

Seramik Pigmentler

Nihal DERİN

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz - 2007

SERAMİK PİGMENTLER

Nihal DERİN

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Veli UZ

Temmuz - 2007

KABUL VE ONAY SAYFASI

Nihal DERİN'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Seramik Pigmentler" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

..../..../2007

Üye : Prof. Dr. İskender IŞIK

Üye : Doç. Dr. Alpagut KARA

Üye : Yrd. Doç. Dr. Veli UZ

Fen Bilimleri Enstitüsünün Yönetim Kurulu'nun/..../... gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

SERAMİK PİGMENTLER

Nihal DERİN

Seramik Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2007

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Veli UZ

ÖZET

Bu çalışmada renk oluşumunu sağlayan geçiş elementlerinden (Cu, Fe, Co, Mn ve Cr) bazılarını içeren oksitler ve cevherlerin ayrı ayrı uçucu kül, perlit, korund, cam kırığı ve killere karıştırılarak seramik sektöründe kullanılan pigmentlerin genel kristal yapılarından olan spinel, hematit ve korund yapılara benzer şekilde oluşturulması amaçlanmıştır.

Kalsinasyonla pigment üretim yöntemi kullanılarak hazırlanan numuneler beyaz pişen (karo) ve kırmızı pişen (kiremit) ürünler üzerinde işletme bazlı olarak uygulandıktan sonra oluşan renk ve yüzeydeki camsı yapının renk üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Beyaz pişen ürünler üzerinde sağlanan renk oluşumlarının kırmızı pişen ürünlerde de çalışmaları yapılmış ve beyaz pişen ürünlerde daha belirgin renk oluşumları gözlemlenmiştir.

Beyaz pişen ürünlerde sırlı ve sırsız uygulamalarda renkler arasında meydana gelen fark göz önünde bulundurularak kırmızı pişen ürünlerde yüzeyde camsı bir yapı olmadığı için kırmızı ürünün yüzeyine ve masse içerisine farklı ergiticiler kullanılarak camlaştırılmaya çalışılmıştır.

Sonuç olarak bu çalışmada renklendirici olarak kullanılan doğal hammaddeler ve oksitlerle yapılan uygulamalar farklı ürünlerde farklı özellikler göstermiştir. İşletme bazında düşünürsek ergiticilik ve renk oluşumu birlikte kullanılırsa olumlu sonuçlar sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: Ergitici, geçiş elementleri, karo, kiremit, karo, pigmentler.

CERAMIC PIGMENTS

Nihal DERİN

Ceramic Engineering, M.S. Thesis, 2007

Thesis Supervisor : Yrd. Doç. Dr. Veli UZ

ABSTRACT

In this study spinel, hematite and corund structures which are general crystal structures of the pigments used in ceramic sector was intended; mixing the oxides and ores which contain some of the transformation elements (Cu, Fe, Co, Mn and Cr) that provide color formation with fly ash, perlite, corund, broken glass and clays one by one.

The effects of glaze structure on the surface and color which consist after samples that are prepared using the pigment production with calcination applied on white fired (wile) and terracotta productions in factory conditions was examined.

The color formation provided on white fired productions were also studied on terracotta productions and more evident color formations were observed on white fired productions.

Thinking the difference consisted among the colors on with glazed and unglazed applications of white fired productions, terracotta productions were studied for glazing, using different flaxes for the surface of the terracotta productions and into the green body, because there isn't any glazed surface of the terracotta productions.

As a result in this study, applications with natural materials and oxides which were used for coloring showed different features on different productions. When we think according to the factory conditions if flaxing and color formation are used together they provides positive results.

Keywords: Colors, Flaxes, Pigments, Transformation Elements, Wall Tile, Wile.

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu çalışmamın ortaya çıkmasında ve mesleki olarak yetişmemde büyük katkısı olan, bilgi birikimini paylaşmakta hiçbir zaman çekinmeyen büyük yardımlarını gördüğüm ve tecrübelerinden istifade ettiğim saygıdeğer hocam Veli UZ'a,

Altın Çini ve Seramik Ar-Ge Şefi Sevinç GÜLSEREN'e, Ür-Ge Şefi Derya KARABAY'a, Akdemirler Tuğla ve Kiremit Fabrikası Ar-Ge Sorumlusu Görkem Yanık'a, Seramik Mühendisliği Bölüm Hocalarıma, Seramik Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı çalışanlarına, Seramik Mühendisliği Bölüm Başkanı sayın hocam Prof. Dr. İskender IŞIK'a;

Bilgi ve birikiminden çok faydalandığım saygıdeğer abim Saadettin KARA'ya,

Tez çalışmam sırasında yoğun emeği geçen Zeynep GÜNDÜZ'e, Sabahat AYBAK'a, Edip ÖNAL ve Özkan İTKU'ya, Firdevs ve Mehmet DEMİRBİLEK'e, Azize ÇOBAN'a, Aynur Deli ve Sultan AYSAN'a ve bu tezi hazırlarken kahrımı çeken bütün dostlarıma,

Bugünlere gelmemde büyük emekleri olan, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, yaptığım her işte bana güvenen ve daima arkamda bir kale gibi hissettiğim aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. RENK.....	3
2.1 Kelvin Skalası.....	4
2.2 Gerçek ve Sahte Renk Isıları	5
2.3 Rengin Doğası	5
2.4 Spekturum.....	6
2.5 Rengin Oluşumu	6
2.5.1 Emilme	6
2.5.1.1 Dağınık yansıma	7
2.5.2 Parlama.....	7
2.5.3 Dağılma	7
2.6 Rengin Kompozisyonları	8
2.6.1 Doygunluk.....	9
2.6.2 Parlaklık	9
2.6.3 Yerel parlaklık uyumu.....	10
2.6.4 Parlaklığa uyum	10
2.6.5 Genel parlaklık uyumu	10
2.6.6 Anında parlaklık kontrastı.....	11
2.6.7 Parlaklık stabilitesi	12
2.6.8 Kontrast.....	12
3. PİGMENTLER	14
3.1 Pigment Boya Üretimi:	16
3.2 Pigmentlerin Sınıflandırılması.....	19
3.3 Pigmentlerin Kristal Yapısı	19
3.3.1 Spinel Yapı (XY ₂ O ₄).....	19
3.3.2 Zirkon yapı.....	21
3.3.3 Korund ya da hematit yapı	22
3.4 Pigmentlerin Genel Özellikleri	26
3.4.1 Yüksek sıcaklığa dayanıklılık (1200-1400°C).....	26
3.4.2 Kimyasal kararlılık.....	26
3.4.3 Renk kararlılığı.....	26
3.4.4 Tane boyut dağılımı	26
3.4.5 Çevreye olan etkileri	26
3.5. Pigment Üretim Yöntemleri	27
3.5.1 Katı hal reaksiyonları	27
3.5.2 Kolloidal-Jel ve Sol-Jel yöntemi ile üretim.....	27

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
4. MATERYAL VE METOD	29
4.1 Kullanılan hammaddeler.....	29
4.1.1 CoO	29
4.1.2 Fosfat.....	30
4.1.3 Sodyum karbonat (Soda) (Na ₂ CO _a).....	30
4.1.4 Demir.....	31
4.1.5 Mangan.....	33
4.1.5 Perlit	35
4.1.6 Borik asit – H ₃ BO ₃	35
4.1.8 Krom	36
4.1.9 Magnezit.....	37
4.1.10 Fused magnezit.....	37
4.1.11 Sinter magnezit.....	37
4.1.12 Bakır oksit (CuO, Cu ₂ O)	38
4.1.13 Killer	39
4.1.14 Uçucu kül	40
4.2. Kullanılan Cihazlar.....	41
4.2.1 L, a*, b* Renk ölçüm cihazı.....	41
4.3 Yapılan Çalışmalar	44
4.3.1 Cam kırığı ve oksitlerle hazırlanan numunelerin duvar karosu üzerinde uygulanması	44
4.3.2 Doğal hammaddelerin; patlatılmış ve patlatılmamış perlit ve kille muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulanması.....	45
4.3.3 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler ve renk oluşturucu oksitlerle muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulanması.....	45
4.3.4 Korund, krom ve borik asitle yapılan çalışmaların duvar karosu ve çini karo üzerinde uygulanması	46
4.3.5 Ergiticilerin hazırlanan masselerin yüzeyine uygulanması	46
4.3.6 Doğal hammaddelerin; patlatılmış ve patlatılmamış perlit ve kille muamele edilerek kiremit üzerine işletme bazında farklı sıcaklıklarda uygulanması ..	47
4.3.7 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler ve renk oluşturucu oksitlerle muamele edilerek kiremit üzerine işletme bazında farklı sıcaklıklarda uygulanması ..	47
4.3.8 Doğal hammaddelerin; patlatılmış ve patlatılmamış perlit ve kille muamele edilerek borik asitle karıştırıldıktan sonra kiremit üzerine işletme bazında farklı sıcaklıklarda uygulanması.....	48
4.3.9 Kil bünyelere değişik oranlarda ergiticilerin uygulanması	48
4.3.10 Korund ve kille hazırlanan bünyelere farklı ergiticilerin uygulanması.....	49
4.3.11 Mg ve Fe içerikli bünyelere farklı ergiticilerin uygulanması.....	49
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	50
KAYNAKLAR DİZİNİ	72
EKLER.....	74
1. Eskişehir Muttalıp Bölgesi kil XRD analizi	
2. Eskişehir bölgesi kili ve pekmez karışımı XRD analizi	

İÇİNDEKİLER (Devam)

3. Patlatılmamış perlit ve bakır oksit XRD analizi
4. Patlatılmış perlit, Eskişehir Muttalıp kili, Ca sülfat ve Ca fosfat karışımının XRD analizi
5. Sırlı Ve Sırsız Karo Numunelerinde Flaks olarak kullanılan Pasta Bazının XRD analizi
6. Korund, Krom ve borik asit karışımının XRD analizi
7. Krom, cam kırığı ve borik asitin XRD analizi
8. Korund, cam kırığı ve borik asit karışımının XRD analizi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Kısmen Şeffaf Olan Blok İle Işık Arasında Meydana Gelen Etkileşimler	3
2.2 Ana Renklerin Oluşum Şeması	13
3.1 Pigment boya üretim akım şeması.	18
3.2 Spinel kristal yapısı.....	19
3.3 Zirkon Kristal Yapısı.	22
3.4 Korund kristal yapısı.....	23
3.5 Korund kristalleri	24
3.6 Hematit kristal yapısı.	24
3.7 Hematit kristal yapıları	25
3.8 FeO-Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ sisteminde doğal olarak oluşan oksit minerallerinin karşılaştırılması.	25
4.1 Yatay ve düşey eksenle renk oluşumları.....	42
4.2 La* b* Renk ölçüm cihazı.....	42
4.3 CMC Tolerans elipsi.....	43
4.4 L a* b* Üç boyutlu renk skalası.	44
5.1 Cam kırığı ve oksitlerle hazırlanan numunelerin duvar karosu üzerinde uygulanması.	50
5.2 Doğal hammaddelerin; patlatılmış ve patlatılmamış perlit ve kille muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulanması (Sırlı).....	53
5.3 Doğal hammaddelerin; patlatılmış ve patlatılmamış perlit ve kille muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulanması (Sırsız).....	54
5.4 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler ve renk oluşturucu oksitlerle muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulanması(Sırlı).....	56
5.5 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler ve renk oluşturucu oksitlerle muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulanması (Sırsız).....	56
5.6 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler ve renk oluşturucu oksitlerle muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulanması(Sırlı).....	57
5.7 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler ve renk oluşturucu oksitlerle muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulanması (Sırsız).....	57
5.8 Korund, krom ve borik asitle yapılan çalışmaların duvar karosu üzerinde uygulanması (Sırsız).....	59
5.9 Korund, krom ve borik asitle yapılan çalışmaların duvar karosu üzerinde uygulanması (Sırlı).....	60
5.10 Korund, krom ve borik asitle yapılan çalışmaların çini karo üzerinde uygulanması (Sırlı).....	61
5.11 Kırmızı pişen ürünlerde yüzeye uygulanan ergiticilerin 1000°C'de pişirim sonuçları	62

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

	<u>Sayfa</u>
5.12 “4.3.2” de hazırlanan numunelerin kiremit yüzeyine uygulama çalışmalarının 850 °C’de pişim sonucu	62
5.13 “4.3.2” de hazırlanan numunelerin kiremit yüzeyine uygulama çalışmalarının 950 °C’de pişim sonucu	63
5.14 “4.3.3” de hazırlanan numunelerin kiremit yüzeyine uygulama çalışmalarının 850 °C’de pişim sonucu	64
5.15 “4.3.3” de hazırlanan numunelerin kiremit yüzeyine uygulama çalışmalarının 950 °C’de pişim sonucu	64
5.16 “4.3.3”de hazırlanan numunelerin kiremit yüzeyine uygulama çalışmalarının 850 °C’de pişim sonucu(kauçuk yüzeyli presle).....	65
5.17 “4.3.3” de hazırlanan numunelerin kiremit yüzeyine uygulama çalışmalarının 950 °C’de pişim sonucu(kauçuk yüzeyli presle).....	65
5.18 “4.3.2”de hazırlanan numunelerin kiremit yüzeyine borik asit karışımıyla uygulamasının 850°C de pişim sonucu	66
5.19 “4.3.2”de hazırlanan numunelerin kiremit yüzeyine borik asit karışımıyla uygulamasının 850°C de pişim sonucu.	66
5.20 Kil bünyelere değişik oranlarda ergiticilerin uygulandıktan sonra 1000 °C’de pişirme sonuçları.....	67
5.21 %3 Borik ilaveli numunenin yakından görünümü.	68
5.22 Korund, kil ve ergiticilerle hazırlanan numunelerin 1000°C de pişim sonuçları ..	69
5.23 Magnezyum ve demir içerikli bünyelerde kullanılan farklı ergiticilerin 1000 °C pişim sonuçları.	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1 Belirli renkleri oluşturan pigment boya bileşimlerinde yer alan elementler.....	16
3.2 Spinel grubu minerallerin özellikleri	20
3.3 Spinel serisinin alt grupları	21
4.1 Co'ın farklı ortamlarda gösterdiği renkler.	30
4.2 Sivas bölgesinden alınan demir mineralinin kimyasal analizi	33
4.3 Sivas bölgesinden alınan manganın kimyasal analizi.	34
4.4 Perlitin kimyasal analizi.....	35
4.5 Çalışmada kullanılan kromitin kimyasal analizi.	36
4.6 Çalışmada kullanılan fused magnezitin kimyasal analizi.	37
4.7 Çalışmada kullanılan sinter magnezitin kimyasal analizi.	38
4.8 Bakır mineralinin kimyasal analizi.	39
4.9 Eskişehir bölgesi kili kimyasal analizi.....	40
4.10 Manisa bölgesi kili kimyasal analizi.....	40
4.11 Seyitömer termik santrali uçucu külünün kimyasal kompozisyonu.....	41
5.1 Cam kırığı ve oksitlerle hazırlanan numunelerin duvar karosu üzerinde uygulamasının L, a [*] , b [*] sonuçları.	51
5.2 Doğal hammaddelerin; patlatılmış ve patlatılmamış perlit ve kille muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulamalarının L, a [*] , b [*] sonuçları (Sırlı).....	53
5.3 Doğal hammaddelerin; patlatılmış ve patlatılmamış perlit, kil ve pasta bazıyla muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulamalarının L, a [*] , b [*] Sonuçları (Sırlı).	54
5.4 Doğal hammaddelerin; patlatılmış ve patlatılmamış perlit ve kille muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulamalarının L, a [*] , b [*] sonuçları (Sırsız).	55
5.5 Doğal hammaddelerin; patlatılmış ve patlatılmamış perlit, kil ve pasta bazıyla muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulamalarının L, a [*] , b [*] sonuçları (Sırsız).	55
5.6 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler ve renk oluşturucu oksitlerle muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulamalarının L, a [*] , b [*] sonuçları (Sırlı).....	58
5.7 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler, renk oluşturucu oksitler ve pasta bazıyla muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulamalarının L,a [*] ,b [*] sonuçları (Sırlı).	58
5.8 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler ve renk oluşturucu oksitlerle muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulamalarının L,a [*] ,b [*] sonuçları (Sırsız).	58
5.9 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler, renk oluşturucu oksitler ve pasta bazıyla muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulamalarının L, a [*] , b [*] sonuçları (Sırsız).	59

SİMGELER VE KISALTMALAR**Simgeler**

°C

K

%

Açıklamalar

Santigrat Derece

Kelvin

Yüzde

Kısaltmalar

cm

kg

mg

nm

µm

Açıklamalar

Santimetre

Kilogram

Miligram

Nanometre

Mikrometre

1. GİRİŞ

Antik dönemlerin renkli dünyasında resimlerle bezenmiş konut ve mezar duvarlarından, modayı izleyen bayan ve bayların kozmetiğine varıncaya dek çeşitli kullanım gereçleri, renklere yönelik gereksinimin çarpıcı bir göstergesidir. Tarih öncesi zamanlarda onların törensel kökenlerinde boya (renk), hemen hemen tüm kültür çevrelerinin dinsel ve ekonomik yaşamlarında önde gelen faktörlerden biriydi. İklimsel ve jeolojik çevre, özel türde boya ve boyarmaddelerin kazanım ve işlenmesini gerektiriyordu. Halklar arasındaki ticari ve kültürel ilişkiler boyaların, hammaddelerin ve bunları işleme tekniklerinin hızla yayılmasını sağlamıştır[1].

Kavram olarak boya; pigment denilen renkli tozlarla bir sıvı bağlayıcıdan oluşan ve uygulandığı yüzey üzerinde bir film oluşturan karışımdır. Boyarmadde ise uygulandığı yüzeyde kimyasal bir dönüşmeye neden olarak ve yüzeyce kuvvetle özümленerek onun renk niteliğini kökten değiştiren maddelerdir [2].

Pigment sisteminin amacı; boyanın uygulandığı yüzeyin görünümünü dekoratif yönden etkilemek ve sürüldüğü yere renk vermektir. Koruyucu özellik açısından dış yüzeyler için kullanıldığında pigment ultraviyole ışınlarıyla kalitenin düşmesinden etkilenen boya çözücüsünü korumak için yardımcı olur [3].

Pigmentleri direkt olarak boya olarak ifade etmek doğru değildir. Boyalar ve renklendiriciler matris içerisinde çözünerek yapısal ve kristalin özelliklerini kaybederek ve renklendireceği ortamda dağılırken pigment kristalleri yapılarını korur [4].

Pigmentler; organik, inorganik, beyaz, siyah veya renkli olup ilave edildiği ortam ile kimyasal veya fiziksel olarak reaksiyona girmeyen ve ortamda çözünmeyen katılardır . Organik pigmentler yüksek sıcaklıklarda bozduklarından seramiklerin renklendirilmesinde kullanılamamaktadır [4].

Seramik pigmentler, metal oksitler veya metal oksit içeren hammaddelerin karıştırılarak ve yüksek sıcaklıklarda (850-1500°C) ısıtılarak işlemlerden geçirilmesi sonucu oluşan renkli minerallerdir. Seramik pigmentlerle sır, emaye veya masse renklendirilebilir. Değişik metal oksitlerin sadece belli dalga boylarına sahip ışınları absorbe etmesi neticesinde değişik renkler oluşur. Bu olay metalin sahip olduğu değerlik durumuna da bağlıdır. Rengi etkileyen diğer parametreler; sır bileşimi fırın sıcaklığı ve fırın atmosferidir [4].

Ağır metal oksitler ergime sırasında sır bileşimi içerisinde çözünerek cam yapının oluşumunda yer alırlar. Pigmentler ise sır bileşimi içerisinde erimez ve kristal yapılarını

koruyarak küçük taneler halinde sır tabakası içinde yer alırlar. Değişik pigmentler karıştırılarak her renkte ve tonda dekor boya elde edilmektedir [4].

Pigmentler, değişik metal bileşenleri karışımlarının 800-1400°C arasında ve 12-40 saat süre ısıtılardan geçirilmesi ve bu esnada gerçekleşen katı hal reaksiyonları ile ortaya çıkan bir nevi renklendirilmiş sentetik minerallerdir. Bu işlemin amacı tek başına kararlı olmayan renk verici iyonları kararlı kristal yapılara dönüştürerek pişme koşullarında hem renk verici özelliğini hem de kararlılığını artırmaktır [4].

Endüstriyel ve teknolojik gelişmelere paralel olarak seramik alanında dünyada ve ülkemizde hızlı ve yoğun bir ilerleme görülmektedir. Seramik sırlarının renklendirilmesi direkt sıra ilave edilen metal oksitler yada pigmentlerle olmaktadır. Metal oksitlerin yüksek sıcaklıklarda ki kararsızlıkları ve renklendirme özelliğinin azalmasından dolayı, seramik pigmentler araştırmacılar açısından önemli bir konu haline gelmiştir. Seramik pigmentler yer ve duvar karolarının, sağlık gereçlerinin ve emayelerinin boyanmasında kullanılırlar. Bunları sağlayan sadece birkaç element değildir, pek çok sayıda element ve bileşik kendi aralarındaki kombinasyonlar sonucu farklı tonlarda ve yüksek sıcaklıkta kararlı renkler oluştururlar. Özellikle bu pigmentlerde yüksek satış rakamlarından dolayı sürekli maliyet düşürme araştırmaları yapılmaktadır [6].

Bu çalışma; sırla etkilenmeme, yüksek sıcaklıklarda stabil olma ve fırın atmosferinden etkilenmeme gibi özelliklere sahip pigment sistemlerini doğal ve ucuz hammaddeleri ve çeşitli atıkları kullanarak hematit ve korund yapıda, basit proseslerle, düşük maliyetli pigmentler elde edilmek amaçlı yapılmıştır. Bu doğrultuda Fe içeriği yüksek tuğla kiremit killeri hematit yapı oluşturulmak ve yüzeyde renk oluşum mekanizmaları sağlayarak düşük sıcaklıkta stabil renkler sağlamak üzere çalışılmış ve Seyitömer uçucu külleri, Konya krom manyezit fabrikası atıkları, oksitler, kayaçlar ve organik malzemeler renk oluşturucu geçiş elementleriyle belirli yöntemlerle hazırlanarak ergitici sistemlerle birlikte muamele edildikten sonra tuğla ve çini karo bünyeler üzerinde denenmiştir. Bunun yanında flax özellikli malzemelerin tuğla killeriyle etkileşiminin etkileri incelenmiştir [3].

Seramik sözcüğü genellikle tabak, çanak-çömlek, biblo gibi eşyaların tanımlanmasında kullanılır. Fakat duvar ve yer karoları, yapı tuğlaları, yüksek gerilim izolatörleri ve cam ürünleri de seramik malzemeler sınıfına girer. Bunun da ötesinde nükleer reaktörler, uzay araçları, elektronik malzemeler, pompalar, metal işleme fırınları, optik cihazlar, koruyucu kaplamalar gibi özel bazı uygulama alanlarında karşımıza seramikler çıkar. Haberleşme, inşaat,

ulaştırma, kuvvet santralleri, sağlık teşkilatı, uzay araştırma ve tıp gibi teknolojinin önemli alanları gelişmelerini bir ölçüde seramik teknolojisine borçludurlar [7].

Seramik, geleneksel anlatım dili ile şu şekilde tanımlanır: organik olmayan malzemelerin oluşturduğu bileşimlerin, çeşitli yöntemler ile şekil verildikten sonra, sırlanarak veya sırlanmayarak sertleşip dayanıklılık kazanmasına varacak kadar pişirilmesi bilim ve teknolojisidir [8].

Günümüzde seramiğin tanımı şöyle yapılabilmektedir: metal ve alaşımların dışında kalan, inorganik sayılan tüm mühendislik malzemeleri ve bunların ürünlerinden olan her şey seramiktir [5].

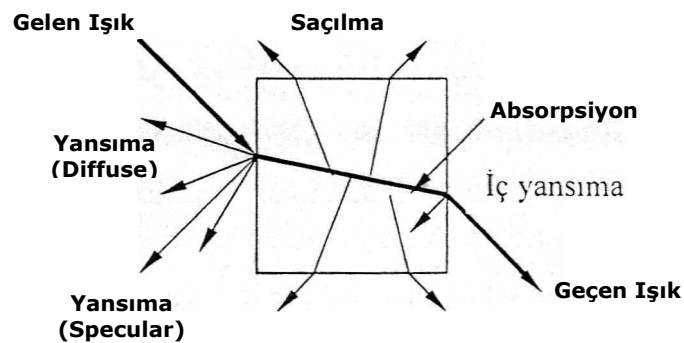
Seramik sektörünün başlıca amacı nihai ürünün kullanım alanına göre spesifik özelliklere sahip olmasıdır. Hızla gelişmekte olan seramik sektöründe bunun sağlanması ise prosesin kontrollü olarak yapılması ve araştırmaların artırılmasıyla gerçekleştirilecektir.

Özellikle estetik açıdan seramiği daha ileri noktalara taşımak için renk oluşturucu mekanizmalar üzerinde önemle durulmalı ve teknik açıdan ilerleyen teknoloji kullanılarak daha düşük maliyetli ama kalitesi yüksek sistemler geliştirilmelidir.

Jeoloji, mineraloji, kimya, fizik, fiziko-kimya, yüksek sıcaklık kimyası bilimleri ile seramik bilimindeki teorilerin açıklanması çalışmaları artırılmalıdır.

2. RENK

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



Şekil 2. 1 Kısmen Şeffaf Olan Blok İle Işık Arasında Meydana Gelen Etkileşimler [7].

Gelen ışığın bir kısmı maddeye çarparak geri yansırken bir kısmı kırınımına uğrayarak geçer ve malzeme içinde soğurur. Bu etkileşimler sonucu malzeme renkli, opak veya mat olarak görülür [7].

Bir radyasyon kaynağından yayılan ışık (bu kaynak gaz deşarj tüpü, güneş ya da akkor flama olabilir) homojen değildir. Aksine 380 ile 760 milimikron arasında değişen dalga boylarına sahip farklı renklerin yaklaşık olarak eşit miktarda karışımından meydana gelmiştir. Bütün dalga boyları müzikteki akorda benzer bir şekilde birbirleri ile uyum halindedir. Ancak kulağın müzikteki bir akordu dinlediğinde içerdiği notaları ayırt edebilmesine rağmen, göz gördüğü akor halindeki beyaz ışığın içindeki dalga boylarını teker teker ayırt edemez. Renkli fotoğraf söz konusu olduğunda bu oldukça önemli bir faktördür. Çünkü göze beyaz görülmesine rağmen gerçekte beyaz olmayan ve renkli film tarafından da gerçek halleri ile kaydedilen birçok ışık türü vardır. Renkli film, ışığın spektrum yapısı içindeki farklılıklara göze göre çok daha duyarlılık gösterir. Bu yüzden filmi etkileyen ışık onun dengelendiği ışıktan farklı ise sonuçta ortaya çıkan renkli dialarda belli bir yöne doğru renk sapması görülecektir. Bunu kanıtlamak amacıyla şöyle bir test yapılabilir. Üzerinde çeşitli renkler bulunan bir test kartının güneş ışığı altında, kapalı gök ışığı altında, akkor flamanlı lambadan yayılan ışık altında ve florasan ışığı altında fotoğraflarını çekelim. Filmin dengelendiği ışığın dışında ki türlerde renklerin doğal dışı ve farklı görüldüğü fark edilecektir. Renkli filmler belli bir tür ışıpta doğru renk vermek için tasarlandıklarından, gözümüz de beyaz zannettiği ışığın içindeki küçük farklılıkları algılayamadığından, doğru renk elde edebilmek için doğru filmin, doğru ışıpta kullanılması gerekir. Bu nedenle ışığın belli bir sınıflandırılmaya ve birimlendirilmeye tabi tutulması gerekir. Bu amaçla hazırlanan cetvele de Kelvin Skalası adı verilir [28].

2.1 Kelvin Skalası

Adını İngiliz fizikçi W.T. Kelvin'den alır. Işığı renk ısısı türünden ölçer. Sadece akkor ışık kaynaklarında uygulanır. Kelvin Skalasının başlangıç noktası mutlak "0" yani $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Bir demir parçasını ısıttığımızda ısının miktarına bağlı olarak ışık yaymaya başladığını biliriz. Bundan yola çıkarak $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmış bir demir parçasının yaydığı kırmızımtırak ışık için $1273\text{ }^{\circ}\text{K}$ derecesi tanımlaması yapılabilir. Herhangi bir ışığın renk ısısı, siyah gövde radyatörü adı verilen ve bir tarafında bir delik bulunan içi boş metal bir kürenin tanımlanacak ışık ile aynı renge gelene kadar ısıtılıp santigrat cinsinden ölçülen derecesine 273 rakamının ilave edilmesi ile bulunur. Bulunan bu rakam incelenen ışığın "K" derecesidir. Bu noktada renklerden bahsederken sanatçıların tanımlamalarıyla fizikçilerin tanımlamaları arasındaki tersliğe dikkat çekilmelidir. Fizikçiler Kelvin Skalasında da görüleceği gibi, kırmızı grubu

soğuk, mavi grubu ise sıcak diye tanımlarlar. Fizikçiler için koyu kırmızımsı ışık 1000K civarında olurken, mavi kuzey göğünden yayılan ışık 27.000K civarında olabilir. Tabii bu hiçbir zaman göğün o bölümünün 27.000 °C dereceye kadar ısındığı için o rengi yaydığı anlamına gelmez. Kelvin metrenin ancak renk düzeltme filtre seti ile birlikte olduğunda bir anlamı vardır. Tek başına bir işe yaramaz. Kelvin metre ancak konunun genelini aydınlatan ışıkta bir uygunsuzluk var ise düzeltilmesinde yardımcı olur. Konu içinde oluşmuş yerel renk sapmalarını düzeltmekte yararlı olamaz. Birinci tür kırmızı ve mavi, ikinci tür kırmızı, mavi magenta yeşil dengesini veren Kelvin metreler vardır [9].

2.2 Gerçek ve Sahte Renk Isıları

Yukarıda verilen örnekte olduğu gibi (mavi kuzey göğü örneği) Kelvin değerleri sadece akkor ışık kaynakları için gerçektir. Diğer kaynakların renkleri benzeştirme yolu ile bulunmuş değerlerdir. Ancak bu konuda işler biraz daha karışır. Çünkü renk ısısı sadece ışığın renginin ölçüsüdür. Fakat o ışığın spektrum yapısı hakkında bilgi vermez. Önceden belirtildiği gibi aynı renk ısısına sahip fakat birbirinden farklı beyaz ışıkların varlığı söz konusudur. Bu tür ışıklar renk ısıları aynı olmakla beraber spektrumları farklı olduğundan renkli film üzerinde de farklı sonuçlar verirler. Ancak Kelvin metre bu spektrum farkını gösteremez yani beyaz ışığı analiz edemez. Akkor ışık kaynakları tarafından yayınlanan ışınlar, siyah gövde radyatörü tarafından yayılan ışınlarla spektrum yapısı bakımından büyük benzerlik gösterirler. Siyah gövde radyatörü de bütün renk ısı ölçümlerinin temelini oluşturur [9].

Renk, ışığın doğurduğu psikofiziksel bir olaydır. Etkileri renk algılama duygusuna göre üç bölümde incelenir.

1. Gelen ışığın spektrum yapısı
2. Işığı geçiren yada yansıtan malzemenin molekül yapısı
3. Renk algılama organlarımız. Yani göz ve beyin.

2.3 Rengin Doğası

Renk ışıktır. Işığın olmadığı yerde yani karanlıkta en renkli objeler bile siyaha dönüşürler. Renklerini kaybederler. Değişmez gerçek kural budur. Bu ışık “renk skalasında var ama ışık olmadığı için görülemiyorlar” anlamında değildir. Bu ifade basitçe ışığın olmadığı yerde renk de olmaz demektir. Rengin ışık olduğu kolaylıkla kanıtlanabilir. Beyaz bir bina gün ışığında beyazdır. Gece kırmızı spotlarla aydınlatıldığında kırmızıya dönüşür. Mavi spotlarla aydınlatılırsa maviye dönüşür. Diğer bir deyimle objenin rengi o objeyi görmemizi sağlayan ışığın rengi ile birlikte değişir [9].

Bu ifadeden sonra boyaların ve boyar maddelerin, yani objelere renklerini veren malzemenin de gerçek ve tek başlarına mevcut olup olmadıkları da tartışılabilir. Bu tür maddelerin renkleri de ışık tarafından üretilir. Bu yüzden de kendilerini aydınlatan ışığın uğradığı değişimler bu objeleri de ve renklerini de etkiler. Kumaş almaya giden her kadın, kumaşın rengini dükkanın dışına çıkarak gün ışığında kontrol etmeyi tercih ederler. Çünkü boyanmış kumaşlar gün ışığı altında farklı, akkor ışık altında farklı ve floransan ışığı altında farklı renkte görülürler. Işık farklı renkleri vardır. Gün ışığı beyaz, akkor ışık sarımsıdır. Floransan ışıkta da kırmızı eksikliği vardır [9].

2.4 Spekturum

Beyaz olarak algılanan ışık homojen bir ortam olmayıp, farklı dalga boylarının karışımından meydana gelmiştir. Bu dalga boyları birbirlerinden görsel olarak ayrılabilirler. Bu işi gerçekleştiren cihaz bir prizma yada bir spektroskopdur. Sonuçta ortaya spektrum adı verilen ve ışığın içindeki farklı dalga boylarının her birinin farklı bir renk bandı olarak görüldüğü bir ışık kuşağı ortaya çıkar. Spektrumun en bilinen örneği gökkuşağıdır. Gökkuşağının renkleri, güneş ışınlarının, havada asılı bulunan çok fazla miktardaki su damlacığına çarparak kırılıp yayılmasından kaynaklanır. Klasik Newton spektrumu yedi farklı rengi tanımlar. Kırmızı, turuncu, sarı, yeşil, mavi, mor, eflatun [9].

2.5 Rengin Oluşumu

Renk, bir çok farklı yolla oluşturulabilir ve bunların çoğu aynı ortak prensibe göre çalışır. Bir rengin oluşabilmesi, fotoğraflanabilmesi ve görülebilmesi için o rengin gözlemlenen cisimi aydınlatan ışığın spektrumunda mevcut bulunması gerekir. Eğer belli bir ışığın spektrumunda, belli bir rengi, mesela kırmızıyı oluşturan dalga boyları yok ise güneş ışığı altında kırmızı görülen bir obje, söz konusu ışığın altında bakıldığında kırmızı gözükemez. Aşağı da renk oluşturma yöntemlerinden bazıları anlatılmıştır [9].

2.5.1 Emilme

Gördüğümüz ve fotoğrafladığımız objelerin çoğunun renkleri pigment renkleridir. Etrafımızdaki objeler ve doğadaki doğal oluşumlar yani yeşil yaprak, sarı, mavi çiçek, kırmızı toprak gibi bu tür renkler ışığın emilmesiyle oluşurlar. İçinde bütün dalga boylarını taşıyan beyaz ışık objeye düşer. Bu dalga boylarından bir kısmı objenin derinlerine emilir. Emilmeyenler yansır. Bu yansıyanlar rengi oluşturur. Bütün pigment renkleri bu şekilde üretilirler. Eğer objenin yüzeyi çok düz ve parlak ise ışık iki şekilde yansır. Biri yukarda bahsedilen ve objeye renginin verilmesini sağlayan dağınık yansıma, diğeri, parlama. Parlak

yüzeğe gelen ışık geliş açısına eşit ama çok şiddetli yansır. Hem yüzeğe kendi rengini verir, hem de parlama denilen bir yansıma oluşturur [9].

2.5.1.1 Dağınık yansıma

Yansımanın rengi oluşturan bu türü, objenin yüzeyinde ışığın belli bir miktar derine inerek, spektrum yapısını değiştirme ve bir bölümünün madde tarafından emilmesinden sonra kalanının geri yansıması şeklinde oluşur [9].

2.5.2 Parlama

Parlama dediğimiz yansıma türü, gözlemcinin bakış açısı, ışığın yüzeğe geliş açısına yaklaştıkça belirgin hale gelir. Bu tür yansıma yüzeğe gelen ışınların açıları dolayısıyla yüzeyin içine giremeyip, bir değişikliğe uğramadan öteye yansımalarıyla mümkün olur. Sonuçta bu tür parlamada ışık kendi spektrum yapısını korur ve objenin rengi ne olursa olsun ışık kaynağının parlamasını ışık kaynağının renginde görürüz. Fotoğrafta parlamanın bazı hallerde altındaki bütün renkleri engelleyeceği için istenmez. Metalik yüzeyler dışındaki yüzeylerde oluşan bu tür yansımada polarize edilmiş ışık vardır [9].

2.5.3 Dağılma

Çok küçük ve fazla sayıda partiküllerin bulunduğu bir ortama giren ışık bu ortamdan geçerken bu minik parçacıklara çarpıp her yansıyışında küçük yön değişiklerine uğrar. Böylece çok küçük su ve toz taneciklerinin bulunduğu hava tabakasından geçen güneş ışığı sayısız defa bu parçacıklara çarparak seker ve yön değiştirir. Sonuçta yeryüzündeki gözlemcinin gözüne ulaşır. Ancak ışınlardaki bu sapma karakter olarak üniform değildir. Eğer tanecikler göreceli olarak büyük iseler, yani çapları üzerlerine düşen ışığın dalga boyundan birkaç misli büyük ise, bu taneciklere çarpan ışınla herhangi bir değişikliğe uğramazlar. Örneğin bir su buharı tabakasından (bulutlar) geçen güneş ışığı özelliğini değiştirmeyerek yine beyaz olarak gözümüze ulaşır. Bu tür sapmaya difüzyon yani dağılma diyoruz. Ancak ışınları yansıtan parçacıklar çok küçük ise yani çapları ışığın 1 dalga boyu uzunluğu civarında ise çarpıp yansıma seçici hale gelir. Yani belli tür renkler bu halden meydana gelir ve buna yayılma deriz. Yayılma spektrumun kısa dalga boylu renklerinin yer aldığı mavi ucunu, uzun dalga boylarının yer aldığı kırmızı ucundan daha fazla etkiler. Bu yüzden de çok küçük parçacıkların yer aldığı hava tabakasından geçen güneş ışığı yayılmalara uğrar ve göğe bildiğimiz mavi rengini verir. Aynı olay uzaklarda pus içinde görülen cisimlerin maviliğini de açıklar. Güneşin doğma ve batma zamanlarında göğün kırmızımsı görünmesinin sebebi de ışığın dağılmasındandır. Güneş zenit noktasında iken ışınları göreceli olarak ince bir tozlu hava tabakasından geçerler. Bunun

sonucunda sadece göreceli olarak küçük bir miktar kısa dalga boylu ışınlar yayılmaya uğrarlar. Bu yüzden de öğle saatindeki güneş ışığı beyaz görünür. Gün doğumu ve gün batımı zamanlarında ise güneş dünyayı ve gözlemciyi dünyanın tanjantını yalayarak geçer. Böylece ışınlar bu durumda tozlu hava tabakasının içinde oldukça fazla yol almak durumunda kalırlar. Bunun sonucunda daha fazla sayıda büyük partiküle çarpan ışınlar, kırmızı rengin daha çok ortaya çıkmasına yol açarlar. Çünkü bu şartlar altında yayılma olayından sadece kırmızı dalga boyları etkilenmeden kurtulurlar[9].

2.6 Rengin Kompozisyonları

Çok küçük istisnalar dışında (ki bunlar dağılma veya kırılma ile elde edilen spektrum renklerdir) gözümüzle gördüğümüz renkler hiçbir zaman saf değildirler. Yani her bir renk, spektrumdaki bir tek dalga boyundan oluşmaz. Dar bir frekanslar grubundan da oluşmaz. Bunun yerine çoğu renkler sıklıkla birbirinden çok farklı (mavi, kırmızı gibi ya da kırmızı ve yeşil gibi) renklerin karışımından oluşurlar. Renk konusuna girildiğinde şu belirlemenin yapılması şarttır [9].

1. Gördüğümüz haliyle renk. Yani beyin içindeki kişisel ve özel bir deneyim.
2. Objelerin üzerinde bulunan ve bu renk duygusunu uyandıran yüzeylerin yapısı. Yani, renklendirici.

Renk dediğimiz duygu tamamı ile kişisel ve özeldir ve herhangi bir analitik araştırmaya tabii tutulamayacak kadar gizlidir. Renkli yüzeyler ise uygun bilimsel yöntemlerle araştırılabilen fiziksel objelerdir. O halde bu iki olgu için farklı terimler kullanmak gerekecektir [9].

Renk beyin içinde oluşan ve renklendiricinin sebep olduğu özel psikolojik uyarıcıdır.

Renklendirici beyindeki renk duygusunu uyandıran fiziksel objelerdir. Işıkla renklendirici arasındaki alışverişi inceleyebilmek için renkli objelere farklı ışıklar altında bakmak gerekir. Bunun için de farklı filtreler kullanılabilir. Örneğin mavi bir objeye kırmızı bir filtre ile bakıldığında obje siyah görünecektir. Bunun sebebi, filtrenin kırmızı boyasının beyaz ışığın mavi bölümünü emmesi, dolayısı ile mavinin geçmemesidir. Bu durum siyah beyaz fotoğrafta, kırmızı filtrenin, neden mavi göğü karartarak beyaz bulutları öne çıkarmasını da açıklar. Kırmızı filtre gök ışığı içinden mavi ışığı da emerek, mavi göğün pozunu beyaz bulutların pozundan daha fazla düşürür. Böylece negatifte mavi göğün yeri boş alır. Beyaz bulutların rengi sarı ve kırmızıyı da içerir. Bu renkler de kırmızı filtre tarafından geçirilir [9].

Herhangi bir renklendiricinin ışık üzerindeki etkisi ışığın içindeki belli dalga boylarını emmek şeklinde görülür. Kendi rengini mevcut dalga boylarının rengine ilave etmek şeklinde değil. Diğer bir deyimle renk olarak algıladığımız şey, obje üzerine düşen ışığın renklendirici tarafından değiştirildikten sonra göze ulaşmış halidir. Örneğin gün ışığında yeşil yaprakların yeşil görünmelerinin sebebi, klorofilin beyaz ışık içinde bulunan mavi ve kırmızıyı kuvvetle emip, yeşili geri yansıtmasıdır. Bunun gibi kırmızı bir otomobilin boyasındaki renklendirici, beyaz ışığın içindeki mavi ve yeşil bölümleri emip, kırmızıyı geri yansıtır [9].

Bir renklendiricinin ışığı değiştirme etkisi, ışığı yansıtırsa da geçirse de aynıdır. Örneğin, güneşe bir yeşil yaprağın içinde de baksak, o yeşil yaprağa güneşin altından da baksak, yeşil aynı yeşildir. Çünkü her iki durumda da renk, ışık ile renklendiricinin molekülleri arasındaki aynı tür ilişkiden kaynaklanmaktadır. Yani atomlar, ışığın içindeki bazı dalga boylarını ya emerler ya da geri yansıtırlar. Geri yansıyan dalga boylarını da renk olarak görürüz. Bu durum bir objenin neden sadece o objeyi aydınlatan ışığın içindeki dalga boylarından birinin veya birkaçının rengine sahip olabildiğini de açıklar. Bu anlatımın tersi de, bir obje kendisini aydınlatan ışığın içinde bulunmayan bir renge sahip olamaz. Bu yüzden de gün ışığında kırmızı görünen bir obje, (ki gün ışığında kırmızı dalga boyları çoğunluktadır) saf yeşil ışıkla aydınlatıldığında (ki içinde kırmızı dalga boyları yoktur) siyah görünür [9].

Tüm modern renk sistemleri ve matbaa renk ayırım sistemleri çıkarımsal renk karışımı esasına dayanır. Toplamsal renk karışım sistemi yalnızca ışık kaynakları için geçerlidir [9].

Renkli dialarda ki bütün renkler üç çıkarımsal temel renk olan Magenta, Sarı ve Cyan'ın farklı miktarlarda karışımından meydana gelir. Bir renkli dia kazındığında bu katmanlar kolaylıkla görülebilir. Toplamsal renk karışım sistemi günlük hayatta karşımıza en çok TV ekranı ve renkli monitörlerde çıkar[9].

2.6.1 Doygunluk

Bir rengin saflığının ölçüsüdür. Herhangi bir rengin içinde bulunan türün miktarını anlatır. Rengin doygunluğu arttıkça görünüş daha güçlü ve canlı hale gelir. Doygunluk azaldıkça, renk nötr gri ile karışarak griye doğru gider [9].

2.6.2 Parlaklık

Bir rengin açıklığının veya koyuluğunun ölçüsüdür. Bu anlamıyla parlaklık, siyah beyaz fotoğraftaki gri skalaya benzetilebilir. Parlak renkler gri skalanın üzerinde yani beyaz tarafa doğru, koyu renkler skalanın alt tarafında siyaha doğru yol alırlar. Halk arasında parlak terimi, renk tekniği bakımından farklı bir rengi tanımlar. Örneğin bayrak kırmızısı yada itfaiye aracının

renge halk arasında parlak diye tanımlanabilir, ancak bu renk parlaklık skalasında çok da yukarılarda yer almaz. Diğer taraftan grimsi pembe, bilimsel olarak tanımlamak gerekirse, düşük doygunluklu parlak kırmızıdır. Bu renk halk arasında sıkıcı ve cansız olarak tanımlanır [9].

2.6.3 Yerel parlaklık uyumu

Geniş planda oluşan parlaklık uyumu, küçük bir ölçekte de gerçekleşebilir. Örneğin, bir ormanda yürürken gözlerimiz etrafta gezindikçe baktığı her noktadaki ışık şiddetine uyum göstermektedir. Yerde güneş ışıklarının süzülüp aydınlatığı bir parçaya bakarken, gözümüz oradaki ışık şiddetine kendisini ayarlar. İris kapanır, retinanın hassasiyeti azalır. Gözümüzü o parlak noktadan bir ağacın gövdesindeki karanlık kovuğun içine çevirdiğimizde, iris açılır ve retina duyarlılığı artar ve bunun sonucunda ortamda mevcut kontrastlık, olduğundan çok düşükmüş gibi algılanır. Eğer mevcut kontrast, bir pozometre ile ölçülebilse, kullandığımız filmin kaydetme aralığının çok dışında olduğu görülür. Benzer şartlar portre çekimlerinde de görülür. Bir yüzün normal görünümüne alışık olduğumuzdan, gözün yerel parlaklık uyumu kabiliyetinin de etkisi altında göz ve çene altlarında oluşan gölgeleri olduğundan daha aydınlıkmiş gibi algılarız. Sonuçta bu tür gölgeler filmde siyah çıkar. Bir başka karşılaşılan hata, fonun gereğinden az aydınlatılmasıdır. Böyle durumlarda daha az aydınlatmanın farkına varılamayacağı için hatanın ancak çekimden sonra görülebilmesi mümkündür [9].

2.6.4 Parlaklığa uyum

Herkes irisin parlak ışık altında kısıldığını, loş ışık şartları altında ise açıldığını bilir. Daha az bilinen bir gerçek ise retinanın da ışığa karşı duyarlılığını değiştirdiğidir. Loş ışıkta retinanın ışığa duyarlılığı artar, parlak ışıkta ise azalır. Bunun sonucunda belli limitler içinde loş ışıkta da, parlak ışıkta da belli bir görüş kalitesini sağlarız [9].

2.6.5 Genel parlaklık uyumu

Karanlık odadan parlak ışıklı bir ortama geçtiğimizde karşılaştığımız durumu ve bu yeni parlaklığa adapte olmamız için geçmesi gereken süreyi biliriz. Bunun tersi de geçerlidir. Parlak ışıklı ortamdaki loş ortama geçtiğimizde önce hiçbir şey göremeyiz. Göz loşluğa alışıkça karanlık köşeler aydınlanmaya başlar ve bir süre sonra dışarıdakine yakın bir berraklıkta görmeye başlarız. Her fotoğrafçı uydurma bir karanlık odaya girdiğinde ilk anda farkına varmadığı bir sürü deliğin 5-6 dakika sonra çok rahat görülebildiğini algılar. Böyle durumlarda parlaklığa uyum, uyum olayının farkına varmamızı sağlayacak kadar büyük boyutlarda gerçekleşir. Ancak çoğu zaman parlaklıklardaki değişiklikler yavaş yavaş meydana gelirler ve

göz bu duruma adapte olurken insan farkına varamaz ve iki farklı noktadaki parlaklığın retina üzerindeki etkinin benzer olması dolayısı ile aynı olduğunu fark eder. Ancak farkına varılması gerekecek kadar büyük ışık şiddeti değişimleri bile gözün bu yeteneği yüzünden gerekli şekilde algılanamaz. Bunun sonucunda bir fotoğrafçı çekimin pozunu tahmin yoluyla belirlemeye kalkarsa, çok deneyimli olmadığı sürece çok ciddi hatalar yapar. Gözün bu yeteneği yüzünden fotoğrafçı, pozometre kullanmak zorundadır. Doğru renk yorumunun ancak yarım duruşluk bir tolerans içinde elde edilebildiği renkli dia çekiminde pozometre kullanımı çok daha gereklidir. Genel parlaklık şiddetinin yanlış algılanması sonucunda ortaya çıkan iki başka hatada kontrast ve renk doygunluğu alanlarında görülür. Kural olarak yumuşak ve düşük kontrastlı aydınlatma, kontrast bir aydınlatmaya kıyasla daha az parlakmış gibi algılanır. Ölçüm yapıldığında ise yumuşak ışığın daha şiddetli olduğu görülebilir. Bunun gibi yüksek doygunluğa sahip renklerden oluşan bir görüntü, düşük doygunluktaki renklerden oluşan bir görüntüye kıyasla, daha yüksek parlaklık şiddetindeymiş gibi algılanabilir. Örneğin gece modern bir iş mekanı düşünelim. Burada canlı renklerden oluşan objeler, yüksek kontrastlı bir aydınlatma ile aydınlatılmış olsun. Böyle bir yer, dışarıdaki kapalı bir hava altındaki bir aydınlatmaya göre daha şiddetli aydınlatılmış gibi algılanabilir [9].

2.6.6 Anında parlaklık kontrastı

Çoğu fotoğrafçı açık renk bir objenin koyu bir fon önüne konulduğunda, olduğundan daha açılmış gibi algılandığını ya da bir fotoğraftaki koyu bölümlerin beyazla yan yana geldiğinde daha da koyu algılandığını ya da renkli fotoğraf etrafındaki beyaz bordürün yakınındaki renklerin doygunluğunun azalmış olarak görüldüğünü bilir. Bu olay anında kontrastlık terimiyle açıklanır. Parlak bir obje veya alana baktığımızda, bu noktanın retinada düştüğü yer hassasiyetini azaltır. Ancak bu hassasiyet azalması, parlak objeye çok benzeyen ve sınırları çok net çizilmiş bir alanda oluşmaz, tersine bu alanın dışına taşar. Bu hassasiyet azalması sonucunda, obje üzerinde açık tona bitişik olan koyu ton, olduğundan daha koyuymuş gibi algılanır. Eğer bölge koyu bir gölge ise, bunun yanında açık bölge, olduğundan daha parlakmış gibi algılanır. Benzer kontrast değişimleri renkli cisimlerde de fark edilir. Örneğin, orta tonda yan renkli bir kağıt kendi başına bakıldığında değişmez bir renge sahipmiş gibi görülür. Oysa bu kağıttan alınacak küçük bir kare parça, sarı bir fon kağıdı önüne konduğunda daha karanlık, koyu yeşil bir fon önüne konduğunda daha açık algılanır. Aynı Cyan renkli kağıt, yeşil üzerinde mavimsi, mavi üzerinde de daha çok yeşil, beyaz üzerinde daha soluk, siyah üzerinde ise çok canlı ve parlak görülür [9].

2.6.7 Parlaklık stabilitesi

Farkında olmasak dahi, objelerin gerçek parlaklıkları ile ilgili olarak kendimizi sürekli aldatırız. Örneğin beyaz bir obje bütün şartlarda beyazmış gibi algılanır. Bu obje gölgeli bir yerde bulunursa ve gerçek tonu 5. Zone’da (orta gri) olsa bile bu böyledir. Bunun gibi çoğu bilinen obje, özellikle insan yüzleri o anda objeyi aydınlatan ışığın şiddetine pek bakılmadan belli bir parlaklığa sahipmiş gibi algılanır. Parlaklık sabitesi yani tanıdık obje ve renkleri o anda algılandıkları gibi değil de, hatırladıkları parlaklık seviyesi ile görmek eğilimi homojen olmayan aydınlatmanın doğurduğu yüksek kontrastlı renkli fotoğrafların ana sebeplerinden biridir. Özellikle iç mekan çekimlerinde, mekanın renklerini ve parlaklık oranlarına önceden aşına olmak oradaki çekimi anında parlaklık değişimlerinin gerektiği gibi algılanmamasına yol açar. Bu durumda yapılacak tek şey mutlaka pozometre ile aydınlanma oranını kontrol etmektir[9].

2.6.8 Kontrast

Bir ışık kaynağının yaydığı ışığın konu üzerindeki kontrastını belirleyen faktörler öncelikle konu - ışık kaynağı mesafesi ve ışık kaynağının konuya göre etkili yada geçerli boyudur. Konu - ışık kaynağı mesafesi arttıkça yada ışık kaynağının konuya göre etkili yada geçerli boyu azaldıkça ışık kaynağının yaydığı ışınlar birbirlerine paralel hale gelirler. Bu da ışık ve yarattığı gölge arasındaki yoğunluk farkının artmasına ve ışık - gölge arasındaki geçiş bölgesinin daralmasına yol açar [9].

Güneş, dünyaya oranla oldukça büyük olmasına karşın çok uzak bir mesafede bulunduğundan noktasal ışık kaynağı konumundadır. Bu da güneşten gelen ışınların birbirine paralel olmasını sağlar ve dünya üzerinde oldukça kontrast görüntüler oluşmasını sağlar. Ancak bulutlu havalarda güneş artık yalnızca bulutları aydınlatmaktadır. Bu durumda büyük ya da geniş bir ışık kaynağı konumuna gelen bulutlar, yeryüzündeki konuları her yönden aydınlattığı ve yeryüzüne olan mesafesi de az olduğundan daha yumuşak görüntüler oluşmasını sağlarlar [9]. Şekil 2.2’de ana renklerin oluşum şeması gösterilmektedir.



Şekil 2. 2 Ana Renklerin Oluşum Şeması

3. PİGMENTLER

Pigmentler organik inorganik veya siyah veya renkli olup ilave edildiği ortam ile kimyasal veya fiziksel olarak reaksiyona girmeyen ve ortamda çözünmeyen katılardır. Organik içerikli boyalar yüksek sıcaklıklarda bozduklarından seramiklerin renklendirilmesinde kullanılmamaktadır. Pigmentleri direkt olarak boya olarak ifade etmek doğru değildir. Boyalar ve renklendiriciler matris üzerinde çözünerek yapısal ve kristalin özelliklerini kaybederek ve renklendireceği ortamda dağılırken pigment kristalleri yapılarını korur [3].

Seramik ve emaye eşyaların boyanmasında pigmentlerin kullanıldığı bilinen bir gerçektir. Pigmentler yüksek sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulmuş metal oksitler olup genellikle renk verici komponentler olarak vanadium, krom, mangan, demir, kobalt, nikel vb. gibi elementler içerirler [10].

Camın boyanmasında, örneğin meşrubat şişeleri ve gözlük camlarının vs. renklendirilmesinde demiroksit, kromoksit, bakiroksit gibi basit metal oksitleri kullanmak mümkündür ve bunlar cam massesinde çözünürler. Ancak pigmentler söz konusu olunca bunların sır içinde çözünmeleri söz konusu değildir. Bunun nedeni pigmentlerin;

1. Sırla etkilenmemesi
2. Yüksek sıcaklıklarda stabil olması
3. Fırın atmosferlerinden etkilenmemesi

gibi özellikleridir [10].

Pigmentlerin birçok tipleri vardır. Zirkon-pigmentleri en önemli grubu oluştururlar ki, bunlar stabiliteyi nedeniyle ayrı bir önem taşırlar. Diğer bir grup spinell-strukture sahip pigmentlerden oluşur. Bu grup en kapsamlı ve çeşit içeren gruplardan biridir. Bu gruba kahverengi pigment-aluminatlar dahildir. Boyama şiddeti açısından ön sıralarda yer alan bu pigmentlerinin ne yazık ki stabilitelerinin düşük olması bir dezavantajdır. Bu nedenle özel sır ve fırın sıcaklığı gerektirirler [10].

Pigmentler sır bileşimi içerisinde erimezler ve kristal yapılarını koruyarak küçük taneler halinde sır tabakası içinde yayılırlar. Oksit boyalarda iyi bir erime arzu edilirken pigment boyalarda mümkün olduğu kadar çözünmeme özelliğinin iyi olması arzu edilir [11].

Pigment renklendiricilerin geliştirilmesiyle oksit boyalardaki tüketim geriye gitmiştir. Oksit boyalar 1000 °C'nin üzerinde elde edilebilen renk çeşitleri sıcaklık arttıkça azalmaktadır.

Buna karşın pigment boyala yüksek sıcaklıklarda dayanım gösterebilmektedir. Değişik pigment boyalar karıştırılarak her renkte ve tonda dekor boyaları elde edilebilmektedir [11].

Pigment renklendiriciler değişik metal bileşenleri karışımlarının 800-1400 °C arasında ısı işleminden geçirilmesi ve bu esnada gerçekleşen katı faz reaksiyonları ile ortaya çıkan bir nevi renklendirilmiş sentetik minerallerdir [12].

Bu işlemin uygulanmasındaki temel hedef tek başına sıcaklığa dayanıklı olan başka kristallerin kristal yapısını oluşturan birer öge durumuna getirerek pişirme koşullarına dayanıklılığı sağlamaktır veya iki ve üç değerlikli oksit bileşiminde oluşan ve sıcaklığa karşı dayanıklı bir özellik gösteren spinel yapıya benzer bir yapı elde edebilmektedir [12].

Zirkon pigmentler en önemli grubu oluştururlar ki bunlar stabiliteyi nedeni ile ayrı bir önem taşırlar. Vanadyum mavisi ve demir kırmızısı bu grup içinde önemli miktarda tek başına veya karışım halinde kullanılabilir. Bu üç boyadan yola çıkarak, herkesin bildiği standart renk tonlarının çoğuna ulaşmak mümkündür [13].

İkinci sırada ise spinel karaktere sahip ve en kapsamlı çeşit içeren grup gelir. Spinelli boyalar grubunda yeşil (kromitler), gri (ferritler), mavi (alüminatlar), kahve ve siyah renkli boyalar yer alır. Boya şiddeti açısından ön sıralarda yer alan bu boyalar renk stabilitelerinin düşük olması bir dezavantajdır. Bir diğer grup ise kadmiyum boyaları; Kadmiyum sülfid selenid (CdSSe) canlı bir kırmızı, kadmiyumsülfid (CdS) canlı bir sarı elde edilmesinde çok uygundur. Çoğunlukla emaye ve dekor boyası olarak kullanılırlar. Fakat kadmiyum ve selenyum toksik özellik gösterirler. Bu yüzden kullanımları sınırlıdır [13].

Çizelge 3.1 Belirli renkleri oluşturan pigment boya bileşimlerinde yer alan elementler[14].

<u>Mavi</u>	<u>Yeşil</u>	<u>Kahve</u>	<u>Kırmızı</u>	<u>Siyah</u>
Co-Al	Cr-Co	Cr-Sb-Ti	Cr-Al-Zn	Cr-Co-Mn-Fe-Ni
Co-Zn	Cr-Ni	Cr-Zn	Mn-Al-P	Cr-Co-Ni-Fe
Co-Af-Cr	Cr-Ca-Si	Cr-Zn-Fe	Fe-Al	Cr-Al-Ni-Fe
Co-Si	Zr-V-Si-Pr	Cr-Zn-Fe-Al	Pb-Cr	
Zr-V-Si-Cu-Zn	Cr-Zn-FeMg		Cr-Ca-Si-Sn	

<u>Gri</u>	<u>Sarı</u>
Zr-Si-Co-Ni	Zr-V
Zr-Si-Co-V	Zr-Pr-Si
Sn-Sb	Ti-Zn-Fe
Ti-Sb-Ni	
Pb-Sb-Al	
Pb-Sb	

Sır üstü boya uygulamalarında demir içerikli killerin 850 °C'lik fırın ısısında kullanıma uygun olmadığı, bunun yerine yüksek oranda demir içeren diğer mineral ve bileşiklerin tercih edilmesinin daha olumlu sonuçlar verebileceği yapılan araştırmalar sonucunda görülmüştür[11].

Kromit ve manyetit, yaygın biçimde kullanılan demirli siyah boyalardır. Basit krom-demir sisteminden mükemmel siyah-gri boyalar üretilmektedir. Elde edilen boyalar oldukça kararlıdır ve metalik leke iğne deliği, yumurta kabuğu etkisi gibi hatalar minimumdur [11].

Boya üretiminde kullanılan bazı kil mineralleri; Demirtaşları (Kil demir taşı, Siyahbant demir taşı, oslitik demir taşları), Rutil, İlmenit, Laterit, Prit Markazit, Kamozit, Grinalit, Glukonit, Olivin, Ojit, Kromit (Demir Kromat), Siderit, Demir pası, Kırmızı kil, Demir oksitleri (Silah demir oksit, Manyetit, Hematit), Limonit sayılabilir [11].

Kromit için, 1000 °C de yapılmış olan çalışmalar sonucunda; çeşitli sır bazları içerisinde renk verici olarak kullanılan kromitin yalnızca artistik çalışmalarda yararlı olabileceği gözlenmiştir [12].

3.1 Pigment Boya Üretimi:

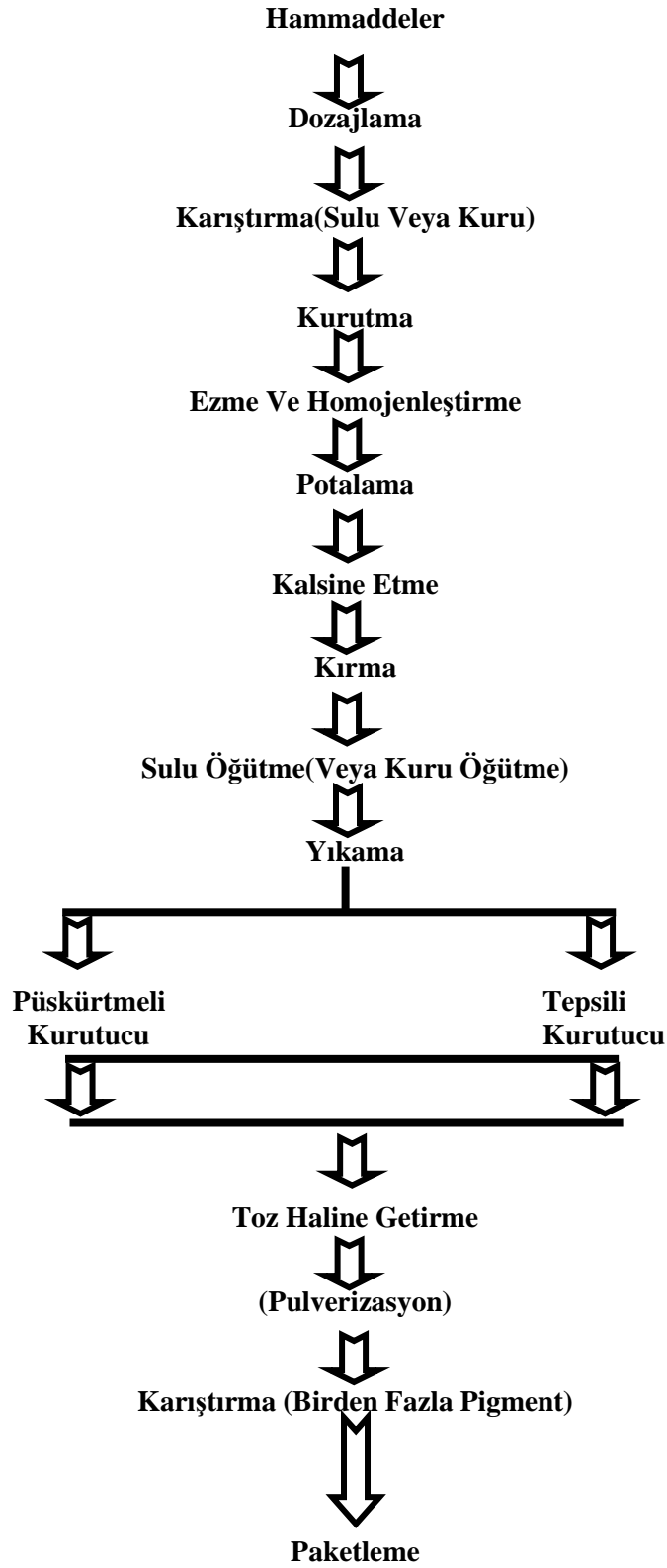
Pigmentler metal oksitlerin yüksek sıcaklıklardaki katı madde reaksiyonları neticesinde oluşur. Bunun için metallerin özellikle oksit ve hidroksit tipindeki bileşenleri arzu edilen pigmentlerdeki oranları sağlayarak biçimde karıştırılarak homojenleştirilir. Daha sonra potalara doldurularak kamara veya mekik fırınlarda kalsine edilir. Üretim miktarları yüksek olması durumunda kontinyu çalışan fırınlarda ve tünel fırınlarda kullanılır [14].

Kalsine işlemi yapılırken reaksiyonların gerçekleşmesindeki rolü çok büyük olan sıcaklık ve fırın atmosferinin büyük titizlikle takip edilmesi gerekir. Pişirme sıcaklıkları 800-1400 °C arasında değişir. Pişirme süreleri 40 saate kadar çıkabilir. Sert bir yapı oluşturan bileşim önce öğütülür [14].

Bileşimi çözünen tuzlardan arındırmak için genelde bir yıkama işlemi yapılır. Bunun için boya sıcak suda çöktürülür ve taze suyla birkaç defa yıkanır [14].

İyi bir renklendirme etkisi oluşturabilmek için boyanın mümkün olduğu kadar ince öğütülmesi gerekmektedir. Öğütme ve yıkama işlemi bittikten sonra kurutma yapılır. Pratik olması açısından yaş boyanın tepsiler üzerinde kamara kurutucularda kurutulması tercih edilmektedir [14].

Kurutmadan sonra bir kırma ve eleme işlemi yapılır. Sonra paketleme gerçekleşir.



Şekil 3.1 Pigment boya üretim akım şeması [14].

3.2 Pigmentlerin Sınıflandırılması

Pigmentler özelliklerine, kristal yapılarına, renklerine veya kullanım alanlarına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılır [15].

1. Doğal pigmentler
2. Sentetik pigmentler
3. Katı çözeltiler veya allokromatik pigmentler
4. Absorpsiyon pigmentleri

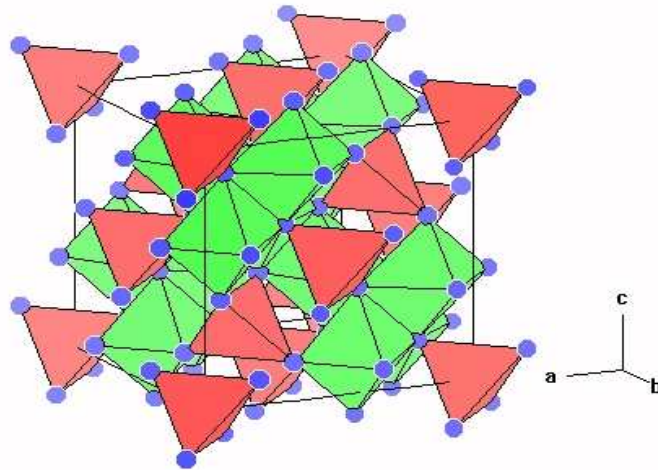
3.3 Pigmentlerin Kristal Yapısı

Seramik pigmentlerin yüksek sıcaklık ve korozif ortamlara dayanabilme özelliği kristal yapılarına kuvvetle bağlıdır. Seramiklerin renklendirilmesinde kullanılan pigmentler genellikle yüksek termal ve kimyasal kararlılık gösterebilen spinel, zirkon, korund ve rutin kristal yapılarından oluşmaktadır [15].

3.3.1 Spinel Yapı (XY_2O_4)

Spinel grubu mineraller izometrik kristal sisteminde kübik sıkı paket yapıda kristalleşirler ve XY_2O_4 genel formülüyle ifade edilirler.

Spinel yapıda genellikle iyon yarıçapı 0.06 ile 0.1 nm arasında değişen katyonlar yer almaktadır [16]. Spinel kristal yapısı şekil 3.2 de verilmiştir.



Şekil 3.2 Spinel kristal yapısı [17].

Spinel Grubu AB_2O_4 (XY_2O_4)

Çizelge 3.2 Spinel grubu minerallerin özellikleri

	Yoğunluk	a(A°)	Formül
Spinel	3.55	8.103	MgAl ₂ O ₄
Hersinit	4.40	8.135	Fe ⁺² Al ₂ O ₄
Gahnit	4.62	8.08	ZnAl ₂ O ₄
Galaksit	4.04	8.28	MgFe ₂ ⁺³ O ₄
Magnezioferrit	4.52	8.383	Mg ⁺² Fe ₂ ⁺³ O ₄
Magnetit	5.20	8.396	γ-Fe ₂ ⁺³ O ₃
Maghemit	4.88	8.34	Fe ₂ ⁺³ O ₄
Ulvospinel	4.78	8.536	Fe ₂ ⁺³ TiO ₄ ,
Franklinit	5.34	8.43	ZnFe ₂ ⁺³ O ₄
Jakopsit	4.87	8.505	MnFe ₂ ⁺³ O ₄
Trevorit	4.43	8.334	MgCr ₂ O ₄
Kromit	5.09	8.378	Fe ⁺² Cr ₂ O ₄

Spinel grubunun kimyası R⁺² ve R⁺³ değerlikli iyonlarının bulunmasına göre alt gruplara ayrılabilir. Spinel serisi, magnetit serisi ve kromit serisi şeklinde, Spinel grubunun genel formülü spinel grubunun üyelerinin a hücre parametresi cinsinden iki ve üç değerlikli katyonlarının fonksiyonu olarak verilebilir [18]:

Spinel grubunun koordinasyon şekli silikat grubundan olivin serisine benzer. Forsterit-Fayalit serisinin bileşiminin Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄ arasında değişmesi X₂⁺²Y⁺⁴O₄ şeklinde gösterebilirler. Bununla birlikte spineldeki X⁺²Y₂⁺³O₄ olivin yapısıyla aynı değildir. Eğer olivinin Mg-Fe yapısı ile spinelin Fe-Mg yapısı karşılaştırılacak olursa aynı bileşimindeki spinelin olivinden yaklaşık %12 daha yoğun olduğu görülür. Bu gözlem mantoda bol olduğu düşünülen olivinin, büyük derinliklerde spinel yapısına dönüştüğünü düşündürmektedir. Meteoritte bulunan olivinin spinel yapısında olduğu tespit edilmiştir. Spinel grubunun mineralleri yaklaşık kübik paketlenmeli oksijenlerin yerleşimiyle oluşmuş olup genel formülleri X⁺²Y₂⁺³O₄ şeklinde ifade edilir. Dokular arasında bulunan katyon (X⁺²) iki değerlikli Mg, Fe, Zn veya Mn, üç değerlikli katyonlar ise (Y⁺³) Al, Fe, Mn veya Cr olabilir. İki değerlikli katyonlar arasında tam bir katı eriyik serisi gözlenirken üç değerlikli katyon serileri arasında bu durum gözlenmez. Bu nedenle spinel grubu minerallerin fiziksel özellikleri geniş bir aralıkta değişir. Spinelin birim hücresinde 64 tetrahedral ve 32 oktahedral bölge vardır. Spinelde değişik katyonların koordinasyon poliederi katyonların iyonik boyutları düşünülerek tahmin edilemez. Çünkü Mg⁺² Al⁺³ den daha büyüktür. Bununla birlikte (normal) genel spinel yapısında iyon yarıçapı oranı görüşü uygulanmaz. Gerçekte büyük katyonlar küçük tetrahedronda veya tersi durum gözlenir. Kristal duraylılık enerji alanları iyonların geometrik konumu yerine düşünülürse büyük katyonların tetraederde yer alabileceği açıkça anlaşılır. Spinel grubunda

birim hücrede 32 oksijen iyonu ve 24 katyon bulunur. Katyonlar A bölgesinde dörtlü, B bölgesinde on altı koordinasyonludur. Spinel yapısında üç değerlikli (R^{+3}) katyonlar 8 tetraederde yer alır. Katyonların A ve B bölgeleri arasında dağılımlarına göre normal ve ters spinel olarak adlandırılan iki tür yapı oluşur [18]:

Normal : A bölgesinde $8R^{12}$, B bölgesinde $16R^{+3}$

Ters : A bölgesinde $8R^{+3}$, B bölgesinde $8R^{H2} + 8R^{+3}$

Sekiz üç değerlikli (R^{+3}) katyon tetraederde kalıp, 8 iki değerlikli (R^{+2}) katyon oktaederde yer aldığı yapı ters spinel yapısı olarak meydana gelir. $FeAl_2O_4$ hersinit), $ZnAbO_1$ (gahnit) ve $MnAl_2O_4$ (galaksit) normal spinel yapısında iken $FeFe_2^{+3}O_4$ (magnetit) ve magneziöfferrit [$MgFe_2O_4$] ters spinel yapısındadır. Magnetitin formülü $Fe^{+3}(Fe^{+2}Fe^{+3})O^4$ şeklinde yazılabilir [18].

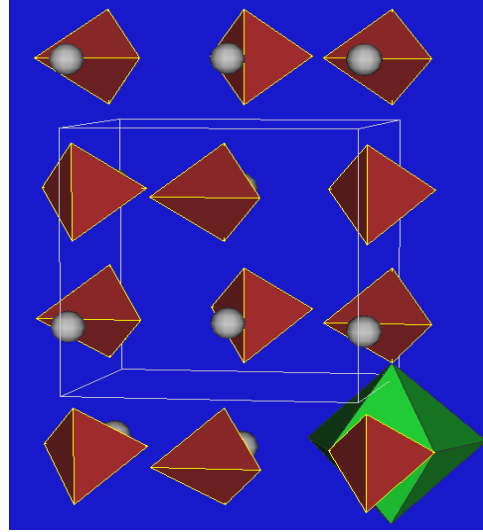
Spinel serisi üç değerlikli Al, Cr ve Fe gibi iyonlarına göre üç alt gruba ayrılırlar:

Çizelge 3.3 Spinel serisinin alt grupları

	Spinel serisi (Al)	Magnetit serisi (Fe⁺³)	Kromit serisi (Cr)
Mg	Spinel	Magneziöfferrit	Magnezikromit
Fe ⁺²	Hersinit	Magnetit	Kromit
Zn	Gahnit	Franklinit	
Mn	Galaksit	Jakopsit	
Ni	Trevorit		

3.3.2 Zirkon yapı

Zirkon tetragonal kristal yapısına sahip olup, simetrik olarak düzenlenmiş Si^{4+} tetrahedraları ile Zr^{4+} 'ün oluşturduğu distorsiyona uğramış küplerin ağ oluşturmasıyla meydana gelmektedir. Zirkon sisteminde renk verici iyonların iyon boyutu 0.07-1 nm arasında değişmektedir [16]. Zirkon kristal yapısı şekil 3.3 de verilmiştir.



Şekil 3.3 Zirkon Kristal Yapısı [17].

3.3.3 Korund ya da hematit yapı

Hematit yada korund yapısında katyonlar oktahedral koordinasyonda ve oksijen atomları hegzagonal sıkı paket yapıda yer almaktadır [3].

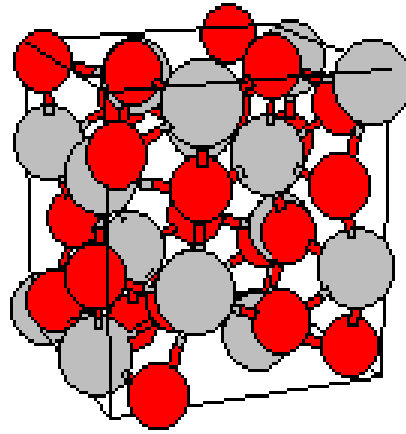
Korund kafesinde oksijen iyonları yoğun hegzagonal kesif dizilim oluştururlar. Tabaka yüzeyleri üç dönümlü eksene dik konumludur. Alüminyum katyonları iki oksijen tabakasının boşluklarında altı köşeli şekilde yer almakta ve oktaeder boşlukların 2/3 nü doldurmaktadır. Altı oksijen anyonu arasındaki boşluklardan üç tanesi diğer oksijen anyon tabakasına ait olacak şekilde doldurulmuştur. Bunlar birbirine göre 180° kaymış durumdadır. Bu arada komşu oktaederlerdeki bütün üçlü oksijen grupları bitişik tabaka yüzeyi ile müşterek düzleme sahiptir. Oksijen tabaka yüzeylerinin her oktaeder yüzeyinde iki tane işgal edilmiş, iki tane işgal edilmemiş şekilde değişerek üst üste sıralanışı karakteristiktir. Bu şekilde komşu oktaeder çiftler düşey doğrultuda üç dönümlü burgulanma ekseni oluşturmaktadır [18].

Doğada sadece α -korund bilinmekle beraber diğer modifikasyonlar laboratuvar şartlarında elde edilmiştir. Bu formlar hegzagonal şekillerde ve alkali iyon içerebilirler, yüksek sıcaklıkta kübik sistemde kristalleşirler [18].

Korund genellikle saf Al_2O_3 olmakla birlikte az miktarlarda diğer iyonlar bileşimde bulunabilir, özellikle Fe^{+3} . Korund önemli miktarda krom içerirken safirin rengi ferrik demir ve

titanyum içermesinden kaynaklanır. Saf korundun kimyasal bileşimi, %52.9 Al, %47.71 O olup, erime sıcaklığı 2000-2050°C dir [18].

Korund sentetik olarak Al_2O_3 jelinin veya jipsit, böhmit veya diyasporun yaklaşık 450°C ısıtılması ile elde edilebilir. Ticari anlamda büyük miktarlarda korund boksitin ısıtılması ile elde edilir. Korund kristal yapısı şekil 3.4 de verilmiştir [18].



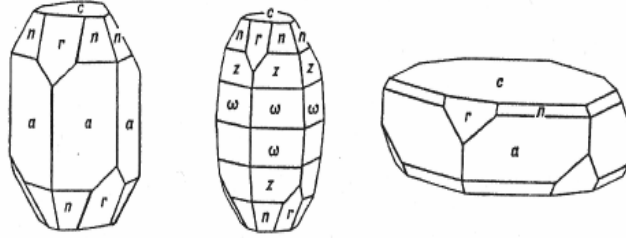
Şekil 3.4 Korund kristal yapısı [17].

Kristaller genellikle (0001) üzerinde tabular veya (1120)'a göre prizmatiktir. Yatay yönde derin çizgiler taşıyan yuvarlağımsı, uç kesimlerine doğru sivrileşen hegzagonal piramidleri yaygındır. Çapları zaman zaman birkaç desimetreye ulaşan kristallerine doğada sık sık rastlanılır. Rombohedral yüzeyler gösterebilir. Ekseriya kabaca kristal formunda veya masif, kaba veya ince taneli (1011) ve (0001) üzerinde ikizlenmeler gelişir. (0001) ve (1011)'e göre bölünümlü, (1011) düzlemiyle genellikle kübik açılar yapar[18].

Sertlik 9, yoğunluk 3.98-4.02 dir. Korund mikaya dönüşebilir. Sertlik testi yapılırken taze yüzeylerin bulunmasına dikkat edilmelidir. Parlaklık elmas-camsı. Saydam, yan saydam. Renk mavi, pembe, kahverenginin bazı tonları, bazen beyaz, gri, yeşil, kırmızı(yakut) veya mavi (safir-gök yakut) olabilir [18]

Korund, kristalin kireçtaşı, mika-şist, gnays gibi bazı metamorfik kayalarda yaygın olarak bulunan bir tali mineralidir. Bölgesel ve termal metamorfizmaya uğramış boksit yataklarında oluşur. Oldukça büyük ölçeklerde korund, nefelin siyenitlerle birlikte bulunan pegmatitlerde oluşur. Ayrıca siyenit ve nefelin gibi alüminyumca zengin, silisçe fakir kayalarda orijinal bir bileşen olarak da bulunabilirler. Bazı lampofir dayklarında dissemine halde ve pegmatitlerde iri kristaller halinde de bulunur. Oldukça kararlı bir mineral olması

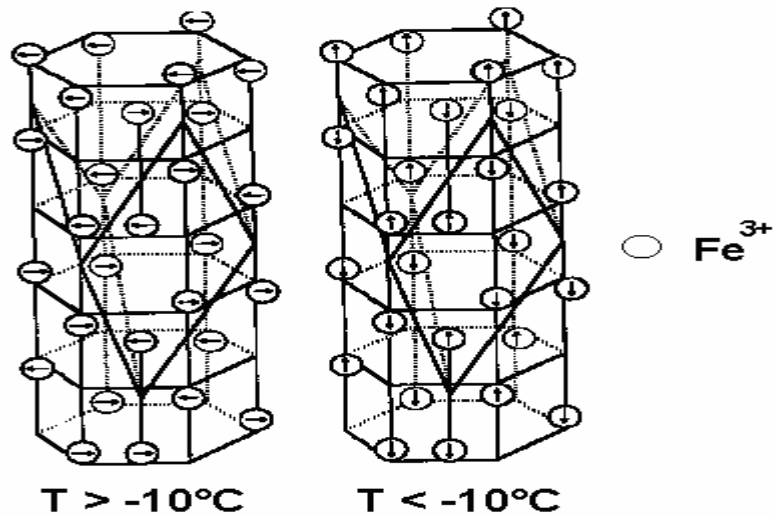
nedeniyle çoğunlukla kristal ve yuvarlaklaşmış taneler halinde detritik topraklar ve dere kumlarında da bulunur. Korund kristalleri şekil 3.5'te gösterilmektedir [18].



Şekil 3.5 Korund kristalleri

Hematitin yapısı üç dönümlü eksene dik oksijen ve demir tabakalarından oluşur. Oksijen iyonları hafif kusurlu hegzagonal paketleme gösterirken katyon tabakalarının dizilimi altı dönümlü kordinasyonda eşit sayıda iyon bulundurur. Böylece katyonlarının 2/4 ü dörümlü kordinasyonda olan spinelden yapıları farklıdır [18].

Hematitin ideal bileşimi Fe_2O_3 dür, fakat az miktarda MnO ve FeO bulunabilir. Kimyasal bileşimi normal sıcaklıkta %70 Fe, %30 O dir. $800^\circ C$ de az miktarda TiO_2 , $\alpha-Fe_2O_3$ ün yapısına girebilir, $1050^\circ C$ den yüksek sıcaklıkta hematit ile ilmenit arasında katı çözülti serisi oluşur. $Fe_2O_3-Al_2O_3$ sisteminde hematit $1000^\circ C$ katı çözültide ~%10 Al_2O_3 içerir. Havada ısıtıldığında hematit, $1390^\circ C$ de $Fe_3C > 4$ e ayrışır. TiO_2 içeriği %10 da az olduğunda, hematit, magnetit dönüşümü, 1390 dan $1524^\circ C$ ye yükselir [4]. Hematit kristal yapısı şekil 3.5 'ta verilmektedir [18].

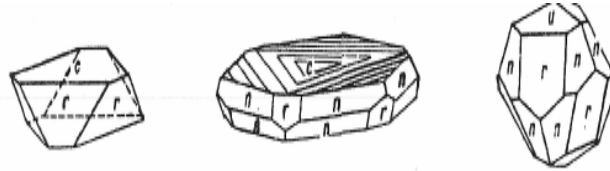


Şekil 3.6 Hematit kristal yapısı [17].

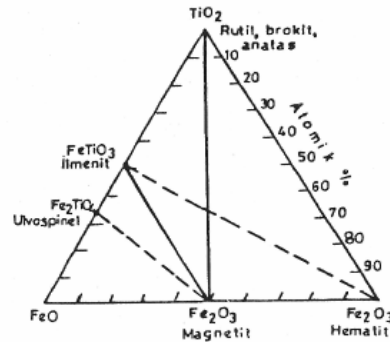
Kristalleri ekseriya (0001) üzerinde gelişmiş ince-kalın tabuler haldedir. Çok ince tablacıklardan oluşan kristaller bir araya gelerek ender olarak da romboeder oluştururlar. Ayrıca böbreğimsi ve yumrulu şekillerde de bulunurlar. İnce plakalar meydana gelerek (demir gülü) oluştururlar. Mikaya benzer ve foliasyonlu da olabilirler, bunlara spekülait denir. Magnetitten türemiş oktahedral psödomorflar ekseriya toprağimsidir, bunlara ise martit denir. Bölümlenme (1011) üzerinde ve kübik açı (0001) üzerinde gelişir [18].

Sertlik 5-6, yoğunluk 5.25'dir. Parlaklık kristallerinde metalik, toprağimsi türlerinde ise mattır, zaman zaman mavimsi renklenmeler gösterir. Renk kırmızımsı, kahve ve siyahtır. İnce levhaları koyu kırmızı ve mattır. Kırmızı, toprağimsi türleri kırmızı ok; plakamsı, metalik türler ise spekülait olarak bilinir. Çizgi rengi açık kırmızıdan koyu kırmızıya kadar değişir, ısıtılınca siyah olur [18].

Hematit benzeri minerallerden (ilmenit, magnetit, götit vb.) özellikle kiraz kırmızısı çizgi rengi, yüksek sertliği, levhamsı ve toprağimsi durumu, manyetik özelliğinin olmayışı ile kolayca ayrılır. Üfleçte erimez. Ateşte ısıtma sonrası manyetik özellik kazanır. HCl'de yavaş bir şekilde çözünür [18]. Hematit kristal yapıları şekil 3.7'de ve FeO-Fe₂O₃-TiO₂ faz diyagramı şekil 3.8'de gösterilmektedir.



Şekil 3.7 Hematit kristal yapıları



Şekil 3.8 FeO-Fe₂O₃-TiO₂ sisteminde doğal olarak oluşan oksit minerallerinin karşılaştırılması.

Sürekli çizgiler düşük sıcaklıklarda nispeten sürekli olarak bulunan mineralleri, kesikli çizgiler uç üyeler arasında tam katı solüsyonları göstermektedir. Hematit, ilmenit 950°C', magnetit ulvospinel 600°C'nin üzerinde seri oluşturur. Magnetit-ulvospinel serisinin oksidasyonu sonucu magnetit içinde ilmenite benzer lameller gözlenir [18].

Hematit oldukça yaygın olarak bulunan bir demir cevheridir. Hematit, magmatik kayalarda nadirdir fakat Fe cevheri içeren sedimanlarda ve bunların metamorfik kayalarında bol miktarda bulunur. Hematitin büyük bir çoğunluğu oluşumları ikincildir, topraklarda Fe içeren minerallerin bozunma ürünü olarak oluşur. Metamorfik kayalarda magnetit, siderit ve hidrate demir oksitlerin metamorfizması sonucu oluşur. Bantlı Fe oluşumları; kuvars, karbonat, magnetit, hematit ve Fe li silikatları içerir. Kırmızı kumtaşlarında kuvars tanelerini birbirine bağlayan çimentodur [18].

3.4 Pigmentlerin Genel Özellikleri

3.4.1 Yüksek sıcaklığa dayanıklılık (1200-1400°C)

Sıcaklık ve pişirim atmosferi rengi belli ölçüde etkiler. Pişirim atmosferi genellikle kontrol edilebilir. Sıcaklık ise renklerin üretimi esnasında sınırlayıcı bir faktördür [19].

3.4.2 Kimyasal kararlılık

Silikat camlarındaki iyonların renkleri, oksidasyon derecelerine ve koordinasyon sayılarına bağlıdır. Koordinasyon sayısı, ağ oluşturucu veya ağ düzenleyicinin pozisyonuna bağlıdır [16].

3.4.3 Renk kararlılığı

Renklendiriciler silikat sistemleri içerisinde, inert ve yüksek sıcaklıkta kararlı olmalıdır[20].

3.4.4 Tane boyut dağılımı

Tane şekli ve boyut dağılımı pigment tozlarının renklendirilmesinde biyolojik özelliklerini etkilemektedir [21].

3.4.5 Çevreye olan etkileri

Pigment üretiminde kullanılan ağır metallerin kanserojen etkilerinin bulunduğu bilinmektedir. Özellikle seramik ürünlerde kurşun ve kadmiyum emisyonunda sınırlamalar bulunmaktadır [20].

3.5. Pigment Üretim Yöntemleri

3.5.1 Katı hal reaksiyonları

Seramik pigment türüne göre çok değişik üretim yöntemleri mevcuttur. Her renk kendi özel üretim yöntemini gerektirir. Pigment üretiminde ham maddelerin karıştırılması kalsinasyon sıcaklığı ve fırın atmosferi gibi parametreleri oluşacak rengi doğrudan etkiler [19].

1. Hammaddelerin karıştırılması
2. Kalsinasyon
3. Öğütme
4. Pigmentlerin yıkanması

3.5.2 Kolloidal-Jel ve Sol-Jel yöntemi ile üretim

Seramik teknikle üretilen pigmentlerde atomik boyutla homojenizasyon sağlanamamakta ve kalsinasyon için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. Soljel ile üretilen pigmentte yüksek seviyede homojenizasyon ve çok daha küçük tane boyutu elde edilebilmektedir [21].

Yapılan çalışmalar:

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

Fe₂O₃ hematit yapısındadır. Oksijen atomları hegzagonal sıkı paket yapıda ve ABABAB tabakaları şeklinde istiflenmiştir. Fe atomları, bal peteği veya hegzagonal şekilde düzenlenmiş oksijen tabakaları arasında yer alan oktahedral boşlukların 2/3' ünü doldurmuştur.

Walker 1986'ya göre hematitte oksijen oranı yüksektir. Hematitin indirgenmesi sonucu Fe₂O₃, Fe₃O₄-Fe_xO, Fe ürünleri aynı anda oluşabilir.

Shaw 1968'de ki çalışmaya göre farklı üretim prosesleriyle değişik kristal formlara sahip kahverengi veya siyah renkli demir oksit pigmentleri üretilmektedir. Demir oksitlerinin renkleri kristal yapılarına bağlı olarak kırmızı, kahverengi veya siyah olarak değişir. Bu nedenle doğal ve sentetik demir oksit pigmentleri kristal yapılarına göre çok daha iyi tanımlanabilir.

Kobaltın pahalı olmasından dolayı siyah spinel pigment üretiminde mümkün olduğunca kullanılmaması veya azaltılarak yerine Mg ve Al'un kullanılması yönünde çalışmalar yapılmıştır [25,26].

Bondioli ve ark.(1997) tarafından yapılan çalışmalarda porselen karolarda, bünyenin ağırlıkça %4-6 oranında kromit ile %0,5-1 ticari siyah boyaların birlikte kullanılarak pigment maliyetleri azaltılabileceği ortaya çıkarılmıştır.

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

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

Murdock ve Eppler (1998) Fe₂O₃ - Cr₂O₃ kahverengi pigment sisteminde ZnO,NiO ve Al₂O₃ 'nın etkisi araştırılmış ve ilave edilen oksit miktarına bağlı olarak kırmızı kahveden kahveye değişen değişik renk tonları elde edilmiştir. Al₂O₃ ilavesi renk parametrelerinde çok az değişime neden olmuştur.

Küçük (2001)- Özel ve ark. Cr₂O₃ - Fe₂O₃ pigmentlerinin üretiminde kullanılan ve maliyeti yüksek saf oksitlere alternatif hammadde kaynakları araştırmıştır.

G.Önce ve T.kavas 2002'de yapılan çalışmada tuğla üretiminde kullanılan boraks konsantratör atıklarının ergitici olarak kullanılmış su emme, ergime ve pamuklaşmada düşüğe neden olarak olumlu sonuçlar sergilediği gözlemlenmiştir.

4. MATERYAL VE METOD

Bu çalışma kapsamında literatürde daha önce uygulanabilirliği üzerinde çalışılan ve olumlu sonuçlar alınan Eppler 2000'de belirtildiği gibi spinel, zirkon, krom ve rutil kristal yapılar gözönüne alınarak bir yol izlenmiştir. Yalnızca zirkon yapı maliyet yüksekliği nedeniyle kullanılmamıştır.

Renk oluşturucu mekanizmalar tamamen dolu olmayan d kabuğuna sahip (Fe, Cr, Mn, Co ve Cu) geçiş elementleri içeren malzemelerde meydana gelmektedir [5]. Bu nedenle yapılan deneysel çalışmalar bu elementleri içeren malzemeler kullanılarak yapılmıştır. Oksitler, cürufklar ve doğal hammaddeler kullanılarak yüksek maliyetli pigmentlere alternatif ürünler ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır.

4.1 Kullanılan hammaddeler

4.1.1 CoO

Kobalt az bulunan metallere dendir. Yer kabuğunda 20 ppm oranında bulunmakla birlikte, yeteri kadar zenginlikte madenleri vardır [35].

Kobaltın kararlı değeri +3 değil +2 dir. Bu yönüyle demirden ayrılır. Kobalt tuzları da, pek çok geçiş metali iyonları gibi, çözüldüden hidratlar şeklinde kristallenir. $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ bağıl nem için bir indikatördür [35].

Kobalt oksit RO grubuna dahildir. Hemen hemen bütün camlar kobalt (Co^{+2}) ile mavi bir renk üretirler ancak bazı kompozisyonlarda ise pembe renk de üretebilirler. Kobalt tuzlarının camdaki çözünürlüğü yüksektir. Kobalt kuvvetli bir renklendiricidir ve %0.02 gibi çok düşük miktarda CoO ilavesi saydam bir sırda fark edilebilir bir renk tonu üretir [6].

Yüksek miktarda magnezya içeren sırlarda kobalt bir pembe-lavanta leylak rengini üretir. Pembe renk alumina içermeyen sırlarda daha da iyileştirilir [6].

Sırlarda %1-2 oranındaki CoO ilavesi mavi renk, %2-4 oranındaki CoO ilavesi ise koyu mavi ve siyah renk oluşturur [4].

Çizelge 4.1 Co'ın farklı ortamlarda gösterdiği renkler [4].

	Pb'lu Sırda	Pb'suz Sırda	İndirgeyici Atm'de
Co % 0.5	Orta mavi	Orta mavi	Orta mavi
Co % 0.1	Koyu mavi	Koyu mavi	Koyu mavi
Co % 0.5 + Manganez %4	Mavi Mor	Patlıcan Moru	Mavi
CoO Karbonat	Grimsi Mavi	Grimsi Mavi	Parçalı Kristalin Mavi

Bu çalışmada kullanılan kobalt oksit için yer ve duvar karosu üreten seramik fabrikalarında işletme bazında kullanılan toz boyalardan istifade edilmiştir.

4.1.2 Fosfat

Tüm magmatik ve sedimanter kayaçlarla suların içinde bir miktar fosfat bileşiği vardır. 200 kadar mineral de % 1'den fazla fosfat içermektedir [36].

Fosfat kayası içindeki ana mineraller apatit yapısındadır. Formülü $Ca_{10}(K_2)(PO_4)_6$ burada X, OH, Cl, veya F'u tek veya beraber olarak temsil eder. Ca yerini kısmen Na, Mg veya diğer pozitif iyonlar (Mn, Sr, Pb, U, C, Y, ve diğer toprak elementleri) alabilirler. Diğer yandan PO_4 kökünün yeri kısmen küçük miktarlarda UO_4 , $AsSO_4$, SiO_4 , CO_3 , SO_4 veya VO_4 tarafından işgal edilir [37].

Apatit minerali $Ca_3(F,Cl)(PO_4)_3$ fosforun ana kaynağıdır. Magmatik kayaçlarda yaygın bir şekilde bulunur. [37].

Fosfatın ana birincil minerali apatittir. Apatit, bileşimine giren diğer anyonlara göre isimlendirilir. Apatitin bozuşmasıyla ortaya çıkan ikincil fosfat mineralleri de vardır. Bunların dışında kalan ve bileşiminde %1'den fazla fosfor oksit bulunduran minerallere "fosfatlı mineraller" adı verilir [37].

Weber 1971 ve Eppler 1980'de kullanılan demir sülfat tuzlarının etkilerinden yola çıkılarak demirli bünyeler üzerinde fosfatın etkileri incelenmeye çalışılmıştır.

4.1.3 Sodyum karbonat (Soda) (Na_2CO_3)

Karbonik asitin nötr sodyum tuzudur. Kristal suyu ihtiva etmediği zaman beyaz, toz bir maddeden ibaret olup, suda erir. $32^\circ C$ 'nin altında on molekül su ile kristalleşir ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$). 1-4 yoğunluğunda cam gibi saydam kristallerden ibarettir. Halk arasında kristal soda veya çamaşır sodası denir. Sodyum karbonat, kuvvetli bir baz (NaOH) ile zayıf bir asitin (H_2CO_3) meydana getirdikleri bir tuz olduğundan, sudaki eriyiği hidrolize uğrar ve tamamen

bazik reaksiyon gösterir. Esasen, temizleyici bir madde olarak kullanılmasının sebebi de budur[37].

Yer yüzeyinde çok rastlanan potasyum ve sodyum gibi önemli alkali metal feldspatlarının, zamanla bozunmasıyla meydana gelen, alkali metal bileşiklerinden, suda, potasyuma göre daha fazla eriyen, sodyum bileşikleri uzun yıllar yağan yağmurların etkisiyle denizlere sürüklenmiş, potasyum bileşikleri ise, topraktaki bakteriler tarafından tespit edilmiştir[37].

4.1.4 Demir

Demir bileşenleri bütün seramik hammaddelerinde mevcuttur. Bir renklendirici olarak demir değişken bir yolla reaksiyona girer. Demir ilavesiyle oluşacak etki sır kompozisyonuna ve sırrın piştiği atmosfere bağlıdır. Boraks fritlerin bazılarında çözeltideki demirden oluşacak renk mavidir fakat genellikle renk sarı ile sarı-yeşil renk arasındadır. Kurşun borosilikat fritlerinde renk kırmızı-kahverengidir. Genel bir kural olarak oksitleyici şartlar altında demir rengi kırmızımsı, redükleyici şartlarda ise renk gri ve sarı, yeşil ve mavi tonları arasında olacaktır. Demir oksit ile doyurulmuş (yaklaşık % 12) sırlarda renkler donuktur. Fakat titanyum varlığında ve yavaş bir soğutma şartlarında parlutulu görüntü etkisi gelişir. Öğütücü değirmene %1 demir oksit ilave edildiğinde çok az bir renklenme verirken maksimum miktar olan %12'ye kadar varan demir oksit (Fe_2O_3) ilavelerinde ise sır yüzeyi etkilenir ve benekli renkler gelişir. Sırda çözünen demir kolaylıkla indirgenir ve bu şartlarda bir seri halindeki önemli sanatsal sır etkilerinin oluşturulmasına temel teşkil eder. Demirin redüklenmesi sırrın ergimeye başlamadan hemen önce en etkindir. Demir tarafından geliştirilen renkler için modifiye ediciler yeşil tonlar üreten çinko, sarı ve portakal rengi üreten titanyum ve kalay oksittir. Kalay oksit kullanıldığında demir krem-kahve renklerini geliştirir. Kireç ise demir boyalı sırlarda gelişen renk üzerinde belirgin bir şekilde beyazlaştırıcı-ağartıcı etkiye sahiptir. Demir oksit diğer renkleri modifiye etmek ve olgunlaştırmak için kullanılır [6].

Demir oksitlerin doğal renkleri kırmızıdan siyaha kadar değişir. Bazı kaliteleri (siyah demir oksit) bir flaks olarak davranırken diğer kalitelerin davranışı ise ya bir flaks olarak veya bir refrakter olmaktadır. Siyah demir oksit benekli sırlarda kullanılır [6].

Sarı demir oksit ince tane boyutlu bir tozdur ve sırları benek oluşturmadan homojen bir şekilde renklendirir [6].

Genelde bütün seramik bünyeler az çok demir III oksit içerir. Bu yüzden onun getireceği renk değişiklikleri ve pişme süreçlerinde neden olacağı oksijen çıkması göz önüne

alınmalıdır. Genel olarak içindeki diğer maddelerin cinsine bağlı olarak demir III oksit 1100°C üzerindeki çeşitli sıcaklıklarda bozunarak oksijen verir. Eğer bünye demir III oksidin bozunmasından önce sinterleşirse çıkan gaz bünyeyi terk edemeyeceğinden 'yumrulaşma' (bloating) dediğimiz olaya neden olur. Bünye içinde bulunacak % 0,1 Fe₂O₃'ün vereceği oksijen o ürün hacminin % 30'una denktir. Bu yüzden eğer fırının çalışma şartları demir oksidi indirgeyecek ise (oksijen çıkartacak) demir III oksit sinterleşme başlamadan önce mutlaka indirgenmelidir. Eğer ürün tuğla kırmızısı veya kahverengi olarak isteniyorsa indirgenen demir III oksit 1300°C altında tekrar oksitlenmelidir. % 0.5'e kadar demir III oksit içeren malzemeler demir oksidin indirgenmesi engellenerek beyaz görünüşte elde edilebilirler [6].

İzah edilen bu sebeplerden dolayı eğer demir III oksit bünye içinde indirgeniyorsa prensip olarak bu işlemi mümkün olan en düşük sıcaklıkta gerçekleştirmek gerekir. Bu en düşük sıcaklık ise sırası ile suyun bünyeyi terk etmesi ve daha sonra yanabilecek malzemelerin gerekli oksitlemeleri ile belirlenir [6].

Bazı boraks fritlerinde demirden kaynaklanan renk mavidir. Fakat genelde rengi sarımsı yeşil, sarı-sarımsı-yeşil kurşun-borosilikat fritlerinde kırmızı kahve renk verir. Sadece Fe₂O₃ oksitleyici koşullarda kırmızı, redükleyici şartlarda gri olur [6].

Demir oksitler Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ doğal renkleri kırmızıdan siyaha değişir. Siyah demir oksit gibi bazıları akışkanlaştırıcı olarak hareket ederken, diğerleri ya akışkanlaştırıcı ya da refrakter karakterli davranır.[6]

Siyah demir oksit benekli sırlarda kullanılır [38].

Demir hidroksit-Sarı demir hidroksit ince taneli olup beneklenmeye sebebiyet vermeksizin renklendirme sağlar. [38].

Demir, fisyon sonucu oluşan en kararlı element olduğu için, evrende ve tabii ki yerkürede bol bulunur. Yerkürenin tümü düşünüldüğünde en çok; sadece yerküre kabuğu düşünüldüğünde ise dördüncü bol elementtir. Yerküre kabuğunun ortalama %5,09' unun demir ve ortalama Fe⁺³/Fe⁺² oranının 0,53 olduğu düşünülür [38].

Bütün Fe ⁺³ oksitleri kırmızı, sarı ve kahverengi arasında değişen çarpıcı renklere sahiptir. Bu renk değişikliği elektron kabuğundaki seçici geçirgenlik yüzünden olur. Düşük yoğunlukta olsalar bile, demir oksitlerin güçlü pigment özellikleri vardır ve pek çok toprağın rengini belirler. Hatta demir oksitler en önemli inorganik boya maddeleri arasındadır. Demir oksit mineralleri renk açısından, örnekten örneğe farklılıklar gösterse de, genelde o örneğin tanımlanabilmesi için yeterli bilgi verirler. Bunun için bazı temel bilgileri bilmek gerekir.

Örneğin, hematit/goetit oranı düşük olsa bile hematin verdiği kırmızı renk, goetitin verdiği sarı rengi bastırabilir. Kilin kristalli yapısı azalırsa renkte koyulaşma olur. Ayrıca kristal yapıların büyüklükleri de rengi önemli ölçüde değiştirebilir. Kilin yapısındaki diğer elementlerin de renge önemli katkısı olur. Alüminyum (Al) rengi açarken; mangan (Mn) rengi önemli ölçüde koyulaştırır [6].

Yapısı düzensiz olan ferrihidrit ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), serin ve nemli iklimlerde oluşur. Fe^{+2} oranının ve organik madde içeriğinin fazla olduğu ortamlarda görülür. Ancak organik madde içeriği çok fazla olursa demiroksitler oluşamaz, çünkü böyle durumlarda demir, organik maddelerle bileşik oluşturur [39].

Richerson 1992'ye göre demirin renk oluşumundaki etkisi göz önünde bulundurularak doğal demir içerikli malzemelerle çalışılmıştır. Shaw 1968'deki olumlu sonuçlarda göz önüne alınarak Sivas bölgesinden alınan demir mineraliyle çalışmalar yapılmıştır. Çizelge 4.2'de demir mineralinin kimyasal analizi verilmektedir.

Çizelge 4.2 Sivas bölgesinden alınan demir mineralinin kimyasal analizi

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	MnO_2	AZ
-	-	51,35	44,95	-	-	-	-	-	-

4.1.5 Mangan

Manganın elektron dağılımı $[\text{Ar}]3d^54s^2$ dir. 4 s deki iki elektronu ve sonra 3d deki eşleşmemiş elektronları tek tek verebilir ve +2 den +7 ye bütün değerlikleri alabilir [35].

Mangan bileşiklerini başlıca kaynağı MnO_2 dir. Mangan dioksitin kendisi kuru pillerde, seramik sırlarında ve katalizör olarak kullanılır.

Manganez birden fazla değerlik durumunda bulunur ve farklı değerlik durumlarından dolayı çok sayıda türetilmiş renkleri vardır. Hem frit ve hem de sır içindeki bu zayıf renklerin tonları kompozisyondaki değişiklikler ile modifiye edilebilir. Oksitlendirilmiş sırlarda manganezin rengi pembedir, fakat indirgeyici atmosferde pişirilen sırlarda koyu yeşilimsi-kahverengi renkler hakimdir. Pek çok sırda, 'oksit' olarak %4'e kadar ilavesi kolaylıkla çözünür, fakat bu miktardan daha fazla ilave %10'a kadar ilave edilmesiyle morumsu kahverengi renk gölgeleri oluşturur ve %20 ilave edildiğinde kristal demetlerini üretir. Gereğinden fazla yüksek sıcaklıkta ve zamanda pişirim manganez çözelti renklerin solmasına neden olur. Manganez bileşenleri akışkanlaştırıcı (flaks) olarak rol oynar ve düşük ergime

sıcaklıklarında akıcılığı arttırırlar. Manganez saydam kurşun bazlı ve demir oksit ile birlikte kullanılan Rockingham türlü sırlarda önemli bir renklendiricidir. Zengin kahverengi renk gelişmesi pişirim şartlarına bağlı olan ve seyrek olarak gelişen kristalin şeritler ile modifiye edilebilir [6].

Manganez dioksit veya pyrolusit sırlarda temel kahverengi rengi vermek için kullanılır; buna rağmen yüksek miktarda potasyum karbonat içeren sırda çekici bir mor renk gelişir. %40'tan %65'e kadar değişen Mn içeriğinde birçok kalitede üretilebilirler. Sırta ilave edilmeden önce manganez dioksit kalsine edilmesi iyi sonuçlar verir. Çünkü, 500 °C'de oksijeninin kaybederek parçalanır. Sırda MnO olarak bulunduğu zaman gelişen bir reaksiyonlar serisi daha vardır, 700°C'de manganatları oluşturmak üzere alkali ve oksijen ile reaksiyona girer. 900°C'de bu reaksiyon durur ve Mn (II) ve Mn (III) arasındaki durum bir dengeye ulaşır. Bu değişiklikler hava kabarcıkları ve kabarcıkların artmasına neden olur [40].

Çok farklı valans değerlerine sahip, dolayısıyla renk farklılıkları sağlar. Oksitlenmiş sırlarda mangan rengi pembe, redükleyici atmosferde koyu yeşilimsi kahve renkleri baskın. Pek çok sırda oksit olarak % 4'e kadar kolay çözünür. Bu miktardan yüksek, sır yüzeyinde kristaller şeklinde oluşur. %5'ten % 10'a kadar morumsu kahve, % 20' de metalik koyu kahve verir. Aşırı sır pişirimi (manganlı sırların) mangan renklerinin açılmasına neden olur. Mangan bileşikleri akışkanlaştırıcı özelliğe sahiptir [6].

Bu oksit sırlarda kahverengi eldesi için kullanılır. Fakat yüksek K içerikli sırlarda mor renkleri verebilir. MnO₂ sırta ilave edilmeden önce kalsine edilir. 500°C' de oksijenini kaybederek ayrışma meydana geliyor. Sırda 700°C' de alkali ve O₂ ile reaksiyona girerse manganatlar oluşur. 900°C' de bu olay sona erer ve Mn⁺²(II) ve Mn⁺³(III) arasında dengeye ulaşır [6].

Richerson 1992'ye göre manganın renk oluşumundaki etkisi göz önünde bulundurularak doğal mangan içerikli malzemelerle çalışılmıştır. Çalışmada kullanılan mangan Sivas bölgesinden alınmıştır.

Çizelge 4.3 Sivas bölgesinden alınan manganın kimyasal analizi.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO ₂	AZ
1,6	0,75	0,73	-	9,14	-	-	-	63,1	-

4.1.5 Perlit

Ticari anlamda perlit 750-1250°C arasında ani olarak ısıtıldığından genleşebilen, eri camsı partiküllerden ibaret beyaz bir köpük agregası bırakan asit volkanik kayaç türüdür.

Kimyasal bakımdan perlit, su içeren bir alüminyum silikat bileşiğidir [37].

Çizelge 4.4 Perlitin kimyasal analizi.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO ₂	AZ
70-75	10-18	0,3-1,5	2-6	0,3-0,2	0,1-0,5	3-5	3-5	63,1	-

4.1.6 Borik asit – H₃BO₃

Suda çözünen borik asit hiçbir zaman temel ham sır bileşeni olarak kullanılmaz sadece frit bileşeni olarak kullanılır. Normal sıcaklıklarda kararlıdır fakat ideal depolama şartları kuru ve ılık ortamlardır. Borik asit özellikle su buharı varlığında ve 1000°C'yi geçen sıcaklıklarda buharlaşabilir. Borik asit önemli miktarda buhar basıncı geliştirdiğinde buharlaşma nedeniyle oluşacak kayıplar göz önünde bulundurulmalıdır. Isıtıldığı zaman hidrate olmayan borik oksit (B₂O₃) oluşana kadar kademeli olarak suyunu kaybeder. Borik asit 105°C de bir su molekülünü kaybeder ve metaborik asit haline gelir, 160°C'nin üstüne kadar ısıtmaya devam edildiğinde metaborik bor oksit kütlesi oluşur. Borik asit alkalilerin istenmediği veya düşük alkali içeren fritli sır üretilmesi durumlarında tercih edilen bir bileşendir. Borik oksit yaklaşık olarak 325°C de erir ve 500°C civarında dökülebilir kıvam alır. Bu özelliğinden dolayı ergitilerek katılaştırılmış bor oksit frit harman karışımlarının ergitme sırasında gösterdikleri şişme davranışının istenmediği durumlarda frit bileşimlerinde kullanım alanı bulabilir [40].

Sodyum tetra borat boraksın dehidrate edilmesi ile üretilir. Bu boraks çeşidi kaynama yapmaz ve köpükleşmez bu yüzden bir çok camsı uygulamalar için tercih edilir. Normal şartlarda su absorblar ve hidrate kristal haline tekrar dönüşür. Su geçirmez şartlardaki depolarda saklanmalıdır 741°C'de erimesi fritleştirme sırasında başlangıç aşamaları için ideal bir ergiticidir [40].

Önce ve kavas 20002'ye göre alınan sonuçlardan yola çıkılarak çalışmada ergitici olarak borik asit ve türevleri kullanılmıştır.

4.1.7 Sodyum borat

Sert, camsı, granüle toz, köpüklenmediği için pek çok ürün prosesinde tercih edilir. Normal şartlar altında suyu tekrar absorblayarak hidrat formunu oluşturur. 741°C’ de ergimesi, fritlemenin ilk kademelerinde ideal bir akışkanlaştırıcı olduğu anlamına gelir [6].

4.1.8 Krom

Krom yer kabuğunda ancak 122 ppm (%0,0122) oranında bulunmasına karşın, metal sanayinin en önemli metallerinden biridir [35].

Krom da tıpkı vanadyum gibi, sulu çözeltilerinde, her biri ayrı renkte çeşitli yükseltgenme basamaklarında bulunur.

+2: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, mavi

+3: (asidik), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{3+}$, menekşe; (bazik), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$, yeşil

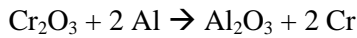
+6: (asidik), Cr^{2+} turuncu; (bazik), CrO_4^{2-} , sarı

Kromat iyonu, bazik çözeltide çöktürücü olarak kullanılır. Kolay indirgenmediği için, iyi bir yükseltgen değildir.



Krom (II) bileşikleri, krom (III) bileşiklerinin asidik ortamda çinko ile ya da elektrolizde kurşun kalot üzerine indirgenemesinden elde edilebilir. Cr (II) bileşiklerinin en önemli özelliği indirgeme gücüdür [36].

Az miktarlarda saf Cr, Cr_2O_3 bileşiminin Al ile termit tepkimesinden elde edilebilir [36].



Murdock ve Eppler 1998 ve Küçük 2001-özel ve ark.’na göre kromun farklı yapılarla etkileşimi göz önüne alınmış ve bu amaçla çalışmada krom kullanımına gidilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan krom Konya krom manyezit fabrikasından alınan kromit mineralinden elde edilmiştir. Kullanılan kromitin kimyasal analizi çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5 Çalışmada kullanılan kromitin kimyasal analizi.

MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	A.Z
16,88	18,20	16,39	45,05	2,80	0,18	0,50

4.1.9 Magnezit

Magnezyum'un atom ağırlığı 24.32 olan hafif bir metalik elementtir. Özgül ağırlığı 1.74 gr/cm³, ergime sıcaklığı 615°C, kaynama sıcaklığı 1110°C'dir. Gümüş renkli parlak bir metaldir. Havada hemen hemen mat renkli ince bir oksit tabakası ile kaplanır. 500°C'nin üstünde parlak bir alevle yanarak MgO'a dönüşür [37].

(MgCO₃) Teorik olarak % 47.7 MgO ve % 52.3 CO₂ içerir. Doğada iri kristalli veya kriptokristalen olmak üzere iki şekilde bulunur. Spatik magnezit olarak da adlandırılan iri kristalen magnezit eser eleman miktarına bağlı olarak çeşitli renklerde bulunabilir [41].

Vicente ve ark. 2000, Calbo ve ark. 2002 çalışmalarına göre Mg ve Al'un alternatif pigment üretiminde kullanılmasından yola çıkılarak magnezyum içerikli malzemelerle çalışmalar yapılmıştır.

4.1.10 Fused magnezit

Elektrofused magnezit; 2800°C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta, kalsine veya sinter magnezitin elektrik ark fırınlarında eritilmesiyle üretilir. Fused magnezitin mukavemeti, aşınma direnci ve kimyasal stabilitesi sinter magnezitten çok üstündür. Ufalanmış elektriksel tenörlü fused magnezit; endüstriyel elektriksel fırınlarının ısıtma elementlerinde bir izole malzemesi, süper iletkenler için taban, piroelektrolitik ince film ve optik amaçlar için kullanılacak malzeme üretiminde kullanılır [41].

Çizelge 4.6 Çalışmada kullanılan fused magnezitin kimyasal analizi.

MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
98	0,20	0,47	0,49	0,84

4.1.11 Sinter magnezit

Sinter magnezit, magnezit cevherinin 1450°C'nin üstünde ısıl işleme tabi tutulmasıyla elde edilir. Yoğunluğu 3.2 gr/cm³'den büyüktür. Sinter magnezit sert, granüle, havada dengeli, yoğun, çakmaktaşı görünümünde olan kübik periklas yapısında, bazik refrakter hammaddesidir. Yapısı nadir doğal MgO minerali olan periklasa çok benzer. Yakma ısısı magnezyumun saflığına dayanır. Yüksek demirli magnezit 1500°C civarında, çok saf magnezitler 1800°C'den yüksek ısıda sinterlenir [41].

Çizelge 4.7 Çalışmada kullanılan sinter magnezitin kimyasal analizi.

MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
93.30	0.30	0.40	4.00	2.30

4.1.12 Bakır oksit (CuO, Cu₂O)

Bakır oksit, kullanılan en eski renk verici oksitlerdendir. Kurşunlu sırlarda yeşilin tüm tonlarını veren bu oksitler, alkali kurşunsuz sırlarda, mısır mavisi adı verilen mavi tonlarını oluştururlar. Redükleyici atmosferde, geniş bir sıcaklık aralığında bakır oksitle, renk ve görünüşü pişme ile değişen kırmızı bir renk elde edilir [4].

Doğada çoğunlukla limonitle birlikte bulunur. CuO siyahımsı bir renge sahiptir. Alkalili bakırlı sırlarda, artan mol oranlarında kullanılan CuO, MgO ve BaO ile yeşile dönen renk elde edilebilir. Normal bir sırnın, bakır bileşikleriyle duyurulması sonucu, % 8-25 katkı sınırları içinde siyah mat metalik görünümlü sırlar elde edilir. Bakır oksitin güçlü bir boya olmasından dolayı % 6'nın üzerindeki ilavesiyle solüsyonda bakır oksit çöker ve sonuçta siyah metalik bir film tabakası oluşur [4].

Kurşunlu ve kurşunlu-borlu sırlarda yeşil, alkali borlu sırlarda maviye kaçan yeşil renkler verir. Ayrıca indirgen atmosferde ve 1000 C'nin üstünde çok az bakır ve çinko oksitle Çin kırmızısı elde edilebilir. Bakırlı sırlar derece farklarından çok etkilenirler ve farklı tonda yeşil renkler verirler. Bir diğer sakıncası da dekor pişirimi uygulanırsa parlaklığı kaybolarak metalik bir görünüm kazanırlar. (İndirgen atmosfer, pişme veya soğuma sırasında ve 800 C sıcaklıkta, fırın içinde bulunan O₂ gazının, uygun bir C karbon bileşiği kullanılarak CO₂ karbon dioksit gazı haline dönüştürüp yükseltgen olan pişme atmosferini indirgen hale getirilmesidir.) [4].

Bakır karbonat- Malohit yeşili olarak bilinen bakır karbonat redüksiyona tabi olacak sırlara bakır kaynağı olarak kullanılır. Suda çözünmez, değirmene ilave edilebilir. Kalay oksit veya ince silisyum karbür içeren ham sırda bakır karbonat mor kırmızısı rengi veriyor. Bakır oksit ilavelerinden kaynaklanan benekli riski bakır karbonat kullanılması ile ortadan kaldırılabiliyor [40].

En güçlü renklendirici elementlerden biri olarak bakır Eski Mısırda üretilen ürünlerdeki sırlarda karşılaşılan ilk sır renklendiricilerden biridir. Maviden yeşile ve özel şartlarda kompozisyona ve pişim atmosferine bağlı olarak kırmızı renge kadar geniş bir aralıkta renkler verir. Bakırlı sırlarda görülen diğer gölge renkler genellikle bu renklerin aynı zamanda sır içinde gelişiminin bir sonucudur [40].

Genelleştirmek istersek bakır içerdiklerinde alkali sırları mavi renkleri asit sırları bir yeşil renk üretirler. Bir frit içinde rengin korunmasını sağlamak için harman karışımına oksitleyici bir ajan ilave edilmelidir. Frit bileşimindeki boraks rengin parlak şekilde kalmasını sağlar. Kurşunlu bir sırda % 1-6 CuO ilavesi elma veya çimen yeşili renginde gölgeleri üretecektir. Taban sırrına TiO₂ ilavesinin miktarı arttırıldıkça renk yeşilden kahverengiye doğru değiştirilebilir. Demir oksit önemli miktarda mevcut olduğu zaman çekici olmayan yeşilimsi tonda bir renk gelişir. Renklendirilmiş kristaller içinde % 1 bakır oksit çözündürülmüş ve yüksek oranda çinko oksit ve kalsiyum oksit içeren sırların yavaşça soğutulması ile geliştirilebilir. Bakırın doğal çözünebilirlik limitleri dışında olacak kadar fazla miktarda (yaklaşık %5) ilavesi metalik bir gri yüzey verecektir. Bakırlı sırlar atmosferdeki değişikliklere hızlıca tepki vererek kolaylıkla redüklenir ve renkleri geliştirirler. Yeşil renkli bir sır redükleyici bir atmosferde kırmızı bir sırı dönüştürülebilir. En parlak kırmızı renkler düşük bakır konsantrasyonlarında sırrın ağır redüklenme etkisi altında gelişir. Bu etki için ideal taban sırrı %0.2-8 arasında CuO içeren düşük ergime noktalı bir kompozisyona sahiptir. İkinci bir temel bileşen olarak kalay oksit (yaklaşık %1) bulunmalıdır. Bir oksitleyici pişimden sonra bakır bileşenlerini çözelti içine almak için redükleyici bir faz sırrın en fazla tepki verdiği bir zaman sürecinde-sırrın yumuşama noktasının 150°C üzerinde soğutma döngüsü ortamı içine katılır. Bakır sır içinde aktif bir flakstur ve ilave edildiği her kompozisyonun pişim sıcaklık aralığını düşürecektir. Yiyecekler ile temas edecek yüzeylerdeki sır bileşimlerinde kesinlikle kullanılmamalıdır [5]. Richerson 1992'ye göre bakırın renk oluşumundaki etkisi göz önünde bulundurularak doğal bakır içerikli malzemelerle çalışılmıştır [40].

Çalışmada doğal hammadde kaynağı olarak kullanılan CuO'in kimyasal analizi Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Bakır mineralinin kimyasal analizi.

Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	CuO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	H ₂ O	CO ₂	Toplam
-	-	-	-	73,9	-	-	-	-	8,2	17,9	100

4.1.13 Killer

Killer tabiatta beyaz, sarı, gri, kırmızı, kahverengi ve siyahımsı renklerde olabilirler. Tabii haldeki renk pek önemli değildir. Pişmeden sonraki renk önemlidir. Kahverengi ve siyah renkli bir kil piştikten sonra beyaz olabilir. Çünkü bu koyuluk içerisindeki kömür ve organik maddelerden ileri gelir. Killere pişme sırasında renk veren husus ihtiva ettikleri yabancı

maddelerdir. Bu yabancı maddelerin başında demir bileşikleri gelir. Kilde 3 değerlikli demir bileşikleri varsa miktarına göre sarı-kırmızı veya koyu kırmızı renk verir. 2 değerlikli demir bileşikleri gri, koyu gri ve siyah renk verir. Mangan bileşikleri demirin boyama gücünü artırır. Killerin pişme sırasında sinterleşmesi ilerledikçe renk şiddeti artar. Renkli masseler, masse içerisinde bazı metal oksitlerin ilavesi ile elde edilir. Metal oksit ne kadar ince öğütülmüş ise renk o kadar homojen olur. Bu oksitlerin masseye haricen katmak yerine bünyesinde bu oksitleri ihtiva eden killeri kullanmak daha iyi netice verir. Çünkü bu killerdeki, oksitler çok ince ve homojen olarak dağılmıştır [38].

Siyah için	: Demir oksit, krom oksit, kobalt oksit ve manganez cevheri
Kırmızı için	: % 10' a kadar demir oksit veya kırmızı pişen kil
Kahverengi için	: % 5-10 Manganez cevheri
Mavi için :	% 1-3 Kobalt oksit
Yeşil için :	% 1-2 Krom oksit, kobalt oksit ve bakır oksit karışımı
Sarı için	: Titan ve demir oksit karışımları kullanılır [25].

İncefe 2003'e göre demirce zengin kırmızı çamurla çeşitli malzemeler pigment üretiminde kullanılmıştır. Bu çalışmadan hareketle Eskişehir Muttalıp ve Manisa Turgutlu bölgelerinden alınan killerle çalışılmıştır. Kullanılan killerin kimyasal analizleri çizelge 4.9 ve çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Eskişehir bölgesi kili kimyasal analizi.

Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	SO ₃	a.z	Toplam
1	1,62	9,87	5,74	0	13,3	15,9	42,6	2,34	0,11	7,04	99,52

Çizelge 4. 10 Manisa bölgesi kili kimyasal analizi.

Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	a.z
1,30	3,44	3,92	2,20	17,70	7,01	55,74	1,18	7,51

4.1.14 Uçucu kül

Çalışmada kullanılan uçucu kül, Kütahya Seyitömer termik santralinden temin edilmiştir. Tesisten alınan kül alümina bilyalar kullanılarak 2 saat saf su içerisinde öğütülmüş, çözünürlük süreci için uygun ince parçacık boyutlu ürünler elde edilmiştir. Öğütmenin ardından 105°C'ta kurutulan küller <75 µm olacak şekilde elenmiştir.

Ay ve ark. 1994'e göre pigment üretiminde uçucu kül kullanılabilirliğinin tespit edildiği çalışmadan hareketle uçucu kül kullanımıyla çalışmalar yapılmıştır.

Çizelge 4.11 Seyitömer termik santrali uçucu külünün kimyasal kompozisyonu.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃
53,97	20,10	6,45	5,36	5,25	0,79	0,91	0,93	1,68

4.2. Kullanılan Cihazlar

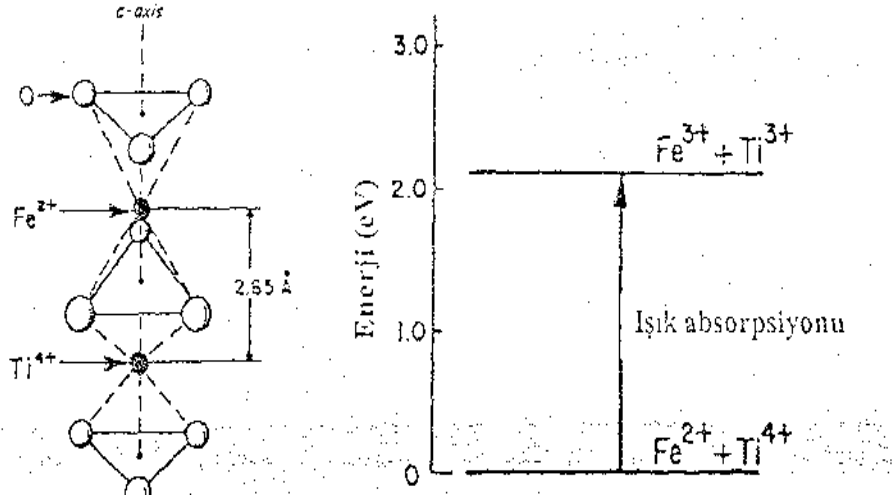
4.2.1 L, a*, b* Renk ölçüm cihazı

Çok çeşitli renk sistemi mevcut ise de özellikle seramik kaplamalar için Munsell ve CIE sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Munsell sistemi renk ağacından oluşup çevresi renk tonunu, çapı ise renk doygunluğunu ifade eder. Bu sistemin rengi tam olarak ifade etmesinde eksiklikler görülmektedir. CIE (Commission Internationale d'Eclairage) gibi uluslar arası standardizasyon organizasyonları, rengi üç boyutlu vektör olarak ifade etmektedir [16].

CIE sisteminde ilk olarak 1946 yılında renk parametrelerinin yanı sıra gözleyici ve ışık da standartlaştırılmıştır. İlk geliştirilen sistemde renkler X ve Y koordinatlarında at nalı şeklinde düzlemde idi. Bu sistemde siyah ve beyazın kesin bir yeri yoktu ve bu nedenle daha sonraki yıllarda geliştirilmesi gerekli hale geldi. En son olarak 1976 yılında CIE tarafından geliştirilen CIELAB (CIE L,a*,b*) ve CIEL*C*H* sistemi, uluslararası renk ölçüm sistemi olarak kabul edildi [16].

CIELAB renk sisteminde bütün renkler üç boyutlu uzay ortamında yer almaktadır. En önemli ışık kaynağı D65 ışımasıdır ve bu ışık doğal gün ışığına en yakın olanıdır. Gözleyici X, Y ve Z koordinatlarına set edilir. Numune üzerinden yansıyan ışınlar X, Y, Z algılayıcı spektral filtrelerinden geçer, algılayıcıda veriler toplanır ve bilgisayar ortamında renk eksenindeki yeri belirlenir. L* açıklık eksenini olarak adlandırılır ve L*=0 siyah, L*=100 beyazdır. Yatay ekseninde a* yeşil-kırmızı, dikey ekseninde b* mavi-sarı değerlerini verir (Şekil 4.4) [16]. L,a*,b* ve L,C*,h* parametrelerinin X, Y ve Z koordinatlarına bağlı olarak ifade edilen eşitlikleri aşağıdaki gibi verilmektedir [16]:

$$\begin{aligned}
 L^* &= 116(Y/Y_n)^{1/3}-16 \\
 a^* &= 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \\
 b^* &= 200[(Y/Y_n)^{1/3}-(Z/Z_n)^{1/3}] \\
 L^* &= 116(Y/Y_a)^{1/3}-16 \\
 C^* &= (a^2+b^2)^{1/2} \\
 h^* &= \arctan (b^*/a^*)
 \end{aligned}$$



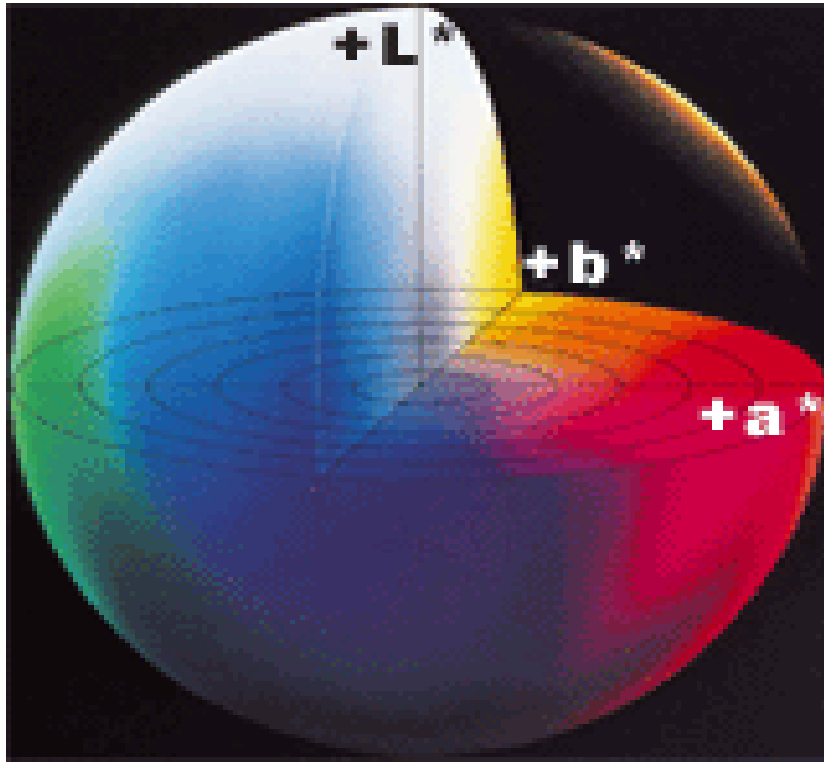
Şekil 4.1 Yatay ve düşey eksende renk oluşumları.

Renk ölçümü için kullanılan L,a,b cihazının şekil 4.2 de gösterilmektedir.

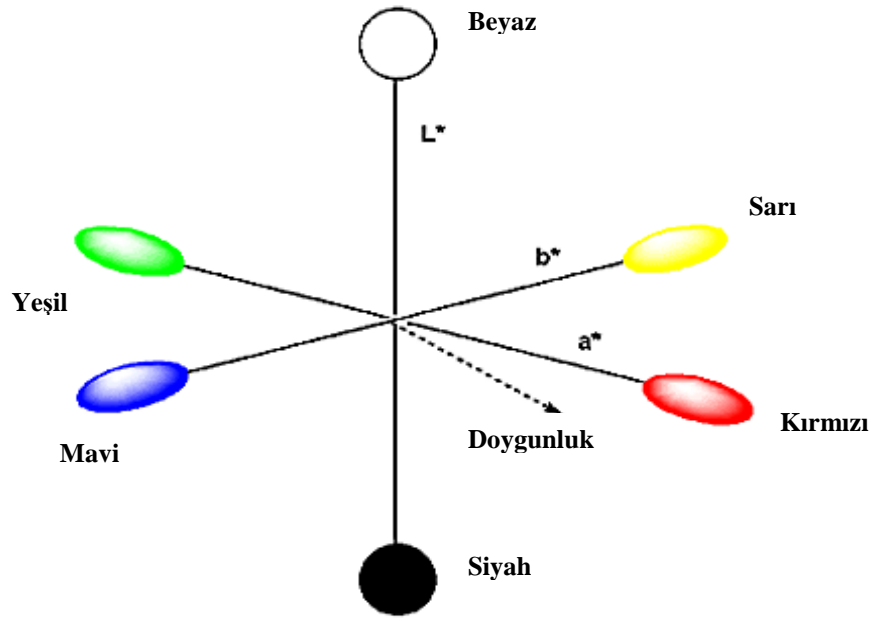


Şekil 4.2 La*b* Renk ölçüm cihazı.

CMC toleransı, farklı bir sistem değildir fakat CIELAB toleransında değişiklikler yapılarak insan ve nümerik olarak okunan derin uyumu artırılmıştır. Tolerans elipslerinin boyutlarındaki $L^*a^*b^*$ sistemi boyunca değişim Şekil 4.3'de verilmiştir. Elipslerin şekli ve boyutları renge (H) ve kromaya (C) göre değişmektedir. Turuncu bölgede elipslerin boyutları yeşil bölgeye daha uzun fakat dardır. 1994 yılında ise CIE, CIE94 olarak adlandırılan yeni bir tolerans sistemi geliştirdi. Bu sistem CMC toleranslarına benzerlik göstermektedir. Düzensiz ve pürüzlü yüzeylerde (tekstil ürünlerinde) CMC, düz ve düzenli yüzeylerde (boyama ve kaplamalarda) CIE94 seçilmesi önerilmektedir. Tolerans sistemlerinin hiçbiri mükemmel değildir fakat görünüş olarak CIELAB %75, CIELCH %85 ve CMC ve CIE94 %95 uyum sağlamaktadır [16]. CMC tolerans elipsi üç boyutlu olarak Şekil 4.3'de ve L,a,b renk skalası şekil 4.4'de gösterilmektedir.



Şekil 4.3 CMC Tolerans elipsi.



Şekil 4.4 L* a* b* Üç boyutlu renk skalası.

4.3 Yapılan Çalışmalar

4.3.1 Cam kırığı ve oksitlerle hazırlanan numunelerin duvar karosu üzerinde uygulanması

Cam kırığı, demir içerikli kayaç ve mangan içerikli kayaç halkalı öğütücüde öğütüldükten sonra; bakır oksit, kobalt oksit ve kırmızı demir oksit öğütülmüş cam kırığıyla karıştırılarak 1000°C'de kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemini takiben hazırlanan numuneler tekrar öğütülme işlemine tabi tutularak tane boyutu 2 mikron altına indirilmiştir. 2 mikron altına indirilen numuneler, saf kobalt oksit ve saf bakır oksit serigrafî düzeneğinde elek baskı işlemiyle çini karo üzerine uygulanmıştır. Roller fırında 1145 °C'de pişirilmiştir. Çalışmada takip edilen sıra aşağıdaki gibidir.

1. Cam kırığı ve bakır oksit
2. Cam kırığı ve kobalt oksit
3. Cam kırığı ve kırmızı demir oksit
4. Cam kırığı ve mangan
5. Cam kırığı ve bakır içerikli kayaç
6. Kobalt oksit
7. Bakır oksit

4.3.2 Doğal hammaddelerin; patlatılmış ve patlatılmamış perlit ve kille muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulanması

Patlatılmamış perlit 2 mikron altına öğütüldükten sonra bakır oksit ve öğütülmüş 2 mikron altı bakır içerikli kayaç ve bakır oksitle karıştırılarak, 2 mikron altında tane boyutuna sahip patlatılmış perlit ise 2 mikron altı tane boyutunda kırmızı demir oksit, kobalt oksit, bakır oksit, 2 mikron altına öğütülmüş bakır içerikli kayaç, Ca sülfat, Ca fosfat ve 2 mikron altı Eskişehir bölgesi kiliyle yukarıdaki şekilde karışımlar yapılarak, Eskişehir bölgesi kili pekmez ve suyla karıştırılarak numuneler hazırlanmış ve bunlar 1000°C’de kalsine edildikten sonra öğütülerek çini karo üzerine serigrafi düzeneğinde, elek baskıyla uygulanmıştır. Bu numuneler beyaz bünye üzerine pasta bazı olarak tabir edilen katkı ve sek olarak uygulanmıştır. Ayrıca sırlı ve sırsız olarak iki şekilde uygulama yapılarak silikat bünyeye birleşince oluşan sonuçlar gözlenmek istenmiştir. Karoların üst bölgesindeki renk uygulamaları sek olarak alt bölgedeki uygulamalar ise hazırlanan pigment sistemine %50 pasta bazı ilavesiyle işleme tabi tutulmuştur. Karolar sırlı ve sırsız olmak üzere iki şekilde hazırlanmış serigrafi düzeneğinde elek baskı işlemiyle çini karo üzerine uygulanmıştır. Roller fırında 1145 °C’de pişirilmiştir. Çalışmada takip edilen sıra aşağıdaki gibidir.

1. Patlatılmış perlit ve kobalt oksit
2. Patlatılmış perlit ve kırmızı demir
3. Patlatılmış perlit ve bakır oksit
4. Patlatılmamış perlit ve bakır içerikli kayaç
5. Eskişehir kili, pekmez ve su
6. Patlatılmış perlit ve bakır içerikli kayaç
7. Patlatılmış perlit, kalsiyum sülfat, kalsiyum fosfat ve Eskişehir kili
8. Patlatılmamış perlit ve bakır oksit

4.3.3 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler ve renk oluşturu oksitlerle muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulanması

Seyitömer uçucu külleri, bakır oksit, demir oksit, soda, borik asit, sodyum borat, ve fosfatla aşağıdaki bileşimlerde hazırlanan numuneler 1000°C’ de kalsine edildikten sonra öğütülerek 2 mikron altına indirilmiş, saf kırmızı demir oksit ve fosfatla birlikte çini karo üzerine serigrafi düzeneğinde, elek baskıyla uygulanmıştır. Çini karo üzerine uygulanan numunelerin silikat bünyeye etkileşimini gözlemlemek amaçlı sırlı ve sırsız olmak üzere iki şekilde numune hazırlanmıştır. Ayrıca bir önceki çalışmada olduğu gibi aynı karo üzerinde üst

grup saf hazırlanan numuneler, alt grup ise pasta bazıyla %50 oranında karıştırılarak uygulanmıştır. Çalışmada takip edilen sıra aşağıdaki gibidir.

1. Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve borik asit
2. Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve borik asit
3. Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve sodyum borat
4. Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve sodyum borat
5. Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve soda
6. Demir oksit , Seyitömer uçucu külü ve fosfat
7. Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve fosfat
8. Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve soda
9. Kırmızı demir oksit
10. Fosfat

4.3.4 Korund, krom ve borik asitle yapılan çalışmaların duvar karosu ve çini karo üzerinde uygulanması

1. Korund+krom+borik asit
2. Krom+cam kırığı+borik asit
3. Korund+cam kırığı+borik asit

Yukarıda belirtilen farklı ilavelerle karıştırılarak hazırlanan numuneler 1000°C'de kalsine edildikten sonra öğütülerek 2 mikron altına indirilmiş duvar karosu ve çini karo üzerine serigrafi düzeneğinde elek baskıyla uygulanmıştır. Duvar karosu üzerine uygulanan numunelerin silikat bünyeyle etkileşimini gözlemlemek amaçlı sırlı ve sırsız olmak üzere iki şekilde 1145°C'de pişirime tabi tutulmuştur

4.3.5 Ergiticilerin hazırlanan masselerin yüzeyine uygulanması

1. Fused MgO+kilden hazırlanan silindirin yüzeyine borik asit uygulaması
2. Spesyal MgO sinteri+kil'den hazırlanan silindirin yüzeyine borik asit uygulaması
3. Spesyal MgO sinteri+kil+borik asit'ten hazırlanan silindirin yüzeyine Seyitömer Fe ilavesi
4. Fused MgO+kil+borik asit'ten hazırlanan silindirin yüzeyine Seyitömer Fe ilavesi
5. Kil + %2 borik asit'ten hazırlanan silindirin yüzeyine Seyitömer Fe ilavesi
6. Kil + %1 borik asit'ten hazırlanan silindirin yüzeyine Seyitömer Fe ilavesi
7. Borik asit+kil+cam kırığı karışımından hazırlanan silindir
8. Kil'den hazırlanan silindir üzerine cam kırığı

9. Kil'den hazırlanan silindir üzerine bor yağı uygulanması
10. Kil'den hazırlanan silindir üzerine cam kırığı+borik asit
11. Ki'den hazırlanan silindir l üzerine borik asit
12. Kil'den hazırlanan silindir üzerine soda
13. Kil'den hazırlanan silindir üzerine soda+cam kırığı
14. Kil'den hazırlanan silindir üzerine soda+cam kırığı+borik asit
15. Kil'den hazırlanan silindir üzerine sodyum borat

Yukarıda belirtilen katkılarla numunelerin üzerine uygulama yapılarak hazırlanan ve yaş haldeyken manuel preste silindir şeklinde şekillendirilerek hazırlanmış tabletler bu işlemi müteakiben kurutularak 1000°C'de pişirme işlemine tabi tutulmuştur.

4.3.6 Doğal hammaddelerin; patlatılmış ve patlatılmamış perlit ve kille muamele edilerek kiremit üzerine işletme bazında farklı sıcaklıklarda uygulanması

1. Patlatılmış perlit ve kobalt oksit
2. Patlatılmış perlit ve kırmızı demir
3. Patlatılmış perlit ve bakır oksit
4. Patlatılmamış perlit ve bakır içerikli kayaç
5. Eskişehir kili, pekmez ve su
6. Patlatılmış perlit ve bakır içerikli kayaç
7. Patlatılmış perlit, kalsiyum sülfat, kalsiyum fosfat ve Eskişehir kili
8. Patlatılmamış perlit ve bakır oksit
9. Kırmızı demir oksit
10. Fosfat

Yukarıdaki bileşimlerde hazırlanan numuneler kalsine edilip halkalı öğütücüde öğütüldükten sonra kuru hale getirilen borlu sırla karıştırılarak tuğla-kiremit fabrika ortamında ekstrüzyon çıkışından alınan yaş kiremit üzerine uygulandıktan sonra fabrika standartlarında kurutulduktan sonra 850 ve 950°C'lerde pişirilmiştir.

4.3.7 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler ve renk oluşturuçu oksitlerle muamele edilerek kiremit üzerine işletme bazında farklı sıcaklıklarda uygulanması

1. Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve borik asit
2. Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve borik asit
3. Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve sodyum borat
4. Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve sodyum borat

5. Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve soda
6. Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve fosfat
7. Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve fosfat
8. Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve soda
9. Kobalt oksit
10. Bakır oksit

Yukarıdaki bileşimlerde hazırlanan numuneler borlu sırla belli oranda karıştırılarak fabrika ortamında ekstrüzyon çıkışından alınan kiremit üzerine uygulandıktan sonra fabrika standartlarında 850 ve 950°C'ler de pişirilmiştir. Pres işlemi sırasında kauçuk ve alçı yüzeye sahip kalıplarla ayrı ayrı yapılmıştır.

4.3.8 Doğal hammaddelerin; patlatılmış ve patlatılmamış perlit ve kille muamele edilerek borik asitle karıştırıldıktan sonra kiremit üzerine işletme bazında farklı sıcaklıklarda uygulanması

Aşağıdaki sırayla hazırlanan numuneler 1000°C'de kalsine edildikten sonra öğütülerek borik asitle karıştırılmış ve fabrika ortamında ekstrüzyon çıkışından alınan kiremit üzerine uygulandıktan sonra yine fabrika standartlarında 850 ve 950°C'ler de pişirilmiştir.

1. Patlatılmış perlit ve kobalt oksit
2. Patlatılmış perlit ve demir oksit
3. Patlatılmış perlit ve bakır oksit
4. Patlatılmamış perlit ve kayaç
5. Eskişehir kili, pekmez ve su
6. Patlatılmış perlit ve kayaç
7. Patlatılmış perlit, kalsiyum sülfat, kalsiyum fosfat ve Eskişehir kili
8. Patlatılmamış perlit ve bakır oksit
9. Kırmızı demir oksit
10. Fosfat

4.3.9 Kil bünyelere değişik oranlarda ergiticilerin uygulanması

Eskişehir ve Manisa Bölgelerinden alınan kille ve borik asit, sodyum borat ve saf kil olmak üzere aşağıdaki bileşimlerde çubuklar hazırlanarak kurutulmuş ve 1000°C'de pişirim yapılmıştır. Çalışmada takip edilen sıra aşağıdaki gibidir.

1. Eskişehir bölgesi kili+%3 borik asit
2. Eskişehir bölgesi kili+%6 borik asit
3. Eskişehir bölgesi kili+%3 sodyum borat
4. Eskişehir bölgesi kili+%6 sodyum borat
5. Eskişehir bölgesi kili
6. Manisa bölgesi kili (Kil A)+%5 borik asit

4.3.10 Korund ve kille hazırlanan bünyelere farklı ergiticilerin uygulanması

Eskişehir Bölgesinden alınan kille korund, borik asit, sodyum borat ve soda ilaveleriyle yukarıdaki şekilde karışım yapılarak hazırlanan çubuklar kurutulmuş ve 1000°C'de pişirim yapılmıştır. Çalışmada takip edilen sıra aşağıdaki gibidir.

1. Korund+kil
2. Korund+kil+borik asit
3. Korund+kil+sodyum borat
4. Korund+kil+soda

4.3.11 Mg ve Fe içerikli bünyelere farklı ergiticilerin uygulanması

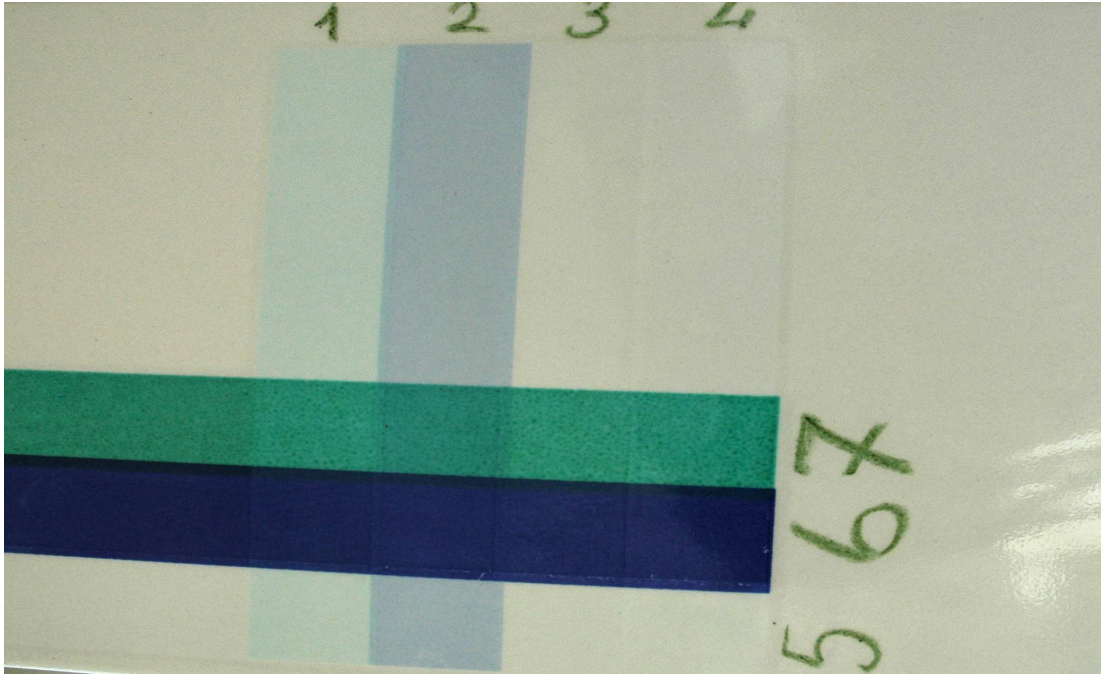
Aşağıda belirtilen sırayla farklı ilavelerle Eskişehir Bölgesinden alınan kille değişik karışımlar çubuklar halinde hazırlanarak kurutulmuş ve 1000°C'de pişirim yapılmıştır.

1. Fused MgO+kil
2. Spesyal MgO sinteri+kil
3. Spesyal MgO sinteri+kil+borik asit
4. Fused MgO+kil+borik asit
5. Kil + %2 borik asit
6. Kil + %1 borik asit

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Birinci aşamada renk oluşumunu sağlayan mekanizmalar tamamen dolu d kabuğuna sahip geçiş elementleriyle meydana geldiği için bu elementleri sağlayan saf oksitler ve doğal hammadde kaynakları kullanılmış ve cam kırığıyla muamele edilerek beyaz bünye üzerinde meydana getirdiği etkiler gözlemlenmeye çalışılmıştır [5, 19, 16].

L, a*, b* sonuçlarına bakıldığında cam kırığı kullanılan 1.grup numuneler arasında karo yüzeyine uygulanan ve karo üzerinde 1, 2, 3, 4, 5 şeklinde numara verilen numunelerde L değerleri çok yüksek çıkıp beyaza yakın bir renk oluşumuna neden olmuştur. Kobalt ve bakır oksitlerin saf olarak bünye üzerine uygulandığı 6 ve 7 no.lu çalışmalarda ise L değerleri cam kırığı kullanılan numunelere göre daha düşük çıkmıştır ve renk oluşumu gözlemlenebilmiştir. CMC tolerans elipsi göz önüne alınarak 1.grupta hazırlanan numuneler içinde; kobalt oksitte b* değerinin yüksekliği göz önünde bulundurularak mavi tonlarına, bakır oksitte ise a* değerinin eksi boyutta büyüklüğü göz önünde bulundurularak yeşil tonlarına yakınlığı tespit edilmiştir.



Şekil 5.1 Cam kırığı ve oksitlerle hazırlanan numunelerin duvar karosu üzerinde uygulanması.

Çizelge 5.1 Cam kırığı ve oksitlerle hazırlanan numunelerin duvar karosu üzerinde uygulamasının L, a*, b* sonuçları.

		L	a*	b*
1	Cam kırığı ve bakır oksit	85.80	-2.41	3.38
2	Cam kırığı ve kobalt oksit	78.95	1.59	-4.36
3	Cam kırığı ve kırmızı demir oksit	87.32	0.68	5.21
4	Cam kırığı ve mangan	87.31	0.62	5.11
5	Cam kırığı ve hematit	87.67	0.66	5.31
6	Kobalt oksit	37.16	18.59	35.42
7	Bakır oksit	63.57	-21.97	1.18

İkinci grup olarak hazırlanan numunelerde genel olarak sulu alüminyum silikat minerallerinden meydana gelen perlitte, geçiş elementlerini içeren hammaddeler kullanılarak daha düşük maliyette pigment üretimi yönünde çalışmalar yapılmıştır [25, 26]. Patlatılmış perlit kullanılmasındaki amaç ani ısıtılma sonucu gözeneklerindeki suyla gözenek çeperlerini parçalayan ve hacimsel olarak 10-20 kat artış sağlayan perlitin gözenekli tanelerden oluşan bir malzemeye dönüşmesi sonucu elde edilen yapıyı kullanarak renk oluşturucu elementleri daha etkin bir şekilde görebilmektir [41]. Ek-3 ve Ek-4'de yapılan çalışmaların XRD sonuçlarına bakıldığında patlatılmış perlitte renklerin daha etkin bir şekilde ortaya çıktığı görülebilmektedir.

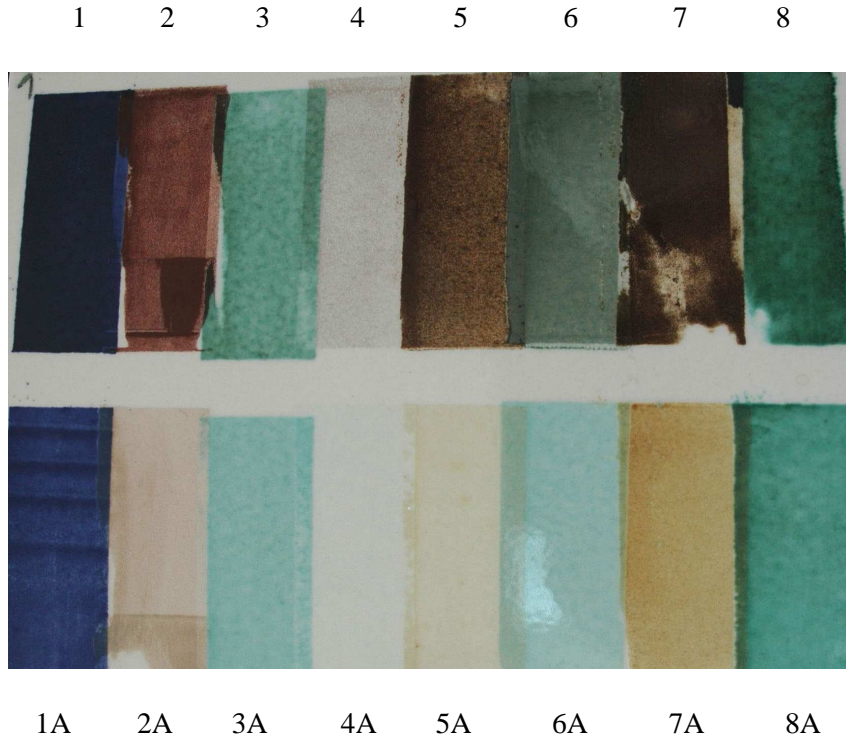
Fe-Cr spinel yapısına sahip pigmentlerde saf demir oksit ve demir sülfat tuzları ile üretim yapılmasından yola çıkarak perlit yapısında Ca-sülfat ve Ca-fosfat ve muttalip bölgesinden alınan killer bünyesindeki demirin açığa çıkması sağlanmaya çalışılarak renk oluşumunun gözlemlenmesi istenmiştir [22-23]. Ek-4'de yapılan çalışmanın XRD sonuçlarına bakıldığında oluşan Ca-sülfat ve hematit fazları görülebilmektedir.

Organik moleküller içerisindeki renklendirici kesin grupların belirlenmesiyle absorpsiyon mekanizması kullanılarak bir serbest elektron modeline dayanan renk oluşumlarını meydana getirebilir [43]. Bu çalışma baz alınarak organik Fe içeren, Gülsan Kimya A.Ş.'den alınan tahin, pekmez numunesinden 14.8 (mg/kg) demir içeriğine sahip ve ergitici olarak kullanılabileceği düşünülen 20.4 (mg/kg) çinko içerikli olan 30.12.2006 tarihli numune alınarak uygulanmıştır. Bu çalışmanın sonucunda Ek-1'de verilen saf kil XRD sonuçları ve Ek-2'de verilen organik karışımli kilin XRD sonuçları kıyaslandığında hematit fazında nispi bir artış gözlemlenmiştir.

Bu aşamada yapılan çalışmaların sırlı pişirim sonuçları şekil 5.2'de, L, a*, b* sonuçları çizelge 5.2'de verilmektedir.

L, a^*, b^* sonuçları CMC toleransına göre değerlendirmeye alındığında çizelge 5.2'de birinci numunede b^* değerinin eksi boyutta fazlalığı mavi rengi L değerinin düşüklüğü renk koyuluğunu, ikinci numunede a^* değerinin yüksekliği dolayısıyla kırmızı renk yoğunluğunu, üçüncü numunede b^* değeri düşerken a^* değerinin eksi yönde fazlalığı yeşil rengi ortaya çıkarmıştır. Dördüncü numunede de bakır içerikli malzeme kullanılmasına rağmen a^* farklı değerde çıkmıştır ve L değeri artı yönde çok yüksek olduğu için beyaza yakın bir renk tonu meydana gelmiştir. Beşinci çalışmada demir içeriği fazla olan Eskişehir kilinde organik ilavesinin a^* değerini çok fazla arttırmadığı ve b^* değerinde artı yönde bir fazlalık olduğu gözlemlenmiştir. Altıncı çalışmada ise a^* değerinin eksi yönde ilerlemesi yeşile yakın bir değer ortaya çıktığını göstermektedir. Yedinci çalışmada fosfat tuzları ve patlatılmış perlitin a^* ve b^* değerlerinde artışa neden olurken L değerinde düşüşe neden olduğu ve sonuçta kahverengiye yakın tonlar oluştuğu gözlemlenmiştir. Sekizinci çalışmada ise a değeri diğer çalışmalara göre eksi yönde artış göstermiş sonuçta belirgin bir yeşil renk ortaya çıkmıştır. Şekil 5.2 ve çizelge 5.3'ta yapılan çalışmaların pasta bazıyla karıştırılarak uygulama sonuçları incelendiğinde L, a^*, b^* ve renk görünümünde düşüşler ve beyaza yakın tonlar gözlemlenebilmektedir. Kullanılan pasta bazının ek-5'te XRD görüntülerine bakıldığında da ergitici yapıda olan kalay ve çinkodan meydana geldiğini bunların renkleri amorf yapı içerisinde soluklaştırdığını gözlemleyebiliriz.

İkinci aşamada sırlı olarak hazırlanan numunelerle yapılan çalışmaların sırsız şekilde uygulandığında renk oluşumlarında ve L, a^*, b^* değerlerinde sırlatılmış ürünlere göre belirgin bir renk doygunluğu artışı gözlemlenmiştir. Sonuçlar şekil 5.3 ve çizelge 5.4 ve 5.5'ta verilmiştir.



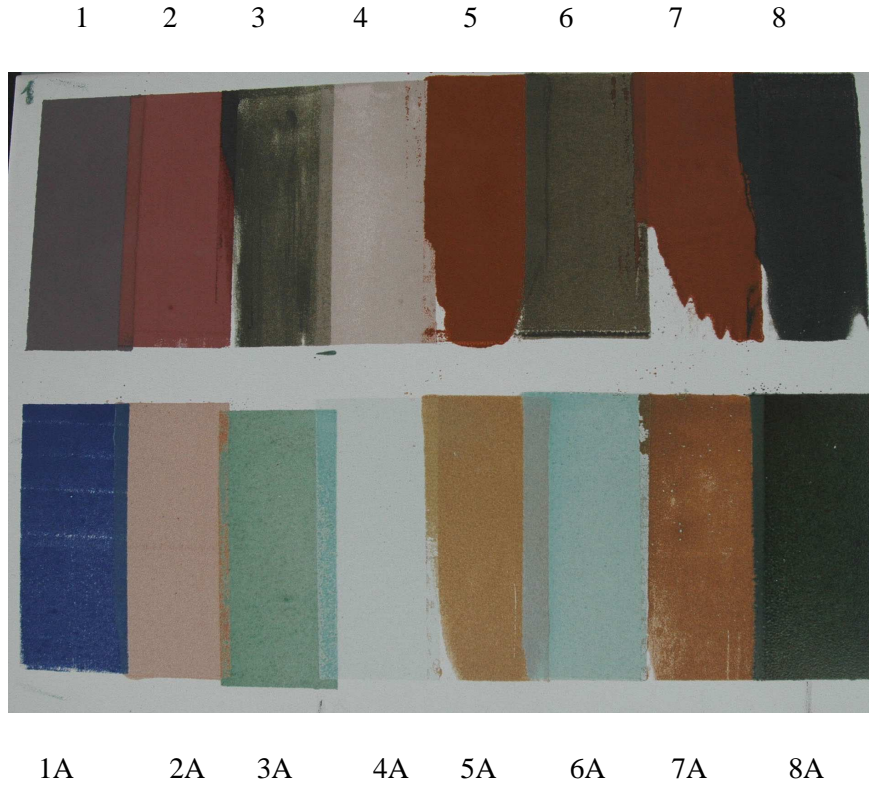
Şekil 5.2 Doğal hammaddelerin; patlatılmış ve patlatılmamış perlit ve kille muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulanması (Sırlı).

Çizelge 5.2 Doğal hammaddelerin; patlatılmış ve patlatılmamış perlit ve kille muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulamalarının L, a*, b* sonuçları (Sırlı).

		L	a*	b*
1	Patlatılmış perlit ve kırmızı demir	28.26	12.86	-28.17
2	Patlatılmış perlit ve kobalt oksit	48.12	17.85	13.06
3	Patlatılmış perlit ve bakır oksit	68.73	-15.87	5.40
4	Patlatılmamış perlit ve kayaç	80.11	1.86	8.01
5	Eskişehir kili, pekmez ve su	49.05	7.96	18.05
6	Patlatılmış perlit ve kayaç	53.98	-7.55	9.28
7	Patlatılmış perlit, kalsiyum sülfat, kalsiyum fosfat ve Eskişehir kili	32.46	10.47	12.18
8	8-Patlatılmamış perlit ve bakır oksit	50.83	-19.74	10.15

Çizelge 5.3 Doğal hammaddelerin; patlatılmış ve patlatılmamış perlit, kil ve pasta bazıyla muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulamalarının L, a*, b* Sonuçları (Sırlı).

		L	a*	b*
1a	Patlatılmış perlit ve kırmızı demir + pasta bazı	37.38	15.86	-33.56
2a	Patlatılmış perlit ve kobalt oksit + pasta bazı	83.10	5.09	13.08
3a	Patlatılmış perlit ve bakır oksit + pasta bazı	76.53	-13.53	0.97
4a	Patlatılmamış perlit ve kayaç + pasta bazı	87.01	-0.07	4.83
5a	Eskişehir kili, pekmez ve su + pasta bazı	84.84	-0.93	15.64
6a	Patlatılmış perlit ve kayaç + pasta bazı	79.15	-11.02	1.72
7a	Patlatılmış perlit, kalsiyum sülfat, kalsiyum fosfat ve Eskişehir kili + pasta bazı	74.21	1.46	29.82
8a	Patlatılmamış perlit ve bakır oksit + pasta bazı	66.54	-18.97	2.58



Şekil 5.3 Doğal hammaddelerin; patlatılmış ve patlatılmamış perlit ve kille muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulanması (Sırsız).

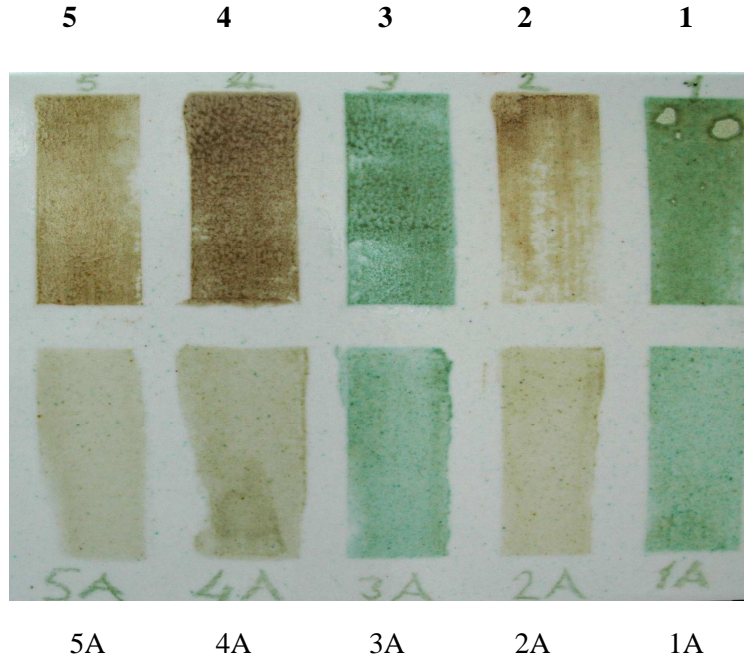
Çizelge 5.4 Doğal hammaddelerin; patlatılmış ve patlatılmamış perlit ve kille muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulamalarının L, a*, b* sonuçları (Sırsız).

		L	a*	b*
1	Patlatılmış perlit ve kırmızı demir	47.04	8.69	4.04
2	Patlatılmış perlit ve kobalt oksit	48.58	20.13	13.27
3	Patlatılmış perlit ve bakır oksit	45.52	0.86	4.94
4	Patlatılmamış perlit ve kayaç	74.17	6.30	11.25
5	Eskişehir kili, pekmez ve su	43.65	19.45	28.79
6	Patlatılmış perlit ve kayaç	49.90	1.75	15.40
7	Patlatılmış perlit, kalsiyum sülfat, kalsiyum fosfat ve Eskişehir kili	44.80	18.40	26.03
8	Patlatılmamış perlit ve bakır oksit	40.84	0.130	0.20

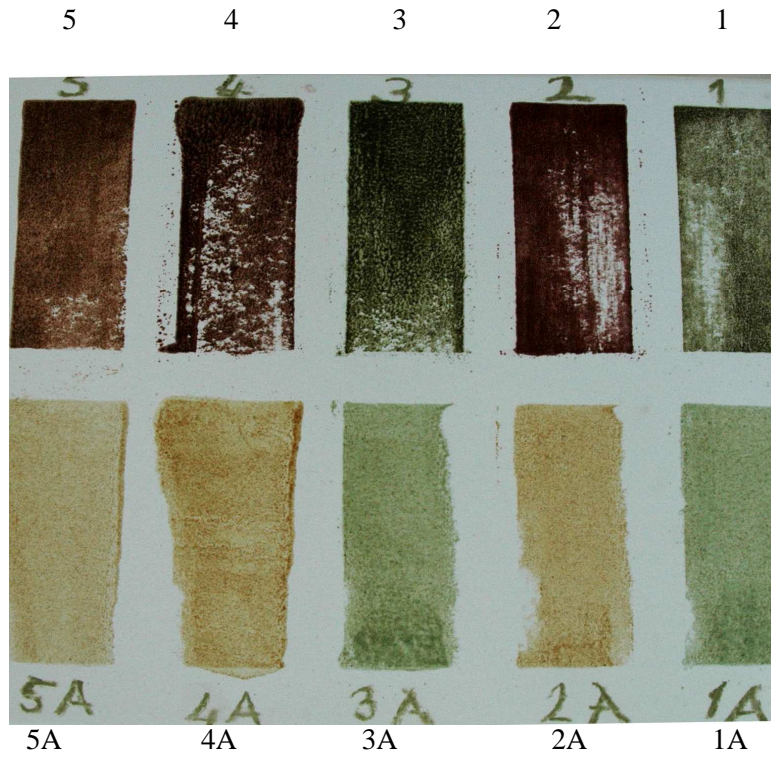
Çizelge 5.5 Doğal hammaddelerin; patlatılmış ve patlatılmamış perlit, kil ve pasta bazıyla muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulamalarının L, a*, b* sonuçları (Sırsız).

		L	a*	b*
1a	Patlatılmış perlit ve kırmızı demir + pasta bazı	40.87	12.63	-24.69
2a	Patlatılmış perlit ve kobalt oksit + pasta bazı	73.04	9.67	14.14
3a	Patlatılmış perlit ve bakır oksit + pasta bazı	68.57	-12.67	9.59
4a	Patlatılmamış perlit ve kayaç + pasta bazı	87.20	-0.02	3.89
5a	Eskişehir kili, pekmez ve su + pasta bazı	65.21	7.09	27.71
6a	Patlatılmış perlit ve kayaç + pasta bazı	77.29	-8.63	3.98
7a	Patlatılmış perlit, kalsiyum sülfat, kalsiyum fosfat ve Eskişehir kili + pasta bazı	57.13	10.38	27.11
8a	Patlatılmamış perlit ve bakır oksit + pasta bazı	48.51	-5.48	8.09

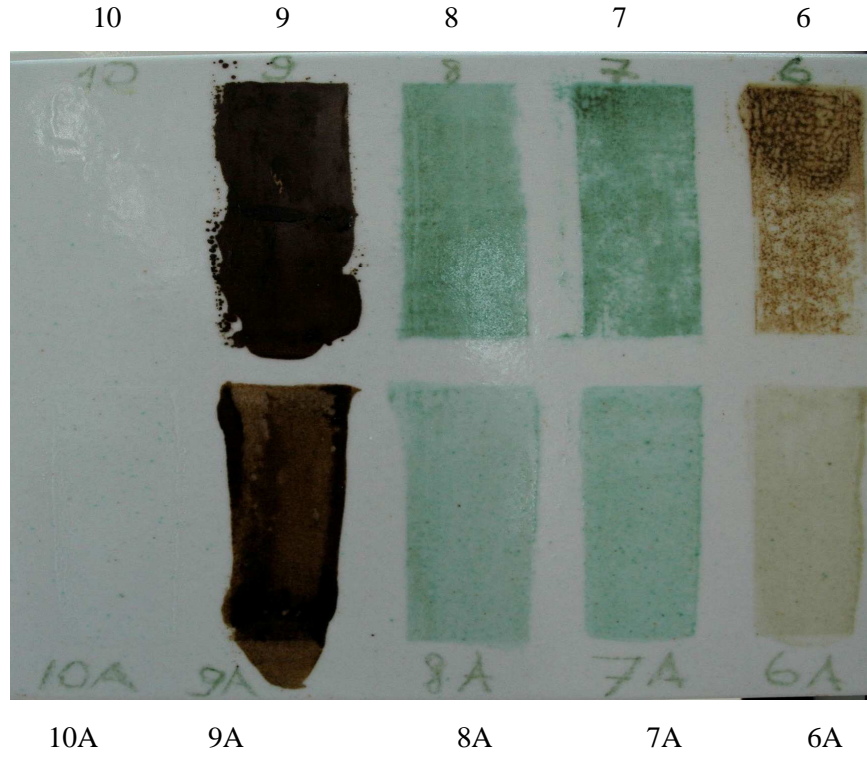
Ay ve ark. (1994), Bondioli ve ark.(2000) çalışmalarından yola çıkılarak kullanılan Seyitömer termik santrali atıkları ve doğal hammaddelerden elde edilmeye çalışılan renklendirici mekanizmayı oluşturan geçiş elementleriyle hazırlanan numuneler beyaz pişen bünye üzerine uygulanmıştır. Yapılan çalışmanın sonucunda elde edilen L, a*, b* değerleri CMC toleransına göre incelendiğinde bakır içerikli kayaçlar ve oksitlerle hazırlanan numunelerde a* değerinde eksi yönde ilerlemenin yeşil tonlarında artışı şekil 5.4, 5.5, 5.6 ve 5.7'de de gözlemlenebilmektedir. Demir içerikli numunelerde ise a* değerinin pozitif yönde artışı diğer çalışmalara göre artarak kırmızıdan kahveye doğru bir renk oluşumu gözlemlenmiştir. Pasta bazı kullanılarak karolara uygulaması karonun alt kısmında bulunan çalışmalarda renk oluşumunda gerek L, a*, b* değerleri gerekse şekillerdeki görünüm olarak renklerde belirgin bir beyaza doğru yöneliş gözlemlenmekte ve renk kaybolmaktadır. İkinci aşamada önceki çalışmada olduğu gibi sırlı olarak hazırlanan numunelerle yapılan çalışmaların sırsız şekilde uygulandığında renk oluşumlarında ve L, a*, b* değerlerinde sırlatılmış ürünlere göre belirgin bir renk doygunluğu artışı gözlemlenmiştir.



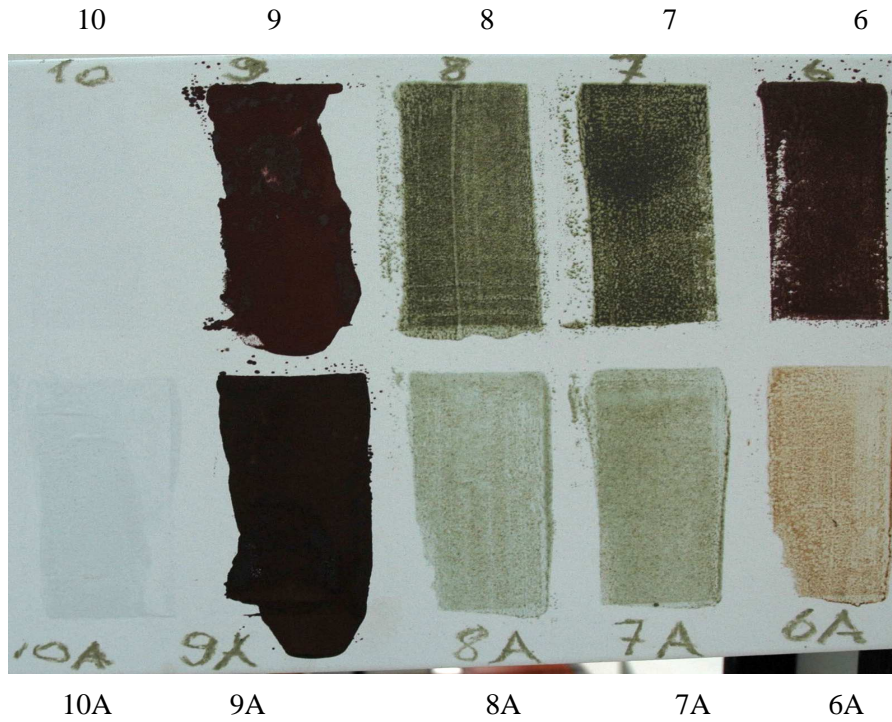
Şekil 5.4 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler ve renk oluşturucu oksitlerle muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulanması(Sırlı).



Şekil 5.5 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler ve renk oluşturucu oksitlerle muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulanması (Sırsız).



Şekil 5.6 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler ve renk oluşturuıcı oksitlerle muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulanması(Sırlı).



Şekil 5.7 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler ve renk oluşturuıcı oksitlerle muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulanması (Sırsız).

Çizelge 5.6 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler ve renk oluşturuvcu oksitlerle muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulamalarının L ,a* , b* sonuçları (Sırlı).

		L	a*	b*
1	Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve borik asit	65.11	-14.79	14.24
2	Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve borik asit	71.82	-0.88	16.10
3	Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve sodyum borat	65.09	-14.59	10.17
4	Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve sodyum borat	52.05	3.62	15.62
5	Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve soda	68.05	-0.36	17.77
6	Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve fosfat	57.67	3.93	23.65
7	Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve fosfat	71.46	15.92	8.52
8	Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve soda	73.46	-13.47	7.48
9	Kırmızı demir oksit	29.13	9.62	8.24
10	Fosfat	85.84	0.42	-0.74

Çizelge 5.7 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler, renk oluşturuvcu oksitler ve pasta bazıyla muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulamalarının L,a*,b* sonuçları (Sırlı).

		L	a*	b*
1a	Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve borik asit	77.20	-11.23	5.47
2a	Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve borik asit	78.99	-3.84	11.38
3a	Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve sodyum borat	75.68	-10.97	5.03
4a	Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve sodyum borat	78.55	-3.51	9.10
5a	Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve soda	80.11	-3.52	8.19
6a	Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve fosfat	81.97	-2.62	8.11
7a	Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve fosfat	80.14	-9.91	1.97
8a	Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve soda	80.98	-7.03	1.87
9a	Kırmızı demir oksit	48.95	6.56	21.82
10a	Fosfat	86.15	-0.08	-1.17

Çizelge 5.8 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler ve renk oluşturuvcu oksitlerle muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulamalarının L,a*,b* sonuçları (Sırsız).

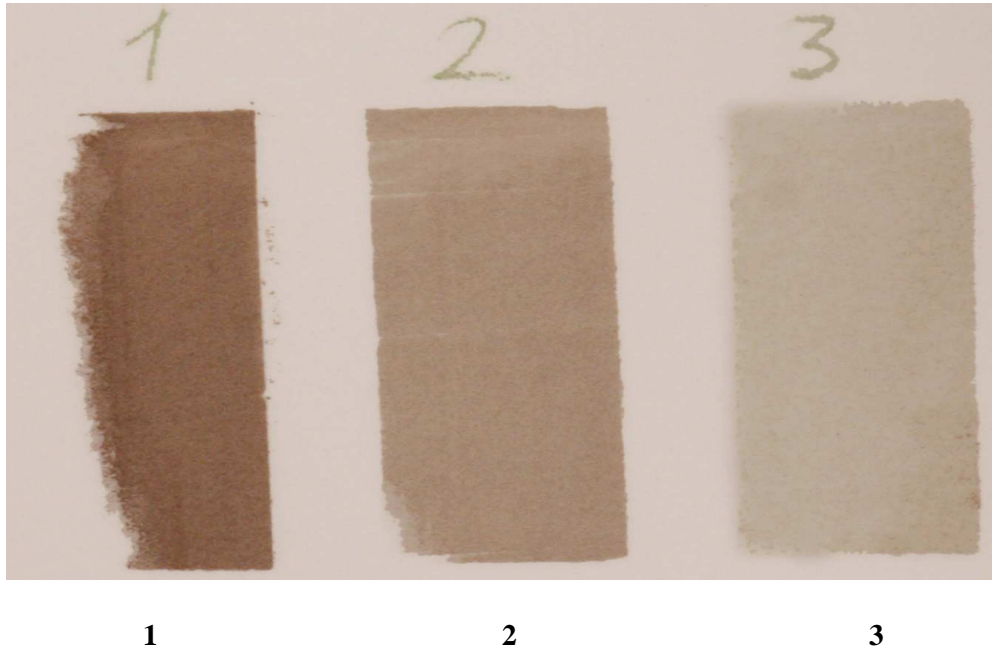
		L	a*	b*
1	Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve borik asit	61.63	-3.41	12.11
2	Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve borik asit	44.94	12.80	9.02
3	Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve sodyum borat	47.87	-1.19	12.68
4	Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve sodyum borat	48.30	9.08	8.54
5	Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve soda	54.61	8.96	12.98
6	Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve fosfat	35.13	14.05	10.10
7	Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve fosfat	48.63	-1.25	13.25
8	Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve soda	60.11	-5.07	17.67
9	Kırmızı demir oksit	34.83	18.01	11.34
10	Fosfat	88.95	0.98	-1.54

Çizelge 5.9 Seyitömer uçucu küllerinin; ergiticiler, renk oluşturucu oksitler ve pasta bazıyla muamele edilerek duvar karosu üzerinde uygulamalarının L, a*, b* sonuçları (Sırsız).

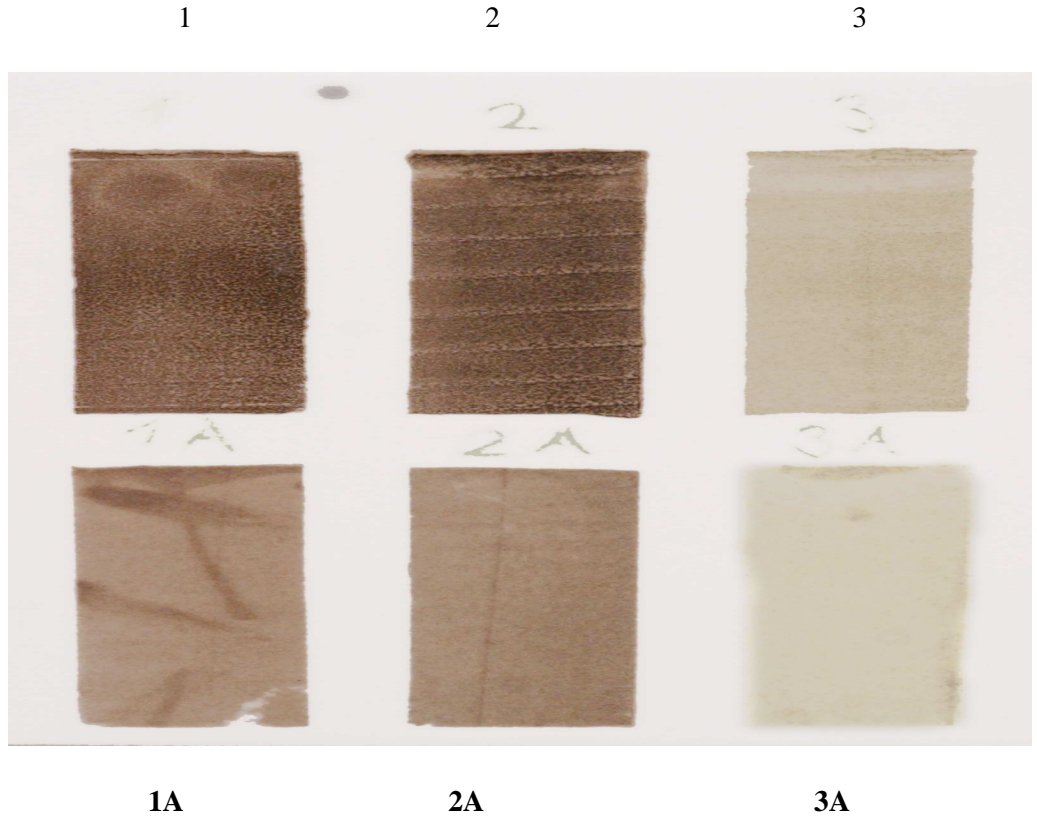
		L	a*	b*
1a	Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve borik asit	73.80	-7.00	15.15
2a	Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve borik asit	75.95	1.11	20.25
3a	Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve sodyum borat	74.42	-7.44	15.36
4a	Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve sodyum borat	75.51	0.36	20.03
5a	Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve soda	79.12	-6.65	15.55
6a	Demir oksit, Seyitömer uçucu külü ve fosfat	78.37	0.42	16.13
7a	Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve fosfat	72.15	-6.50	15.68
8a	Bakır oksit, Seyitömer uçucu külü ve soda	79.56	-6.77	9.61
9a	Kırmızı demir oksit	33.26	9.42	5.19
10a	Fosfat	89.07	-0.69	-2.69

Murdock ve Eppler 1998, Küçük 2001, Özel E. ve ark.'na göre kromun ve korundun farklı yapılarla etkileşimi göz önüne alınmış ve bu amaçla çalışmada krom kullanımına gidilmiştir.

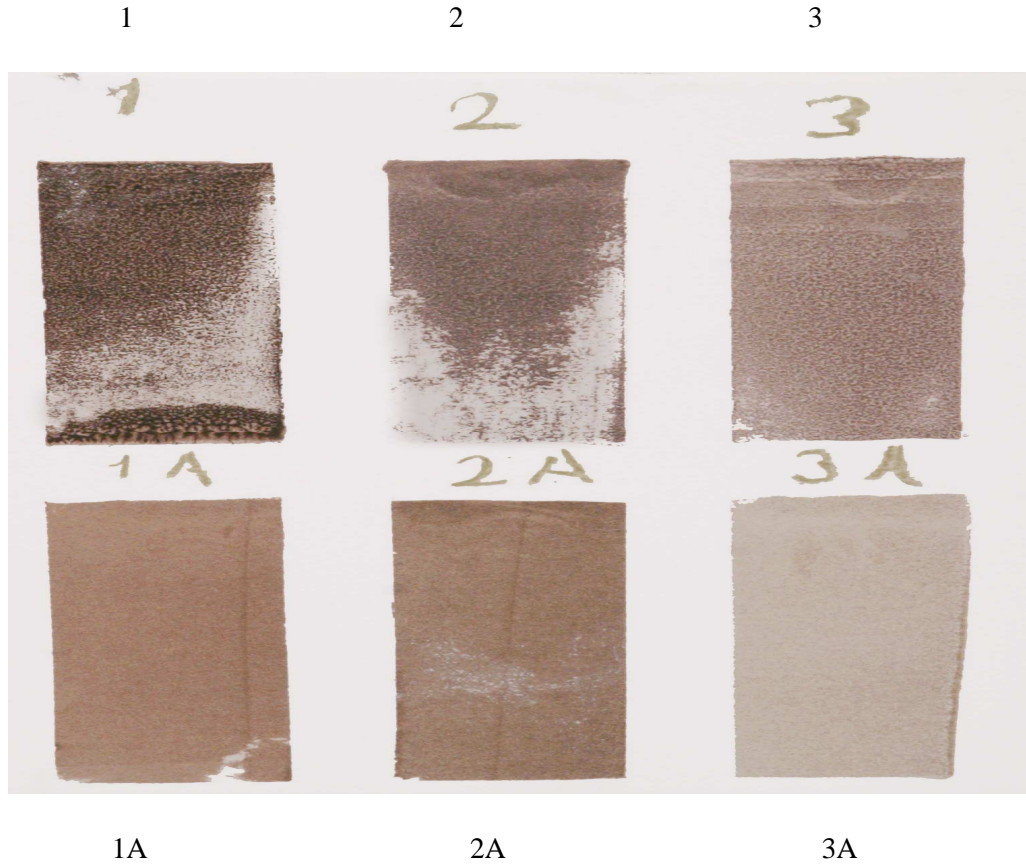
Hazırlanan numunelerin Ek-6, Ek-7 ve Ek-8'de verilen XRD analizleri incelendiğinde oluşan yapılarda korund, krom ve demirin birbirleriyle etkileşimleri sonucu meydana gelen ve karo üzerinde uygulandığında şekil 5.8, 5.9 ve 5.10'daki gibi renkler gözlemlenebilmektedir.



Şekil 5.8 Korund, krom ve borik asitle yapılan çalışmaların duvar karosu üzerinde uygulanması (Sırsız).



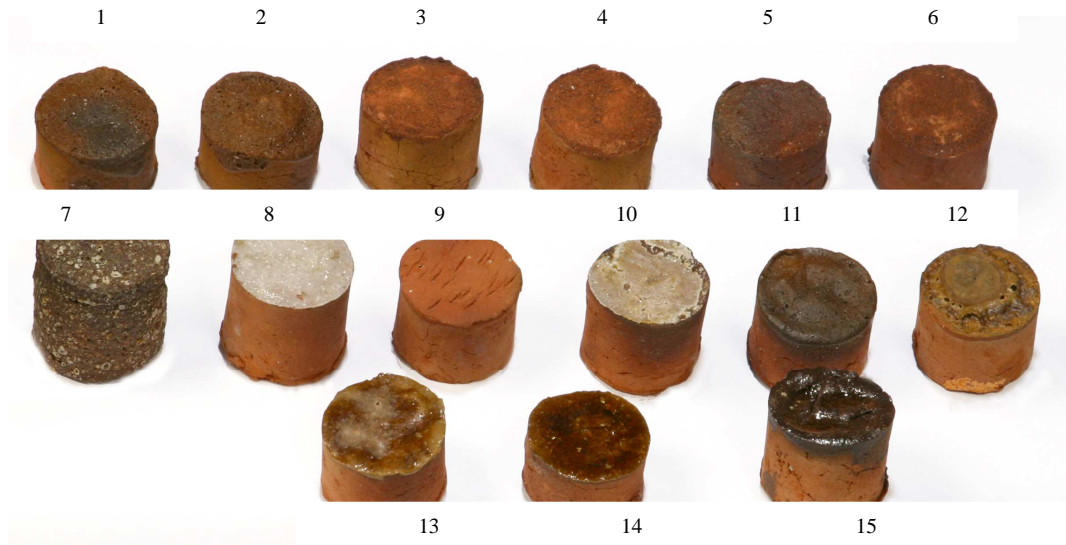
Şekil 5.9 Korund, krom ve borik asitle yapılan çalışmaların duvar karesi üzerinde uygulanması (Sırlı)



Şekil 5.10 Korund, krom ve borik asitle yapılan çalışmaların çini karo üzerinde uygulanması (Sırlı)

Şekil 5.10'da kurşun içerikli çini karo üzerine uygulama yapılmasındaki amaç daha düşük ergime sıcaklığına sahip yapılarda renk oluşumunu gözlemlemektir. XRD sonuçlarında görülen tematit ve korunt yapıların oluşturduğu renkler, istenilen doygunlukta olmamasına rağmen belli ölçüde olumlu sonuç vermiştir.

Beyaz pişen ürünlerle yapılan çalışmalardan sonra hazırlanan numunelerin kırmızı pişen ürünler üzerinde işletme bazında uygulanması düşünülmüş ama bu çalışmadan önce sırlı bir yüzeye sahip olmadığı için kırmızı bünyelerin üzerinde çeşitli ergiticiler kullanılarak yüzeyde camsı bir yapı oluşturulmak istenmiştir. Ve en olumlu sonuç 14 nolu örnekte kullanılan soda-cam kırığı-borik asitten oluşan üç ergitici malzemenin karışımında sağlanmıştır. Diğer çalışmalarda yüzeyde tam ergimeme, yüzeyde aşındırıcı etkide bulunma, yüzeyden buharlaşarak kaybolma ve yüzeyde kaynama gibi sonuçlar oluşmuştur. Yapılan çalışmaların sonuçları şekil 5.11'de gösterilmektedir.

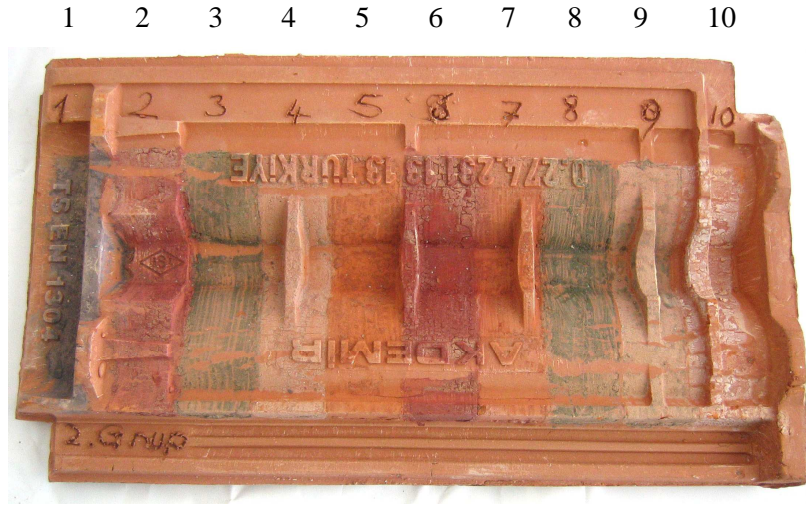


Şekil 5.11 Kırmızı pişen ürünlerde yüzeye uygulanan ergiticilerin 1000°C’de pişirim sonuçları

Beyaz bünye üzerinde yapılan çalışmalardan sonra koyu bünye üzerindeki etkilerini görmek amaçlı 4.3.2 de hazırladığımız numunelerin borlu sırla karışımı kiremit yüzeyine ekstrüzyon çıkışında işletme bazında uygulanmış ve renklerin bünyeye gömülerek kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bünye yüzeyinde numunelerle karıştırılarak kullanılan borlu sır bünye yüzeyi sırlı olmadığı için camsı bir yapı oluşturmak amaçlı kullanılmış ama hem renklerde hem de camsı bir yüzey oluşturmada olumlu sonuçlar elde edilememiştir. Şekil 5.12 ve şekil 5.13’de 850°C ve 950°C’de pişirim sonucu oluşan renkler gösterilmektedir.



Şekil 5.12 “4.3.2” de hazırlanan numunelerin kiremit yüzeyine uygulama çalışmalarının 850 °C’de pişim sonucu

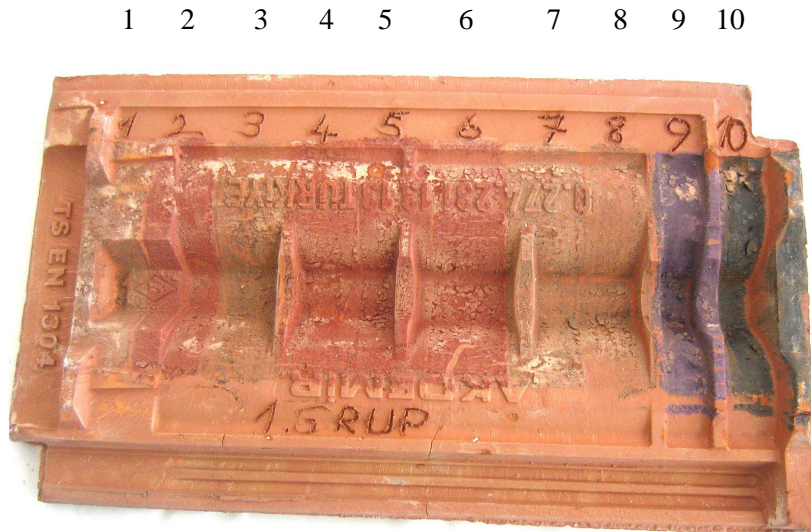


Şekil 5.13 4.3.2” de hazırlanan numunelerin kiremit yüzeyine uygulama çalışmalarının 950 °C’de pişim sonucu

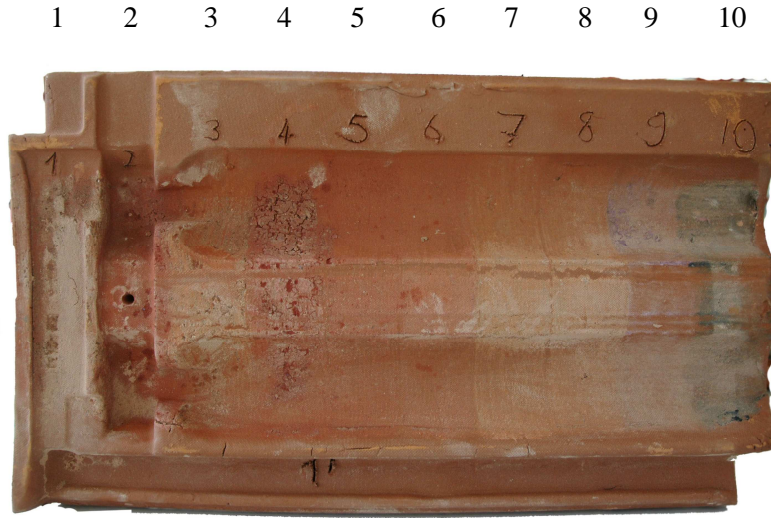
Beyaz bünye üzerinde yapılan çalışmalardan sonra koyu bünye üzerindeki etkilerini görmek amaçlı 4.3.3’de hazırladığımız numunelerde borlu sırla karıştırılarak kiremit yüzeyine ekstrüzyon çıkışında işletme bazında uygulanmış ve renklerin bünye yüzeyinden kaybolduğu gözlemlenmiştir. Hazırlanan numuneler ekstrüzyon çıkışı kiremite şekil vermek amaçlı kullanılan preslerle uygulanmıştır. İşletme bazında kullanılan kauçuk yüzeyli pres daha esnek olduğu için avantajlı olacağı düşünülerek kullanıldığında ise yüzeye uygulanan boyalar beklenenin aksine kauçuk yüzeyli kalıba yapışarak daha az renk oluştuğu ve işletme bazında avantajlı olmadığı gözlemlenmiştir. Şekil 5.13 ve şekil 5.14 de 850°C ve 950°C’de pişirim sonucu oluşan renkler gösterilmektedir. Ayrıca şekil 5.15 ve şekil 5.16’da ise kauçuk yüzeyli preste yapılan çalışmaların 850°C ve 950°C’de pişirim sonucu gösterilmektedir.



Şekil 5.14 “4.3.3” de hazırlanan numunelerin kiremit yüzeyine uygulama çalışmalarının 850 °C’de pişim sonucu



Şekil 5.15 “4.3.3” de hazırlanan numunelerin kiremit yüzeyine uygulama çalışmalarının 950 °C’de pişim sonucu

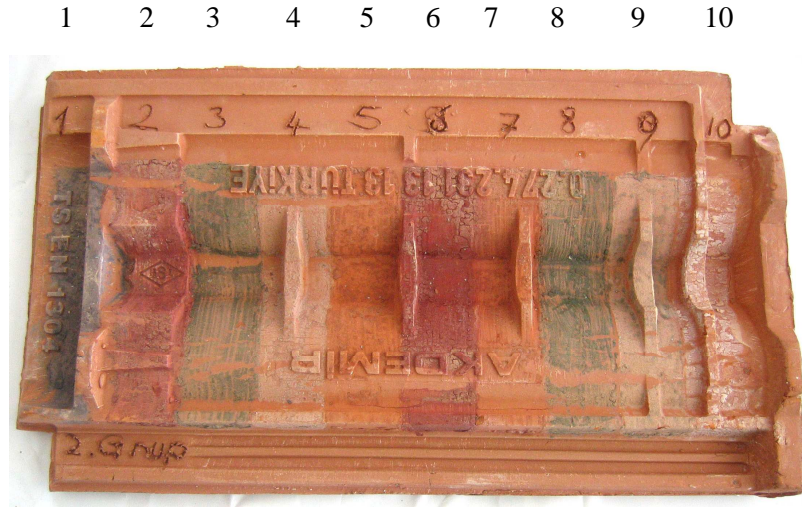


Şekil 5.16 “4.3.3”de hazırlanan numunelerin kiremit yüzeyine uygulama çalışmalarının 850 °C’de pişim sonucu(kauçuk yüzeyli presle)



Şekil 5.17 “4.3.3” de hazırlanan numunelerin kiremit yüzeyine uygulama çalışmalarının 950 °C’de pişim sonucu(kauçuk yüzeyli presle)

Kiremit yüzeyine yapılan uygulamalarda borlu sırla olumlu sonuç alınamayınca farklı bir ergitici kullanılmaya karar verilmiş ve 4.3.2 de hazırlanan numuneler borik asitle karıştırılarak işletme bazında kiremit yüzeyine uygulanmış ancak bu çalışmada da olumlu sonuç alınamamıştır. Şekil 5.18 ve 5.19 da yapılan çalışmaların 850°C ve 950°C’de pişirim sonucu gösterilmektedir.



Şekil 5.18 “4.3.2”de hazırlanan numunelerin kiremit yüzeyine borik asit karışımıyla uygulamasının 850°C de pişirim sonucu



Şekil 5.19 “4.3.2”de hazırlanan numunelerin kiremit yüzeyine borik asit karışımıyla uygulamasının 850°C de pişirim sonucu.

Kiremit üzerine uygulanan çalışmalardan sonra kırmızı bünyeye sahip ürünlerde camsı bir yapı sağlamanın ergitici malzemeleri massenin içerisinde uygulamakla sağlanabileceği düşünülmüş en olumlu sonuç masse içerisine %3 oranında borikasit ilavesiyle sağlanmıştır. Yapılan çalışmaların sonuçları şekil5.20 5.24’te verilmektedir. Ayrıca şekil 5.25’te %3 borikasitle çalışmanın sonucunun yakın kesit görüntüsü verilmektedir.



% 3 + % 6 Borik Asit
ilaveli 1 ve 2 nolu
numuneler
1000 C' DE pismis

a



1000 C de
% 3 No Borat
+
KiL

b



1000 C de
% 6 No Borat
+
KiL

c



KiL
Saf

d



KiL A
Saf

e

Şekil 5. 20 Kil bünyelere değişik oranlarda ergiticilerin uygulandıktan sonra 1000 °C'de pişirme sonuçları.



Şekil 5. 21 %3 Borik ilaveli numunenin yakından görünümü.

Vicente ve ark.2000 çalışmasından yola çıkılarak Mg ve Al'un kullanılması ve demir içeriği yüksek killi bünyedeki kırmızı rengin ergiticilerle birlikte kullanılabilirliğini incelemek amaçlı yapılan çalışmanın sonucunda ise daha önceki çalışmada %3 borik asit ilavesindeki sonuçlar elde edilememiştir. Çalışma sonucu hazırlanan numunelerin 1000 °C de pişirim sonuçları şekil 5.26-5.29 da verilmektedir.



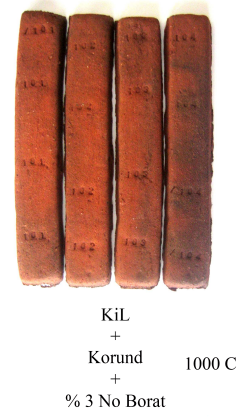
a



b



c

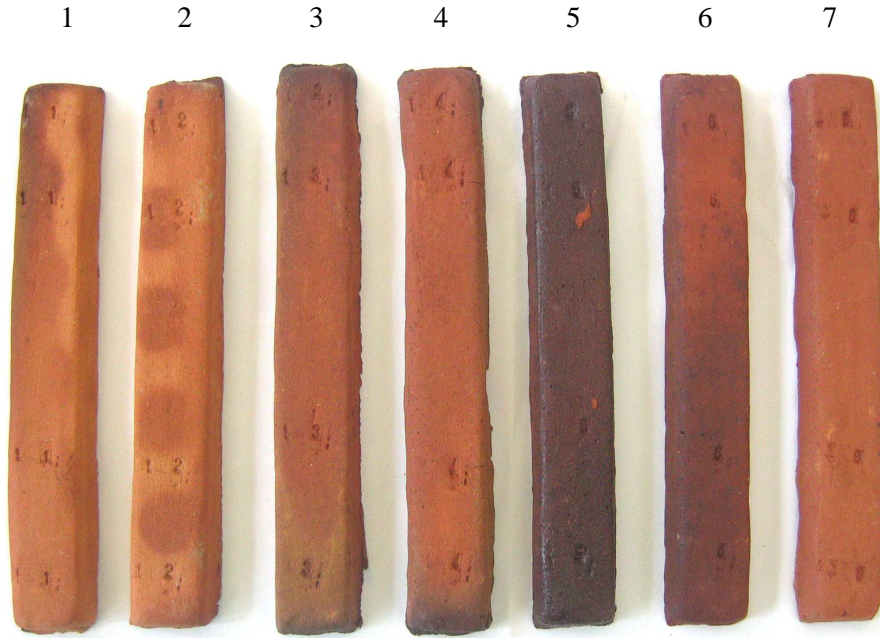


d

Şekil 5. 22 Korund, kil ve ergiticilerle hazırlanan numunelerin 1000 °C de pişirim sonuçları

Vicente ve ark.2000 çalışmasından yola çıkılarak Mg'un kullanılması ve demir içeriği yüksek killi bünyedeki kırmızı rengin ergiticilerle birlikte kullanılabilirliğini incelemek amaçlı yapılan çalışmanın sonucunda elde edilen ürünlerde camsı yüzey elde edilememiş ama kırmızı renk tonlarında değişimler gözlemlenmiştir. Şekil 5.23'de yapılan çalışmanın sonuçları görülmektedir. %3 borik asit ilavesiyle elde edilen sonuçlar bu çalışmada da sağlanamamıştır.

Beşinci numune %2 borik asit ilavesiyle daha önce yaptığımız %3 borik asit ilaveli çalışmaya yakın bir sonuç sağlamasına rağmen tam camsı bir yapı oluşmamıştır.



Şekil 5.23 Magnezyum ve demir içerikli bünyelerde kullanılan farklı ergiticilerin 1000 °C pişirim sonuçları.

Bu çalışma kapsamında temel parametre olarak renk oluşumunu sağlayan geçiş elementleri ve bunların daha önce oluşturulduğu kristal yapılar baz alınmış ve bu doğrultuda bir yol izlenmiştir. Literatürde daha önce yapılan çalışmalardan da tespit edildiği gibi ancak yüksek maliyetlerle üretimi mümkün ve sektörde büyük kullanım alanı bulan boyalar ve pigmentlerin doğal hammaddelerden elde edilmesi üzerinde çalışılmış ve kalsinasyonla üretim yöntemi kullanılarak üretilen renklendirici mekanizmaların beyaz pişen ve kırmızı pişen ürünlerde fabrika bazında uygulamaları yapılmıştır.

Beyaz pişen ürünlerde sırlı ve sırsız olarak yapılan uygulamalarda renkler arasında meydana gelen farklar gözlemlenmiş ve sırsız ürünlerde daha olumlu sonuçlar alınmıştır. Bu nedenle kırmızı pişen bünyelerde yüzeyde sırsı bir yapı oluşturulmaya çalışılmış ve bu çalışmayı müteakiben sırsız bir yapıyı kullanarak ergiticilerle renklendiriciler birlikte kullanarak çalışmalar yapılmıştır. Ama beyaz pişen ürünlerdeki sonuçlar elde edilememiş bu nedenle ergiticilerin masse içerisinde kullanılmasına karar verilmiştir. Yapılan çalışmalarda kırmızı pişen ürünlerin kuruma açısından avantajlarından faydalanılarak ergiticilerin içerden yüzeye

doğru çıkararak camsı bir yapı oluşturulması hedeflenmiş ve en olumlu sonuç %3 borik asit ilavesiyle sağlanmıştır.

Bu alışma sonucunda renklendirici olarak kullanılan malzemelerin farklı ürünlerde farklı etkiler gösterdiği gözlemlenmiştir.

ÖNERİLER

Yapılan alışmalar sonucunda işletme bazında yapılan uygulamalar da renk oluşumunun beyaz pişen ürünlerde sırlı ve sırsız olarak farklı etkiler gösterdiği gözlemlenmiş ve ergiticilerin renk oluşumunda farklı etkilere neden olduğu ortaya çıkmıştır. Daha belirgin renk oluşumları elde edilmesi için ergitici mekanizmalarla renklerin kullanımını daha kontrollü yapılabilir.

Kırmızı pişen ürünlerde ise uzun süreli olarak yapılan kurutma ve pişirme işleminden faydalanılıp ergiticilerin bünye içerisinden yüzeye doğru çıkışıyla yüzeyde camsı bir yapı oluşumu meydana getirilip bunların yüzeye uygulanan renklendirici mekanizmalarla birleşimi sağlanabilir. Yaptığımız çalışmada ayrı ayrı sağlanan bu özelliklerin geliştirilmesi için araştırmalar yapılması gerekmektedir.

İşletme bazında direk uygulamaya alınan çalışmaların laboratuvar bazında uygulamaları yapılarak pigment oluşumları geliştirilmeye yönelik çalışmalar sürdürülebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

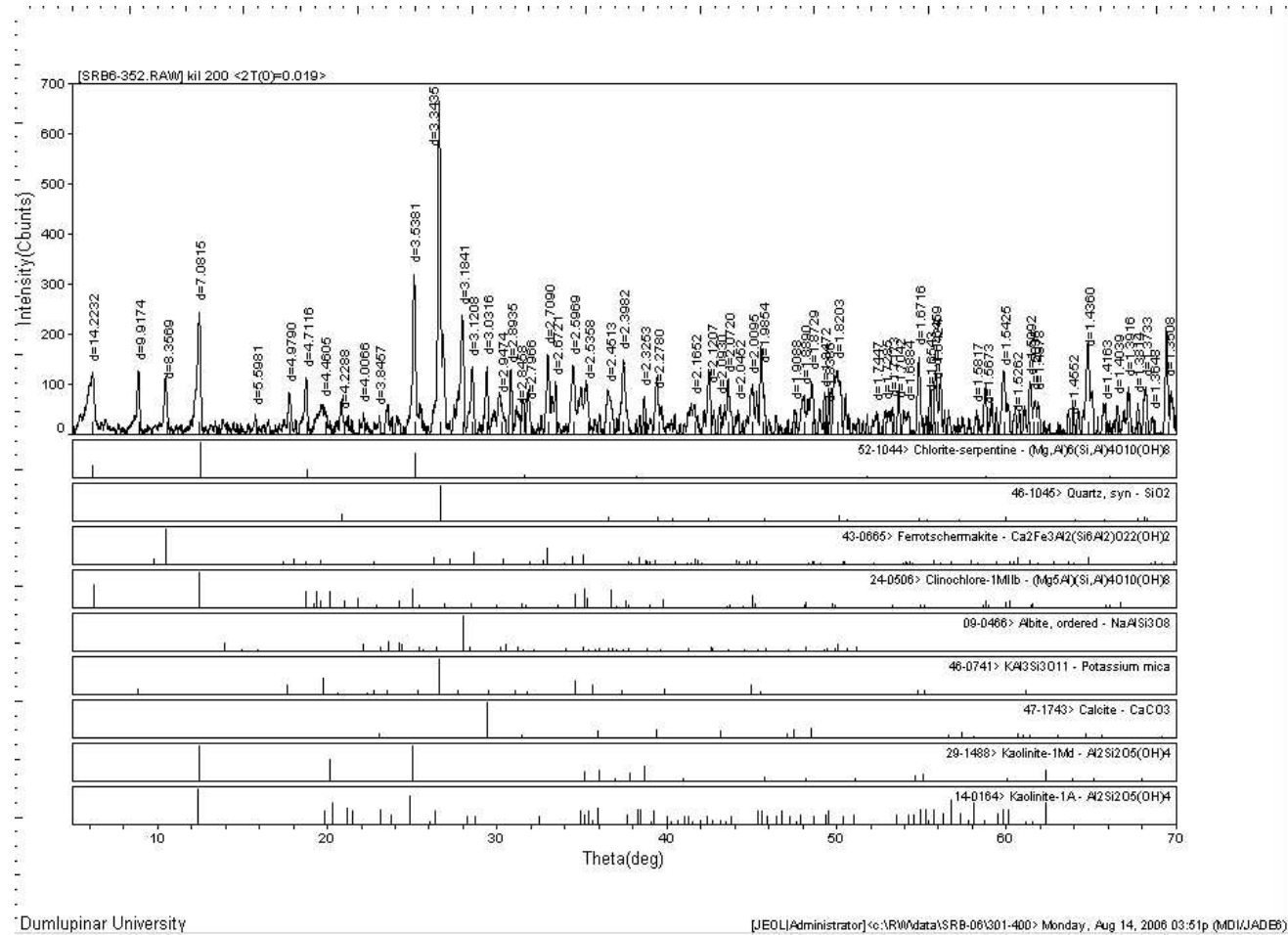
- [1] Tez, Z., 1994, Anorganik doğal ve yapay boya, boyarmadde ve boya katkı maddeleri kılavuzu.
- [2] Türkcan, S., 1970, Boya.
- [3] Özel, E., 2004, Seramik pigmentlerin üretimi, karakterizasyonu ve uygulaması, A.Ü.F.B.E.
- [4] www.google.boyahammaddeleri.
- [5] Richerson, D.W., 1992, Modern ceramic engineering, second edition, Marcel Dekker Inc., USA.
- [6] Çapoğlu, A., 2003, Seramik sırları ders notları yayınlanmamış.
- [7] NASSAU, K., 2001, The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color, John Wiley&Sons, Inc. USA.
- [8] Bayın, Ö., 1978, İnorganik kimya, M.E.B.
- [9] www.gyte.edu.tr/./sayı17/fototek2htm
- [10] Lebtig, M.; Pigmentler, (BASF).
- [11] Mete, Z., 1998, Seramikte düşük çözünürlüklü kurşunlu sırlar, seramik sırları ve boyaları, bildiriler kitapçığı, Seramik Derneği Yayınları, 18.
- [12] Mete, Z., Çam A., 1998. Kromitin seramik sırlarında renklendirici olarak kullanımının araştırılması, seramik sırları ve boyaları semineri bildiriler kitapçığı, Seramik Derneği Yayınları, 18.
- [13] Eczacıbaşı karo sanayi fabrika notları, 2002.
- [14] Kartal, A., 1998, Sır ve sırlama tekniği, Banas.
- [15] Eppler, R. A., ve Eppler, R. D., 1994, Which colors can and cannot be produced in ceramic glazes, Ceram. Eng. Sci. Proc., 15, 1, 281-288 p.
- [16] Eppler, R.A., 2000, Glazes and glass coatings, A.m. Ceram. Soc., Westerville, 130-135.
- [17] www.google.com
- [18] Çelik, M., Karakaya, 1998, M., Sistemik mineraloji.
- [19] Shaw, K., 1968, Ceramic colours and pottery decoration, Maclaren and Sons LTD, Lonhdon,.
- [20] Shoyama, M., Hashimoto K. ve Kamiya, 1999, Iron-zircon pigments prepared by the sol-gel method, J. Ceram. Soc. Japan, 107, 534-540 p.
- [21] Monros, G., Carda, J., Escibano, P. ve Alacon, J., Synthesis of V-Zr-SiO₄, solid solutions, J. Mater, Sci. Lett., 9, 184-186 p.
- [22] Weber, H., 1971, Iron ceramic pigment, US. Pat. No: 3561989
- [23] Eppler, R.A., 1980, Ceramics pigment, US. Pat. No: 4205996

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

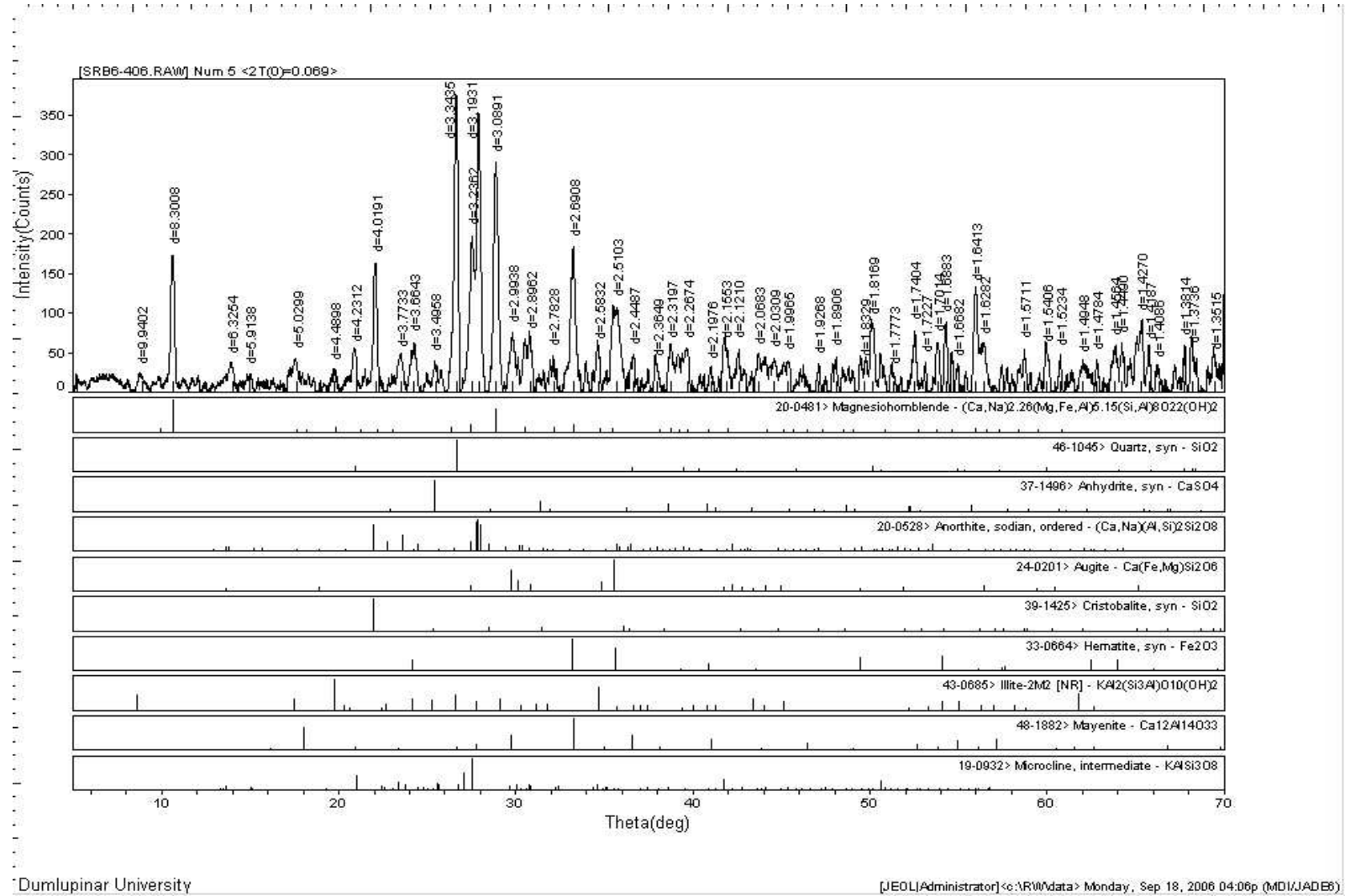
- [24] Walker, R.D., 1986, Modern Ironmaking Methods, The Institute of Metals, London.
- [25] Vicente, M., Calbo, J., Llusar, M., Tena, M. ve Monros, G., 2000, Economic environmental optimisation of the spinel composition used as black ceramic pigments, VI World Congress on Ceramic Tile Quality, Spain.
- [26] Calbo, J., Garcia, A., Sorlı, S., Tena, M.A., Ros, J.L. ve Monros, G., 2002, Waste prevention plan in the ceramic industry. Decrease in level of hazard as reduction indicator, Qualicer, Spain, 147-157 p.
- [27] Bondioli, F., Ferrari, A.M., Leonelli, C. ve Manfredini. T., 1997, Chromite as a pigment for fast-fired porcelain tiles, Ceram. Eng. Sci. Proc., 18.2, 44-58 p.
- [28] İnceefe, Y., 2003, Endüstriyel atıklardan pigment üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [29] Ay, N., Çakı, M. ve Kara, A., 1994, Ferrochromium fly ash used as a pigment in ceramic glaze, Am. Ceram. Soc. Bull., 73, 12, 47-48 p.
- [30] Bondioli, F., Ferrari, A.M., Leonelli, C. ve Manfredini. T., 1997, Chromite as a pigment for fast-fired porcelain tiles, Ceram. Eng. Sci. Proc., 18. 2, 44-58 p.
- [31] Murdock, S.H. ve Eppler, R.A., 1998, Zinc Iron Chromite pigments, J. Am. Ceram. Soc., 71, 212-214 p.
- [32] Küçük, İ., 2001, Kromit ve limonit cevherinden pigment üretimi, karakterizasyonu ve uygulaması, Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- [33] Özel, E., Küçük, İ. ve Turan, S., 2002, Synthesis of an iron-chromium ceramic pigment by using limonite and chromite mixtures, Key Eng. Mat., 206-213, 1227-1835.
- [34] Önce, G., Kavas, T., 2002, Etibor kırka boraks işletmesi konsantratör atıklarının pres tuğla üretiminde ergitici eleman olarak kullanılabilirliği, II. Uluslararası Bor Sempozyumu.
- [35] Manfred Petrucci genel kimya
- [36] Kumbasar, I., Akkor, A., 1993, Mineroloji, İ.T.Ü. Mineroloji ve Petroloji Anabilim Dalı.
- [37] Akar, A., 1987, Endüstriyel hammaddeler ve zenginleştirme yöntemleri, İzmir.
- [38] Tanışan, H. Hüseyin; Mete, Zeliha, 1986, Seramik teknolojisi ve uygulaması I.
- [39] Miller, R.W., Donohue, R.L., 1990, Soils Prentice Hall. New Jersey.
- [40] Taylor, J.R., Ceramics Glaze Technology.
- [41] Erdoğan, N., Yıldız, R.; Magnezit ve bazik refrakter malzeme teknolojisi.
- [42] Temur S., Endüstriyel hammaddeler
- [43] Jones F., 1967, The colour and constitution of organic molecules, Department of colour chemistry, University of Leeds(Great Britain).

EKLER

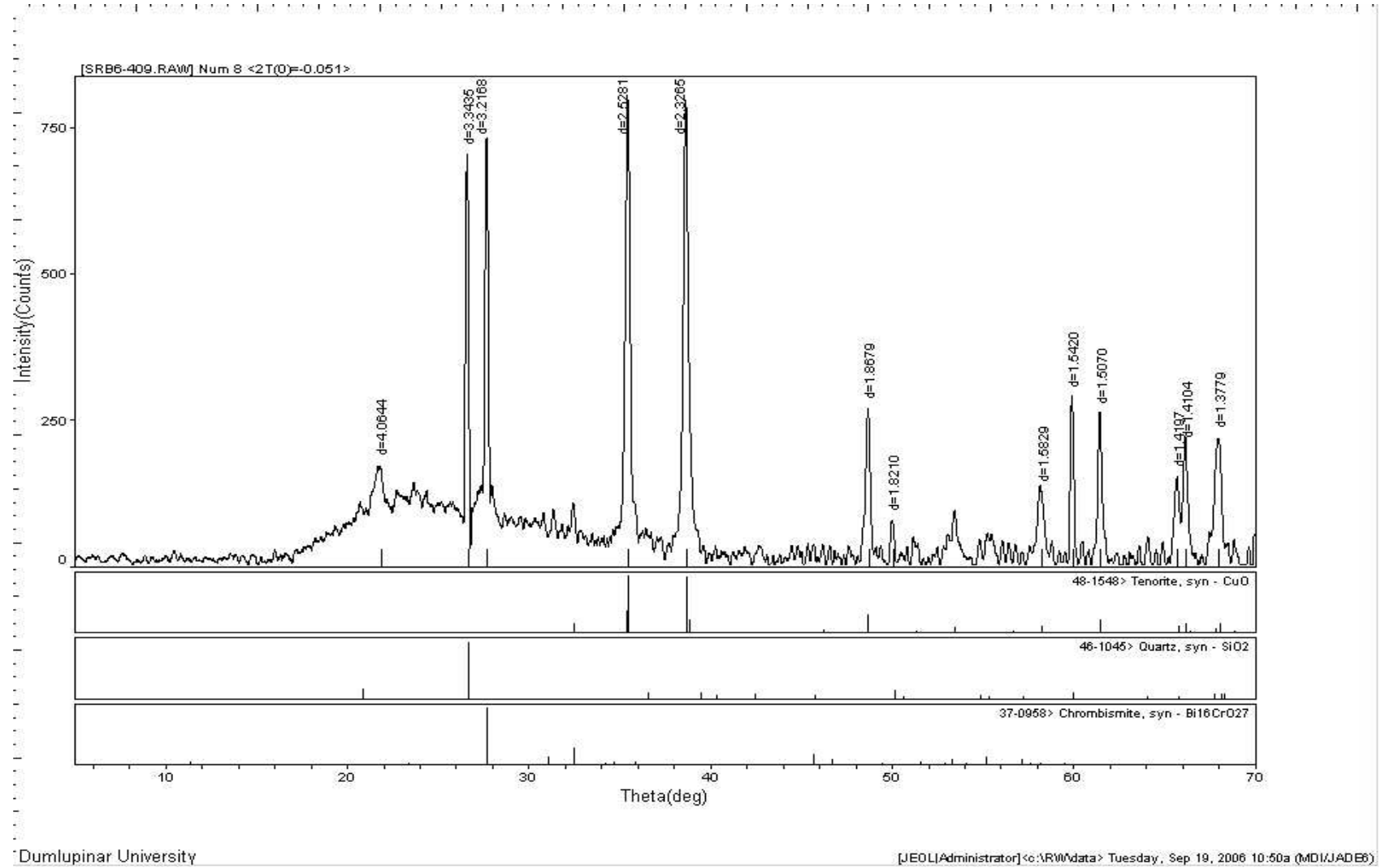
Ek 1 Eskişehir Muttalip Bölgesi kil XRD analizi



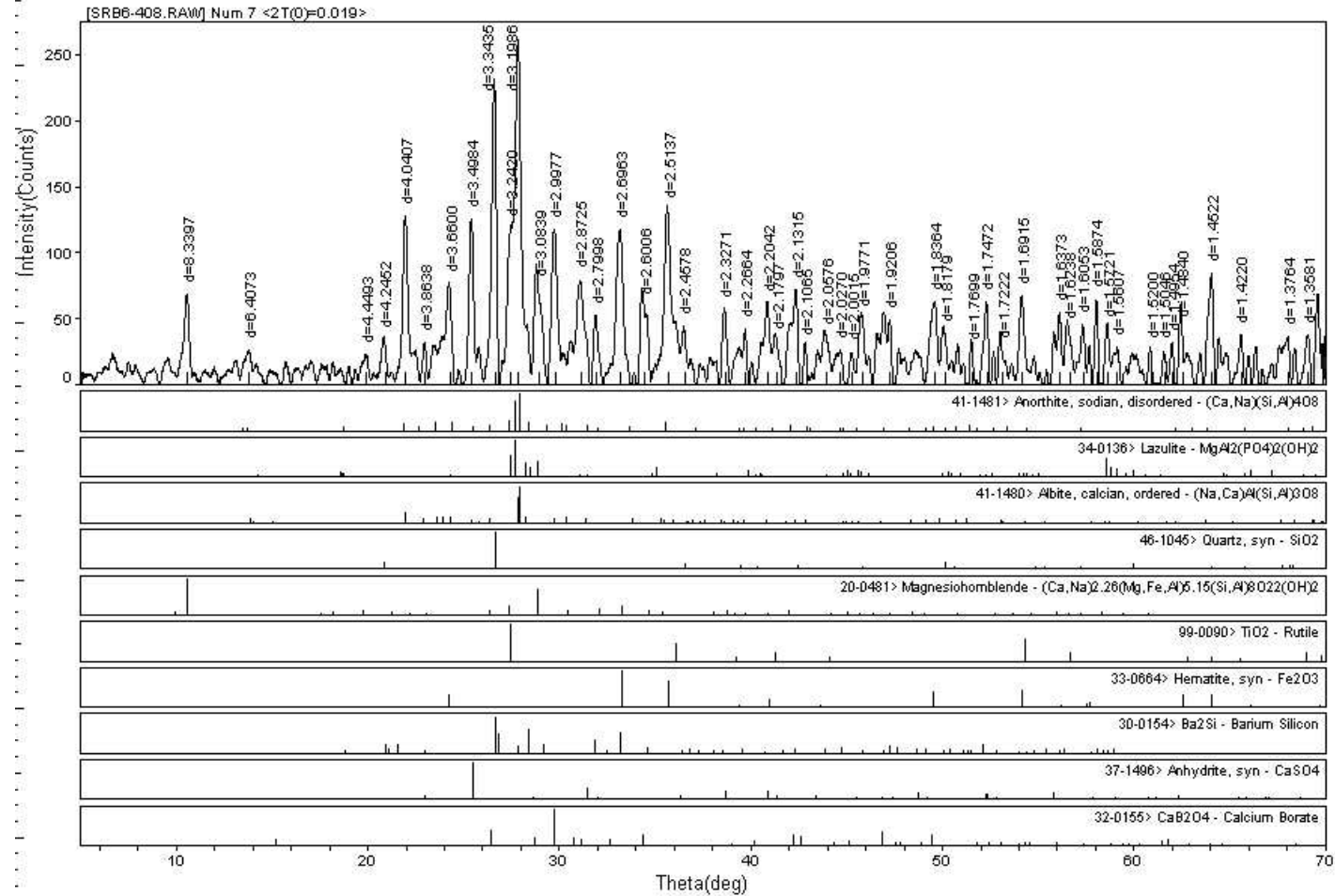
Ek 2 Eskişehir bölgesi kili ve pekmez karışımı XRD analizi



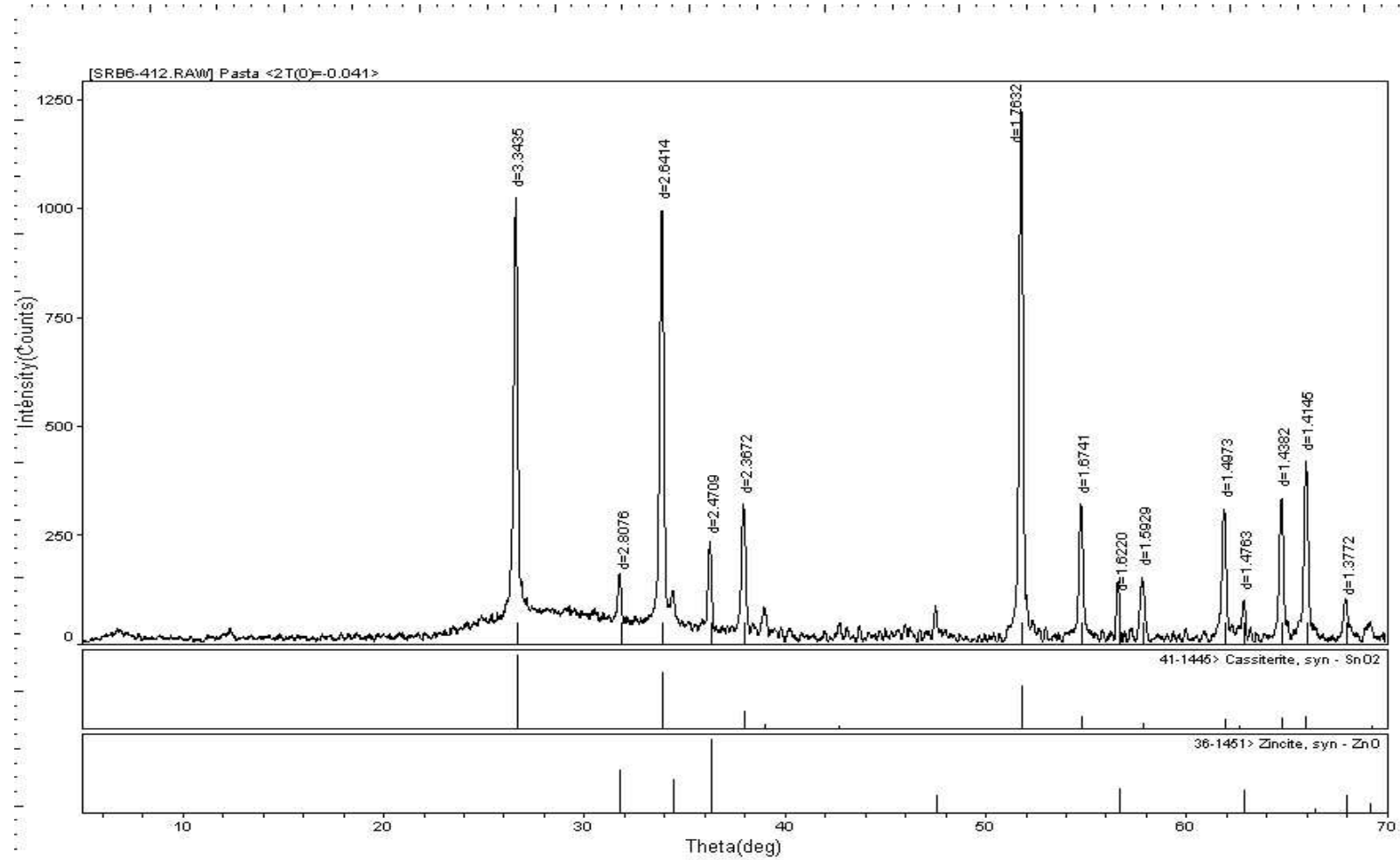
Ek 3 Patlatılmamış perlit ve bakır oksit XRD analizi



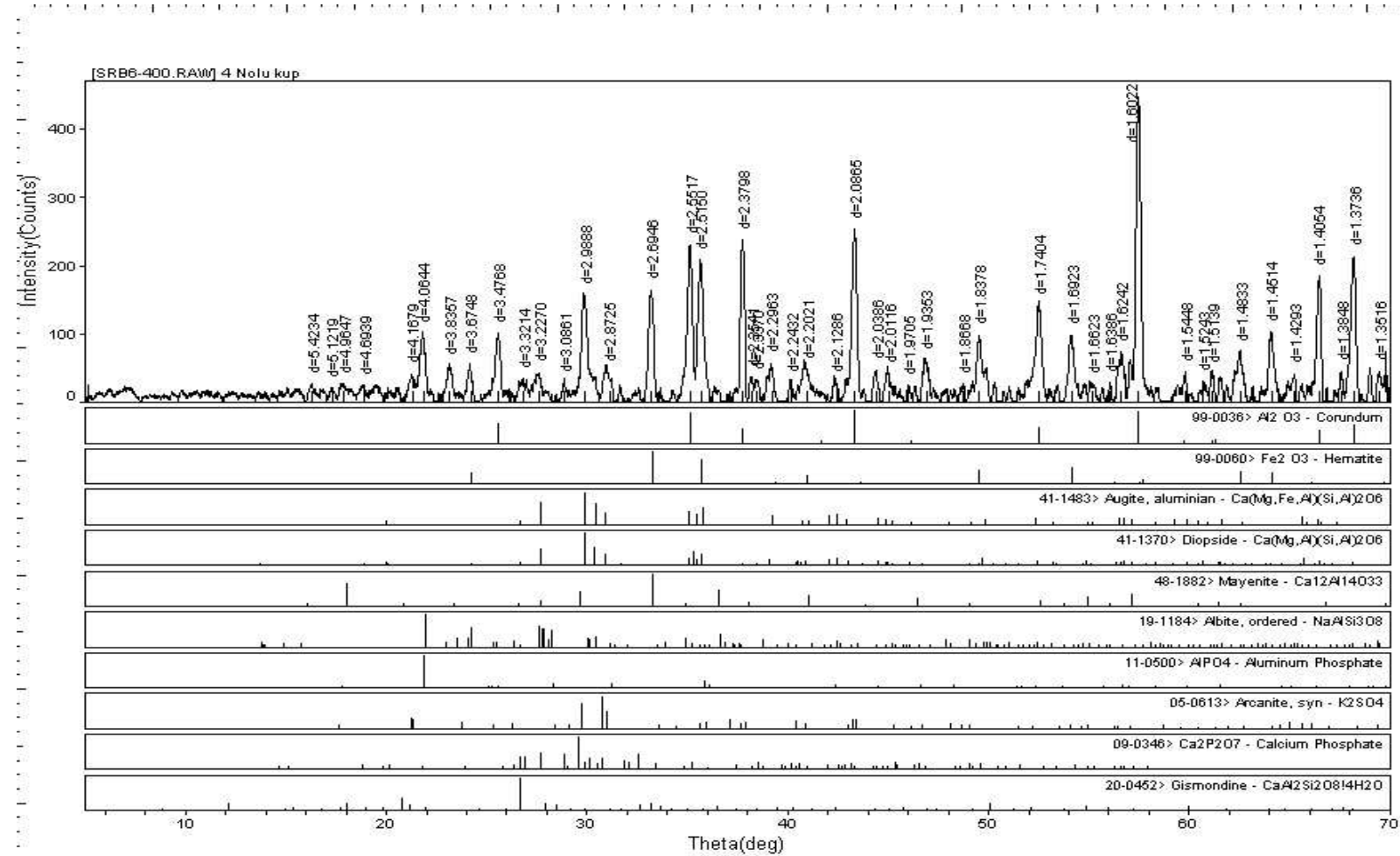
Ek 4. Patlatılmış perlit, Eskişehir Muttalıp kili, Ca sülfat ve Ca fosfat karışımının XRD analizi



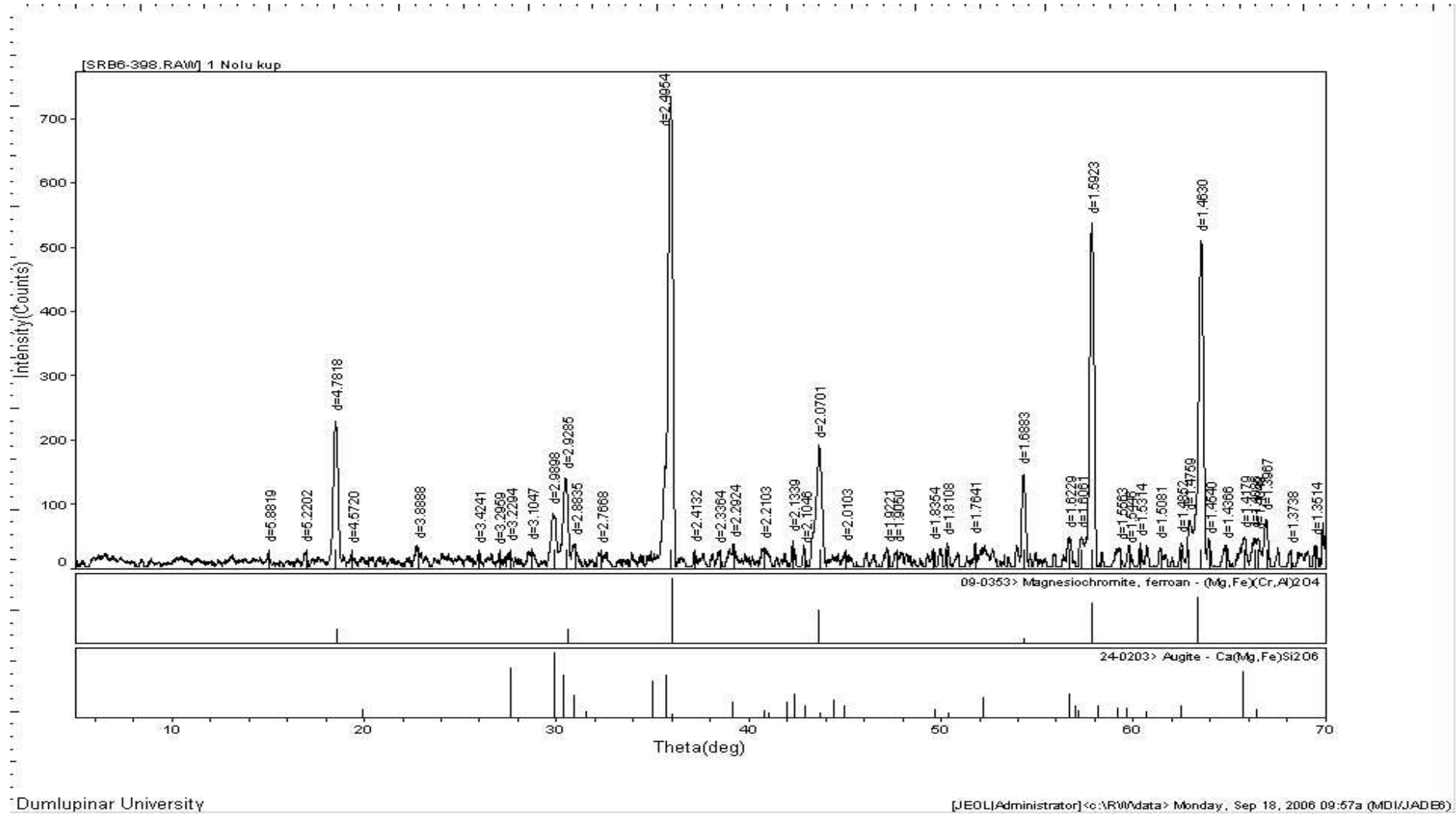
Ek-5 Sırlı Ve Sırsız Karo Numunelerinde Flaks olarak kullanılan Pasta Bazının XRD analizi



Ek 6 Korund, Krom ve borik asit karışımının XRD analizi



Ek 7 Krom, cam kırığı ve borik asitin XRD analizi



Ek 8. Korund, cam kırığı ve borik asit karışımının XRD analizi

