

Makalenin Geliş Tarihi : 25.05.2010
Makalenin Kabul Tarihi : 20.08.2010

Fe-Cr SİYAH SERAMİK PİGMENT ÜRETİMİNDE FERROKROM KULLANIMI

Belgin TANIŞAN¹, Servet TURAN²

ÖZET : *Bu çalışmada, saf oksitlere göre daha ucuz hammaddeler kullanarak porselen karo bünyeleri için siyah Fe-Cr hematit pigmentlerin üretimi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Hematit ve ferrokrom ile üretilen pigmentlerin L*a*b* renk değerlerine; başlangıç hammaddelerinin tane boyutu, mineralleştirici ilavesi ve kademeli kalsinasyonun etkisi incelenmiştir. Üretilen pigmentlerin renkleri spektrofotometre ile ölçülerek L*a*b* olarak ifade edilmiştir. İnce tane boyutuna sahip başlangıç hammaddeleri ve mineralleştirici ilavesi ile kademeli olarak kalsine edilerek üretilen pigmentlerin renk parametrelerinin, ticari olarak kullanılan siyah pigmentlerle oldukça benzer olduğu tespit edilmiştir.*

ANAHTAR KELİMELER : *Hematit, Ferrokrom, Siyah pigment, Renk*

USE OF FERROCHROME IN Fe-Cr BLACK CERAMIC PIGMENT PRODUCTION

ABSTRACT : *In this study, production and charecrarization of Fe-Cr hematite black pigments for porcelain tile bodies were attempted by using cheaper raw materials as compared to pure oxides. Effect of raw material particle size, mineralizers and stepwise calcination on pigments L*a*b* values that produced with hematite and ferrochrome were investigated. The obtained colour values were reported as L*a*b* values, measured by a spectrophotometer. When fine particle size raw materials with mineralizers were used and calcined in a stepwise manner, black ceramic pigment with very similar colour parameters to commercial black pigments was produced.*

KEYWORDS : *Hematite, Ferrochrome, Black pigment, Colour*

¹ Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Blm., 26480 ESKİŞEHİR

² Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 26555 ESKİŞEHİR

I. GİRİŞ

Seramik sır ve bünyelerin renklendirilmesinde, doğal hammaddeler, metal oksitler veya birden fazla metal oksit içeren özel olarak hazırlanmış inorganik sentetik pigmentler kullanılmaktadır. İnorganik pigmentler, metal oksitler veya metal oksit içeren hammaddelerin yüksek sıcaklıklarda (500-1400°C) ısıl işlemden geçirilmesiyle üretilirler [1]. Pigmentler, sır veya bünye bileşimi içerisinde ergimezler ve kristal yapılarını koruyarak küçük taneler halinde dağılırlar [2].

Tüm pigmentler içerisinde % 25 gibi yüksek kullanım alanına sahip inorganik siyah pigmentler, demir oksit-krom oksit sistemlerinden oluşmaktadır. Kobalt (Co-Fe-Cr), mangan (Mn-Fe-Cr) ve nikel (Co-Fe-Mn-Ni-Cr) içeren Fe-Cr spinel pigmentleri farklı özellikteki sırlarda kullanılır [3,4]. Porselen karolarda kullanılan siyah pigmentler ise Fe-Cr hematit sisteminden oluşmaktadır. Hematit kristal yapısındaki siyah pigmentler, (Fe,Cr)₂O₃ katı çözeltisi elde etmek için Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ bileşenlerinin yüksek sıcaklıklarda (>1000 °C) sentezlenmesi ile üretilirler [5].

Fe-Cr hematit pigmentleri gerçekte kahve rengi oluşturma eğilimindedirler [6] ve pigmentin siyah rengi; hammadde tane boyut dağılımı, başlangıç kompozisyonu, sentezleme sıcaklığı ve süresi gibi parametrelerden etkilenmektedir. Çeşitli literatür çalışmalarında pigmentin renk özelliklerini etkileyen parametrelerin optimizasyonu için kinetik modeller geliştirilmiştir [6-8]. Ayrıca, Fe₂O₃ ve Cr₂O₃ bileşenlerine çeşitli oksit (MoO₃, TiO₂, Mn₂O₃) [9] ya da mineralleştirici (Na₃PO₄) [10] ilaveleriyle kobalt içeren siyah pigmentlere benzer ve daha ucuz Fe-Cr hematit pigmentlerin üretilebileceği belirtilmiştir.

Fe-Cr pigmentlerin üretiminde genellikle saf oksitler kullanılmakta ve bu da pigment maliyetini arttırmaktadır. Buna karşın pigment maliyetini azaltmak için son yıllarda alternatif hammadde kullanımına yönelik çalışmalar önem kazanmıştır. Saf oksitlere göre daha ucuz doğal hammaddeler ve/veya değerli metalleri içeren atıklarla kahverengi ve siyah pigmentler üretilmiş ve bunların çeşitli sır ve bünyelerde renk performansları araştırılmıştır [11-16]. Yapılan çalışmalar, üretilen pigmentlerin renk özelliklerinin ticari pigmentlerin özelliklerine oldukça benzer olduğu ve ticari pigmentlere göre daha düşük maliyetlerde üretilebileceğini göstermiştir. Bu çalışmada, porselen karoların renklendirilmesinde kullanılan ve tüketimi fazla olan siyah Fe-

Cr hematit pigmentlerin saf oksitlere göre daha ucuz hammaddeler ile üretilmesi amaçlanmış ve üretilen pigmentlerin renk performansına hammadde tane boyutu, mineralleştirici ilavesi ve kalsinasyon parametrelerinin etkisi araştırılmıştır.

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

II.1. Kullanılan Hammaddeler

Fe-Cr siyah pigment üretiminde; demir oksit kaynağı olarak Ereğli Demir Çelik Fabrikalarında yan ürün olarak elde edilen hematit, krom oksit kaynağı olarak Gensa A.Ş.'den temin edilen ferrokrom başlangıç hammaddesi olarak kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda porselen karo üretiminde mevcut kullanım alanına sahip; CK 33535 (Ferro Corporation), CP 30 (Itaca S.A.) ticari siyah pigmentleri referans olarak alınmıştır.

Üretilen pigmentlerin renk denemeleri için Eskişehir Toprak Seramik San. A.Ş.'den granül halinde temin edilen porselen karo bünye kullanılmıştır.

II.2. Pigment Üretimi

Yeterli tane inceliğine sahip başlangıç hammaddeleri oluşturmak için; hammaddelere ilk olarak halkalı değirmende kuru öğütme, sonrasında ise eksenel değirmende alumina bilyeler kullanılarak farklı sürelerde yaş öğütme işlemi uygulanmıştır. Kurutma sonrasında ticari siyah pigment kompozisyonuna benzer olarak; ağırlıkça 50:50 oranında hematit ve ferrokrom kompozisyonunda hazırlanan karışımlar su ile alumina bilyeli değirmende 30 dakika süreyle karıştırılmıştır. Sulu karışımlar etüvde kurutma işlemini takiben 1200°C, 1100-1200°C ve 1000-1100-1200°C sıcaklıklarda 5 saat süreyle elektrikli fırında kalsine edilmişlerdir. Kalsinasyon işleminde porselen krozeler kullanılmıştır. Kalsinasyondan sonra katılaştıran pigmentlere tekrar yaş öğütme işlemi uygulanarak ortalama tane boyut değerleri 5-6 µm'a getirilmiştir.

Son olarak, porselen karo bünyeye ağırlıkça % 3 oranında pigment ilave edilerek, su ile eksenel değirmende alumina bilyeler kullanılarak 15 dakika süreyle karıştırılmış ve homojenleştirilmiştir. Karışım kurutulup, halkalı değirmende öğütüldükten sonra, kuru presle 4 cm çapında tabletler halinde şekillendirilmiştir. Renklendirilmiş tabletler 1200°C'de 45 dakika süreyle hızlı pişirim fırınında pişirilmiştir.

II.3. Kullanılan Cihazlar

Hammaddelerin, üretilen pigmentlerin ve ticari olarak kullanılan pigmentlerin kimyasal analizleri, EDS ilaveli taramalı elektron mikroskobu (SEM, ZEISS SUPRA 50 VP) ve faz analizleri X-ışınları difraktometresi (XRD, RIGAKU Rint 2200) kullanılarak belirlenmiştir.

Hammaddelerin ve üretilen pigmentlerin tane boyut analizleri lazer difraksiyonlu tane boyut ölçüm cihazı (Malvern Mastersizer 2000G) ile yapılmıştır.

Pigment ilavesi ile renklendirilmiş numunelerin renk ölçümleri Spektrofotometre (Minolta 3600d) cihazı ile yapılmış ve elde edilen sonuçlar $L^*a^*b^*$ parametreleri olarak ifade edilmiştir.

III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

III.1. Hammaddelerin Karakterizasyonu

Pigment üretiminde kullanılan hematit ve ferrokromun EDS tekniği ile belirlenen kimyasal analizleri Çizelge 1’de verilmiştir. Demir kaynağı olarak kullanılan hematit ağırlıkça % 97 Fe_2O_3 içerirken, krom kaynağı olarak kullanılan ferrokrom metalik formda olup, ağırlıkça % 65 Cr, % 25 Fe ve % 7 C içermektedir.

Çizelge 1. Hammaddelerin EDS ile belirlenen kimyasal analizleri

% Ağ.	Hematit	% Ağ.	Ferrokrom
Fe_2O_3	97,2	Fe	25,0
Al_2O_3	1,5	Cr	65,0
SiO_2	1,3	C	7,0
		Mg	1,2
		Si	1,2
		Al	0,6

III.2. Pigmentlerin Karakterizasyonu

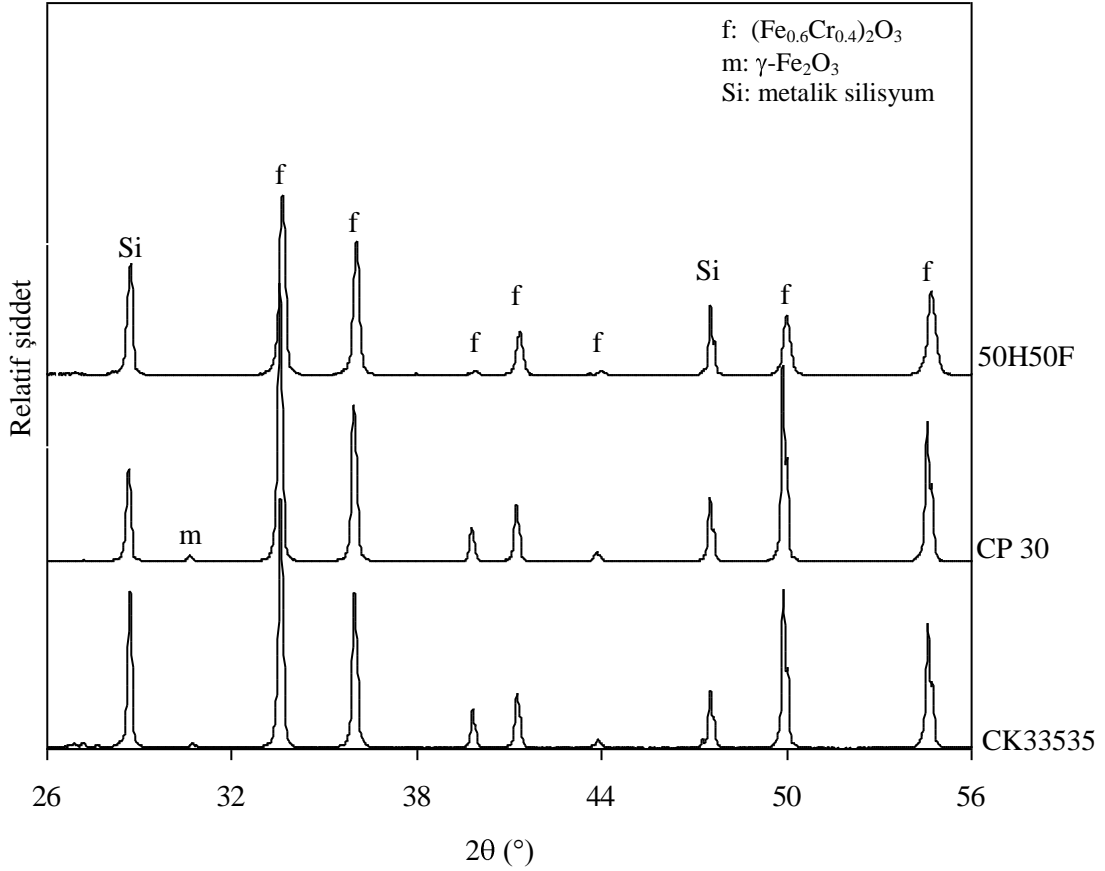
Hematit ve ferrokrom ile ağırlıkça 50:50 oranında (50H50F) 1200°C de kalsine edilerek üretilen pigmentin ve ticari siyah pigmentlerin EDS ile belirlenen kimyasal analizleri Çizelge 2’de verilmiştir.

Çizelge 2. Pigmentlerin EDS ile belirlenen kimyasal analizleri

% Ağ.	50H50F	CK 33535	CP 30
Fe_2O_3	54,0	59,1	64,3
Cr_2O_3	38,8	36,5	30,5
Al_2O_3	4,5	2,7	3,5
SiO_2	2,7	1,3	1,7
MgO	–	0,4	–

Ticari siyah pigmentler beklenildiği gibi Fe-Cr bileşiminde olup, % 60-65 Fe_2O_3 ve % 30-37 Cr_2O_3 içermektedir (Çizelge 2). Hematit ve ferrokrom ile 1200°C’de kalsine edilerek üretilen pigmentin kimyasal kompozisyonları ticari siyah pigmentlere benzer olup, kalsinasyon potasından geldiği düşünülen Al_2O_3 ve SiO_2 emprüte oksit bileşenleri ticari siyah pigmentlere kıyasla daha fazladır.

Porselen karoların renklendirilmesinde kullanılan ticari siyah pigmentlerin ve 50H50F bileşiminde 1200°C’de kalsine edilerek üretilen pigmentin kristal yapıları XRD analiziyle tespit edilmiş ve içerdikleri fazlar Şekil 1’de verilmiştir.



Şekil 1. % 50 Hematit ve % 50 Ferrokróm kompozisyonunda hazırlanan pigment ve ticari siyah pigmentlerin XRD paternleri

Ticari siyah pigmentler ve 50H50F kompozisyonunda 1200°C 'de kalsine edilerek üretilen pigment benzer şekilde $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ katı eriyik fazından oluşmaktadır. Krom, demir ile reaksiyona girerek Fe_2O_3 kristal yapısında katı eriyik fazı oluşturmaktadır. Pigmentlerin kompozisyonunda SiO_2 ve Al_2O_3 miktarları düşük oranda olduğu için (Çizelge 2), XRD analizinde uyguladığımız çekim koşullarında (2θ çekim aralığı: $26\text{-}56^\circ$ ve tarama hızı: $2^\circ/\text{dk}$) bu fazlar tespit edilememiştir. Ancak, daha dar çekim aralığı ve daha yavaş tarama hızında bu fazları tespit etmek mümkün olabilir. Demir oksit, krom oksit ve bu oksitlerin oluşturduğu katı eriyik fazları birbirine çok yakın açılarda difraksiyona uğramaktadır. Bu nedenle, XRD

çekimlerinde bu fazları birbirinden ayırt etmek amacıyla pigment tozlarına referans olarak % 10 oranında metalik silisyum tozu ilave edilmiştir. Pigmentlerin XRD analizinde Si ile ifade edilen faz metalik silisyum tozuna aittir (Şekil 1).

III.3. Pigmentlerin $L^*a^*b^*$ Değerlerine Hammadde Tane Boyutunun Etkisi

Kalsinasyon öncesi hammaddelerin tane boyutunun kalsinasyon sonucunda pigmentlerin renk özelliklerine etkisini belirlemek amacıyla hematit ve ferrokrom ile kaba ve ince tane boyut dağılımına sahip başlangıç hammaddeleri hazırlanmıştır. Kaba ve ince boyutlardaki hammadde kombinasyonu ile ağırlıkça 50:50 hematit ve ferrokrom bileşiminde hazırlanan karışımlar 1200°C'de 5 saat süreyle kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrası pigmentlerin tane boyut dağılımları ticari pigmentlere benzer değerlere getirilmiştir ($d_{10}= 1,9 \mu\text{m}$, $d_{50}= 5,6 \mu\text{m}$, $d_{90}= 12,8 \mu\text{m}$). Kalsine pigmentlerin porselen karo bünyedeki renk parametreleri Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. 50H50F bileşiminde farklı tane boyutunda hazırlanan ve 1200 °C' de kalsine edilerek üretilen pigmentlerin porselen karo bünyedeki renk değerleri.

Tane boyutu $d_{50} (\mu\text{m})$		Pigmentlerin renk parametreleri		
Hematit	Ferrokrom	L^*	a^*	b^*
26 (kaba)	31 (kaba)	34,8	1,7	2,1
7 (ince)	8 (ince)	34,7	1,3	1,0
7 (ince)	31 (kaba)	34,7	1,6	1,9
26 (kaba)	8 (ince)	34,2	1,7	1,4

Hematitin tane boyutunun azaltılması, üretilen pigmentlerin $L^*a^*b^*$ değerlerini değiştirmemiş, ferrokromun tane boyutunun azaltılması ile pigmentlerin L^* ve b^* değerleri azalmıştır. Siyah renk için önemli olan $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ katı eriyik fazı, yüksek sıcaklıkta serbest hale geçen

Cr^{+3} ve O^{-2} iyonlarının Fe_2O_3 partikülleri içerisine difüzyonu sonucu oluşmaktadır [5]. Ferrokrom metalik yapıda olduğu için, bileşimindeki kromun, demir oksit ile reaksiyona girebilmesi için öncelikle oksitlenmesi gerekmektedir. Ferrokrom tane boyutunun azaltılması ile oksitlenmenin ve sonrasında katı çözelti oluşumunun hızlandığı söylenebilir. Her iki bileşenin oksit formunda olması durumunda ise demir oksidin tane boyutu ön plana çıkacaktır. Çünkü krom oksit gaz fazına geçen bileşiktir ve demir oksit partikülleri ne kadar küçük olursa Cr^{+3} ve O^{-2} iyonlarının Fe_2O_3 partiküllerine difüzyonu daha hızlı olacaktır. Saf Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 ile Fe-Cr siyah pigment üretiminde kullanılan başlangıç oksitlerinin tane boyutunun katı eriyik faz oluşumuna etkisinin araştırıldığı benzer bir çalışmada, ağırlıkça 50:50 oranında hazırlanan Fe_2O_3 - Cr_2O_3 karışımının $1090^{\circ}C$ 'de farklı sürelerde (2, 4, 6 saat) yapılan kalsinasyon işleminde demir oksit tane boyutunun etkisi araştırılmıştır [6]. Krom oksit tane boyutu sabit tutularak yapılan bu çalışmada, demir oksit tane boyutunun azaltılması ile kalsinasyon sonucunda oluşan $(Fe,Cr)_2O_3$ katı eriyik fazının kütle oranının arttığı belirtilmiştir. Bu kısımdan sonra yapılan çalışmalarda hematit ve ferrokrom Çizelge 3'de verilen ince tane boyut değerlerinde kullanılmıştır.

III.4. Pigmentlerin $L^*a^*b^*$ Değerlerine Mineralleştirici İlavesinin Etkisi

Seramik pigmentlerin üretiminde mineralleştiriciler önemli bir yere sahiptir. Pigmentlerin renk özelliklerini geliştirmede ve daha düşük sıcaklıklarda sentezlenmesinde etkili olmaktadır. Hematit ve ferrokrom ile Fe-Cr siyah pigment üretiminde, metalik ferrokromun oksidasyonunu kolaylaştırmak ve yüksek sıcaklıklarda katı hal reaksiyonları sırasında gerçekleşen yavaş iyonik difüzyon prosesini hızlandırmak amacıyla oksidant özelliğe sahip potasyum nitrat (KNO_3) mineralleştirici olarak kullanılmıştır. 50H50F kompozisyonuna, ağırlıkça % 0,5-5 arasında değişen oranlarda KNO_3 ilavesi yapılmış ve su ile bilyeli değirmende karıştırılmıştır. Sulu karışımlar kurutma işlemini takiben, $1200^{\circ}C$ 'de 5 saat süreyle kalsine edilmiştir. Kalsine edilen pigmentlerin porselen karo bünyedeki renk değerleri Çizelge 4'de verilmiştir.

Çizelge 4. Farklı oranlarda mineralleştirici (KNO_3) içeren pigmentlerin porselen karoda renk değerleri.

<i>Pigment</i>	KNO_3 (Ağ.%)	L^*	a^*	b^*	ΔE (1)	ΔE (2)
CK 33535 (1)	-	32,0	1,0	0,5	-	-
CP 30 (2)	-	33,0	1,0	0,4	1,9	-
50H50F	-	34,7	1,3	1,0	2,6	2,4
50H50F	0,5	33,9	0,9	0,8	2,5	0,9
50H50F	1,0	34,1	0,7	0,6	2,9	1,5
50H50F	3,0	34,9	0,6	0,7	3,6	2,3
50H50F	5,0	35,8	0,7	1,0	4,7	3,2

Üretilen pigmentlerin renk özelliklerini karşılaştırırken, porselen karoda kahve-siyah yerine mavi-siyah renk tercih edildiğinden, kahverengi etkiyi veren a^* ve mavi etkiyi veren b^* parametrelerine göre değerlendirme yapılmıştır. Ticari siyah pigmentlerin L^* , a^* , b^* değerleri esas alındığında, üretilecek olan bir siyah pigmentin $L^* < 33$, $a^* < 1$ ve $b^* < 1$ değerlerine sahip olması gerekmektedir. Referans malzemesi ile ölçülen malzemenin rengi arasındaki fark (ΔE) değerinin ise gözün renk farklılığını ayırt edebilme sınırı olan 1 değerinden düşük olması beklenmektedir.

% 3'e kadar potasyum nitrat ilavesi ile üretilen pigmentlerin a^* ve b^* parametreleri azalmış, ancak yüksek L^* değeri nedeniyle renk şiddeti zayıf siyah renk elde edilmiştir. Daha yüksek potasyum nitrat ilavesi (% 5) pigmentlerin L^* ve b^* değerlerini arttırmıştır. En iyi sonucu % 0.5 KNO_3 ilavesi vermiştir. Mineralleştirici içermeyen % 50 Hematit ve % 50 Ferrokrom kompozisyonunda ($\Delta E=2,4$) değeri elde edilirken, % 0,5 KNO_3 ilavesi ile bu değer azalmıştır ($\Delta E=0,9$).

III.5. Pigmentlerin $L^*a^*b^*$ Değerlerine Kalsinasyon Parametrelerinin Etkisi

% 50 Hematit ve % 50 Ferrokrom kompozisyonu ile üretilen pigmentlerin renk özelliklerine kademeli kalsinasyonun etkisi incelenmiştir. Hazırlanan kompozisyon iki kademeli (1100°C/2.5h-1200°C/2.5h) ve üç kademeli (1000°C/1.5h-1100°C/1.5h-1200°C/2h) olarak kalsine edilmiştir. Kalsine edilen pigmentler ile renklendirilen porselen karoların $L^*a^*b^*$ renk değerleri Çizelge 5’de verilmiştir.

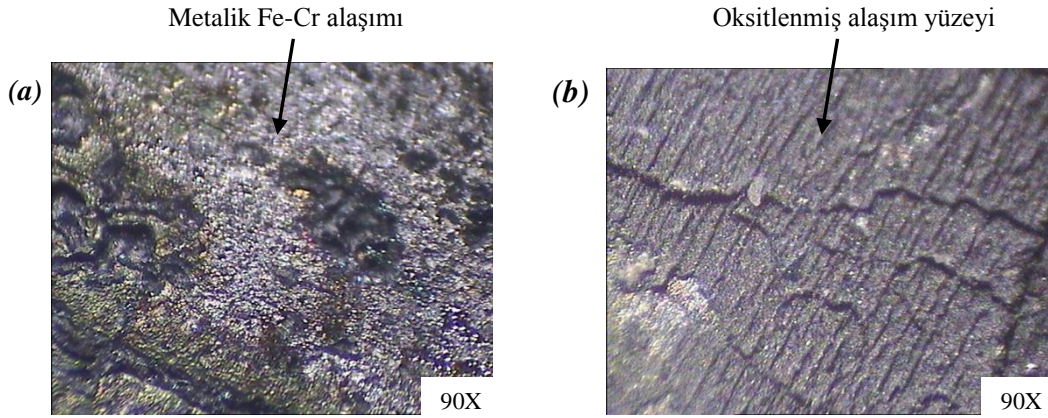
Çizelge 5. Farklı parametrelerde kalsine edilen pigmentlerin porselen karo bünyedeki renk değerleri.

Pigment	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	L^*	a^*	b^*	ΔE (1)	ΔE (2)
CK 33535 (1)	-	32,0	1,0	0,5	-	-
CP 30 (2)	-	33,0	1,0	0,4	1,9	-
50H50F	1200	34,7	1,3	1,0	2,6	2,4
50H50F	1100-1200	33,5	1,3	1,1	1,4	1,2
50H50F + % 0,5 KNO ₃	1100-1200	33,2	1,2	0,8	1,1	0,8
50H50F	1000-1100-1200	33,6	1,3	1,1	1,6	1,4
50H50F + % 0,5 KNO ₃	1000-1100-1200	32,3	1,2	0,7	0,7	0,6

% 50 Hematit ve % 50 Ferrokrom kompozisyonuna iki ve üç kademeli olarak uygulanan kalsinasyon işlemi ile üretilen pigmentlerin, 1200°C’de kalsine edilen pigmentlere göre L^* değeri azalmış ve ticari siyah pigmentlere benzer değere gelmiştir. Bu etkinin, metalik ferrokrom alaşımının kalsinasyon aşamasında farklı sıcaklıklarda belirli süre bekletilmesiyle, oluşan oksit tabakası ve metalik alaşım arasındaki termal genişleme farklılıklarından kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür. Metalik Fe-Cr alaşımının termal genişleme katsayısı $\alpha(\text{Fe-Cr})=11-13 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, krom oksidin termal genişleme katsayısından $\alpha(\text{Cr}_2\text{O}_3)=9,6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ daha yüksektir [17]. İlk kademedeki oksidasyonun ardından sıcaklık artırıldığında, yüksek genişleme katsayılı Fe-Cr alaşımı daha fazla genişleme göstereceğinden yüzeyindeki Cr₂O₃

tabakasını çekme gerilmelerine maruz bırakıp, bu tabakanın çatlamasına neden olabilir. Termal uyumsuzluklar sonucunda oluşan mikro çatlaklar, Fe-Cr alaşımına oksijenin daha kolay ulaşmasına yol açacağından oksitlenmenin artması beklenir. Bu durum kademeli olarak ısıtılan metalik ferrokromun optik mikroskop görüntüleri ile de desteklenmiştir (Şekil 2). 1200°C'de ısıtılan ferrokromun optik mikroskop görüntülerinde alaşımın yüzeyinde ağırlıklı olarak kendine özgü metalik gri rengi tespit edilirken, 1000-1100-1200°C sıcaklıklarda kademeli olarak ısıtılan alaşım yüzeyinin ise Fe-Cr oksit fazının oluşumu ile siyah renkli olduğu görülmüştür.

% 0,5 KNO₃ ilavesi ile kademeli olarak kalsine edilen pigmentlerin *a** ve *b** parametreleri azalmış ve ticari siyah pigmentlere en yakın renk değerleri bulunmuştur (Çizelge 5).



Şekil 2. (a) 1200°C'de ve (b) 1000-1100-1200°C'de 5 saat ısıtma işlemi uygulanan metalik ferrokrom numunelerine ait ışık mikroskop görüntüleri

IV. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada kompozisyonu kararlı olan hematit ve ferrokrom gibi endüstriyel ürünler kullanılarak porselen karo bünyeleri için siyah Fe-Cr hematit pigmentlerin üretilebilirliği incelenmiştir. Kalsinasyon öncesi hammaddelerin tane boyutunun azaltılması ve mineralleştirici ilavesi pigmentlerin renk parametrelerini olumlu yönde etkilemiştir. Kademeli

kalsinasyon metalik ferrokromun oksitlenmesinde daha etkili olmuştur. % 50 Hematit ve % 50 Ferrokrom kompozisyonunda 1200°C sıcaklıkta kalsine edilerek üretilen pigmentler ile kahve ağırlıklı siyah renk elde edilmiştir. Aynı kompozisyon % 0,5 KNO₃ ilave edilerek, kademeli olarak kalsine edildiğinde, pigmentlerde kahve renk etkisi ortadan kalkmış ve ticari siyah pigmentlere benzer renk parametreleri bulunmuştur.

V. TEŞEKKÜR

Bu projeye maddi destek sağlayan Seramik Araştırma Merkezi'ne ve deneysel çalışmalarda laboratuvar olanaklarından faydalanılan Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'ne teşekkür ederiz.

VI. KAYNAKLAR

- [1] T. Manfredini and F. Bondioli, "Inorganic pigments", *Ceramic Industry*, Vol.150, No.2, pp.53-58, 2000.
- [2] R.A. Eppler and D.R. Eppler, "*Glazes and Glass Coatings*", First Edn, American Ceramic Society, Westerville, 2000.
- [3] J. Calbo, S. Sorli, M. Llusar, M.A. Tena and G. Monros, "Minimisation of toxicity in nickel ferrite black pigment", *British Ceramic Transactions*, Vol.103, pp.3-9, 2004.
- [4] J. Calbo, M.A. Tena, G. Monros, M. Llusar, R. Galindo and J.A. Badenes, "Flux agent effect on nickel ferrite black pigment", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol.84, No.12, pp.10-14, 2005.
- [5] A. Escardino, S. Mestre, A. Barba, V. Beltran and A. Blasco, "Synthesis mechanism of an iron-chromium ceramic pigment", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.83, No.1, pp.29-32, 2000.
- [6] A. Escardino, S. Mestre, A. Barba, C. Feliu, A. Blasco and V. Beltran, "Kinetic study of black (Fe,Cr)₂O₃ pigment synthesis reaction: influence of composition and particle size", *British Ceramic Transactions*, Vol.102, No.6, pp.251-256, 2003.

- [7] A. Escardino, S. Mestre, A. Barba and V. Beltran, “Kinetic study of black $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ pigment synthesis: influence of synthesis time and temperature”, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.86, No.6, pp.945-950, 2003.
- [8] A. Escardino, S. Mestre, A. Barba, M. Monzo, A. Blasco and V. Beltran, “Colorimetric study of black $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ pigment synthesis reaction: relation between chromatic coordinates and synthesis conditions, *British Ceramic Transactions*, Vol.102, No.6, pp. 247-250, 2003.
- [9] W.G. Loucka, M.E. Gall and J.D. Thomas, Blue shade Fe-Cr black pigment, US. Patent No: 6235106, 2001.
- [10] H. Weber, Black Fe-Cr oxide pigment composition, US. Patent No: 3561989, 1971.
- [11] B.Tanisan and S. Turan, “Development of black ceramic pigments from chromite and hematite mixtures”, I. International Ceramic, Glass, Porcelain Enamel, Glaze and Pigment Congress, 12-14 October 2009, Eskisehir, Proceeding Books, pp.1127-1134.
- [12] E. Ozel, I. Küçük and S. Turan, “Synthesis of an iron-chromium ceramic pigment by using limonite and chromite mixtures”, *Key Eng. Mater.*, Vol.206-213, pp.1227-1235, 2002.
- [13] S. Turan, Y. Inceefe and E. Ozel, “Production and characterisation of pigments produced using grinding waste from cast iron foundry”, *Key Eng. Mater.*, Vol.264-268, pp.2473-2476, 2004.
- [14] E. Ozel, S. Turan, S. Çoruh and O.N. Ergun, “Production of brown and black pigments by using flotation waste from copper slag”, *Waste Manage. Res.*, Vol. 24, pp.125–133, 2006.
- [15] G. Costa, V.P. Della, M.J. Ribeiro, A.P.N. Oliveria, G. Monros and J.A. Labrincha, “Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials”, *Dyes and Pigments*, Vol.77, pp.137–144, 2008.
- [16] G. Costa, V.P. Della, M.J. Ribeiro and J.A. Labrincha, “Forming black spinel pigment from industrial sludge”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol.87, No.7, pp.9101–9107, 2008.
- [17] S. Geng and J. Zhu, “Promising alloys for intermediate-temperature solid oxide fuel cell interconnect application”, *Journal of Power Sources*, Vol.160, No.2, pp.1009-1016, 2006.