mühendislikdergisi
Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Cilt: 8, Sayı: 4, 865-870
Eylül 2017

Fe_2O_3 içeren hammaddenin şeffaf sırı renklendirme etkisi

Elif EREN GÜLTEKİN[*,1]

[1] *Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Seramik ve CamBölümü, Hacıbektaş/Nevşehir*

Makale Gönderme Tarihi: 18.07.2016 Makale Kabul Tarihi: 19.07.2017

Öz

Bu çalışmada, Kayseri-Yahyalı yöresindeki Çavdaruşağı köyünden alınan ve Fe_2O_3 içeren kahverengi hammadde kullanılarak düşük sıcaklıklarda olgunlaşan şeffaf sırların renklendirilmesi amaçlanmıştır. Hammadde bilyeli değirmende 30 dakika yaş olarak öğütülmüştür ve 100µm elekten geçirilen hammadde sırda kullanılmıştır. Standart şeffaf sıra %20, %40 ve %60 oranlarında hammadde ilavesi yapılmıştır. 1000 ˚C'de pişirilen sırlı numunelerde hammaddenin artan oranlarına bağlı olarak açık kahverengiden koyu kahverengiye değişen renkler elde edilmiştir. Sıra %60 oranında renkli hammadde ilavesi yapıldığında renk ölçümleri sonucuna göre en düşük L (açıklık) ve en yüksek a* (kırmızılık) değerleri bulunmuştur. Renkli hammadde ilave miktarı %40 oranı üzerine çıkarıldığında ise, sırda anortit kristallerinin oluştuğu numunelerin faz analizlerinde tespit edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobunda yapılan EDX analizi de anortit kristallerinin oluşumunu desteklemektedir.*

Anahtar Kelimeler: *Sır; Renklendirme; Fe_2O_3; Anortit; Hammadde*

[*]Yazışmaların yapılacağı yazar: Elif EREN GÜLTEKİN. eeren@*nevsehir.edu.tr*; Tel: (384) 228 10 00 (19044)

Giriş

Seramik bünye, sır ve astarları doğal ve sentetik olarak sınıflandırılan pigmentlerle renklendirilmektedir. Doğal pigmentler, doğada basit oksitler olarak bulunmaktadır. Doğal pigmentler arasında farklı renkler verebilen demir oksitler özellikle dikkat çekmektedir (Italian Ceramic Society, 2003).

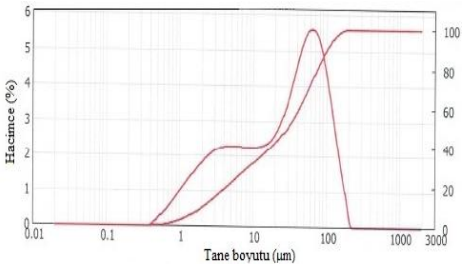
Fe_2O_3 içeren hammaddeler seramik bünyeleri, sırları ve astarları renklendirmede kullanılmaktadır. Örneğin astarların renklendirilmesinde, demir oksitin katkı oranlarına ve pişirim türlerine göre sarıdan kahverengiye, griden siyaha kadar değişen renkler elde edilir. Astarların renklendirilmesinde demir oksit içeren kırmızı killer de kullanılır (Çobanlı, 1996). Geleneksel çömlek üretiminin ana hammaddesi olan kırmızı killerin astar ve/veya sır bileşeni olarak kullanımı üzerine araştırmalar (Yastı, 2004; Çakı vd., 2007a; Biçici vd., 2010; Tepe vd., 2013; Karagül, 2013; Bayer Öztürk ve Eren Gültekin, 2014) yapılmış olup Kılınç Mirdalı ve diğerleri (2006) çalışmalarında kırmızı kili şeffaf sır bileşeni olarak kullanmanın yanında döküm çamuru bünyelerini de renklendirmede değerlendirmişlerdir. Çakı ve diğerleri (2007b) ise, kırmızı kili döküm çamuru ile astar renklendirmede kullanmışlardır.

Türkiye'de Divriği'den sonra en önemli demir yatakları Kayseri-Yahyalı yöresinde bulunmaktadır. Bölge daha ziyade yüksek tenörlü direkt şarja uygun cevherler içermektedir ve üretim yapan demir-çelik fabrikalarına önemli miktarlarda cevher vermektedir. Türkiye'nin demir cevheri potansiyelinin yaklaşık %15-20'si bu bölgededir (MTA, 2010). Bu çalışmada, Yahyalı-Çavdaruşağı köyünden alınan Fe_2O_3 içeren hammaddenin düşük sıcaklıkta olgunlaşan şeffaf sırlara renk verebilirliği incelenmiştir.

Materyal ve Yöntem

Deneylerde Yahyalı-Çavdaruşağı köyünden alınan Fe_2O_3 içeren hammadde (Şekil 1) kullanılmış olup bu hammadde, bilyeli değirmende 30 dakika yaş olarak öğütülmüştür ve öğütülen hammadde 100 µm'lik elek ile elenmiştir. Elek altının tane boyut dağılımı, Malvern Mastersizer Hydro 2000 G tane boyut cihazı ile Şekil 2'de görüldüğü gibi belirlenmiştir. Ortalama tane boyutu ise 29,578 µm olarak ölçülmüştür. Elek altının kimyasal analizi, X-ışınları floresans spektrometresi XRF-Rigaku ZSX Primus ile Tablo 1'de belirtildiği gibi tespit edilmiştir. Elek altı, 110 °C'de kurutularak, şeffaf sıra %20, %40 ve %60 oranlarında eklenmiştir ve katı oranı %50 olan renkli sırlar hazırlanmıştır. Döküm çamurundan hazırlanmış plakaya uygulanan sırlar, 1000 °C'de, Refsan Kaleo-27 marka fırında pişirilmiştir. Sırlı numunelerin renk analizinde Minolta CM-3600d renk ölçüm cihazı kullanılarak L^*, a^*, b^* değerleri belirlenmiştir. Yeni fazların oluşumu X-ışını kırınımı (XRD, Rigaku Rint 2200) yöntemiyle incelmiştir, mikroyapıdaki gelişim ise taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss EVO 50 EP) ile tespit edilmiştir.

Şekil 1.Deneylerde kullanılan Fe_2O_3 içeren hammadde



Şekil 2. Elek altı hammaddenin tane boyut dağılımı

Tablo 1. Elek altı hammaddenin kimyasal analizi

Oksitler	A.Z.*	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	BaO	MnO	Cr_2O_3	P_2O_5
Kütlece (%)	4,97	62,39	12,07	6,86	0,69	1,65	6,04	0,63	3,82	0,25	0,45	0,07	0,11

A.Z.*: Ateş Zaiyatı

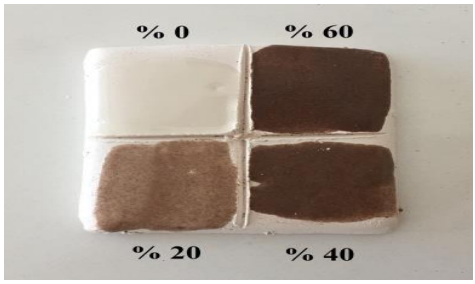
Uygulama ve Başarımlar

Sırlı numunelerin L*, a*, b* değerleri Tablo 2'de görüldüğü gibi belirlenmiştir. Rengin açıklığını veya koyuluğunu ifade eden L* değeri, hammadde ilave miktarındaki artışa bağlı olarak düşmektedir ve bu rengin koyulaşmasını sağlamaktadır. %60 oranında hammadde ilavesinin yapıldığı numunede, standart ve diğer ilaveli numunelere kıyasla en düşük (39,44) L* değeri ölçülmüştür. Pozitif olduğunda kırmızılığı ifade eden a* değerinde de hammadde miktarındaki artışa bağlı olarak küçük bir değer artışı görülmüştür. Pozitif olduğunda sarılığı ifade eden b* değerinin ise en düşük (%20) hammadde ilave miktarında, en yüksek değerde (+18,18) olduğu belirlenmiştir. Hammadde ilave miktarına bağlı olarak elde edilen renklerin açık kahverengiden koyu kahverengiye yönelen bir renk değişimi oluşturduğu görülmüştür. Hammadde ilave miktarı arttıkça Şekil 3'te görüldüğü gibi renkler koyulaşmaktadır. %20 oranında Fe_2O_3 içeren hammaddenin ilavesinde açık kahverengi, %60 oranında Fe_2O_3 içeren hammaddenin ilavesinde ise koyu kahverengi renk elde edilmiştir.

Tablo 2. Hammaddenin şeffaf sırlarda oluşturduğu renk parametreleri

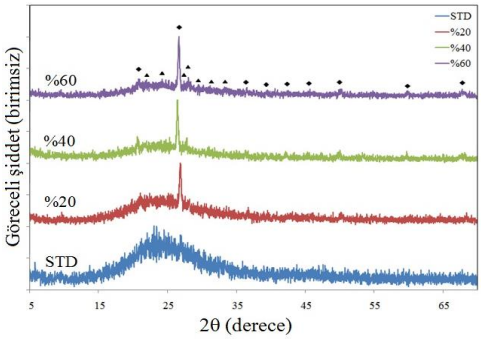
Numuneler	Renk parametreleri		
	L*	a*	b*
STD	88,52	+2,26	+8,45
%20	61,27	+10,30	+18,18
%40	45,46	+10,58	+12,80
%60	39,44	+10,77	+11,44

Hazırlanan sırların faz analizi ise XRD cihazıyla 2°/dk tarama hızı ve 2θ, 5°'den 70°'ye tarama ile 40 kV ve 30 mA'da Şekil 4'te yer aldığı gibi gerçekleştirilmiştir. Standart sırda ve tüm ilaveli numunelerde, SiO_2 fazı tespit edilmekle birlikte ilave miktarı %40'ın üzerine çıkarıldığında anortit fazının da oluştuğu tespit edilmiştir.

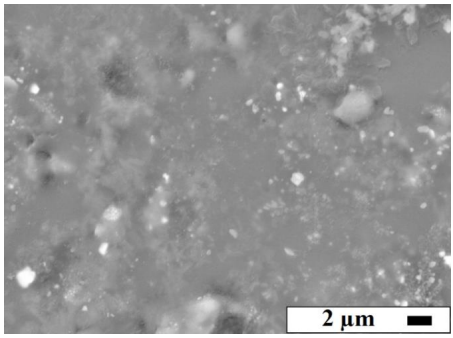


Şekil 3. Fe_2O_3 içeren hammadde ile sırların renk değişimi

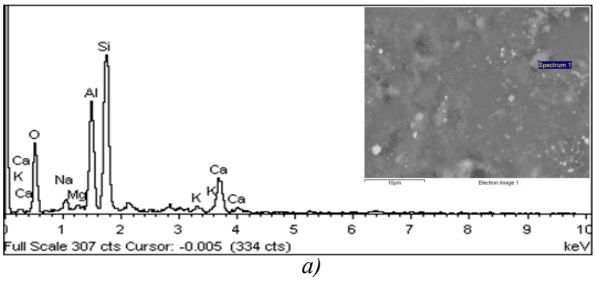
Hazırlanan sırların mikroyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskobuyla (SEM) gerçekleştirilmiş olup %60 oranında hammadde ilave edilen numunenin yüzeyinden alınan temsili geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsünde (Şekil 5) camsı faz içinde kristaller oluştuğu görülmüştür. Aynı numunenin SEM-EDX (Enerji saçılımlı X-ışını) sonuçlarına göre Şekil 6.a'da incelenen bölgesi kütlece %57,46 SiO_2, %26,20 Al_2O_3, %10,93 CaO, %2,75 Na_2O, %1,41 K_2O ve %1,25 MgO içermektedir. Bu bölge anortit kristali içeren camsı faz bölgesidir ve bu sonuç, XRD cihazıyla tespit edilen anortit fazın varlığını ortaya koymaktadır. XRD cihazı ile tespit edilen diğer bir faz ise SiO_2 fazıdır. Şekil 6.b'deki kuvars içeren bölgeden alınan EDX sonuçlarına göre mikroyapıda %100 SiO_2 olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.c'deki bölgeden alınan EDX sonuçlarına göre de mikroyapı kütlece %53,37 SiO_2, %12,20 Al_2O_3, %2,47 CaO, %4,75 Na_2O, %3,37 K_2O, %1,72 MgO ve %22,13 Fe_2O_3 içermektedir. Camsı faz içinde Fe_2O_3 kristalleri bulunmaktadır ve camsı fazın içindeki bu kristallerin çözünmedikleri için hazırlanan sıra renk verdiği düşünülmektedir.



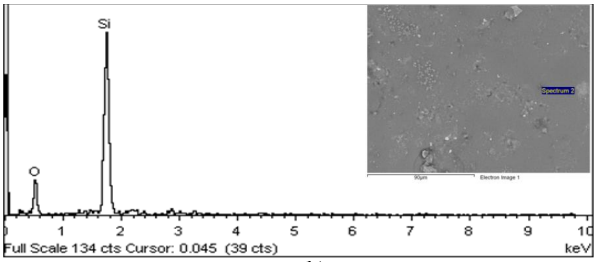
Şekil 4. Sırların XRD analizleri (Anortit: ▲, Kuvars: ◆)



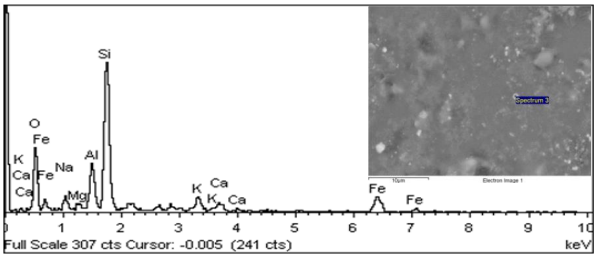
Şekil 5. %60 hammadde ilaveli sırdan alınan temsili geri yansıyan elektron (BSE) görüntüsü



a)



b)



c)

Şekil 6. %60 hammadde ilave edilen sırda EDX analizleri:(a) Anortit, (b) SiO_2, (c) Fe_2O_3 kristallerini içeren bölgeler

Sonuçlar ve Tartışma

Yapılan çalışmada, doğal pigment olarak Fe_2O_3 içeren hammadde değişik oranlarda şeffaf sıra ilave edilerek renk oluşumu incelenmiştir.

Hammaddenin içerdiği Fe_2O_3 nedeniyle standarda göre tüm numunelerin L* (açıklık) değerinde bir azalma görülmüştür. L* değerindeki en fazla düşüş standart sıra göre %55,44'lük bir azalma ile %60 oranında en fazla hammadde ilavesinin yapıldığı sırda gerçekleşmiş ve L* değeri 39,44 olarak ölçülmüştür. %20 oranında en düşük hammadde ilave miktarına sahip sır numunesi, b* (sarılık) değerinin en yüksek olduğu (+18,18) numunedir. a* kırmızılık değerinin ilaveye bağlı olarak çok az miktarda değişim gösterdiği tespit edilmekle birlikte en yüksek a* değerine (+10,77) en fazla miktarda hammadde (%60) ilavesi içeren sır numunesinde ulaşılmıştır.

Numunelerde oluşan fazlar incelendiğinde, tüm numunelerin kristal faz olarak SiO_2 içerdiği, hammadde ilave miktarı %40 oranının üzerine çıktığında da anortit kristallerinin oluşmaya başladığı tespit edilmiştir. Faz analizinde tespit edilen kristaller mikroyapının incelenmesi ile de görüntülenmiştir.

Ayrıca, mikroyapı analizinde camsı faz içinde çözünmemiş halde Fe_2O_3 taneleri görüntülenmiş olup, bu taneler çözünmeden kaldıkları için renk oluşumunda etkili rol oynamıştır.

Teşekkür

Desteklerinden dolayı Pervin Gençoğlu (Seramik Yüksek Mühendisi), Eda Atan (Malzeme Yüksek Mühendisi) ve Seramik Araştırma Merkezi (Eskişehir) Personeline teşekkür ederim.

Kaynaklar

Italian Ceramic Society, (2003). *Colour, pigments and colouring in ceramics*, 41-42, Sala, Modena.

Çobanlı, Z., (1996). Seramik astarları, 36, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.

Yastı, Ş., (2004). Konya-Çukurçimen ve Doğanhisar çömlekçi killerinin karakterizasyonu ve renklendirici malzeme olarak değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Çakı, M., Karasu, B., Karaveli, K. ve Çapar, U., (2007a). Ayaş çömlekçiliği ve farklı kullanımlar için Ayaş kırmızı kilinin özelliklerinin belirlenmesi, IV. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri, 486-494, Eskişehir.

Biçici, P., Çakı, M. ve Ercan, H. F., (2010). Elazığ-Uslu çömlekçi kilinin özellikleri, seramik astar ve sırlarda kullanımı, 4. Uluslararası Pişmiş Toprak Sempozyumu, 115-128, Eskişehir.

Tepe, İ., Pekkan, K. ve Taşçı, E., (2013). Kütahya bölgesi kırmızı kilinin pigment olarak duvar karosu sırlarında kullanılabilirliğinin araştırılması, 7. Uluslararası Pişmiş Toprak Sempozyumu, 401-411, Eskişehir.

Karagül, M. F., (2013). Çanakkale Eceabat kilinin düşük dereceli boraklı sırlarda kullanımı, *Zeitschrift für die Welt der Türken*, **5**, 3, 139-153.

Bayer Öztürk, Z. ve Eren Gültekin, E., (2014). Avanos yöresine ait killerin duvar karosu sırlarında renklendirici olarak kullanılabilirliği, T. C. Avanos Kaymakamlığı, Avanos Sempozyumu, 907-915, Ankara.

Kılınç Mirdalı, N., Halefoğlu, Y. Z. ve Sakarya, N., (2006). Almanpınarı kırmızı kilinin seramikte boya olarak kullanılabilirliğinin araştırılması, *Ç.Ü. Sosyal Bilimler Ens.Dergisi,* **15**, 1, 229-234.

Çakı, M., Karasu, B., Karaveli, K. ve Mühürcü, E., (2007b). Artvin-Borçka bölgesi kırmızı kilinin özellikleri, seramik çamur ve astar üretiminde kullanımı, IV. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri, 495-503, Eskişehir.

MTA, (2010).Kayseri İli maden ve enerji kaynakları. http://www.mta.gov.tr/v2.0/turkiye_maden/maden_potansiyel_2010/kayseri_madenler.pdf, (15.07.2016)

Colouring Performance of Fe_2O_3 Containing Raw Material in Transparent Glaze

Extended abstract

Ceramic body, engobe and glaze are coloured with pigments that are classified as natural and synthetic. Natural pigments exist as simple oxides in nature. It draws attention in particular iron oxides, which can give different colours among natural pigments. The main raw material of traditional pottery is red clay which includes iron oxide and a wide range of researches are performed studies on the use of red clay for colouring ceramic casting slip, engobe and glaze.

*In this study, colouration of transparent glaze maturing at low temperatures was intended by adding the raw material containing Fe_2O_3 from Cavdarusagi village in the region Kayseri-Yahyali as a natural pigment. The raw material was wet ground in a ball mill for 30 minutes and passed through a 100 µm sieve. Chemical analysis of undersize raw material contains 6.86 wt. % Fe_2O_3 which was determined by X-ray fluorescence spectrometer XRF-Rigaku ZSX Primus. Undersize raw material was dried at 110 °C and added into standard transparent glaze at 20 wt. %, 40 wt. % and 60 wt. %, respectively. Glazed samples were fired at 1000 °C in a laboratory kiln (Refsan Kaleo-27). Performing colour measurement of glazed samples, L *, a *, b * values were determined. Formation of new phases was examined by X-ray diffraction (XRD), development of the microstructure was determined by scanning electron microscopy (SEM).*

Glazed samples' L, a*, b* values were measured by Minolta CM-3600d color measuring instrument. The L* value, representing lightness or darkness of the colour, decreased due to the increment of the additional raw material amount and allowed the darkening of the colour. The lowest L * value (39.44) was measured for glaze with the 60 wt. % additional raw material compared with standard and other additive containing glazes. The a* value is expressing redness when it is positive. A small increment in the a* value was seen due to the increment of the additional raw material amount in glaze. The b* value is expressing yellowness when it is positive. The lowest amount (20 wt. %) additional raw material containing glaze has the highest b* value (+18.18). Due to the increasing amounts of additional raw material, colour changed from light brown to dark brown.*

The crystalline phase analysis of the prepared glazes was determined by Rigaku Rint 2200 (XRD) device. SiO_2 phase was identified in all glazes fired at 1000 °C. In addition to SiO_2 phase, anorthite phase was detected when the amount of additional raw material was above 40 wt. %.

The microstructure of the prepared glazes was performed by Zeiss the EVO 50 EP scanning electron microscope (SEM). Representative back scattered electron (BSE) image for glaze containing 60 wt. % additional raw material revealed that the crystals formed in the glassy phase. According to the results of the SEM-EDX (Energy Dispersive X-ray) analysis of the same sample, anorthite containing glassy phase region contained 57.46 wt. % SiO_2, 26.20 wt. % Al_2O_3, 10.93 wt. % CaO, 2.75 wt. % Na_2O, 1.41 wt. % MgO, and 1.25 wt. % K_2O. These results revealed the existence of the anorthite phase was determined by the XRD device. The other phase was SiO_2 which detected by XRD device. According to another EDX result, 100 wt. % SiO_2 was detected in the microstructure. In addition, Fe_2O_3 grains were identified with microstructure analysis. The grains were not dissolved in the glassy phase and have played an effective role in the formation of colour with staying insoluble.

Keywords: *Glaze, colouring, Fe_2O_3, anorthite, raw material*