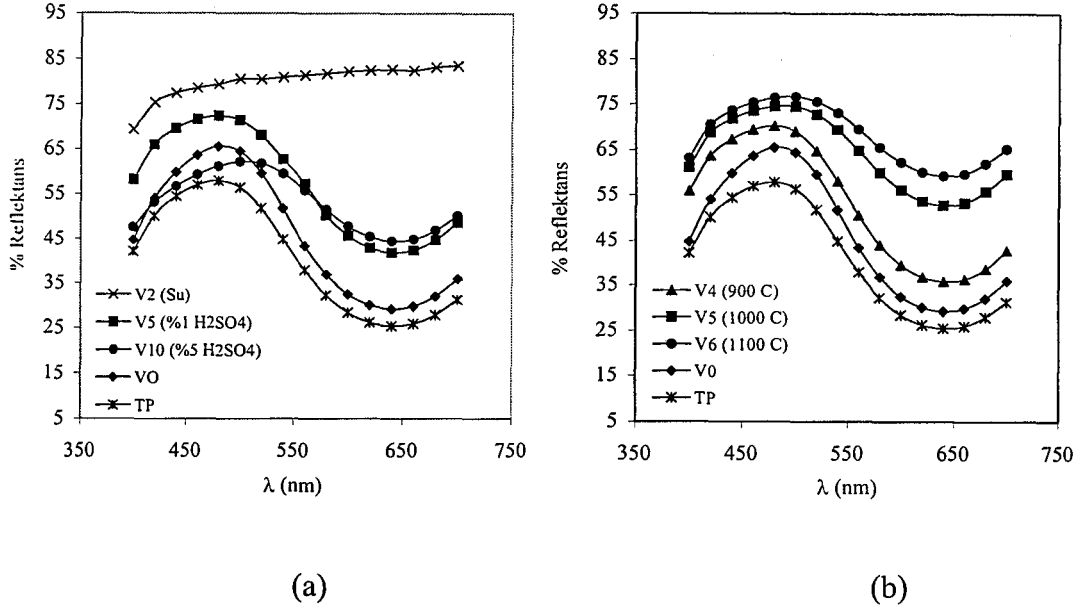
Kod	L*	a*	b*
Ticari pigment	69.1	-16.7	-19.6
VO*	74.5	-17.4	-13.8
V1*	92.2	-0.01	2.5
V2*	91.9	-0.1	2.6
V3*	89.9	-2.3	-0.9
V4*	78.3	-14.3	-13.2
V4	77.3	-14.8	-14.5
V5*	84.9	-9.11	-5.6
V5	79.6	-11.1	-9.2
V6*	85.9	-7.2	-3.4
V6	83.5	-8.6	-5.2
V7*	81.1	-12.3	-10.3
V7	82.9	-10.9	-9.7
V8*	88.6	-7.3	-2.2
V8	89.1	-6.9	-1.9
V9	86.9	-7.3	-3.5
V10	81.2	-11.3	-2.8
V11	85.9	-10.2	-12.3
V12*	79.5	-9.9	-2.6
V13*	80.3	-7.2	-3.0

* Özen (2003)'in çalışmasından alınmıştır.

Su ve asitle yıkanan ayrışma ürünleriyle hazırlanan ve 1000 °C'de kalsine edilen pigmentlerin reflektans eğrileri Şekil 6.14 (a)'da, % 1 H₂SO₄ ile yıkanan ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen pigmentlerin reflektans eğrileri ise Şekil 6.14 (b)'de verilmiştir.

Zirkonun ayrışmasıyla elde edilen ara ürün su ile yıkandıktan sonra pigment üretiminde kullanılmış fakat reflektans eğrilerinden de görüldüğü üzere pigmentte renklenme görülmemiştir (Şekil 6.14 a). % 1'lik H₂SO₄ çözeltisi ile

yıkama işlemi uygulandığında mavi renkli pigmentler elde edilirken (V5), asit derişimi arttırıldığında (V10) renk yeşil-maviye dönüşmüştür.



Şekil 6.16. a) Su ve asit ile yıkanmış ayrışma ürünleriyle 1000 °C’de elde edilen pigmentlerin ve b) %1 H₂SO₄ ile yıkanan ayrışma ürünleriyle hazırlanan farklı sıcaklıklarda kalsine edilen V-zirkon pigmentlerinin reflektans eğrileri.

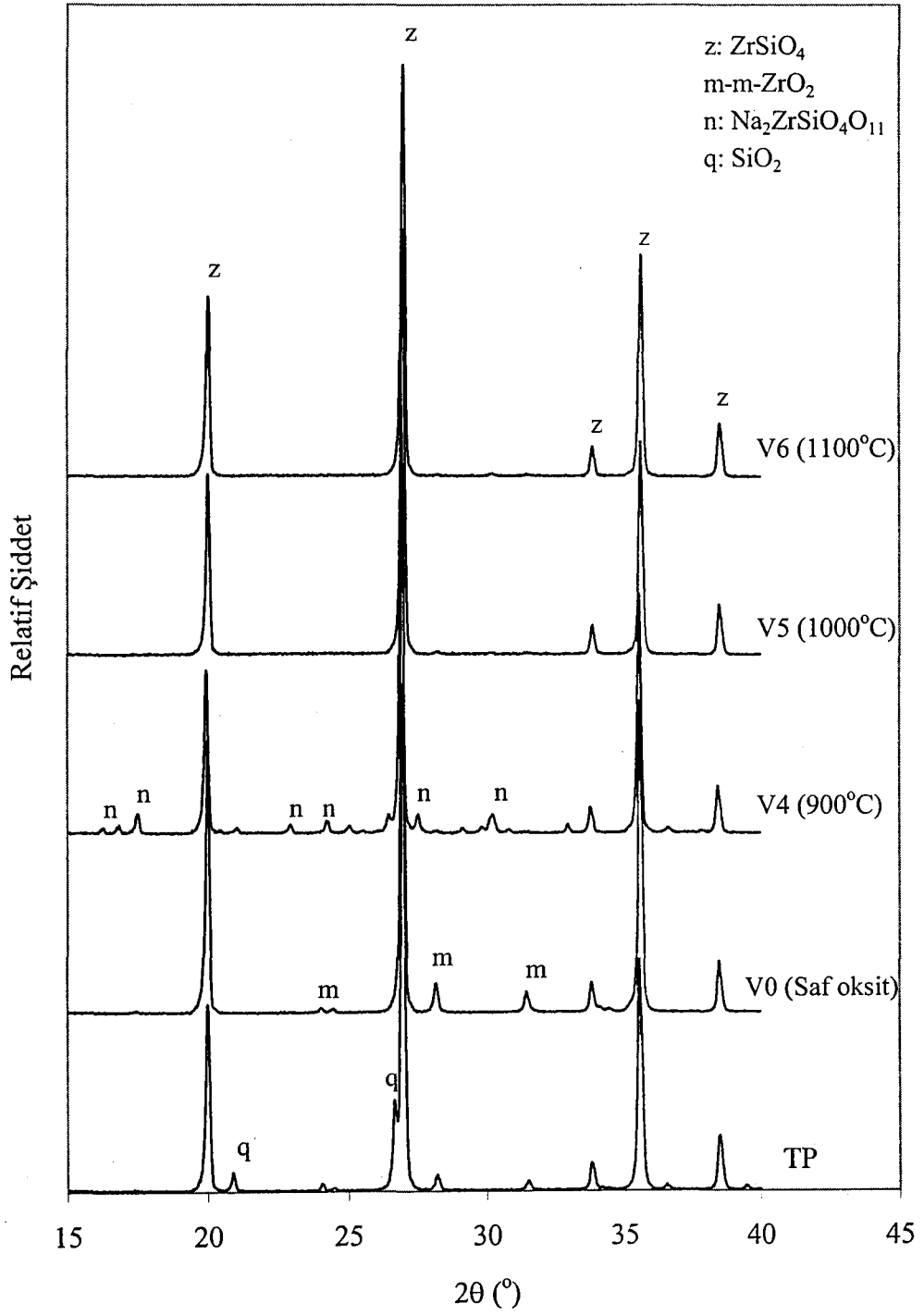
Aynı kimyasal kompozisyona sahip olan V4, V5 ve V6 kodlu pigmentler farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Mavi rengin şiddetini belirleyen $-b^*$ değerleri kalsinasyon sıcaklığı azaldıkça artmıştır. V6 kompozisyonunda (1100 °C) b^* değeri -3.5 iken V4 kompozisyonunda (900 °C) b^* değeri -13.2 ’e ulaşmıştır. Ticari V-zirkon pigmentindeki -19.6 değerine ulaşamamasına rağmen saf oksitlerle laboratuvar şartlarında elde etmiş olduğumuz V-zirkon pigmentinin b^* değerine yaklaşmıştır (-13.7) (Çizelge 6.6 ve Şekil 6.14b).

V-zirkon pigmentlerinde açıklık ve koyuluğu ifade eden L^* değerleri saf oksitlerle elde edilen pigmente ve ticari pigmente göre yüksektir. Yani renk gücü daha azdır. V-zirkon mavisinde V^{+4} iyonları Zr iyonlarıyla yer değiştirerek katı eriyik oluşturur ve katı eriyik içerisinde elektron geçişlerine bağlı olarak

absorpsiyon gerçekleşir ve mavi renk elde edilir (Monros 1993). Fakat, zirkon latisinde, zirkonyum iyonları pozitif yüklü geniş atomlarla da yer değiştirme özelliğine sahiptir. Elektronötrallığı sağladığı sürece alkali metal iyonları (Na) zirkon latisine girebilir (Trojan 1984). Na iyonları (1.13Å) zirkonyum iyonundan (0.86 Å) büyüktür ve latis boyutlarında değişime neden olur. Na atomunun girmesiyle ligant alan etkisi değişeceğinden ve kristal yapıda elektron geçişleri azalacağından absorpsiyon ve buna bağlı olarak renk şiddetleri de azalmış olabilir.

Weber (1970) ve Gaskon ve ark. (1970), sodyum silikozirkonat firiti kullanarak V esaslı mavi pigmentinin başarıyla üretildiğini belirtmelerine rağmen bu çalışmada üretilen pigmentlerin renk özellikleri L*a*b* olarak ifade edilmemiştir. Bu nedenle zirkondan üretilen V-zirkon mavi pigmentleri literatür ile karşılaştırılmamıştır.

Ayrışma ürünleriyle hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen V-zirkon mavi pigmentlerin XRD paternleri Şekil 6.15’de verilmiştir. Ticari mavi zirkon pigmentinde reaksiyona girmeyen baddeleyit (m-ZrO₂) fazı tespit edilirken üretilen V-zirkon pigmentlerinde bütün pikler zirkon olarak belirlenmiştir. Na₂ZrSiO₅ ve Na₂ZrO₃ fazları aşırı SiO₂ ile reaksiyona girerek tekrar zirkon fazını oluşturmuştur. 900 °C’de çok az miktarda Na₂ZrSiO₁₁ fazı tespit edilirken 1000 ve 1100 °C’de bu faz tamamen ortadan kaybolmuştur. Ayrıca pigment kompozisyonunda reaksiyona girmeyen V bileşiği tespit edilmemiştir. V ile zirkon katı eriyik oluşturmuştur.



Şekil 6.17. Ayrıştırma türünleriyle üretilen V-zirkon mavi pigmentlerin XRD paternleri.

6.8.2.3. Fe-zirkon esaslı pigment üretimi

Fe-zirkon esaslı pigment üretiminde 850 °C’de ayrıştırılmış ve % 1 H₂SO₄ çözeltisi ile yıkanmış ayrışma ürünü kullanılmıştır. Ayrışma prosesi ile elde edilen ara ürüne SiO₂, FeSO₄.7H₂O, mineralizatör olarak NaF, NaCl ve KNO₃ ilavesi yapılmıştır. Çizelge 6.7’de Fe-zirkon pigment üretimi için hazırlanan kompozisyonlar verilmiştir.

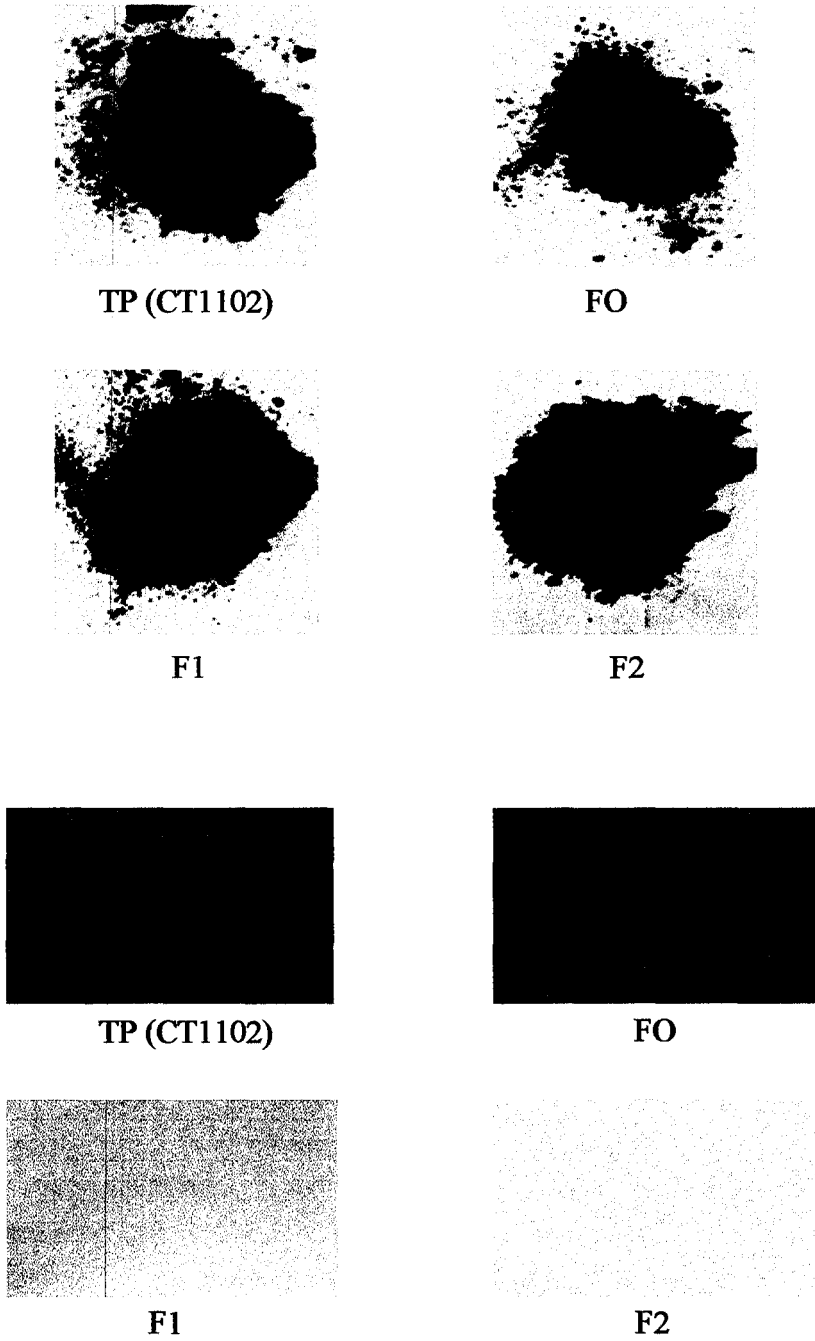
Çizelge 6.7. Fe-zirkon pigmenti için hazırlanan kompozisyonlar

Ayrışma ürününün hazırlanma koşulları				Pigment kompozisyonları (% ağırlıkça)ve kalsinasyon sıcaklığı						
Kod	Yıkama	Ayrışma Sıc (°C)	Öğütme	AZ	ZrO ₂	SiO ₂	FeSO ₄ .7H ₂ O	NaF	NaCl	Kal.Sıc. (°C)
F0	-	-	-	-	56	28	9	5	2	1000
F1	%1 H ₂ SO ₄	850	-	51	-	26	16	5	2	1000
F2	%1 H ₂ SO ₄	850	-	61	-	20	9	3	7	900
F3	%1 H ₂ SO ₄	850	-	61	-	20	9	3	7	1000

Fe-zirkon pigmentleri kalsine edildikten sonra şeffaf sıra % 5 oranında ilave edilerek renk özellikleri incelenmiştir. Pigment tozları ve renklendirilmiş karolar Şekil 6.18’de verilmiştir. Ticari Fe-zirkon pigmenti (TP) ve saf oksitlerle üretilen pigmentler (FO) sıra % 3 oranında ilave edilmesine rağmen ayrışma ürünüyle hazırlanan pigmentlere göre daha koyu renk şiddetine sahiptir.

Ayrışma ürünüyle hazırlanan Fe-zirkon pigmentlerinde L* değeri yüksek olmasına rağmen kırmızılığı ifade eden a* değeri ticari pigmentlere oldukça yakındır (Çizelge 6.8). Üretilen Fe-zirkon pigmentlerin reflektans eğrileri ise Şekil 6.19’da verilmiştir. Saf oksitlerle hazırlanan Fe-zirkon pigmentlerin reflektans eğrileri ticari pigmente çok yakinken ayrışma ürünleriyle hazırlanan pigmentin % reflektans değerleri biraz yüksek çıkmıştır ve reflektans eğrilerinden görüldüğü üzere renk biraz daha turuncu pembedir. Trojan (1990), zirkonu NaOH+KOH atık çözeltisiyle 850 °C’de ayrıştırdıktan sonra HCl ve HF asit ile nemlendirmiş ve FeCl₂.4H₂O ile karıştırarak 850 °C’de kalsine etmiştir. Sıra ağırlıkça % 10 pigment ilavesiyle pembe-mor renk elde edilmiştir. Fakat bu

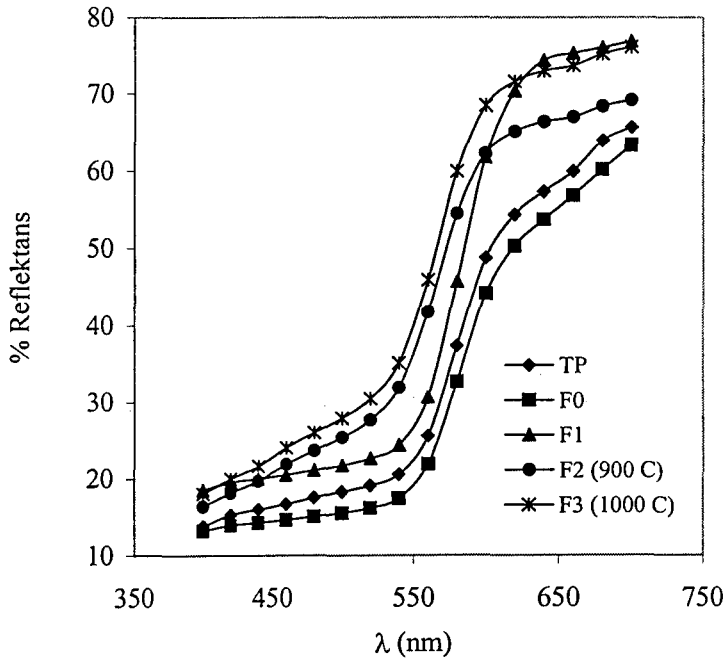
çalışmada renkler $L^*a^*b^*$ olarak ifade edilmemiş ve ticari pigmentlerle karşılaştırılması yapılmamıştır.



Şekil 6.18. Fe-zirkon pigment tozları ve pigmentlerin şeffaf sırda oluşturdukları renkler.

Çizelge 6.8. Fe-zirkon pigmentlerin şeffaf sırdaki L*a*b* değerleri

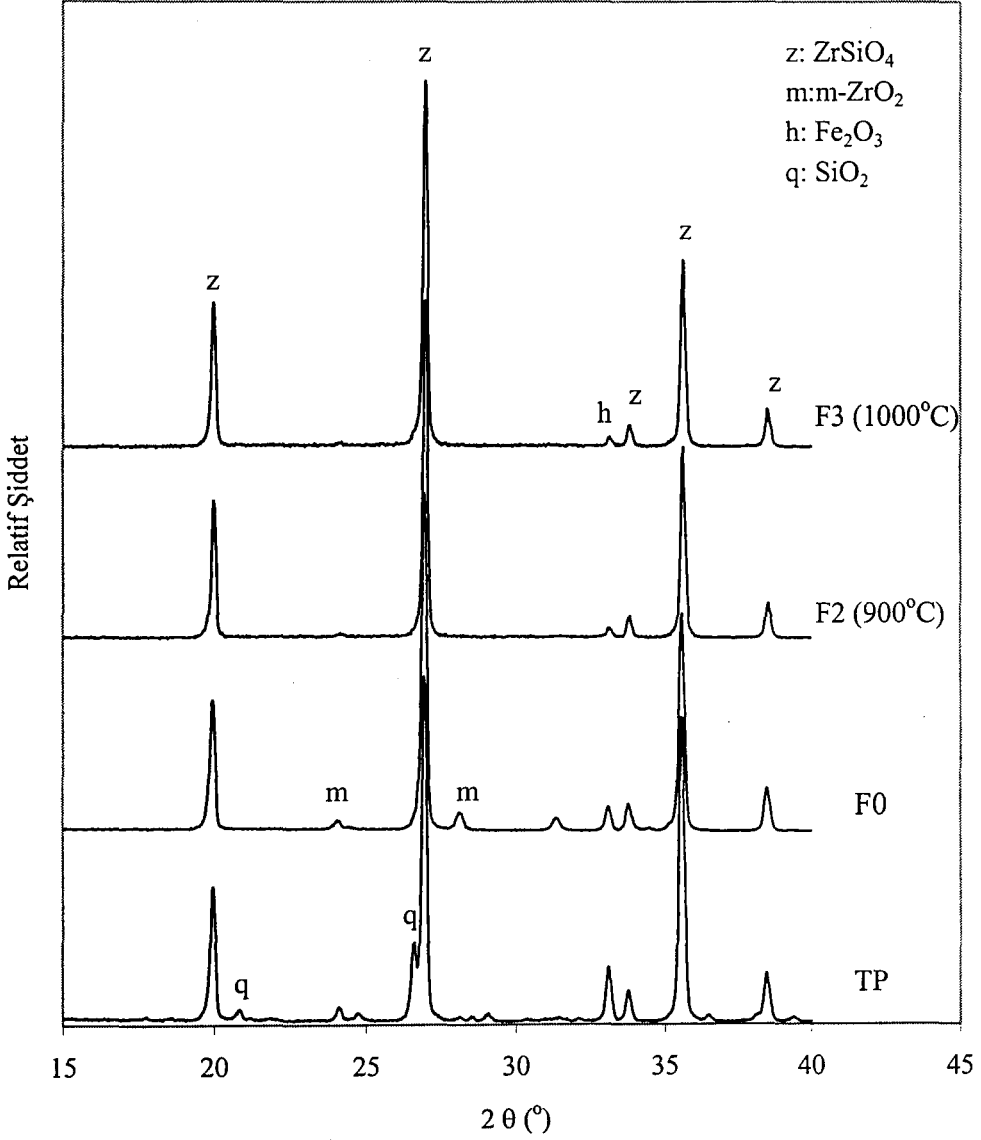
Kompozisyonlar	L*	a*	b*
Ticari Fe-zirkon pembe	60.5	26.1	24.2
F0	61.8	20.9	23.5
F1	76.8	15.1	26.2
F2	77.3	17.6	24.5
F3	78.4	16.2	23.8



Şekil 6.19. Ticari pigment (TP), saf oksitlerle hazırlanan (F0) ve %1 H₂SO₄ ile yıkanan ayrışma ürünleriyle hazırlanan Fe-zirkon pigmentlerinin reflektans eğrileri.

Ayrışma ürünleriyle hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Fe-zirkon pembe pigmentlerin XRD paternleri Şekil 6.20'de verilmiştir. Ticari pigmentte kuvars fazı tespit edilmiştir ve bu kuvarsın pigmentte sonradan ilave edildiği düşünülmektedir. Ayrıca, ticari Fe-zirkon pigmentinde ve saf oksitlerle yapılan pigmentte reaksiyona girmeyen baddeleyit (m-ZrO₂) fazı tespit edilirken ayrışma ürünleriyle hazırlanan Fe-zirkon pigmentlerinde de m-ZrO₂ fazının varlığı

belirlenmiştir. Ayrışma ürününde bulunan $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ ve Na_2ZrO_3 fazları SiO_2 ile reaksiyona girerek tekrar zirkon fazını oluşturmuştur.



Şekil 6.20. Ayrışma ürünleriyle üretilen Fe-zirkon pembe pigmentlerin XRD paternleri.

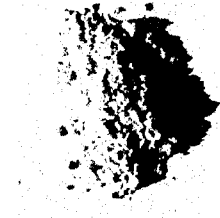
6.8.2.4. Pr-zirkon esaslı pigment üretimi

Pr-zirkon esaslı pigment üretiminde % 1 H₂SO₄ çözeltisi ile yıkanmış ayrışma ürünü kullanılmıştır. Ayrışma prosesi ile elde edilen ara ürüne ilave olarak SiO₂, Pr₆O₁₁ ve mineralizatörler (NaF ve NaCl) kullanılmıştır. Hazırlanan pigment kompozisyonları Çizelge 6.9'da verilmiştir. Farklı sıcaklıkta kalsine edilen pigmentler daha sonra % 5 oranında şeffaf sıra ilave edilerek renk özellikleri incelenmiştir. Bu pigmentlerle renklendirilen karolar Şekil 6.21'de verilmiştir.

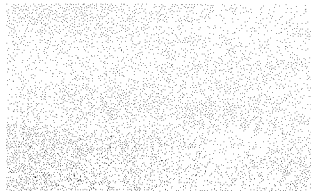
Çizelge 6.9. Pr-zirkon pigmentinin üretimi için hazırlanan kompozisyonlar

Ayrışma ürünün hazırlanma koşulları			Pigment kompozisyonları (% ağırlıkça) ve kalsinasyon sıcaklıkları								
Kod	Yıkama	Ayrışma Sıc. (°C)	AZ	ZrO ₂	SiO ₂	NH ₄ VO ₃	FeSO ₄ 7H ₂ O	Pr ₆ O ₁₁	NaF	NaCl	Kal.Tem
PO		-	-	59	29	-	-	5	3	4	1000
P1*	%1H ₂ SO ₄	850	59	-	29	-	-	5	3	4	1000
P2	%1H ₂ SO ₄	850	66	-	22	-	-	5	3	4	900
P3	%1H ₂ SO ₄	850	66	-	22	-	-	5	3	4	1000

* Özen(2003)'in çalışmasından alınmıştır. AZ:Ayrılmış zirkon.



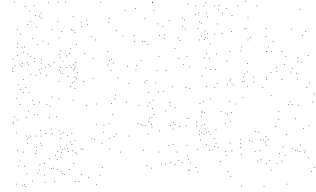
P2 (900 °C)



P1 (1000 °C)



P2 (900 °C)



P3 (1000 °C)

Şekil 6.21. Ayrışma ürünüyle hazırlanan pigment tozu (P2) ve bu pigmentlerle renklendirilen karolar

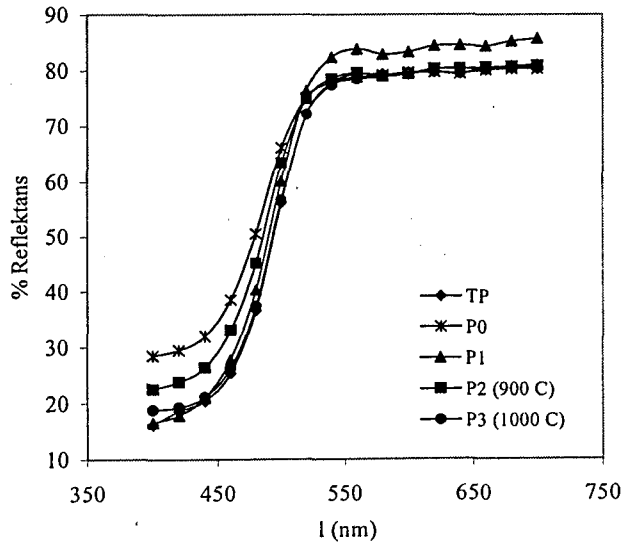
Zirkonun ayrıştırılması sonucu elde edilen ara ürünle hazırlanan Pr-zirkon pigmenti ticari Pr-zirkon (ağırlıkça % 3 ilave edilmiştir) pigmentine oldukça yakın sonuç vermiştir. Elde edilen pigmentin L* değeri yüksek olmasına rağmen asıl önemli parametre olan sarılık değerini ifade eden b* (51.2) yüksektir.

Çizelge 6.10. Pr-zirkon pigmentlerin şeffaf sırdaki L*a*b* değerleri

Kompozisyonlar	L*	a*	b*
Ticari Pr-zirkon sarı	87.8	-6.5	50.1
P0	88.9	-6.9	35.8
P1*	88.1	-7.3	51.2
P2	88.7	-7.5	42.6
P3	89.0	-6.6	30.02

* Özen (2003)'in çalışmasından alınmıştır.

Balong (1997) sol-jel prosesiyle, zirkonyum oksiklorür ve K_2ZrF_6 mineralizatörü kullanıldığında L*a*b* değeri 89, -10, 36 olan ve NaCl+NaF mineralizatörleri kullanıldığında L*a*b* değerleri 85, -10, 41 olan Pr-zirkon pigmentlerini elde etmiştir. Bu pigmentlerle ayrışma ürünüyle elde edilen Pr-zirkon pigmentleri karşılaştırıldığında, elde edilen pigmentler renk özellikleri açısından her iki pigment arasında yer almaktadır. Ticari Pr-zirkon pigmentinin ve bu çalışmada üretilen pigmentlerin reflektans eğrileri 6.22'de verilmiştir. Pigmentlerin reflektans eğrileri arasında fazla bir değişim gözlenmemiştir.

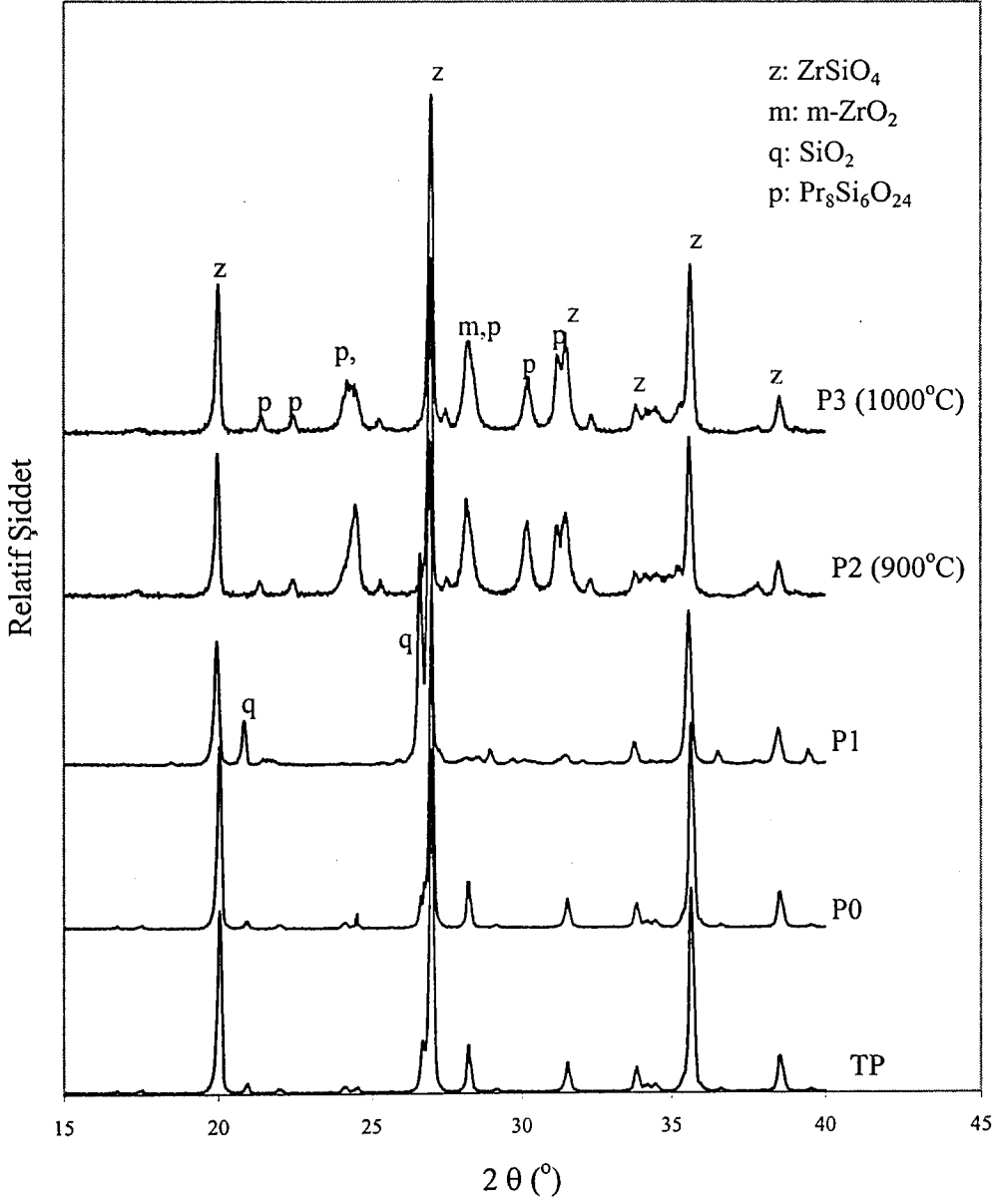


Şekil 6.22. Ticari pigment (TP), saf oksitlerle hazırlanan (P0) ve % 1 H_2SO_4 ile yıkanan ayrışma ürünleriyle hazırlanan Pr-zirkon pigmentlerinin reflektans eğrileri.

Ayrışma ürünleriyle hazırlanan ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Pr-zirkon sarı pigmentlerin XRD paternleri Şekil 6.23'de verilmiştir. Ticari pigmentte ve saf oksitlerle hazırlanan pigmentlerde reaksiyona girmemiş baddeleyit ($m\text{-ZrO}_2$) ve SiO_2 fazı tespit edilirken üretilen P2 ve P3 pigmentlerinde $m\text{-ZrO}_2$, Na_2ZrO_3 ve $\text{Pr}_8\text{Si}_6\text{O}_{24}$ fazları belirlenmiştir. Ticari (TP) ve saf oksitlerle hazırlanan pigment (P0)'de Pr bileşiği zirkon içerisinde çözünerek katı eriyik oluşturmuştur. P2 ve P3 pigmentlerinde Pr iyonunun bir kısmı zirkon latisinde katı eriyik oluştururken bir kısmında zirkon yapısına girmeden $\text{Pr}_8\text{Si}_6\text{O}_{24}$ oluşturduğundan renk şiddetleri özellikle b^* değeri diğerlerine göre azalmış olabilir (Çizelge 6.10).

P2 ve P3 pigmentinde bulunan $\text{Pr}_8\text{Si}_6\text{O}_{24}$ fazının P1* pigmentinde bulunmaması dikkat çekicidir. P1* pigmentinin kalsinasyon sıcaklığı P3 pigmenti ile aynıdır fakat, SiO_2 içeriği daha fazladır. Buna rağmen $\text{Pr}_8\text{Si}_6\text{O}_{24}$ ve SiO_2 fazı arasında ilişki kurulamamıştır.

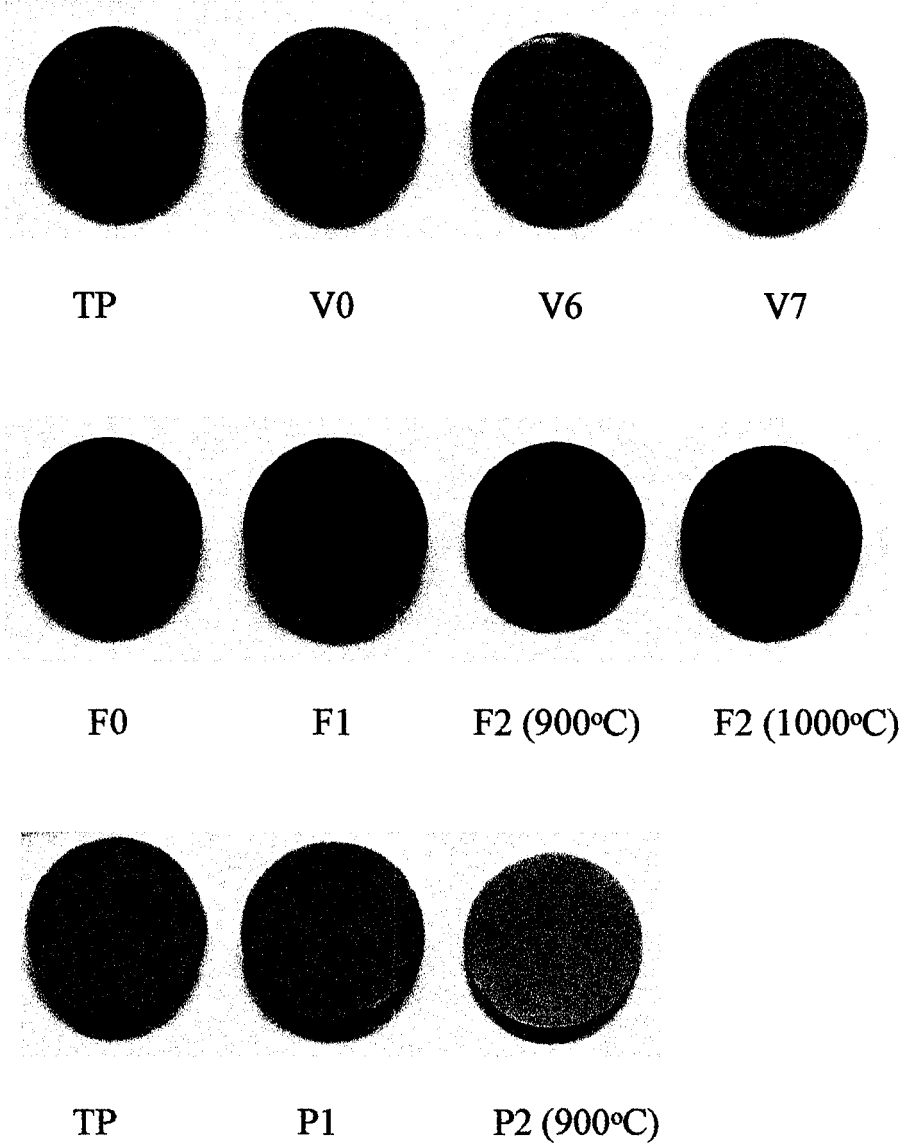
Ayrışma ürünüyle elde edilen tüm pigmentlerin ticari pigmentler ile birebir karşılaştırılması mümkün değildir. Çünkü zirkon pigmentlerinde renk verici iyonun (V, Pr ve Fe) miktarı, kalsinasyon sıcaklığı ve mineralizatörler, renk özelliklerini oldukça fazla etkilemektedir. Son zamanlarda Sol-jel prosesi ile pigment üretimi üzerinde yoğun olarak çalışmalar sürdürülmektedir. Sol-jel de kullanılan başlangıç hammaddelerinin daha saf ve yüksek homojenliğe sahip olmasına ve daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilmesine rağmen bu yöntemle üretilen pigmentlerin daha solgun renklerde olduğu çeşitli çalışmalarda belirlenmiştir (Monros ve ark 1992 ve 1993). Ayrışma ürünleriyle hazırlanan pigmentlerin renk şiddetleri de düşüktür ancak ticari pigmentlerin % 3 ilavesiyle elde edilen renk şiddetleri ayrışma ürünleriyle hazırlanan pigmentlerin % 5 ilavesiyle elde edilmektedir.



Şekil 6.23. Ayrışma ürünleriyle üretilen Pr-zirkon sarı pigmentlerin XRD paternleri

6.8.2.5. Ayrışma ürünleriyle hazırlanan zirkon pigmentlerinin porselen karoda uygulaması

Ayrışma ürünleriyle hazırlanan V-mavi, Fe-pembe ve Pr-sarı zirkon pigmentleri porselen karo bünyesine ağırlıkça %5 oranında ilave edilerek renk özellikleri incelenmiştir (Şekil 6.24).



Şekil 6.24. Zirkon pigmentlerin porselen karoda oluşturdukları renkler.

Hazırlanan pigmentlerin renk şiddetlerinin, şeffaf sırda olduğu gibi % 3 oranında bünyeye ilave edilen ticari pigmentlere göre daha düşük olduğu görülmektedir (Çizelge 6.11).

Çizelge 6.11. zirkon pigmentlerini içeren porselen karoların L*a*b* değerleri

Kompozisyonlar	L*	a*	b*
V-TP	66.5	-10.7	0.5
V0	64.3	-8.8	0.4
V6	69.2	-6.1	3.5
V7	70.2	-5.7	4.0
Fe-TP	67.3	11.1	8.11
F0	57.1	10.2	9.6
F1	53.0	9.5	10.6
F2	58.6	8.7	8.1
F3	57.9	8.1	9.3
Pr-TP	62.1	-0.6	20.2
P1	75.5	-2.3	29.9
P2	77.6	-1.9	27.6

6.8.3. Maliyet Analizi

Pigment üretiminde pahalı oksit olan zirkonya kullanıldığında pigment hammadde maliyeti yüksektir. Zirkonyanın fiyatı ortalama 8500 \$/ton (Standford Materials)'dur ve 1 kg zirkon pigmenti ortalama 6-12 \$'dır. Pigment üretiminde zirkonyanın yerine daha ucuz olan zirkonun (430 \$/ton) kullanılması pigment maliyetini önemli ölçüde düşürecektir. Doğal zirkon NaOH ile 850 °C'de firtleştirildiğinde extra maliyet getirmektedir. Ayrıca, doğal zirkonla üretilen pigmentin etkin rengi verebilmesi için sır içerisinde daha fazla oranda kullanılması gerekmektedir. Bu özellikler maliyet artırıcı birer unsur olarak görünmesine rağmen iki hammadde maliyeti arasında kıyaslanamayacak kadar fark bulunmaktadır. Pigment üretiminde doğal zirkonun kullanılması önemli bir avantaj getirecektir.

Sonuç olarak ticari pigmentlerin üretim koşullarını tam olarak bilmemiz mümkün olamayacağından üretilen pigmentlerde renk farklılıklarının gözlenmesi beklenmektedir. Bu nedenle üretilen pigmentlerin şeffaf sırda ve porselen karolarda verdikleri renklere dayanarak doğal zirkondan daha ucuz ve kullanılabilir pigmentler üretilebileceği sonucu çıkartılabilir.

7. CoO İÇEREN MAVİ PİGMENTLER

Doğal ve sentetik mavi pigmentler, duvar ve yer karosu sırlarının ve seramik sofa ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan ve vazgeçilemeyen mavi pigmentlerdeki mavi renk kaynağı kobalt (Co) iyonudur. 6. Bölümde değinildiği üzere V-zirkon mavi pigmenti haricindeki bütün mavi pigmentler Co içerir. Örnek olarak, kobalt oksit (CoO veya Co₃O₄), olivin (Co₂SiO₄), villemite (CoZn₂SiO₄) ve kobalt spinelleri (CoAl₂O₃, CoSnO₄, Co(Al,Cr)₂O₄) verilebilir (Eppler 2000, Llusar ve ark. 2001). Bu bölümde CoO içeren pigmentler ilgili yapılan çalışmalar özetlenecektir.

7.1. CoO İçeren Pigmentlerle İlgili Yapılan Çalışmalar

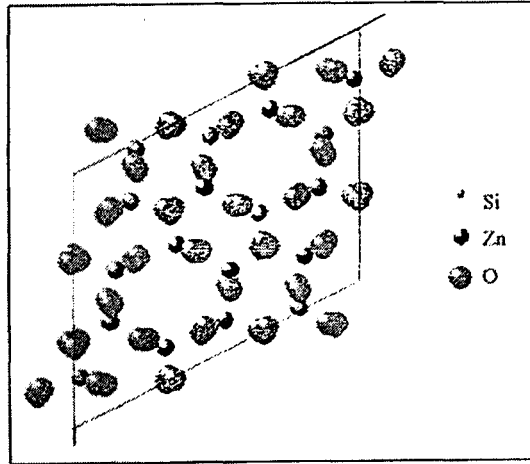
1914-1930 yılları arasında, CoO'in değişik metal katyonları ile meydana getirdiği katı çözeltilerle, ZnO ile yeşil, MgO ile pembe, MnO ve NiO ile sarı-yeşil inorganik pigmentler üretilmiştir. Bu pigmentler, çeşitli plastik, tablo ve seramiklerin renklendirilmesinde kullanılmıştır (Shaw 1968). Ancak, geleneksel seramiklerin renklendirilmesinde kullanılmayan bu pigmentlerin yerine, yüksek sıcaklığa ve kimyasal etkilere dayanıklı pigmentlere ihtiyaç duyulmuştur.

Kobalt oksit (CoO) şeffaf sır içerisinde sadece % 0.2 oranında ilave edilse dahi şiddetli mavi renk oluşturur. Fakat, renk verme özelliğinin şiddetinden dolayı, renk derinliğini ayarlamak oldukça zordur. Mavi şeffaf sır hazırlanmasında öncelikle firit içerisinde rengin seyreltilmesi gerekmektedir. CoO, yüksek oranda Mg içeren sırlarda ve fosfat camlarında pembe-mor renk verir (Taylor 1980; Ryan ve Radford 1987). Kobalt oksit, düşük sıcaklık porselen sırlarında iyi sonuçlar verirken yüksek pişirim sıcaklıklarında kobalt oksidin sırdaki difüzyonu sonucunda kobalt kanaması adı verilen hataya neden olmaktadır (Eppler 2000).

Kobalt içeren pigmentler (CoAl_2O_4 , Co_2SiO_4 ve $\text{CoZn}_2\text{SiO}_4$) yüksek sıcaklık ve kimyasal etkilere karşı dayanıklıdır ve CoO 'e göre sır içerisinde çok daha iyi dağılırlar (Alercon 1985; Djambazov ve ark. 1998).

Olivin, geleneksel olarak katı hal reaksiyonlarıyla CoO 'in, SiO_2 ile birlikte 1100-1300 °C arasında kalsinasyonu sonucunda elde edilir. Fakat son zamanlarda, Azevedo ve ark. (2000) tarafından yapılan çalışmalarda Co_2SiO_4 pigmentlerinin 1000°C gibi düşük sıcaklıklarda organik başlangıç malzemeleri kullanılarak (Pechini metodu) üretilebileceği ve geleneksel yöntemlerle üretilen pigmentlere göre daha homojen ve berrak mavi rengin elde edilebileceği belirtilmiştir (Azevedo ve ark. 2000).

Villemit ortosilikat yapısında olup hegzagonal birim hücreye sahiptir. Zn^{+2} iyonları silikat iyonlarının oksijenlerine tetrahedral oluşturacak şekilde bağlıdır (Şekil 7.1).



Şekil 7.1. Villemitin kristal yapısı (Freeman 2003).

Villemit, katı hal reaksiyonlarıyla CoO 'in, SiO_2 ve ZnO ile birlikte 1100-1300 °C arasında kalsinasyonu sonucunda elde edilir. Djambazov ve ark. (1998) tarafından yapılan çalışmalarda ise sol-jel yöntemi ile $\text{CoZn}_2\text{SiO}_4$ villemit pigmentlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Fakat bu çalışmada, ticari ve sol-jel

yöntemi ile üretilen pigmentlerin renk özellikleri açısından farklılıkların mevcut olup olmadığı tartışılmamıştır (Djambazov ve ark. 1998).

Kobalt silikat ve alüminat pigmentleri içersinde en yoğun mavi renk kobalt-alümina (CoAl_2O_4) spineli ile elde edilmektedir. Monari ve Manfredini (1996), porselen sırlarında değişik kobalt içeren pigment sistemlerinin (Co_3O_4 , Co_2SiO_4 ve CoAl_2O_4) renk verme özelliklerini incelemiş ve CoAl_2O_4 spinelinin çok daha yoğun ve parlak mavi renk verdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, renk gücünün Co iyonunun kristal yapıdaki pozisyonuna bağlı olduğu, CoSiO_4 'da oktahedral koordinasyonda bulunduğu tetrahedral koordinasyona göre daha az kararlı olduğu ve porselenin sır içerisinde çözündüğü, CoAl_2O_4 'ın ise tetrahedral koordinasyonda yer aldığı ve sır içerisinde spinel yapının kimyasal olarak çok daha kararlı olduğu ifade edilmiştir. Bu çalışmanın devamında, $L^*a^*b^*$ parametrelerinin bünyedeki pigment miktarına ve türüne göre değiştiği vurgulanmıştır. Sıra % 4 pigment ilavesiyle renk koyuluğunu ifade eden L^* parametresinin Co_2SiO_4 için 27.6, Co_3O_4 için 26.1 ve CoAl_2O_4 için ise 29.2, mavi rengi ifade eden b^* parametrelerinin ise sırasıyla -5, -7 ve -18 olduğu tespit edilmiştir (Monari ve Manfredini 1996).

Gerçekte seramik pigmentler termal ve kimyasal olarak kararlı olmalarına rağmen, yüksek sıcaklıkta, ergimiş sır içerisinde pigmentin reaksiyonu veya çözünmesi tamamen engellenememektedir. Sonuçta, bir pigment farklı sır kompozisyonlarında farklı renkler verebilmektedir. Son yıllarda yapılan bir çalışmada, Co içeren pigmentlerin (Co_2SiO_4 olivin, $\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{1.95}\text{SiO}_4$ villemite ve $\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Al}_2\text{O}_4$ spinel) tek pişirim, çift pişirim ve porselen sırlarındaki etkileşimleri incelenmiştir. Sırlı yüzeylerin XRD paternlerinde, olivin ve villemite kristallerinin (çift pişirim sırları hariç) tespit edilememesine rağmen spinel kristallerinin mevcut olduğu belirtilmiştir. Ayrıca sırlı yüzeylerin SEM ve EDX analizleri sonucunda olivin ve villemite pigmentlerinin sır içerisinde çözündüğü, buna karşın spinel kristallerinin etkileşime girmeden kaldığı tespit edilmiştir (Llusar ve ark. 2001).

Kobalt-alümina sistemine renk kararlılığını artırmak üzere değişik oksit ilaveleri yapılmaktadır. Rengin tonunu ve kararlılığını değiştirmek üzere Zn, Ni, Ca ve Mg ilave edilebilir ve her çeşit sırda kullanılabilir. ZnO ilavesi ile gök mavisi elde edilirken ($1/2\text{ZnO} \cdot 1/2\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), NiO ilavesi ile gri renk tonları oluşur ($1/2\text{NiO} \cdot 0,7\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) (Eppler 2000).

Mavi pigmentler arasında Co içermeyen tek sistem V-zirkon sistemidir. Co-alüminat sistemine göre çok daha açık ve pastel mavi renk verir. Zirkonun yüksek sıcaklıklara dayanabilme özelliğinden dolayı bu tür pigmentler yüksek sıcaklık uygulamalarında renk özelliğini koruyabilmektedir (Manfredini ve ark. 2000).

7.2. Amaç

Bilinen mavi pigmentlerin hemen hepsi V-zirkon pigmenti hariç CoO içermektedir. CoO tek başına renklendirici olarak kullanılabilmesinin yanı sıra Co-alüminat ve Co-silikat sistemleri olarak da kullanılmaktadır. Bu sistemlerde kullanılan ağırlıkça CoO yüzdesi oldukça fazladır. CoO bilindiği üzere çok pahalı bir oksit olmasının yanı sıra çevreye ve insan sağlığına olan kanserojen etkilerinden dolayı kullanımında sınırlamalar düşünülmektedir. Az miktarda CoO içeren veya hiç CoO içermeyen alternatif mavi renkli pigmentlere ilgi giderek artmaktadır. CoO içermeyen mavi renkli V-zirkon pigmentinin zirkonun ayrıştırılması ile daha ucuza elde edilebilmesini ön gören çalışma Bölüm 6'd verilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, daha önce Karasu ve Turan tarafından porselen kristal sırlarda in-situ olarak oluşturulan villemite ile sağlanan ve çok daha az miktarda CoO içeriği ile hazırlanabilen mavi villemite pigmentlerin üretilmesi, bir sanayi kuruluşunun yan ürünü olan atık ZnO'nun villemite üretiminde hammadde olarak değerlendirilmesi ve sonuçta elde edilen pigmentlerin Co_2SiO_4 ve CoAl_2O_4 ile renk ve üretim maliyetlerinin karşılaştırılmasıdır. Ayrıca, villemite pigmentlerin villemite kristallerinin ve pigmentlerinin yumuşak porselen kristal sırlarında çekirdekleştirici olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

7.3. Deneysel Çalışmalar

7.3.1. Kullanılan hammaddeler

Villemite (CoZn₂SiO₄) pigmentlerinin üretiminde, başlangıç tozları olarak ZnO, SiO₂ ve renk verici metal iyonu olarak CoO, MnO, CuO, NiO, Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ kullanılmıştır. Zn kaynağı olarak Merck firmasından temin edilen ZnO ve Çorum'da bulunan bir metal işletmesinin atık ürünlerden ürettiği (Ekmekçiogulları A.Ş.) ZnO kullanılmıştır.

Pigmentlerin renk özelliklerini belirlemek amacıyla duvar karosu için şeffaf sır kullanılmış ve bu sır Toprak Saniteri ve Turizm San. ve Tic. A.Ş. tarafından temin edilmiştir. Şeffaf sır, Al₂O₃, CaO, SiO₂, Na₂O, B₂O₃, K₂O, BaO ve ZnO'den oluşmakta ve % 8.5- 9 ZnO ve % 3.5 B₂O₃ içermektedir.

Villemite pigmentlerinin porselen kristal sırlarında renklendirici olarak kullanımını ve kristal oluşumuna olan etkilerini araştırmak üzere, yüksek oranda ZnO içeren yumuşak porselen kristal sırları kullanılmıştır. Yumuşak porselen sırları, Na₂O, CaO, SiO₂, Al₂O₃, SrO ve ZnO içermektedir (Karasu ve Turan 2002).

7.3.2. Deneylerin yapılışı

Villemite pigmentlerinin üretimi için, villemite fazını oluşturacak şekilde ZnO ve SiO₂ tozları karıştırılmıştır. Bu karışıma ağırlıkça % 5 oranında renk verici katyonlar (CoO, MnO, NiO, Fe₂O₃ ve Cr₂O₃) ayrı ayrı ilave edilmiş ve bilyeli değirmenlerde 3 saat öğütülmüştür. Öğütülen sulu karışım etüvde kurularak toz haline getirildikten sonra 1200 °C' de 3 saat boyunca kalsine edilmiştir.

CoO içeren villemite pigmentlerinde renk özellikleri üzerine CoO miktarının ve kalsinasyon sıcaklığının etkisini belirlemek amacıyla villemite kompozisyonuna ağırlıkça % 5, 7 ve 9 oranında CoO ilavesi yapılmış ve 1100, 1200 ve 1300 °C olmak üzere farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Daha sonra kalsine edilen pigmentlerin şeffaf sırda renk özellikleri incelenmiştir.

Ağırlıkça % 7 oranında CoO ilavesi ile 1200°C'de kalsine edilerek üretilen Co-villemite pigmentlerinin yumuşak porselen kristal sırlarında renklendirici ve çekirdekleştirici olarak kullanımı gerçekleştirilmiştir. Yüksek oranda ZnO içeren kristal sırlarda soğuma esnasında oluşan ve sıra estetik bir görünüm veren villemite

kristallerinin oluşumuna dışarıdan ilave edilen villemmit kristallerinin etkisini belirlemek üzere kristal sırtına % 1 oranında Co-villemmit pigmenti ve % 0.3 CoO+ % 1 villemmit ilavesi yapılmıştır. Kristal sırtlar için değişik çalışmalarla kristal oluşumu için uygun bulunan iki farklı ısıl işlem uygulanmıştır (Karasu 1998). Yumuşak porselen sırtları 1280°C'de 3 saat tutulduktan sonra 1080 ve 1180 °C'de 5 saat olmak üzere ısıl işleme tabi tutulmuştur.

7.4. Deneysel sonuçlar ve tartışma

7.4.1. Zn-silikat (villemmit-Zn₂SiO₄) pigmentleri

Çeşitli çalışmalarda belirtildiği üzere yumuşak porselen kristal sırtlarında renk verici katyonların (CoO ve CuO) villemmit kristalleri içerisine difüz ederek, renkli villemmit kristallerini oluşturabildiği bilinmektedir (Creber 1997; Turan ve Karasu 2001; Eppler 2002). Ayrıca villemmit kristalleri yüksek sıcaklıkta ve sır içerisinde kimyasal olarak kararlıdır. Bu nedenle pigment kristal sistemi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması ve çeşitli metal oksitleriyle renkli kristallerin oluşturulması amaçlanmıştır.

Zn kaynağı olarak kullanılan atık ZnO'nin kimyasal bileşimi Çizelge 7.1'de verilmiştir (Kimyasal analiz sonuçları ZnO'yi sağlayan Ekmekçioğulları A.Ş.'den alınmıştır). Atık ZnO içerisinde % 2.14 oranında PbO olduğu görülmektedir. Mevcut olan PbO içeriği pigmentlerin özelliklerini etkilememiştir. Aksine ZnO içeren sırtlarda ortaya çıkan kabarma, kaynama, iğne deliği ve renk bozunumu gibi hataların ZnO ile birlikte PbO ve H₃BO₃ kullanılmasıyla giderilebildiği de bilinmektedir (Karasu ve Çakı 1998).

Çizelge 7.1. Atık ZnO'nin kimyasal bileşimi (%)

ZnO	PbO	CuO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SnO ₂	MgO	S
95.64	2.14	0.87	0.14	0.24	0.27	0.03	0.25	0.05	0.28

7.4.1.1. Cu, Co, Mn, Ni ve Fe metal katyonlarıyla elde edilen pigmentlerin renk analizleri

Renkli villemite kristallerinin oluşturulması amacıyla ZnO, SiO₂ karışımına ağırlıkça % 5 oranında çeşitli metal oksitler ilave edilmiş ve 1200 °C'de kalsine edilerek şeffaf sırdaki renk özellikleri incelenmiştir. Yapılan ilk denemelerde özellikle ilave edilen metal katyonlarının miktarı % 5 ile sınırlandırılmıştır. Yüksek miktarda metal oksit kullanarak spinel gibi allokromatik pigmentler üretmek yerine, zirkonda olduğu gibi renksiz kristalde düşük metal ilavesiyle renkli idiokromatik kristallerin oluşumu araştırılmıştır. Ayrıca villemite oluşumu 1200 °C'de gerçekleştiği için bu sıcaklıkta kalsinasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

İlave edilen metal katyonuna bağlı olarak değişik renklerde renkli villemite kristalleri oluşmaktadır. Çizelge 7.2'de değişik metal oksitleri ile elde edilen renkler ve L*a*b* değerleri verilmektedir. İlave edilen metal oksitlere bağlı olarak farklı renklerde villemite kristalleri oluşmuştur. CoO dışındaki metal katyonları ile renklendirme yetersiz kalmaktadır.

Çizelge 7.2. Değişik metal katyonları ile elde edilen renkler ve L*a*b* değerleri

Metal oksit	L*	a*	b*	Renk
Fe ₂ O ₃	86.70	-0.75	11.27	Krem
CuO	85.83	-0.84	2.90	Açık yeşil
NiO	84.98	-7.16	0.17	Yeşil
Cr ₂ O ₃	62.48	3.97	14.54	Açık kahve
CoO	57.18	6.82	-29.23	Mavi

Eğer ortamda metal iyonları var ise bu iyonlar tetrahedral boşluklarda yer alan Zn⁺² iyonu ile yer değiştirir. Kristal alan teorisine göre bu metal iyonların kabuğundaki elektron sayısının yüksek olması gerekir aksi takdirde silika sır içerisinde kalır (Freeman 2003). Co⁺², Cu⁺² gibi iyonlar villemite kristali içerisinde kolaylıkla yer alabilir (Karasu ve ark. 2001, Karasu ve Turan 2002). Villemite kristalinde Co⁺² iyonları, Zn⁺² iyonları ile yer değiştirerek tetrahedral boşlukların 3/8'ini doldurur (Llusar 2001). Co⁺² iyonları tetrahedral koordinasyonda ligant alan içerisinde yer aldığı Co⁺² iyonunun üç spini görünür bölgede metal-ligant yük transferine izin verir ve uzun dalga boylarında, 540 nm (yeşil), 590 nm (sarı-

turuncu) ve 640 nm (kırmızı) bölgede absorpsiyon gerçekleşir ve sonuçta mavi renk oluşur (Nassau 2001).

Cr geçiş elementi, III, IV ve VI gibi farklı valans durumlarında bulunabilir ve ligant alan ile çeşitli etkileşimler gerçekleşebilir. Aynı ligant alan içerisinde % 1 Cr⁺³ içeren alumina kırmızı, % 1 Al⁺³ içeren krom oksit yeşildir, Cr⁺³ ve Al⁺³den oluşan sistemde Al⁺³ ile Mg⁺² iyonu yer değiştirilirse, kristalin yük dengesi bozulur. Cr iyonu Cr⁺⁴ durumuna geçer ve Mg⁺² iyonu ile 2 tane Al⁺³ yükünü dengeler. Bu durumda Cr⁺⁴ oluşumundan dolayı turuncu-kahverengi oluşur (Nassau 2001). Villemite kristalinde Cr iyonu +3 değerlikli olarak oktahedral koordinasyon yerine, +4 değerlikli olarak tetrahedral koordinasyonda bulunan Zn⁺² ile yer değiştirmiş olabilir ve bu nedenle kahverengi renklenme meydana gelmiş olabilir.

Demir içeren bileşikler arasında, Fe₃O₄'de siyah renk, Fe⁺² ve Fe⁺³ arasındaki d-d yük transferiyle gerçekleşirken, hematitte kırmızı renk, Fe⁺³ ile O⁻² arasında metal-ligant yük transferiyle oluşur. Fe içeren sarı renkli safir ve sarı-yeşil aquamarin, metal-ligant yük transferiyle renk oluşumuna örnek olarak verilebilir. Ayrıca, silika tetrahedralarından oluşan camın rengi renk verici geçiş metalinin valans durumuna göre değişim gösterebilir ve düzenli bir ligant alandan bahsedilemese de komşu atomlar ile ligant alan yaratılabilir (Nassau 2001). Örneğin, Fe⁺³ sarı renkli, Fe⁺² ise renksizdir. Villemite yapısında, Zn⁺² iyonları silikat iyonlarının oksijenlerine tetrahedral oluşturacak şekilde bağlıdır. Eğer ortamda metal iyonları var ise bu iyonlar tetrahedral boşluklarda yer alan Zn⁺² iyonu ile yer değiştirir. Bu nedenle, Fe-ZnSiO₄ pigmentinde, Fe iyonları Fe⁺³ ve Fe⁺² şeklinde kristal yapıda yer almış olabileceğinden ve O⁻² iyonlarıyla oluşturulan ligant alandan etkileneceğinden sarı-krem rengini verdiği düşünülebilir.

7.4.1.2. CoO miktarının ve kalsinasyon sıcaklığının etkisi

Ağırlıkça % 5 CoO ilavesiyle mavi renk elde edilmiştir. Fakat elde edilen bu renk Co-alüminat ticari pigmentine göre daha açıktır. Bu yüzden mavi renk şiddetini arttırabilmek için farklı CoO oranları (% 5, 7 ve 9) kullanılarak farklı sıcaklıklarda (1100-1300 °C) kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Şeffaf sıra % 3 oranında pigment ilave edilmiş ve 1125 °C'de pişirilmiştir. Pigment tozları ve bunlarla renklendirilmiş karolar Şekil 7.2'de verilmiştir.



%5 CoO
1200 °C



%7 CoO
1200 °C



%9 CoO
1200 °C



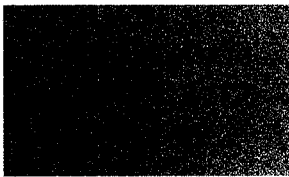
%1 CoAl₂O₃



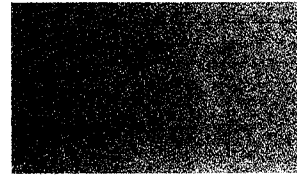
%2 CoAl₂O₃



%5 CoO

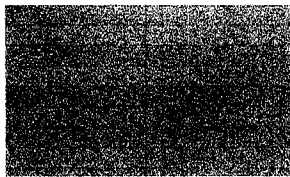


%7 CoO

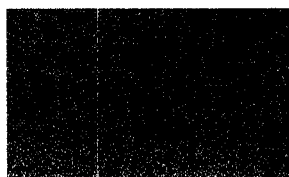


%9CoO

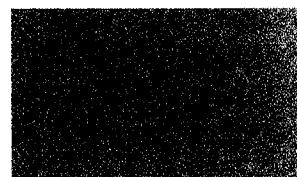
1200 °C



%5 CoO



%7 CoO



%9CoO

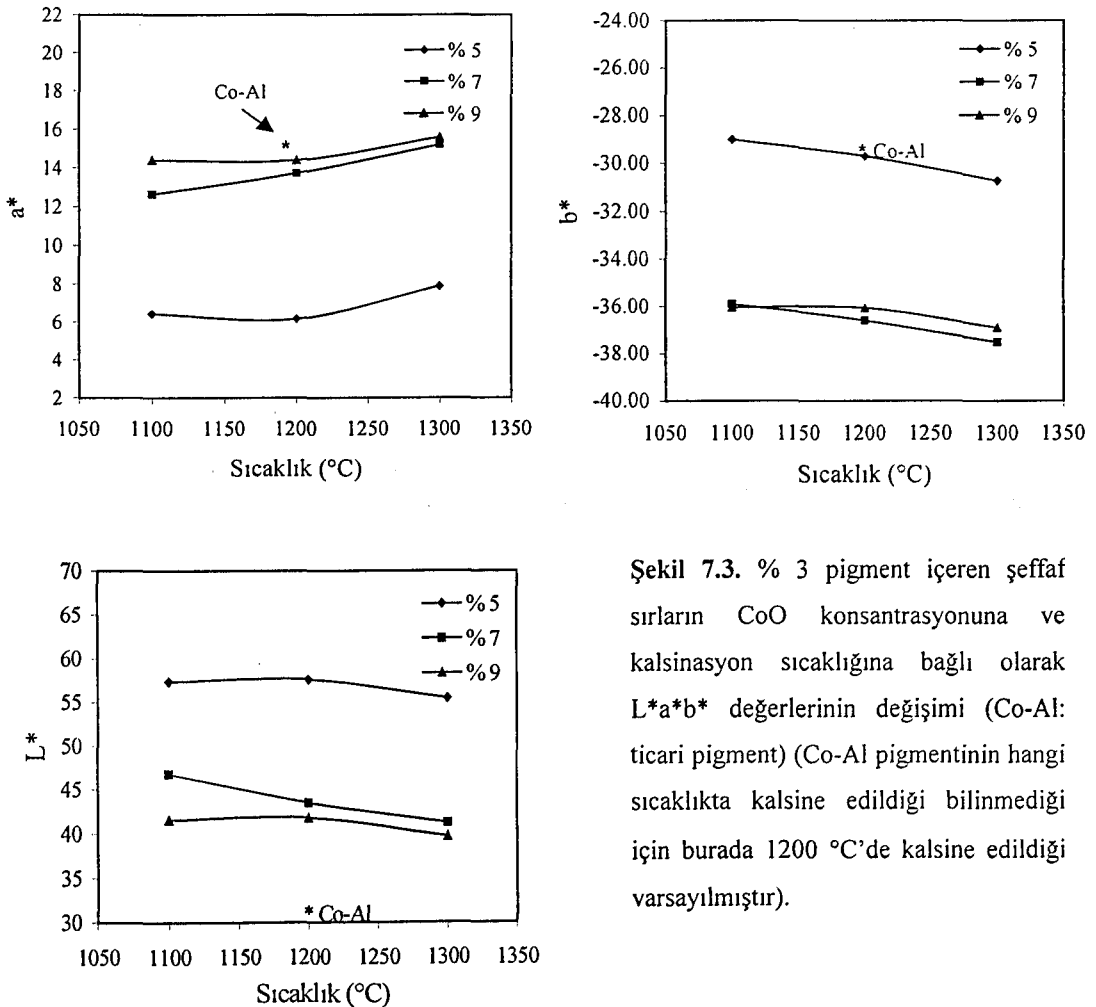
1300 °C

Şekil 7.2. Farklı oranlarda CoO içeren ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen villemite pigmentleri ve bu pigmentlerle renklendirilen karolar.

Elde edilen renklere sıcaklığın ve CoO konsantrasyonunun etkisi belirlenmiştir (Şekil 7.3). Ayrıca ticari olarak kullanılan Co-alüminat pigmentinin renk özellikleri ile karşılaştırılması yapılmıştır.

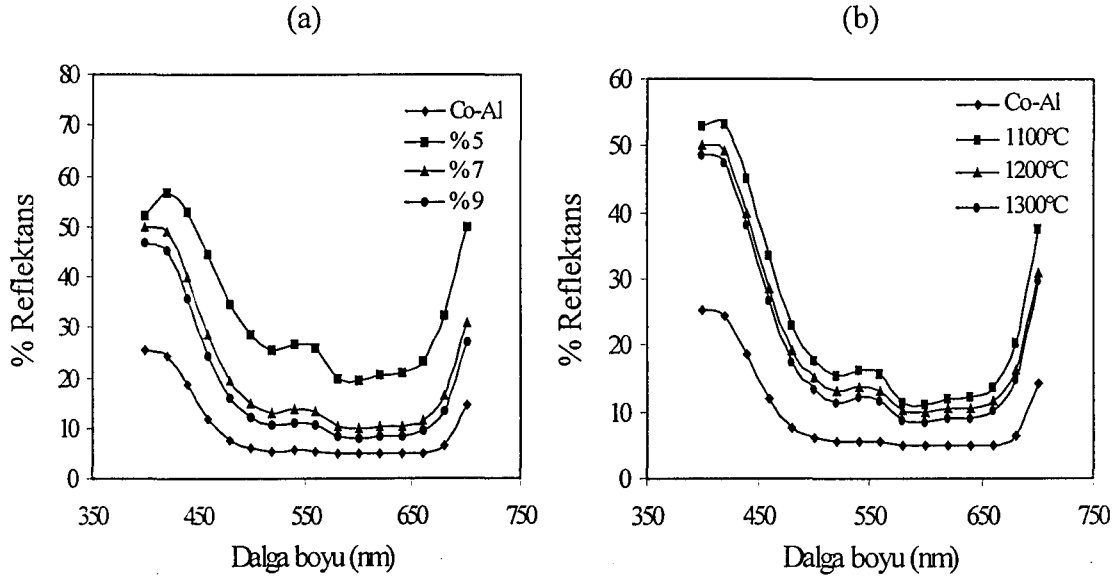
Karoların rengi, ZnO-SiO₂ karışımı içerisindeki CoO yüzdesi ve kalsinasyon sıcaklığı azaldıkça koyu maviden açık maviye doğru değişim göstermiştir. Mavi rengin şiddetini belirleyen -b* değerleri CoO konsantrasyonu ve kalsinasyon sıcaklığı arttıkça artmıştır. % 7 CoO içeren karışımın 1300 °C'de kalsinasyonu sonucu b* değeri -38'e ulaşmıştır. Co-Al ticari pigmentinde ise bu değer -29 olarak tespit edilmiştir. Açıklık ve koyuluğu ifade eden L* değerleri ise % 7 CoO ilavesiyle 41 iken Co-Al ticari pigmentinde 30 olarak tespit edilmiştir.

Fores ve ark. (2000), villemite pigmentlerinde CoO miktarını azaltmak için yaptıkları çalışmalarda, CoO oranını % 25 molen (ağırlıkça % 13) % 2.5 molen (ağırlıkça % 1.3) değiştirerek renk özelliklerini incelemiş ve % 2.5 mol CoO içeriğinde b*=-39 ve L*=57 değerlerine sahip mavi renk üretebileceğini göstermişlerdir.



Şekil 7.3. % 3 pigment içeren şeffaf sırların CoO konsantrasyonuna ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak L*a*b* değerlerinin değişimi (Co-Al: ticari pigment) (Co-Al pigmentinin hangi sıcaklıkta kalsine edildiği bilinmediği için burada 1200 °C'de kalsine edildiği varsayılmıştır).

Şekil 7.4’de ise CoO yüzdesi ve kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak şeffaf sırt içerisinde pigmentlerin reflektans eğrilerinin değişimi verilmiştir. CoO miktarının ve kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla renk koyu maviye doğru kaymakta ve % reflektans değerleri azalmaktadır. Co-Al ticari pigmentinde ise en düşük reflektans değerleri elde edilmiştir.



Şekil 7.4. (a) 1200 °C’de kalsine edilmiş pigmentlerin CoO konsantrasyonuna ve (b) % 7 CoO içeren pigmentin kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak reflektans eğrilerinin değişimi.

7.4.1.3. Co-villemite ile Co-alüminat pigmentlerinin maliyet karşılaştırılması

Co içeriği olivin yapısındaki Co_2SiO_4 ’da yaklaşık olarak ağırlıkça % 50 iken CoAl_2O_4 spinelinde % 30-45 civarındadır. (Eppler and Eppler 1994). Buna rağmen Co-Alüminat pigmentlerinin diğer Co-silikat pigmentlerine göre çok yoğun mavi renk verdiği bilinmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda ağırlıkça % 5-9 CoO içeren Co-villemite pigmentlerinin Co-alüminat pigmentlerine göre daha açık renklerde olduğu ortaya çıkarılmıştır. Co-alüminat ve Co-villemite pigmentlerine ait maliyet hesaplaması Çizelge 7.3’de verilmiştir. Maliyet hesaplarında pigmentlerin kalsinasyon sıcaklığı ve enerji maliyeti göz önünde

bulundurulmamıştır. Villemmit pigmentlerinin üretim sıcaklığı daha düşüktür ve bu da maliyeti az da olsa etkileyecektir.

Çizelge 7.3. Co-alüminat ve Co-villemmit pigmentlerinin hazırlanmasına ait hammadde maliyet analizi

Hammadde	Fiyat (\$/ton)	Co-alüminat (\$/kg)	%9Co- villemmit (\$/kg)	%9Co- villemmit (\$/kg)
CoO	20000	0.43x20	0.09x20	0.09x20
Al ₂ O ₃	400	0.57x0.4	-	-
ZnO	1100	-	0.52x1.1	-
Atık ZnO	600	-		0.52x0.6
SiO ₂	40	-	0.39x0.04	0.39x0.04
Toplam	-	8.82	2.38	2.12

Pigment kompozisyonundaki CoO miktarı arttığında pigment maliyeti de artmaktadır. Toksik özellik ve çevre açısından değerlendirildiğinde Co-villemmit pigmentinde daha düşük oranda CoO kullanılması avantaj olarak görülebilir. Fakat %3 oranında Co-villemmit pigment ilavesiyle ancak % 1 Co-alüminat pigmenti ile elde edilen renk değerlerine ulaşılabilmektedir. Bu nedenle Co-alüminat ile benzer renk şiddetini elde edebilmek için daha fazla pigment kullanılması gerektiğinden kullanılan CoO miktarı da artacaktır.

Co-villemmit pigmentinin üretiminde atık ZnO kullanıldığında pigment maliyetinin daha da azalacağı görülmektedir (Çizelge 7.3). Co-alüminat pigmentlerinde 1 kg için hammadde maliyeti yaklaşık olarak 8.8 \$ iken atık ZnO ile hazırlanan pigmentin maliyeti 2.12 \$ olacağından maliyet açısından avantaj sağlayacaktır.

7.4.2. Co-villemmit pigmenti ile şeffaf sır etkileşimi

CoO içeren pigmentler arasında Co-alüminat pigmentlerinin en kararlı yapıya ve en yoğun mavi renge sahip olduğu bilinmektedir. Co-silikat bazlı pigmentler ise sır içerisinde çözünmemektedir. Pigment üretiminde kullanılan CoO miktarı, maliyet açısından ve çevre sağlığı açısından bazı problemler getirmektedir. Bu yüzden yüksek oranlarda CoO içeren pigmentler yerine (Co-alüminat ve Co-silikat) daha az CoO içeren fakat beklenen mavi renk özelliklerini sağlayabilen pigment sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Co-villemmit sistemleri çok düşük oranlarda CoO kullanılarak üretilebildikleri için alternatif pigment sistemi olarak düşünülebilir.

Ticari olarak mevcut bulunan fakat yaygın olarak kullanılmayan bu tür pigmentlerin sırdaki etkileşimlerini ve renk özelliklerini belirlemek amacıyla % 3 Co-villemmit pigmenti içeren şeffaf sırlı yüzeylerin XRD analizi yapılmış ve kesitleri SEM’de incelenerek, pigment tanelerinin EDX analizleri elde edilmiştir. SEM incelemelerinde çok küçük partikül boyutuna sahip pigment kristalleri net bir şekilde görülemediğinden, daha büyük partikül boyutuna sahip pigmentler kullanılmıştır.

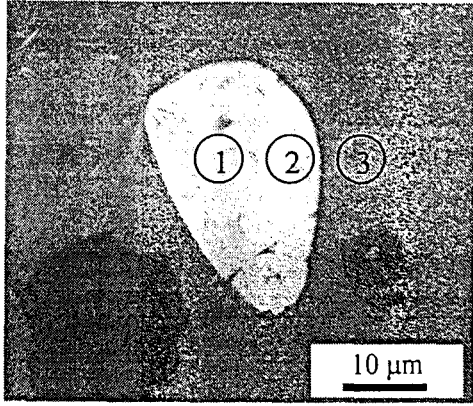
XRD analizlerinde amorf sır fazının yanısıra düşük şiddete sahip villemmit kristallerinin pikleri tespit edilmiştir. Llusar ve ark. (2002) tarafından yapılan benzer çalışmalarda da Co-villemmit pigmentinin çift pişirim sırasında kristal yapısını koruduğu ve villemmit piklerinin belirlenebildiği buna karşın tek pişirim ve porselen sırasında villemmit piklerinin belirlenemediği belirtilmiştir.

Şekil 7.5 (a) da sır içerisinde bulunan pigment kristalinin geri yansıyan elektronlarla elde edilen görüntüsü verilmiştir. Burada kristalin iç kısmı ile dışı arasındaki olası etkileşimleri gösterecek bir kontrast farkı yoktur. Pigment kristalinin iç (1 nolu) ve sıra yakın kenar kısmı (2 nolu) ve sır bölgesinin (3 nolu) EDX analizleri ve kimyasal analiz sonuçları Şekil 7.5 (b, c ve d)’de verilmiştir.

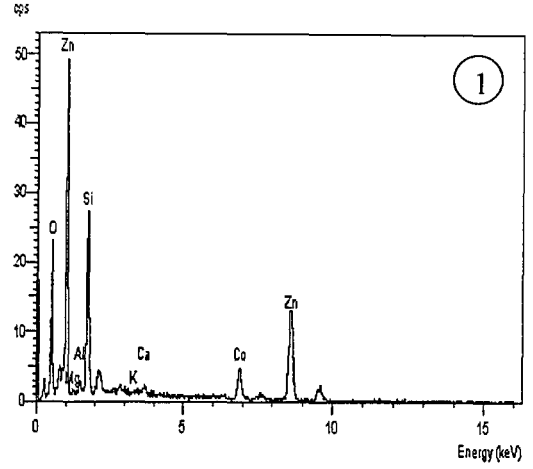
Pigment kristalinde bulunan elementlerin dağılımını belirlemek üzere haritalama ve çizgisel EDX analizleri de kullanılmıştır. Elementlerin dağılımını veren haritalar Şekil 7.6'da ve çizgisel analizler ise Şekil 7.7'de verilmiştir.

EDX analizleri ve Şekil 7.5'de verilen kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde, pigment kristalinin merkezinde Co konsantrasyonu % 8 iken kenara gelindikçe azaldığı ve % 5-6 oranına düştüğü görülmüştür. EDX analizinde yüzeye yakın bölgelerde dar bir alanda tarama yapılırken iç kısımlara gidildikçe bu alan genişlemektedir. Bu nedenle kenar kısımlarda elde edilen kimyasal kompozisyonlar, sır kompozisyonundan etkilenmiş olabilir ve buna bağlı olarak Co konsantrasyonu azalmış gibi görülebilir. Pigment kristalinin hemen yanındaki sır kompozisyonunda ise çok az miktarda da olsa Co tespit edilmiştir. Sır kompozisyonunda tespit edilen Co, yüzeyde görülmeyen fakat iç kısımda bulunan başka bir pigment tanesinden kaynaklanmış da olabilir.

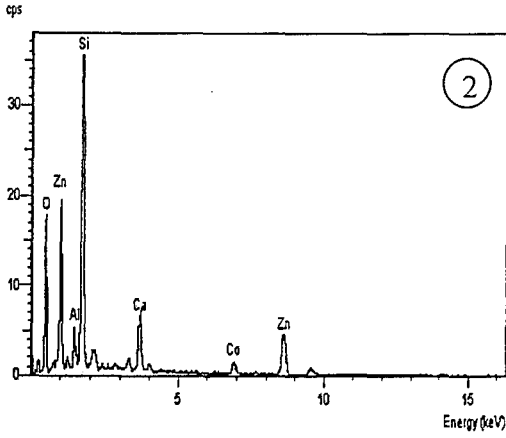
Elementlerin EDX haritalarında ve çizgisel analizlerinde de görüldüğü üzere pigment kristali boyunca Si ve Zn dağılımında belirgin bir değişim yoktur. Bu sonuçlar villemite kristallerinin sır içerisinde çözünmediğini ve Zn, Si ve Co elementlerinin kristal yapıda yerini koruduğunu ancak az da olsa Al ve Ca'un sırdan pigment tanesine difüz olduğunu göstermektedir. Daha önce yapılan SEM ve EDX çalışmalarında, Co-villemite pigmentlerinin Co-alüminat pigmentlerine göre daha fazla çözündüğü, buna karşın en fazla çözünmenin Co-silikat pigmentlerinde olduğu tespit edilmiştir. Fakat Llusar ve ark. (2002) tarafından yapılan bu çalışmalarda Co-villemite pigmentini oluşturan elementlerin sır içerisinde dağılımını tespit edilememiştir.



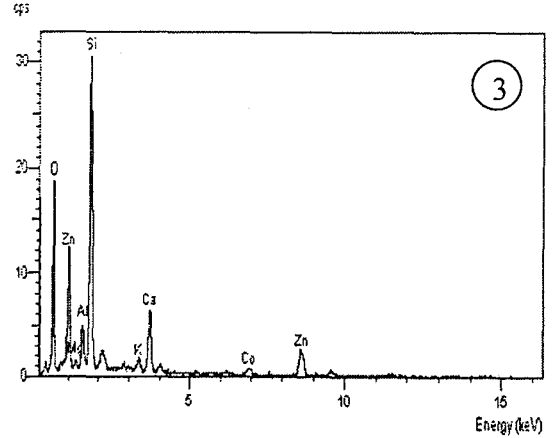
(a)



(b)



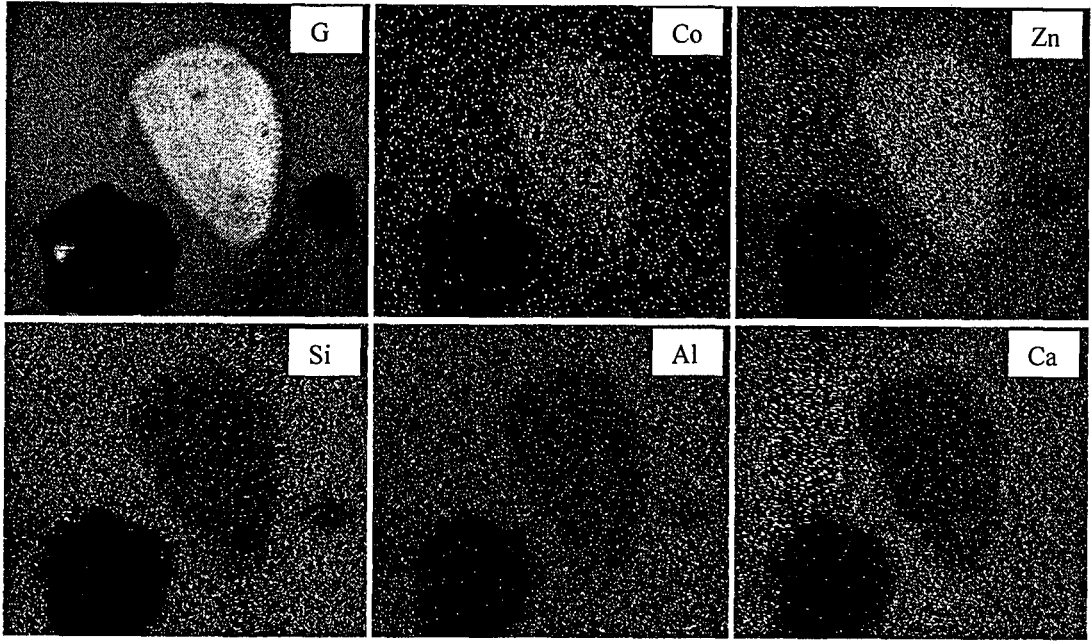
(c)



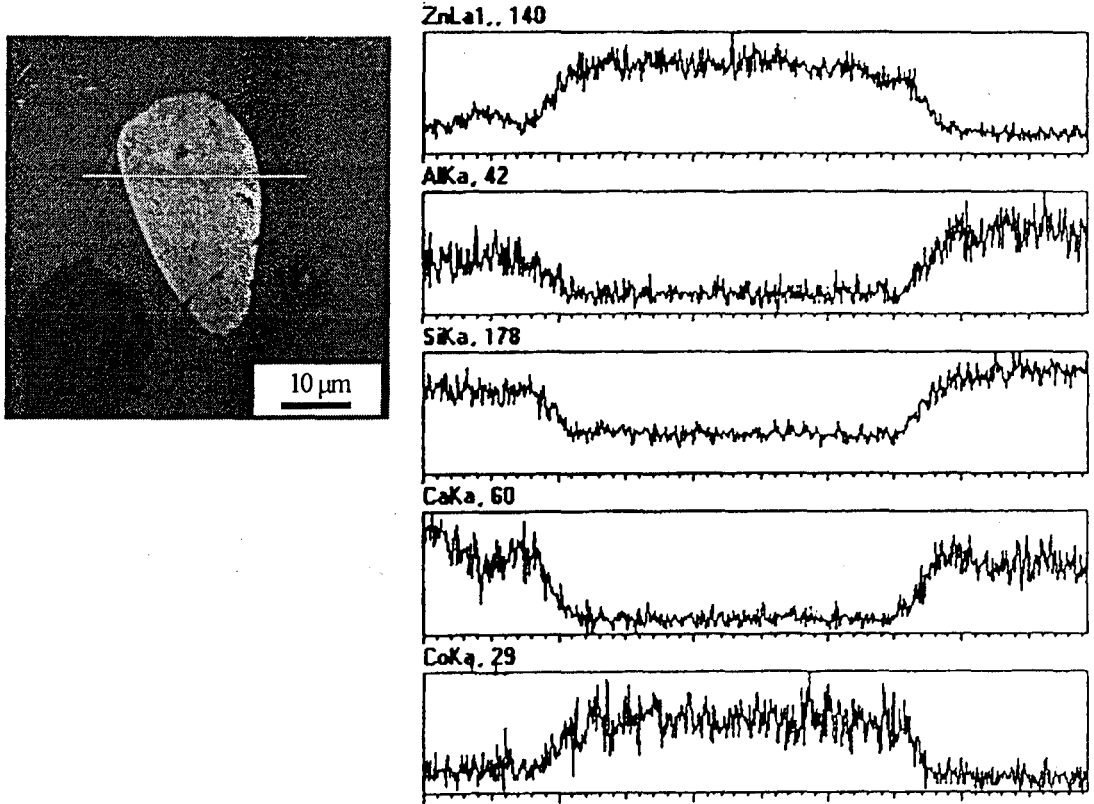
(d)

	Pigment	Orta (1)	Kenar (2)	Sır (3)
Al_2O_3	1.00	0.30	1.50	6.65
SiO_2	35.10	30.90	35.50	57.25
CaO	0.30	0.25	1.50	15.00
CoO	10.70	8.80	6.60	1.90
ZnO	53.00	60.40	54.90	17.90

Şekil 7.5. (a) Sır içerisindeki pigment kristalinin geri yansıyan elektron görüntüsü, (b) 1 nolu bölgenin, (c) 2 nolu bölgenin ve (d) 3 nolu bölgenin EDX analizi



Şekil 7.6. Co-villemite pigment kristalinde bulunan Co, Zn, Si, ve sırda bulunan Al ve Ca elementlerinin dağılımını gösteren EDX haritaları



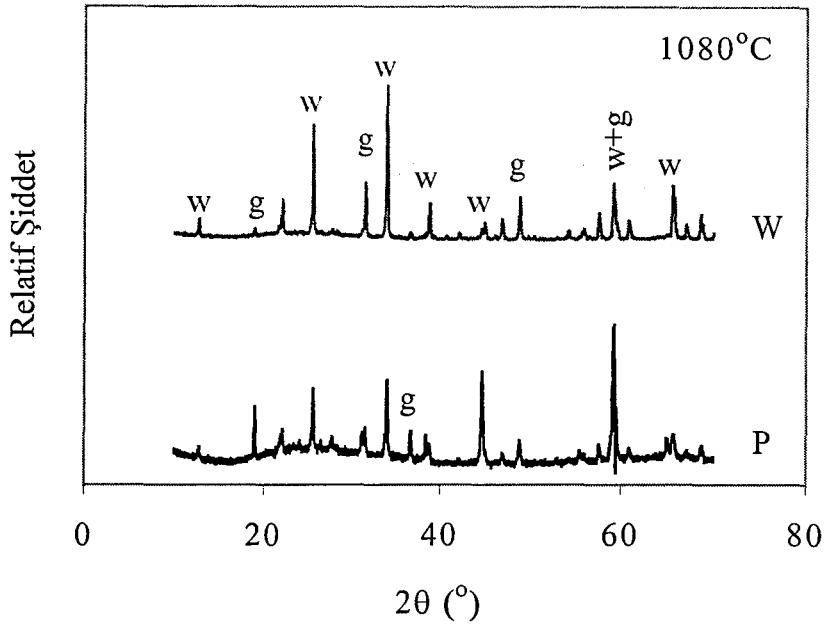
Şekil 7.7. Co-villemite pigment kristalinde bulunan elementlerinin çizgi boyunca değişimini gösteren çizgisel EDX analizi.

7.4.3. Co-villemit pigmentlerinin yumuşak porselen kristal sırlarında uygulaması

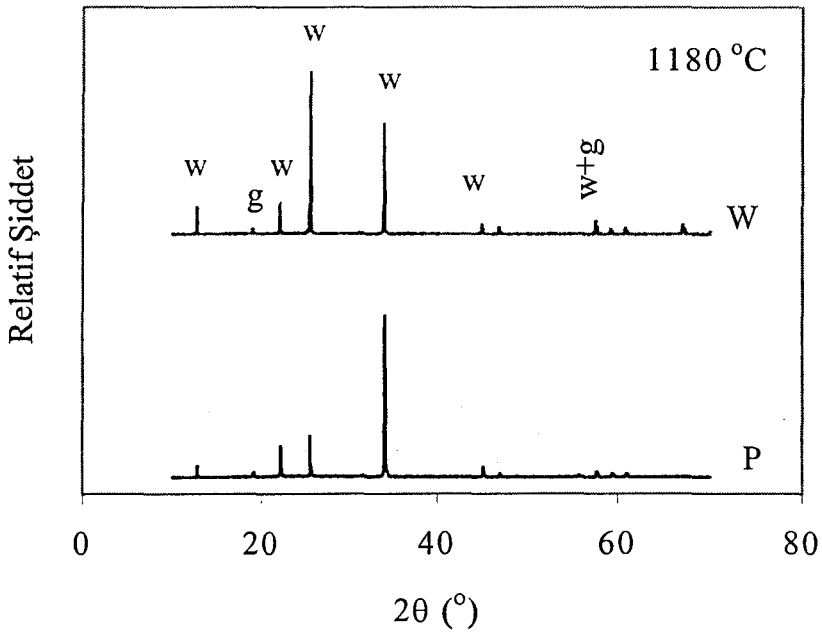
Porselen bünyelerinde dekoratif amaçlı farklı oksitlerle renklendirilmiş kristal sır uygulamaları yapılmaktadır. Özellikle çinko içeren yumuşak porselen sırlarında sırn bileşiminde bulunan renklendirici oksitler çinkonun absorpsiyonu sayesinde göz alıcı ebru efektleri sağlamaktadır (Karasu ve Turan, 2001 ve 2002). Karasu ve Turan (2002) tarafından yapılan çalışmalarda, kristalleşme kapasitesi yüksek yumuşak porselen sırlarına ilave edilen CoO, CuO, MnO₂ ve TiO₂ gibi oksitlerin mikroyapı üzerine etkileri araştırılmış ve ilave edilen oksitlere bağlı olarak farklı villemite (Zn₂SiO₄) ve gahnite (ZnAl₂O₄) kristal oluşumlarının meydana geldiği belirlenmiştir. Bu çalışma da ise özellikle mavi renkli kristal sırlarda renklendirici olarak kullanılan CoO'in yanı sıra Co-villemit ve CoO+villemit karışımının farklı kristallenme sıcaklıklarında (1080 ve 1180 °C), Zn₂SiO₄ ve ZnAl₂O₄ kristallerinin oluşumuna olan etkileri incelenmiştir. Kullanılan Co-villemit pigmenti, atık ZnO, SiO₂ ve % 7 CoO ilavesi ile hazırlanarak 1200°C'de kalsine edilmiştir. Yumuşak porselen sırlarında toplam olarak Co-villemit pigmenti ilavesiyle % 0,07 CoO ve CoO+villemit kristal karışımında ise % 0,3 CoO kullanılmıştır.

7.4.3.1. XRD analizleri

% 1 Co-villemit pigmenti (% 0,07 CoO içermekte) ve % 0,3 CoO+ % 1 villemite karışımları ayrı ayrı yumuşak porselen kristal sırna uygulanmış ve 1280°C'de 3 saat pişirildikten sonra iki farklı sıcaklıkta (1080 ve 1180 °C'de) 5 saat tutularak kristalizasyon işlemine tabi tutulmuştur. 1080 ve 1180 °C'de ısı işlem görmüş, Co-villemit pigmenti ve CoO+villemit karışımı içeren sırların XRD paternleri sırasıyla Şekil 7.8 ve Şekil 7.9'da verilmiştir.



Şekil 7.8. % 1 Co-villemite pigmenti (P) ve villemite kristalleri (W) içeren ve 1080 °C'de kristalizasyon işlemine tabi tutulan yumuşak porselen kristal sınırının XRD paternleri.



Şekil 7.9. % 1 Co-villemite pigmenti (P) ve villemite kristalleri (W) içeren ve 1180 °C'de kristalizasyon işlemine tabi tutulan yumuşak porselen kristal sınırının XRD paternleri.

% 1 Co-villemite ve % 0.3 CoO+villemite ilavesi ile hazırlanan kristalin sırların her ikisinde de 1080 ve 1180 °C'de gahnit ve villemite kristallerinin oluştuğu görülmektedir. 1180°C'de ısı işlem görmüş sırlarda gahnit kristalleri azalırken villemite kristalleri artmaktadır. Norton (1937) villemite kristallerinin oluşumu ve çekirdeklenme davranışını sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemiştir. Özellikle 1200 °C'nin üzerine çıkılarak çekirdeklerin çözünmesi için yeterli zaman sağlandığında ve daha sonra soğutulmuş büyüme hızının maksimum olduğu sıcaklıkta (grafikte 1100-1150 °C arasında belirtilmektedir) bekletildiğinde çözünmeden kalan çekirdekler etrafında geniş villemite kristalleri oluşmaktadır. Hatta bu şartlar altında heterojen olarak dağılan ve çözünmeden kalan çekirdekler etrafında santimetrelerce kristal oluşumunun gözlemlendiği de belirtilmektedir (Kingery 1960).

Co-villemite pigmenti içeren ve 1180°C'de ısı işlem görmüş sırda bir yönde paralel şekilde uzayan kristaller gözle görülmektedir. Bu kristallerin özellikle $2\theta=34.002^\circ$ 'de görülen (410) düzlemleri boyunca yönlendiği XRD paterninden de görülmektedir. Benzer şekilde (410) düzlemlerinde yönelme MnO ilavesiyle hazırlanan kristal sırlarda da tespit edilmiştir (Karasu ve Turan 2002). Ticari olarak mevcut bulunan ZnO içeren kristalin objelerdeki kristal özelliklerinin belirlendiği bir araştırma projesinde de, sentetik villemite kristalinde görülen (hk3) düzlemlerinden oluşan kristallerin kristalin sır içerisinde tespit edilemediği buna karşın (hk0) düzlemlerinden oluşan villemite kristallerinin yüzeye paralel olacak şekilde geliştiği belirlenmiştir (Freeman 2003).

CuO ve MnO ilavesi ile yapılan çalışmalarda 1080°C'de ısı işlem sonucu sadece villemite kristalleri görülürken yüksek sıcaklıklarda gahnit ve villemite birlikte görülmektedir (Karasu ve ark. 2000). Villemite kristallerinin gahnit kristaline göre daha düşük sıcaklıklarda oluştuğu bilinmektedir (Levin ve ark. 1964). Co-villemite pigment ilavesi, gahnit kristallerinin oluşumunu hızlandırmıştır. Benzer etki TiO₂ ilavesinde de görülmüştür, TiO₂ çekirdekleyici olarak davranmakta ve her iki kristalin oluşumuna neden olmaktadır (Karasu ve Turan 2002).

CoO+villemmit ilavesi daha fazla çekirdeklenme sağlamıştır ve farklı yönlerde yönelmiş çok sık villemmit kristalleri oluşmuştur. Ayrıca, düşük sıcaklıktaki ısı işlemlerde oluşan gahnit fazıda Co-villemmit pigmentlerine göre daha fazladır.

7.4.3.2. SEM ve EDX analizleri

Yumuşak porselen kristal sırlarında, çekirdekleyici olarak Co-villemmit pigmenti ve villemmit ilavesinin kristalizasyon davranışlarında olan etkisini belirlemek üzere kristalizasyon işleminden sonra numunelerin SEM görüntüleri alınmıştır.

Farklı ısı işleme tabi tutulan kristal sırlarında gözle görülür farklılıklar tespit edilmiştir. Düşük sıcaklıkta küresel kristaller oluşurken yüksek sıcaklıkta bir yönde uzamış ve homojen olarak dağılmış $\approx 1 \times 5$ mm ebatlarına sahip kristaller gelişmiştir.

Daha önce yapılan çalışmalarda % 0.3-0.6 oranında CoO içeren yumuşak porselen kristalin sırlarının mikroyapı özellikleri belirlenmiştir (Karasu ve Turan 2002). Villemmit kristallerinin mikroyapıya olan etkisini belirlemek için daha önce yapılan çalışmalarla bu çalışmadaki sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu amaçla Şekil 7.10 (a)'da 1080 °C'de ve 7.11 (a)'da 1180 °C'de ısı işlem görmüş CoO içeren kristalin sırların mikroyapıları verilmiştir (Karasu ve Turan 2002) .

1080 °C'de ısı işlem görmüş kristal sırların mikroyapı görüntüleri SEM'de incelenmiş ve farklı büyütmelerde elde edilen SEM görüntüleri Şekil 7.10 (b ve c)'de verilmiştir.

Şekil 7.10 (b ve c)'de görüldüğü üzere 1080 °C'de ısı işleme tabi tutulan sırlarda oluşan gahnit kristalleri homojen bir şekilde dağılmıştır. Yüksek büyütmede alınan SEM görüntüsünde villemmit matris içinde gahnit kristallerinin üçgen çekirdek etrafında yıldız şeklinde geliştiği görülmektedir. Villemmit kristallerinin gahnit kristallerine göre daha düşük sıcaklıkta oluştuğu bilinmesine rağmen SEM görüntülerinde eser miktarda villemmit kristallerinin yanında tezat bir şekilde çok daha fazla gahnit kristalleri görülmektedir.

% 1 Co-villemmit pigmenti ve pigment kristali ilave edilerek oluşan makro ve mikroyapı, Karasu ve Turan (2002)'ın % 0.3 CoO ilavesi ile düşük sıcaklıkta

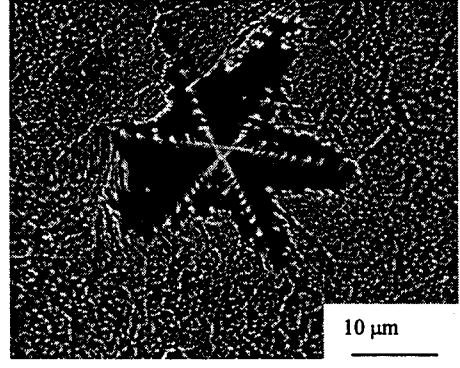
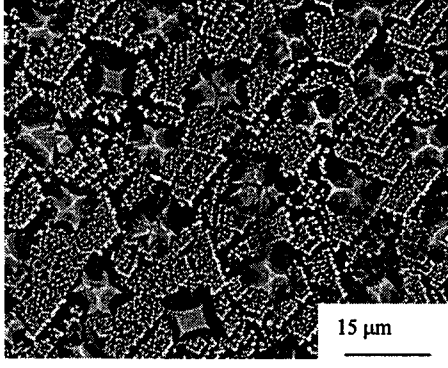
elde ettikleri makroyapıdan farklılık göstermektedir. Co-villemmit pigmenti ilavesi ile kristallenme oranı artmış kristallerin homojen dağılımı azalmış ve düzenli ve tam gelişmiş gahnit kristalleri oluşmuştur.

Şekil 7.11'de 1180 °C'de ısıtılma tabii tutulmuş sırların mikroyapıları görülmektedir. Çubuksu şekilde gelişmiş villemmit kristalleri ile yıldız şeklinde gahnit kristalleri oluşmuştur. CoO pigment ilavesiyle, Villemmit kristalleri belirli yönde ve paralel olacak şekilde toplu olarak gelişmişlerdir (Şekil 7.11b). Villemmit kristallerinin gelişimi ve dağılımı, Karasu ve Turan (2002) tarafından yapılan çalışmalarda elde edilen mikroyapıdan farklılık göstermektedir. CoO ilavesi ile gelişmiş güzel yönlendirilmiş villemmit kristalleri ve belirli bölgelerde ebru görüntü elde edilirken Co-villemmit pigmenti ile bir yönde uzayan kristaller elde edilmiştir. Ayrıca CoO ilavesi ile yıldız şeklinde gahnit kristalleri oluşurken Co-villemmit ilavesi ile gahnit kristallerinin üçkenarlı olacak şekilde farklı morfolojide geliştiği tespit edilmiştir. Gahnit kristallerinin bu tip morfolojik yapısı 1080 °C'de ısıtılma işlemi gören ve TiO₂ ilavesi ile elde edilen gahnit kristallerinin yapısına benzemektedir. Ayrıca Co-villemmit pigmenti ile elde edilen mikroyapı MnO₂ ile elde edilen mikroyapı ile benzerlik göstermektedir (Karasu ve Turan 2002).

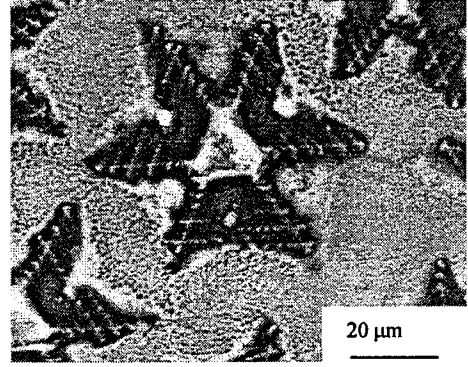
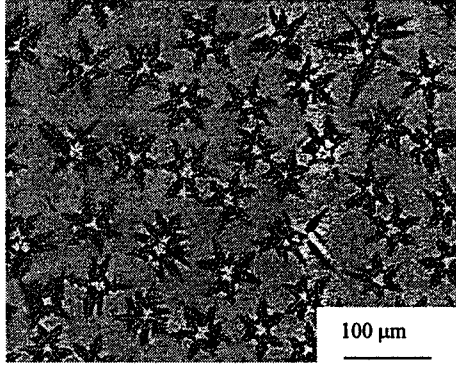
CoO+villemmit içeren sırlarda villemmit kristalleri farklı yönlerde çok sık bir şekilde birbiri üzerinde ve kısa boyutlarda gelişmiştir. CoO+villemmit kristal ilavesi pigment ilavesine göre daha fazla çekirdeklenmeyi etkilemiş ve sonuçta kısa ve sık villemmit kristallerinin oluşumuna neden olmuştur (Şekil 6.11 c). Villemmit kristalleri ile birlikte gahnit kristalleri de mevcut olup morfolojisi Co-villemmit pigmenti ile elde edilen kristallere benzemektedir.

Genel olarak baktığımızda mikroyapıda, Co-villemmit pigmenti yada CoO+villemmit kristali ilavelerinin her ikisinde de, CoO ilavesine göre farklılıklar görülmektedir. CoO ilavesinden farklı olarak pigment ve villemmit ilavesiyle kristalin sırlar farklı bir estetik görünüm kazanmıştır.

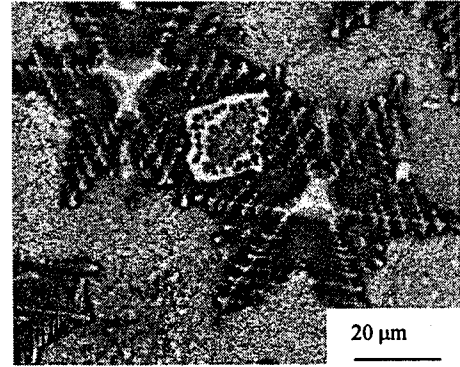
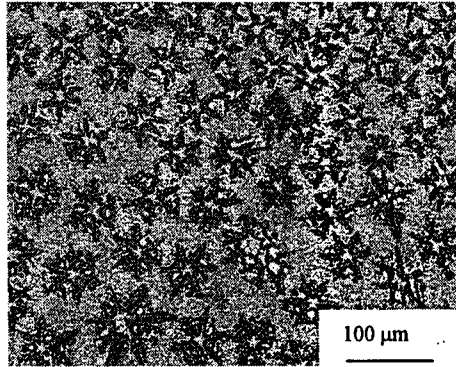
Villemmit ilavesi ile kristalin sırlarda soğuma sırasında oluşan villemmit kristallerinin oluşumu artmıştır. Pigment ilavesi ile daha az fakat daha büyük villemmit kristalleri oluşurken villemmit ilavesiyle sık ve kısa boyutlu kristaller elde edilmiştir.



(a)

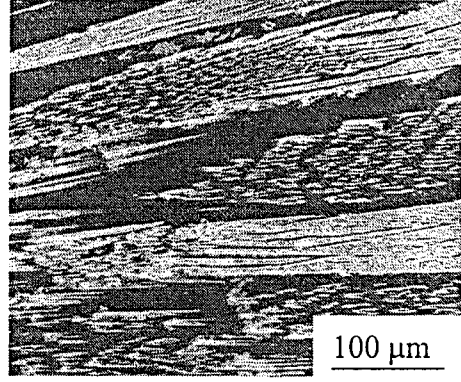
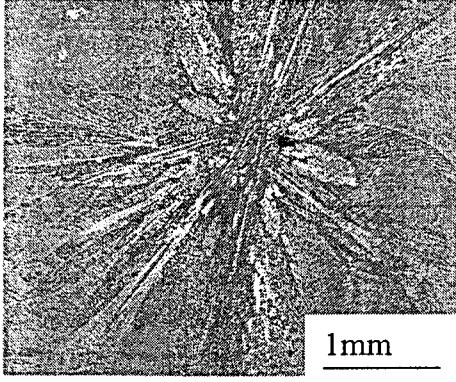


(b)

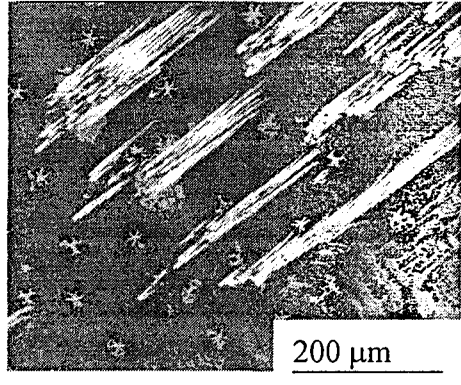
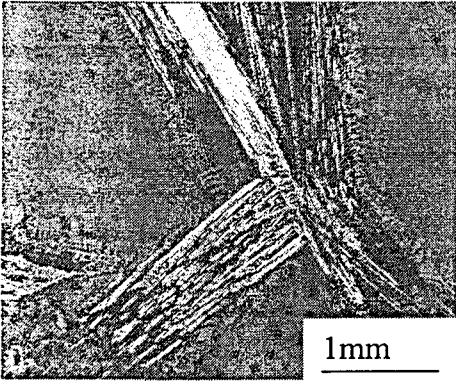


(c)

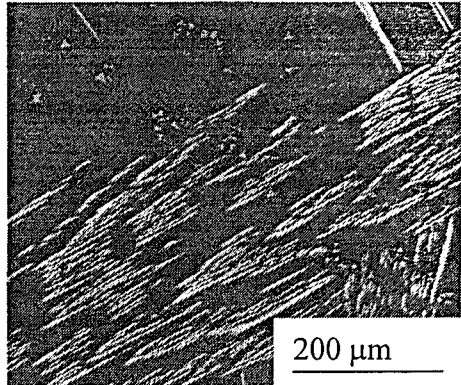
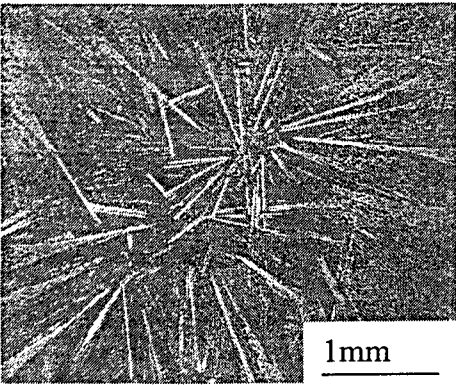
Şekil 7.10. 1080 °C ısıtım işlem görmüş (a) CoO (Karasu ve Turan 2002), (b) CoO-villemite pigmenti ve (c) CoO villemite kristali içeren kristal sınırların SEM görüntüleri.



(a)



(b)



(c)

Şekil 7.11. 1180 °C ısıtılmış (a) CoO (Karasu ve Turan 2002), (b) CoO-villemite pigmenti ve (c) CoO villemite kristali içeren kristal sırların SEM görüntüleri.

8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ülkemizde bol miktarda bulunan doğal ve ucuz hammaddelerle pigment üretebilmek amacıyla yapılan çalışmalarda, zengin yataklara sahip doğal limonit ve kromit cevherleri kullanılarak Fe-Cr kahverengi pigment üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen kahverengi pigmentlerin karakterizasyonu yapılmış ve pigmentlerin duvar karosu şeffaf ve opak sırina uygulanarak renk özellikleri incelenmiştir. Üretilen pigmentlerin renk özelliklerinin ticari pigmentlerin özelliklerine oldukça benzer olduğu ve ticari pigmentlere göre çok daha düşük maliyetlerde üretilebileceği belirlenmiştir.

Daha önceki yıllarda Murdock ve Eppler (1988)'in yapmış olduğu çalışmalarda, $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ hematit siyah pigmentinin ZnO içeren sırla etkileşime girerek $ZnO-Fe_2O_3-Cr_2O_3$ spinel kahverengi pigmente dönüştüğü faz analizleri yapılarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada ise $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ siyah pigmenti ile ZnO içeren şeffaf sır arasında meydana gelen etkileşimler ilk defa taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji saçılımlı x-ışınları analizi (EDX) ile pigment tanelerine sırdan Zn'nun difüzyonu sonucunda pigment renginin siyahtan kahverengiye dönüştüğü gösterilmiştir.

Pigment üretiminde Samsun bakır işletmeleri flotasyon atığı Fe kaynağı olarak kullanılmış ve hazırlanan pigment kompozisyonlarına bağlı olarak turuncu-kahverenginden siyaha uzanan değişik renk tonlarında pigmentler üretilmiştir. Şeffaf sırda ve porselen karolarda çarpıcı renkler elde edilmiştir. Bu şekilde yüksek oranda bulunan ve kullanılmayan flotasyon atığına katma değeri yüksek bir alanda kullanım olanağı yaratılmıştır.

Farklı Fe ve Cr oksit kaynakları kullanılarak granit bünyeler için kahverengi ve siyah renkli pigmentler üretilmiştir. Yüksek oranda demir oksit içeriklerinden dolayı atık Fe tozları ve Samsun bakır atığının kahverengi ve siyah Fe-Cr pigmentlerinin üretiminde kullanılabileceği ortaya çıkarılmıştır.

Fe tozları ile farklı kompozisyonlarda hazırlanan pigmentlerin XRD analiz sonuçları ve EDX analiz sonuçları, ticari kahverengi ve siyah pigmentlere çok benzerdir. % 100 Fe tozu ve samsun flotasyon atığı ile redükleyici atmosferde kırmızı tonu daha fazla fakat açık renkte kahverengi pigmentler üretilmiştir.

Üretilen bu pigmentler, ticari olarak mevcut bulunan açık ve kahverengi pigmentler arasında değerlendirilebilir. Özellikle günümüzde oldukça ilgi gören kotta rengi için uygun olduğu düşünülmektedir.

% 70 Fe tozu + % 30 Cr_2O_3 kompozisyonu farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş ve en iyi sonuç 1100 °C'de alınmıştır. Grafit tozu ile 1100 °C'de kalsinasyon ile siyah renkli pigment üretilmesine rağmen, ticari pigmentlere göre granit bünyeye daha yüksek konsantrasyonlarda ilave edilmesi gerekmektedir.

Cr_2O_3 yerine krom kaynağı olarak kromit kullanıldığında kahve-siyah rengi elde edilmiştir. Bu sonucu açıklamak üzere saf Cr_2O_3 ve Fe tozu karışımına MgCO_3 ilavesi yapılmış ve sonuçta MgO içeren pigmentlerin kahverengi olduğu görülmüştür. Bu nedenle kromitin siyah pigment üretiminde kullanılmasının Mg içermesinden dolayı uygun olmadığı ortaya çıkarılmıştır.

% 70 Fe tozu + % 30 Cr_2O_3 kompozisyonuna % 3 oranında ayrı ayrı Sr_2CO_3 , CoO ve NiO ilaveleri yapılmış ve Sr_2CO_3 ilavesiyle ticari pigment ile aynı özelliklere sahip ($\Delta E=0.61$) siyah renk elde edilmiştir. Seçilen bu kompozisyon için farklı mineralizatörlerin (borik asit, sodyum fosfat ve lityum karbonat) etkisi araştırılmış ve borik asitin a^* ve b^* parametrelerini azalttığı görülmüştür.

Farklı oranlarda Ferrokrom ve Fe tozlarından (% 40, 50 ve 60 ferrokrom) hazırlanan karışımların grafit ile 1100 °C'de kalsine edilmesiyle siyah pigmentler üretilmiştir. % 40 ferrokrom + % 60 Fe tozu kompozisyonunda Fe tozu yerine SiO_2 oranı düşük olan hematit kullanıldığında L^* değeri azalmakta ve pigmentin renk şiddeti artmaktadır. Yaklaşık %28 SiO_2 içeren Samsun bakır atığı kullanıldığında da Fe tozuna benzer sonuçlar elde edilmiş ancak L^* değeri ticari pigmentlere göre daha yüksek çıkmıştır. Bunun pigment kompozisyonunda yer alan SiO_2 'nin renk şiddetini azaltmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ferrokrom ile birlikte Fe tozu yerine SiO_2 içeriği daha düşük olan hematit kullanılarak farklı oranlarda pigment kompozisyonları hazırlanmıştır. 1100 °C'de kalsine edilen Ferrokrom+hematit pigmentlerinin L^* değerleri Fe tozu içeren pigmentlere göre azalmıştır. Bir diğer ifadeyle renk şiddeti artmıştır. Fakat a^* ve b^* parametreleri artmış ve kahverengi-siyaha doğru gidilmiştir.

Ticari siyah pigmentlerin $L^*a^*b^*$ değerleri esas alındığında, üretilecek olan bir siyah pigmentin $L^* < 33$, $a^* < 1$ ve $b^* < 1$ değerlerine sahip olması gerekmektedir. Bu değerleri pozitif veya negatif yönde etkileyen parametreler şu şekilde özetlenebilir:

Kalsinasyon öncesi hammaddelerin ve kalsinasyon sonrası pigmentlerin özellikleri öğütme süresine bağlı olarak değişmektedir. Kalsinasyon öncesi başlangıç tozları 4 saatten daha fazla süre ile öğütüldüğünde pigmentlerin rengi kahve-siyah olarak değişmektedir. Benzer şekilde pigmentlerde de öğütme süresi arttıkça kahve-siyah elde edilmiştir. Hammaddelerin kalsinasyon öncesi 1-2 saat ve pigmentin kalsinasyon sonrası 0.5 saat öğütülmesi optimum sonuç vermektedir.

Üretilen pigmentlerde, L^* değeri, pigment kompozisyonundaki Cr miktarı arttıkça bir diğer deyişle kromit, Cr_2O_3 ve ferrokrom oranı arttıkça azalmaktadır. Buna karşın, a^* ve b^* parametreleri az oranda artış göstermiştir. L^* değeri pigment kompozisyonunda kullanılan Fe kaynağına bağlı olarak da değişmektedir. Fe kaynağı olarak hematit kullanıldığında atık Fe tozu ve Samsun bakır flotasyon atığına göre daha düşük L^* değerlerine ulaşılmıştır. Fakat hematit kullanıldığında a^* ve b^* değerleri artmıştır.

Pigment kompozisyonuna ilave edilen $MgCO_3$, CoO ve Sr_2CO_3 , L^* parametresini olumlu yönde azaltmaktadır. Fakat a^* ve b^* değerleri CoO ve Sr_2CO_3 ile değişmezken $MgCO_3$ ilavesiyle artış göstermiştir.

L^* değerini azaltan, buna karşın a^* ve b^* değerlerini etkilemeyen veya arttırmayan koşullar değerlendirildiğinde % 40-60 oranlarında değişen ferrokrom ve atık Fe tozu ile siyah pigment üretilirken pigment kompozisyonuna % 1 oranında $SrCO_3$ ilavesi renk şiddetini daha da arttırmaktadır.

Çeşitli kaynaklardan edinilen hematit ve Cr_2O_3 fiyatlarına göre ticari siyah pigmentin teorik olarak maliyeti 2800 \$/ton olarak hesaplanmıştır. Ticari pigmentlere en yakın renk özelliklerine sahip olan pigmentlerin maliyetleri ise % 40 ferrokrom+% 60 Fe tozu için 288 \$/ton, % 40 ferrokrom+% 60 Fe tozu+% 1 $SrCO_3$ için 300 \$/ton ve % 60 ferrokrom+% 40 Fe tozu için 430 \$/ton olarak belirlenmiştir. Maliyet açısından ticari pigmentlerle karşılaştırıldığında her üç kompozisyonda uygun görünmektedir. Ferrokrom+Fe tozu bileşimi, saf Cr_2O_3 kullanımına göre oldukça düşük maliyetlidir.

Pigment üreten firmaların birden fazla olduğu ve her firmaya göre pigmentlerin özelliklerinin de değiştiği göz önüne alındığında üretilen siyah pigmentlerle hedefe ulaşılmıştır.

Pigment üretiminde özellikle yüksek oranda Fe içeren ve kompozisyonu kararlı olan atık malzemeler kullanılmıştır. Daha önce farklı alanlarda değerlendirme olanağı bulunmayan ve Ülkemiz için büyük kayıp olan bu atık malzemelerin kullanılması, çevre sorununun azaltılması ve değerli metallerin geri kazanımı açısından oldukça büyük bir önem taşımaktadır ve ülke ekonomisine katma değer sağlayacaktır.

Doğal hammadde olan zirkon aynı kimyasal formüle sahip olmasına rağmen zirkon pigment üretiminde kullanılamamaktadır. Doğal zirkonun zirkon pigment üretiminde kullanılmasına yönelik sınırlı sayıda çalışma vardır. Öte yandan pahalı ve yüksek saflıkta olan ZrO_2 tozları, pahalı ve özel teknikler kullanılarak doğal hammadde olan zirkonun ($ZrSiO_4$) ayrıştırılması sonucu üretilmektedir. Pigment üretiminde zirkonun kullanılması veya ayrıştırma prosesinde ara kademelerde oluşan ürünlerin kullanılması ekonomik olarak önemli bir avantaj sağlayacaktır.

Zirkon pigmentlerin üretim koşullarının belirlenebilmesi için öncelikle saf oksitler kullanılarak Fe-zirkon pigmentleri üretilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise doğal zirkon ayrıştırılarak pigment üretiminde kullanılmıştır. Doğal zirkon, NaOH ile 850 °C'de ısıtıldığında Na_2ZrSiO_5 , Na_2ZrO_3 ve Na_2SiO_3 fazlarına ayrılmaktadır. Bu ürün, renk verici oksitlerin ilavesiyle tekrar zirkonu oluşturmaktadır. Doğal zirkon pigment üretiminde direk kullanıldığında renkli pigment kristalleri oluşturamazken, ayrışma ürünleriyle oluşan zirkon ilave edilen oksitlere bağlı olarak farklı renklerde üretilmiştir. Literatürde çeşitli yöntemlerle zirkondan pigment üretimleri yer almaktadır fakat renk değerleri ve şiddetleri hakkında detaylı veri yoktur yada direkt olarak ticari pigmentlerle karşılaştırılması yapılmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada üretilen pigmentlerin renk özellikleri sadece ticari pigmentlerle karşılaştırılmıştır. Zirkon pigmentlerinin renkleri başlangıçtaki kullanılan hammadde, renk verici oksitlerin kompozisyonu, mineralizatör, üretim sıcaklığı vb. parametrelere bağlı olarak değişim göstermektedir. Dolayısıyla, üretilen pigmentlerin renk özelliklerini ticari pigmentlerle karşılaştırmak ve bunlara göre değerlendirmek yanlış olacaktır. Sonuç olarak, zirkondan üretilen pigmentler ticari pigmentler göre daha açık

tonlarda olmasına rağmen, saf ZrO_2 ve SiO_2 yerine daha ucuz hammadde olan doğal zirkonun kullanılması açısından önem kazanmaktadır.

Bilinen mavi pigmentlerin hemen hepsi V-zirkon pigmenti hariç CoO içermektedir. CoO tek başına renklendirici olarak kullanılabilmesinin yanısıra Co-alüminat ve Co-silikat sistemleri olarak da kullanılmaktadır. Bu sistemlerde kullanılan ağırlıkça CoO yüzdesi oldukça fazladır. CoO bilindiği üzere çok pahalı bir oksit olup, kullanımında çevreye ve insan sağlığına olan kanserojen etkilerinden dolayı CoO kullanımına sınırlamalar getirilmektedir. Bu çalışmada çok daha az miktarda CoO içeriği ile mavi villemmit pigmentleri üretilmiştir. $CoAl_2O_4$ pigmentleri yaklaşık olarak % 30 oranında CoO ilavesiyle hazırlanabilirken, villemmit pigmentlerine % 7-9 oranında CoO ilave edilmiştir. Renk şiddeti çok fazla olan Co_2AlO_4 pigmentinin şeffaf sıra % 1-2 oranında ilavesiyle elde edilen renkler, villemmit pigmentinin şeffaf sıra % 3 oranında ilavesiyle elde edilmiştir. Bir diğer ifadeyle villemmit pigmentlerinin renk şiddeti Co_2AlO_4 'a göre daha düşüktür fakat CoO içeriği ve maliyet açısından değerlendirildiğinde ise daha çevre dostu ve daha düşük maliyette üretilebilir. Ayrıca villemmit pigmentlerinin üretiminde bir sanayi kuruluşunun yan ürünü olan ve saf ZnO' e göre çok daha ucuz olan atık ZnO kullanılmıştır. Kimyasal içeriğinden dolayı çeşitli alanlarda kullanım olanağı sınırlı olan bu hammaddenin pigment üretiminde olumsuz bir etkisi görülmemiştir.

Ayrıca, Co-villemmit pigmentlerin ve villemmit kristallerinin kristal sır uygulamalarında renklendirici ve çekirdekleyici olarak kullanımı araştırılmıştır. CoO-villemmit pigmenti ve villemmit kristal ilavesiyle daha önce CoO ile yapılan çalışmadan farklı makro ve mikroyapılar elde edilmiştir. Co-villemmit pigmenti ile belirli yönlerde gelişen villemmit kristalleri oluşurken, villemmit kristal ilavesiyle kısa, birbiri üzerinde gelişen villemmit kristalleri oluşmuştur.

Elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında yapılması önerilen çalışmalar şu şekilde sıralanabilir:

- Elde edilen değişik kristal yapılarına sahip hematit, zirkon ve villemmit pigmentlerinin optik özelliklerinin farklı analiz yöntemleri kullanılarak detaylı olarak belirlenmesi,
- Katı hal reaksiyonlarının yüksek sıcaklık XRD ve DTA-DSC teknikleri kullanılarak detaylı olarak incelenmesi ve reaksiyon kinetiğinin çıkarılması
- Pigment içeren seramik ürünlerin kimyasal dayanımları ve çevreye olan etkilerinin incelenmesi

9. KAYNAKLAR

AGRAFIOTIS, C.C. ve STOURNARAS, C.J., *Synthesis of zircon-based ceramic pigments via sol-gel methods*, Key Eng. Mat., **150**, 7-14 (1998).

AIREY, A. C., *Zircon-based ceramic pigments*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **8**, 1168-1175 (1987).

ALARCON, J., *Synthesis and characterization of vanadium-containing ZrO₂ solid solutions pigmenting system from gels*, J. Mater. Sci, **36**, 1189-1195 (2001).

AKGÜN., E., *Seydişehir alüminyum fabrikası atığı kırmızı çamurdan hareketle üretilen pigmentlerin seramik sektöründe kullanım kapasitesinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2003).

ATKINSON, A., DOORBAR, J., SEGAL, D.L. ve WHITE, P.J., *Sol-gel ceramic pigments*, Key Eng. Mater, **150**, 15-20 (1998).

AY, N., CAKI, M. ve KARA, A., *Ferrochromium fly ash used as a pigment in ceramic glaze*, Am. Ceram. Soc. Bull., **73**, 12, 47-48 (1994).

AYALA, J.M., VERDEJA, L.F., GARCIA, M.P, LLAVONA, M.A. ve SANCHO J.P., *Production of zirconia powders from the basic disintegration of zircon, and their characterization*, J. Mater. Sci, **27**, 458-463 (1992).

AZEVEDO, E., CAVA, M., PASKOCIMAS, C. ve LONGO, E., *Cobalt silicate-based ceramic colours obtained by the pechini method*, Qualicer, Spain, 73-77 (2000).

BERNS R.S, *Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology*, John Wiley & Sons, Inc. USA (2000).

BERRY, F.J., EADON, D., HOLLAWAY, J. ve SMART, L.E., *Iron-doped zircon: the mechanism of formation*, J. Mater. Sci., **34**, 3631-3638 (1999).

BONDIOLI, F., BARBIERI, L. ve MANFREDINI, T., *Gray ceramic pigment (Fe, Zn)Cr₂O₄ obtained from industrial fly-ash*, Tile & Brick Int., **16**, 246-248 (2000).

BONDIOLI, F., FERRARI, A.M., LEONELLI, C. ve MANFREDINI, T., *Chromite as a pigment for fast-fired porcelain tiles*, Ceram. Eng. Sci. Proc., **18**, 2, 44-58 (1997).

BONDIOLI, F., CORRADI, A.B., FERRARI, A.M. ve MANFREDINI, T., *Environmental scanning electron microscopy (ESEM) investigation of the reaction mechanism in praseodymium-doped zircon*, J. Am. Ceram. Soc., **83**, 6, 1518-1520 (2000).

BUXBAUM, G., *Industrial Inorganic Pigments*, Wiley- VCH, Germany, 83-90 (1998).

CALBO, J., GARCIA, A., SORLI, S., TENA, M.A., ROS, J.L. ve MONROS, G., *Waste prevention plan in the ceramic industry. Decrease in level of hazard as reduction indicator*, Qualicer, Spain, 147-157 (2002).

CARDA, J., ESCRIBAN, P., MONROS, G. ve RODRIGO, M., *Co-SnO₂-CaO-SiO₂ based ceramic pigments*, Interceram, **39**, 22-24 (1990).

CATALAN, L., CONTRERAS, G., RAMOS, F., BEDOYA, D., VICENTE, M. ve MONROS, G., *Structural modification of cobalt chromite by doping with Mg⁺² and Zn⁺² ions and their effect on colour in glassy matrices*, Qualicer, Pos.3-9, (2000).

CREBER, D., *Crystalline glazes*, A&C Black limited, London, 22-24 (1997).

DESOUZA, S ve TERRY, B.S., *Production of stabilized and non-stabilized ZrO₂ by carbothermic reduction of ZrSiO₄*, J. Mater. Sci., **29**, 3329-3336 (1994).

DJAMBAZOV, S., IVANOVA, Y. ve YOLEVA, A., *Ceramic pigments on the base of the CoO-ZnO-SiO₂ system obtained by a sol-gel method*, Ceramic International, **24**, 281-284 (1998).

DOĞAN, A., ŞENEL, H., ÜZGÜR, E. ve ÖZDEMİR, H., *Boya formülasyon programı, Tübitak-Seramik Araştırma Merkezi proje sonuç raporu*, PN:2001/07.

DUTCH, S., <http://www.uwgb.edu/dutchs/PETROLOGY/ZirconStructure>.

EARL, D.A. ve CLARK, D.E., *Frit composition effects on color development with zircon pigment in single fast-fire tile glazes*, 169-180, Qualicer, Spain (2000).

EPPLER, R.A., *Ceramics pigment*, US. Pat. No: 4205996 (1980).

EPPLER, R.A. ve EPPLER, R.D., *Which colors can and cannot be produced in ceramic glazes*, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **15**, 1, 281-288 (1994).

EPPLER, R.A., *Glazes for high-fire bodies*, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **21**, 2, 1-13 (2000).

EPPLER, R.A., *Glazes and Glass Coatings*, Am. Ceram. Soc., Westerville, 130-135 (2000).

EPPLER, R.A., *Kinetics of formation of an iron zircon pink color*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 47-49 (1979).

EPPLER, R.A., *Mechanism of formation of zircon stains*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 457-62 (1970).

EPPLER, R.A., *Zirconia based colors for ceramic glazes*, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**, 213-215 (1977).

ESCARDINO, A., MESTRE, S., BARBA, A., BELTRAN, V. ve BLASCO, A., *Synthesis mechanism of a iron-chromium ceramic pigment*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 29-32 (2000).

ESCARDINO, A., MESTRE, S., BARBA, A. ve BELTRAN, V., *Kinetic study of black $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ pigment synthesis: I, Influence of synthesis time and temperature*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 945-50 (2003).

ESCARDINO, A., MESTRE, S., BARBA, A., FELIU, C., BLASCO, A. ve BELTRAN, V., *Kinetic study of black $Fe_2O_3-Cr_2O_3$ pigment synthesis reaction: Influence of composition and particle size*, *Brith. Ceram. Trans.*, **102**, 6, 251-256 (2003).

ESCARDINO, A., MESTRE, S., BARBA, A. MONZO, M., BLASCO, A. ve BELTRAN, V., *Colorimetric study of black $(Fe,Cr)_2O_3$ pigment synthesis reaction: relation between chromatic coordinates and sythesis condition*, *Brith. Ceram. Trans.*, **102**, 5, 247-250 (2003).

FORES, A., LLUSAR, M., CALBO, J., BADANES, JA., TENA, MA. ve MONROS, G., *Cobalt minimisation in willemite ceramic pigments*, Green Chemistry, 2 (3), 93-100 (2000).

FREEMAN, F.S.H.B., *Final Year Individual Research Project*, Department of Materials Science & Metallurgy, University of Cambridge, UK (2003).

GAIR, I., JONES, R. ve AIREY, A., *The nature of the chromophore centre in an iron zircon pigment prepared by conventional and sol-gel routes*, Qualicer, (2000).

GASCON, J., *Production of zirconium based ceramic pigments containing iron*, US pat. No 3528834 (1970).

GASCON, J., *Preparation of coloured ceramic pigments based on synthetic zircon*, US pat. No 3528835 (1970).

GULTIERI, A.F., *Different applications of Gres de Thiviers, a red pigment for traditional ceramics*, Bulletin of Ecers., 1, 14-18 (2003).

GÜNER, Ş., *Yer ve duvar karosu sırlarında pigmentlerin kararlılığı üzerine araştırmalar*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2001).

HENKES, V., ONADO, G. ve CARTY, W., *Science of Whitewares*, Am. Ceram. Soc., 398-399 (1996).

HOUCHIN, M.R., JENKINS, D.H. ve SINHA, H.N., *Production of high purity zirconia from zircon*, Ceram. Bull., 69, 10, 1706-1710 (1990).

ICS, *Colour, pigments and colouring in ceramics*, Italian Ceramic Society, SALA, Italia, (2003).

İNCEEFE, Y., *Endüstriyel atıklardan pigment üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2003).

LI, C.H., EPPLER, D.R. ve EPPLER, R.A., *Iron zircon pigments*, Ceram. Eng. Sci. Proc., 13,1-2, 109-118 (1992).

KARASU, B., ve ÇAKI, M., *The application of zinc crystal glazes onto soft porcelains produced under oxidising atmosphere*, 4th Ulusal Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı (Ed: TURAN, S., KARA, F. ve PÜTÜN, E.), Türk Seramik Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye, No:20, 287-293 (1998).

KARASU, B., TURAN, S. ve ÇAKI, M., *The effect of heat treatment on the crystal development of zinc in the soft porcelain glazes*, 10th International Metallurgy and Materials Congress, İstanbul, 24-28 Mayıs, 1457-1464 (2000).

KARASU, B. ve TURAN, S., *Effect of cobalt oxide and copper oxide additions to soft porcelain glaze*, Am. Ceram. Soc. Bull., **80**, 9, 41-45 (2001).

KARASU, B. ve TURAN, S., *Effect of cobalt, copper, manganese and titanium oxide additions on the microstructures of zinc containing soft porcelain glazes*, J. Euro. Ceram. Soc., **22**, 1447-1455 (2002).

KARASU, B. ve AYDAŞGİL, A., '*Limonitin Bazı Stoneware Sırlarında Renklendirici Olarak Değerlendirilmesi*', Seramik Sanat, Bilim ve Teknoloji Dergisi, Türk Seramik Derneği, Sayı **11**, Sayfa 26-28 (2000).

KARASU, B., ÇAKI, M., AKGÜN, E. ve KAYA, G., '*Effects of the red mud based pigment addition on the physical and micro-structural properties of porcelain tiles*', Key Eng. Mater, 1613-1616 (2004).

KATSUI, H. ve KOMARNENI, S., *Role of α -Fe₂O₃ morphology on the colour of red pigment for porcelain*, J. Am. Ceram. Soc., **86**, 1, 183-85 (2003).

KINGERY, D., BOWEN, H.K. ve UHLMANN, D.R., *Introduction to Ceramics*, A Wiley publication, USA (1976).

KUBASCHEWSKI, O. ve HOPKINS, B.E., *Oxidation of metals and alloys*, Butterworths, London (1967).

KÜÇÜK, İ, *Kromit ve limonit cevherinden pigment üretimi, karakterizasyonu ve uygulaması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2001).

LEVIN, E. M., ROBBINS, C.R. ve McMURDIE, H. F., *Phase diagrams for ceramists*, The Am. Ceram. Soc., (1964).

LLUSAR, M., CALBO, J., BADENES, J., TENA, M. ve MONROS, G., *Synthesis of iron zircon coral by coprecipitation routes*, J. Mater. Sci, **36**, 153-163 (2000).

LLUSAR, M., FORES, A., BADENES, J.A., CALBO, M.A., TENA, M.A. ve MONROS, G., *Colour analysis of some cobalt-based blue pigments*, J. Euro. Ceram. Soc., **21**, 1121-1130 (2001).

MANFREDINI, T. ve BONDIOLI, F., *Inorganic pigments*, Ceramic Industry, 53-58 (2000).

METE, Z. ve ÇAM, A., *Kromitin seramik sırlarında renklendirici olarak kullanımının araştırılması*, Seramik Sırları ve Boyaları Semineri Bildirileri Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları, No:18, 112-121 (1998).

MONARI, G. ve MANFREDINI, T., *Coloring effects of synthetic inorganic cobalt pigments in fast-fired porcelainized tiles*, Industrial Ceramics, **17**, 1, 167-172 (1996).

MONROS, G., CARDA, J., ESCRIBANO, P. ve ALARCON, J., *Synthesis of V-ZrSiO₄ solid solutions*, J. Mater. Sci. Lett., **9**, 184-186 (1992).

MONROS, G., CARDA, J., TENA, M.A. ve ESCRIBANO, P., *Different kinds of solid solutions in the V₂O₅-ZrSiO₄-NaF system by sol-gel processes and their characterization*, J. Euro. Ceram. Soc., **11**, 77-87 (1993).

MURDOCK, S.H. ve EPPLER, R.A., *Zinc iron chromite pigments*, J. Am. Ceram. Soc., **71**, C-212-C-214 (1988).

MURAKAMI, Y., SAWATA, A. ve TSURU, Y., *Crystalization behaviour of amorphous solid-solution and phase separation in the Cr₂O₃-Fe₂O₃ system*, J. Mat. Sci., **34**, 951-955 (1999).

MUSIC, S., LENGLET, M., POPOVIC, S., HANNOYER, B., CZAKO-NAGY, I., RISTIC, M., BALZAR, D. ve GASHI, F., *Formulation and characterization of the solid solutions (Cr_xFe_{1-x})₂O₃, 0 < x < 1*, J. Mater. Sci., **31**, 4067-4076 (1996).

NAGA, S.M., FARAG, I.S. ve IBRAHIM, D.M., *Chromium-zircon pigments*, Ceramic International, **21**, 1, 51-57 (1995).

NASSAU, K., *The Physics and Chemistry of Color: the fifteen causes of color*, John Wiley & Sons, Inc. USA (2001).

NUNEZ, I., PORE, J.V., CORDONCILLO, E., ESTEVE, V. ve CARDA, J., *Study of synthesis methods to obtain the ceramic pigment pink coral, Fe-ZrSiO₄*, Key Eng. Mater., **132-136**, 57-60 (1997).

ÖZEL, E. ve TURAN, S., *Production and characterisation of iron-chromium pigments and their interactions with transparent glazes*, J. Euro. Ceram. Soc., **84**, 2097-2104 (2003).

ÖZEL, E., KÜÇÜK, İ. ve TURAN, S., *Synthesis of an iron-chromium ceramic pigment by using limonite and chromite mixtures*, Key Eng. Mater., **206-213**, 1227-1835 (2002).

ÖZEN, Ö., *Zirkonun ayrıştırılması ve V, Fe, Pr, veya Oksit ilaveleri ile zirkon esaslı pigment üretimi*, Dönem projesi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2003).

ÖZKARA, Ö., *Fosfor Esaslı boyaların çeşitli seramik sırlarında kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran, (2002).

PETRAS, L., PREISINGER, A. ve MEREITER, K., *Phase transition of iron oxide at high temperature*, Mater. Sci. Forum, **278-281**, 1541-1554 (1998).

RADEMACHERS, J., NAUMANN, R. ve TEICHMANN, G., *Color-intensive iron oxide black pigments and process for their production*, US Pat. No:4631089 (1981).

RICHERSON, D.W., *Modern Ceramic Engineering*, Second edition, Marcel Dekker Inc., USA (1992).

ROTH, R.S, DENNIS, J.R ve MCMURDIE, H.F., *Phase Diagrames for ceramics*, published by the American Ceramic Society, Inc., USA (1987).

SELLINS, J., O'BYRNE, L. ve FAUST, W.D., *62nd Porcelain Enamel Institute Technical Forum*, Am. Ceram. Soc., 16-19 May (2000).

SHAW, K., *Ceramic Colours and Pottery Decoration*, Maclaren and Sons LTD, London (1968).

SHOYAMA, M., MATSUMOTO, N., HASHIMOTO, K., NASU., H. ve KAMIYA, K., *Sol-gel synthesis of zircon-effect of addition of lithium ions*, J. Mater. Sci., **33**, 4821-4828 (1998).

SHOYAMA, M., HASHIMOTO, K. ve KAMIYA, K., *Iron-zircon pigments prepared by the sol-gel method*, J. Ceram. Soc. Japan, **107**, 534-540 (1999).

TARTAJ, P., SERNA, C. ve OCANA, M., *Preparation of blue vanadium-zircon pigments by aerosols hydrolysis*, J. Am. Ceram. Soc., **78**, 1147-52 (1995).

TAYLOR, J.R. ve BULL, A.C., *Ceramic glaze technology*, Pergamon Press, (1980).

TOSUNER, L., *Limonitin saten ve opak duvar karosu sırlarında renklendirici olarak kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2001).

TOPUZ, H., *Nadir toprak elementlerinin seryum oksite ilavesi ile pigment üretimi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye (2003).

TOPUZ, H., OZEL, E. ve TURAN, S., *Synthesis of the CeO₂ Based Pigments by Using Enriched Rare-earth Oxides Located at Eskişehir Kızılcaören Region*, Key Eng. Mat., **264-268**, 1553-1556 (2004).

TROJAN, M., *Synthesis of a pink-violet zirconium silicate pigment from zircon mineral*, Dyes and Pigments, **13**, 177-186 (1984).

TROJAN, M., *Synthesis of a blue-green pigment from the mineral zircon*, Ceramic International, **16**, 5, 295-299 (1990).

TURAN, S. ve KARASU, B., *The effect of copper oxide addition and the heat treatment temperature on the microstructure of zinc containing soft porcelain crystal glazes*, Inst. Phys. Conf. Ser. No168, 315-318 (2001)

TURAN, S., INCEEFE, Y. ve OZEL, E., *Production and characterization of pigments produced using grinding waste from cast iron foundry*, Key Eng. Mater. **264-268**, 2473-2476 (2004).

TSF, 2003, <http://www.serfed.com/pages/sektorel-aylik.asp>

VICENTE, M., CALBO, J., LLUSAR, M., TENA, M. ve MONROS, G., *Economic-environmental optimisation of the spinel compositions used as black ceramic pigments*, VI World Congress on Ceramic Tile Quality, Spain (2000).

WALKER, R. D., *Modern Ironmaking Methods*, The Institute of Metals, London, (1986).

WATANABE, Y. ve ISHII, K., *Orientation relationships and transformation in iron oxides*, Mater. Sci. Forum, **207-209**, 369-372 (1996)

WEBER, H., *Iron ceramic pigment*, US. Pat. No: 3561989 (1971).

WESTERHAUS, A., WERNER, K., ve BUXBAUM, G., *Color intensive iron oxide black pigments obtained by the nitrobenzene reduction process and a process for its preparation*, US Pat. No: 4966641 (1990).

10. EK1 KULLANILAN HAMMADDELER

Kromit

$FeO.Cr_2O_3$ formülü ile tanımlanan ve oksit spinel grubu minerallerinden olan kromit; Fe, Mg, Al, Ca ve Si'un çeşitli bileşiklerinden oluşan safsızlıklarından dolayı karışık bir yapı göstermektedir. Refrakterlerde, sırda ve emayelerde renklendirici madde olarak kullanılan kromit oldukça önemli bir mineraldir. Yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip olan kromit piyasalarda bol miktarda bulunmasıyla pigment üretiminde potansiyel bir pigment kaynağıdır. Sırların renklendirilmesinde ticari pigmentlerin yanında kromit ilavesi renklendirme maliyetini düşürmektedir. Bununla birlikte ham kromitin sırlarda renklendirici olarak kullanılması kahverengi lekeler oluşmasına ve rengin sandan kahverengiye doğru değişmesine sebep olur.

Kromit; kübik kristal sisteminde, demir siyahı, koyu kahve renkli, metal parlaklığında, masif taneli bir mineraldir. Ergime sıcaklığı 2180 °C'dir. Kromit teorik olarak % 68 Cr_2O_3 ve % 32 FeO içermektedir. Kromit granül ve kompakt kitle, ender olarak oktahedral kristal halinde bulunur (Muan ve Somiya 1960).

Kromit derin ultramafik magmada oluşan ve ilk kristallenen minerallerdendir. Magma yeryüzünde yavaşça soğudukça, kromit kristalleri de oluşmaya başlar. Yüksek yoğunluklarından dolayı derinlere inerek konsantre olurlar. Kromit ultramafik kayalar halinde bulunacağı gibi metamorfik kayalar halinde de bulunabilir (Weber 1971). Erken kristallendiği için yüksek sıcaklık ve basınç etkilerine karşı daha dayanıklıdır. Bu özelliklerinden dolayı refrakter tuğla bileşimlerinde ve finnlarda kullanılabilir (Weber 1971).

Dünya kromit üretiminde ve ihracatında başta gelen ülkeler sırasıyla Güney Afrika, Türkiye, Arnavutluk ve Hindistan'dır (Muan ve Somiya 1960).

Kromitin başlıca tüketim alanları metalürji sanayiinde (paslanmaz çelik üretiminde), refrakter ve döküm sanayiinde (manyazit krom tuğlalar, harçlar) ve kimya sanayiindedir. Kromit, renklendirici olarak kullanılabilmesi için kalsine edilerek boya haline getirilmelidir (Geismar1974).

Kromitün genel özellikleri

Kimyasal formülü	: FeCr_2O_4
Grup	: Spinel
Renk	: Kahverengi siyahtan, derin siyaha doğru değişir.
Kristal sistem	: Kübik
Kırılım	: Konkoidal
Sertlik	: 5,5
Spesifik yoğunluk	: 4,5 - 4,8 gr/cm^3
Kristal şekli	: Kristali yuvarlaklaştıran, oktahedralann kenarlarını modifiye eden, dodohedral yüzeylerle birlikte oktahedralar içerir. Birlikte olduğu mineraller: talk, serpantin, biotit ve anortitdir (Weber 1971).

Limonit

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

Demir mineralleri ile yapılan çalışmalarda kalsinasyon işleminin numunelerin renkleri üzerindeki etkisi gözlenmiştir. Kalsinasyon işleminden sonra tüm numunelerin renk tonu kırmızı veya kahverengiye dönüşmüştür. Bunun nedeni organik bileşiklerin ve kimyasal bağlı suyun yanarak uzaklaşmasıdır. Limonit kalsinasyon işleminden sonra saf denebilecek bir demir oksidi verebilmektedir (Mete ve Çam 1988).

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

Limonitin genel özellikleri:

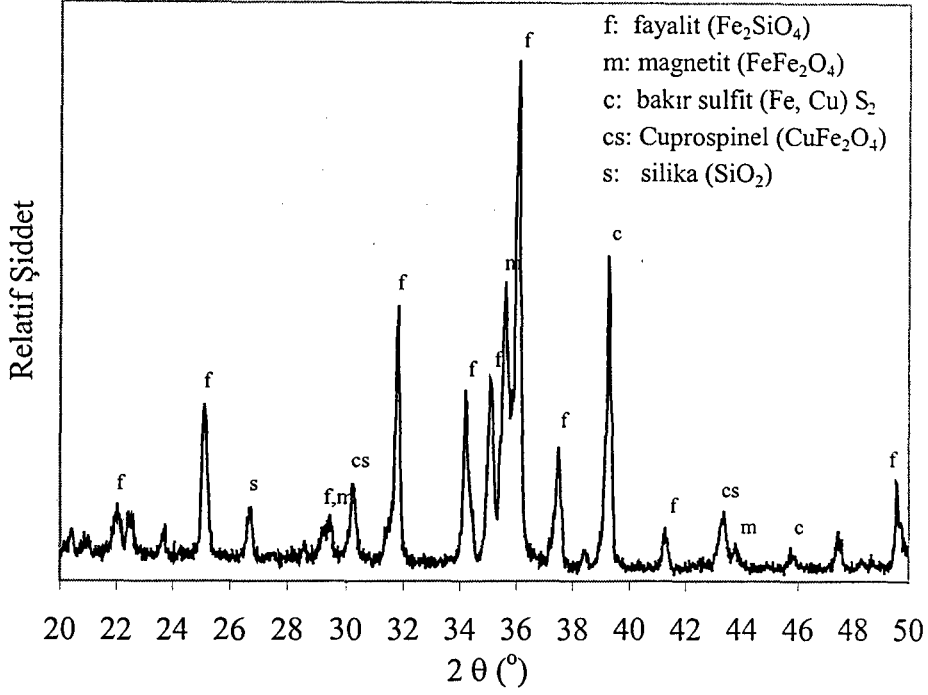
Türlü renklerde olup bunlar sandan turuncu veya koyu kızıla kadar değişebilmektedir. Küba, Venezüela, Brezilya, Angola, Zaire ve Hindistan'da geniş limonit yatakları mevcuttur (Karasu ve ark. 2002).

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

Samsun flotasyon atığı

Bakır metali insanlık tarihinin gelişiminde önemli bir yere sahiptir. Doğada bakır metali saf halde bulunmaz fakat bakır içeren sülfürlerin saflaştırılmasıyla üretilir. Bakır üretimi sonucu metalik bakırın yanı sıra cüruf atığı oluşur. Cürufun içerisinde % 3-5 oranında bakır, Fe içeren bileşikler, SiO₂ ve diğer metaller (Zn, Pb, As) bulunur.

Cüruf atığının içerisinde bulunan % 3-5 oranında bakır, flotasyon yöntemiyle tekrar geri kazanılır. Bakır flotasyon ünitesinde çeşitli kimyasallarla yüzdürülerek alınır ve geri kalan kısım flotasyon atığı olarak adlandırılır. Soğutulmuş olan cüruf bir çeneli kırıcıda kırılarak -2 cm +2 cm -10 cm +10 cm -25 cm arası ebatlarda olmak üzere üç ayrı ebatta stoklanmaktadır. Daha sonra Otojen değirmende -65 meşh altına öğütülür. Öğütülen malzeme flotasyon ünitelerinde yüzdürülebilen bakır konsantre halinde dönüştürülür. Konsantre tankında yüzdürülmeyen kısım daha ince ebatta öğütülmek üzere çakıl değirmenine verilmektedir. Yaklaşık % 0,5 bakır içeren atık ise atık tankına verilmektedir. Atık tankından alınan % 50 lik sulu atık fabrika sahası içinde atık deposunda depolanmaktadır. Samsun bakır işletmeleri sahasında yaklaşık 1.000.000 ton alınabilen atık olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca fabrikada her yıl ortalama 100.000 ton atık üretilmektedir. Flotasyon atığının içerdiği fazlar Şekil 1'de ve kimyasal kompozisyonu Çizelge 1'de verilmiştir. Atığın farklı yıllara ait kimyasal kompozisyonlardan görüldüğü üzere kompozisyonunda önemli bir değişim gözlenmediği ve stabil olduğu söylenebilir.



Şekil 1. Samsun flotasyon atığının XRD paterni.

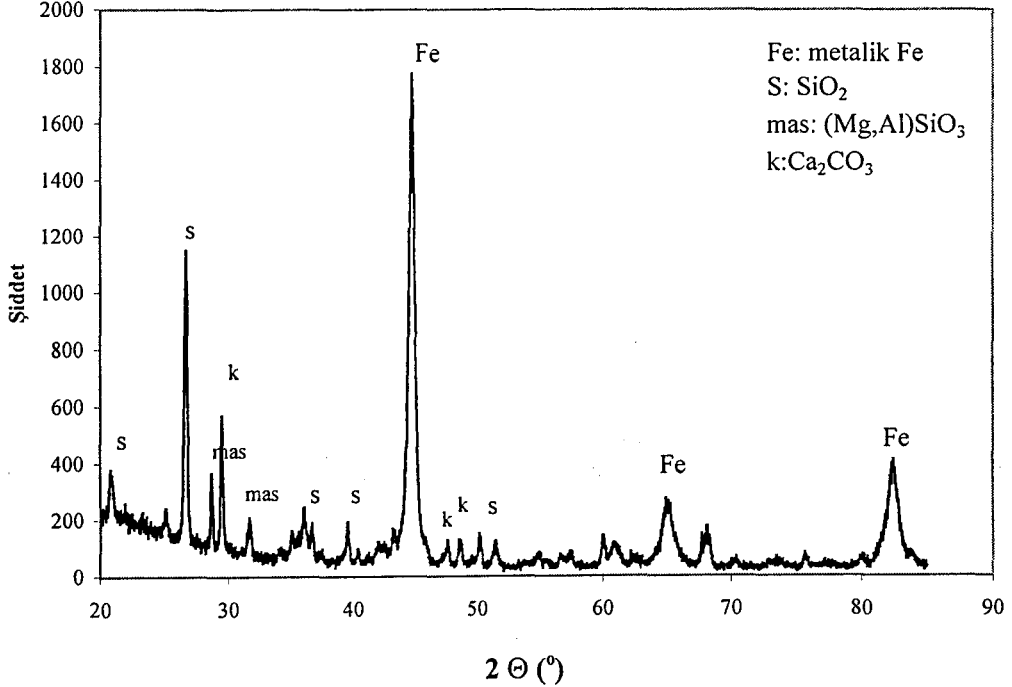
Çizelge 1. Flotasyon atığının XRF analiziyle belirlenen aylık kimyasal kompozisyonları

Yıl	Ay	% Fe	% Si	% S	% Cu	% Zn	% Pb	% As	% Fe_2O_3
2001	Ocak	46.57	27.42	0.36	0.65	0.32	0.074	0.044	14.80
	Mayıs	46.89	28.95	0.44	0.54	0.23	0.065	0.053	13.55
	Eylül	45.43	30.38	0.54	0.61	0.26	0.038	0.045	14.22
2002	Ocak	45.81	28.56	0.71	0.85	0.31	0.087	0.030	15.20
	Mayıs	45.16	28.03	0.42	0.77	0.18	0.097	0.048	15.00
	Eylül	46.40	29.30	0.19	0.80	0.22	0.068	0.037	15.20
2003	Ocak	45.86	28.45	0.73	0.82	0.29	0.079	0.038	15.26
	Mayıs	46.23	29.17	0.78	0.73	0.23	0.082	0.042	15.45
	Eylül	46.32	28.14	0.75	0.87	0.30	0.076	0.045	15.30

Kumlama Atığı (Fe tozu) (Entil A.Ş)

Demir çelik sektöründe şekillendirme (döküm) prosesinden sonra, dökümü yapılan parça yüzeyinde kalıpların yapısından kaynaklanan çeşitli döküm izleri ve çapaklar oluşmaktadır. Nihai ürün görüntüsü ve fiziksel özelliklerini etkileyen bu oluşumlar oldukça basit bir ara prosesle düzeltilmektedir. Kum taneleri belirli sıcaklık ve hızda yarı mamulün yüzeyine püskürtülerek yüzey oluşumları giderilir. Proses tekrarlandıkça büyük yüzdesi silika olan kum taneleri malzemelerden gelen çeşitli metal bileşiklerini kendisi ile birlikte sürükler.

Kumlamanın arkasından belirli ebatlarda çelik bilyeler kullanılarak ikinci kumlama işlemi gerçekleştirilir. İkinci kumlama sonucu metalik Fe yüzdesi yüksek az miktarda silika içeren atık oluşur. Pigment üretiminde metalik demir yüzdesi büyük olan II. kumlama atıkları kullanılmıştır (Çizelge 4.1). Metalik Fe fazı ve silika içeren II. kumlama atıklarının XRD paterni Şekil 2’de verilmiştir. Atık tozlar yüksek oranda metalik Fe içerdiğinden atık Fe tozları olarak adlandırılmıştır. Döküm cinsi ve zamana bağlı olarak içerikleri değişebilmektedir.



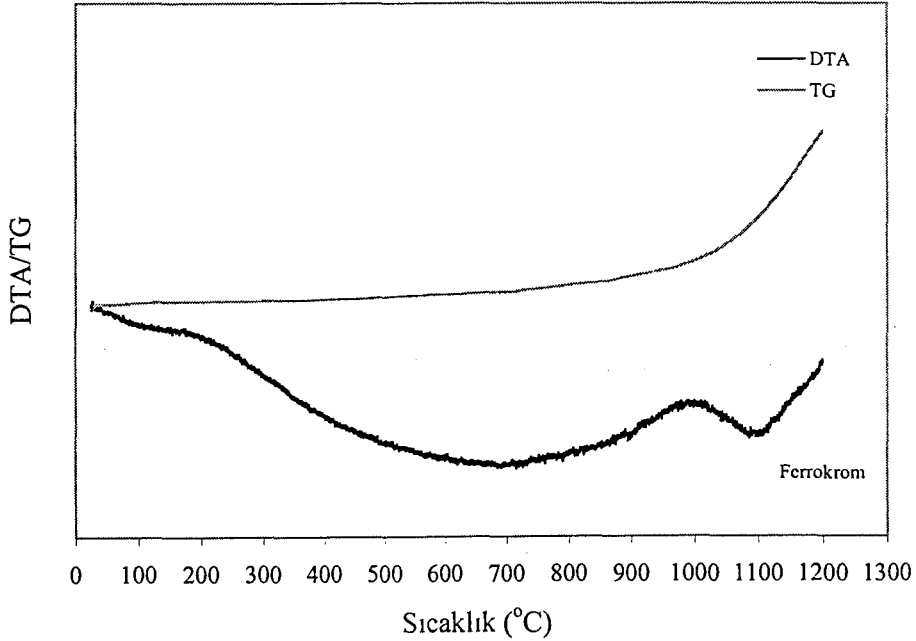
Şekil 2. II.Kumlama atığının (Atık Fe tozları) XRD paterni.

Ferrokrom

Metalurji sanayinde krom; ferrokrom, ferro-siliko-krom, krom bileşikleri, ekzotermik krom katkıları, diğer krom alaşımları ve krom metali şeklinde tüketilir. Metalurji endüstrisinde krom cevherinin en önemli kullanım alanı paslanmaz çelik yapımında kullanılan ferrokrom üretimidir. Paslanmaz çelik metal ve silah endüstrisinin çok önemli bir maddesidir. Krom çeliğe sertlik, kırılma ve darbelere karşı direnç, aşınma ve oksitlenmeye karşı koruma sağlar.

Ferrokrom, metalurjik işlemlerle zenginleştirilmiş krom cevheridir. Şarj, yüksek karbonlu ve düşük karbonlu olarak kullanılmaktadır. Şarj ferrokrom %50-55'lik krom ihtiva etmektedir. düşük ve yüksek karbonlu ferrokrom ise %60-65'lik krom ihtiva etmektedir. Şarj krom demir çelik sektöründe, yüksek karbonlu ferrokrom paslanmaz çelik sektöründe, düşük karbonlu ferrokrom ise özel alaşımlı Çelikte kullanılmaktadır. Tüketim daha çok şarj ferrokrom olarak yapılmaktadır.

Metalik krom ve demir içeren ferrokromun sıcaklık ile değişimini gösteren TG-DTA grafiği Şekil 3'de verilmiştir. Ferrokromun TG eğrisinde 900 °C'nin üzerinde ağırlık artışı olduğu gözlenmiş ve oksitlenerek krom oksit ve demir oksit formuna dönüştüğü tespit edilmiştir.



Şekil 8.3. Ferrokrom'un TG-DTA eğrisi.

Ülkemizde, 100.000 ton yüksek karbonlu, 10.000 ton düşük karbonlu ferrokrom üretilmektedir. Krom üretimi ise 1.700.000 ton civarındadır. Yıllık olarak 1.200.000 ton civarında krom cevheri ihraç edilmektedir. Krom ihracatının tamamı Avrupa'ya yapılmaktadır. Ferrokrom ihracatı ise Amerika'ya yapılmaktadır.

EK2. SPEKTROFOTOMETRE ÖLÇÜMLERİ

Renk ölçümlerinde kullanılan spektrofotometre ölçümlerinde elde edilen verilerin tekrarlanabilirliğinin tespiti için aynı noktanın birden fazla ölçümü, ölçümlerden kaynaklanabilecek olan değişimlerin tespiti için de aynı numuneden farklı bölgelerin ölçümleri yapılmıştır. Ölçümlerde, Pr-zirkon pigmenti sarı rengi yüksek renk saflığına sahip olması ve diğer renk spektrumlarını içermemesinden dolayı tercih edilmiş ve % 3 oranında ticari Pr-zirkon pigmenti içeren şeffaf sırlı karolar kullanılmıştır.

Çizelge 2. Aynı noktadan alınan ölçümler

Aynı nokta	L*	a*	b*	ΔE
1	87.90	-6.61	50.49	0.07
2	87.90	-6.62	50.50	0.05
3	87.90	-6.62	50.50	0.05
4	87.91	-6.62	50.50	0.05
5	87.90	-6.62	50.49	0.06
6	87.91	-6.62	50.50	0.05
7	87.90	-6.62	50.50	0.05
8	87.91	-6.62	50.50	0.04
9	87.91	-6.62	50.51	0.04
10	87.90	-6.62	50.50	0.05

Çizelge 2. Farklı noktalardan ölçümler

Farklı nokta	L*	a*	b*	ΔE
1	87.90	-6.61	50.49	-
2	87.92	-6.65	50.53	0.93
3	87.82	-6.47	51.45	0.39
4	87.89	-6.57	50.91	0.52
5	87.94	-6.78	50.02	0.54
6	87.93	-6.78	50.01	1.21
7	87.86	-6.39	51.71	0.37
8	87.92	-6.58	50.89	0.17
9	87.90	-6.60	50.69	0.17
10	87.89	-6.60	50.69	0.19

Exel programı ile toplam renk değişimindeki (ΔE) standart sapmalar belirlenmiş, aynı noktadan ölçümler için 0.00991 iken farklı noktalardan alınan ölçümler için 0.3683 olarak hesaplanmıştır. Spektrofotometre ölçümlerinin standart sapma sonuçlarından da görüldüğü üzere ölçüm noktası değiştirilmediği sürece ölçümlerin kararlı olduğu görülmüştür. Farklı noktalarda alınan sonuçlardaki değişimin ise spektrofotometre ölçümlerinden kaynaklanmadığı ve numunenin yüzey özelliklerinden olabileceği düşünölmüştür.