

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROPORSELENLERDE KULLANILAN
KAHVERENGİ PİGMENTİN ENDÜSTRİYEL
ATIKLARDAN VE DOĞAL HAMMADDELERDEN
ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Müh. Gürkan ÜNLÜTÜRK

Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Programı: Seramik Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Okan ADDEMİR

Haziran 2005

ÖNSÖZ

Bu günlerde bile desteğini esirgemeyen anneme ve ablama teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER	III
TABLO LİSTESİ	V
ŞEKİL LİSTESİ.....	VI
ÖZET.....	VIII
SUMMARY	IX
1 GİRİŞ ve ÇALIŞMANIN AMACI	1
2 RENK	3
2.1 Renk Nedir?	3
2.2 Renk Oluşum Mekanizmaları	3
2.2.1 Kırınım	6
2.2.2 Yansıma	7
2.2.3 Emilim.....	7
2.2.4 Geçirgenlik.....	7
2.3. Renk Uzayları.....	8
2.4. Renk Ölçüm Yöntemleri	11
3 PİGMENTLER	12
3.1 İnorganik Pigmentler.....	12
3.2 Pigmentlerin Kristal Kimyası	13
3.3 İnorganik Pigmentlerin Özelliklerini Etkileyen Etmenler	14
3.3.1 Renk	14
3.3.2 Kristal Ortamı ve Kristal Değişikliği	15
3.3.3 Parçacık Boyutu	15
3.3.4 Parçacı Şekli.....	15
3.4 Sıra Renk Veren Oksitler	16
3.4.1 Demir Oksit (Fe_2O_3 , Fe_3O_4)	16
3.4.2 Mangan Oksit (MnO).....	17
3.4.3 Krom Oksit (Cr_2O_3).....	18
3.5 Pigmentlerin Üretilmesi	18
4 ELEKTROPORSELENLER	21
5 DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	26
5.1 Kullanılan Hammaddeler	26
5.2 Reçetelerin Kodlanması	26
5.3 Kahverengi Pigment Üretim Yöntemi	27

5.3.1 Birinci grup pigmentler	27
5.3.2 İkinci grup pigmentler	29
5.4 Kullanılan Cihazlar	29
6 DENEYSEL SONUÇLAR.....	31
6.1 Ticari Pigmentin Karakterizasyonu	31
6.2 Hammaddelerin Karakterizasyonu	31
6.3 Birinci Grup Pigmentler	34
6.3.1 Kromit - Samsun Atığı - MnO grubu pigmentler.....	40
6.3.2 Kromit - Tufal - MnO grubu pigmentler.....	42
6.3.3 Ferrokrom - Samsun Atığı - MnO grubu pigmentler	44
6.3.4 Cr ₂ O ₃ - Samsun Atığı - MnO grubu pigmentler.....	46
6.3.5 Cr ₂ O ₃ - Tufal - MnO grubu pigmentler.....	48
6.4 İkinci Grup Pigmentler	50
6.4.1 1250 ⁰ C'de sinterlenen Ferrokrom-Tufal-MnO grubu pigmentler	55
6.4.2 1300 ⁰ C'de sinterlenen Ferrokrom-Tufal-MnO grubu pigmentler	57
6.4.3 1250 ⁰ C'de sinterlenen Cr ₂ O ₃ -Tufal-MnO grubu pigmentler.....	58
6.4.3 1300 ⁰ C'de sinterlenen Cr ₂ O ₃ -Tufal-MnO grubu pigmentler.....	60
7 GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	68

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1.	Renklerin dalga boyları 6
Tablo 1.2.	Bazı seramikler için kırınım indisleri 6
Tablo 2.1	Bazı ticari pigmentlerin tane boyutları 15
Tablo 2.2	Temel demir mineralleri 16
Tablo 3.1	Seramik yalıtkan özellikleri 23
Tablo 5.1	Ticari pigmentin XRF ve EDX ile belirlenen kimyasal bileşimi (%) 32
Tablo 5.2	Kullanılan hammaddelerin EDX incelemeleri sonucu elde edilen kimyasal bileşimleri (%) 34
Tablo 5.3	Birinci grup pigmentlerin hammaddeler göre % ağırlık bileşimleri 35
Tablo 5.4	Birinci grup pigmentlerin sinterleme öncesi hesaplanan kimyasal bileşimleri 36
Tablo 5.5	Birinci grup pigmentlerin sinterleme sonrası EDX incelemeleri (sadece 2'ler) 37
Tablo 5.6	Birinci grup pigmentlerin tane boyutu incelemeleri 38
Tablo 5.7	Birinci grup pigmentlerin L* a* b* değerleri 39
Tablo 5.8	İkinci grup pigmentlerin hammaddelere göre % ağırlık bileşimleri 51
Tablo 5.9	İkinci grup pigmentlerin sinterleme öncesi hesaplanan kimyasal bileşimleri 52
Tablo 5.10	İkinci grup pigmentlerin sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası EDX incelemeleri. 53
Tablo 5.11	İkinci grup pigmentlerin tane boyutu incelemeleri (1250 ⁰ C'ler) 54

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 1.1	Işığın geçirgen ortamdaki yolculuğu	4
Şekil 1.2	Işık tayfi	5
Şekil 1.3	Işığın dalga boylarının boyutları	5
Şekil 1.4	Munsell renk ağacı	9
Şekil 1.5	Karşıt renk eksenleri sistemi ($L^* a^* b^*$)	10
Şekil 2.1	Pigment üretimi akım şeması	20
Şekil 4.1	Pigment üretimi ve uygulamasına ait akım şeması	28
Şekil 5.1	Ticari pigmentin XRD verisi	31
Şekil 5.2	Ticari pigmentin renk grafiği ve $L^* a^* b^*$ değerleri	32
Şekil 5.3	Samsun Bakır İşletmeleri Proses atığının XRD verisi	33
Şekil 5.4	Kromitin XRD verisi	33
Şekil 5.5	Ticari pigment ve KS grubu pigmentleri. Üstte ticari pigment, altta sırası ile KS1, KS2 ve KS3'ün elektroporselen sırında oluşturduğu renkler	40
Şekil 5.6	Ticari pigment ve KS grubu pigmentlerinin şeffaf sırda oluşturdukları renklerin grafikleri	41
Şekil 5.7	KS2 ve ticari pigmentin XRD verileri	41
Şekil 5.8	Ticari pigment ve KT grubu pigmentleri. Üstte ticari pigment, altta sırası ile KT2 ve KT3'ün elektroporselen sırında oluşturduğu renkler	42
Şekil 5.9	Ticari pigment ve KT grubu pigmentlerinin şeffaf sırda oluşturdukları renklerin grafikleri	43
Şekil 5.10	KT2 ve ticari pigmentin XRD verileri	43
Şekil 5.11	Ticari pigment ve FS grubu pigmentleri. Üstte ticari pigment, altta sırası ile FS1, FS2 ve FS3'ün elektroporselen sırında oluşturduğu renkler	44
Şekil 5.12	Ticari pigment ve FS grubu pigmentlerinin şeffaf sırda oluşturdukları renklerin grafikleri	45
Şekil 5.13	FS2 ve ticari pigmentin XRD verileri	45
Şekil 5.14	Ticari pigment ve CrS grubu pigmentleri. Üstte ticari pigment, altta sırası ile CrS1, CrS2 ve CrS3'ün elektroporselen sırında oluşturduğu renkler	46
Şekil 5.15	Ticari pigment ve CrS grubu pigmentlerinin şeffaf sırda oluşturdukları renklerin grafikleri	47
Şekil 5.16	CrS2 ve ticari pigmentin XRD verileri	47
Şekil 5.17	Ticari pigment ve CrT grubu pigmentleri. Üstte ticari pigment, altta sırası ile CrT2 ve CrT3'ün elektroporselen sırında oluşturduğu renkler	48
Şekil 5.18	Ticari pigment ve CrT grubu pigmentlerinin şeffaf sırda oluşturdukları renklerin grafikleri	49

Şekil 5.19	CrT2 ve ticari pigmentin XRD verileri	49
Şekil 5.20	Sırası ile ticari pigment, FT1-1250 ve FT2-1250'nin elektroporselen sırında oluşturduğu renkler	55
Şekil 5.21	Ticari pigment ve FT1-1250, FT2-1250 pigmentlerinin şeffaf sırda oluşturdukları renklerin grafikleri	56
Şekil 5.22	FT1-1250, FT2-1250 ve ticari pigmentin XRD verileri	56
Şekil 5.23	Sırası ile ticari pigment, FT1-1300 ve FT2-1300'nin elektroporselen sırında oluşturduğu renkler	57
Şekil 5.24	Ticari pigment ve FT1-1300, FT2-1300 pigmentlerinin şeffaf sırda oluşturdukları renklerin grafikleri	57
Şekil 5.25	FT1-1300, FT2-1300 ve ticari pigmentin XRD verileri	58
Şekil 5.26	Sırası ile ticari pigment, CrT1-1250, CrT2-1250, CrT3-1250'nin elektroporselen sırında oluşturduğu renkler	59
Şekil 5.27	Ticari pigment ve CrT1-1250, CrT2-1250, CrT3-1250 pigmentlerinin şeffaf sırda oluşturdukları renklerin grafikleri	59
Şekil 5.28	CrT1-1250, CrT2-1250 ve ticari pigmentin XRD verileri	60
Şekil 5.29	Sırası ile ticari pigment, CrT1-1300, CrT2-1300, CrT3-1300'nin elektroporselen sırında oluşturduğu renkler	61
Şekil 5.30	Ticari pigment ve CrT1-1300, CrT2-1300, CrT3-1300 pigmentlerinin şeffaf sırda oluşturdukları renklerin grafikleri	61
Şekil 5.31	CrT1-1300, CrT2-1300 ve ticari pigmentin XRD verileri	62

ELEKTROPORSELENLERDE KULLANILAN KAHVERENGİ PİGMENTİN ENDÜSTRİYEL ATIK VE DOĞAL HAMMADDELERDEN ÜRETİMİ

ÖZET

Seramik renklendirmede kullanılacak pigmentlerin seçimi pigmentin özelliklerine, renklendirilecek olan sır ve bünye ile olan kimyasal uyumuna ve kullanım koşullarına bağlıdır. Yüksek sıcaklıkta kullanılacak pigment bileşimini meydana getirecek malzeme sayısı azdır. Bunun nedeni az sayıda malzeme yüksek sıcaklık ve bu sıcaklıktaki aşındırıcı ve parçalayıcı ortama dayanabilmektedir. Bu sebeple yüksek sıcaklık seramik pigmentlerinin üretim maliyeti seramik üretim maliyetinin büyük bir bölümünü teşkil etmektedir. Yalıtkan elektriksel porselen pigmentleri yüksek sıcaklıklara dayanmak zorunda olan pigmentlerdendir.

Ülkemizde, elektriksel yalıtkanlarda kullanılan kahverengi pigment üretimi bulunmamaktadır. Bu sebeple ortalama büyüklükteki bir yalıtkan firmasından bir yılda milyonlarca dolar yurt dışına akmaktadır.

Bu çalışmada sadece kahverengi elektriksel yalıtkan seramik pigmenti üretimi amaçlanmamıştır. Aynı zamanda görelî olarak daha ucuz bir ürün elde edilmeye çalışılmıştır. Bunu amaca ulaşmak için ana düşünce ucuz hammaddeler ve atıklar kullanmak oldu.

Bu çalışmada daha önceki çalışmaların bilgi birikimiyle tayin edilmiş iki endüstriyel atık, iki doğal hammadde ve iki saf oksit pigment bileşimlerini hazırlamak amacıyla kullanıldı. Farklı pigment bileşimleri, farklı sinterleme sıcaklıkları ve farklı toz hazırlama yöntemleri kullanılarak denemeler yapıldı. Sonuç olarak ticari amaçla kullanılabilecek sonuçlara ulaşıldı.

PRODUCING BROWN PIGMENT WITH INDUSTRIAL WASTES AND NATURAL RAW MATERIALS THAT USING AT ELECTROPORCELAINS

SUMMARY

Choosing ceramic pigments that will be used in ceramic colouring depends on pigment properties, chemical suitability with glaze and body and usage conditions. The number of suitable pigment components for high temperature usage is not many. Because a few materials sustain corrosive atmosphere and high temperature. For that reason high temperature ceramic colouring cost have a great deal in manufacturing costs. Isolator electro porcelain pigment is one of the colouring pigment which is have to sustain high temperature and corrosive atmosphere.

In our country brown pigments for isolators are not manufacturing. For that reason many million dollars for one common manufacturer delivering out of country.

In this study not only manufacturing brown pigment aimed. Also relatively low cost considered. For achieve low cost main consideration is using cheap raw materials and wastes.

With the knowledge of former studies two industrial wastes, two natural raw materials and two pure oxides were used in this study. With different compositions, different calcinations temperatures and different preparation routes, pigment characterisations are performed and results, that can be put in the practise for commercial application acquired.

GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Pigmentler seramiklerde birçok dekoratif, koruyucu ve işlevsel kaplama sisteminin ayrılmaz parçalarıdır. Pigmentlerin ana işlevleri kaplama tabakasında istenen rengi, örtücülüğü ve diğer görsel özellikleri sağlamaları yanında sertlik, dayanıklılık ve koruyuculuk gibi özelliklere katkıda bulunmalarıdır.

Yalıtkan malzemeler iletkenler arasına konularak elektrik devrelerindeki akımı düzenlemek yada engellemek için kullanılırlar. Seramikler, yalıtkan malzemeler olarak çokça kullanılmaktadırlar. Bunun ana nedeni çevresel etkilere duyarlı uygulamalarda kullanılabilmeleridir. Bu sebeple seramik yalıtkan porselenler yüksek yoğunlukta, nem geçirmez olmalı ve en az mekanik kusura sahip olmalıdırlar. Seramik yalıtkanlar, yüksek mekanik ve dielektrik dayanımı, düşük elektriksel kayıp etmeni ile yüksek ısı dağıtımı sağlamaları ve iletkeni nem ve aşındırıcı etkiler gibi sert ortam koşullarında koruyabilmeleri amacıyla kullanılırlar. Seramiklerin yalıtkan olarak kullanılmasındaki ana etmenler, yüksek sıcaklıklarda kimyasal, mekanik ve dielektriksel özelliklerinde tehlikeli bozunmalar olmadan çalışabilmeleridir.

Yüzey kirlenmesini azaltmak için seramik yalıtkanlar şeffaf sırlarla kaplanırlar. Sırın kendisi de yalıtkan olmasına rağmen bünyesinde içerdiği su oluşturu alkali iyonlarla sır yüzeyinde iletken bir tabaka oluşur. Bu sorunlar, sıra Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO , MnO , CuO , NiO ve ZnO gibi oksitlerin katılarak iletken sır elde edilmesiyle aşılr. İletken spinel faz pişen sırda oluşturulur ve eş dağılımlı olarak dağıtılır. İletken sır oluşturmaın diğer bir yolu ise yukarıda sayılan oksitleri içeren spinel pigmentin sır içerisinde dağıtılmasıdır. Sırda devamlı bir iletken ağı oluşturulabilmesi için %10 – 20 oranında pigmentin sır bileşimine katılması gereklidir.

Pigment içersindeki manganezin uygun olmayan renk ve yüzey özellikleri vermesine ve kullanımının sınırlı olmasına rağmen bu tür pigment grubundaki en önemli pigment manganez – demir kahverengi spinelidir ve elektriksel porselen yalıtkanlarda görülen koyu kahverengiye verir.

Pahalı saf oksitlerden üretilen pigmentin sır içersindeki yüzdesinin artması ürünün nihai maliyetini etkiler. Pigment üretim maliyetini düşürmek amacıyla içerisinde pigment üretiminde kullanılabilecek değerli metallerin bulunduğu endüstriyel atıklar gibi yeni malzeme kaynaklarının bulunması büyük ilgi görmektedir.

Buna göre bu çalışmada demir, krom ve manganez kaynakları olarak ucuz hammaddeler ve endüstriyel atıklar kullanılarak manganez – demir – krom spinel pigmentinin üretimi ve incelenmesi üzerinde çalışılmıştır.

1 RENK

1.1 Renk Nedir?

Renk kelimesi üç farklı bakış açısını uygun bir şekilde tanımlamak için kullanılır. Birincisi, “yeşil çimen” ifadesinde olduğu gibi bir nesnenin özelliğini tanımlar. İkincisi, “çimen diğer renkleri az yada çok emerken yeşil rengi etkili şekilde yansıtır.” ifadesinde olduğu gibi ışığın karakteristik özelliğini tanımlar. Ve üçüncüsü, “beynin, gözün algıladığı çimenden seçimli olarak yansıyan ışığı karmaşık şekilde yorumlaması yeşilin algılanması sonucunu verir.” ifadesinde olduğu gibi bir duyu sınıflandırmasını tanımlar [1].

Renk oluşumu, üç bileşeni gerektirir: bir ışık kaynağı, aydınlatacağı bir nesne ve nesnenin rengini algılamaya yarayacak bir yöntem. Bu sebeple seramik kaplamalardaki rengi tanımlamak için bilinen standartta bir kaynak ve yine bilinen bir standartta saptama yöntemi gereklidir [2].

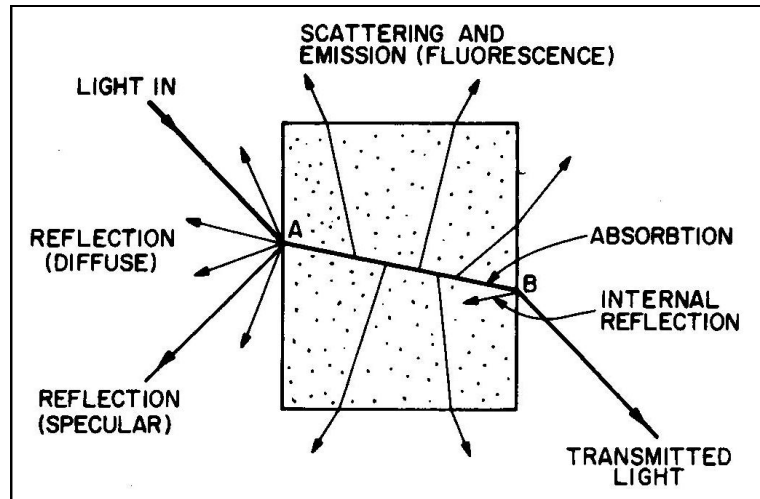
Işık, cam gibi geçirgen bir ortamdan geçtiğinde bir kısmı emilir, bir kısmı yüzey yansıması ile saçılır ve bir kısmı da boydan boya geçer. Bir ışık ışını yüzeyden yansıyabilir. Yansıyan ışın gelen ışınla aynı açıda olur. Eğer yüzey pürüzlüyse yansıyan ışın dağınık yada saçılır. Sadece metalik yansımada bütün ışın yüzey tabakasından gelir. Renkli katılarda ışık yüzeyin altına sızarak burada da saçılıp yansır fakat bu süreçte ışık tayfının bir kısmı emilir. Bu sebeple bu ışın artık gözümüze renksiz gözükmez [3].

Işık bir cisme çarptığında;

1. İçinden geçer. Işık renksiz geçerse malzeme geçirgendir denir. Cismin iki yüzeyinde yansıyan az miktarda ışık dışında cisimden ışık geçer. Yansımalar ışık miktarında azalmaya neden olur. Azalma miktarına yansıma indisi (refraktif indis) denir. Yansıma indisi ışığın malzeme içersindeki hızının hava ortamındakine nazaran azalan miktarına göre ölçülür [4].

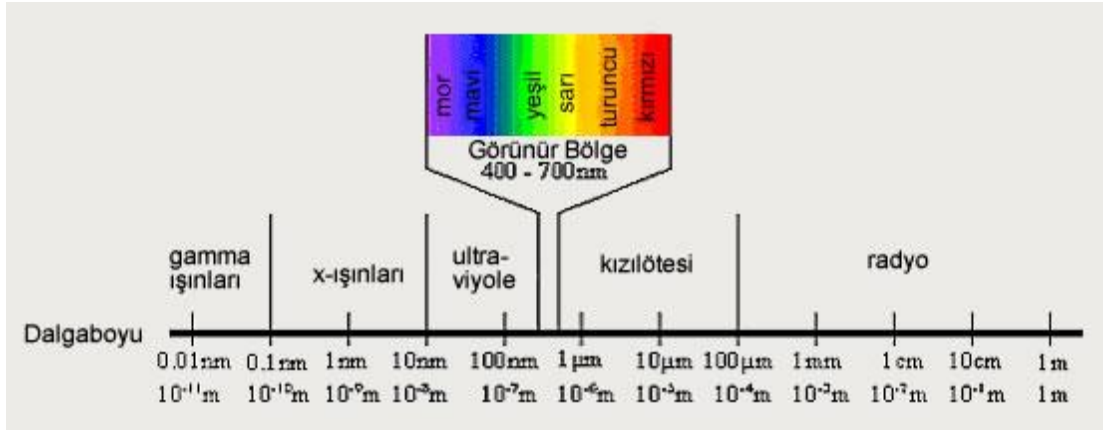
2. Emilim gerçekleşir. Işığın bir miktarı cisim içinden geçerken emilirse çıkan ışık renkli olur. Eğer hiç ışık geçmez ve hepsi emilirse malzeme siyahtır ve ona opaktır denir. Işığın büyük bir miktarı emilirse cismin ısındığı, ışığın enerjisinin ışıya dönüştüğü görülür [4].
3. Işık saçılır. Işık cisim tarafından emilip aynı dalga boyuyla diğer taraftan salınırken bazı dalga boyları değişik yönlerde saçılabilir. Moleküllerin ışığı saçarak havayı mavi göstermesi, duman, süt ve birçok beyaz pigmentteki renk oluşumu buna örnek olarak gösterilebilir. Eğer ışığın bir kısmı saçılır ve bir kısmı geçerse malzemeye yarı şeffaf denir. Saçılım ve emilim miktarına göre renk değişir. Saçılım için iki cismin yansıma indisleri farklı olmalıdır. Saçılımın gerçekleştiği parçaların da boyutu saçılan ışıkta büyük etki yapar. Küçük boyutta parçalar çok az ışık yansıtırken parça boyutu rengin dalga boyuna ulaşıncaya kadar saçılım artar. Parça boyutu artmaya devam ettikçe de azalır. Bu yüzden pigmentler, içinde bulundukları sırla yansıma indis farklarıyla ve boyutlarının saçtıkları rengin dalga boyutuna yakın olmalarıyla en etkili ışık saçıcılarıdır [4].

Şekil 1.1 ışığın geçirgen ortamdaki yolculuğunu göstermektedir.

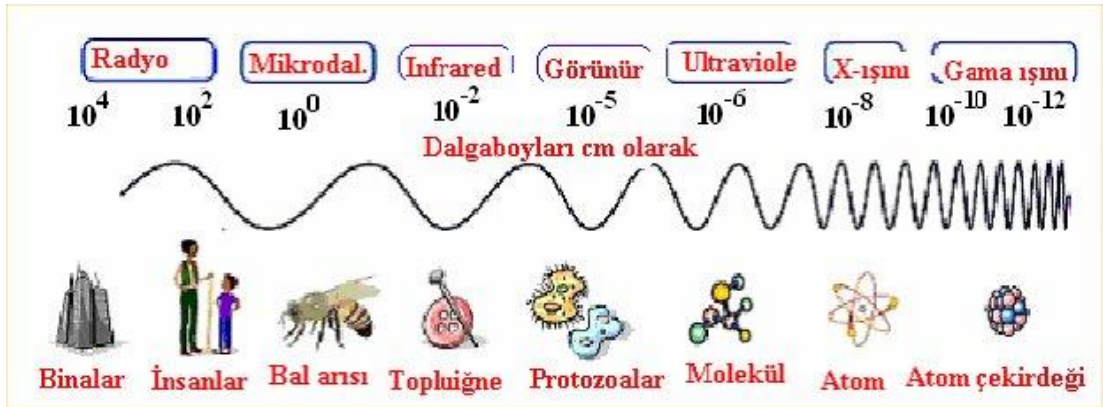


Şekil 1.1: Işığın Geçirgen Ortamdaki Yolculuğu [5].

Renk, elektromanyetik tayfın (Şekil 1.2) görünür bölgesindeki (400-700 nm) nispeten daha dar dalgalıboylarının emilimi sonucunda oluşur. Işığın dalga boylarının boyutlarının sınıflandırılması Şekil 1.3.'de verilmiştir. Beyaz bir ışık ışını bütün renk tayflarını içerir. Bir dalgalıboyu emildiği zaman kalan dalgalıboyları geçer ve insan gözü de geçen bu dalgalıboyunu görür. Görünür renkten, emilen rengin tamamlayıcı rengi olarak söz edilir. Tablo 1.1 çeşitli renklerin dalga boylarını listelemektedir[6].



Şekil 1.2: Işık Tayfı [7].



Şekil 1.3: Işığın Dalga Boylarının Boyutları [8].

Tablo 1.1: Renklerin Dalga Boyları [3].

Renk	Dalga boyu (milimikron)
Kırmızı	700 - 620
Turuncu	620 – 592
Sarı	592 – 578
Yeşil	578 – 500
Mavi	500 – 450
Mor	450 – 400

1.1 Renk Oluşum Mekanizmaları

1.2.1 Kırınım

Işığın geçirgen bir malzemenin içinden geçerken hızı düşer, bunun sonucunda ara yüzeyde kırınım meydana gelir. Maddenin kırınım indisi (n) değeri vakumdaki hızının (c), ortamdaki hızına (v) oranı ile hesaplanır. n 'nin değeri ışığın dalga boyuna bağlıdır. Bu etki grafiksel olarak cam prizmadan geçirilen beyaz ışık demetinin renklendirilmesi ile açıklanır. Her bir renk farklı miktarlarda kırılarak camdan geçer ve bu olay renk çeşitlenmesi ile sonuçlanır [9].

Elektromanyetik yayılmanın ortamda yavaşlaması sonucu elektronik polarizasyon meydana gelir. Ortamdaki atomların veya iyonların büyüklüğü, etkinin şiddetini oldukça etkiler. Büyük atom ve iyonlar elektronik polarizasyonu artırır, böylece hız azalmasıyla kırınım indisi de artar. Kübik kristal yapılara sahip seramik ve camların indisleri kristallografik yönden bağımsızdırlar, kübik olmayan kristaller ise eş dağılımlı olmayan kırınım indislerine sahiptirler. İyon yoğunluğunun en yüksek olduğu yön boyunca indis en büyüktür [9].

Tablo 1.2: Bazı Seramikler İçin Kırınım İndisleri

Malzeme	Kuvars	Spinel	Periklas	Korund	Zirkonyum oksit	Zirkon
n	1,55	1,72	1,74	1,76	2,4	1,85

Bir seramik pigmentin ışığı kırabilmesi, pigmentle onu saran cam faz arasındaki yansıma indisi farkının büyüklüğüne bağlıdır. Bu da saydamlığı etkiler [10].

1.2.2 Yansıma

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

$$R = I_R / I_0 \quad (1.1)$$

Eğer gelen ışık ara yüzeye dik geliyorsa;

$$R = [(n_2 - n_1) / (n_2 + n_1)]^2 \quad (1.2)$$

Burada n_1 ve n_2 iki farklı ortamın kırınım indisleridir. Eğer gelen ışık ara yüzeye normal gelmiyorsa (90° 'den farklı), R ışının geliş açısına bağlı olacaktır. Sonuçta katının kırınım indisi yükseldikçe yansıtılabilirlik artar. Katının kırınım indisinin gelen ışığın dalga boyuna bağlı olduğu yansıtılabilirlik de dalga boyu ile değişir [10].

1.2.3 Emilim

Metalik olmayan malzemeler görünür ışıktaki mat yada geçirgen olabilirler. Eğer malzemeler geçirgenlerse renkli gözükürler. Üç temel düzenek ile bu malzemeler ışık yayılımını emerler. Birinci düzenek, elektronik kutuplanmadır. Elektronik kutuplanma tarafından oluşan emilim sadece atomların ışık frekansları için önemlidir. İkinci düzenek elektron taşınmasını içerir. Bu taşınma malzemelerin elektron hat yapısına bağlıdır. Burada uyarılmış atomun hat boşluğuna geçmesi ile emilim oluşmaktadır [10].

Diğer bir düzenek ise elektron hattı boşluğunun içine yerleşmiş olan safsızlık yada hataların enerji seviyelerinin elektron geçişi ile bağlantılı olmasıdır. Elektron yaklaşık olarak dolu olan değerlik hattından hat boşluğunu geçerek boş durumda olan iletkenlik hattının içine girmesiyle uyarılmış olur. Serbest elektron, iletkenlik hattına gider ve değerlik hattında boşluk yaratır [11].

1.2.4 Geçirgenlik

Gelen ışığın saydam malzemelerden geçme oranı emilim ve yansıma miktarının düşük olmasına bağlıdır. Yansıtılabilirlik (R), emilebilirlik (A), ve geçirgenlik (T) değerlerinin toplamı bire eşittir. Yani yansıyan, emilen ve geçen ışınların

şiddetlerinin toplamı gelen ışığın şiddetine eşittir. Örnek olarak, 400 nm dalga boyuna sahip bir ışığın geçirme, emme ve yansıma oranları yaklaşık 500 nm dalga boyuna sahip bir ışık için sırasıyla 0.90, 0.05 ve 0.05'tir. buna karşılık 0.5 mikrometrelik dalga boyuna sahip ışık için sırasıyla 0.5, 0.48 ve 0.02'dir [10].

Görsel renk değerlendirmelerini belirli bir düzene oturan, yanılma payını çok az indiren $L^*a^*b^*$ düzeneği yaygın bir şekilde tercih edilmektedir. Bu düzeneğin yaygınlaşmasının diğer bir sebebi düşük maliyetli bir renk ölçüm cihazıyla bu değerlerin hesaplanabilmesidir.

1.3 Renk Uzayları

Eğer kendimize ışık nasıl tanımlanır diye sorarsak, herhangi bir üçlü eksen sistemiyle açıklanabileceği cevabını verebiliriz. Bu eksen parlaklık olarak adlandırılır. Üç eksenin ilki, rengi tonları olmadan siyah, gri ve beyaz olarak tanımlar. Kromatik renkler çok karmaşık bir yapıya sahiptirler. Çünkü biri diğerinden sadece parlaklık bakımından değil birçok yönden farklıdır. Parlaklığın yanında kırmızı, turuncu, sarı, yeşil, mavi vs. olabilecek renk tonlarıyla da ayrılırlar. Bu ikinci eksenlerdir. Fakat bu kadarı yeterli değildir. Örneğin tuğla kırmızısı bir çakıl taşıyla açık domates kırmızısı bir çakıl taşının renk tonları ve parlaklıkları aynı olmasına rağmen ikisinin görünüşleri farklıdır. Bu renkler kroma yada doygunluk olarak adlandırılan griliklerindeki ayırmadan kaynaklanan üçüncü değişkende farklılık gösterirler [2].

Renk tonu, parlaklık ve doygunluk değişkenleriyle renk tanımlanabilir. Fakat bu değişkenler rengi tanımlarlar, görünüşü değil [2].

Renk bakımından seramik kaplamanın ışık altındaki etkisi spektral yansıma eğrisiyle tanımlanır. Bu eğri, malzemeden yansıyan her dalga boyundaki ışık parçasını gösterir. Spektral yansıma eğrisi renk tonu, parlaklık ve doygunluk ile bağlantılıdır. Yansıma eğrisinden rengi tanımlayan üç değer hesaplanabilir. Bununla birlikte spektral yansıma eğrisi renk eksenlerinden daha fazla bilgi içerir. Bunun tersi doğru değildir. Yani renk eksen değerlerinden spektral yansıma eğrisi çizilemez. Farklı iki spektral yansıma eğrisinin renk eksenlerinde aynı değerleri verebildiği bu olaya metamerizm denir. Farklı ışık kaynaklarında ise aynı renk eksen değerlerini vermezler [2].

Birçok renk uzayı olsa da bunlardan bazıları seramik kaplamalardaki renklerle yakından alakalıdır. Renk uzayları, biri renk örneklerinin bir yerde toplanmasına ve diğeri renk değerin kuramsal olarak hesaplanmasına dayanmak üzere iki çeşittir. İlki renk örneklerinin bir yerde toplanmasına dayalı renk uzayını inceleyelim [2].

Munsell sisteminde bitişik örnekler arasında görsel algılamada eşit aralıklarla renklendirilmiş örnekler bir arada bulunur. Renkler onun üç ekseninde ifade edilirler. Munsell renk tonu, Munsell parlaklığı ve Munsell doygunluğu. Aşağıda Munsell örneklerinden oluşan renk ağacı görülmektedir [Şekil 1.4]. Grilik değeri Munsell renk ağacının gövdesidir. Renk tonu ağacın çevresi boyunca ve doygunluk renk ağacının çapı boyunca değer alır. Munsell sistemi diğer renk sistemlerinin standardıdır [2].



Şekil 1.4: Munsell Renk Ağacı.

Bütün renk sistemlerinin kaynağı International Commission on Illumination'ın tanımladığı CIE renk sistemidir. CIE sistemi sabitleştirilmiş ışık kaynağı, gözlemci ve bu kaynaktan gözlemcinin algıladığı renk değerlerinin hesaplandığı bir yöntemle geliştirilmiştir [2].

CIE çeşitli ışık kaynakları tavsiye eder. Bunlardan en önemlisi C_{65} ışık kaynağıdır. Bu ışık kaynağı 6500 K sıcaklıkta elde edilen ışık kaynağıdır. Doğal gün ışığına en yakın ışık kaynağı budur [2].

CIE çeşitli ışıklandırma yöntemleri önermiştir [8]. Bunların en önemlisi doğal gün ışığı yerine geçen D_{65} 'dir. S-CIE aynı zamanda değişmez bir gözlemci belirlemiştir. Bu değişmez gözlemciyi tariflemek için birkaç set hayali öncelikler seçilmiştir.

Seçilen X, Y, Z setinin bir çok faydası vardır. Bunlardan bir tanesi olan Y, gözün ışığa olan tepkisiyle aynı olarak seçilmiştir ve rengin açıklığıyla ilgili olan bilgiyi verir [2].

X, Y, Z değerleri, nesnelerden gelen bilgilerden, değişmez aydınlatmanın g dağılım etkisinden ve değişmez gözlemcinin renk karıştırmaya işleminde hesaplanır [2].

CIE renk sisteminin en önemli zayıflığı diyagramda siyahı belirten bir ifadenin olmayışıdır. Bu eksiklik yeni bir renk sisteminin geliştirilmesine neden oldu. Bu gün seramik endüstrisinde en fazla kullanılan renk sistemi karışık renk eksenlerine dayanır [2]. Karışık renk eksenleri sistemi Şekil 1.5’de şekilsel olarak verilmiştir.



Şekil 1.5: Karışık Renk Eksenleri Sistemi ($L^*a^*b^*$)

Karışık renk ekseninde, b,r renk aynı zamanda kırmızı ve yeşil yada sarı ve mavi olamaz. Ancak aynı anda turuncu ve kahverengide olduğu gibi kırmızı ve sarı, morda olduğu gibi kırmızı ve mavi olabilir [2].

Kırmızı ve yeşillik “a” değeriyle ifade edilir. “a” nın artı değeri pembe ve kırmızıyı ifade ederken eksi değeri yeşili belirtir. Benzer şekilde sarılık ve mavilik “b” eksenleriyle ifade edilir. Üçüncü ekseninde rengin parlaklığı “L” ile ifade edilir [2].

1.4 Renk Ölçüm Yöntemleri

Renk ölçümü için kullanılan uygulanabilir teknikler değişmez beyaz ışık, kolorimetre ve spektrofotometredir [2].

Renk ölçümünde kullanılan spektrofotometreler görünür ışığın görünür dalga boyları olan 380 – 750 nm arasında ölçüm yaparlar. Spektrofotometrelerin ana bileşenleri ışık kaynağı, yalıtıcı tek renkli ışık ve algılama sistemidir. Birçok spektrofotometrede, tungsten filament lambadan elde edilen ışık bir prizma yada filtreden geçirilerek ışık tayfına saçılır. Daha sonra numuneyi aydınlatması için tayfin gerek küçük bir kısmı dar bir aralık yardımıyla elde edilir. Dar aralıktan geçen ışığın dalga boyu, görünür ışık tayfinin bütününe kaplayabilmesi amacıyla otomatik tarayıcıyla değiştirilir. En sonunda numuneden yansıyan ışık toplanarak incelenir [2].

Bugün daha kullanılan yöntem kısaltılmış spektrofotometredir. Bu yöntemde ölçümler tayfin 10 – 20 nm aralıklarla 16 veya 32 noktadan taranmasıyla yapılır. Bu yöntem ucuz yöntemle göre daha ucuz ve hassastır. Bu düzenekteki en son gelişme taşınabilir ölçme kafalarını kullanılmasıdır. Bu kafalar herhangi bir düz yüzeye konularak ölçüm yapılır ve sonuç hemen okunabilir. Günümüzün renk ölçüm spektrofotometreleri çok hassas renk ölçümleri yapabilirler. Bu hassasiyet aletin üreticileri tarafından donatılmış değişmezleri kullanarak yapılan yeniden ölçülendirmelerin bir gereğidir [2].

Kolorimetreler üç geniş veri noktasından ölçüm alarak gözü taklit etmeye çalışan, 3 veya 4 renkli ışık kullanarak ölçüm yapan bir alettir. Bu genellikle aletin içine konumlandırılmış cam süzgeçlerle yapılır. Süzgeçler, spektrometrik verilerden üç boyutlu değerleri elde etmek için optik nümerik veri analoğu oluşturmayı sağlar. Numuneden gelen bu üç boyutlu değerlerin doğruluk derecesi cam süzgeçlerin CIE değerlerini ne kadar çoğalttığına bağlıdır. Eğer bu çoğaltma yeterli olmazsa kolorimetrenin okuma değeri güvenilir olarak kabul edilemez [2].

Kolorimetrenin spektrofotometreye göre üstünlükleri, daha ucuz olması ve iki numune arasındaki farklılıkları ölçebilme ve algılayabilme hassasiyetidir [2].

2. PİGMENTLER

Pigmentler seramiklerde birçok dekoratif, koruyucu ve işlevsel kaplama sisteminin ayrılmaz parçalarıdır. Pigmentlerin ana işlevleri kaplama tabakasında istenen rengi, örtücülüğü ve diğer görsel özellikleri sağlamaları yanında sertlik, dayanıklılık ve koruyuculuk gibi özelliklere katkıda bulunmalarıdır. Pigmentler hammadde ve bileşimlerine bağlı olarak aşağıdaki gibi alt gruplara ayrılabilirler:

- İnorganik pigmentler
- Organik pigmentler
- Dağılmış pigmentler

Dağılmış pigmentler genellikle inorganik ve organik pigmentleri kapsarlar. Tek farkları bulundukları ortam içerisinde toz halin dışında çok iyi dağılmış olmalarıdır [12].

Seramik pigmentin içinde bulunacağı sır, üzerinde bulunduğu seramik yapıyla birlikte pişirildiğinden, maruz kalacağı yüksek sıcaklık ve aşındırıcı etkiye dayanabilecek kristal yapıya sahip olması seramik pigmentin kullanılmasının ana nedenidir. Seramik pigment için kristal yapıların kullanılması gerekliliğinin getirdiği sınırlama sır içerisinde eş dağılımı sağlayabilmek amacıyla 1 – 10 µm arası tane boyutu gerekliliği ile daha da daralır. Çok az sayıda kristal bu koşulları sağlar [13].

Bu sebeple, boya ve plastiklerde kullanılan pigmentlerden birkaçı seramiklerde kullanılabilir. Seramik pigmentler hematit, spinel yada zirkon gibi sır pişirim sıcaklığında kararlı olan ve sırla etkileşime girmeyen oksit kristallerden oluşurlar [13].

2.1 İnorganik Pigmentler

İnorganik pigmentler oksitler, sülfidler, kromatlar, silikatlar, fosfatlar ve karbonatları içeren bir çok kimyasal sınıfa aittirler. Genellikle kolaylıkla ulaşılan pigmentler arasında beyaz pigmentler (titanyum dioksit, çinko oksit ve çinko sülfid), kırmızı

pigmentler (kadmiyum sülfid selenid ve demir oksit), sarı pigmentler (kadmiyum sülfid, kurşun kromat ve demir oksit), yeşil pigmentler (krom oksit yeşili), mavi pigmentler (demir ve kobalt mavisi) ve siyah pigmentler (karbon siyahı) bulunur. Pigmentler renkli, renksiz, siyah, beyaz ve metalik halde bulunabilirler ve içerisinde dağıldıkları ortamda çözünmezler yada bir miktar çözünen küçük parçacıklar halinde bulunabilirler. Renk, pigmentlerin görünür ışığı seçici olarak emmeleri sonucu oluşur. Pigmentler ayrıca içinde bulundukları ortama, büyük boyutlarından dolayı ışığı saçmaları neticesinde donuk renk verirler. Pigment özellikleri sadece pigmentin kimyasal bileşimine bağlı değildir. Ayrıca parçacık boyutu, şekli ve parçacık boyut dağılımı gibi diğer fiziksel ve kimyasal özellikler de pigment özelliklerini etkileyen etmenlerdendir. Su yada suda çözünenler gibi yüzey kirlilikleri de pigment sisteminin davranışını etkilerler. Kaempfe (1979), pigment ile pigmentin içerisinde bulunduğu ortam arasında oluşan iyi bir etkileşimin pigment sistemi üzerinde olumlu etki yaptığını kanıtlamıştır [12].

2.2 Pigmentlerin Kristal Kimyası

İyonik ve inorganik katı malzemelerin yapıları çeşitli kristal kimyası kuralıyla çerçevelenmiştir. Bu kurallar malzemelerin kristal yapılarının karşılaştırılabilmelerini ve hangi kimyasal elementin istenilen yapıda elde edilebileceğini belirlemeyi sağlar [2].

İlk olarak seramik malzemelerin oda sıcaklığında serbest enerjisini oluşturan birincil bileşen onun kafes enerjisidir. Bu enerji en yakın katyon – anyon mesafesiyle belirlenir. Bir pigmentin kararlılığı iyondaki yük dağılımına bağlıdır [2].

İkinci olarak anyonların her bir katyonla bağlantısı iyonik yarıçapla belirlenir. Eğer çok fazla sayıda anyon katyon etrafında toplanırsa anyon – anyon itiş kuvveti anyonların yeterince yakına gelmesine engel olur. Böyle bir yapıda katyon etrafında daha az sayıda anyon olan bir yapıdan daha kararsız yapıda olurlar [2].

Çeşitli koordinasyonlarda kararlı olacak anyon – katyon yarıçap oranları üçlü, dördü, altılı ve kübik dizilimler için tablolar halinde belirlenmiştir ve belirlenen bu veriler deneysel olarak elde edilen verilere uyum göstermektedir. Anyon ve katyonların istenilen düzende yerleşimini sağlayan üçüncü kural da elektrostatik nötrlüktür. Yani

kararlı bir iyonunda anyonun etrafındaki katyonlarla yük toplamı sıfır yada sıfıra yakın değildir [2].

Dördüncü kurala göre de anyonun yük miktarı düştükçe katyonların koordinasyon sayısı artar ve alan kuvveti arttıkça da düşer. Bu dört kural ile aynı yapı içerisinde bulunan iki katyonun birbirine göre yerleşimleri tahmin edilebilir. Buna yapı alan haritası denir [2].

Pigment sistemlerinde en fazla görülen yapı spinel yapıdır. Normal spinel yapıda en genel formülasyon AB_2O_4 şeklindedir. Bu yapıda “A” iyonları tetragonal boşluklarda bulunurlar ve +2 değerlikte olurlar. “B” iyonları ise oktahedral boşlukları işgal ederler ve +3 değerlikte bulunurlar. Ters spinel yapının en genel formülasyonu $[B]^T[A,B]^O O_4$ şeklindedir. Burada “T” tetragonal boşluğu, “O” oktahedral boşluğu ifade eder. Ters spinel yapıda “B” iyonlarının yarısı tetragonal boşluklarda bulunurken diğer yarısı oktahedral boşluklarda yer alır. “A” iyonlarının tamamı ise oktahedral boşluklardadır. Karışık spinel yapıda +2 ve +3 değerlikli katyonlar “A” ve “B” iyonlarının yerlerinde bulunurlar. “A” ve “B” iyonlarının yerlerinde olabilecek elementler şunlar olabilir:

“A” iyonları = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Cd

“B” iyonları = Fe, Al, Cr

Spinel yapının seramik yöntemle üretilmesi için +2 ve +3 değerlikli metal oksitler, nitratlar yada karbonatlar karıştırılarak sinterlenirler. Sinterleme sıcaklığının $1000^{\circ}C$ 'nin üzerinde olması gerekir. Belirli durumlarda bileşimlerin kontrollü hava ortamında sinterlenmesi gerekirken diğer durumlarda normal hava ortamında sinterleme gerçekleştirilir.

2.3 İnorganik Pigmentlerin Özelliklerini Etkileyen Etmenler

2.3.1 Renk

Temiz, açık, şiddetli ve tekrar elde edilebilir renk tonları bütün pigmentler için çok önemlidir. Pigmentin ana tonu onun kimyasal bileşimiyle belirlenir. Rengin açıklığı, temizliği ve şiddeti pigment ve pigmentin içerisinde dağıldığı ortam arasındaki farklarla değişebilir. Diğer etmenler ise parçacık boyutu, şekli ve parçacık boyut dağılımı ile kristal ortamıdır [12].

2.3.2 Kristal Ortamı ve Kristal Değişikliği

Pigmentler kübik, dörtgen yada altıgen yapılarda bulunurlarken birkaç inorganik pigment amorf yapıda bulunur. Kristal kafesteki kristal hataları ve değişiklikleri pigment özelliklerini etkilerler. Birden fazla kristal yapının bir arada bulunmasıyla meydana gelen pigmentlerde istenmeyen ton ve pigment özelliklerinden kaçınmak ve uygun pigment ortamını sağlayabilmek amacıyla deneylerle pigment oluşumu üzerinde denetim sağlanmalıdır [12].

2.3.3 Parçacık Boyutu

Çoğu ticari pigmentin ortalama parçacık boyutu 0,01-1,0 μm arasındadır. Bazı pigmentlerin tane boyutu, ortalaması 50 μm olmakla birlikte 100 μm 'ye çıkabilir. Bazı ticari pigmentlerin tane boyutları Tablo 2.1'de verilmiştir [12].

Tablo 2.1: Bazı ticari pigmentlerin tane boyutları [12].

Pigment	Parçacık boyutu (μm)
Demir mavisi	0,01 – 0,2
Titanyum dioksit	0,2 – 0,3
Kırmızı demir oksit	0,3 – 0,4
Doğal kristalin silika	1,5 – 9,0
Stronsiyum kromat	0,3 – 20,0
Sulu alüminyum oksit	0,4 – 60,0
Mikali demir oksit	5,0 – 100,0

Pigmentlerin renk kuvveti öncelikle, dağılmış parçacıkların ışığı saçabilme kabiliyetlerine bağlıdır. Renk kuvvetini parçacık boyutu ve yansıtma indisleri etkiler. Parçacık boyutu küçüldükçe ışığın saçılması artar. Bir çok pigment için en etkili parçacık boyutu görünür ışık dalga boyunun yarısıdır. Azalan parçacık boyutuyla renklerde meydana gelen değişimler için şu örnekler verilebilir. Kırmızı sarılaşır, turuncu sarılaşır, sarı yeşilleşir, mavi yeşilleşir ve mor kırmızılaşır [12].

2.3.4 Parçacık Şekli

Pigment parçacıkları genellikle, boğumlu (nodular), iğnesel (acicular), ve tabakalı (laminar) olmak üzere üç halde bulunurlar. Boğumlu yapıda parçacıklar az yada çok küreseldirler. Titanyum dioksit ve beyaz kurşun tipik boğumlu yapı örnekleridir. İğnesel yapıya çinko oksit ve asbest örnek verilebilir. İğnesel yapı, kuvvetlendirici özelliğinden dolayı filmlerde mekanik özellikleri artırır. Tabaklı yapılar da filmlerde

mekanik özellikleri artırır. Bazı pigmentlerin özellikleri tabakaların dizilim yönüne duyarlıdır [12].

2.4 Sıra Renk Veren Oksitler

2.4.1 Demir Oksit (Fe_2O_3 , Fe_3O_4)

Spinellerin iyi bilinen örnekleri, renkleri siyah olan $\text{FeO.Fe}_2\text{O}_3$ yada Fe_3O_4 formülündeki manyetit ve $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ formülündeki kromittir. Demir bileşikleri, alüminyum silikatlarda ve diğer seramik malzemelerde az veya çok miktarda yer alırlar. Demirin bileşik şeklinde yer aldığı minerallerin sayısı çok fazladır ve birçok mineral az yada çok demir içerir. Manyetit ve hematit demir oksitleri, limonit hidroksiti, pirit ve markazit ise demirin sülfatlarıdır. Demir içeriği açısından önem verilen mineraller çizelge 2.1.'de verilmiştir [14].

Kromit ve manyetit yaygın biçimde kullanılan demirli siyah boyalardır. Basit demir-krom sisteminden mükemmel siyah ve gri boyalar üretilmektedir. Elde edilen boyalar oldukça kararlıdır ve metalik leke, iğne deliği, yumurta kabuğu etkisi gibi kusurlar minimumdur [14].

Tablo 2.2: Temel Demir Mineralleri [14].

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

$\text{RO.R}_2\text{O}_3$ formundaki spinel boyalarda R_2O_3 unsuru olarak Fe_2O_3 kullanılmasıyla elde edilen seramik boyaları “ferrit grubu”nu oluşturur. Ferritlerin hazırlanmasında kullanılan ticari demir oksit (hematit), hidrate demir sülfatın ($\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$) ısıtılma bozunumundan veya hematit ve jötitin ($\text{Fe}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$) demir metali içeren oksitlenmiş sülfat solüsyonundan çöktürülmesiyle üretilir [14].

Genel olarak sırlarda oksitleyici pişirimlerde, demir oksit ile, katkı oranlarına göre, sarı, kahverengi, kızıl kahverengi, şarap kırmızısı renkler elde edilir. İndirgeyici atmosferde ise, gri-mavi ve koyu gri renk tonları elde edilir [15].

Demir sülfatın dikkatli kalsinasyonu parlak kırmızı oluşturur; eğer kalsiyum ilave edilirse artan sıcaklıkla kahverengiye doğru koyulaşan grilik belirir. Çinko ve büyük oranlarda potasyum nitrat katıldığında, demir kırmızısından farklı olarak açık kahverengi oluşurken magnezyum katkısı belirgin kahverengi verir [16].

2.4.2 Mangan Oksit (MnO)

Manganez dioksit sırlarda kestane ve çikolata kahverengisi sağlayarak sır içeriğinin bu oluşumla uyuşmasına destek olur. Boronsuz kurşunlu sırlar, az bir alkali içeriğiyle, MnO₂ ile birlikte koyu kahverengi – kırmızı sırlar oluştururlar. Kurşunsuz sırlarda renk pembe olur [16].

Manganez dioksit oksidasyon seviyesini kalsinasyon ve pişirim sırasında değiştiren renklendirici oksitlerden biri olduğundan sır içersinde kullanılırken kabarcık ve köpüklenme oluşturmaması için önlemler alınmalıdır. Aynı hatalar manganez renkleri sır boyaları olarak kullanılırken de meydana gelebilir. Kalsinasyon sırasında ve diğer renk bileşenleriyle etkileşimi sırasında manganez bileşiklerinin kararlı halde olduklarından emin olunmalı ve oksidasyon seviyelerinin değişimleri en az düzeyde tutulmalıdır [16].

Oksijenin sırda kabarcık ve köpüklenme hatasına neden olduğu etkileşimler aşağıdaki gibidir [16].



Fe – Cr kahverengileri çoğunlukla renk tonunu yumuşatan az miktarlarda manganez içerir. Fe – Cr kahverengilerine MnO₂ ve kobalt oksit ilavesi, kobalt ilavesine bağlı olarak siyah renkte tedrici bir artışa neden olur [16].

Düşük ve orta pişirme sıcaklıklarında, %5 demir oksit ilavesi ile kahverengi renkler elde edilir. Mangan dioksitin ısı ile parçalanması sonucunda mangan oksit oluşur. Serbest kalan oksijen sırda hava kabarcığına yada köpüklenmeye sebep olur. Bu bakımdan mangan karbonat kullanmak daha yararlıdır [17 ve 18].

2.4.3 Krom Oksit (Cr_2O_3)

Bu gün büyük bir kullanım alanı olan krom renkleri 1802'ye kadar bilinmemekteydi. Kromdan üretilen ilk pigment koyu yeşil renkte olmuş daha sonra krom – kurşun pembesi bulunmuştur. Daha sonra ilginç ama kararsız olan krom – alumina pembesi bulunmuştur [16].

Kromun elde edildiği tek mineral kromittir. Doğada $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ halinde bulunan kromit endüstriyel boyutta faydalı olabilmesi için kalsine edilerek boya haline getirilmelidir [19].

Krom oksit pigmentleri krom(III) oksit içerirler ve krom oksit yeşil pigmentleri olarak da adlandırılırlar. Krom oksit yeşili, yeşil renkte ve tek bileşenli birkaç pigmentten biridir. Krom yeşili, krom sarısıyla demir mavi pigmentinin karışımıdır [20].

Krom oksit hidroksit ve hidrate krom oksit pigmentleri çok çekici mavi – yeşil renge sahiptir. Düşük opaklığa ancak mükemmel parlaklığa ve kimyasal dayanıma sahiptirler. Isıtma sırasındaki su kaybı kullanım sıcaklığını sınırlar [20].

Spinel yapı oluşturma eğilimi sebebiyle krom oksit, demir kahverengilerine büyük bir yapısal kararlılık sağlar. Bu sebeple bu oksitlerle elde edilecek kahverengi için en uygun karışım spinel yapının oluşumuyla sağlanacaktır. Cr_2O_3 ile birlikte az miktarda kurşun kullanılması karakteristik kırmızı – kahverenginin elde edilmesini sağlar [16].

2.5 Pigmentlerin Üretilmesi

Farklı birçok pigment sistemi olmasına rağmen bunların çoğu benzer üretim yöntemleriyle üretilirler. Pigment üretiminin birinci adımı hammadde seçiminin özenli yapılmasıdır. Bu hammaddelerin çoğu metalik oksitler yada istenen metallerin tuzlarıdır. Gerekli kimyasal saflıklar arasındaki farklılıklar hesaba katılmalıdır. Bazı hammaddeler endüstriyel düzeyde kimyasal saflıkta olmalıdır. Milyonda birkaç mertebelerindeki kirlilik bile tehlikeli olabilir. Diğer yandan kil, alumina ve silika gibi geleneksel seramik hammaddeler pigment bileşiminde bulunabilirler. Dahası pigment üretiminde saflık, kalite anlamına gelmez. Bunun nedeni, katı hal tepkimelerindeki etkileşim oluşumlarının karmaşık ve tam olarak anlaşılamamış

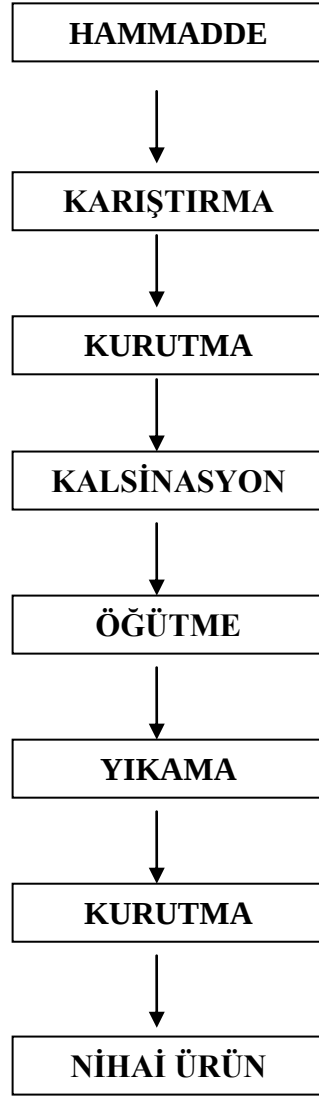
olmasıdır. Çoğunlukla daha az saflıktaki malzemelerden daha üstün pigmentler üretilir [2].

Hammaddeler tartılır ve iyice karıştırılır. Bu işlemde, bir miktar boyut düşüşüyle birlikte yaş olarak daha iyi karıştırma sağlanmasına rağmen genellikle kuru olarak yapılır [2].

Pigment kristalinin olduğu tepkime yüksek sıcaklık kalsinasyon işleminde gerçekleşir. Sıcaklık, sisteme bağlı olarak 500 – 1400 °C arasında değişebilir. Kontrollü hava ortamı kullanılabilir de normal hava ortamı seçilir. Çünkü pigment, yüksek sıcaklıkta ergimiş kaplama içerisinde kararlı kalmalıdır ve dolayısıyla oksijene duyarlı malzemelerin kullanımı sınırlıdır. Kalsinasyon işlemi sırasında bir miktar uçucu dışarı çıkar ve pigment kristali sinterleme tepkimesiyle oluşur. Bu tepkimelerin bazıları katı halde gerçekleşir ancak birçoğu sıvı faz sinterlemesiyle gerçekleşir. Büyük hacimli pigmentlerden birkaçı sürekli rotary fırınlarda üretilebilir de pigmentlerin çoğu sürekli fırınlarda kalsine edilirler [2].

Kalsinasyon sonrası ürünün, kullanım için gerekli olan tane boyutuna indirmek için öğütülmesi gerekebilir. Bu tane boyutu küçültme işlemi kuru yada sulu yapılabilir. Eğer pigment yapısında suda çözünen yan ürünler varsa yıkama işlemi de gerekebilir. Son olarak bir mikronizatör ile topraklanmaları kırmak genellikle gerekir [2].

Spinel fazların hazırlanmasında kullanılan metotlardan biri, çözünebilir metal tuzları belirli oranlarda karıştırarak $RO.R_2O_3$ formunu oluşturmaktır. Bu metal tuzları önce amonyum çözeltisinde çökeltirilir. Yıkayıp kurutulduktan sonra kalsine edilir. Tercih edilebilecek bir diğer metot ise metal oksitleri ve tuzlarını adanmaklılı karıştırıp öğütmek, sonra potalarda birleştirmek ve spinellerin oluşması için kalsine etmektir. Daha sonra kalsine edilmiş ürün, önceden belirlenmiş tane iriliğine gelene kadar öğütülür ve gerekiyorsa yıkanır [21]. Pigment üretim akım şeması Şekil 2.1’de verilmiştir.



şekil 2.1: Pigment Üretimi Akım şeması

3. ELEKTROPORSELENLER

Yalıtkanların birincil görevi elektrik devrelerinde iletkenler arasında fiziksel yalıtımı yada elektrik akışını önlemektir. Diğer önemli görevleri mekaniksel destek, ısı dağıtımı ve iletkenler için çevresel koruma sağlamaktır. Seramik malzemeler içersinde bu özellikleri sağlayanlar seramik yalıtkanlar olarak sınıflandırılırlar. Birçok cam, porselen, oksit ve nitrid malzeme ve mika bu gruba girer. Seramik malzemelerin yalıtkan olarak kullanılmasındaki ana yarar yüksek sıcaklıklarda kimyasal, mekanik ve dielektrik özelliklerinde önemli bir bozunma olmamasıdır [22].

Bir malzemenin dielektrik yada elektriksel dağılma dayanımı onun elektriksel dağılma direnci ve yüksek gerilimlere dayanımını belirleyen özellikleridir. Dielektrik dayanım test parçasına bilinen frekansta artan bir elektrik geriliminin uygulanmasıyla ölçülür. Test örneğinde elektriksel dağılma sonucunda oluşan delik noktasındaki kalınlık ölçülür ve dielektrik dayanım milimetre başına kilovolt olarak hesaplanır [23].

Dielektrik dayanım numunenin kalınlığıyla değişir ve dielektrik dayanım arttıkça kalınlık azalır. Aynı zamanda uygulanan gerilimin dalga şekli ve frekansı, elektrostatik alan dağılımı ve numune sıcaklığıyla da dielektrik dayanım değeri değişir. Doğru akım, 60 devirdeki alternatif akımdan % 25 – 30 daha fazla değerler verir. Rutil bünye dışındaki bünyelerde artan frekans ile dielektrik dayanım düşer [23].

Dielektrik dayanım malzemenin elektriksel dağılmasına yetecek elektrik akımıdır. Yapılan hassas deneyler sonucunda dielektriksel dayanımın malzemenin yapısının eş dağılımlı olma seviyesine bağlı olduğu ortaya çıkmıştır. Endüstride kaçınılan en önemli hata biçimi ısısal nedenli elektriksel dağılmadır. Bunların yanında malzemenin gözenekliliğinden kaynaklanan elektriksel yük boşalmasına neden olan bir hata çeşidi de vardır [24].

Eş dağılımlı bir numuneye artan bir elektrik geriliminde akım uygulandığında malzemenin elektriksel doyum noktasının üzerinde küçük bir akım oluşur. Gerilim arttırıldığında belli bir noktanın üzerinde akım aniden artar. Bu artış malzemenin elektriksel doyum seviyesinin üzerinde ve 10^{-8} saniye gibi kısa sürelerde gerçekleşir [24].

Doğru akım iletkenliği sınırlı olan iyi bir dielektrik malzemede artan gerilim ısıya dönüşür. Alternatif akımda ise fazladan bir enerji saçılımı gerçekleşir. Eğer dielektrik malzemedeki ısınma ısıyı dağıtabileceğinden fazla miktarda olursa malzemedeki iletkenlik ve dielektrik kayıp artar. Bu ısı artışının sonunda, doruk noktada elektriksel dağılım gerçekleşir [24].

Seramikler nadiren eş dağılımlı yapıda olurlar. Genelde eş dağılımı etkileyen en önemli etken gözenekliliktir. Elektriksel dağılımın gözeneklerde başladığına dair önemli veriler bulunmaktadır. Gözeneklerdeki gaz boşalmaları elektriksel dağılımda önemli bir etkindir. Seramik malzemenin mekanik dayanımıyla dielektrik dayanımı arasında, iki durumda da dağılımlar yapıdaki hatalardan başlangıcını alacağından dolayı bir bağ vardır. Aynı zamanda malzeme boyutu küçüldükçe yapıda bulunabilecek hata miktarı azalacağından elektriksel dayanım artar [24].

Gözenekli yapıdaki bir seramik malzemeye artan gerilimlerde elektrik akımı uygulandığında bir seviyede belirli gözeneklerde elektrik boşalımı oluşur ve söner. Ardından yine elektriksel boşalım gerçekleşene kadar aynı bölge dolar. Dolum ve boşalım aralıkları en az 10^2 saniye düzeylerindedir. Dolum ve boşalımlar sonrasında, elektriksel boşalım yapan gözeneklerin yan yana artmasından yada dolum ve boşalımların ısıyı artırıp büyük bir gözenekte elektriksel dağılımı başlatmasıyla elektriksel dağılım gerçekleşir. Bu durum alternatif akımlarda doğru akımlardan daha önce gerçekleşir [24].

Dielektrik sabit, dielektrik malzemede biriken enerjinin aynı hacimdeki havada biriken enerjiye oranıdır. Malzemenin elektrik depolayabilme kabiliyetini yada kapasitansını ifade eder. Dielektrik sabit sıcaklıkla değişim gösterir. Porselenler yüksek sıcaklıkta artan depolama kabiliyeti gösterirken steatit artan sıcaklıkla düşük depolama gösterir. Rutil ise azalan sıcaklıkla depolama kabiliyetini artırır [23].

Mükemmel bir yalıtkan akım ve gerilim dalgasını tamamen fazın dışına atar. Bu durumda faz açısı 90° 'dir. Ancak gerçek yalıtkanlarda faz açısı 90° 'den bir miktar

daha azdır. Kayıp açısı (δ), 90° ile malzemenin faz açısı arasındaki farktır. Seramikler için bu değer 5° 'den daha azdır [23].

Elektriksel yalıtkanlık, basit olarak malzemenin birim küpünde belirli bir doğru akım geriliminde ölçülen akım miktarıdır. Tablo 3.1'de belirtilen özellikleri sağlayabilen seramik malzeme (25°C 'de) iyi bir yalıtkan olarak sınıflandırılabilir [22].

Tablo 3.1: Seramik Yalıtkan Özellikleri [22]

Dielektrik Sabit	≤ 30
Elektriksel Yalıtkanlık	$\geq 10^{12} (\Omega.\text{cm})$
Elektriksel Dağılım Etmeni	$\leq 0,001$
Dielektrik Dayanım	$\geq 5,0 \text{ kV/mm}$
Dielektrik Kayıp Etmeni	$\leq 0,03$

Dielektrik malzeme seçimini etkileyen diğer etkenler mekaniksel ve ısısal özelliklerdir. Isısal iletkenlik, ısısal genleşme sabiti ve kopma, kırılma dayanımı seramik yalıtkanın doğrudan kullanımını etkileyen malzeme özellikleridir [22].

Seramik yalıtkanların çoğu uygun bir şekilde camlar, cam seramikler, porselenler ve yoğun tek fazlı yada oksit karışımı malzemeler olarak sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırma, malzemenin dielektrik özelliklerini denetleyen, seramik içindeki camsı fazın miktarına göre yapılır. Yüksek dielektrik dayanımın gerektiği yerlerde yapıdaki camsı faz en aza indirilmelidir [22].

Yüksek gerilim porselenleri, yüzeyde yüksek parlaklık ve düzgünlük sağlayabilmek için $1350 - 1400^\circ\text{C}$ 'de sinterlenirler. Düşük kirlilikteki porselenler düşük kayıp etmenine ve yüksek dielektrik dayanımına ($\sim 13 - 18 \text{ kV/mm}$) sahip olurlar ve bu sebeple yüksek gerilim uygulamalarında kullanılırlar. İletim hatları yalıtkanları, ve yüksek gerilim akım kesicileri gibi uygulamalar ortam şartlarından kolaylıkla etkilenebilir uygulamalar olduklarından dolayı porselen yoğun, nem geçirmez ve en az seviyede mekanik çatlağa sahip olmalıdır. Bu koşullar sır kaplama ile sağlanabilir. Bu sır, kendinden oluşan sır, feldspatik sır yada yarı iletken kahverengi sır olabilir [22].

Kendinden sırlama, sert porselenin yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesiyle gözeneksiz, camsı fazın oluşmasından meydana gelir. Feldspatik sır kullanımı için uygun sır formülleri mevcuttur. Kahverengi sır, feldspatik sıra % 20 – 35 oranında kalsine edilmiş, kahverengi oksit (Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO_2) katılması ve bazı iyonları düşük oksidasyon seviyelerinde tutmak amacıyla indirgeyici ortamda sinterlenmesiyle elde edilir. Ti^{3+} , Ti^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ve Mn^{2+} , Mn^{3+} iyonlarının yan yana olmaları sırda n – tipi iletkenliği ve $\sim 10^7$ seviyelerinde yüzey yalıtkanlığı sağlar. Bu özellik, yüksek potansiyele sahip iletken ve yalıtkan arasında, iyonlaşmadan kaynaklanan akkor boşalımını azaltır [22].

Nem geçirgenliği olmayan tamamen camsı malzemeler genleşme katsayısı, üzerinde bulunduğu bünyenin genleşme katsayısından az bir miktar daha düşük seviyede olan bir sırla kaplanırlar. Böylece sır uygulamasıyla büyük bir dayanım artışı sağlanmış olur. Bu durum tamamen geçirmezlik ve donmaya karşı da dayanım verirken basma ve çekme kuvvetlerine karşı büyük bir mekanik dayanım da sağlar. Şekillendirilebilirlik istenen her şeklin elde edilmesini sağlar [23].

Metalik yüzeylerle temas bölgelerinde yarı iletken sır yada kaplama kullanılmasıyla akkor boşalımı azaltılır ve elektronik aletlerden kaynaklanan parazit giderilir [23].

Artan sıcaklıkla dielektrik özelliklerin düşmesinden dolayı 100 °C'nin altında kullanılmaları gerekmektedir [23].

Uzun mesafe elektrik iletimini ekonomik kılmak için yüksek gerilimler gerekmektedir. Bir yalıtkanın şeffaf bir sırla kaplanması herhangi bir yüzey kirlenmesine karşı yalıtkanın uğrayacağı etkileri azaltır. Sırın kendisi yalıtkan olsa da sırın yapısındaki alkali iyonların etkisiyle iletkenliği olan bir yüzey tabakası oluşabilir. Ortamdaki bağıl nemin % 50 – 90 arasında olduğu ortamlarda yalıtkanlığın düştüğü tespit edilmiştir. Kuru ortamlarda bile yalıtkan yüzeyinde gerilim eş dağılımlı değildir ve bu durum nemli ortamda oldukça değişkendir. Yüzeyde iletken bir tabakanın olması bölgesel elektrik boşalımlarına ve çok ciddi elektrik kaynak kayıplarına neden olabilir [21].

Bu sorunlar büyük ölçüde 1940'larda iletken sır kullanımıyla aşılmıştır. Yüksek gerilim yalıtkanlarının yüzeyinde iletken sır olması yalıtkan teller üzerindeki gerilim dağılımını dengeler [21].

Kullanılan ilk iletken sırlar Fe_2O_3 yanında Cr_2O_3 , CoO , CuO , NiO ve ZnO pigmentlerini içeren sırlardı. Böylece iletken spinel fazı oluşturularak yapı içerisinde eş dağılımlı olarak dağıtılmışlardır. Ancak bu sırlar özellikle elektrotlar çevresinde ortamdan kolaylıkla etkilenebilen yapıdadırlar. Sırların aşınması üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda iletken spinel fazını oluşturan oksitler arttıkça aşınmanın arttığı anlaşıldı. Sonuç olarak kimyasal aşınmaya dayanıklı baryum ferrit içeren sırlar geliştirildi [21].

İletken sır, sıra yarı iletken oksitlerin katılmasıyla da oluşturulabilir. Farklı valans seviyelerinde bulunan yarı iletken oksit iyonlarının az miktarda, safsızlık halinde oksit kafesine katılmalarıyla elde edilebilirler [21].

4, 5 ve 6 valanslı oksitlerin Fe_2O_3 kafes yapısı içine katılması yarıiletken özelliklere sahip bir sır verir. Bu bileşimlerin yüksek yalıtkanlık, ısısal genleşme dayanımları olsa da kimyasal aşınma dayanımları yeterli değildir. 1200 – 1300 °C’de kalsine edilmiş Sb_2O_3 ve SnO_2 karışımının uygun ana sıra ilavesi ile istenen iletkenlik elde edilir. SnO_2 / Sb_2O_5 sırlarında Fe_2O_3 içeren sırlara göre daha eş dağılımlı bir yalıtkanlık elde edilmiştir. SnO_2 / Sb_2O_5 sırları düşük ısısal genleşme katsayısı, yüksek mekanik dayanım, düşük sıcaklık yalıtkanlığı ve yeterli aşınma dayanımı gösterirler [21].

4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu çalışmada pigment ana bileşenleri olarak Fe_2O_3 , Cr_2O_3 ve MnO kullanılmıştır. Fe_2O_3 kaynağı olarak Samsun Bakır İşletmelerinden proses atığı ve Asil Çelik'ten tufal atığı kullanılmıştır. Cr_2O_3 kaynağı olarak Kümaş A.Ş.'den kromit, Ege Kimya'dan ferrokrom ve Merk'ten saf Cr_2O_3 kullanılmıştır. MnO kaynağı olarak Merk'ten saf MnO kullanılmıştır.

4.2 Reçetelerin Kodlanması

Çalışmada hazırlanan pigment bileşimleri iki gruba ayrılmaktadır. 1. grupta kullanılan hammaddeler:

- Fe_2O_3 kaynağı : Samsun Bakır İşletmeleri proses atığı (Kod: S)
Asil Çelik tufal atığı (Kod: T)
- Cr_2O_3 kaynağı : Kümaş A.S.'den kromit (Kod: K)
Ege Kimya'dan ferrokrom (Kod: F)
Merk'ten saf Cr_2O_3 (Kod: Cr)
- MnO kaynağı : Merk'ten saf MnO

2. grupta kullanılan hammaddeler:

- Fe_2O_3 kaynağı : Asil Çelik tufal atığı (Kod: T)
- Cr_2O_3 kaynağı : Ege Kimya'dan ferrokrom (Kod: F)
- MnO kaynağı : Merk'ten saf MnO

Buna göre 1. grup pigmentleri, KS, KT, FS, CrS, CrT olarak kodlanırlar. 2. grup pigmentleri ise, FT ve CrT olarak kodlanırlar. Bileşimlerin hepsinde kullanılan MnO 'in kaynağı aynı olduğundan herhangi bir kodlama kullanılmamıştır.

1. grup pigmentlerde kullanılan hammaddeler 2. gruba göre daha çeşitlilik göstermektedir. 1. grupta daha fazla hammaddeyle yapılan deneylerin sonuçları incelenerek istenen özelliklere daha yakın olan bileşimler seçilmiştir. 2. grubu oluşturan bu bileşimler üzerinde bileşim yüzdeleri, harman hazırlama yöntemleri ve pişirim sıcaklıkları bakımından değişiklikler yapılarak daha iyi sonuçlar elde edilmeye çalışılmıştır.

4.3 Kahverengi Pigment Üretim Yöntemi

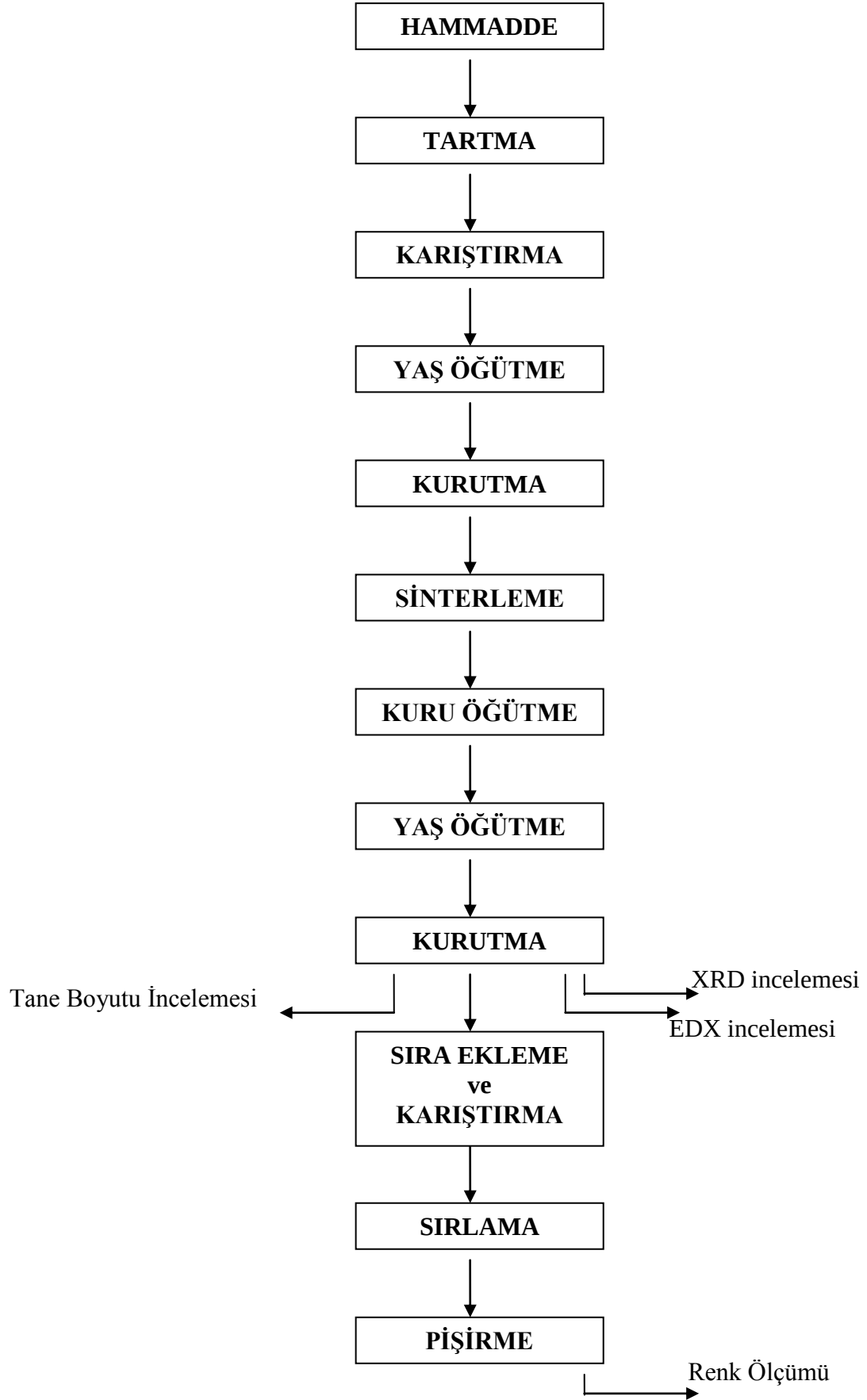
Bu çalışmada uygulanan, pigment üretiminden pigmentli sırn pişirimine kadar olan kısmı içeren akım şeması Şekil 4.1’de verilmiştir. Her iki pigment grubunun hazırlama yöntemi aşağıda anlatılmıştır.

4.3.1 Birinci grup pigmentler

1.grup pigmentlerin tamamının karıştırma ve öğütme işlemleri Al_2O_3 bilyeli porselen değirmenlerde yapıldı. Hazırlanan 100’er gramlık numuneler 200 gram su ve 200 gram bilye ile porselen değirmene konuldular. 3 saatlik karıştırma ve öğütme işleminden sonra numuneler etüvde 100 °C’de kurutuldular.

Kurutulan numuneler ardından müllit potlarda 1300 °C’de sinterleme işlemine tabi tutuldu. Sinterleme işleminde fırının çıkış hızı 500 °C’ye kadar 10 °C/dak oldu. Bu sıcaklıkta 2 dakika bekledi. Daha sonra 2 °C/dak hızla sıcaklık çıkmaya devam etti ve en yüksek sıcaklıkta 3 saat kaldı. Ardından fırın 10 °C/dak hızla soğudu. 500°C’ye kadar hacimde önemli ölçüde değişikliğe neden olacak faz değişimleri olamayacağı düşünüldüğü için nispeten hızlı bir ısınma süreci uygulandı. Bu sıcaklıktan 1300 °C’ye kadar daha tedbirli bir süreç için daha düşük bir ısıtma hızı uygulandı. 500 °C’de 2 dakikalık bekleme süresi, iki süreç arasında fırının ısısal dengeye gelmesini sağlamak amacıyla uygulandı.

Sinterlenen numuneler halkalı değirmende kırılarak kuru öğütmeye tabi tutuldu ve ardından yine alümina bilyeli porselen değirmende 200 gram su ve 200 gram bilye ile 1 saat öğütüldüler. Öğütülen numuneler tekrar etüvde 100 °C’de kurutuldular.



Şekil 4.1: Pigment Üretimi ve Uygulamasına Ait Akım Şeması

4.3.2 İkinci grup pigmentler

2. grup pigment bileşimlerinin her ikisinde de (FT, CrT) içeriklerin yüzde miktarlarında oynama yapılarak birer bileşim daha elde edildi. Elde edilen yeni bileşimlerin hazırlanmasında porselen değirmen ve alümina bilyeler yerine alümina değirmen ve zirkon bilyeler kullanıldı. Böylece pigment bileşiminin dışarıdan kirlenmesinin önüne geçilmeye çalışıldı. Hazırlanan 100 gramlık numuneler alümine değirmenlere 200 gram su ve 150 gram bilye ile konularak 1 saat düzlemsel değirmende öğütüldüler ve daha sonra etüvde 100 °C’de kurutuldular.

Her bir numune 1250 ve 1300 °C olmak üzere iki sıcaklıkta alümina potalarda sinterlendi. Sinterleme işleminde fırının çıkış hızı 500 °C’ye kadar 10 °C/dak oldu ve bu sıcaklıkta 2 dakika bekledi. Daha sonra 2 °C/dak hızla sıcaklık çıkmaya devam etti ve en yüksek sıcaklıkta 3 saat kaldı. Ardından fırın 10 °C/dak hızla soğudu.

Daha sonra numuneler halkalı değirmende kırılıp öğütüldüler ve alümina değirmende 40 dakika sulu öğütüldükten sonra etüvde 100 °C’de kurutuldular. Diğer bileşimlerin hazırlanma yöntemi 1. grupta anlatıldığı gibi olmuştur.

Hazırlanması tamamlanan pigmentler daha önce Ankara Seramik’ten sağlanan ve ticari amaçla kullanılan şeffaf sıra, kuru maddeye %12 oranın da ilave edildi ve karıştırıldı. Karıştırma işlemi eş dağılımı sağlayacak kısa sürelerde porselen değirmenlerde yapıldı.

Sırlama işlemi Ankara Seramik’ten sağlanan ve ticari amaçla kullanılan pişmemiş yalıtkan bünyelerde uygulandı. Sırlanan bünyeler daha sonra Ankara Seramik’in kendi fırınlarında gerçekleştirildi.

4.4 Kullanılan Cihazlar

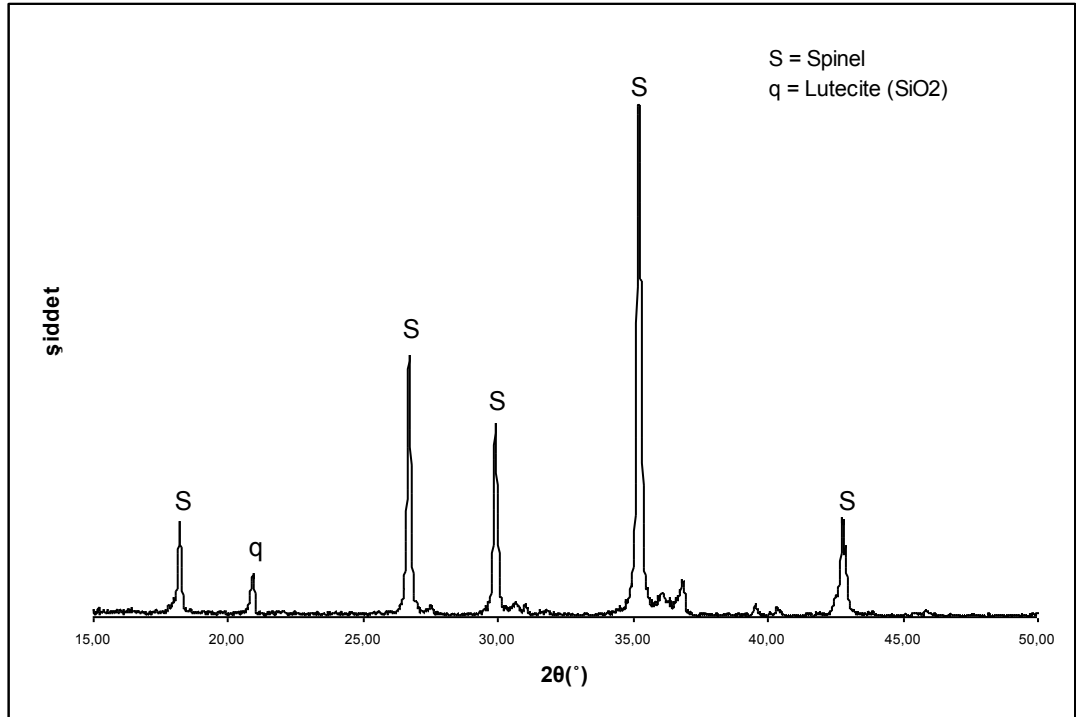
Hammadde tartımları Sortorius marka hassas terazi ile yapıldı. Tartılan hammaddeler Al_2O_3 bilyeli 500 gramlık porselen değirmenlerde ve zirkon bilyeli 500 gramlık Al_2O_3 değirmenlerde karıştırıldı ve öğütüldü. Kurutma işlemi Nüve FN – 500 marka etüvde yapıldı. Sinterleme işlemi için Nabertherm marka fırın kullanıldı. Sinterleme işlemi sonrası yapılan kuru öğütme işlemi Ünal Makine Sanayi üretimi halkalı değirmende gerçekleştirildi. Faz incelemesi Rigaku marka X – ışınları difraktometre (XRD) cihazıyla yapıldı. Karışım halindeki tozların ve sinterlendikten sonra elde

edilmiş olan pigmentlerin kimyasal incelemeleri taramalı elektron mikroskopuna (SEM) bağılı enerji saçılımlı X – ışınları spektrometresi (EDX) ile saptandı. Çıkış noktası olarak alınan ticari pigmentin kimyasal analizi ayrıca X – ışınları fotometresi (XRF) yöntemi ile Kale Maden şirketinden elde edilmiştir. Tozların sinterleme öncesi ve sonrasına ait tane boyutu incelemeleri İstanbul, Avcılar, Haramidere Sanayi Sitesinde bulunan Ar-Ge Kimya Ltd. Şti.’de BT – 9300H düzeneğiyle gerçekleştirildi. Hazırlanan pigmentler sırla karıştırıldıktan sonra sırlanan yalıtkan bünyeler Ankara, Sincan’da bulunan Ankara Seramik Firmasındaki fırınlarda pişirildi. Daha sonra pişen numunelerin renk incelemeleri Minolta marka renk ölçüm cihazında gerçekleştirildi.

5 DENEYSEL SONUÇLAR

5.1 Ticari Pigmentin Karakterizasyonu

Çalışma boyunca renk ve yüzey özellikleri elde edilmeye çalışılan ve Ankara Seramik'te kullanılan ticari pigmentin kimyasal içeriğini belirlemek amacıyla X – ışınları fotometresi (XRF) sonuçları Tablo 5.1'de verilmiştir. Bunun yanında ticari pigmentin EDX incelemesi sonucunda belirlenen kimyasal içeriği de yine Tablo 5.1'de verilmiştir. Pigmentin içerdiği fazları belirten XRD inceleme sonucu Şekil 5.1'dedir.

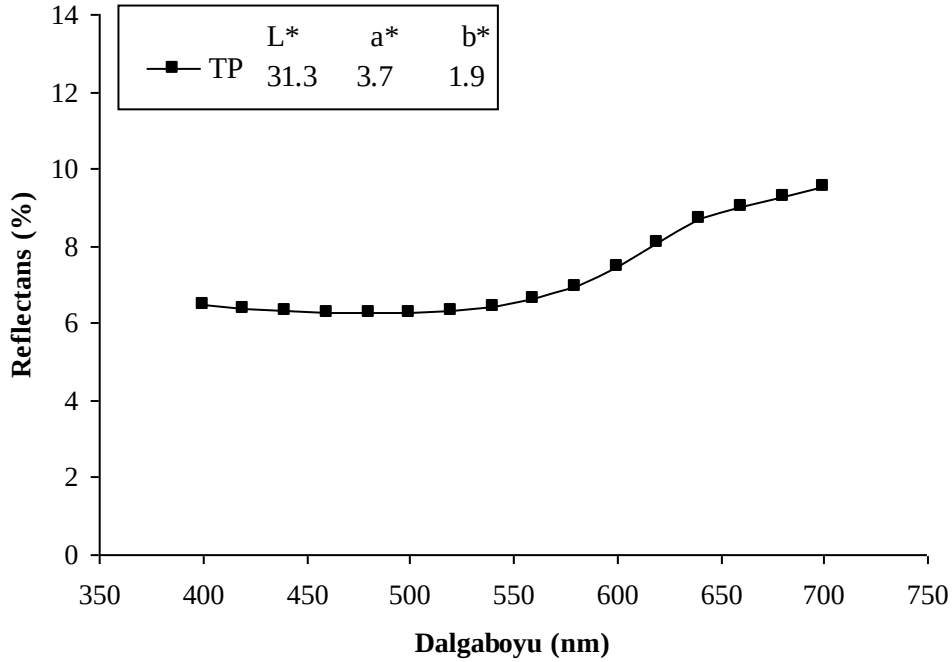


Şekil 5.1: Ticari Pigmentin XRD Verisi.

Tablo 5.1: Ticari Pigmentin XRF ve EDX İle Belirlenen Kimyasal Bileşimi (%).

Ticari Pigment	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
XFR	0,1	3,72	11,72	23,83	32,04	26,74
EDX	0,10	3,59	25,39	22,18	27,74	21,00

Ticari amaçla kullanılan pigmentin kullanıldığı bir elektroporselen üzerinde yapılan renk ölçüm sonucu ve L* a* b* değerleri Şekil 5.2’de verilmiştir.

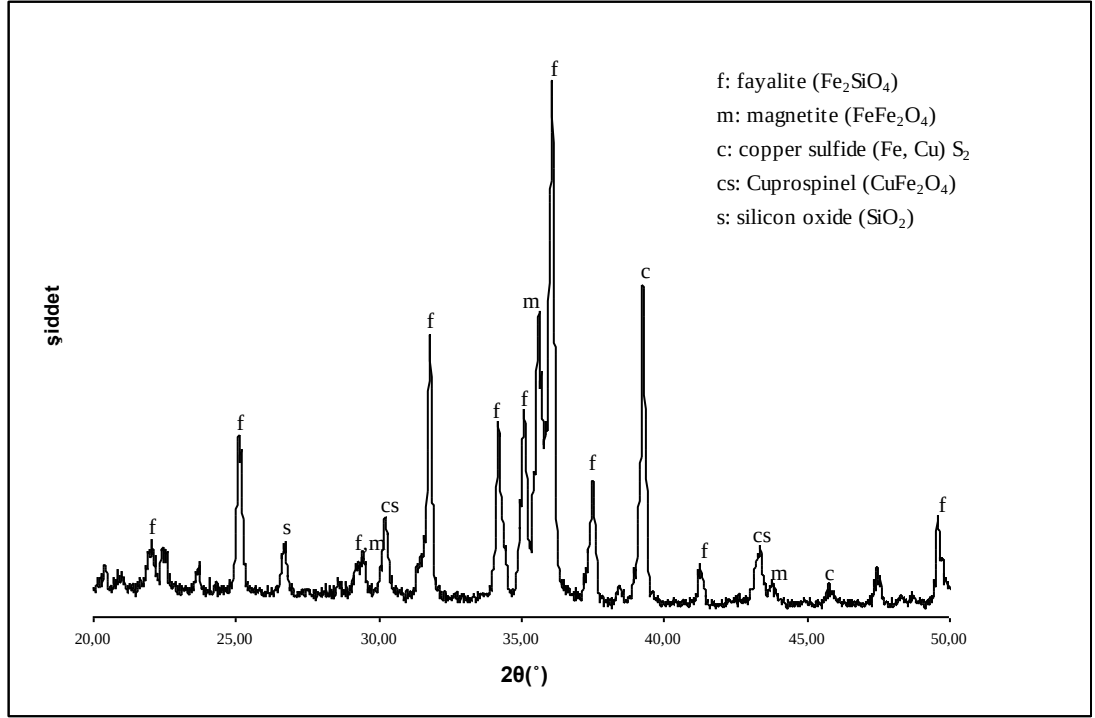


Şekil 5.2: Ticari Pigmentin Renk Grafiği ve L* a* b* Değerleri.

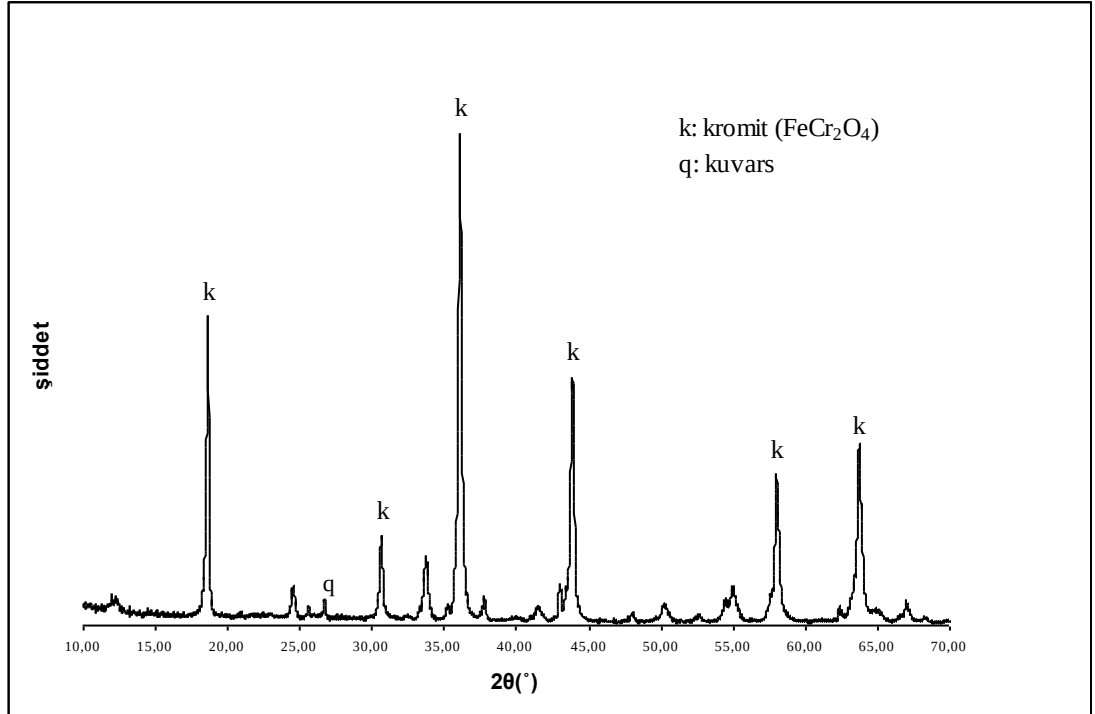
5.2 Hammaddelerin Karakterizasyonu

Bu çalışmada Fe₂O₃ kaynağı olarak Samsun Bakır İşletmeleri proses atığı ve tufal, Cr₂O₃ kaynağı olarak ferrokrom, kromit ve saf Cr₂O₃, MnO kaynağı olarak da saf MnO kullanılmıştır. Kullanılan bu hammaddelerin kimyasal bileşimlerini saptamak amacıyla EDX incelemeleri yapılmıştır. EDX incelemelerinden elde edilen verilere göre Samsun üretim atığı, tufal, ferrokrom, saf Cr₂O₃ ve saf MnO'nin kimyasal

bileşimleri Tablo 5.2’de verilirken Samsun Bakır işletmeleri proses atığı ve tufalin XRD inceleme sonuçları Şekil 5.3 ve 5.4’de verilmiştir.



Şekil 5.3: Samsun Bakır İşletmeleri Proses Atığının XRD Verisi.



Şekil 5.4: Kromitin XRD Verisi.

Tablo 5.2: Kullanılan Hammaddelerin EDX İncelemeleri Sonucu Elde Edilen Kimyasal Bileşimleri (%).

Hammaddeler	Samsun Üretim Atığı	Tufal	Ferrokrom	Kromit	Saf Cr ₂ O ₃	Saf MnO
Fe ₂ O ₃	58,20	95,87	28,14	13,45		12,33
Cr ₂ O ₃		0,84	69,51	46,51	99,99	0,12
MnO		0,61				77,55
SiO ₂	33,60	2,68	2,35	4,78		4,06
Al ₂ O ₃	1,87			12,25		4,54
MgO	0,36			22,61		
ZnO	3,42			0,2		
CaO	0,59			0,2		
CuO	1,39					
K ₂ O	0,29					0,75
Na ₂ O	0,27					
TiO ₂						0,65

5.3 Birinci Grup Pigmentler

Birinci grup pigmentlerin hazırlanmasında kullanılan hammaddeler Samsun Bakır İşletmeleri proses atığı, tufal, ferrokrom, kromit, saf Cr₂O₃ ve MnO'dur. Pigment karışımlarının hazırlanmasında çıkış noktası olarak alınan ticari pigmentin ve hammaddelerin yukarıda verilmiş olan kimyasal içeriklerinden hareketle 5 ana karışım hazırlandı. Her bir karışım da MnO miktarı sabit kalmakla birlikte, Cr₂O₃ kaynağının miktarı %4 artırılırken Fe₂O₃ kaynağının miktarı %4 azaltıldı ve Cr₂O₃

kaynağının miktarı %4 azaltılırken Fe_2O_3 kaynağının miktarı %4 artırıldı. Böylece her bir ana karışımdan 3'er tane olmak üzere toplam 15 farklı karışım elde edildi. Tablo 5.3'de karışımların hammaddelere göre yüzde bileşimleri verilirken Tablo 5.4'de hesaplanmış kimyasal bileşimleri verilmiştir.

Tablo 5.3: Birinci Grup Pigmentlerinin Hammaddelere Göre % Ağırlık Bileşimleri.

Pigment Kodu	Samsun Atığı	Tufal	Ferrokrom	Kromit	Saf Cr_2O_3	MnO
K.S.1	33			40		27
K.S.2	29			44		27
K.S.3	25			48		27
K.T.1		23		46		31
K.T.2		19		50		31
K.T.3		15		54		31
F.S.1	35		32			33
F.S.2	31		36			33
F.S.3	27		40			33
Cr.S.1	49				19	32
Cr.S.2	45				23	32
Cr.S.3	41				27	32
Cr.T.1		36			25	39
Cr.T.2		32			29	39
Cr.T.3		28			33	39

Tablo 5.4: Birinci Grup Pigmentlerinin Sinterleme Öncesi Hesaplanan Kimyasal Bileşimleri.

	Pigment kodu	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CuO CaO K ₂ O Na ₂ O
Kromit S.A. MnO	K.S.1	18,60	24,59	27	13	5,52	9,16	0,88
	K.S.2	20,46	22,80	27	11,85	5,93	10,05	0,81
	K.S.3	22,32	21,01	27	10,69	6,35	10,95	0,74
Kromit Tufal MnO	K.T.1	21,39	28,96	31	2,20	5,63	10,40	0,18
	K.T.2	23,25	25,53	31	2,39	6,12	11,30	0,2
	K.T.3	25,12	22,11	31	2,58	6,61	12,21	0,22
Ferrokrom S.A. MnO	F.S.1	22,24	29,37	33	12,51	0,65		1,01
	F.S.2	25,02	28,17	33	11,26	0,58		0,90
	F.S.3	27,80	26,97	33	10,01	0,50		0,78
Cr ₂ O ₃ S.A. MnO	Cr.S.1	19	28,52	32	16,46	0,92		1,42
	Cr.S.2	23	26,19	32	15,12	0,84		1,30
	Cr.S.3	27	23,86	32	13,78	0,77		1,19
Cr ₂ O ₃ Tufal MnO	Cr.T.1	25	36	39				
	Cr.T.2	29	32	39				
	Cr.T.3	33	28	39				
Ticari Pigment		22,18	21,00	27,74	25,39	3,59	0,10	

Her bir ana karışımda ticari pigment göz önünde bulundurularak içeriği hesaplanmış olanlar 2 numaralı karışımlardır. Hazırlanan birinci grup karışımların 1300 °C’de sinterlenmeleri sonrasında elde edilen pigmentlerin kimyasal içerikleri EDX incelemeleri sonucunda Tablo 5.5’de verilmiştir. EDX incelemeleri sadece her ana grubun 2. karışımları üzerinde yapılmıştır. Sırla karıştırılıp pişirilmeye hazır olan pigmentlerin tane boyutları Tablo 5.6’da verilmiştir.

Tablo 5.5: Birinci Grup Pigmentlerin Sinterleme Sonrası EDX İncelemeleri (Sadece 2’ler).

Pigment	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	ZnO
K.S.2	18,65	22,47	16,68	19,93	13,95	7,41	0,91	
K.T.2	22,52	28,82	22,30	4,46	12,22	9,10	0,58	
F.S.2	27,00	25,20	20,12	19,12	7,5		0,5	0,61
Cr.S.2	24,27	31,22	22,86	17,67	2,66	0,24	1,04	
Cr.T.2	27,47	31,86	24,79	8,58	6,86		0,40	
Ticari Pigment	22,18	21,00	27,74	25,39	3,59	0,10		

Hazırlanan pigmentler Ankara Seramik’ten sağlanan şeffaf sırlara %12 oranında ilave edilerek bilyeli değirmenlerde 30 dakika karıştırıldı. Şeffaf sırdaki pigment oranı ticari üretimde uygulanan ile aynıdır.

Sırlanan numuneler Ankara Seramik fırınlarında pişirilmeye tabi tutuldular. Pişirme ticari amaçla üretilen diğer yalıtkan ürünlere uygulanan koşullarda gerçekleştirildi. Kapalı tip fırınlarda gerçekleştirilen pişirme 48 saatte tamamlandı. Pişirmenin ilk aşamasında 1080 °C’ye kadar oksitleyici atmosfer kullanılırken bu sıcaklıktan en yüksek sıcaklık olan 1300 °C’ye kadar indirgeyici atmosfer kullanıldı.

Tablo 5.6: Birinci Grup Pigmentlerin Tane Boyutu İncelemeleri.

Pigment kodu	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
K.S.1	1,53	5,33	12,00
K.S.2	0,77	1,54	2,41
K.S.3	1,83	6,69	15,46
K.T.1	1,47	4,45	9,14
K.T.2	1,40	4,42	9,36
K.T.3	0,82	1,59	2,66
F.S.1	0,85	1,74	2,80
F.S.2	1,36	4,02	8,14
F.S.3	4,02	11,77	23,53
Cr.S.1	2,81	7,37	13,76
Cr.S.2	2,24	5,80	10,78
Cr.S.3	5,34	14,13	26,57
Cr.T.1	2,70	6,39	11,19
Cr.T.2	2,14	5,40	9,86
Cr.T.3	1,54	4,35	8,55
Ticari Pigment	0,77	1,36	1,97

Fırınlama sonrasında elde edilen numunelerin renkleri ve karşılaştırma amacıyla Ankara Seramik'te üretilmiş olan bir numunenin $L^*a^*b^*$ değerleri Tablo 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.7: Birinci Grup Pigmentlerin L* a* b* Değerleri.

	L*	a*	b*	ΔE
Ticari Pigment	30.1	2.9	0.1	
K.S.1	32.1	1.4	-0.7	2.6
K.S.2	30.7	2.6	1.3	1.4
K.S.3	30.0	2.8	2.1	2.1
K.T.2	30.7	1.9	0.6	1.4
K.T.3	30.2	3.5	2.6	2.6
F.S.1	30.8	1.8	-0.1	1.4
F.S.2	29.9	1.9	0.0	1.0
F.S.3	30.1	2.7	1.6	1.6
Cr.S.1	33.3	1.0	0.1	3.8
Cr.S.2	31.9	1.0	-0.4	2.7
Cr.S.3	32.4	0.9	-1.0	3.3
Cr.T.1	31.7	1.1	-1.6	2.9
Cr.T.2	31.1	1.4	-0.6	2.0
Cr.T.3	30.7	2.5	0.2	0.8

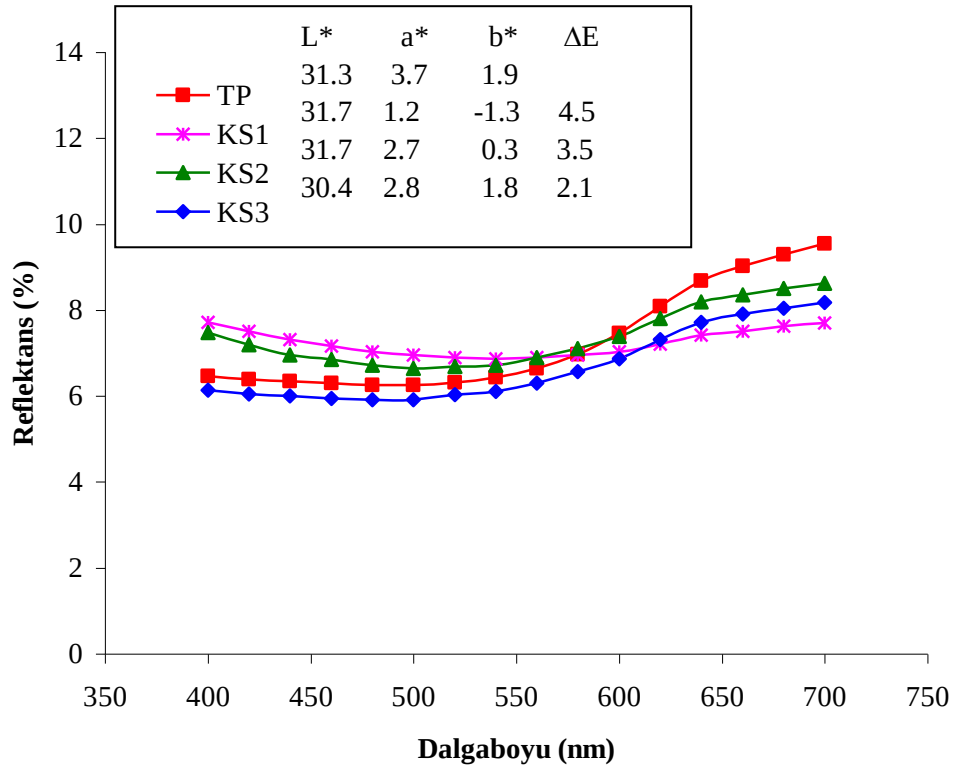
5.3.1 Kromit – Samsun Atığı – MnO grubu pigmentler

KS grubu pigmentlerin renk değerlerine bakıldığında KS1'den KS3'e doğru Cr_2O_3 miktarı arttıkça ve Fe_2O_3 değeri düştükçe L^* değeri yani parlaklık düşmekte ve KS3'te ticari pigmentin L^* değerine ulaşılmaktadır. Aynı şekilde a^* değeri artarak renkteki kırmızı karakter artmakta ve ticari pigmentin değerlerine ulaşmaktadır. Fakat aynı zamanda b^* değeri de artmakta ve rengin daha açık kahverengi olduğu görülmektedir (Şekil 5.5). Renk grafiğinden de KS2 ticari pigmente yakın renk değerleri vermektedir fakat yüzeyde görülen kristallenme daha mat bir görünüm vermektedir.

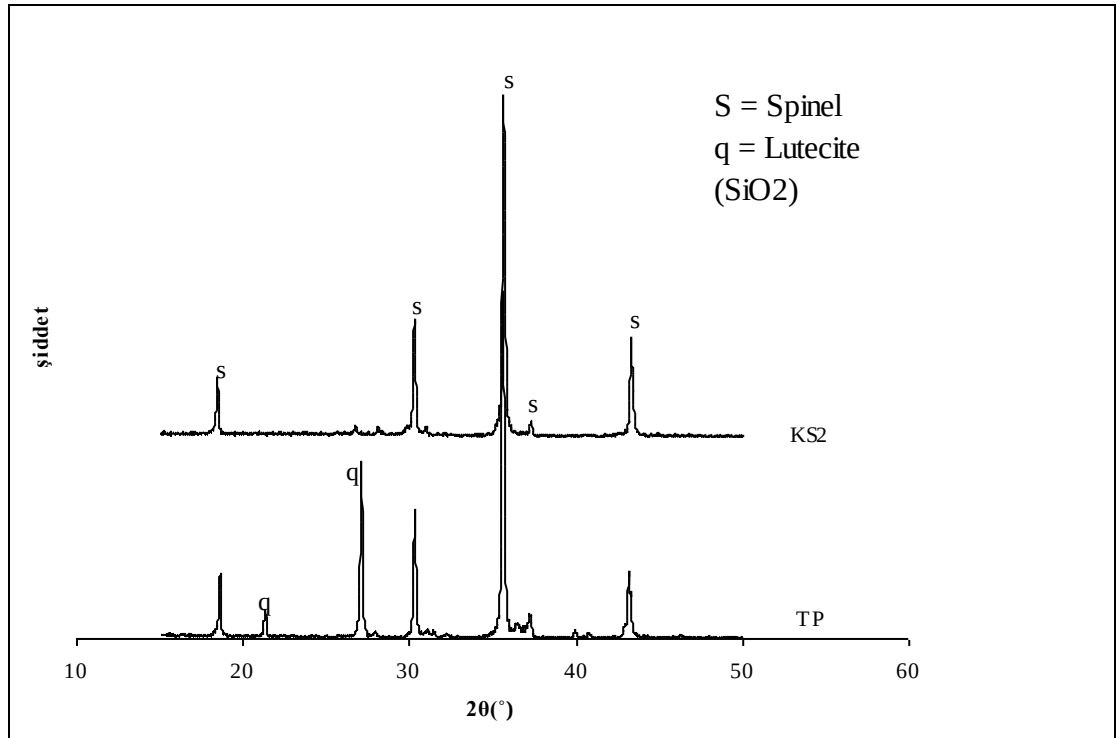
KS grubunun tane boyut dağılımlarından öğütmeden en iyi verimin KS2'den alındığı anlaşılmaktadır. Diğerlerine göre tane boyut dağılımı ticari pigment gibi daha dar aralıkta ve boyut ticari pigmente çok yakındır. KS1 ve KS3'ün tane boyutları KS2'den daha büyük yapıda ve boyut dağılımı daha geniş aralıktadır (Tablo 5.6). XRD verilerinden KS2'de spinel yapının oluştuğu görülmekte fakat lutesit fazı görülmemektedir (Şekil 5.7).



Şekil 5.5: Ticari Pigment ve KS Grubu Pigmentleri. Üstte Ticari Pigment, Altta Sırası İle KS1, KS2 ve KS3'ün Elektroporselen Sırında Oluşturduğu Renkler.



Şekil 5.6: Ticari Pigment ve KS Grubu Pigmentlerinin Şeffaf Sırda Oluşturdukları Renklerin Grafikleri.



Şekil 5.7: KS2 ve Ticari Pigmentin XRD Verileri.

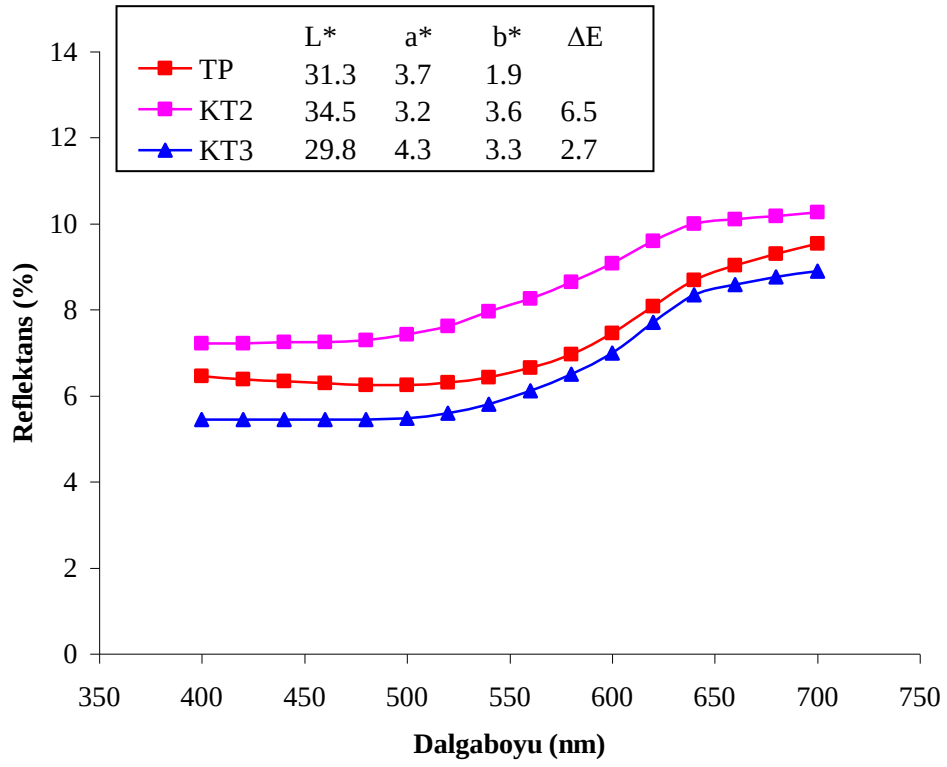
5.3.4 Kromit – Tufal – MnO grubu pigmentler

KT grubu pigmentlerinde bileşimdeki Cr_2O_3 miktarı artıp Fe_2O_3 miktarı azalırken L^* değerinde fazla bir değişiklik olmamaktadır. KS grubunda olduğu gibi a^* ve b^* değerleri artmakta ve ticari pigmentin değerlerine yakın olmaktadır. Bununla birlikte renk değerlerinde KS grubuna göre artış görülmekte daha kırmızı ve sarı değerler elde edilmektedir. (Tablo 5.7). Bunun nedeni içeriğinde birçok yabancı oksit bulunan Samsun atığı yerine tufal kullanılarak bileşimde daha fazla Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 bulunabilmesidir. Buna rağmen kromitten gelen yabancı oksitler az da olsa karistallenmeye neden olmaktadır.

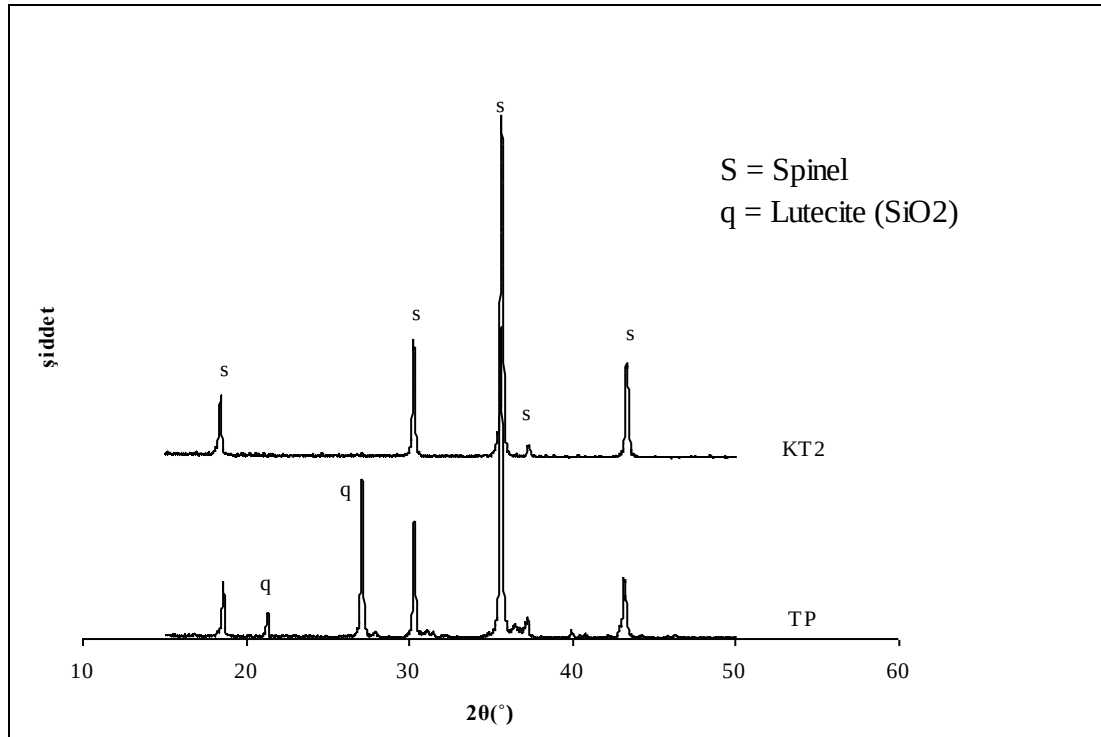
Bu grupta öğütmede en uygun tane boyutu ve dağılımı KT3'te elde edilmiştir. KT1 ve KT2'de tane boyutları daha büyük ve dağılımları daha geniş aralıktayken KT3 ticari pigmente daha yakın değerler vermektedir. Bu durum renk grafiğinde de görülmektedir. Renk değerlerinde fark olsa da renk karakteristiği ticari pigmente oldukça yakındır (Şekil 5.9). KT grubu pigmentlerde spinel fazın elde edildiği XRD verilerinde görülmektedir (Şekil 5.10).



Şekil 5.8: Ticari Pigment ve KT Grubu Pigmentleri. Üstte Ticari Pigment, Altta Sırası İle KT2 Ve KT3'ün Elektroporselen Sırında Oluşturduğu Renkler.



Şekil 5.9: Ticari Pigment ve KT Grubu Pigmentlerinin Şeffaf Sırda Oluşturdukları Renklerin Grafikleri.



Şekil 5.10: KT2 ve Ticari Pigmentin XRD Verileri.

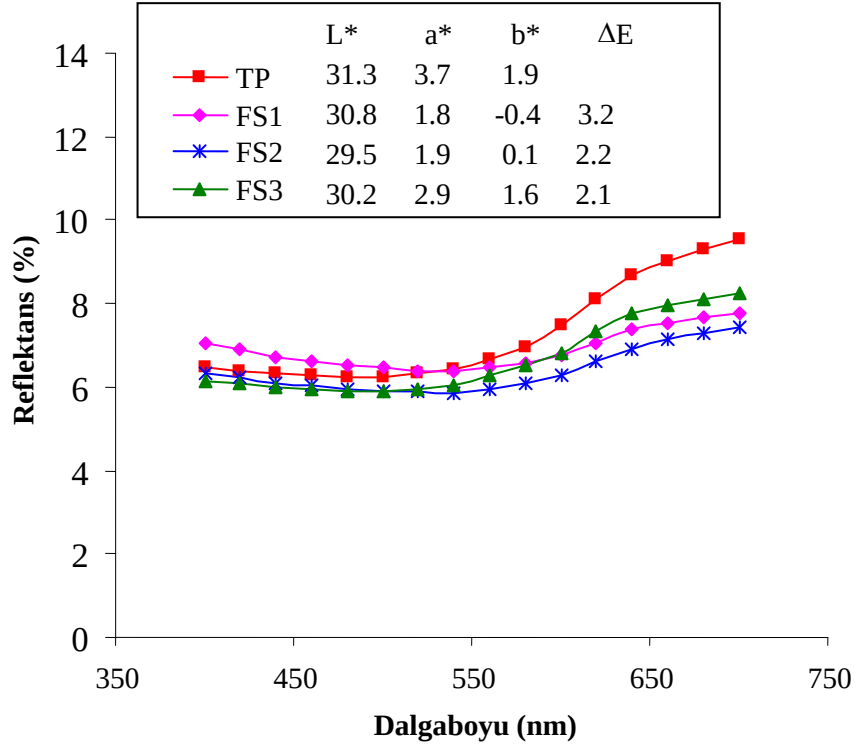
5.3.2 Ferrokrom – Samsun Atığı – MnO grubu pigmentler

FS grubu pigmentlerde Cr_2O_3 artar Fe_2O_3 azalırken parlaklık fazla değişmemekte bununla birlikte a^* ve b^* değerleri nispeten artmaktadır. FS1 ve FS2'nin renk karakteristikleri birbirlerine daha yakın olmakla birlikte a^* değerleri daha düşük yani renk yeşile daha yakındır. FS3'de renk daha sarı değer vermekle birlikte karakteristiği ticari pigmentinkine daha yakındır (Şekil 5.12).

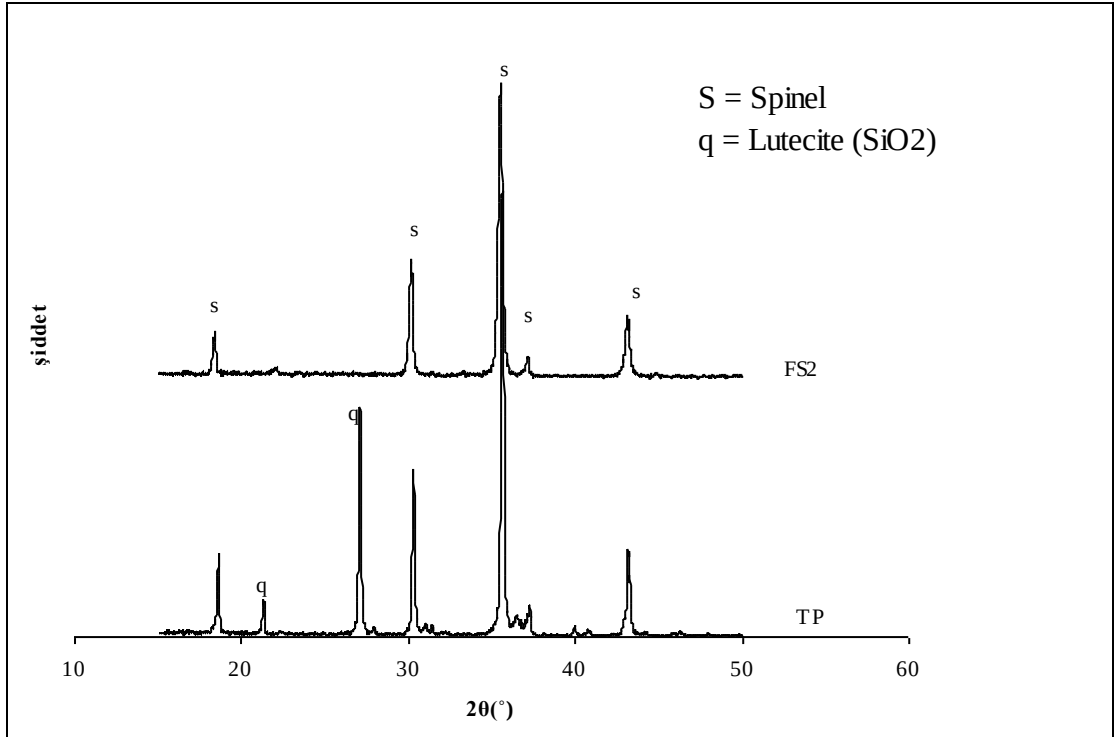
Tane boyutlarına bakıldığında bileşimdeki ferrokrom miktarı arttıkça tane boyutunun arttığı ve tane boyutu dağılım aralığının genişlediği açıkça görülür (Tablo 5.6). Buradan ferrokromun sert bir malzeme olduğu ve miktarının artışıyla öğütme süresinin de artması gerektiği ortaya çıkar. Fakat FS3 için daha uzun öğütme süreleri gerekirken FS1 için ise daha kısa süre gerektiği anlaşılmaktadır. Tane boyutunun büyük kalması sinterlemeyi etkileyerek nihai renge etki eder. Ancak XRD verisinden FS grubu pigmentlerinde spinel fazın elde edildiği görülmektedir (Şekil 5.13).



Şekil 5.11: Ticari Pigment ve FS Grubu Pigmentleri. Üstte Ticari Pigment, Altta Sırası İle FS1, FS2 Ve FS3'ün Elektroporselen Sırında Oluşturduğu Renkler.



Şekil 5.12: Ticari Pigment ve FS Grubu Pigmentlerinin Şeffaf Sırda Oluşturdukları Renklerin Grafikleri.



Şekil 5.13: FS2 ve Ticari Pigmentin XRD Verileri.

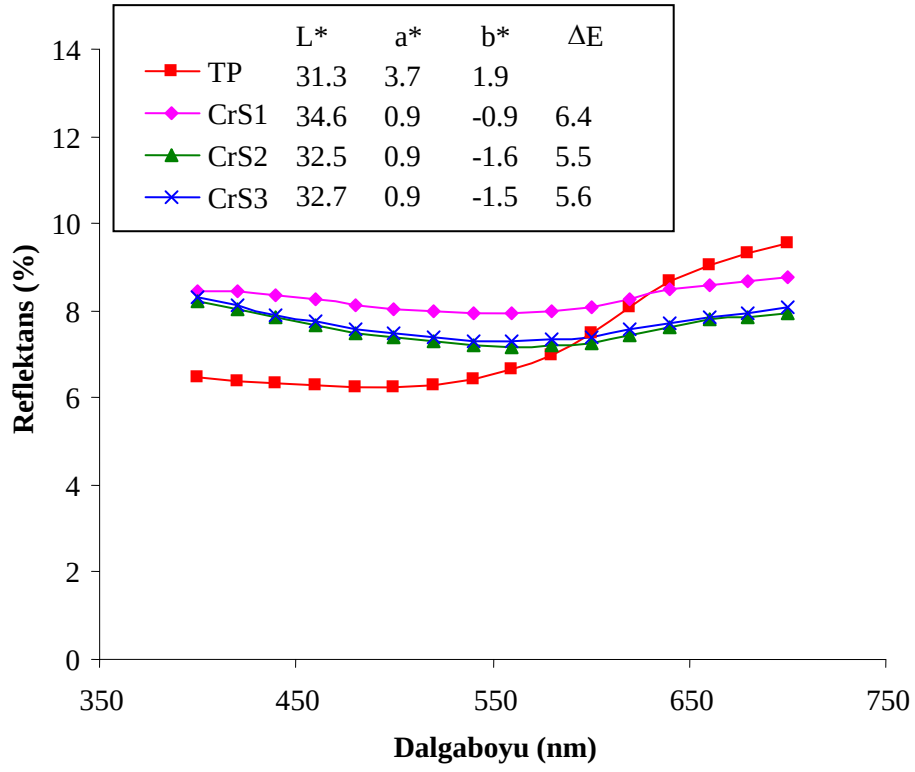
5.3.3 Cr₂O₃ – Samsun Atığı – MnO grubu pigmentler

CrS pigment grubunun renk değerlerinde Cr₂O₃ artışı ve Fe₂O₃ azalışıyla b* değerinde azalma ve eksi değerlere düşme görülüyor. Yani renk maviye, koyu görünüme kaymakta. Bunun yanında L* parlaklık değeri de diğer numunelere göre daha fazla gözükmemektedir. a* değeri değişmemekle ticari pigmente göre daha yeşil değerde kalmaktadır (Tablo 5.7). CrS2 ile CrS3'ün birbirine daha yakın olmakla birlikte renk karakteristikleri ticari pigmentten farklıdır (Şekil 5.15).

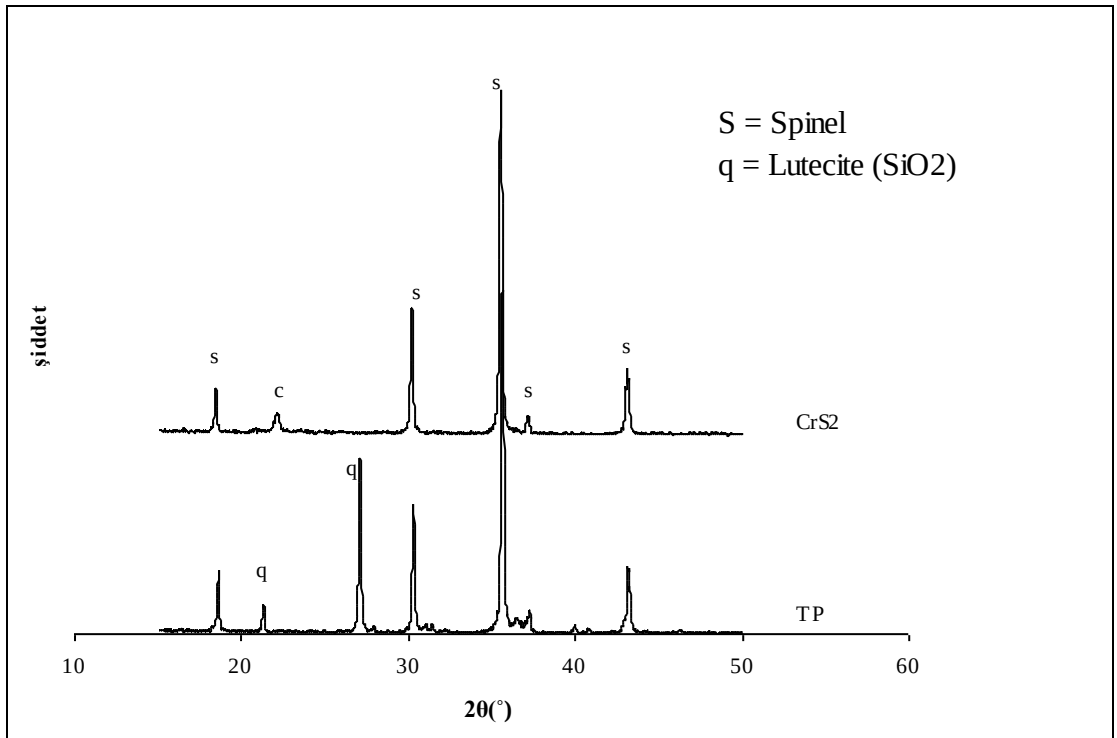
Grubun tane boyutları ve tane boyut dağılım aralıkları ticari pigmente göre daha büyüktür (Tablo 5.6). Bununla birlikte CrS grubu pigmentlerde spinel yapı oluşmuştur (Şekil 5.16).



Şekil 5.14: Ticari Pigment ve CrS Grubu Pigmentleri. Üstte Ticari Pigment, Altta Sırası İle CrS1, CrS2 ve CrS3'ün Elektroporselen Sırında Oluşturduğu Renkler.



Şekil 5.15: Ticari Pigment ve CrS Grubu Pigmentlerinin Şeffaf Sırda Oluşturdukları Renklerin Grafikleri.



Şekil 5.16: CrS2 ve Ticari Pigmentin XRD Verileri.

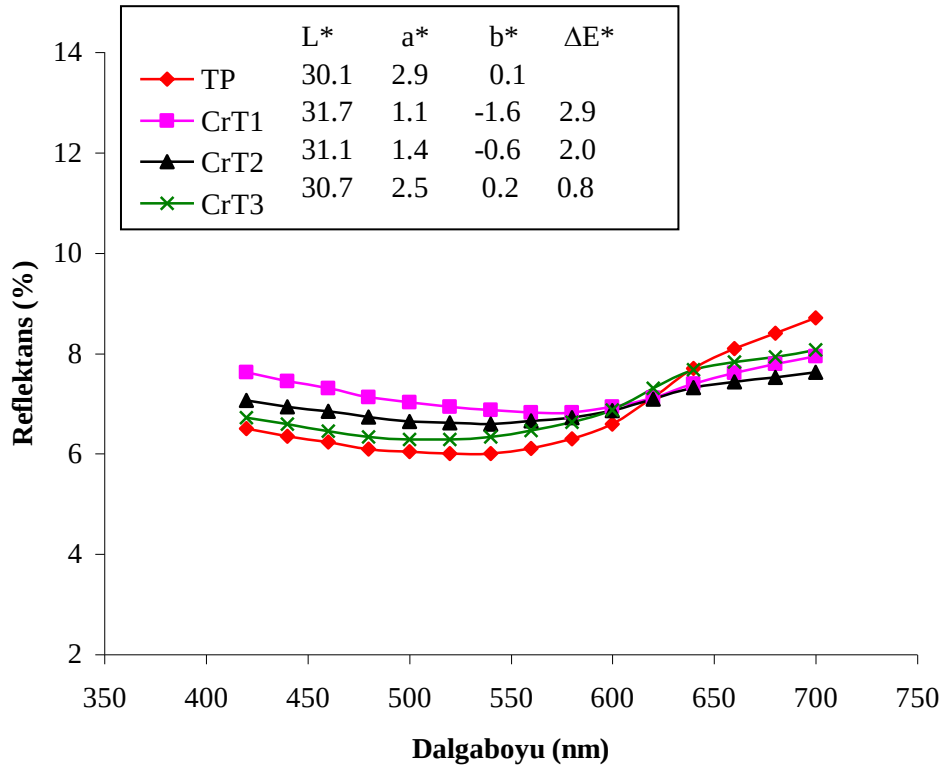
5.3.5 Cr₂O₃ – Tufal – MnO grubu pigmentler

CrT grubu pigmentlerinin renk deęerleri bileřimdeki Cr₂O₃ deęeri artıp Fe₂O₃ deęeri azalırken ticari pigmentin renk deęerlerine yaklařmaktadır. CrT1’de renk daha parlak, a* ve b* deęerleri daha dűřűk, renk daha koyu iken CrT3’te ticari pigmentin renk deęerlerine yaklařılmıřtır (Tablo 5.7). Renk karakteristięinin de CrT3’te ticari pigmente yakın olduęu gűrűlmektedir (řekil 5.18).

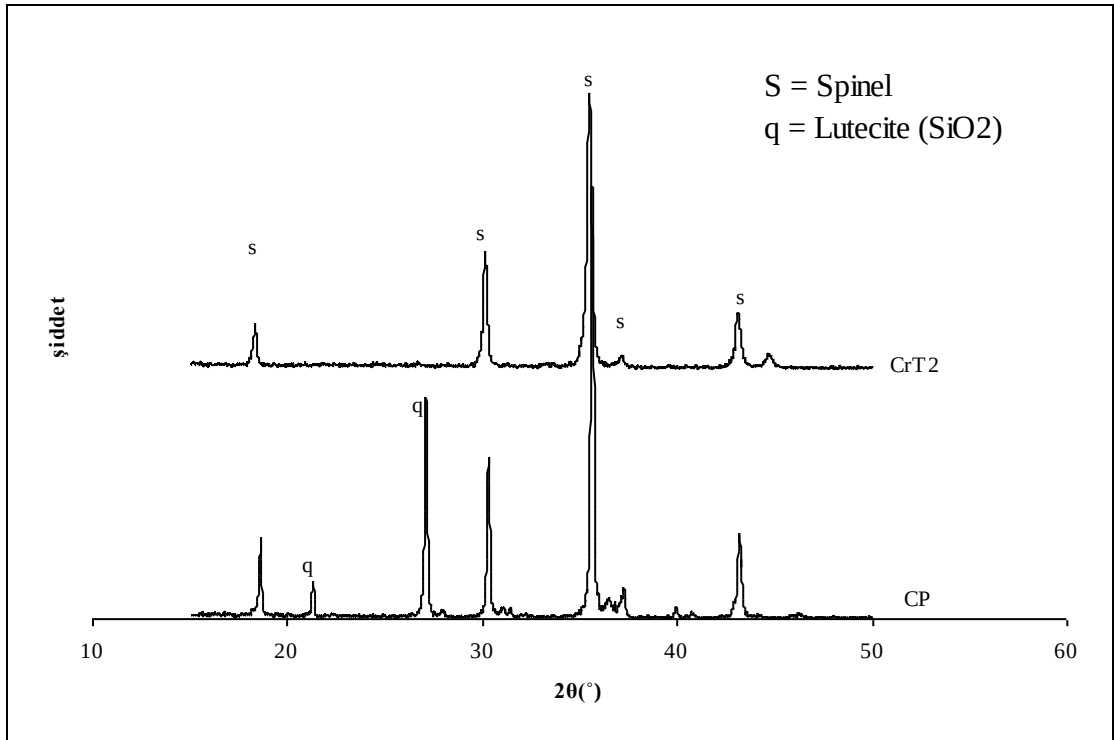
Pigment bileřiminde azalan tufal miktarıyla tane boyutu dűřmekte ve tane boyut aralıęı daralmaktadır (Tablo 5.6). Bununla birlikte űęűtme sűresinin uzatılmasının renk űzerinde olumlu etki yapacaęı sűylenebilir. CrT grubu pigmentlerde spinel yapının oluřturulabildięi gűrűlmektedir (řekil 5.19).



řekil 5.17: Ticari Pigment ve CrT Grubu Pigmentleri. űstte Ticari Pigment, Altta Sırası İle CrT2 ve CrT3’űn Elektroporselen Sırında Oluřturduęu Renkler.



Şekil 5.18: Ticari Pigment ve CrT Grubu Pigmentlerinin Şeffaf Sırda Oluşturdukları Renklerin Grafikleri.



Şekil 5.19: CrT2 ve Ticari Pigmentin XRD Verileri.

5.4 İkinci Grup Pigmentler

İkinci grup pigment bileşimleri birinci grup pigmentlerden alınan sonuçlara göre hazırlandı. Buna göre renk değerleri, yüzey özellikleri ve görünüş bakımından uygun özellikler gösteren Cr_2O_3 – Tufal – MnO karışımı pigmentlerin üzerinde çalışılmaya devam edildi. Hammaddelerin bileşim yüzdelerinde değişiklikler yapılırken sinterleme sıcaklığı olarak 1250 ve 1300 °C olmak üzere iki farklı sıcaklık seçildi. Bu bileşim grubunun yanında daha önceki karışımlarda bir arada kullanılmamış olan Ferrokrom – Tufal – MnO karışımı da hazırlandı. İki sinterleme sıcaklığı her iki bileşim gruplarına da uygulanarak sıcaklık farkının nihai özellikler üzerindeki etkilerinin incelenmesi amaçlandı.

Ticari pigmentin XRD verilerinde görülen ve SiO_2 – lutesit fazı olduğu anlaşılan fazı pigment bileşiminde karşılayabilmek amacıyla hazırlanan pigment bileşimine %10 oranında saf SiO_2 katarak iki farklı bileşim daha oluşturuldu.

İkinci grup pigmentlerin hazırlanmasında da ticari pigmentin XRF verilerinde elde edilen değerler çıkış noktası olarak alındı ve hammadde yüzdeleri buna göre hesaplandı.

Buradan hareketle ikinci grup pigmentlerin hazırlanmasında Cr_2O_3 kaynağı olarak ferrokrom ve saf Cr_2O_3 olmak üzere iki farklı hammadde kullanıldı. Fe_2O_3 kaynağı olarak her iki karışımda da tufal kullanıldı. Bütün bileşimlerde olduğu gibi MnO kaynağı olarak saf MnO kullanıldı. Tablo 5.8’de karışımların hammadde yüzdelerine göre bileşimleri verilmiştir.

Tablo 5.8: İkinci Grup Pigmentlerinin Hammaddeler Göre % Ağırlık Bileşimleri.

Pigment Kodu	Tufal	Ferrokrom	Saf Cr_2O_3	MnO	Sinterleme sonrası saf SiO_2
F.T.1	21	41		38	
F.T.2	16	41		43	
F.T.3	16	41		43	+%10
Cr.T.1	32		29	39	
Cr.T.2	27		29	44	
Cr.T.3	27		29	44	+%10

İkinci grup pigmentlerde ticari pigmentin XRF verilerine göre hazırlanan bileşimler FT1 ve CrT1'dir. FT1 bileşiminde Fe_2O_3 miktarı %5 azaltılırken MnO miktarı %5 artırılarak FT2 bileşimi elde edildi. Hazırlanan FT2 pigmentine sırlama öncesi %10 oranında saf SiO_2 eklenip karıştırılmasıyla da FT3 bileşimi elde edildi.

CrT1 bileşiminde FT1'de olduğu gibi Fe_2O_3 miktarı %5 azaltılırken MnO miktarı %5 artırılarak CrT2 bileşimi elde edildi. Hazırlanan CrT2 pigmentini de sırlama öncesi %10 oranında saf SiO_2 katılmasıyla da CrT3 bileşimi elde edildi. Buna göre hazırlanan pigment bileşimlerinin sinterleme öncesi hesaplanan kimyasal bileşimleri Tablo 5.9'da verilmiştir.

Tablo 5.9: İkinci Grup Pigmentlerin Sinterleme Öncesi Hesaplanan Kimyasal Bileşimleri.

	Pigment kodu	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Sint. Sonrası saf SiO ₂
Ferrokrom Tufal – MnO	F.T.1	24,30	27,27	32,68	11,95	3,80	
	F.T.2	28,56	27,06	43,42	0,96		
	F.T.3	28,56	27,06	43,42	0,96		+%10
Cr ₂ O ₃ Tufal – MnO	Cr.T.1	30,88	34,63	29,86	2,36	2,24	
	Cr.T.2	31,01	30,38	33,71	2,87	2,02	
	Cr.T.3	31,01	30,38	33,71	2,87	2,02	+%10
Ticari Pigment		22,18	21,00	27,74	25,39	3,59	

İkinci grup pigmentlerin her birine 1250 ve 1300 °C olmak üzere iki farklı sinterleme sıcaklığı uygulanmıştır. Sinterleme normal atmosferde yapılmıştır. Fırın 500 °C'ye kadar 10 °C/dak, 500 – 1300 °C arasını 2 °C/dak hızla çıkmıştır. Soğuma 10 °C/dak hızla gerçekleşmiştir. Pigmentlerin sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası EDX verileri ile elde edilen kimyasal bileşimleri Tablo 5.10'da verilmiştir.

Tablo 5.10: İkinci Grup Pigmentlerin Sinterleme Öncesi ve Sinterleme Sonrası EDX İncelemeleri.

Pigment	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
Sinterleme öncesi FT1	21,10	24,90	25,82	15,88	11,68	0,63
FT1-1250	29,00	25,86	21,01	14,94	9,18	
FT1-1300	28,61	24,76	21,20	13,29	11,65	0,48
Sinterleme öncesi FT2	24,39	27,74	32,14	3,97	10,98	0,77
FT2-1250	32,69	28,30	27,33	2,79	8,89	
FT2-1300	31,77	27,12	26,20	3,40	10,77	0,73
Sinterleme öncesi CrT1	33,28	25,15	24,18	9,53	7,75	0,11
CrT1 1250	24,93	28,99	22,23	14,22	9,63	
CrT1 1300	27,32	27,87	27,32	5,20	11,92	0,37
Sinterleme öncesi CrT2	36,96	26,25	29,08	2,45	4,96	0,30
CrT2 1250	30,27	29,96	31,15	1,90	6,72	
CrT2 1300	28,73	29,54	29,35	2,61	9,34	0,43
Ticari Pigment	22,18	21,00	27,74	25,39	3,59	0,10

EDX sonuçlarına bakıldığında FT grubu pigment karışımlarının hepsinde sinterleme sonrası Cr₂O₃ oranı yapı içerisinde artarken MnO oranında hemen hemen aynı oranlarda düşüş görülmektedir. Cr₂O₃ ince tane boyutuna sahip en kararlı oksitlerdendir. Seramik kaplamalarda kullanılan en önemli siyah ve kahverengi pigmentler, Fe₂O₃ ve Cr₂O₃'in 1000 °C üzerinde kalsine edilmesiyle elde edilen demir – kromit spinelleridir.

CrT grubu pigment karışımlarında sinterleme sonrası Cr₂O₃ oranında düşme görülürken Fe₂O₃ oranında hafif bir artma olmaktadır. Bununla birlikte her iki grupta

pigment üretim yöntemlerindeki farklılık yapıdaki SiO_2 ve Al_2O_3 oranlarını etkilemektedir. Öğütme Al_2O_3 değirmen ve zirkon bilyelerle yapıldığında yapıdaki SiO_2 miktarı büyük ölçüde azalmaktadır. Bunun nedeni yapıya öğütme esnasında değirmenlerden SiO_2 bulaşmamasıdır. Bunun yanında aynı etki Al_2O_3 için söylenemez. Her ne kadar öğütme Al_2O_3 değirmenlerde yapılsa da Al_2O_3 miktarında bir artma görülmemekte ve hatta CrT2 grubunda bir düşme görülmektedir. Bu düşüşün nedeni de pigment karışımlarının müllit potalar yerine Al_2O_3 potalarda sinterlenmesidir.

Sinterleme sonucunda elde edilen pigmentlerin birbirlerine göre aynı koşullarda öğütülmeleri sonucu oluşan tane boyutları Tablo 5.11’de verildi. Hazırlanan pigmentlerin ticari şeffaf sır ile karıştırılması sonrasında birinci grup pigmentleri ile aynı koşullarda fırınlamaları yapıldı.

Tablo 5.11: İkinci Grup Pigmentlerin Tane Boyutu İncelemeleri (1250°C’ler).

Pigment kodu	d (0,1)	d (0,5)	d (0,9)
F.T.1	1,31	3,94	8,02
F.T.2	1,71	5,69	12,39
F.T.3	1,33	4,06	8,40
Cr.T.1	1,63	4,70	9,39
Cr.T.2	1,94	5,40	10,54
Cr.T.3	1,70	5,03	10,16
Ticari Pigment	0,77	1,36	1,97

5.4.1 1250°C’de sinterlenen Ferrokrom – Tufal – MnO grubu pigmentler

FT grubu pigment bileşimlerinden FT1 bileşimi ticari pigmente göre hesaplanmıştır. FT2’de ise MnO miktarı %5 artırılırken Fe_2O_3 miktarı %5 azaltılmıştır. Bu değişim renk değerlerine olumlu yansımış FT2’nin renk karakteristiği ticari pigmente daha yaklaşmıştır (Şekil 5.21).

Pigment bileşiminde MnO miktarının artmasıyla tane boyutu bir miktar artmış ve tane boyut aralığı da genişlemiştir. Ticari pigmentin tane boyutuna ulaşabilmek için daha fazla öğütme yapılması gerekmektedir (Tablo 5.11).

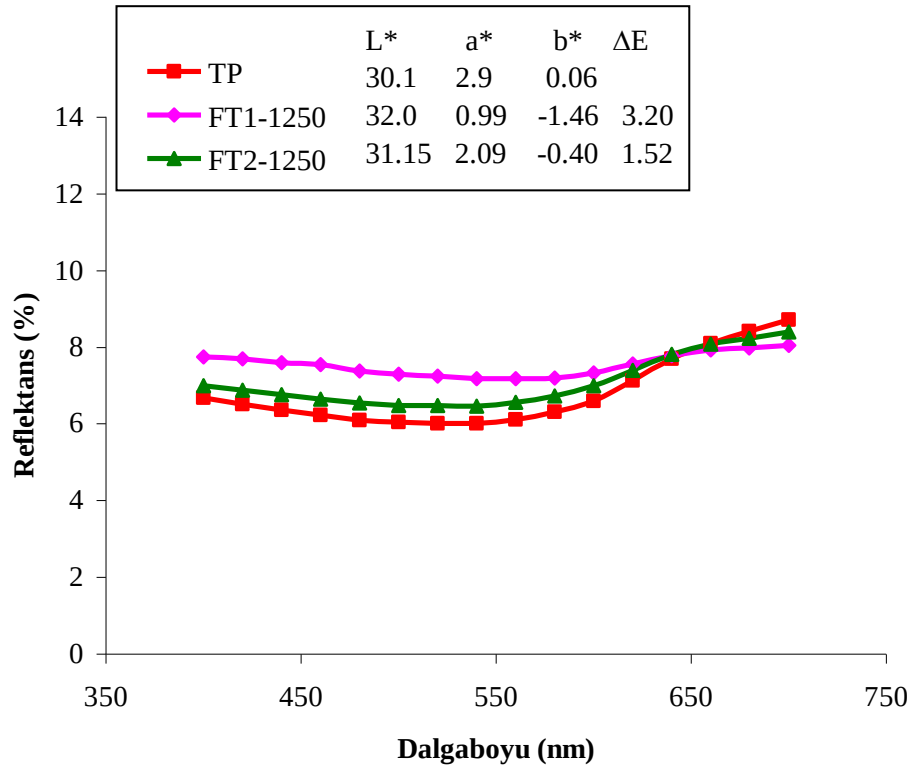
$L^*a^*b^*$ değerlerinden renk değerlerinin ticari pigmente yakın oldukları görülmektedir. Bunun yanında yüzey özellikleri diğer numunelere göre daha uygun gözükmekte kristallenme yüzeyde az görülmektedir.

FT1 pigment bileşimi porselen değirmen ve Al_2O_3 bilyelerle öğütülüp müllit potada sinterlenirken FT2, Al_2O_3 değirmen ve zirkon bilyelerle öğütülüp Al_2O_3 potada sinterlenmiştir. Bunun sonucunda bileşime dışarıdan SiO_2 bulaşmamıştır. FT2’nin daha uygun renk değerleri buna bağlanabilir.

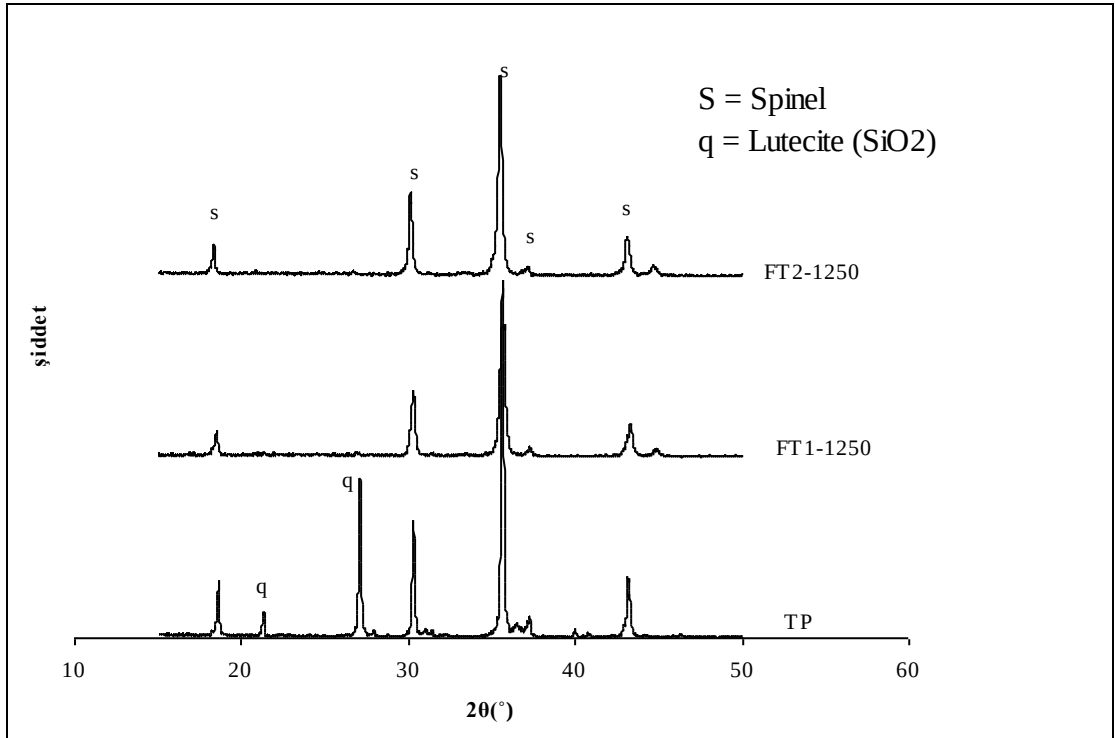
XRD verilerine bakıldığında FT1 ve FT2 pigmentlerinin 1250 °C’de spinel faza sahip oldukları görülür (Şekil 5.22).



Şekil 5.20: Sırası İle Ticari Pigment, FT1-1250 ve FT2-1250’nin Elektroporselen Sırında Oluşturduğu Renkler.



Şekil 5.21: Ticari Pigment ve FT1-1250, FT2-1250 Pigmentlerinin Şeffaf Sırda Oluşturdukları Renklerin Grafikleri.



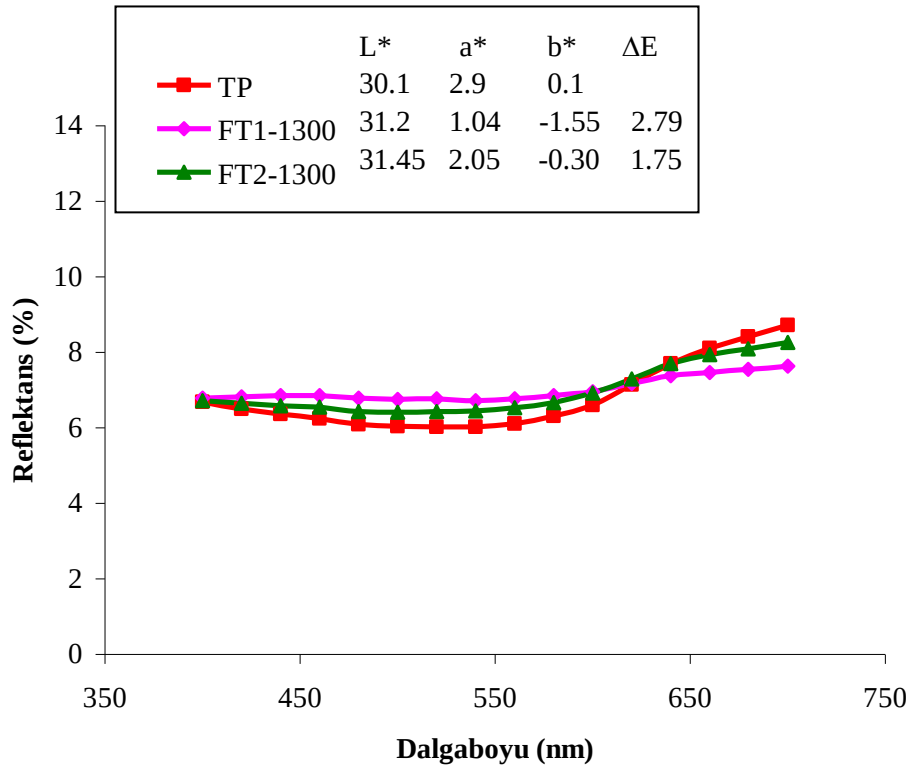
Şekil 5.22: FT1-1250, FT2-1250 ve Ticari Pigmentin XRD Verileri.

5.4.2 1300°C’de sinterlenen Ferrokrom – Tufal – MnO grubu pigmentler

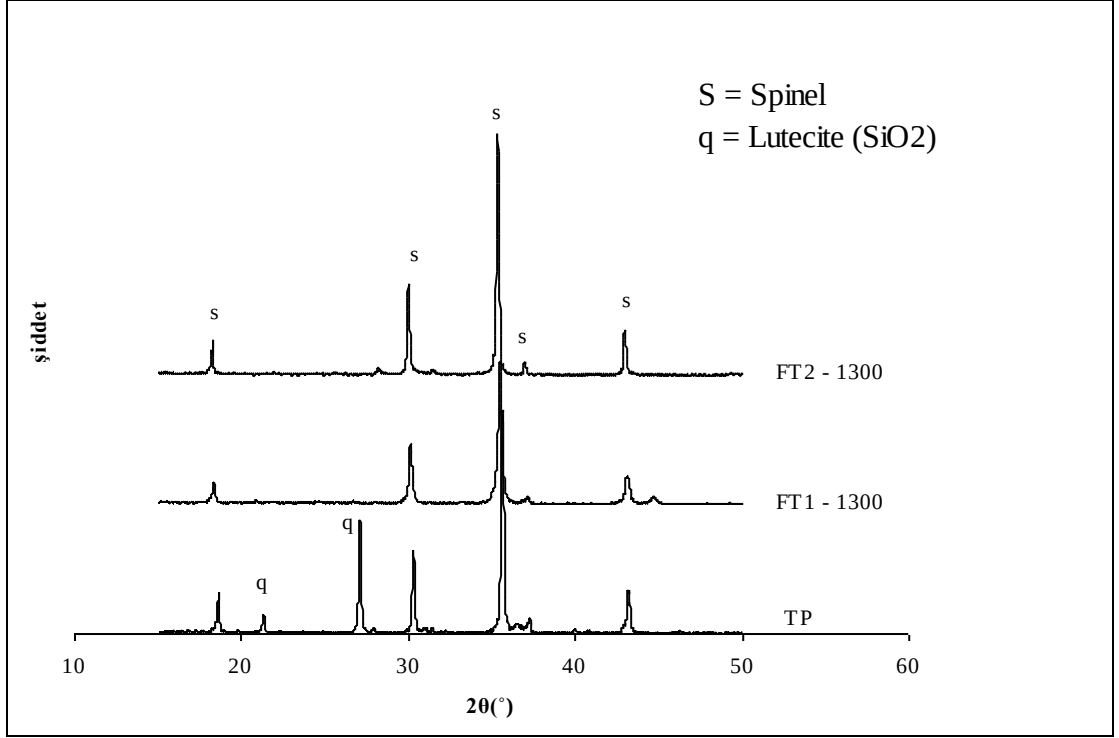
FT grubu pigmentlerin sinterlenme sıcaklığı arttığında renk değerlerinin ve renk karakteristiğinin ticari pigmente yaklaştığı görülmektedir (Şekil 5.24). Aynı zamanda burada da FT2 pigment bileşiminin üretim yöntemindeki farklılıktan dolayı daha uygun renk değerleri verdiği anlaşılmaktadır.



Şekil 5.23: Sırası İle Ticari Pigment, FT1-1300 ve FT2-1300’nin Elektroporselen Sırında Oluşturduğu Renkler.



Şekil 5.24: Ticari Pigment ve FT1-1300, FT2-1300 Pigmentlerinin Şeffaf Sırda Oluşturdukları Renklerin Grafikleri.



Şekil 5.25: FT1-1300, FT2-1300 ve Ticari Pigmentin XRD Verileri.

5.4.3 1250°C’de sinterlenen Cr₂O₃ – Tufal – MnO grubu pigmentler

CrT grubu pigment bileşimlerinde CrT1 pigment bileşimi ticari pigment bileşimi göz önünde bulundurularak hazırlandı. Bu bileşimde %5 MnO artırılıp %5 Fe₂O₃ azaltılarak CrT2 bileşimi oluşturuldu. Hazırlanan pigmente ağırlıkça %10 oranında saf SiO₂ ilave edilmesiyle CrT3 bileşimi elde edildi.

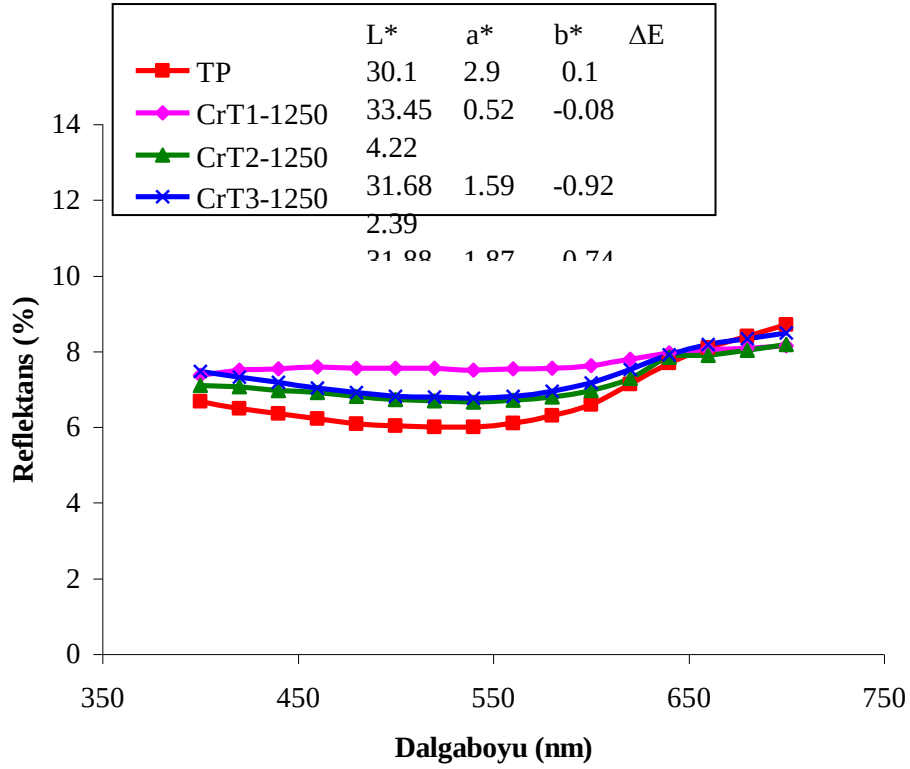
Bileşimde yapılan değişikliklerle CrT2 ve CrT3’teki renk değerlerinin ticari pigmente yaklaştığı, renk karakteristiğinin ticari pigment ile uyum gösterdiği görülmektedir (Şekil 5.27).

Bununla birlikte CrT2’ye saf SiO₂ katılmasının renk değerlerinde bir fark yaratmadığı renk grafiğinden görülmektedir. Pigmente saf SiO₂ katılmasındaki amaç pigmentin sır içersindeki dağılımını kolaylaştırmak ve eş dağılımı sağlanan pigmentin yüzeydeki kristallenmesini engellemektir. Böylece ticari pigmentin XRD verisinde görülen lutesit fazını karşılamak amaçlandı.

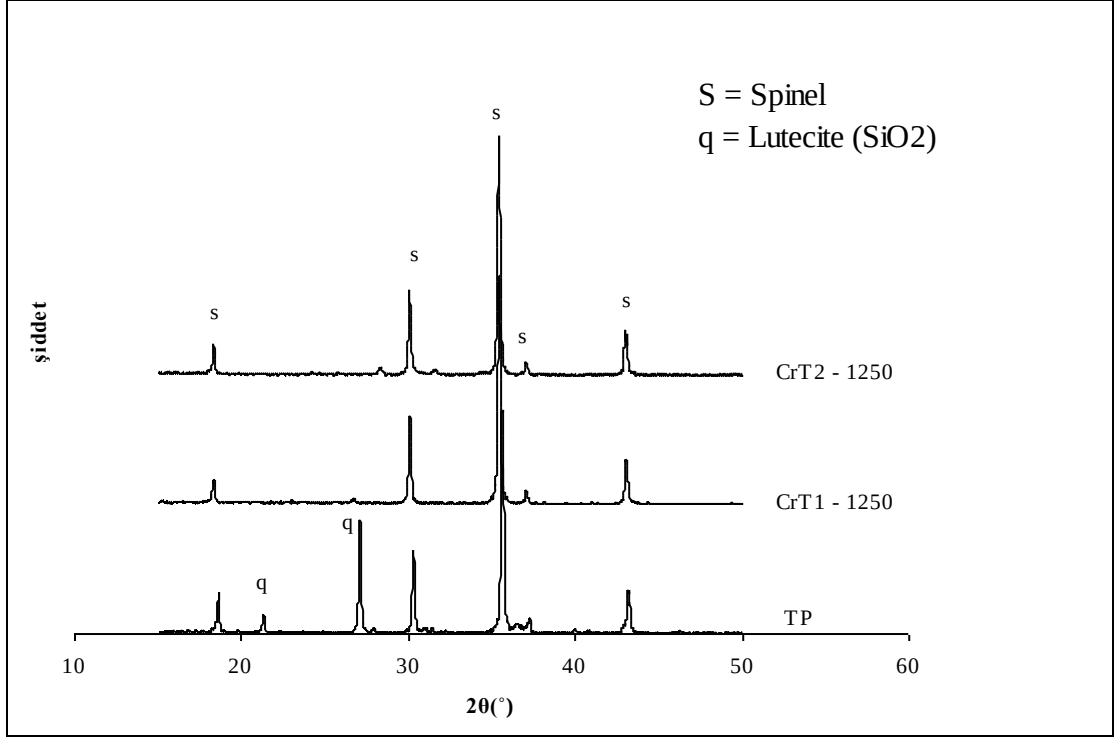
Her ne kadar CrT grubunun XRD verilerinde lutesit fazı görülme de CrT3’ün yüzey özelliklerine bakıldığında yüzeydeki kristallenmenin azaldığı görülmüştür (Şekil 5.26, 5.28).



Şekil 5.26: Sırası İle Ticari Pigment, CrT1-1250, CrT2-1250, CrT3-1250'nin Elektroporselen Sırında Oluşturduğu Renkler.



Şekil 5.27: Ticari Pigment ve CrT1-1250, CrT2-1250, CrT3-1250 Pigmentlerinin Şeffaf Sırda Oluşturdukları Renklerin Grafikleri.



Şekil 5.28: CrT1-1250, CrT2-1250 ve Ticari Pigmentin XRD Verileri.

5.4.4 1300°C’de sinterlenen Cr_2O_3 – Tufal – MnO grubu pigmentler

CrT grubu pigmentlerin sintelerme sıcaklığının artması renk değerlerinde fazla bir değişiklik yapmamakla birlikte CrT1 ile CrT2 ve CrT3 renk derlerini birbirine yaklaştırmıştır. Bu sefer CrT3’ün renk karakteristiği ticari pigmente benzerken renk değerleri CrT1 ve CrT2’ye nazaran daha farklıdır (Şekil 5.30).

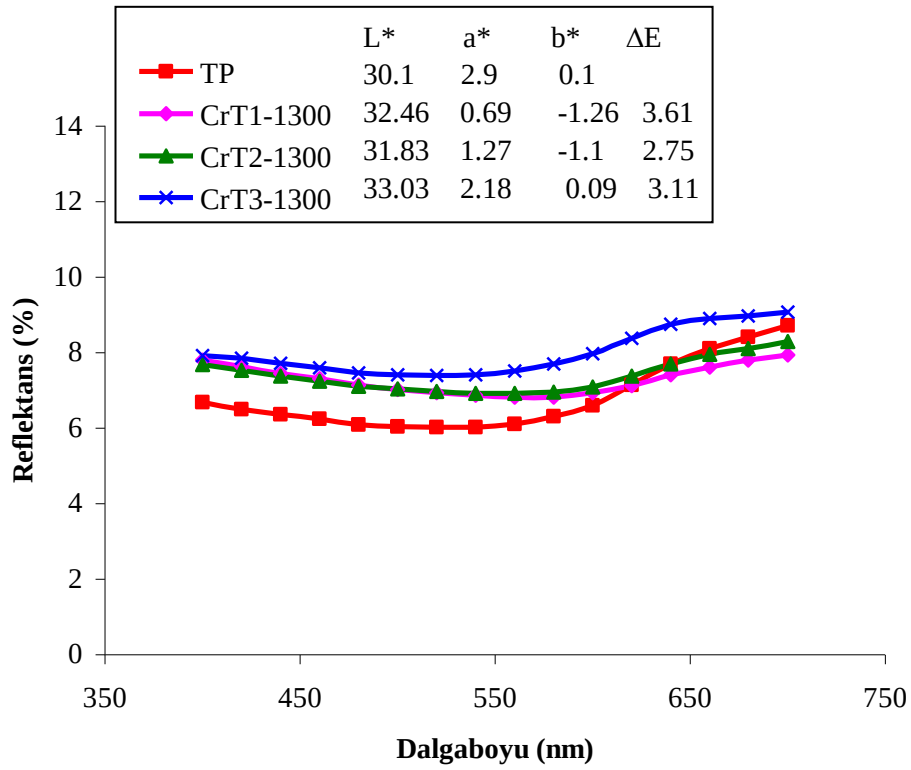
CrT 1300 °C grubunun sinterleme sonrası EDX sonuçlarına bakıldığında farklı üretim yöntemi kullanılmış olan CrT2 ve CrT3’ün de fazla miktarda SiO_2 içerdiği görülür (Tablo 5.10).

Bununla birlikte CrT 1250 °C’ye göre renk değerleri ticari pigmentten uzaklaşsa da yüzey özelliklerinde bir hata görülmemiştir (Şekil 5.29). Görünümü ve yüzey özellikleriyle ticari amaçla kullanılacak kadar yeterli gözükmemektedir.

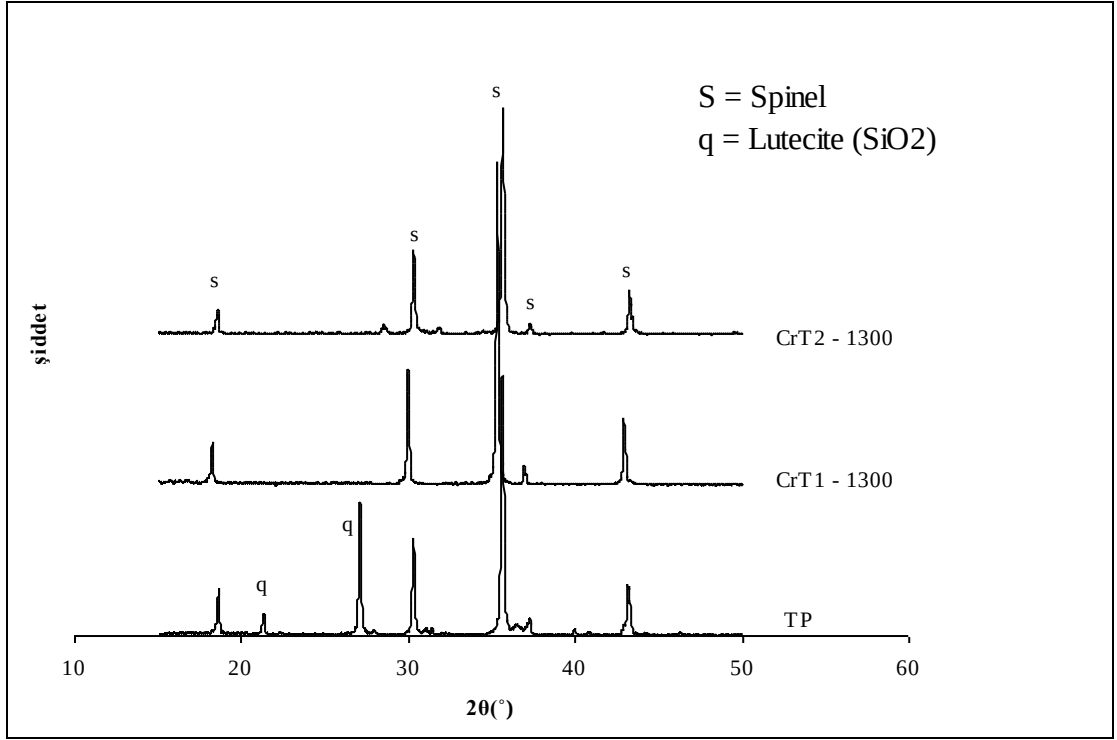
XRD verilerine bakıldığında CrT grubu pigmentlerin spinel yapıya sahip olduğu görülür (Şekil 5.31).



Şekil 5.29: Sırası İle Ticari Pigment, CrT1-1300, CrT2-1300, CrT3-1300'nin Elektroporselen Sırında Oluşturduğu Renkler.



Şekil 5.30: Ticari Pigment ve CrT1-1300, CrT2-1300, CrT3-1300 Pigmentlerinin Şeffaf Sırda Oluşturdukları Renklerin Grafikleri.



Şekil 5.31: CrT1-1300, CrT2-1300 ve Ticari Pigmentin XRD Verileri.

6 GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ürünlerin maliyetinde önemli bir yer tutan seramik pigment üretim maliyetini düşürmek amacıyla, doğal hammaddeler ve atıklar ile birlikte saf oksitler kullanarak pigment üretimi gerçekleştirilmiştir. Pigment üretim sürecinde sıra ilave edilen pigment miktarı sabit tutulmuştur.

- Kahverengi pigment üretmek amacıyla Cr_2O_3 kaynağı olarak ferrokrom, kromit ve saf Cr_2O_3 , Fe_2O_3 kaynağı olarak Samsun Bakır İşletmeleri üretim atığı ve tufal, MnO kaynağı olarak saf MnO kullanılmıştır.
- Bu hammaddeler kullanılarak hazırlanmış birinci grup pigmentler kullanılarak hazırlanmış numunelerin renk ve yüzey özelliklerine bakılarak hammaddelerde eleme yapılmış ve uygun görülen hammaddeler üzerinde daha detaylı incelemeler gerçekleştirilmiştir.
- Buna göre Samsun Bakır İşletmeleri üretim Atığı ve kromit kullanılarak hazırlanmış olan pigmentlerin renk ve yüzey özellikleri bu hammaddelerden gelen yabancı oksitlerden dolayı uygun bulunmamış ve elektroporselen pigmenti olarak değerlendirilemeyeceğine karar verilmiştir.
- Bunun yanında ferrokrom, tufal, saf Cr_2O_3 ve saf MnO kullanılarak hazırlanmış olan pigmentlerden geliştirilebilecek sonuçlar elde edilmiş ve bu hammaddelerden birer pigment grubu daha oluşturulmuştur.
- Oluşturulan ikinci grup pigmentler, Ferrokrom – Tufal – MnO ve Cr_2O_3 – Tufal – MnO karışımlarından meydana geldi. Hazırlanan karışımların bileşimlerinde ve hazırlanış yöntemlerinde değişiklikler yapılarak sonuca etkileri araştırıldı.

- Her iki karışımdan da MnO miktarları %5 artırılırken Fe₂O₃ miktarları %5 azaltılarak birer pigment bileşimi daha elde edildi. Oluşturulan yeni pigment bileşimleri, porselen değirmen ve Al₂O₃ bilyeler yerine Al₂O₃ değirmen ve zirkon bilyeler ile öğütölüp müllit pota yerine Al₂O₃ potada sinterlendiler. Böylece üretim sürecinde dışardan gelen SiO₂'nin önüne geçildi. Bunun sonucunda istenilen bileşime daha yakın pigment karışımları hazırlanarak daha olumlu renk değerleri elde edildi.
- İkinci grup pigmentlerin hazırlanmasında 1250 °C ve 1300 °C olmak üzere iki sinterleme sıcaklığı uygulandı. Pigment sinterlemesinin daha düşük sıcaklıkta yapılmasının renk ve yüzey özelliklerinde fazla etkisinin olmadığı, bu sıcaklıktaki sinterlemenin üretim sürecinde enerji tasarrufu sağlayacağı görüldü.
- Birinci grup pigment uygulamalarında sır yüzeyinde görülen kristallenmeyi engellemek amacıyla pigment bileşimlerine saf halde belirli oranlarda SiO₂ katıldı. Böylece ticari pigmentin yapısında görülen SiO₂ fazının karşılanabileceği düşünöldü. Sonuçta pigment bileşimine saf SiO₂ katılmış olan bileşimlerin renk değerlerinde bir değışiklik olmazken yüzeyde kristallenmenin azaldığı ve engellendiğı görüldü.
- Tane boyutu, pigmentin sinterlenme özelliklerini ve dolayısıyla renk özelliklerini etkileyen bir etkidir. Ticari pigmentin düşük tane boyutu ve dar tane boyutu aralığı değerlerine ulaşabilmek için bu çalışmada uygulamaları yapılan çoğı pigment bileşiminin sinterleme sonrası öğütme süresinin artırılması gerekmektedir. Böylece elde edilen olumlu sonuçlar daha etkili bir biçimde denetim altında tutulabilir. Bunu sağlamak amacıyla istenilen tane boyutunun ve tane boyutu aralığının büyük bir hassasiyetle elde edilebildiğı jet – öğütme sistemi maliyeti geleneksel öğütme sisteminden çok fazla olmayacak şekilde kullanılabilir.
- Daha önceki çalışmalardan ferrokrom ve Fe tozu içeren pigment tozlarının sabit halde sinterlenmelerinin oksijen akımının yüzeydeki gibi, pigment tozunun iç kısımlarına ulaşamaması nedeniyle yapıda farklı fazların

oluşmasına ve istenen fazın elde edilememesine neden oldukları bilinmektedir. Bu nedenle üretim sürecinde pigment tozları sabit potalar yerine bütün toz yüzeylerinin fırın havasıyla temas edeceği döner fırınlarda sinterlenmelidir.

- Bu çalışmada her ne kadar hazırlanan her bir pigment karışımıyla elde edilen renklere ticari pigmentin renk değerlerine yaklaşılmaya ve ulaşılmaya çalışılmışsa da önemli olan elde edilen renklere yüzey özelliklerinin ve elektriksel yeterliliğin sağlanmasıdır. Bu çalışmada bu amaca ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Nassau, K.**, 2001. The Physics and Chemistry of Color: The Fifteen Causes of Color, J. Wiley Series
- [2] **Eppler, R.A. and Eppler, DR.**, 2000. Glazes and Glass Coatings, Am. Ceram. Soc. Pub.
- [3] **Norton, F.H.**, 1978. Fine Ceramics Technology and Applications, Robert E. Krieger Publishing Company.
- [4] **Berns R.S.**, 2000. Billmeyer and Saltzman's Principles of color Technology, J. Wiley and Sons Inc.,USA.
- [5] www.physics.wisc.edu
- [6] **Newnham, R.E.**, 1975. Structure – Property Relations, Springer – Verlag, New York, USA.
- [7] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/zision/specol.html>
- [8] <http://physics.nad.ru/Physics/english/optics.htm>
- [9] **William, D.C.**, 1988. Material Science and Engineering, John Wiley and Sons, USA, 691 – 711.
- [10] **Tanişan, H.H. ve Çam, A.**, 1998. Kromitin Seramik Sırlarda Renklendirici Olarak Kullanımının Araştırılması, Seramik Sırları ve Boyaları Semineri Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları, No:18 112 – 121.
- [11] **Küçük, İ.**, 2001. Kromit ve Limonit Cevherlerinden Pigment Üretimi, Karakterizasyonu ve Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [12] **Paul, S.**, 1996. Surface Coatings Science and Technology, John Wiley and Sons, USA.

- [13] **Eppler, D.R. and Eppler, R.A.,** 1997. The Relative Stability of Ceramic Pigments, Ceramic Engineering Science Proceedings, No:18 139 – 149.
- [14] **Mete, Z. ve Özçalık, G.,** 1986. Seramikte Kullanılan Doğal Demir Renklendiricileri, Seramik Sırları Semineri Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları, No:18, 96 – 111.
- [15] **Sümer, G.,** 2002. Seramik Sırları, Eskişehir.
- [16] **Shaw, K.,** 1968. Ceramic Colours and Pottery Decoration, Maclaren and Sons Ltd., London.
- [17] **Çakı, M.,** 1986. Seramik Boyalar ve Kromit Konsantresinin Seramik Boya Olarak Kullanılma Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, A.Ü.
- [18] **Kalafat, Z.,** 1993. Seramik Boyaları: Üretim ve Sırlar ile Uyumu, Seramik Sırları Semineri Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları No:7, 110 – 135.
- [19] **Mete, Z. ve Çam, A.,** 1998. Kromitin Seramik Sırlarında Renklendirici Olarak Kullanılmasının Araştırılması, Seramik Sırları ve Boyaları Semineri Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları, No:18, 112 – 121.
- [20] **Buxbaum, G.,** 1998. Industrial Inorganic Pigments, Wiley – VCH, Germany.
- [21] **Taylor, J.R. and Bull, A.C.,** 1980. Ceramics Glaze Technology, Pergamon Press.
- [22] **Buchanan, R.C.,** Ceramic Materials for Electronics.
- [23] **Singer, F. and Singer, S.,** 1963. Industrial Ceramics, Chapman and Hall, London.
- [24] **Moulson, A.J. and Herbert J.M.,** 1990. Electroceramics, Chapman and Hall, London.

ELEKTROPORSELENLERDE KULLANILAN KAHVERENGİ PİGMENTİN ENDÜSTRİYEL ATIK VE DOĞAL HAMMADDELERDEN ÜRETİMİ

ÖZET

Seramik renklendirmede kullanılacak pigmentlerin seçimi pigmentin özelliklerine, renklendirilecek olan sır ve bünye ile olan kimyasal uyumuna ve kullanım koşullarına bağlıdır. Yüksek sıcaklıkta kullanılacak pigment bileşimini meydana getirecek malzeme sayısı azdır. Bunun nedeni az sayıda malzeme yüksek sıcaklık ve bu sıcaklıktaki aşındırıcı ve parçalayıcı ortama dayanabilmektedir. Bu sebeple yüksek sıcaklık seramik pigmentlerinin üretim maliyeti seramik üretim maliyetinin büyük bir bölümünü teşkil etmektedir. Yalıtkan elektriksel porselen pigmentleri yüksek sıcaklıklara dayanmak zorunda olan pigmentlerdendir.

Ülkemizde, elektriksel yalıtkanlarda kullanılan kahverengi pigment üretimi bulunmamaktadır. Bu sebeple ortalama büyüklükteki bir yalıtkan firmasından bir yılda milyonlarca dolar yurt dışına akmaktadır.

Bu çalışmada sadece kahverengi elektriksel yalıtkan seramik pigmenti üretimi amaçlanmamıştır. Aynı zamanda görelî olarak daha ucuz bir ürün elde edilmeye çalışılmıştır. Bunu amaca ulaşmak için ana düşünce ucuz hammaddeler ve atıklar kullanmak oldu.

Bu çalışmada daha önceki çalışmaların bilgi birikimiyle tayin edilmiş iki endüstriyel atık, iki doğal hammadde ve iki saf oksit pigment bileşimlerini hazırlamak amacıyla kullanıldı. Farklı pigment bileşimleri, farklı sinterleme sıcaklıkları ve farklı toz hazırlama yöntemleri kullanılarak denemeler yapıldı. Sonuç olarak ticari amaçla kullanılabilecek sonuçlara ulaşıldı.