

## EJONS

International Journal on Mathematic, Engineering and Natural Sciences

(Ulusal Fen, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://ejons.org/index.php/ejons>

e-ISSN: 2602 - 4136

Araştırma Makalesi

Doi: <https://doi.org/10.5281/zenodo.13768146>

## CuO Katkılı Pigment Üretimi ve Endüstriyel Uygulaması

Selim TAŞCI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 26040, Eskişehir, Odunpazarı

\*selimtasci@hotmail.com

## Makale Tarihi

Geliş: 10.08.2024

Kabul: 11.09.2024

## Anahtar Kelimeler

Pigment,  
Olivine,  
Bakır oksit

**Özet:** Bu çalışma kapsamında inorganik esaslı pigment üretiminde renk etkisini incelemek üzere bakır oksit ana hammadde olan olivin minerali içerisine metal oksit aktivatörü olarak ilave edilmiştir. Hazırlanan pigment reçeteleri içerisine, %0-9 aralığındaki oranlarda bakır oksit aktivatörü ilave edilmiştir. Ayrıca pigment çalışmalarında sinterlemeye yardımcı olarak bor temelli üç farklı mineralizatör (Borik asit, Kalsine Boraks ve Kalsiyum Borat) ilavesi seçilmiş ve pigment hazırlama sürecinde kullanılmıştır. Hazırlanan tüm reçeteler, tepe sıcaklığı olarak seçilen üç farklı kalsinasyon sıcaklığında (1150 °C, 1200 °C ve 1250 °C) birer saat bekletilerek pigment üretim süreçleri tamamlanmıştır. Geleneksel pigment üretim yöntemi ile üretilen bakır oksit metal ilaveli pigmentler endüstriyel duvar karosu bünyeleri üzerinde ve endüstriyel duvar karosu sıra uygulaması ile hazırlanmış ve pigmentlerin etkinliği endüstriyel hızlı pişirim koşullarında tamamlanmıştır. Bakır oksit ilaveli pigmentler ile renklendirilmiş duvar karosu sıralarındaki metal oksit aktivasyonu, mineralizatör aktivasyonu ve pigment pişirim sıcaklığı aktivasyonu karakterize edilmiştir. Reçetelerde renk değişimi, yüzey düzgünlüğü gibi görsel parametreler pigment ilaveli duvar karosu sıra reçeteleri arasında %0 ve %9 bakır oksit ilavesinin etkisi karşılaştırılarak hem yüzeysel hem de karakterizasyon açısından incelenmiştir. Tüm reçetelerde sıcaklığa bağlı olarak renk etkinliğinin arttığı görülmektedir. En iyi kalsinasyon sıcaklığı 1200 °C ve 1250 °C olarak bulunmuştur. Mineralizatör olarak ise kalsiyum borat ve kalsine boraks mineralizatörlerinin borik asit mineralizatöründen daha iyi etkilere sahip olduğu değerlendirilmiştir. Ancak olivin doğal hammaddesindeki safsızlıklar nedeniyle kahverenginin yoğunluğu ticari kahverengi pigmentler kadar elde edilememiştir.

**Atıf Künyesi:** Taşçı S., (2024). CuO Katkılı Pigment Üretimi ve Endüstriyel Uygulaması - International Journal on Mathematic, Engineering and Natural Sciences, 8(3):280-290. **How to cite:** Taşçı S., (2024). CuO Additive Pigment Production and Industrial Application, International Journal on Mathematic, Engineering and Natural Sciences, 8(3):280-290.

## CuO Additive Pigment Production and Industrial Application

## Article Info

Received: 10.08.2024

Accepted: 11.09.2024

## Keywords

Pigment,  
Olivine,  
Copper oxide.

**Abstract:** In this study, copper oxide was added to the main raw material olivine mineral as a metal oxide activator to investigate the colour effect in inorganic based pigment production. Copper oxide activator was added into the prepared pigment recipes in the range of 0-9%. In addition, three different boron-based mineralisers (Boric acid, Calcined Borax and Calcium Borate) were selected and used in the pigment preparation process.

All prepared recipes were kept at three different calcination temperatures (1150 °C, 1200 °C and 1250 °C) for one hour and pigment production processes were completed. Copper oxide metal-added pigments produced by the traditional pigment production method were prepared on industrial wall tile bodies and industrial wall tile glaze application and the effectiveness of the pigments was completed under industrial rapid firing conditions.

Metal oxide activation, mineraliser activation and pigment firing temperature activation in wall tile glazes coloured with copper oxide added pigments were characterised.

Visual parameters such as colour change and surface smoothness were investigated in terms of both surface and characterisation by comparing the effect of 0% and 9% copper oxide addition between the pigment added wall tile glaze recipes. It is seen that colour efficiency increases with temperature in all recipes. The best calcination temperatures were found to be 1200 °C and 1250 °C. As mineralisers, calcium borate and calcined borax mineralisers were evaluated to have better effects than boric acid mineralisers. However, due to the impurities in olivine natural raw material, the intensity of brown colour could not be obtained as much as commercial brown pigments.

## 1.Giriş

Renklendirici olarak pigment kullanımı organik veya inorganik esaslı özelliğe, suda çözünebilme veya çözünememe etkisine bağlı olarak değişmektedir. Pigment, üzerinden yansıtılan veya geçirilen ışığın farklı dalga boylarında absorbe etmesi sonucu renk değişimi sağlayan malzemedir. Üzerine absorbe ettiği ışık enerjisini belli bir dalga boyunda yayarak sahip olduğu rengi ortaya çıkarmaktadır. Pigment etkisi, insan gözü tarafından fiziksel olarak algılanan görünür ışık etkileşimi olan (400-700 nm) dalga boyunda floresans, fosforesans ve diğer ışılda formalarında olabildiği gibi, pigmentin yapısal özelliğine bağlı olarak farklı renk karakteristiklerinde de ortaya çıkmaktadır (Yıldızay v.d 2021).

Pigmentler, içinde dağıldığı ana matris fazda renk, opaklık, mekanik özelliklerde iyileşme gibi etkiler göstermektedir. İnorganik pigmentler ayrıca ısıya, ışığa, hava koşullarına, çözücülere ve kimyasallara direnç göstererek seramik endüstrisinde farklı uygulama alanında kendine yer bulmaktadır. Doğal hammadde ve mineraller hakkında renk biliminde deneysel çalışmaların literatürde kendine yer bulması ile geçiş metal elementlerinin etkisini gösteren inorganik pigment kullanımı da yaygınlaşmıştır. Özellikle renk tasarım amaçlı seramik sırların ve bünyelerin renklendirilmesi ile seramik dekor uygulamaları pek çok alanda kullanım imkanı buluştur. 900 °C'den 1300 °C'ye kadar olan yüksek sıcaklıklara uygunluk, seramik ürün çeşitliliğine ve renklendirilecek ürünlerdeki ana matris yapılarına bağlı olarak inorganik esaslı pigmentlerin kullanım alanı değişmektedir (Jansen 2000).

Renk konusu tarih öncesi çağlardan beri insanoğlunun ilgisini çekmiştir. Yoğun ve dayanıklı renklere sahip malzeme arayışı, insanları tarih öncesinden günümüze kadar meşgul etmiştir. Renkli mineraller, topraklar ve aşı boyları, tüm medeniyetler tarafından sanat, dekorasyon ve dış mekan renklendirme için sürekli olarak kullanılmıştır. Pigmentlerin parlaklığı az olmasına rağmen doğal hammaddelerden elde edilerek kullanımı (hematit ve diğer demir içeren cevherlerin kullanımı), mağara resimleri ve diğer dekorasyonlar için kullanımı günümüzden 30 bin yıl eskilere kadar dayanmaktadır. Bu dönemlerde kırmızı etkisi yüksek olan hematit, sarı etkisi yüksek olan götit ve siyah etki için de mangan hammaddeler kullanılmıştır. (Kingrey 2000), (Sulcova 1998).

Çanak çömlek ve seramik endüstrisi sanat ve renklerle birlikte daha da gelişmiştir. Ünlü "İznik Çömlekciliği" rensiz şeffaf kurşun sır üzerinde kobalt mavisini, zümrüt yeşili ve bole kırmızısı (alüminyumun sulu silikatlarını içeren hematit ve kil karışımı) renklerini kullanmıştır. Pigment üretimindeki ilerlemelerle birlikte, pigmentlerin dağıldığı ortamın bağıl kırılma indisi değişerek renklerin doygunluğunu güçlendirmek için yeni teknikler denenmiştir. Günümüzde, pigmentler alanındaki araştırmalar, artan termal ve kimyasal kararlılık ve toksik olmama ile birlikte dikromatik renk setinin genişletilmesine yöneliktir. Bu, kimyasal bileşimleri, kristal yapıları, bant aralığı manipülasyonunu ve preparatif yöntemleri ayarlayarak renk özelliklerini iyileştirmeyi içerir. Şimdiye kadar ısıyı yansıtan, fotokromik, termokromik, sedef/parlaklık ve girişim pigmentleri gibi birçok özel özelliğe sahip birkaç renkli pigment keşfedilmiştir (Yuan J. 2008).

Pigment suda erimeyen küçük partiküllerden oluşan bir tür boya hammaddesidir. İnorganik esaslı pigmentler günümüzde plastik, cam, seramik, lastik, deri, boya üretimi, çimento sanayi, renkli beton üretiminde renklendirici boya olarak kullanılmaktadır. İnorganik pigmentler, tipik organik pigmentlerin renk yoğunluğu ve parlaklığından yoksun olsalar da, ısıya, ışığa, hava koşullarına, solventlere ve kimyasallara karşı mükemmel direnç sağlamaları bakımından organik pigmentlerden üstündürler ve genellikle yüksek opaklık sağlayan yüksek kırılma indeksli malzemelerdir. İnorganik pigmentler oksitler, sülfidler, sülfoselenitler veya oksihalojenürlerden oluşmaktadır (Gueli 2017) (Bayer Z. 2009).

Dayanıklı, toksik olmayan ve yoğun inorganik pigmentler tasarlamak zorlu ve niceliksel olmayan birçok belirsizlik tarafından etkilenmektedir. Endüstriyel olarak ticarileştirilen tüm renkli pigmentler genel olarak renkli inorganik katılardır. Ancak, tüm renkli inorganik katılar pigment olamaz. Renkli katının pigment olarak nitelendirilmesi için ışık haslığı, ultraviyole ışığın verdiği hasara karşı duyarlılık, ısı kararlılığı, toksisite, renklendirme gücü, lekelenme, dispersiyon, opaklık veya şeffaflık, alkalilere ve asitlere karşı direnç gibi gerçek ortam koşullarında sıkı testlerden geçmesi gerekir. Renkler bileşenlerinin laboratuvarında sentezlenmeden önce tahmin edilmesi oldukça zordur. Bu nedenle, sentetik katı hal kimyasalları renk bilimindeki gelecekteki ilerlemede önemli bir rol oynamaya devam etmektedir (Eppler 2000),(Özel 2003).

Ticari inorganik pigmentler, DCMA (Dry Colour Manufactures Association) tarafından oluşturulan bir listede kimyasal ve yapısal özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır (DCMA, 1982). Özellikle seramik sırların renklendirilmesinde kullanılan inorganik esaslı pigmentler, ergime sıcaklığına bağlı olarak ana sır matris yapının ergime derecesinin üzerindeki sıcaklıklarda dahi kristal yapı formunu korumakta ve ergimeden sır yapısı içerisinde renk etkinliğini sağlamaktadır. Burada genellikle renk aktivasyonu geçiş metal elementlerinden elde edilmektedir. Bu elementler kullanıldıkları seramik yapılar içerisinde, silikat esaslı, spinel esaslı ve zirkon esaslı bir kristal yapıya dönüşerek, termal stabilite, çözünmezlik, asidik ve bazik yapılara dayanım, aşındırıcı etkili yapılara karşı dayanıklılık gibi özellikler göstermektedirler (Yıldızay 2021),(Eren E. 2017).

Doğal kayaç esaslı olivin hammaddesi içerisindeki oksitlerin içeriğine bağlı olarak oluşmuş magmatik bir kayaçtır. Bu kayaç türü çoğunlukla tektonik esaslı tabakalarda yüksek kristalleşme sıcaklığında oluşmaktadır.  $M_2SiO_4$  formülünde oluşum gösteren olivin içerisinde, formüldeki M esas olarak Mg ve Fe elementleri şeklinde oluşmaktadır. Bazı durumlarda yapı içerisinde az miktarda Mn, Ni, Co ve Ca içeren silikat esaslı bir yapıya sahiptir (Malshe V.2002), (Trojan M.1995).

Olivin yapısı, yalnızca çeşitli metal katyonlarını değil, aynı zamanda diğer anyonik grup türlerini de barındırabilen en sağlam kristalografik düzenlemelerden biridir. Mineral olarak kabul edilen doğal olarak oluşan silikatlar arasında basit ikili bileşikler bulunur: forsterit ( $Mg_2SiO_4$ ), fayalit ( $Fe_2SiO_4$ ), tefroit ( $Mn_2SiO_4$ ), liebenbergit ( $Ni_2SiO_4$ ) ve larnit ( $Ca_2SiO_4$ ) ve Ca içeren üçlü silikatlar: monticellit ( $CaMgSiO_4$ ), kirşteinitt ( $CaFeSiO_4$ ) ve glockokroit ( $CaMnSiO_4$ ). Silikatlara ek olarak, germanat  $GeO_4^{2-}$ ,  $Si_4^{2-}$  ve  $GeS_4^{2-}$  ile fosfat  $PO_4^{3-}$  bileşikler olivin yapısında kristalleşebilir (Eti maden 2018), (Genç C 2000).

Bu çalışmada seramik sırlarındaki renklendirmede, olivin esaslı pigment üretilmesi ve bu pigment içerisine farklı oranlarda bakır oksit ilavesi ve pigment oluşumundaki üç farklı mineralizatörün (Borik asit, Kalsine boraks, Kalsiyum borat) etkisi incelenmiştir. Bu etkilerin ayrıntıları üç farklı sıcaklıkta (1150°C-1200°C-1250°C) pigmentlerin üretilmesi ve üretilen pigmentlerin sır reçetesi içerisinde

kullanılarak renk değişimleri incelenmiştir. Sentezlenen pigmentlerde, üç farklı mineralizatör ve üç farklı kalsinasyon sıcaklığı sonucunda hazırlanan sır reçetelerinde kahverengi-koyu kahverengi renkler elde edilmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada CuO-olivin pigmentlerinin üretiminde hammadde olarak olivin (Kütahya, Türkiye) doğal hammaddesi ve bakır oksit (Kütahya, Türkiye) metal oksidi kullanılmıştır. Olivin tozlarının içeriğindeki oksitlerin yüzdesi X-ışını floresans spektrometrisi (XRF, Panalytical Axios Max) ile belirlenmiştir. Pigment kompozisyonları içerisinde % 0,1, 3, 5, 7, 9 oranlarında bakır oksit metal oksidi oransal olarak arttırılmıştır. Temin edilen bakır oksit ve olivin hammaddeleri, damıtılmış su kullanılarak plenary yaş bilyeli öğütücüde 30 dakika süre ile ayrı ayrı öğütülmüş ve elde edilen sulu karışımlar kurutulmuştur. Pigment üretilmesi esnasında üç farklı mineralizatör ilave edilerek reçetelerdeki mineralizatörün etkisi incelenmiştir. Çalışmada kullanılan mineralizatörler Borik asit, Kalsine boraks, Kalsiyum borattır. Hazırlanan karışımlar 1150 °C ile 1250 °C arasındaki sıcaklıklarda, 5 °C/dk ısıtma hızı ve 2 saat bekleme süresi ile kalsine edilmiştir. Kalsine edilmiş pigmentler 1 dakika boyunca döngüsel öğütme yoluyla yaş öğütme metodu ile öğütülmüş ve eleme işlemine tabi tutulmuştur. Karışımlar kodları Tablo 1’de paylaşılmıştır. Renk gelişimini değerlendirmek amacıyla (Altın Seramik A.Ş, Türkiye)’den temin edilen karolar yaş öğütme ile hazırlanan sırlara %3 oranında pigment eklenerek son karoların etkisi belirlenmiştir.

Çalışmada kullanılan olivin hammaddesi kimyasal analizinde %MgO(27-28), %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0,5-1), %SiO<sub>2</sub>(26-27), %Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7-8), %Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5-6),ve eser elementlerden oluşmaktadır. Kimyasal yapısı MgSiO<sub>4</sub> (forsterit) olarak tanımlanmaktadır. Olivinin yapısında bulunan MgO sır reçeteleri içerisinde matlaşma etkisi, alüminyum oksit amfoterik özellik göstermesi nedeniyle sırda bir miktar opaklaşmaya neden olabilir. Sır içerisindeki SiO<sub>2</sub> sırnın genleşme katsayısını azaltmakta sırnın ergime sıcaklığını artırmaktadır. Olivin hammaddesi içerisindeki krom oksit yüksek sıcaklıklarda sırda yeşil renk etkisi; mangan oksit düşük dereceli sırlarda kahverengi mor arası renkler oluşmasını sağlarken, yüksek dereceli sırlarda kahverengi tonları elde edilmesini sağlamaktadır (Sevim K. 2006), ( Kaya, S.Y. vd. 2009).

Bu çalışmada mineralizatör olarak kullanılan borik asit hammaddesi B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O kimyasal formülüne sahiptir. Borik asit sırda cam yapıcı özelliğe sahip olması, kuvarın yerine kullanılması ve sırnın ergime sıcaklığını düşürmesi ile sır reçetelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer hammadde kalsine boraks ise Na<sub>2</sub>O.2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kimyasal formülüne sahiptir. Diğer bir hammadde ise kalsiyum borattır. Kalsiyum boratlı bileşikler, Ca<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> şeklinde tanımlanarak trigonal kristal yapısındadır. Kristal yapısındaki değişime bağlı olarak fotoluminisans ve termoluminisans etkili yapıların hazırlanmasında kullanılabilir. Seramik sırları içerisinde ise yapısındaki kalsiyum ve bor oksit suda yavaş çözünmeyi, sırnın opaklaşmasını ve beyazlaşmadaki etkinliğini sağlamaktadır (Mirdalı K. 2017) (Genç S 2017) .

Tablo 1’de Borik Asit, Kalsine Boraks ve Kalsiyum Borat mineralizatörlerine % CuO ilavesine bağlı olarak hazırlanan reçete kompozisyonlarının numune kodları verilmiştir.

**Tablo 1:** Borik Asit, Kalsine Boraks ve Kalsiyum Borat mineralizatörlerine % CuO ilavesine bağlı olarak numune kodları

| CuO ilave | Borik Asit | Kalsine Boraks | Kalsiyum Borat |
|-----------|------------|----------------|----------------|
| %0        | B0         | K0             | C0             |
| %1        | B1         | K1             | C1             |
| %3        | B3         | K3             | C3             |
| %5        | B5         | K5             | C5             |
| %7        | B7         | K7             | C7             |
| %9        | B9         | K9             | C9             |

Hammaddelerin ve üretilen pigmentlerin karakterizasyonu, numunelerdeki kristal fazların belirlenmesini içermekte olup, X-ışını kırınımı (XRD, RIGAKU) ile tanımlanmıştır. Numunelerin L\*a\*b\*

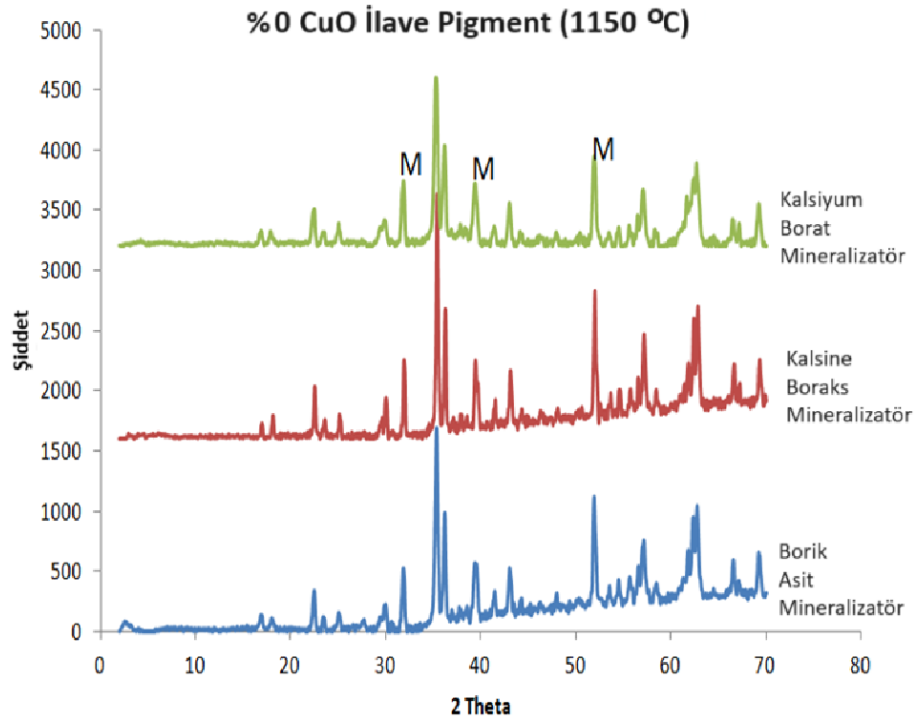
renk parametreleri UV-Vis Spektrofotometre (MINOLTA 3600 d) ile ölçülmüştür. Numunelerin Rint 2200 serisi L\*a\*b\* renk parametreleri ölçüldü ve b\*, CIE (Commission Internationale del'Eclairige) tarafından önerilen CIE-L\*a\*b\* trikromatik sistemine göre ölçüldü. Kalorimetrik ölçümler yalnızca her noktada iki ardışık ölçümden oluşan 5 mm'den daha kalın bantlarda gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde L\*, beyazdan (L\*=100) siyaha (L\*=0) uzanan skalaya göre rengin açıklık ve koyuluk derecesidir. a\* yeşil (-a\*) ekseninden kırmızı (+a\*) eksenine uzanan ölçek, b\* ise mavi (-b\*) ekseninden sarı (+b\*) eksenine uzanan ölçektir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

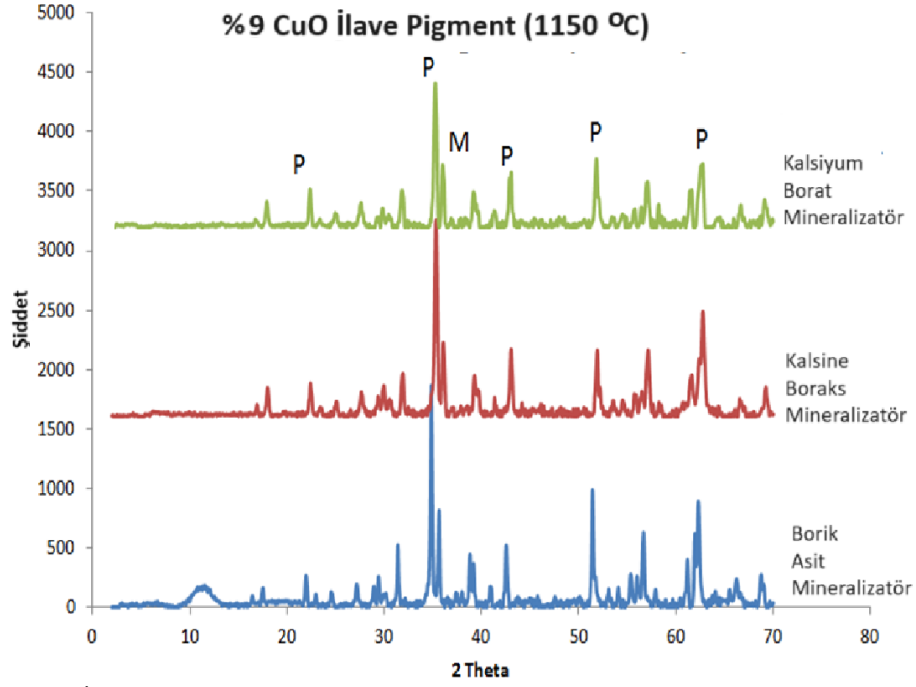
#### 3.1. Pigmentlerin XRD Analizleri

Olivin hammaddesi yapısında Lizardit, Kromit, Olivin ve Klinoklor minerallerini içermektedir. CuO ağırlıklı olarak CuO fazı ve az miktarda Kuvars içermektedir.

Çalışmada seçilen BO, KO ve CO kodlu pigmentlerin XRD analizleri ve B9, K9 ve C9 kodlu pigmentlerin XRD analizleri yapılmıştır. Olivine hammaddesi içerisinde bakır oksit ilavesinin ve ilavesiz olmanın pigmentleşme mekanizmasına etkisi XRD desenleri ile incelenmiştir. Bu yapıda kuvars, kristobalit, wollastonit, maghemit, klinoferrosilit ve minör CuO fazlarının varlığı görülmüştür. Sıcaklık artışı kristallenme oranını artırmıştır. Mineralizatör olarak borik asit, kalsine boraks ve kalsiyum borat sırasıyla yapıdaki kristallenme oranını artırmaktadır. Borik asit ve kalsine boraks kristal yapıda kalsiyum borata göre daha amorf bir yapı göstermektedir. Pigment oluşumunda CuO'nin etkisi ise yapıda daha etkili bir kristalin yapı ile ortaya çıkmaktadır (Zanelli C 2004).



Şekil 1: % 0 CuO İlave Pigment (1150 °C) XRD Paterni [M:Forsterite ( $Mg_2SiO_4$ )

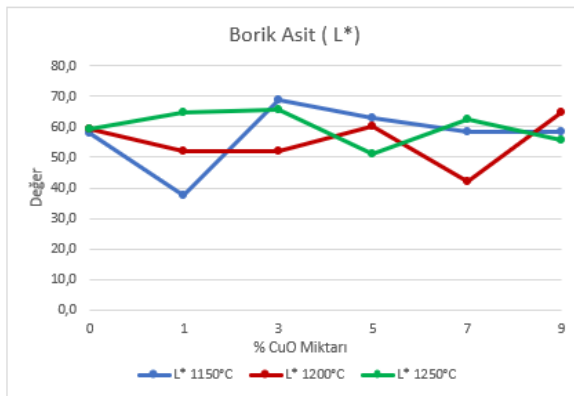


Şekil 2: % 9 CuO İlave Pigment (1150 °C) XRD Paterni [M:Forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ) P:Paramelacenite ( $Cu_4O_3$ )].

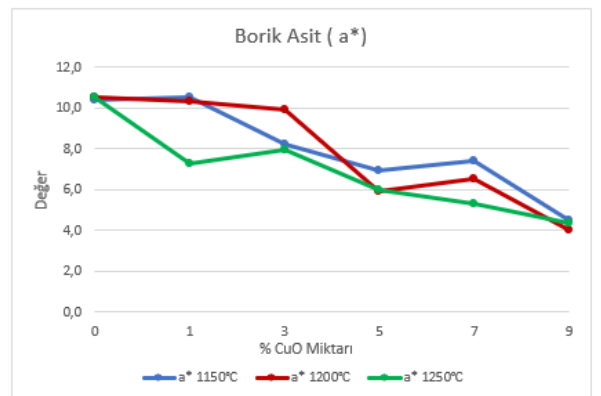
### 3.2. Pigmentlerin L.a.b Analiz Sonuçları

Çalışmada Tablo 1 de bileşenleri verilmiş pigmentler 3 farklı sıcaklıkta kalsine edilmiştir. Elde edilen kalsine pigmentler % 3 oranında duvar karosu sır reçetesi içerisinde ilave edilerek engoplu ve engopsuz duvar karosu yüzeyleri üzerine uygulanmıştır. Hızlı pişirim sonrasında tüm yüzeylere renk analizi yapılmış,  $L^*a^*$  ve  $b^*$  sonuçları Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5'te sırasıyla karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

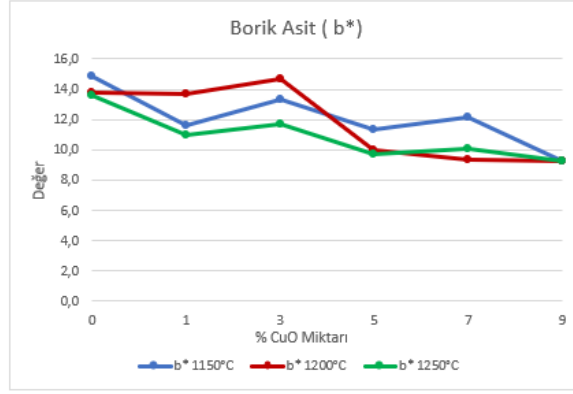
Şekil 3'de Borik asit ilaveli sırların  $L^*$  değerleri incelendiğinde artan sıcaklık, artan %CuO miktarı ile maksimum 69 ile minimum 39 değerleri arasında değişen oranlara sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen grafikteki artma ve azalma oranını özellikle  $L^*$  değeri açısından sır kalınlığı, pigmentin homojen dağılıp dağılmamasındaki etki gibi farklılıklarda göz önünde bulundurulabilir. Borik asit ilaveli sırların  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri incelendiğinde artan sıcaklık, artan %CuO miktarı ile  $a^*$  değerindeki ve  $b^*$  değerindeki azalma dikkati çekmektedir.



(a)



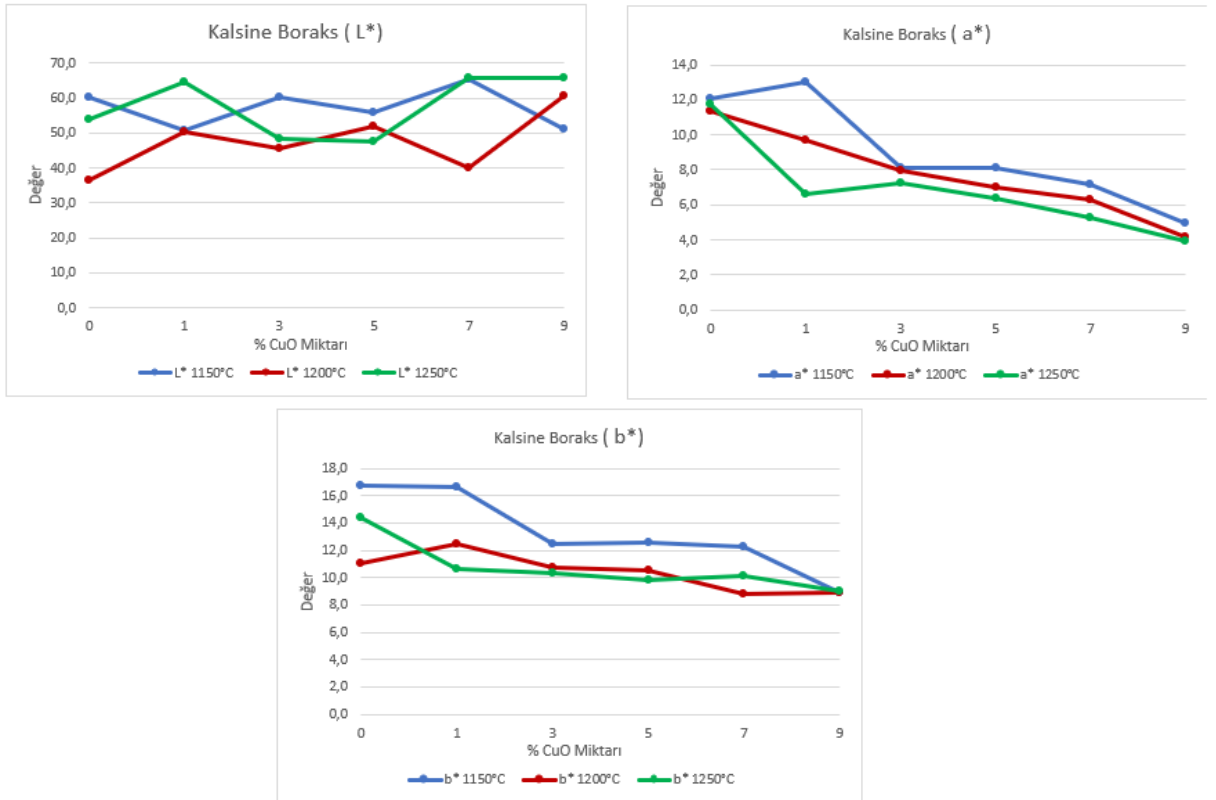
(b)



(c)

Şekil 3. % 0-9 CuO İlave Pigment Borik Asit (1150 °C-1200 °C-1250 °C) L.a.b Grafikleri(a-b-c )

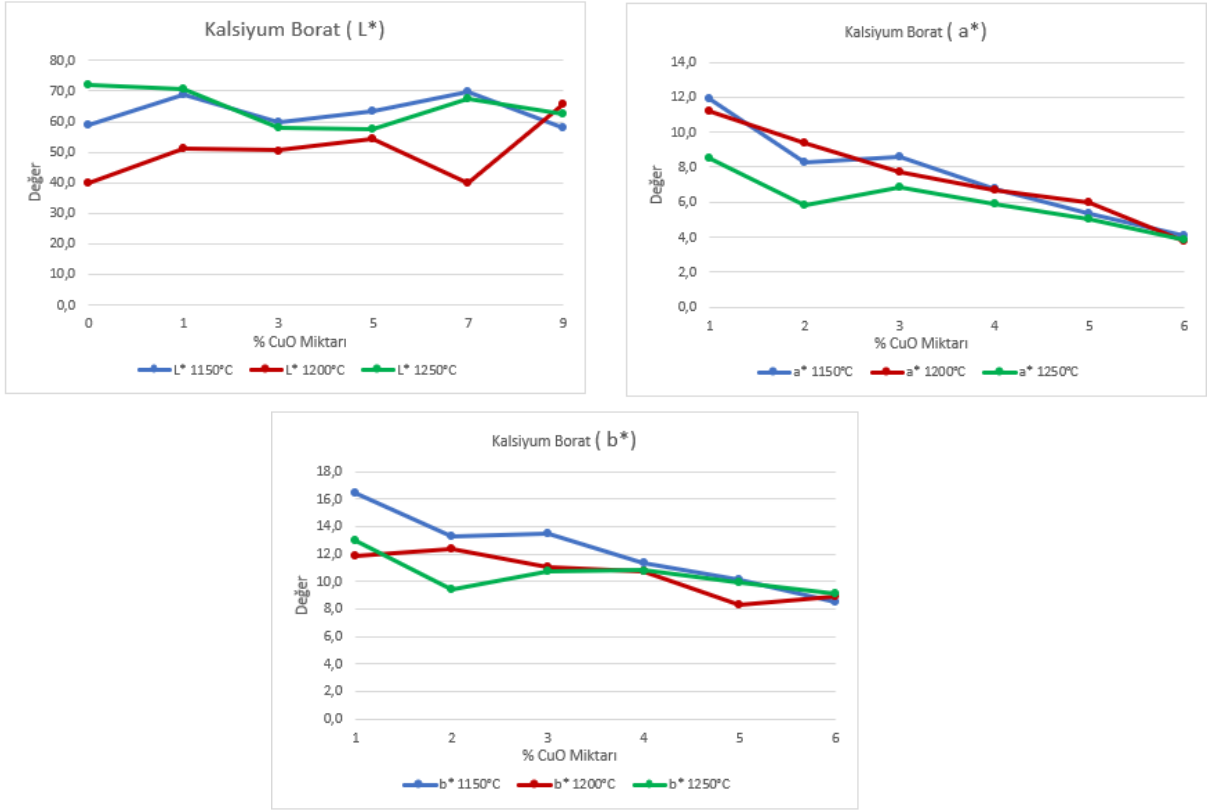
Şekil 4'de Kalsine boraks ilaveli sırların L\* değerleri incelendiğinde artan sıcaklık, artan %CuO miktarı ile maksimum 64 ile minimum 39 değerleri arasında değişen oranlara sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen grafikteki artma ve azalma oranını özellikle L\* değeri açısından sırların kalınlığı, pigmentin homojen dağılıp dağılmamasındaki etki gibi farklılıklarda göz önünde bulundurulabilir. Kalsine boraks ilaveli sırların a\* ve b\* değerleri incelendiğinde artan sıcaklık, artan %CuO miktarı ile a\* değerindeki ve b\* değerindeki azalma dikkati çekmektedir.



Şekil 4: % 0-9 CuO İlave Pigment Kalsine Boraks (1150 °C-1200°C-1250 °C) L.a.b Grafikleri (a-b-c)

Şekil 5'de kalsiyum borat ilaveli sırların L\* değerleri incelendiğinde artan sıcaklık, artan %CuO miktarı ile maksimum 72 ile minimum 40 değerleri arasında değişen oranlara sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen grafikteki artma ve azalma oranını özellikle L\* değeri açısından sırların kalınlığı, pigmentin homojen dağılıp dağılmamasındaki etki gibi farklılıklarda göz önünde bulundurulabilir.

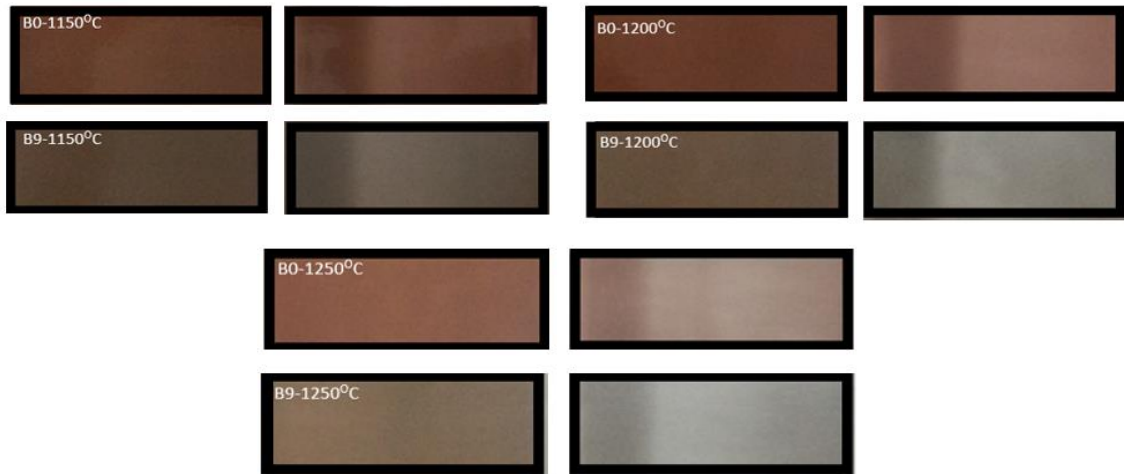
Kalsine boraks ilaveli sırların a\* ve b\* değerleri incelendiğinde artan sıcaklık, artan %CuO miktarı ile a\* değerindeki ve b\* değerindeki azalma dikkati çekmektedir.



Şekil 5: % 0-9 CuO İlave Pigment Kalsiyum Borat (1150 °C-1200 °C-1250 °C) L.a.b Grafikleri (a-b-c)

### 3.3. Pigmentlerin Renk Görselleri

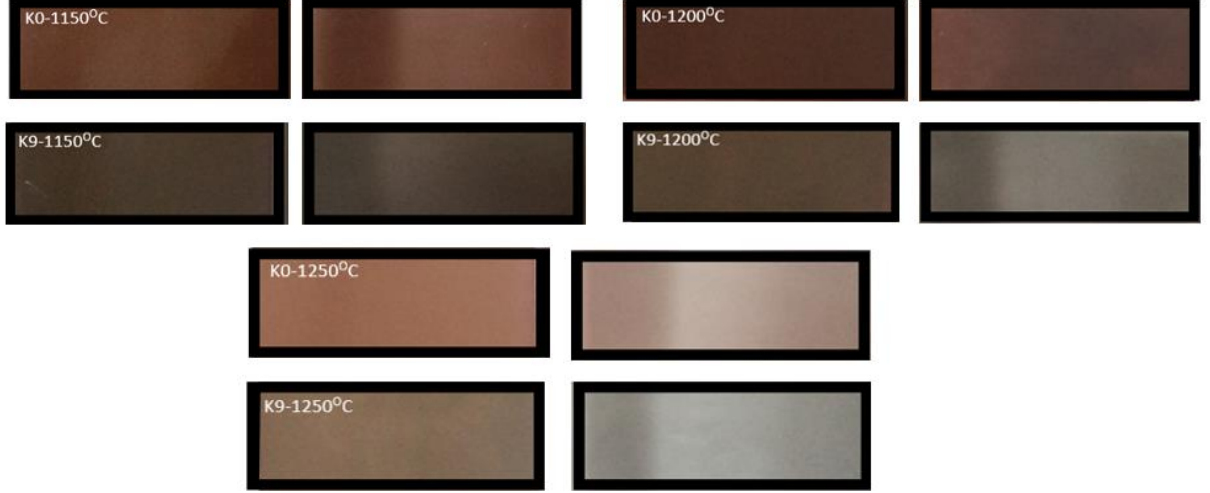
Şekil 1 ve Şekil 2’de verilen XRD analizleri ile kristallenme şiddetleri ve oranlarındaki etkinin görüldüğü pigmentlerin CuO ilavesi ve CuO ilavesi olmadan mineralizatörlerin etkisi ile artan sıcaklığa bağlı kalsine edilmesi ve yapılan sır uygulaması sonrasında elde edilen görselleri Şekil 6, Şekil 7 ve Şekil 8’de verilmiştir. Şekil 6 Şekil 7 ve Şekil 8’de sol taraftaki görseller engoplu karolar üzerine uygulama, sağ taraftaki görseller ise engopsuz karolar üzerine sır uygulamalarıdır.



Şekil 6: % 0-9 CuO İlave Pigment Borik Asit (1150 °C-1200 °C-1250 °C) Renk Görselleri

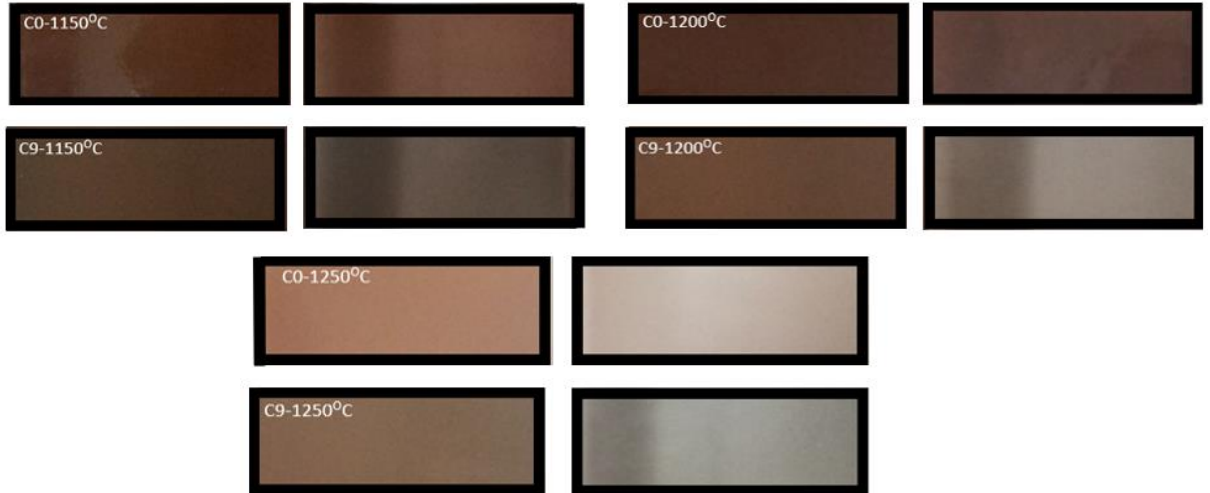


Şekil 6'da verilen borik asit mineralizatörü ilaveli sır reçetelerinde pigment kalsinasyon sıcaklığındaki artış ile renk şiddetinde görsel olarak bir azalma görülmektedir. İlk fotoğraflardaki uygulamalar engoplu karolar üzerindeki uygulamaları göstermektedir. Burada engop uygulaması rengin etkinliğini daha iyi ortaya çıkardığı görsel olarak ifade edilebilir.



Şekil 7: % 0-9 CuO İlave Pigment Kalsine Boraks (1150 °C-1200 °C-1250 °C) Renk Görselleri

Şekil 7'da verilen kalsine boraks mineralizatörü ilaveli sır reçetelerinde pigment kalsinasyon sıcaklığındaki artış ile renk şiddetinde görsel olarak bir azalma görülmektedir. İlk fotoğraflardaki uygulamalar engoplu karolar üzerindeki uygulamaları göstermektedir. Burada engop uygulaması rengin etkinliğini daha iyi ortaya çıkardığı görsel olarak ifade edilebilir.



Şekil 8. % 0-9 CuO İlave Pigment Kalsiyum Borat (1150 °C-1200 °C-1250 °C) Renk Görselleri

Şekil 8'da verilen kalsiyum borat mineralizatörü ilaveli sır reçetelerinde pigment kalsinasyon sıcaklığındaki artış ile renk şiddetinde görsel olarak bir azalma görülmektedir. İlk fotoğraflardaki uygulamalar engoplu karolar üzerindeki uygulamaları göstermektedir. Burada engop uygulaması rengin etkinliğini daha iyi ortaya çıkardığı görsel olarak ifade edilebilir.

#### 4.Sonuç

Olivin esaslı pigment kompozisyonu hızlı pişirim sır kompozisyonlarında kullanımı uygundur. Yüzeylerde bozulma, sır atması, sırda deliklenme, pullanma gibi hataların oluşumuna sebep olmamaktadır. Sırda olivine temelli pigment yapıları kullanılırken sır uygulamalarında özellikle sır kalınlığı, üretilen pigmentin tane boyu, sırda homojen dağılım sağlanması gibi parametrelerin kontrol edilmesi önemlidir. Üretilen pigmentin kristalin yapısı renk oluşumunda, rengin homojen dağılımında ve yüzeydeki etkinliğinde önemli bir parametredir. Camsı sır yapısı içerisinde pigmentin çözünmeden kristalin yapısını koruması gerekmektedir. Böylece elde edilen renk sabit yapısını koruyabilmektedir.

Bu çalışmada olivin ve bakır oksit pigment karışımları farklı mineralizatör ve farklı kalsinasyon sıcaklığında kalsine edilerek üretilmiştir. Tüm kalsinasyon sıcaklığında elde edilen renk kombinasyonları kahverengi tonlarındadır. Etkili ve karo sektöründe ahşap renklerine yakın uygulamalarda kullanılmak üzere değerlendirilebilecek olan en iyi kalsinasyon sıcaklığı 1200°C ve 1250°C olarak bulunmuştur. Kalsiyum borat ve Kalsine boraks mineralizatörleri ise Borik asit mineralizatöründen daha iyi etkilere sahip olduğu söylenebilir. Çalışmada görsel olarak ticari kahverengi pigmentlerle olan karşılaştırma verilmemiş ve elde edilen renk skalası kendi reçete kompozisyonları arasında karşılaştırılmıştır. Ancak olivin hammaddelerinden gelen bazı safsızlıklardan kaynaklı olduğu düşünülen ticari kahverengi renginin yoğunluğuna yakın bazı oranlar elde edilmiştir.

#### Kaynaklar

- Yıldızay H., Taşçı, E. (2021), Ni-Co Kompozit atığının stoneware bünyelerde mekanik özelliklere etkisinin incelenmesi, 6nd International Conference on Material Science and Technology in
- Jansen M. and Letschert H.P. (2000). Inorganic Yellow-Red Pigments without Toxic Metals, *Nature*, 404, 980-982.
- Kingrey W.D. and Bowen H.K. (2000), *Introduction to ceramics*; Published By John Wiley&Sons, New York,.
- Sulcova P. and Trojan M. (2003). Study of Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Pigments, *ThermochimicaActa*, 29, 251-257.
- Yuan J. , Xing W. , Gu G. , Wu L. , 2008, The properties of organic pigment encapsulated with nano-silica via layer-by-layer assembly technique, *Dyes Pigments*, 76 (2008), pp. 463-469
- Gueli A.M., Pasquale, G., Troja S.O. , 2017, Effect of particle size on pigments colour, *Color Res Appl*, 42 (2017), pp. 236-243
- Bayer Z., Atay B., Ay N., Çakı M. "Ferrokrom uçucu külünün duvar karosu sıradaki renk etkileri", *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering, Special edition*, 89-94,2009. <http://dergipark.gov.tr/download/article-file/18743> 14.
- Eppler R. A. and Eppler D. R., *Glazes and Glass Coatings*, Am. Ceram. Soc., Hong Kong, 2000.
- Ozel E., Turan S., 2003, Production and characterization of iron-chromium pigments and their interactions with transparent glazes. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 (2003), pp. 2097-2104
- Eren E., "Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren hammaddenin şeffaf sıra renklendirme etkisi, *Dicle University Journal of Engineering*, 8, 4, 865-870, 2017.
- Malshe VC, Sikchi MA. (2002). "Basics of Paint Technology", Published by VC. Malshe, UICT, Mumbai.
- Trojan M. and Novotny M. (1995). *Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical Technology*; published by John Wiley&Sons, New York.
- Genç C. (2000). *Olivin Raporu*. İstanbul: İTÜ Maden Fakültesi. Genç, S. (2013). *Artistik Seramik Sırları Sır Sanatı*. Boyut Matbaacılık.
- Sevim K. (2006). *1200°C Sıcaklıkta Gelişen Bakır Kırmızısı Sırlar*. Sanatta Yeterlik Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü.
- Kaya S. Y., Karasu B., Karacaoğlu E., *General Review of Application of Phosphorescence Pigments in Ceramic Industry*, the Proceedings of SERES'09 I. International, Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress, Eskişehir, Türkiye, 608–616, 2009.
- Mirdalı K., 2017. Inorganic Wastes in Glaze Recipes and Their Effects on Microstructure, *Journal of the Australian Ceramic Society*, 53(2), 713-718. <https://doi.org/10.1007/s41779-017-0084-0>.

- Genç S., Kurt T., 2017. Etibank Bandırma Boraks Fabrikası Atığının Aventurin Sır Bünyelerinde Alternatif Hammadde Olarak Kullanımı, *Art-E Sanat Dergisi*, 10(19), 187-202.
- Zanelli C., Raimodo M., Dondi M., Guarinin G., Cavalcante T. (2004). Sintering mechanisms of porcelain stoneware tiles, in: *Qualicer 2004 "XV Congr. Mund. La Calid. Del Azulejo Y Del Paviment. Cerámico,"* 247–259.