

**SERAMİK MÜREKKEP FORMÜLASYONLARINDA  
KULLANILAN PİGMENTLERİN KARARLILIĞINI  
ETKİLEYEN PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ**

Sema AKDEMİR  
Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı  
Şubat-2010

**Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu  
(TÜBİTAK) kapsamında desteklenmiştir. Proje kodu: 107M366**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**Sema AKDEMİR'in** “Seramik Mürekkep Formülasyonlarında Kullanılan Pigmentlerin Kararlılığını Etkileyen Parametrelerin Belirlenmesi” başlıklı **İleri Teknolojiler** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 06/01/2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Yard. Doç. Dr. Emel ÖZEL	.....
Üye : Doç. Dr. Ender SUVACI	.....
Üye : Prof. Dr. Savaş KOPARAL	.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### SERAMİK MÜREKKEP FORMÜLASYONLARINDA KULLANILAN PİGMENTLERİN KARARLILIĞINI ETKİLEYEN PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

Sema AKDEMİR

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı  
Nanoteknoloji  
Danışman: Yard. Doç. Dr. Emel ÖZEL  
2010, 144 sayfa

Bu tezde, seramik mürekkeplerin formülasyonlarında kullanılan Co-alüminat, Co-silikat ve V-zirkon inorganik pigmentlerin koloidal özelliklerinin incelenmesi ve kararlılığını etkileyen parametrelerin belirlenmesi amacıyla, sulu ve susuz süspansiyonlar içerisindeki kimyasal kararlılıkları incelenmiştir. Co-alüminat ve V-zirkon pigmentlerinin organik ortam olarak kullanılan dietilen glikol (DEG) içerisindeki kimyasal kararlılığının suya oranla daha düşük olduğu ve buna bağlı olarak da zamanın bir fonksiyonu olan iyon konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Pigmentlerinin sulu süspansiyonlarda kararlılığını arttırmak üzere polietilenimin (PEI), Darvan C, sodyum tripolifosfat (STPP) ve okzalik asit ilaveleri kullanılmış ancak pigment tanelerinin çözünmesini baskılanamamıştır. Ayrıca, su ve DEG ile hazırlanan süspansiyonlarda pigmentler için olası çözünme mekanizmaları tartışılmıştır. Pigmentlerin, sulu süspansiyonlarda hem *proton promoted* hem de *ligand promoted dissolution* mekanizması ile çözünürken, DEG içeren süspansiyonlarda yalnızca *ligand promoted dissolution* mekanizması ile çözüldüğü ortaya konulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Kararlılık, Mavi pigmentler, Renk kararlılığı, Çözünme

## ABSTRACT

Master of Science Thesis

### DETERMINATION OF THE PARAMETERS WHICH ARE AFFECT IN STABILITY OF PIGMENTS IN CERAMIC INK FORMULATIONS

Sema AKDEMİR

Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Advanced Technologies Program  
Nanotechnology

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Emel ÖZEL

2010, 144 pages

The aim of the thesis is the investigation of the colloidal properties of inorganic pigments using in ceramic inks and determine the effect of the parameters on their stability. To achieve this aim, chemical stabilities of industrially available blue Co-aluminat, Co-silikat, and V-zirkon pigments in aqueous and non-aqueous suspensions were investigated. Both Co-aluminate and V-zircon pigments had insufficient chemical stability in diethylene glycol (DEG) medium with respect to aqueous suspensions. Ion concentration was found higher than that of aqueous one depend on time. Addition of polyethylene imine (PEI), Darvan C, sodium tripolyphosphate (STPP) and oxalic acid to provide passivation layer on pigment particle surface. These additives have no significant effect on chemical stability of pigment particles. Dissolution mechanism of pigment particles in aqueous and non-aqueous media was also discussed. Pigments in aqueous suspensions dissolve depending on *proton promoted* and *ligand promoted dissolution mechanism* where as *ligand promoted dissolution mechanism* is dominant mechanism in DEG medium.

**Key Words:** Stability, Blue Pigments, Color Stability, Dissolution.

## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmalarım sırasında desteğini esirgemeyen, bilgi birikimini, tecrubesini ve değerli zamanını paylaőan tez danıőmanım Sayın Yard. Doç. Dr. Emel ÖZEL ve Sayın Doç Dr. Ender Suvacı'ya

Değerli önerileri ve desteği için Prof. Dr. Savaş Koparal'a

ICP ölçümlerinde yardımcı olan Çevre Merkezi, Bibam ve çalıőanlarına

Değerli yardımları, önerileri ve dostlukları için sevgili arkadaşlarım Gülően L. Güngör, Cem Orhun, Aslı avdar, Recai Karagöz ve Suvacı Seramik Proses Grubu'na,

Hayatımda önemli bir yere sahip olan Mustafa Tolunay Aslan, Birgül Kıyak ve Özge Enkara'ya

Her konuda maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili anneme en içten dileklerle teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Şubat, 2010

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xiii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. İNORGANİK PİGMENTLER ve SERAMİK DEKORASYON</b> .....	<b>3</b>
2.1. İnorganik Pigmentler.....	3
2.2. Seramiklerde Kullanılan İnorganik Pigmentlerin Genel Özellikleri.....	4
2.2.1. Refrakterlik.....	4
2.2.2. Kimyasal Kararlılık.....	5
2.2.3. Renk Kararlılığı.....	5
2.2.4. Tana Boyut Dağılımı ve Şekli.....	5
2.2.5. Kırınım İndisi.....	6
2.3. Seramik Karoların Dekorasyonu.....	6
2.3.1. Elek Baskı Yöntemi.....	7
2.3.2. İnk-jet Baskı Yöntemi.....	10
2.4. Mürekkep ve Elek Baskı Pastaları.....	12
2.4.1. Elek Baskı Medyumu.....	12
<b>3. KOLOİDAL KARARLILIK VE SULU ORTAMDA</b>	
<b>YÜZEY YÜKLENME MEKANİZMALARI</b> .....	<b>18</b>
3.1. Koloidal Kararlılık.....	18
3.1.1. Elektriksel Çift Tabaka.....	21
3.2. Yüzey Çözünme Mekanizmaları.....	30
3.2.1. Yüzey Gruplarının İyonizasyonu.....	30

3.2.2. Latis İyonlarının Diferansiyel Çözünmesi.....	33
3.2.3. Yüklü Parçacıkların Adsorpsiyonu.....	33
3.2.4. Yüzeyden Çözünme.....	35
<b>4. AMAÇ.....</b>	<b>36</b>
<b>5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>37</b>
5.1. Pigment Tozlarının Karakterizasyonu.....	37
5.2. Pigment Tozu ve Su ile Hazırlanan Süspansiyonların Karakterizasyonu.....	38
<b>6. DENEYSEL SONUÇLAR.....</b>	<b>42</b>
6.1. Pigment Tozlarının Kimyasal ve Mineralojik Karakterizasyonu.....	42
6.2. Pigment Tozlarının Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi.....	45
6.3. Pigment Tozu ve Su ile Hazırlanan Süspansiyonların Karakterizasyonu	49
6.3.1. Co-Alüminat Pigmentleri.....	51
6.3.1.1. Sulu Süspansiyon İçerisindeki İyon Konsantrasyonunun Belirlenmesi.....	51
6.3.1.2. İletkenlik Ölçümleri.....	71
6.3.1.3. Dietilen Glikol (DEG) İçerisindeki İyon Konsantrasyonunun Belirlenmesi.....	76
6.3.1.4. Sulu Süspansiyon İçerisindeki Kararlılık Çalışmaları.....	80
6.3.2. V-zirkon Pigmentleri.....	89
6.3.2.1. Sulu Süspansiyon İçerisindeki İyon Konsantrasyonunun Belirlenmesi.....	89
6.3.2.2. İletkenlik Ölçümleri.....	100
6.3.2.3. DEG içerisindeki V-zirkon İyon Konsantrasyonunun Belirlenmesi.....	104
6.3.2.4. Sulu Süspansiyon İçerisindeki Kararlılık Çalışmaları....	107
6.3.3. Co-silikat Pigmentleri.....	115

6.3.3.1. Sulu Süspansiyon İçerisindeki İyon Konsantrasyonunun Belirlenmesi.....	116
6.3.3.2. İletkenlik Ölçümleri.....	122
6.4. Pigment Sistemlerinin Karşılaştırılması.....	125
6.3.1. Leaching Etkisi.....	125
6.3.2. Pigmentlerin Renk Özellikleri.....	129
<b>7. GENEL SONUÇLAR.....</b>	<b>133</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>137</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	Elek baskı yöntemi ile dekorlama işlem basamakları.....	7
2.2.	Dekorlama da kullanılan düz elek baskı yöntemi.....	8
2.3.	Silindir baskı (rotokolor) aplikasyon yöntemleri.....	9
2.4.	Silikon silindir yöntemi ile karoya baskı yapma yöntemi.....	10
2.5.	Sulu Sol-gel yöntemi ile hazırlanan $ZnAl_2O_4$ seramik pigmentinin akış şeması.....	11
2.6.	Sürekli ink-jet baskı sürecinin şematik gösterimi.....	12
2.7.	a) yüzey aktif madde içermeyen sıvıda köpük oluşumu ve b) yüzey aktif madde içeren sıvıda kararlı köpük oluşumu.....	17
2.8.	Köpük engelleyicilerin köpük kırma yöntemi.....	17
3.1.	Su içindeki a) tek bir kil tanesinin ve b) zıt yüklerden dolayı oluşan çekim kuvveti sonucu topaklanmış kil tanelerinin şematik gösterimi.....	19
3.2.	Toplam potansiyel enerji ve sonuç süspansiyonun yapısı arasındaki ilişkinin şematik gösterimi.....	20
3.3.	Potansiyel enerji ve uygun mesafe değerleri arasındaki a) elektrostatik, b) sterik ve c) yapısal ilişkinin şematik gösterimi. $\kappa^{-1}$ çift tabaka kalınlığı, $\delta$ polimerik tabakanın kalınlığı ve $\sigma$ depletant çapı.....	21
3.4.	Difüz elektrik çift tabakanın şematik gösterimi.....	22
3.5.	Konsantrasyonun çift tabaka kalınlığına etkisi.....	23
3.6.	Stern modeli.....	24
3.7.	Elektriksel çift tabaka kalınlığına göre değişen potansiyel.....	25
3.8.	Zeta potansiyel-pH değişimi.....	26
3.9.	(a) $LiNO_3$ ilaveli $Al_2O_3$ sisteminde spesifik iyon adsorpsiyonu (izoelektrik nokta değişir) (b) $KNO_3$ ilaveli $Al_2O_3$ sisteminde spesifik olmayan iyon adsorpsiyonu (izoelektrik nokta değişmez).....	26
3.10.	Alüminyum oksite farklı konsantrasyonlar da (a) PEG (spesifik olmayan iyon adsorpsiyonu) (b) APMA (spesifik iyon adsorpsiyonu) ilavesinin etkisi.....	27
3.11.	Katyon hidrate yarıçapının çözünme oranına etkisi.....	29
3.12.	Karboksilik ve amino yüzey gruplarının çözünme davranışı.....	31

3.13. Oksit yüzeylerin protonasyon ve deprotonasyonu sonucu çözünme mekanizması.....	32
3.14. AgI partikülünün su içerisindeki çözünme mekanizması.....	33
3.15. Elektroforetik hareketlilik $10^{-3}$ M $\text{HNO}_3$ -KOH ve $10^{-4}$ M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ elektrolit çözeltisi içerisindeki kuvarsın pH'ın bir fonksiyonu olarak elektroforetik hareketlilik davranışı.....	34
5.1 Süspansiyonda kullanılan saf suyun zamana bağlı iletkenli değişim grafiği.....	41
6.1. Co-alüminat pigmentinin XRD paterni.....	43
6.2. Co-silikat pigmentinin XRD paterni.....	44
6.3. V-zirkon pigmentinin XRD paterni.....	44
6.4. Co-alüminat pigmentinin zamana bağlı tane boyut dağılımı.....	46
6.5. Co-silikat pigmentinin zamana bağlı tane boyut dağılımı.....	46
6.6. V-zirkon pigmentinin zamana bağlı tane boyut dağılımı.....	47
6.7. Co- alüminat pigmentine ait ikincil elektron görüntüleri.....	48
6.8. Co-silikat pigmentine ait ikincil elektron görüntüleri.....	48
6.9. V-zirkon pigmentine ait ikincil elektron görüntüleri.....	49
6.10. Ticari ve sentez Co-alüminat pigmentinin pH-Zeta potansiyel eğrisi.....	50
6.11. Ticari Co-silikat pigmentinin pH-Zeta potansiyel eğrisi.....	50
6.12. Ticari ve sentez V- zirkon pigmentinin pH-Zeta potansiyel eğrisi.....	50
6.13. 1 $\mu\text{m}$ tane boyutuna sahip Co-alüminat pigment süspansiyonunun (a) pH=7, (b) başlangıç pH~9 ve (c) pH=11 değerinde iyon Konsantrasyon grafikleri.....	53
6.14. 500 nm tane boyutuna sahip Co-alüminat pigment süspansiyonunun (a) pH=7, (b) başlangıç pH~9 ve (c) pH=11 değerinde iyon konsantrasyon grafikleri.....	54
6.15. Öğütme yapılmamış ( $d=6.3 \mu\text{m}$ ) Co-alüminat pigment süspansiyonunun (a) pH=7, (b) başlangıç pH~9 ve (c) pH=11 değerinde iyon konsantrasyonlarının zamanla değişim grafikleri.....	56
6.16. 1 $\mu\text{m}$ tane boyutuna sahip Co-alüminat pigment süspansiyonunun (a) pH=7, (b) başlangıç pH~9 ve (c) pH=11 değerinde iyon konsantrasyon grafikleri.....	57

6.17. 500 nm tane boyutuna sahip Co-alüminat pigment süspansiyonunun (a) pH=7, (b) başlangıç pH~9 ve (c) pH=11 değerindeki zamana-iyon konsantrasyon grafikleri.....	58
6.18. Farklı tane boyutuna sahip Co-alüminat pigment tozlarıyla pH~9 da hazırlanmış süspansiyonlarda (a) Al <sup>+3</sup> (b) Co <sup>+2</sup> ve (c) Si <sup>+4</sup> iyonları için zaman-konsantrasyon grafikleri.....	60
6.19. 1 µm tane boyutuna sahip %99 saflıktaki kuvarsın zamana bağlı konsantrasyon grafiği.....	62
6.20. Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> iyonunun kuvars çözünmesine etkisi.....	63
6.21. Alüminyum iyonlarının pH'a bağlı olarak 25°C'deki fraksiyonu (a) 10 <sup>-5</sup> molal Al (III) <sub>aq</sub> (b) 10 <sup>-1</sup> molal Al (III) <sub>aq</sub> .....	64
6.22. İzoelektrik noktanın altında ve üstünde yüzeyin türleşmesi.....	64
6.23. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'ün su içerisindeki çözünme mekanizması.....	65
6.24. Silika yüzeyine Co(II) adsorpsiyonu için 25°C'deki deneysel adsorpsiyon izotermi.....	69
6.25. Ticari Co-alüminat pigmentinin üç farklı pH değerinde FT-IR analizi.....	70
6.26. (a) 6.3 µm (b) 1 µm ve (c) 500 nm tane boyutuna sahip Co-alüminat pigment süspansiyonlarının farklı pH değerlerindeki zaman- iletkenlik grafikleri.....	72
6.27. Farklı tane boyutuna sahip Co-alüminat pigmentleri ile (a) pH=7, (b) pH=9 ve (c) pH=11 'de hazırlanan süspansiyonlarda zaman- iletkenlik grafikleri.....	73
6.28. Başlangıç pH~9 değerinde hazırlanmış 1µm tane boyutuna sahip Co-alüminat pigment süspansiyonu için ölçülen ve hesaplanan toplam konsantrasyon iyon değişimleri.....	75
6.29. (a) 6.3 µm (b) 1 µm ve (c) 500 nm tane boyutuna sahip sentez Co-alüminat pigmentinin DEG içerisindeki iyon konsantrasyonları.....	77
6.30. (a) 6.3 µm (b) 1 µm ve (c) 500 nm tane boyutuna sahip ticari Co-alüminat pigmentinin DEG içerisindeki iyon konsantrasyonları.....	78
6.31. Co-alüminat pigmentinin DEG ortamında olası çözünme mekanizmasının şematik gösterimi.....	79

6.32. 500 nm sentez Co-alüminat pigmentinin (a) 50, (b) 100 ve (c) 200 ppm PEI ilavesine bağlı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişim.....	81
6.33. PEI varlığında Co-alümina pigmentinin olası çözünme davranışı.....	82
6.34. 500 nm sentez Co-alüminat pigmentinin (a) 50, (b) 100 ve (c) 200 ppm Darvan C (APMA) ilavesine bağlı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişim.....	83
6.35. 500 nm sentez Co-alüminat pigmentinin (a) 50, (b) 100 ve (c) 200 ppm STPP ilavesine bağlı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişim.....	85
6.36. 500 nm sentez Co-alüminat pigmentinin (a) 50, (b) 100 ve (c) 200 ppm Okzalik asit ilavesine bağlı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişim.....	88
6.37. 5.72 µm tane boyutuna sahip sentez V-zirkon pigment süspansiyonunun (a) pH=7 (b) pH=9 ve (c) pH=11'deki zamana bağlı konsantrasyon grafiği.....	90
6.38. 1.5 µm tane boyutuna sahip sentez V-zirkon pigment süspansiyonunun (a) pH=7 (b) pH=9ve (c) pH=11'deki zamana bağlı konsantrasyon grafiği.....	91
6.39. Öğütülmemiş ticari V-zirkon pigmenti ile hazırlanmış olan farklı (a) pH=7, (b) başlangıç pH~9 ve (c) pH=11 değerlerindeki süspansiyonların iyon konsantrasyon grafikleri.....	93
6.40. 1 µm tane boyutuna sahip ticari V-zirkon pigment süspansiyonunun (a) pH=7, (b) başlangıç pH~9 ve (c) pH=11 değerindeki iyon konsantrasyon grafikleri.....	94
6.41. 500 nm tane boyutuna sahip ticari V-zirkon pigment süspansiyonunun (a) pH=7, (b) başlangıç pH~9 ve (c) pH=11 değerinde zamana-iyon konsantrasyon grafikleri.....	95
6.42. Başlangıç pH~9'da ticari V-zirkon pigment süspansiyonunda (a) Si <sup>+4</sup> (b) V <sup>+4</sup> ve (c) Zr <sup>+4</sup> iyonları için tane boyutuna bağlı zaman-konsantrasyon grafiği.....	96

6.43. pH=9’da ticari ve sentez V-zirkon pigmentinde vanadyum iyon konsantrasyonunun tane boyutuna bağlı olarak (a) 5.7 µm ve (b) 1-1.5 µm değişimi.....	98
6.44. 1-1.5 µm tane boyutuna sahip ticari ve sentez V-zirkon pigmentinde vanadyum iyon konsantrasyonunun (a) pH=7, (b) pH=9 ve (c) pH=11’deki değişimi.....	100
6.45 (a) 5.7 µm (b) 1 µm ve (c) 500 nm tane boyutuna sahip pigmentlerle hazırlanmış V-zirkon pigment süspansiyonlarının farklı pH değerlerindeki zaman- iletkenlik grafikleri.....	101
6.46. Farklı tane boyutuna sahip V-zirkon pigmentleri ile (a) pH=7, (b) pH=9 ve (c) pH=11’de hazırlanan süspansiyonlarda zaman- iletkenlik grafikleri.....	102
6.47. Başlangıç pH~9 değerinde hazırlanmış 1µm tane boyutuna sahip V-zirkon pigment süspansiyonları için ölçülen ve iletkenlik sonuçlarına göre hesaplanan toplam konsantrasyon değişimleri.....	103
6.48. Sülfirik asit ve sodyum klorür çözeltileri için iyon konsantrasyonuna karşılık iletkenlik grafikleri.....	103
6.49. (a) 5.7 µm ve (b) 1.5 µm tane boyutuna sahip sentez V-zirkon pigmentinin DEG ortamındaki zamana bağlı konsantrasyon grafiği.....	105
6.50. (a) 5.7 µm, (b) 1 µm ve (c) 500 nm tane boyutuna sahip ticari V-zirkon pigmentinin DEG ortamındaki zamana bağlı konsantrasyon grafiği.....	107
6.51. 1.5 µm sentez V-zirkon pigmentinin (a) 50, (b) 100 ve (c) 200 ppm PEI ilavesine bağlı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişim.....	109
6.52. 1.5 µm sentez V-zirkon pigmentinin (a) 50, (b) 100 ve (c) 200 ppm Darvan C ilavesine bağlı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişim.....	110
6.53. 1.5 µm sentez V-zirkon pigmentinin (a) 50, (b) 100 ve (c) 200 ppm STPP ilavesine bağlı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişim.....	111
6.54. 1.5 µm sentez V-zirkon pigmentinin (a) 50, (b) 100 ve (c) 200 ppm okzalik asit ilavesine bağlı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişim.....	112

6.55. Ögütme yapılmamış Co-silikat pigment süspansiyonunun (a) pH=7, (b) başlangıç pH~9 ve (c) pH=11 de iyon konsantrasyonlarının zamanla değişim grafikleri.....	117
6.56. Silikatın pH'a bağlı çözünme oranları.....	118
6.57. 1µm tane boyutuna sahip Co-silikat pigment süspansiyonunun (a) pH=7, (b) başlangıç pH~9 ve (c) pH=11'de iyon konsantrasyon grafikleri.....	119
6.58. 500 nm tane boyutuna sahip Co-silikat pigment süspansiyonunun (a) pH=7, (b) başlangıç pH~9 ve (c) pH=11 değerindeki zaman-iyon konsantrasyon grafikleri.....	120
6.59. Başlangıç pH~9 Co-silikat pigment süspansiyonunda (a) Co <sup>+2</sup> ve (b) Si <sup>+4</sup> iyonları için tane boyutuna bağlı zaman-konsantrasyon grafiği..	122
6.60. (a) 8.4 µm (b) 1 µm ve (c) 500 nm tane boyutuna sahip pigmentlerle hazırlanmış Co-silikat pigment süspansiyonlarının farklı pH değerlerindeki zaman- iletkenlik grafikleri.....	123
6.61. Farklı tane boyutuna sahip Co-Silikat pigmentleri ile (a) pH=7, (b) pH=9 ve (c) pH=11'de hazırlanan süspansiyonlarda zaman-iletkenlik grafikleri.....	124
6.62. Başlangıç pH~9 değerinde hazırlanmış 1µm tane boyutuna sahip Co-silikat pigment süspansiyonları için ölçülen ve iletkenlik sonuçlarına göre hesaplanan toplam konsantrasyon değişimleri.....	125
6.63. 500 nm tane boyutuna sahip ticari/sentez Co-alüminat pigment sistemleri için (a) Al <sup>+3</sup> ve (b) Co <sup>+2</sup> iyonlarının konsantrasyona karşılık t <sup>1/2</sup> grafikleri.....	125
6.64. 1.5 µm tane boyutuna sahip sentez ve 500 nm tane boyutuna sahip V-zirkon pigment sistemleri için (a) Si <sup>+4</sup> ve (b) V <sup>+4</sup> ve (c) Zr <sup>+4</sup> iyonlarının konsantrasyona karşılık t <sup>1/2</sup> grafikleri.....	127
6.65. Başlangıç pH değerine sahip (a) Co-alüminat ve (b) V-zirkon pigmentlerinin zamana bağlı pH değişimleri.....	128

## ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Pigmenlerin yapısal özelliklerine göre sınıflandırılması.....	4
3.1. Katyonlar ve çözünme özellikleri.....	29
3.2. Bazı oksitlerin izoelektrik noktaları.....	32
5.1. Pigment-su süspansiyonlarının pH ayarlaması yapılmadan önce (başlangıç) pH değerleri.....	38
5.2. Ticari Co-alüminat, Co-silikat ve V-zirkon pigmentlerinin öğütme sonrası ortalama tane boyut dağılımları.....	41
6.1. Ticari Co-alüminat, Co-silikat ve V-zirkon pigmentlerinin kimyasal analiz sonuçları.....	42
6.2. Sentez Co-alüminat ve V-zirkon pigmentlerinin kimyasal analiz sonuçları.....	42
6.3. Co-alüminat, Co-silikat ve V-zirkon pigmentlerinin başlangıç tane boyutuna ait yüzey alanı değerleri.....	45
6.4. Co-alüminat pigmentinin zamana bağlı tane boyut dağılımındaki değişim.....	46
6.5. Co- silikat pigmentinin zamana bağlı tane boyut dağılımındaki değişim.....	47
6.6. V- zirkon pigmentinin zamana bağlı tane boyut dağılımındaki değişim.....	47
6.7. Ticari Co-alüminat pigmentlerinin renk özellikleri.....	129
6.8. Sentez Co-alüminat pigmentlerinin renk özellikleri.....	130
6.9. Ticari V-zirkon pigmentlerinin renk özellikleri.....	130
6.10. Sentez V-zirkon pigmentlerinin renk özellikleri.....	131
6.11. Co-silikat pigmentlerinin renk özellikleri.....	131

## 1. GİRİŞ

Dekorasyon geleneksel seramiklerin üretiminde önemli bir basamağı oluşturmaktadır. Seramiklerin dekorasyonunda genelde seramik mürekkepler kullanılarak elek baskı yöntemleri uygulanmaktadır. Renkli mürekkepler, inorganik pigmentlerin su ve organik çözücü karışımları (medium) içerisinde dağıtılmasıyla hazırlanır. Elek baskı uygulamalarında kullanılan mürekkepler yüksek vizkoziteye sahip oldukları için seramik pasta olarak da adlandırılmaktadır. Dekorlamada kullanılan tekniklere bağlı olarak düşük tane boyutuna sahip ve litre ağırlığı yüksek mürekkepler tercih edilir. Pigment tanelerinin elek deliklerinden rahatlıkla geçebilecek tane boyutuna sahip olması gerekir. Pigment tane boyutunun diğer seramik uygulamalarına göre daha küçük olması, zamanla rengin solması gibi bir takım sorunlara yol açmaktadır.

Gelişen seramik karo pazarıyla birlikte artan müşteri isteğine bağlı olarak dekorasyon da özel teknolojilere ihtiyaç duyulmuş ve seramik karo üzerinde yüksek kalitede dekorasyon sağlayabilmek üzere yeni dekorasyon teknolojilerinin geliştirilmesine önem verilmiştir. Günümüzde “İnk-jet baskılama” teknolojisi, yüzeye temas etmeden mürekkep damlacıklarının yüzeye püskürtülmesini sağlayan ve dekor kalitesinin daha iyi kontrol edilebilmesine izin veren bir sistem olması açısından her geçen gün daha da cazip hale gelmektedir. Bu teknik, yüksek dekor kalitesi sağlayabilmesine rağmen geçmiş yıllarda mürekkep hazırlamada yaşanan sorunlar nedeniyle elek baskı ve rotokolor gibi dekorlama teknolojilerinin arka planında kalmıştır. Ancak son yıllarda nano boyutlu pigmentlerin üretiminin artmasıyla, renk solması, nozulların tıkanması ya da hızlı aşınması gibi sorunlar aşılmış ve tekrar eski cazibesine kavuşmuştur.

Elekbaskı ve ink-jet dekorlama tekniklerinde kullanılan renklendiriciler arasındaki temel farklılık, kullanılan pigmentlerin tane boyutunun ink-jet mürekkeplerinde nano boyutta olmasıdır (<500 nm). Dekorasyonda kullanılan pigmentlerde nano boyutlara gidilmesi, yüksek renk doygunluğu, örtücülük vb. olumlu özellikler kazandırırken öte yandan renk solması, aglomerasyon gibi sorunların da oluşmasına zemin hazırlamaktadır. Pigmentler ile farklı türdeki sıvılar arasında fiziksel ve kimyasal etkileşimlerin gerçekleşmesi sonucu



mürekkeplerin kararlılığı ve reolojik özellikleri olumsuz yönde etkilenebilir. Bu nedenle, karşılaşılabilecek sorunların azaltılması ve geliştirilen yeni dekorlama teknolojilerin başarıyla uygulanabilmesi için pigment tozları ve sıvı ortam arasındaki fiziko-kimyasal etkileşimlerin ve koloidal özelliklerin çok iyi analiz edilmesi gerekmektedir. Ancak ticari önemi büyük olmasına rağmen seramik mürekkeplerin pigment taneleri-çözücü etkileşimleri ve koloidal özellikleri net olarak bilinmemektedir ve bu konuda yeterince bilimsel çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle, tez kapsamında dekorasyonda yaygın olarak kullanılan mavi pigmentler arasında yer alan Co-alüminat, Co-silikat ve V-zirkon pigmentlerinin sulu ve susuz ortamlardaki fiziko-kimyasal özellikleri incelenerek kararlılığını etkileyen parametreler belirlenmiştir.

## 2. İNORGANİK PİGMENTLER VE SERAMİK DEKORASYON

### 2.1. İnorganik Pigmentler

Doğal inorganik pigmentlerin prehistorik zamandan buyana kullanıldığı bilinmektedir. 60,000 yıl önce, doğal toprak boyası buzul çağında renklendirici malzeme olarak kullanılmıştır. Güney Fransa, Kuzey İspanya ve Afrika'da yaşayan buzul çağı insanları mağara boyalarını kömür, toprak boyası, manganez kahverengisi ve killerden elde etmişlerdir. Pigment endüstrisi 18. yüzyılda Berlin mavisi (1704), kobalt mavisi (1777), Scheele's yeşili ve krom sarısı (1778) gibi pigmentlerin üretimi ile başlamıştır. 20. yüzyılda, sayısız pigment sistemleri geliştirilmiş ve otomotiv, seramik, plastik vb. endüstriyel uygulamalarda önemli bir yer almıştır.

Seramik pigmentler inorganik yapılardır ve renk verici iyon olan kromofor elementlerini içerirler. İnorganik pigmentler, bünye veya sır içerisinde çözünmeden veya reaksiyona girmeden, matris içerisinde dağılarak heterojen karışım oluşturup seramiklere renk verirler (Atkinson 1997). Seramik renklendirici olarak kullanılan birçok pigment, ergimiş silikat camı içerisinde yüksek kararlılığa sahip olmalarından dolayı oksit kökenlidir. Pigmentler tipik olarak birçok metal oksit veya tuzlarının katı hal reaksiyonlarıyla pigmentin kullanım sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta kalsinasyonu sonucu üretilirler (Eppler 2000). Buradaki amaç, tek başına yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmayan renk verici yapıların, yüksek sıcaklığa dayanıklı kristal yapılara dönüştürülmesi ve yüksek sıcaklıklara (seramiklerin pişirim sıcaklığına) dayanımının sağlanmasıdır (Özel 2004).

Seramiklerin renklendirilmesinde metal oksitler veya birden fazla metal oksit içeren özel olarak hazırlanmış renkli inorganik malzemeler kullanılmaktadır. Renklendirme iki şekilde yapılmaktadır (Özel 2004):

- Metal oksitleri, bünyeye veya sıra doğrudan katılır. Metal oksitler ergime sırasında sır içerisinde çözünerek cam yapı oluşumunda yer alır.

- İno rganik pigmentler seramik bünyeye doğrudan ya da dekorasyon sırasında ilave edilebilirler. Pigmentler sır bileşimi içerisinde erimezler ve kristal yapılarını koruyarak küçük taneler halinde sır tabakası içinde yer alırlar.

Metal oksitlerin seramiklere direk olarak ilave edildiklerinde yüzey ve renk hatalarıyla sıklıkla karşılaşılmasından dolayı seramik ürünlerin renklendirilmesinde inorganik pigmentler tercih edilmektedir.

İno rganik pigmentler, kristal yapılarına, kompozisyonlarına, renklerine ve daha birçok özelliklerine göre sınıflandırılabilirler. Tablo 1.1’de yapısal özelliklerine göre inorganik pigmentlerin sınıflandırılması yer almaktadır.

**Tablo 1.1.** Pigmentlerin yapısal özelliklerine göre sınıflandırılması.

<b>Pigment</b>	<b>Özellik</b>
İdiokromatik pigmentler	Renk verici iyon stokiometrik olarak büyük oranda kristalin yapıda bulunur (Spinel, olivin, periklas vb.). $CoAl_2O_4$ ve $CoSiO_4$ pigmentleri bu grupta yer almaktadır.
Allokromatik pigmentler	Pigment kristali kendi başına renksizdir. Renk verici iyon kristalin yapıyı oluşturan iyonlardan biri ile kısmen yer değiştirir ve renkli kristaller oluşur. $(V,Zr)SiO_4$ pigmenti bu grupta yer almaktadır.
Absorpsiyon pigmentleri	Camsı yada kristalin fazda enklizyonlar oluşturularak renkli pigmentler üretilmektedir. Fe-zirkon ve $Cd(S_xSe_{1-x})$ pigmentleri, bu tür pigmentlere örnek olarak verilebilir.

## 2.2. Seramiklerde Kullanılan İno rganik Pigmentlerin Genel Özellikleri

### 2.2.1. Refrakterlik

Seramikler, dekorasyon aşamasında renkli pastalar kullanılarak renklendirilir. Pasta, pişmemiş ürünlere uygulanır ve daha sonra yüksek sıcaklıklarda (1000- 1200 °C) pişirim işlemi gerçekleşir. Bu nedenle kullanılan pigmentin pişirim sıcaklığına kadar dayanması yani refrakter özellik göstermesi beklenir. Ancak sınırlı sayıda pigment yapısı yüksek sıcaklığa dayanabilme

özelliğine sahiptir. Örneğin; CdSSe ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hematit kırmızı pigmentleri 800°C'nin üzerinde bozunarak renk özelliğini kaybetmektedir (Özel 2004).

### **2.2.2. Kimyasal Kararlılık**

İnorganik pigmentlerin kimyasal kararlılığı matriks kompozisyonuna ve matriks ile etkileşimine bağlıdır. Seramiklerin bileşiminde yer alan yüksek oranda alkali ve toprak alkali oksitler pişirim sırasında korozif ortam oluşturarak pigmentlerin bozunmasına ve renk özelliklerinin değişimine neden olabilmektedirler (Eppler 2000). Bu nedenle, seramiklerin renklendirilmesinde spinel ve zirkon yapısına sahip kimyasal kararlılığı yüksek pigment sistemleri tercih edilmektedir.

### **2.2.3. Renk Kararlılığı**

Seramik dekorasyonunda kullanılan pigmentlerin pişirim atmosferi ve pişirim esnasında oluşacak ortam fazlarıyla etkileşmemesi ve renk özelliklerini koruması beklenir. Renk kararlılığı yüksek pigmentler arasında spinel, zirkon ve rutile yapılara sahip pigmentler sıralanabilir.

### **2.2.4. Tane Boyut Dağılımı ve Şekli**

Seramik uygulamalarda tane boyut dağılımı iki farklı açıdan değerlendirilebilir. Pigment taneleri seramik bünye veya sır içerisine direk olarak dağıtıldığında yüksek sıcaklıktaki kimyasal etkileşimlere dayanabilecek boyutlarda olmalı ancak yüksek örtücülük de sağlayabilmelidir. İdeal tane boyut aralığı, pigment tanelerinin ergimiş camsı faz içerisinde çözünmeden kalabilmesi, örtücülük ve maksimum yansıma sağlayabilmesi için görünür ışığın dalga boyuyla orantılı olarak 1-5 µm arasında olmalıdır (Eppler 2000).

Diğer açıdan yaklaşıldığında ise, dekorasyonda pasta ve mürekkeplerde kullanılan pigmentlerin tane boyutu süspansiyon özelliklerini etkiler. Pigment tozlarının dar tane boyut dağılımına sahip olması uygun renk özelliklerini elde

edebilmek için önemlidir. Yüksek yansımaya özellikleri pigmentlerin tane boyutunun mikron-altı veya nano boyutta olduğunda elde edilir. Bunun karşın, azalan tane boyutu ile birlikte partiküller arasındaki çekici kuvvetler artar ve bu kuvvetler aglomerasyona neden olur. Kontrolsüz bir aglomerasyon ise opaklık ve parlaklık gibi bazı özelliklerin olumsuz etkilenmesine yol açar. Ayrıca, oluşan bu aglomeratlar viskozitenin artmasına ve reolojik özelliklerinin olumsuz etkilenmesine neden olur. Buna rağmen, nano boyutlu seramik pigmentler yüksek yüzey alanına sahip olmalarından dolayı yüksek yüzey örtücülüğü, daha fazla yansımaya noktaları sağlaması sayesinde daha iyi saçılım özelliği gösterirler ve bu durum nano boyutlu pigmentlerin muazzam bir potansiyel pazara sahip olmalarına yol açmaktadır (Dondi 2009). Diğer bir önemli parametre ise tane şeklidir. Yuvarlak tane şekline sahip olmayan pigmentler hem aşındırıcı özelliklerinden hem de düşük renk doygunluğuna neden olmalarından dolayı seramik karoların dekorasyonunda tercih edilmezler (Biswas 2008).

### **2.2.5. Kırınım İndisi**

Seramiklerde kullanılan pigmentlerin iyi örtücülük özelliği sağlayabilmesi için pigment ile sır arasındaki kırınım indisi farkı yüksek olmalıdır. Sırın kırınım indisi değeri 1.4-1.5 arası değişirken örtücü özellik sağlaması gereken bir pigmentin kırınım indisinin 1.7'den daha büyük olması gerekmektedir. Spinel pigmentlerinin kırınım indisi bileşime bağlı değişim göstermekle birlikte 1.7-1.8 arasındadır. Zirkon pigmentlerinin kırınım indisi ise 1.9-2.0 arasında değişmektedir (Eppler 2000).

### **2.3. Seramik Karoların Dekorasyonu**

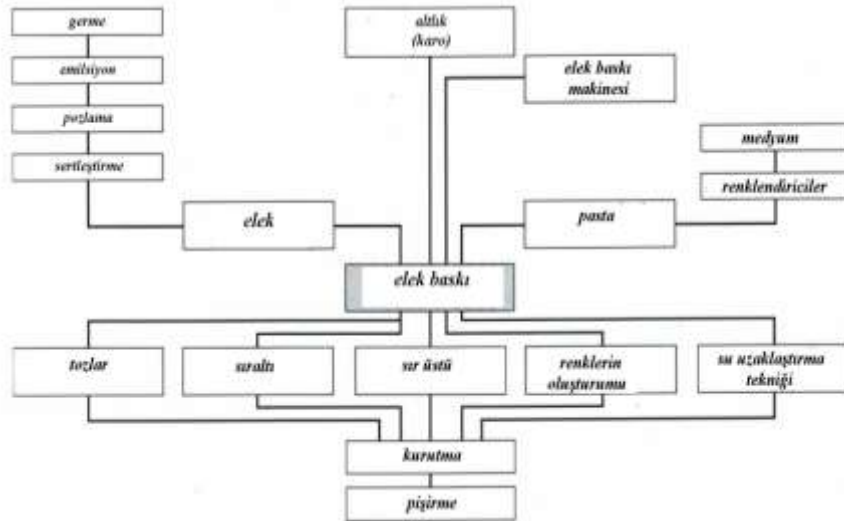
Seramik karolar sadece teknik özelliklerinden dolayı değil ayrıca estetik görünülerinden dolayı da popülerdirler. Bu yüzden dekorasyon önemli bir basamaktır. Malzemeler ve uygulama teknikleri tüketicinin ihtiyacını karşılayacak şekilde estetik görünümü elde etmek için önemli bir etkiye sahiptirler. Bu nedenle,

bu bölümde dekorasyonda kullanılan elek baskı ve ink-jet yöntemlerinden bahsedilecek ve pasta özellikleri üzerinde durulacaktır.

Dekorasyon kelimesi genelde sırlama, renklendirme gibi estetik amaçlı uygulamaları içeren süreçleri tanımlamak için kullanılır. Seramik parçaların dekorasyonunda birçok teknik kullanılmaktadır. Ticari olarak oldukça etkili ve uygulanabilir olan elek baskı yöntemleri tercih edilmektedir. Ancak bu yöntemler yaş bünyenin deformasyonu, düşük renk kalitesi, eleklerin aşınması gibi bazı kısıtlamalara neden olmaktadır. Bu nedenle, fleksografi, ink-jet gibi baskılama yöntemlerinin kullanılabilirliği önem kazanmaktadır.

### 2.3.1. Elek Baskı Yöntemi

Eleklerin hazırlanmasının kolaylığı ve düşük fiyatları nedeniyle seramik uygulamalar için elek baskı yöntemleri oldukça uygundur. Şekil 2.1’de seramik elek baskılama sürecinin basamakları gösterilmektedir. Elek baskı yöntemleri, düz elek baskı, rotokolor, silikon silindir baskı yöntemleri olarak sınıflandırılabilir.

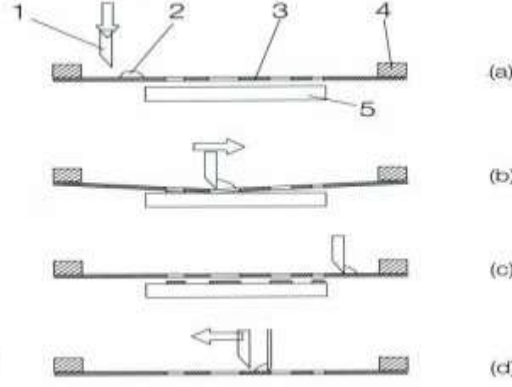


Şekil 2.1. Elek baskı yöntemi ile dekorlama işlem basamakları (Vari 2000).

#### ***Düz elek baskı***

Düz elek baskıda karo sabit kalırken süpürücü bıçak hareketlidir (Şekil 2.2). Pasta eleğin üstüne dökülür ve karonun üstüne şekil verilir. Pasta eleğin açık

gözeneklerinden geçip karo yüzeyine ulaşır. Bu makinelerde naylon, polyester veya çelik elekler kullanılır (Vari 2000).



1.Süpürücü bıçak, 2. Mürekkep ya da elek baskı pastası 3. Elek kenarı. 4. Cerceve. 5. Karo

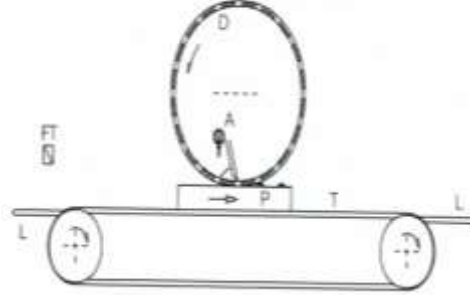
Şekil 2.2. Dekorlama da kullanılan düz elek baskı yöntemi (Vari 2000).

Bu yöntemin olumlu yanları, ucuz ve mekanik olarak kolay bir yöntem olmasıdır. Ancak, uygulama zaman alır, dekorasyonu tamamlayan farklı eleklerin sıraya konması zordur ve elekler sık sık temizlenmelidir. Ayrıca, karonun üzerine uygulanan basınçtan dolayı yaş bünyenin kolay kırılabilir olması gibi olumsuz yanları da mevcuttur. Bu dekorasyon tekniğinde kullanılan pastalar yüksek akma noktasına, yüksek viskoziteye sahip olmalıdır ve makine durduğunda pasta elek üzerinde yayılmadan, elek boşluklarından geçmeden kalmalıdır. (Sala 2006).

### **Rotokolor**

Döner silindir yönteminde, hem silindirik elek hem de karo hareketlidir. Silindir baskı eleklerin hazırlanmasında kolaylık sağlaması ve düşük maliyetli olmasından dolayı son yıllarda daha fazla tercih edilmeye başlamıştır (Şekil 2.3). Karo sabit hızla hareket ederken rotokolor da sabit bir hızla döner. Rotokolorun iç kısmında plastikten bir bıçak bulunur. Bu bıçak sayesinde karo ile temas sağlanmış olur ve dekorasyon işlemi uygulanır. Rotokolor karonun üzerindeyken, mürekkep lastik bıçak yardımı ile boşluklardan karo yüzeyine iletilir. Bu yöntem

sayesinde düz elekte olduğu gibi karoya herhangi bir baskı uygulanmaz böylece karoda deformasyon gözlemlenmesi engellenmiş olur (Sala 2006).



**Şekil 2.3.** Silindir baskı (rotokolor) aplikasyon yöntemleri (Vari 2000).

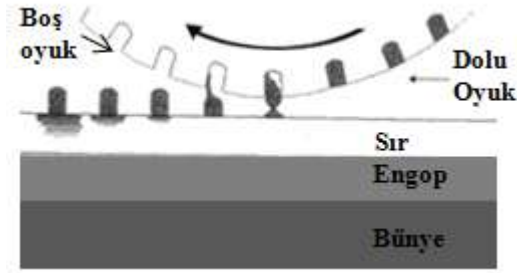
Bu yöntem daha iyi baskı görüntüsü vermesi, düşük elek aşınması sayesinde elek maliyetini azaltması (pastanın iyi reolojik ve iyi yağlama gücünden dolayı), eleklerin rahatlıkla temizlenebilmesi, karonun bant üzerinde ilerlerken düz elek baskı yöntemindeki gibi durmasına gerek olmaması ve silikon silindirlere oranla daha düşük elek ve makine maliyetine sahip olmasından dolayı avantajlıdır. Ancak, eleklerin çıkarılması ve sıraya dizilmesi uzun zaman alabilmektedir.

Rotokolor yöntemi için hazırlanan pastanın akma noktası ve viskozitesi yüksek olmamalıdır. Çünkü makine sadece tek lastik bıçağa sahiptir. Eğer viskozite çok yüksek olursa bu işlem çok zor olur ve dekorasyonda hatalara sebebiyet verir. Pasta iyi yağlayıcı özelliğe sahip olmalıdır ki eleklerin çabuk aşınması engellenmelidir. Ayrıca, düz elek baskı yönteminde elekler arası mesafe uzundur bazen bu mesafe 10 m kadar çıkabilir. Çünkü fiksatif kullanımı pastanın kuruma süresini uzatacağı için elekler birbirine yakın olursa baskı pastasının diğer eleğe yapışmasına neden olur. Rotokolorlarda bu mesafe azalacağı için (makine teçhizatına bağlı) reçineli medyum kullanılır. Bu sayede, fiksatif kullanımı kısmen veya tamamen elimine edilir. Bazen elek baskı makineleri karoya paralel çizgi hatalarına neden olabilir. Bu çoğunlukla lastik bıçağın titremesinden kaynaklanır. Bu tür hataların azaltılabilmesi için pastanın iyi yağlayıcı özelliğe sahip olması gerekmektedir.



### ***Silikon silindir baskı yöntemi***

Rotokolor sistemlere benzer yalnızca bu sistemde karo makine ile temas etmez ama yüzeye çok yakın olacak şekilde ayarlanır (Şekil 2.4). Eleğin deliklerinin elek baskı pastası ile tamamen doldurulması gerekir. İki bıçaklı sistemlerdir, biri pastayı boşluklara iterken (dışarıda) diğeri içerden fazlalıkları çıkarır (içerde) (Sala 2006).



**Şekil 2.4.** Silikon silindir yöntemi ile karoya baskı yapma yöntemi (Sala 2006).

Şekil 2.4.'de de görüleceği gibi karoya herhangi bir yük uygulamadığı için, karonun deformasyonu söz konusu değildir, dekorasyon silikon elek üstündeki deliklerden sağlanır ki buda oluşan son görüntüde belirsizlik olmasına neden olabilir. Bu yüzden çok ince hatlı dekorasyon uygulamalarında uygun değildir. Bu yöntemde kullanılacak olan pasta, düşük viskoziteye aynı zamanda uygun akma noktasına sahip olmalıdır.

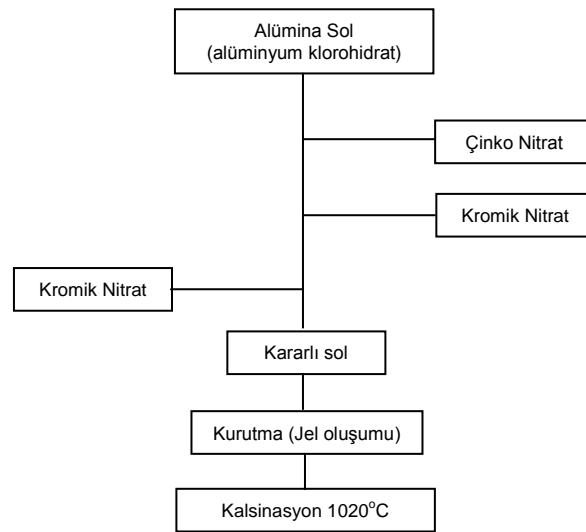
### **2.3.2. İnk-jet Dekorasyonu**

Gelişen marketle birlikte tüketici beklentilerinin de artmasıyla dekorasyonda özel teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır ve seramik karo üzerinde yüksek kalitede dekorasyon sağlayabilmek üzere özel dekorasyon teknolojileri geliştirilmektedir. Günümüzde “İnk-jet dekorlama” teknolojisi, yüksek kalitede dekor kontrolü sağlayabilmesi, standart renkte mürekkeplerin kullanımına izin vermesi ve sürekli sistem olması açısından her geçen gün daha da cazip hale gelmektedir.

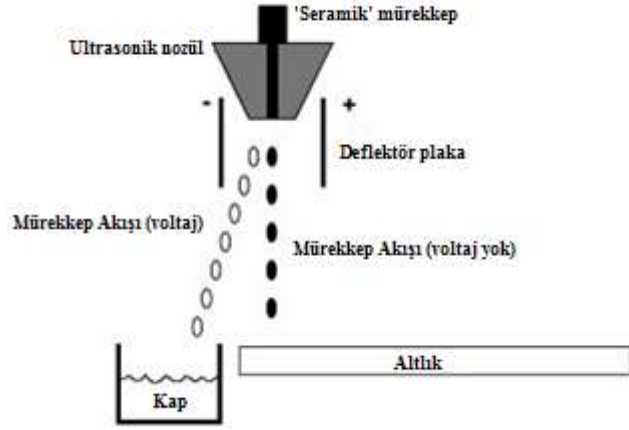
Bu teknikle dekorasyon mürekkebin milyonlarca mikro damlacıklarının elektronik olarak kontrol edilmesiyle yapılmaktadır. Günümüze kadar, ink-jet

baskılamada sıvı mürekkepler kullanılmıştır. Bu mürekkepler buhar ve yüzey gerilimlerinden çabuk etkilenmelerine rağmen viskozite problemi göstermezler. Hemen hemen Newtonian sıvı süspansiyonlarını yaratabilmek için ince öğütülmüş pigment süspansiyonlarının oluşturduğu mürekkepler geliştirilmeye çalışılmaktadır (Dondi 2006). Bu teknik, yüksek dekor kalitesi sağlayabilmesine rağmen geçmiş yıllarda mürekkep hazırlamada yaşanan renk solması, nozulların tıkanması gibi olumsuzluklar nedeniyle arka planda kalmıştır. Ancak son yıllarda nano boyutlu pigmentlerin üretiminin artmasıyla bu sorunlar aşılmış ve tekrar eski cazibesine kavuşmuştur.

Atkinson ve ark. (1997) tarafından sulu sol-jel prosesi sayesinde üretilen seramik mürekkeplerin sürekli ink-jet baskı yöntemi ile uygulanmasına dayalı bir araştırma yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada, nano boyutta  $ZnAl_2O_4$  mavi renkli inorganik pigment Şekil 2.5’de görülen metot uygulanarak sentezlenmiştir. Bu pigmentler ile hazırlanan mürekkeplerin yaklaşık altı hafta boyunca başlangıçtaki viskozite ve iletkenlik değerlerinin değişmediği mürekkebin bu süre içinde kararlılığını koruduğu gözlemlenmiştir. Kullanılan sürekli ink-jet baskılama yönteminde, nano boyuttaki seramik mürekkep ultrasonik bir delikten geçirilerek baskı uygulaması yapılmıştır. Şekil 2.6’da inkjet prosesinin uygulanmasına yönelik şematik gösterim sunulmuştur. Baskı istenmeyen bölgelere bilgisayar yardımı ile voltaj akımı uygulanarak mürekkep tanelerinin başka bir kaba aktarılması (geri dönüşümlü) sağlanmıştır (Atkinson 1997).



**Şekil 2.5.** Sulu Sol-gel yöntemi ile hazırlanan  $ZnAl_2O_4$  seramik pigmentinin akış şeması (Atkinson, 1997).



Şekil 2.6. Sürekli ink-jet baskı sürecinin şematik gösterimi (Atkinson 1997).

## 2.4. Mürekkep ve Elek Baskı Pastaları

“Elek baskı pastası” terimi genelde katı malzemelerin medyum içerisinde oluşturduğu viskoz süspansiyonun pasta kıvamında olmasından dolayı kullanılır. Elek baskı pastaları;

- Seramik tozlardan oluşan pasta bazı
- Bir veya daha fazla seramik pigmentler ve
- Elek baskı medyumunu içerir.

Bu ilavelerin oranı sının uygulama tipine, renk şiddetine bağlıdır. Benzer şekilde reolojik özellikleri dekorasyon tekniğinin seçiminde önemlidir. Bu yüzden, elek baskı hammaddeleri, medyumunu ve pigmenti uygulamaya yönelik olarak belirlenmelidir (çift pişirim, tek pişirim, porselen karo vb.). Pişirimden sonraki sonuç rengi pigmentin yapısına, termal döngüye (pişirim sürecine), elek baskı pastasındaki pigment konsantrasyonuna ve elek baskı hammaddeleri ile pigment etkileşimlerine bağlıdır (Sala 2006).

### 2.4.1. Elek Baskı Medyumunu

Medyum elek baskı pastasının sıvı kısmını oluşturur ve elde edilecek pastanın ideal reolojik özelliklerin elde edilmesinde önemli rol oynar. Elek baskı

pastası ve pigmentler pastanın reolojik özelliklerini etkiledikleri için uygun kimyasal, fiziksel ve estetik özelliklerine göre seçilmelidirler. Medyum bitmiş ürüne zarar vermeden fırında uzaklaşmalıdır. Bu nedenle, medyum seçiminde;

- Pişirim rejimine
- Dekorasyon tekniğine
- Proses koşullarına (sıcaklık, dekorasyon cihazları arasındaki mesafeye, uygun fiksatif kullanımına) dikkat edilmesi gerekmektedir.

Elek baskı medyum su ile uyumlu organik malzemeler içermeli, gerekli reolojik özelliği sağlamalı ve süreç basamağı boyunca sabit kalmalıdır. Bilinen en uygun ve en ucuz medyum sudur. Medyum olarak su kullanılmasının aşağıda belirtilen olumlu yönleri mevcuttur:

- Kuruma zamanını kontrol eder.
- Kaynama noktasını ve viskoziteyi düşürür.
- Reçinelerin dağıtılmasında en etkili çözücüdür.
- Elek baskı pastasının organik içeriğini azaltır, bu sayede sır hatalarını azaltır.

Fakat sadece su kullanımı sır pastasında bazı sorunlar ile karşılaşılmasına sebebiyet verir (Sala 2006):

- Oldukça düşük viskozite sahip olan sır pastası sıvı ile katı parçacıkların birbirinden ayrılmasına sebebiyet verir diğer bir deyişle sedimantasyon problemine yol açar.
- Katı aglomerasyonların oluşmasına neden olur.
- Hızlı buharlaşması viskozite ve yoğunluğun kontrolsüz artışına sebebiyet verir ki buda mürekkebin elek baskı makinesinin eleklerinde veya silikon silindirlerde boşlukların tıkanmasına neden olur.
- Düşük yağlama özelliği ki buda eleklerin aşınmasına sebebiyet verir.

Belirtilen sebeplerden dolayı ticari medyumlar genelde glikoller veya poliglikollerden oluşur ve ideal medyum özelliklerini elde etmek için tercih edilirler (Sala 2006). Glikoller, -OH grubu içeren kimyasal ürünlerdir. Genelde medyum hazırlamada en çok kullanılan glikoller şunlardır;

- Etilen glikoller: monoetilen glikol (MEG), dietilen glikol (DEG) ve tetraetilen glikoller (TEG).
- Propilen glikoller: monopropilen glikol (MPG), dipropilen glikol (DPG),
- Eter glikoller

Etilen glikollerle kıyaslandığında, MPG düşük yüzey gerilimine sahiptir ve bu yüzden yüksek ıslatma gücü sağlar. Propilen glikoller etilen gruplarından daha yüksek viskoziteye sahiptirler. Bunun sebebi, daha uzun polimer zincirine sahip olmalarından yani daha yüksek moleküler ağırlığa sahip olmalarından kaynaklanır. Genelde, poliglikollerin zincir uzunlukları arttıkça buhar gerilmeleri düşer ve kaynama noktası yükselir (Sala 2006).

Dekorasyonda glikoller ve poliglikollerin sağladığı temel özellikler aşağıda özetlenmiştir:

- Düşük yüzey gerilimine sahiptirler ve bu sayede seramik tozlarını iyi dağıtma kapasitesine sahiptirler.
- Sudan daha yüksek vizkoziteye sahiptirler.
- Buhar gerilimini düşürürler ve kaynama noktasını arttırırlar. Bu sayede sıra zarar vermeden uzaklaşırlar.
- Mekanik parçaları ile eleğin temas ettiği yerlerde yağlayıcı özellik sağlayarak aşınmayı azaltırlar.
- Uygulama boyunca düşük buhar basınçları sayesinde mürekkebin kararlı kalmasını sağlarlar.
- Glikoller su içinde çözündükleri için makine ve ekipmanlar başka bir çözücüye gerek duymadan su ile kolayca temizlenebilir.

Medyum olarak glikoller birçok olumlu özelliklere sahip olmasına rağmen bazı kısıtlamalarda söz konusudur:

- Elek baskı pastasının kompozisyonundaki organik konsantrasyonun artması pişirme sonrası karoda hataların gözlemlenmesine yol açabilir. Glikollerin yüksek molekül ağırlıklarından dolayı yüksek organik içeriğine sahiptirler. Düşük konsantrasyonlarda üründe hataya sebep olmadan çabuk uzaklaşırlar ancak glikollerin miktarı arttıkça üründe hata gözlemlenmesi mümkündür.
- Bazı glikoller toksin özelliğe sahiptir. Sadece DEG ve MEG ağız yolu ile temas edildiğinde zararlı olduğu belirtilmiş diğerleri için herhangi bir tanı konulmamıştır.
- Düşük buhar gerilimlerinden ve zayıf seramik bünyeye zayıf absorplanma kapasitelerinden dolayı uzun kuruma zamanının gözlemlenmesine yol açarlar. Kuruma zamanın fazla uzamasıyla ilk elek baskı dekorasyonundan sonra arka arkaya gelen dekorasyonlarda pastaların birbirine yapışmasından dolayı kirlilik gözlemlenebilir.
- Uzun kuruma sürelerinden dolayı dekorlama aletleri birbirine yakın olarak kullanılamaz.

Mürekkep hazırlanırken medyumun özelliklerini geliştirmek ve reolojiyi düzenlemek amacıyla çeşitli ilaveler yapılır. Bu ilaveler aşağıda özetlenmiştir:

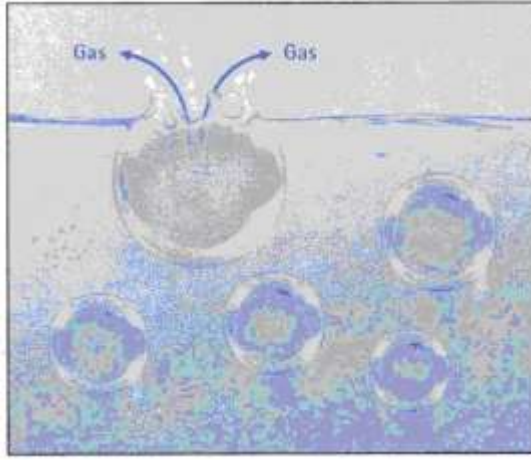
**Reçineler:** Polimerik makromoleküllerdir, doğal, yarı sentetik (CMC) veya sentetik (poliakrilik tipi karboksil polimerler) olabilirler. Medyumun reolojisini geliştirmek ve bağlanma kapasitesini arttırarak katı parçacıkların yüzeyden çıkmasını engellemek gibi iki önemli fonksiyona sahiptirler. Doğal ve yarı sentetik reçineler hem ucuzdur hem de köpüklenme eğilimi azdır. Fakat doğal kökenli oldukları için bakterilerin yaşamasına elverişli ortam yaratırlar. Diğer bir yandan sentetik reçineler, mikroorganizmalara karşı dirençlidirler. Reçinelerin suda dağılmalarını kolaylaştırmak için emülsiyon yapıcı maddeler kullanılabilir (Sala 2006).

Reçine ilavesi ile elek baskı pastalarının plastik veya pseudoplastik tip reolojik davranış göstermesi sağlanabilir bu sayede orijinal tasarımda daha yüksek kalitede tekrar üretilebilir şekiller oldukça kullanışlı olur. Çünkü reçineler, elek baskı pastasının kuruma süresini etkiler, bu süre yüzde reçine miktarı ile veya reçine çeşidi ile ayarlanabilir (Sala 2006).

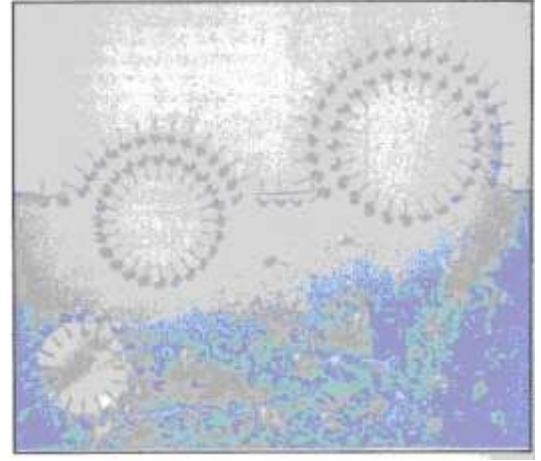
İlk ve son dekorasyon arası mesafe ve çok sıcak karo olması halinde reçine kullanımı ile kuruma süresi kısalmır bu yüzden fiksatif kullanımı bu süreyi ayarlamak için uygun olur.

**Süspansiyon Ajanları:** Elek baskı pastaları saklama boyunca segragasyonu engellemek için kullanılır (Sala 2006). Renk verici seramik-pigment süspansiyonlarının otomatik makinelerde kullanımı sırasında aynı özellik göstermesi için yani pigmentlerin süspansiyon içinde homojen olarak dağılmış durumda kalabilmesi için bu maddeler pasta kompozisyonuna ilave edilir. Süspansiyon ajanları pastanın reolojisini kontrol altında tutmak, iyileştirmek ve en önemlisi akma noktasını arttırmak için tercih edilir. Süspansiyon ajanları, reçineleri, tuzları içerir.

**Yüzey aktif maddeler ve köpük engelleyiciler:** Pompaların mekanik hareketleri ve karıştırıcılar baloncuk oluşturma eğilimindedirler (Şekil 2.7). Köpük oluşumları, glikoller, yüzey aktif maddeler ve emülsiyonlaştırıcıların varlığında artar. Baloncuklar düşük yoğunluğa sahip oldukları için yüzeye doğru hareket ederler. Bu durum herhangi bir sorun yaratmaz. Fakat glikollerin kullanımı ile baloncuklar kararlı köpükler oluşturabilirler bunu önlemek için yüzey aktif maddeler kullanılır. Bu baloncuklar, sıvı gaz ara yüzeyinde yüzey aktif madde moleküllerince (Şekil 2.7) çevrelenir (yüksek yüzey gerilimine sahip). Bu durumda, yüzey aktif maddelerin elektrostatik itici kuvvetleri sayesinde köpüklerin toplanması engellenir. Köpük engelleyiciler hava yüzeyindeki makro köpükleri kırarak direk olarak yok eder (Şekil 2.8) (Sala, 2006).

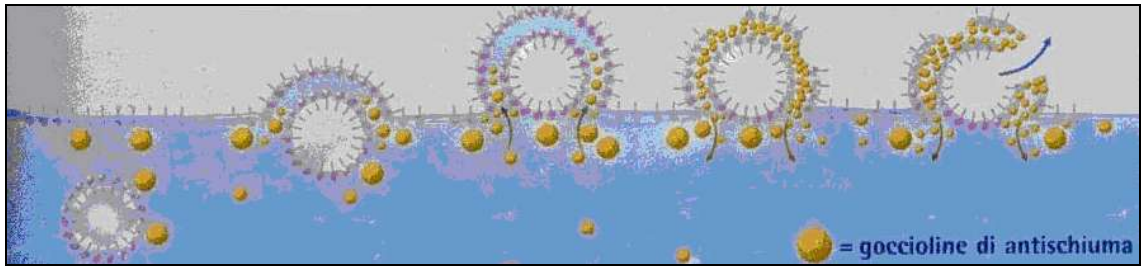


(a)



(b)

Şekil 2.7. a) yüzey aktif madde içermeyen sıvıda köpük oluşumu ve b) yüzey aktif madde içeren sıvıda kararlı köpük oluşumu (Sala 2006).



Şekil 2.8. Köpük engelleyicilerin köpük kırma yöntemi (Sala 2006).

**Bakteri Oluşumunu Engelleyiciler:** Medyumun fiziksel ve kimyasal özelliğini medyumun geliştirerek bakterilerden koruması sağlanır. Doğal reçine temelli ilaveler bakterilerin bulunması için birer yiyecek kaynağı oluşturur, bunu engellemek için biyosidlerin kullanımı gerekebilir. Biyosidler mikroorganizmaların yetişmesine izin vermeyen sentetik bileşiklerdir (Sala 2006).



### 3. KOLOİDAL KARARLILIK VE SULU ORTAMDA YÜZEY YÜKLENME MEKANİZMALARI

Tez kapsamında pigment tozları ile sulu veya susuz medyum kullanılarak hazırlanan mürekkeplerin kararlılığının belirlenmesi amaçlandığından bu bölümde koloidal kararlılık ve sulu ortamda yüzey yüklenme mekanizmaları detaylı olarak ele alınmıştır.

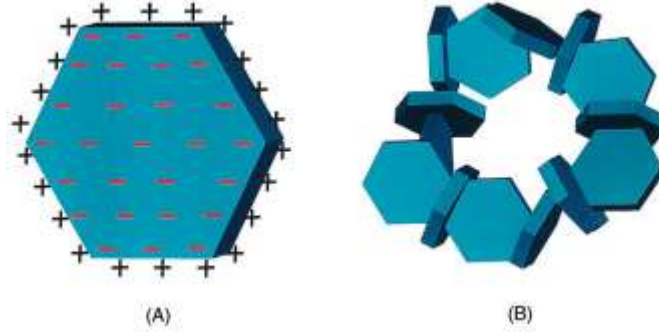
#### 3.1. Koloidal Kararlılık

Koloid terimi  $10^{-3}$  – 1 mikrona kadar değişen tane boyutundaki bir veya daha fazla bileşenden oluşan sistemlerdir. Koloidal sistemler iki fazlı sistemler gibi davranırlar yani heterojenlerdir. Tane ile dağıtıcı ortam arasındaki temas alanı oldukça yüksek olduğundan ara yüzey veya yüzey kuvvetleri sistemin kararlılığını etkilemektedir.

Koloidal dispersiyonların en önemli fiziksel özelliği partiküllerin agrega oluşturma eğiliminde olmalarıdır. Agregasyonun temel nedeni, partiküller arasındaki (uzun mesafe kuvvetleri olan) Van der Waals çekme kuvvetleridir. Bu durumu önlemek ve kararlılığı sağlamak için aynı miktarda (uzun mesafe) itici kuvvet gerekir. Temel olarak stabilizasyon (kararlı hale getirme), elektrostatik (yani benzer yüklenmiş elektriksel çift tabakaların çakışması) ve polimerik olarak sağlanabilir. Polimerik ve/veya yüzey aktif maddelerin (surfactant) ilavesi kararlılığı çeşitli mekanizmalar ile etkiler (Shaw 1992).

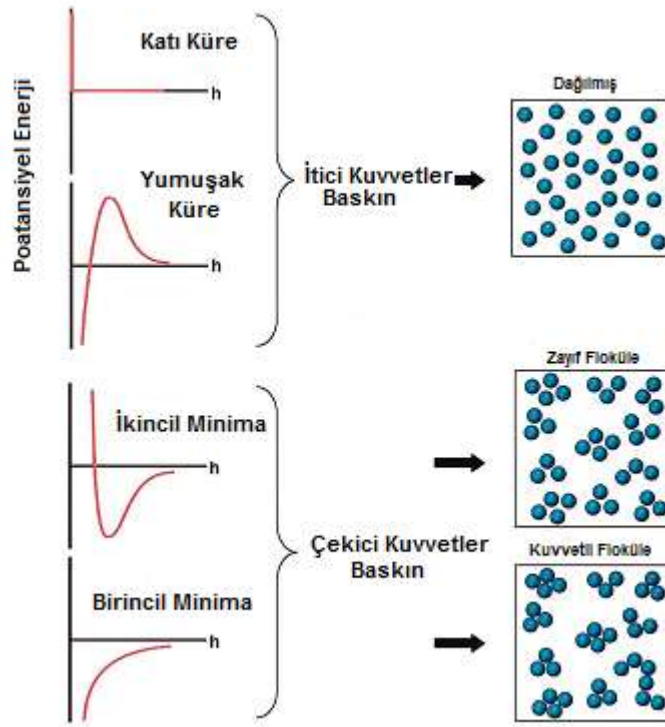
Koloidal dispersiyonların karakteristik özelliklerinden biri, içerdiği partiküllerin yüksek alan/hacim oranına sahip olmalarıdır. Dağıtılmış faz ile dağıtıcı ortam arasındaki ara yüzeylerde, adsorbsiyon ve elektriksel çift tabaka etkileri gibi karakteristik yüzey özellikleri mevcuttur ve sistemin bir bütün olarak fiziksel özellikleri üzerinde çok önemli rol oynarlar. Partikül-partikül ve partikül dağıtıcı ortam etkileşimleri temelde ara yüzeyin birkaç moleküler tabaka kalınlığındaki kısmında bulunan malzeme tarafından belirlenir (Lewis 2000). İlk çalışılan koloidal sistem kil-su sistemidir. Kil partikülleri tabakalı yapısından

dolayı su içinde atıldıkları zaman yüzeyleri negatif, kenarları ise pozitif olarak yüklenir. Şekil 3.1’de kil sisteminin yüzeyinin nasıl yüklendiği gösterilmektedir.



**Şekil 3.1.** Su içindeki **a)** tek bir kil tanesinin ve **b)** zıt yüklerden dolayı oluşan çekim kuvveti sonucu topaklanmış kil tanelerinin şematik gösterimi (Lewis 2000).

Arayüzey kuvvetlerinin etkisiyle koloidal süspansiyonlar dağıtılmış, zayıf flokule veya kuvvetli flokule (koagule) olmuş durumlarda bulunabilirler. Şekil 3.2’de her üç sistemin şematik gösterimi bulunmaktadır. Dağıtılmış sistemde taneler süspansiyon içinde birbirini iterek ayrık bir durumda bulunmaktadır. Zayıf flokule olmuş sistemde taneler ikincil minimumun değer bölgesinde floklar oluşturmuş bir durumdadır. Fakat sistemin flok oluşturabilmesi için hacimce oran jelleşme noktasından düşük olmalıdır ( $\Phi < \Phi_{jel}$ ). Bu durumda, agrega olmuş partiküller arasında bir denge ayrılık mesafesi oluşur. Diğer halde, partikül agregaları birincil minimum değer bölgesine girer ve kuvvetli floklar (koagule olmuş sistem) meydana gelir.

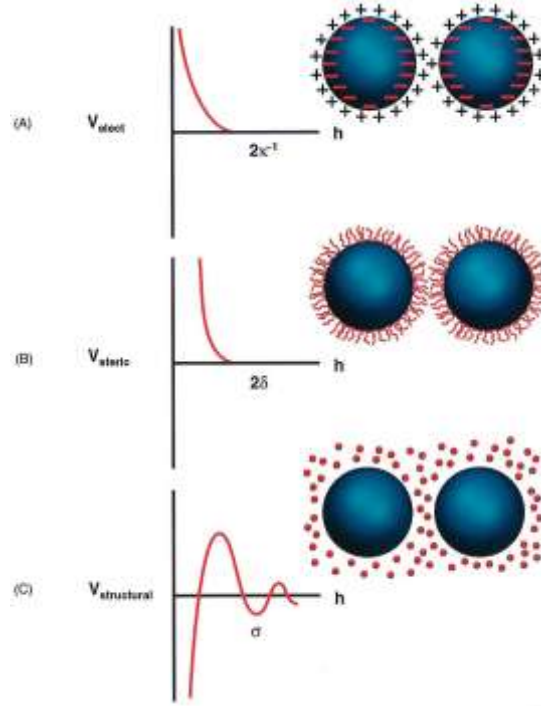


**Şekil 3.2.** Toplam potansiyel enerji ve sonuç süspansiyonun yapısı arasındaki ilişkinin şematik gösterimi (Lewis 2000).

Koloidal kararlılık toplam potansiyel enerji ile ifade edilebilir:

$$V_{top} = V_{vdW} + V_{elekt.} + V_{sterik} + V_{yapısal} \quad (3.1)$$

$V_{vdW}$  partiküller arasındaki van der Waals etkileşimlerinden dolayı meydana gelen çekici kuvvetlerdir,  $V_{elekt.}$  yüzeyleri aynı yüke sahip tanelerin elektrostatik etkileşimlerinden dolayı oluşan itici potansiyel enerji,  $V_{sterik}$  polimerik ilavelerin tanenin yüzeyine adsorbe olması sonucu meydana gelen itici potansiyel enerjidir ve  $V_{yapısal}$  adsorbe olmuş parçaları içermeyen çözeltide oluşan potansiyel enerji olup süspansiyonun kararlılığını artırır veya azaltır. Şekil 3.3’de potansiyel enerji ve mesafeye karşılık tanelerin etkileşiminin nasıl olduğu gösterilmektedir.



**Şekil 3.3.** Potansiyel enerji ve uygun mesafe değerleri arasındaki **a)** elektrostatik, **b)** sterik ve **c)** yapısal ilişkinin şematik gösterimi.  $\kappa^{-1}$  çift tabaka kalınlığı,  $\delta$  polimerik tabakanın kalınlığı ve  $\sigma$  depletant çapı (Lewis 2000).

### 3.1.1. Elektriksel Çift Tabaka

Elektriksel çift tabaka genelde iki tabakadan oluşmuştur: iyonların elektriksel kuvvetler ve termal hareketlerin etkisi ile yayıldığı difüz kısım ve adsorblanmış iyonları içeren iç tabaka (partikül yüzeyine yakın olan kısım) (Şekil 3.4). Sistem ortalama iyon konsantrasyonu açısından nötr ise şekil 3.4’de görüldüğü gibi bir elektrik potansiyel dağılımı söz konusu olacaktır.

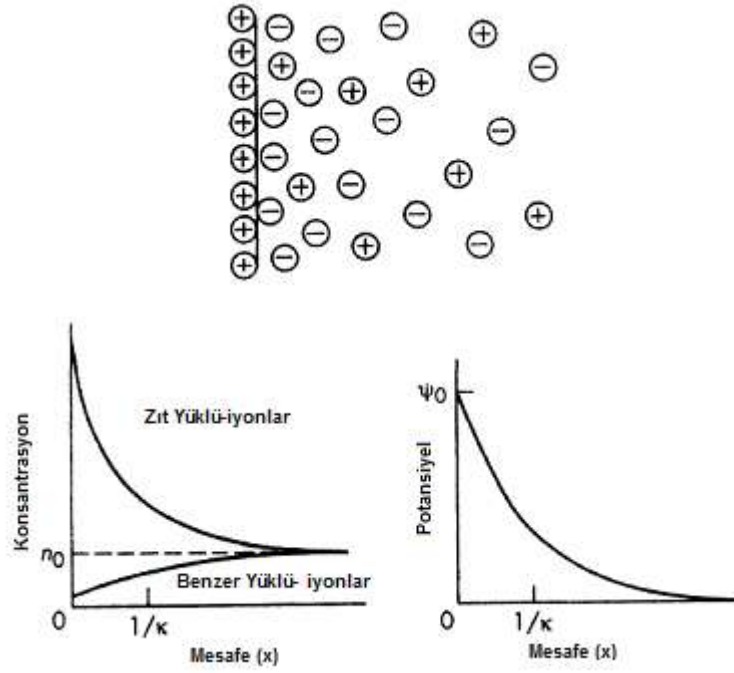
#### a) Difüz Kısım (Gouy-Chapman modeli)

Model aşağıdaki kabulleri yapmaktadır:

Çift tabakanın, difüz kısmı için en basit kantitatif işleyiş, Gouy (1910) ve Chapman (1913) tarafından aşağıda açıklanan sistemdir (Myers, 1999). Bunun için;

- Yüzey sonsuz uzunlukta düz ve homojen şarjlı olarak kabul edilir.

- Çift tabakanın difüz kısmındaki iyonlar, Boltzman dağılımına uyan nokta şarj olarak görülür.
- Çözücü, çift tabakaya sadece dielektrik sabiti üzerinden etki eder.
- İyonların  $z =$  iyon yükü simetrik olarak alınmalıdır.



Şekil 3.4. Difüz elektrik çift tabakanın şematik gösterimi (Shaw 1992).

Yüzeyden itibaren şarj dağılımı aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir:

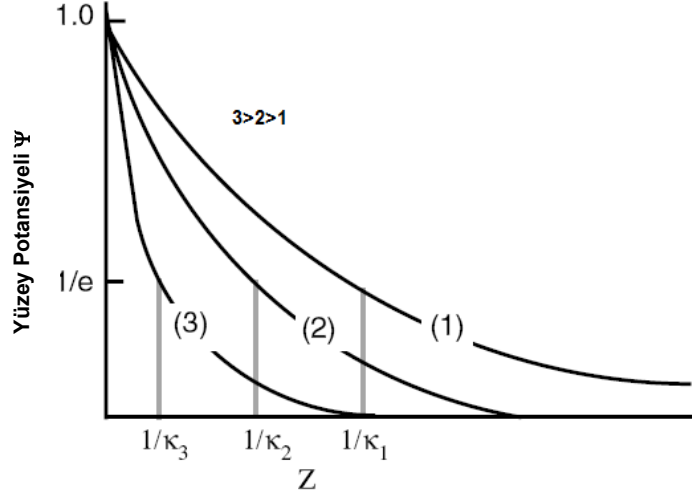
$$\Psi = \Psi_0 \exp(-\kappa x) \quad \kappa = \left( \frac{2e^2 n_0 Z^2}{\epsilon k T} \right)^{1/2} \quad n_0 = N_A c \quad \kappa = \left( \frac{2e^2 n_A c Z^2}{\epsilon k T} \right)^{1/2}$$

$$s = \left( \frac{2e^2 n_A}{\epsilon k T} \right)^{1/2} \quad \kappa = s^{1/2} (c z^2)^{1/2} \quad (3.2)$$

Burada  $N_A =$  Avagadro sayısı,  $e =$  elektron yükü,  $c =$  elektrolit konsantrasyonu,  $\epsilon =$  permittivity ( $=\epsilon_r \epsilon_0$ ),  $z =$  şarj numarası (örneğin, NaCl için  $z=1$  ve  $MgSO_4$  için  $z=2$ )'dir.

Şekil 3.5'de görüldüğü gibi artan elektrolit konsantrasyonu  $\kappa$ 'yı artırmakta ve dolayısı ile  $1/\kappa$  (bu değer yaklaşık olarak bu bir partikül etrafındaki şarj bulutunun boyutuna eşittir ve aynı zamanda difüz tabakanın kalınlığı olarak

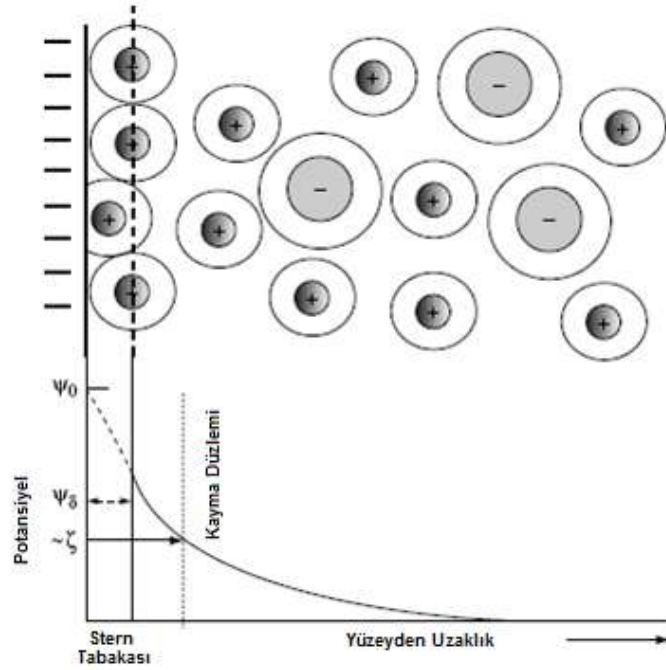
adlandırılır) azalmaktadır. Ayrıca, potansiyel yüzeyden olan mesafe ile exponansiyel olarak değişmektedir (Myers 1999).



Şekil 3.5. Konsantrasyonun çift tabaka kalınlığına etkisi (Myers 1999).

#### b) İç Kısım (Stern modeli)

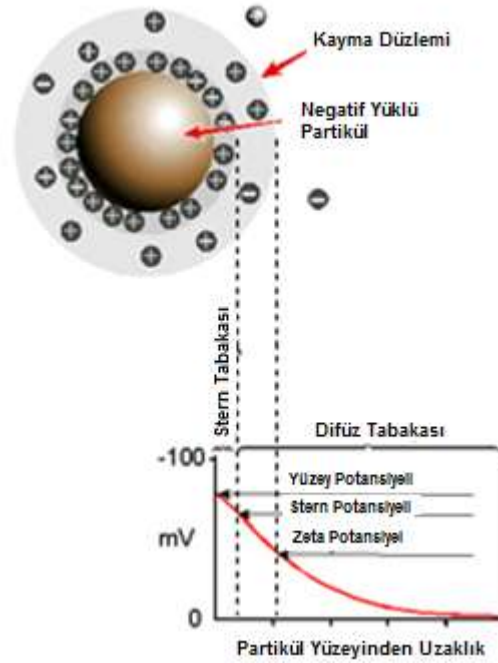
İyonların belirli bir boyutu vardır ve bu da difüz tabakanın iç sınırını sınırlar. Çünkü bir iyon bir yüzeye ancak hidrate olmuş iyon çapı kadar yaklaşabilir. Stern modeline göre çift tabaka, bir düzlem (stern düzlemi) tarafından ayrılmış iki kısımdan oluşmuştur ki bu düzlem yüzeyden hidrate olmuş iyon çapı kadar mesafededir (Şekil 3.6). Spesifik olarak adsorbe olmuş iyonların (zıt yüklü iyonlar) ise merkezi Stern düzlemi ile yüzey arasındaki yani stern tabakası içindedir. Çünkü iyonlar en azından yüzey tarafında hidrolize olabilir. Zıt yüklü spesifik iyon adsorbsiyonu söz konusu olduğunda şematik yüzey ve şarj dağılımı Şekil 3.6'da sunulmuştur.



Şekil 3.6. Stern modeli (Goodwin, 2004).

### c) Zeta Potansiyeli

Partikülü çevreleyen sıvı difüzyon ve Stern tabakası olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Difüzyon tabakası içinde iyonlar ve partikül kararlı bir yapı oluşturur. Partikül uygulanan voltajla ya da yer çekiminin etkisiyle Brownian hareketini gerçekleştirerek hareket ettiğinde iyonlar da partikülle birlikte hareket eder. Belli bir uzaklıkta iyonlar partikülün çekici kuvvetlerinin etkisinden kurtulur ve hareket edemez hale gelirler işte bu yüzey kayma düzlemi olarak adlandırılır (Şekil 3.7). Kayma düzleminde oluşan potansiyele ise **Zeta Potansiyeli** denir. Zeta potansiyeli dağıtıcı ortam ve partikül yüzey özelliklerine göre değişen bir değere sahiptir (Cosgrove 2005 ve Pashley 2004). Zeta potansiyelinin şiddeti sistemin kararlılığı hakkında bilgi verir. Sistemdeki bütün partiküller negatif ya da pozitif zeta potansiyel değerine sahipse birbirlerini iterek sistemi kararlı hale getirir. Diğer yandan düşük zeta potansiyel değerine sahip partiküller birbirlerini itecek kadar yeterli kuvvete sahip olmadığından bir araya gelerek flokülasyonu meydana getirirler.



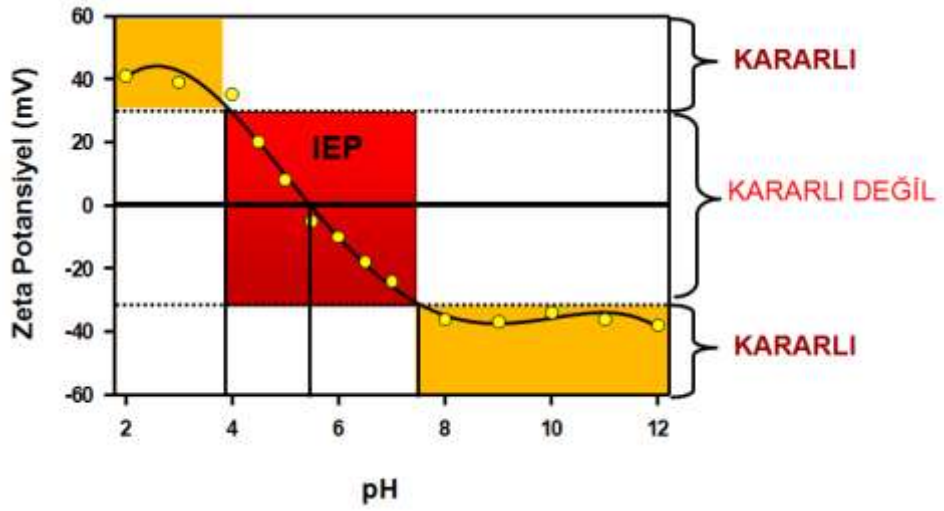
Şekil 3.7. Elektriksel çift tabaka kalınlığına göre değişen potansiyel (http 1)

Zeta potansiyeli etkileyen parametreler aşağıda özetlenmiştir:

**pH;** sulu bir ortamda numunenin pH'ı zeta potansiyeli etkileyen en önemli etkenlerden biridir. Tek başına zeta potansiyel değeri yerine pH'la değişimine göre sistemin kararlılığına karar verilmektedir. Zeta potansiyeli eksi değere sahip bir çözeltiye alkali eklendiğinde zeta potansiyel eksi yönde artacaktır ve partiküller daha çok eksi yükü yükleneyecektir. Asit eklendiğinde ise yük değeri nötre ulaşacaktır. Daha fazla asit eklenmesi yüzey yükünü artı değere ulaştırır. pH-zeta potansiyel dağılımı düşük pH'larda artı olurken yüksek pH'larda sıfır ve eksi olacaktır. Zeta potansiyel eğrisinin pH eksenine kesiştiği nokta izoelektrik noktası olarak adlandırılmaktadır (Şekil 3.8). Şekildeki örneğe göre izoelektrik noktası yaklaşık pH 5.7'e denk gelmektedir. pH; 4'ten az ve 8'den fazla iken sistem kararlı durumdadır.

**İletkenlik;** elektriksel çift tabaka kalınlığı, çözültideki iyon konsantrasyonuna bağlıdır ve ortamın iyonik mukavemeti ile hesaplanabilir. İyonik mukavemetin artışıyla çift tabaka sıkışır. Sistemdeki iyonların değerliği de aynı zamanda çift tabaka kalınlığını değiştirir. İyonların değerliğinin fazla olması elektriksel tabakayı daha fazla sıkıştırır (Myers, 1999).

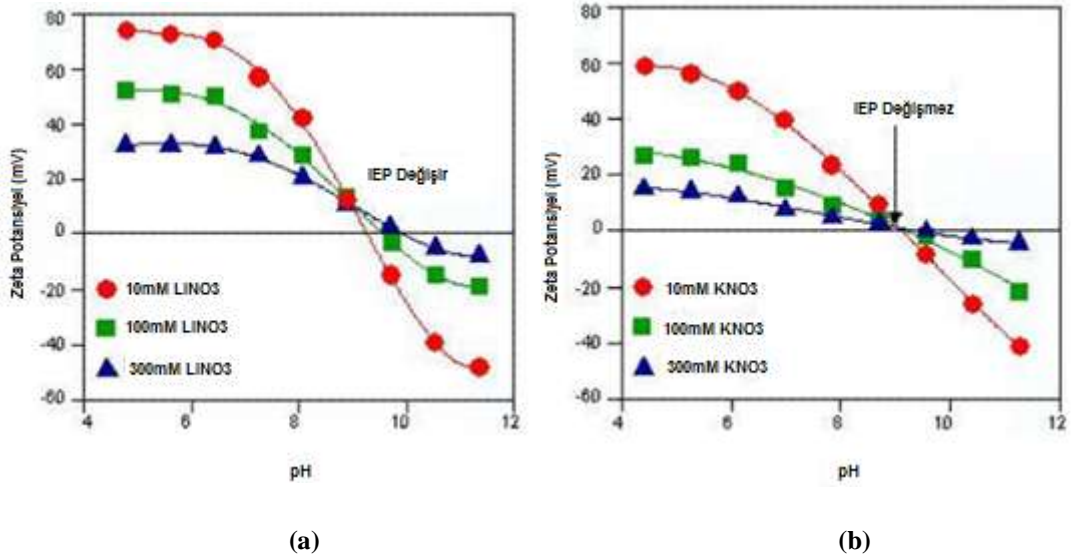




Şekil 3.8. Zeta potansiyel-pH değişimi (http1).

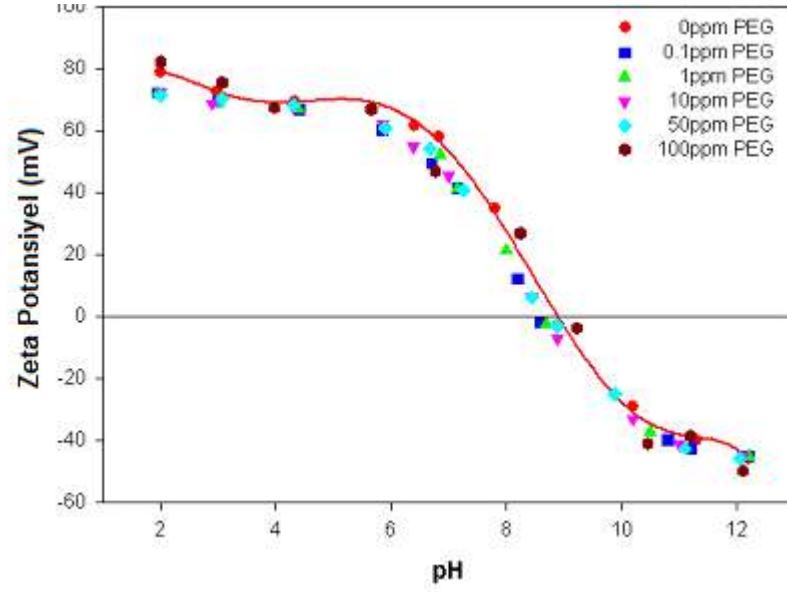
İnorganik iyonlar yüklü yüzeylerle iki şekilde etkileşir (Şekil 3.9) (http 1),

- Spesifik olmayan iyon adsorpsiyonu: izoelektrik nokta üzerinde etkisi yoktur.
- Spesifik iyon adsorpsiyonu: izoelektrik noktayı değiştirir.

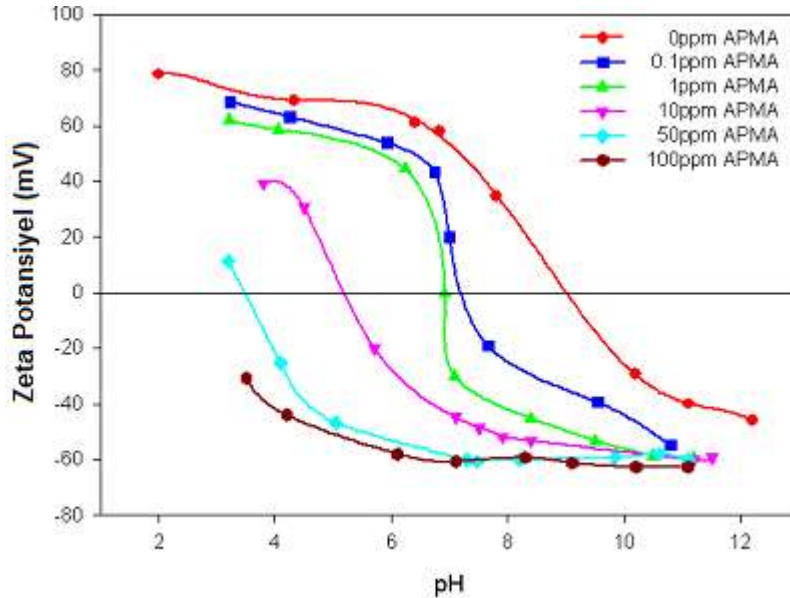


Şekil 3.9. (a)  $\text{LiNO}_3$  ilaveli  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisteminde spesifik iyon adsorpsiyonu (izoelektrik nokta değişir) (b)  $\text{KNO}_3$  ilaveli  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisteminde spesifik olmayan iyon adsorpsiyonu (izoelektrik nokta değişmez) (http1).

Saravanan ve Subramanian'ın (2005) yaptığı çalışmalarda,  $Al_2O_3$ 'in yüzeyine farklı konsantrasyonlarda polietilen glikol (PEG) ve ticari adı Darvan C olan amonyum polimetakrilat'ın (APMA) adsorpsiyonu incelenmiş ve bu sistemlerde spesifik ve spesifik olmayan iyon adsorpsiyonunun olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.10).



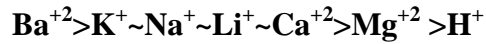
(a)

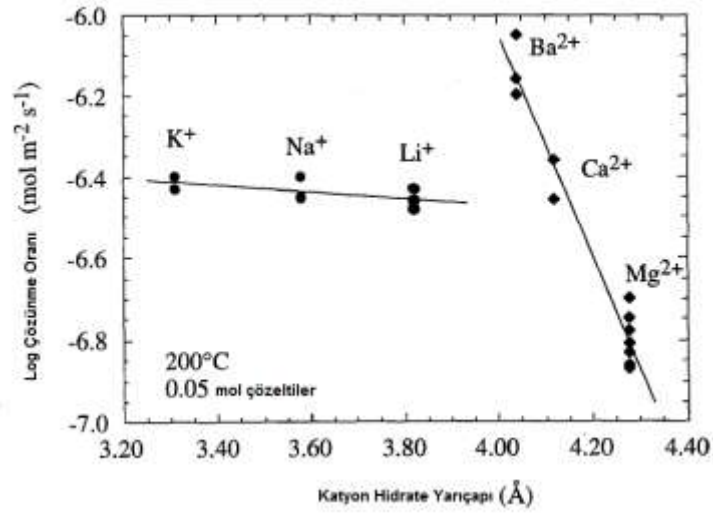


(b)

**Şekil 3.10.** Alüminyum oksite farklı konsantrasyonlar da (a) PEG (spesifik olmayan iyon adsorpsiyonu) (b) APMA (spesifik iyon adsorpsiyonu) ilavesinin etkisi (Saravanan, 2005).

**Bileşenlerden Birinin Konsantrasyonu;** farklı bileşenlere sahip sistemlerde ortak bir davranıştan söz edilememektedir. Dove ve ark. yaptığı çalışmada toprak alkali kationların kuvars'ın çözünme kinetiğine etkisi incelenmiş ve mineral-çözelti ara yüzeyinde meydana gelen iyon değişimiyle çözünmenin gerçekleştiği belirtilmiştir (Dove, 1997; Dove, 1999). İlave edilen MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, LiCl, KCl ve NaCl tuzlarının kuvars'ın çözünme oranına etkisi sırasıyla aşağıda ki gibi olduğu bulunmuştur. Kation değişimi ile meydana gelen çözünme mekanizması **proton-promoted dissolution** olarak adlandırılmaktadır. Şekil 3.11'de kationların hidrate yarıçapına bağlı olarak kuvars'ın çözünme grafiği verilmiştir. Hidratasyon derecesi yüksek değerlikli iyonlarda daha fazladır (H<sup>+</sup> hariç). Eğer benzer yüklü iyonlar ise küçük iyon çapına sahip olan iyonun hidratasyon eğilimi daha yüksektir. Yüksek hidratasyon derecesine sahip olan iyonlar yani küçük iyonların elektriksel yükü fazla olduğundan katı partikül yüzeyine daha çok adsorplanma eğilimindedir. Bu durum, Hofmeister serisi ile açıklanır. Sistemlerin kararlılığı sağlamak için genelde bu seri kullanılır. Ancak, bu iyonların çözünmeye etkisi çok bilinmemektedir. Her ne kadar, yapılan çalışmalarda hidrate yarıçapı çözünme ile ilişkilendirilemese de hidratasyon serbest enerjisi ve çözünme arasında ilişkilendirilme kurulabilir. Tablo 3.1'de Ba<sup>+2</sup> iyonunun en yüksek hidrate olma serbest enerjisine ve en düşük hidrate yarıçapına sahip olduğu gösterilmektedir. Buna bağlı olarak iyonların kuvars'ın çözünmesini hangi sırayla arttırdığı görülmektedir.





Şekil 3.11. Kation hidrate yarıçapının çözünme oranına etkisi (Dove, 1997).

Tablo 3.1. Kationlar ve çözünme özellikleri (Dove, 1997).

Kation	Hidrate Yarıçapı $r_{hy}$ (Å <sup>0</sup> )	Kation Hidrate Olma Serbest Enerjisi $\Delta g_{hy}^2$ (Kj/Mol)	Çözücü Değişim Frekansı $k_{ex}^3$ (1/s)	Adsorpsiyon Sabiti $K_{ad}^4$
<b>Çift Değerlikli</b>				
<b>Mg<sup>+2</sup></b>	4.28	273.9	$10^{5.2}$	$10^{-6.2}$
<b>Ca<sup>+2</sup></b>	4.12	586.8	$10^{8.5}$	$10^{-5.9}$
<b>Ba<sup>+2</sup></b>	4.04	~877	$10^{9.3}$	$10^{-5.8}$
<b>Tek Değerlikli</b>				
<b>Li<sup>+</sup></b>	3.82	579	$10^{8.8}$	$10^{-7.4}$
<b>Na<sup>+</sup></b>	3.58	678.9	$10^9$	$10^{-7}$
<b>K<sup>+</sup></b>	3.31	752.8	$10^{9.2}$	$10^{-6.9}$
<b>Silika</b>	-	-	-	-
<b>H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	-	-	$10^{0.52}$	-

### 3.2. Yüzey Çözünme Mekanizmaları

Birçok oksit katı yüzey, su veya sulu süspansiyonlar ile temas ettiğinde yüzeylerinde bir çeşit yüzey yükü oluşur. Her zaman meydana gelen bu yükün şiddeti düşük veya yüksek olabilir. Makroskopik sistemlerde, bu yüzey yükünün varlığı ya da yokluğu gözden kaçırılabilir. Ancak, koloid ve ara yüzeylerin mikroskopik dünyasında çok küçük bir yüzey yükünün varlığı bile elektrokinetik özelliklerin veya kararlılığın etkilenmesine neden olur. Bu nedenle, tez kapsamında inorganik pigmentlerden oluşan seramik mürekkeplerin, koloidal özelliklerinin incelenmesi ve kararlılığını etkileyen parametrelerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

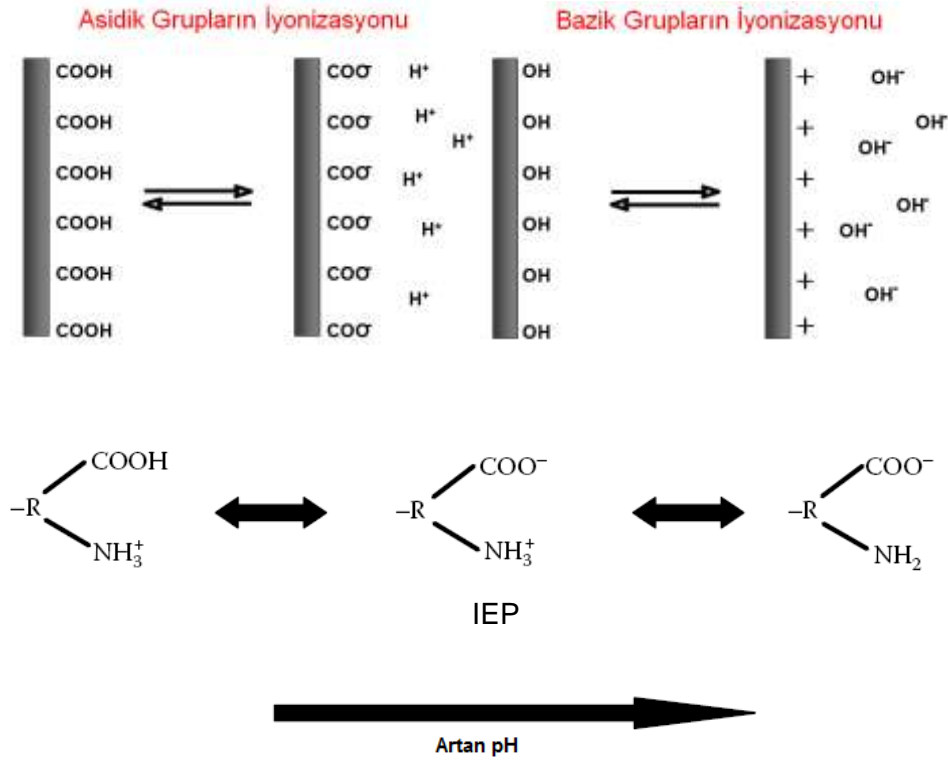
Ara yüzeyde oluşan yüzey yükü bir veya birçok mekanizmadan meydana gelebilir. Yüzey yükü seramik sistemler için en önemli yüzey yükleme mekanizmaları: (i) yüzey gruplarının iyonizasyonu, (ii) latis iyonlarının diferansiyel çözünmesi, (iii) yüklü parçacıkların adsorpsiyonu ve (iv) yüzeyden çözünme olarak sınıflandırılabilir.

#### 3.2.1. Yüzey Gruplarının İyonizasyonu

Birçok yüzey asidik veya bazik yüzey gruplarına sahiptir. Solüsyonun pH değerine bağlı olarak  $H^+$  absorplanır veya desorplanır. Bu duruma biyolojik yüzeyler önemli bir örnek oluşturur. Proteinlerin yüzey yapıları bunlara benzerdir ve şarjlarını genelde karboksil ve amino grupları üzerinden,  $COO^-$  ve  $NH_3^+$  iyonları ile kazanırlar. Bunlar zayıf asidik ve bazik gruplardır. Bu grupların iyonizasyonu ve sonrasında moleküler net şarjları, solüsyonun pH'ına bağlıdır. Düşük pH değerlerinde amino gruplarının protonasyonu sonucu molekül pozitif şarjlanırken, yüksek pH'larda ise karboksil gruplarının çözünmesi sonucu yüzey negatif yüklenir (Şekil 3.12) (Shaw, 1992).

Bu tür biyolojik yüzeylerin çözünme davranışı seramik sistemlerde önem taşımaktadır. Bilindiği üzere, doğadaki toprakta bulunan mikroorganizmalar belli başlı asitleri üretir ve bu moleküler ağırlığı yüksek olan asitler oksit yapıların çözünmesinde önemli rol oynayabilir. Genelde, bu asitler ağır metaller ile çelatlarda

oluştururlar ve çözünme prosesini tetiklerler. Bu tür bir etkileşim, *ligand promoted* denilen mekanizma ile oksit yüzeylerin çözünmesine neden olur. Oksit yüzeyine adsorplanan ligandlar metaller ile organo-kompleksler oluşturarak, metal oksijen bağlarını zayıflatır ve çözünme gerçekleşir (Yadav, 2006).



Şekil 3.12. Karboksilik ve amino yüzey gruplarının çözünme davranışı (Gregory, 2006).

Yüzey iyonizasyonuna diğer önemli bir örnekte metal oksitlerdir. Lewis asit davranışı gösteren kuru oksit yüzeyi, su içerisinde yüzeylerinin hidroksil tabakası ile kaplanmasına neden olur. Bu durum yüzeyin deprotonasyonu olarak tanımlanır (Şekil 3.13) (Myers, 1999). Deprotone olan yüzey hidroksilleri bu sefer Lewis bazı gibi davranır. Böylece, yüzeye metal iyonlarının ve/veya ligandların adsorpsiyonu ile ikili veya üçlü yüzey kompleksler oluşabilir (Oss, 1994).

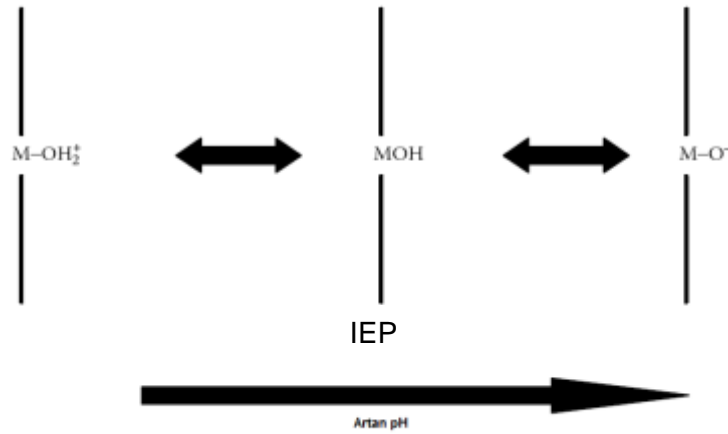
Metal oksit yüzeyleri düşük pH değerlerinde pozitif yüklenirken, yüksek pH değerlerinde negatif yüklenir. Silika gibi asidik malzemeler elektronlarını kaybetme eğilimindedirler ve geniş bir pH aralığında negatif olarak yüklüdürler. Buna karşın, MgO gibi bazik bir oksit ise proton kazanma eğilimindedirler ve pH=12 değerine kadar pozitif olarak yüklüdürler. Tablo 3.2’de bazı oksitlerin

asidik ve bazik karakterlerine bağı olarak izoelektrik noktaları (IEP) verilmiştir. (Gregory, 2006).

**Tablo 3.2** Bazı oksitlerin izoelektrik noktaları (Gregory, 2006).

Oksitler	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
pH (IEP)	2	6	8	9	12

Metal oksit sistemlerindeki tipik amfoterik bir yüzey Eşitlik 3.3'de gösterilmektedir. İzoelektrik noktanın üstündeki pH değerlerinde yüzey pozitif yüklenirken altındaki pH değerlerinde yüzey pozitif yüklenir (Larson, 2000).

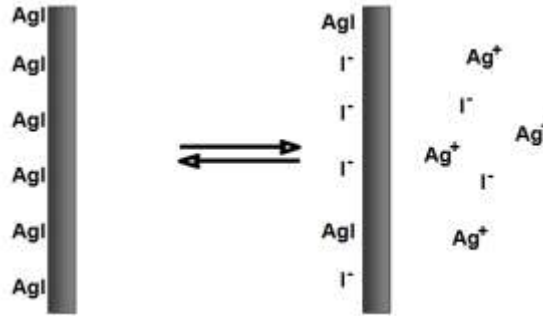


**Şekil 3.13.** Oksit yüzeylerin protonasyon ve deprotonasyonu sonucu çözünme mekanizması (Myers, 1999).

Bu tür çözünme mekanizmasında, hidrojen iyonları potansiyel belirleyici iyonlar olduğu için yüzey yükü pH'a bağı olarak değişmektedir. Bu tür yüzeylerin yükünü kontrol etmek çözeltinin pH'ı ve/veya metal kationların konsantrasyonunu değiştirerek mümkün olabilmektedir (Adair, 2001).

### 3.2.2. Latis İyonlarının Diferansiyel Çözünmesi

İyonik bileşiklerin iyonlarının oransız çözünmesi ile oluşan bir yüzey şarjlanma mekanizmasıdır. Buna en iyi örnek AgI katısı verilebilir (Şekil 3.14). Sulu süspansiyon içindeki gümüş iyodür partiküllerinin oda sıcaklığında ortalama çözünürlüğü  $K_{sp}: (a_{Ag^+})(a_{I^-})= 10^{-16}$ 'dır ve çözelti dengededir (Shaw, 1992). Küçük ve daha mobil olan  $Ag^+$  iyonları,  $I^-$  iyonlarına göre gümüş iyodürün kristal latisi üzerinde daha az tutunur. İlave  $I^-$  iyonları ile gümüş iyodür çözeltisi negatif şarjlanır, yeteri kadar fazla  $Ag^+$  iyonları ile de pozitif şarjlanır. Eşit miktarda  $Ag^+$  and  $I^-$  iyonları çözünürse yüzey yükü "0" olur. Bu nedenle, gümüş ve iyodür iyonları potansiyel belirleyici iyonları olarak tanımlanır ve bu iyonların konsantrasyonu partikül yüzeyindeki elektrik potansiyelini belirler. Latis iyonlarının aktivitesine bağlı olarak yüzey yükü geliştiği için bu tür çözünme mekanizması 'Nernstian yüklenme' adı ile de anılır (Larson, 2000). Bu yüzey yüklenme mekanizmasında, yüzey yükü potansiyel belirleyici iyonların konsantrasyonu ile kontrol edilebilir (Adair, 2001).



Şekil 3.14. AgI partikülünün su içerisindeki çözünme mekanizması (Myers, 1999).

### 3.2.3. Yüklü Parçacıkların Adsorpsiyonu

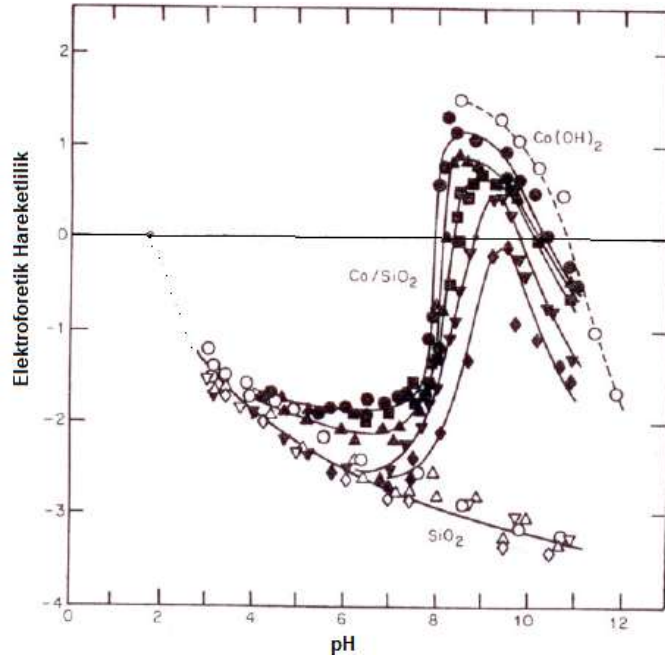
Bir yüzey iyonize olabilecek gruplara veya doğası gereği yüzey yüküne sahip olmayabilir. Buna rağmen, çözüldüden belirli iyonların adsorpsiyonu sayesinde yüzey yüklenebilir. Nötür yüzeye iyonların adsorpsiyonu spesifiktir. Yani elektrostatik çekimden başka bir etkileşim olmalıdır. İyonların zıt yüklü yüzeye adsorbe olması sadece elektrostatik sebeplerden kaynaklanabilir. Diğer



tarafından, yüzey ile aynı yüklü parçacığın yüzeye adsorpsiyonu elektrostatik itmeyi ortadan kaldırmak için kimyasal etkileşim ile gerçekleşir. Birçok metal iyonlarının yüzeydeki yüzey grupları ile koordine bağ oluşturarak spesifik adsorpsiyonu gerçekleşir. Buna en iyi örnek, oksit yüzeyindeki metal iyonların güçlü adsorpsiyonu ile yüzey kompleksi oluşturması ve yüzey yükünü değiştirmesi verilebilir (Gregory, 2006). Şekil 3.15’de elektroforetik zeta potansiyel ölçümleri sayesinde kuvars yüzeyine kobalt iyonunun adsorpsiyonu ile yüzey yükünün değiştiği görülmektedir (Hunter, 1981).

Sulu ortamda kontak halindeki yüzeyler pozitif şarjlanmadan çok negatif şarj ile yüklenir. Bunun sebebi ise, katyonların hidratlaşmasının anyonlara göre daha fazla olması ve “bulk” halde sulu ortamda daha fazla kararlı olmasıdır. Buna karşın daha küçük, daha az hidrate olan ve daha fazla kutuplaşan anyonlar spesifik adsorplanmaya daha fazla meyillidir (Shaw, 1992).

Daha önceden şarjlı olan yüzeyler (iyonizasyon gibi) genelde tercihli olarak karşı iyonları adsorbe eder, özellikle yüksek iyon yüküne sahip olanlar daha fazla adsorbe olur. Karşı iyon adsorpsiyonunun ters şarjlanmaya sebep olması da olasıdır (Shaw, 1992).



**Şekil 3.15.** Elektroforetik hareketlilik  $10^{-3}$  M  $\text{HNO}_3$ -KOH ve  $10^{-4}$  M  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  elektrolit çözeltisi içerisindeki kuvarsın pH'ın bir fonksiyonu olarak elektroforetik hareketlilik davranışını (Hunter, 1981).

### 3.2.4. Yüzeyden Çözünme

En az bir katyonik iyonun metal hidrolizi ile yüzeyden çözünmesine “Leaching (incongruent dissolution)” denir. Leaching kinetiği  $\propto t^{1/2}$  ile lineer olarak orantılıdır (Adair, 2001). Bu tür çözünme mekanizmasına örnek olarak perovskit yapıya sahip oksitler verilebilir. Perovskit yapıya sahip olan  $\text{BaTiO}_3$  leaching çözünme mekanizması ile çözünme davranışı gösterir.  $\text{BaTiO}_3$  yapısında, Ba su içerisinde genelde çözünürken Ti tüm pH değerlerinde çok az bir çözünme davranışı gösterir.  $\text{BaTiO}_3$  genel hidroliz mekanizması Eşitlik 3.4’de verilmektedir.



Leaching mekanizmasında yüzey yükü, çözeltinin pH’ı, katı konsantrasyonu ve/veya yüzeyden çözünen (leached) katyonun konsantrasyonu ile kontrol edilebilir.

#### 4. AMAÇ

Ticari olarak oldukça öneme sahip olmasına rağmen seramik mürekkeplerde pigment taneleri-çözücü etkileşimleri ve koloidal özellikleri net olarak bilinmemektedir ve bu konuda yeterince bilimsel çalışma bulunmamaktadır. Seramik dekorasyonunun başarıyla sonuçlanabilmesi ve dekorasyon hatalarının minimuma indirgenebilmesi için seramik mürekkeplerin içerisindeki pigmentlerin hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerinde zamanla değişim olmaması ve buna karşın fiziko-kimyasal özelliklerinin çok iyi bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle, inorganik pigmentlerden oluşan seramik mürekkeplerin koloidal özelliklerinin ve reolojik davranışlarının incelenmesi ve kararlılığını etkileyen parametrelerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Teknolojik açıdan bakıldığında ise tezin amacı, daha kararlı ve daha yüksek kalitede dekorasyon sağlayan seramik mürekkeplerin üretilmesidir. Böylece, pigment-çözücü etkileşimleri ve mürekkeplerin kararlılığı etkileyen fiziko-kimyasal etkileşimler arasında ilişkilerin kurulması ve kazanılacak deneyimin şu anda teknolojik olarak yaygın kullanılmayan ink jet mürekkepleri için yapılacak araştırmalara da temel oluşturması hedeflenmiştir.

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Pigment Tozlarının Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda, ticari olarak mevcut olan mavi Co-silikat, Co-alüminat, V-zirkon pigmentleri ile laboratuvar koşullarında sentezlenmiş olan Co-alüminat, V-zirkon pigmentlerinin kararlılık özellikleri incelenmiştir. Bu pigmentlerin, kimyasal kompozisyonları x-ışınları floresans spektrometresi (XRF, Rigaku ZSX Primus, Japonya) ile belirlenmiştir. Pigmentlerin içerdiği fazların belirlenmesinde x-ışını difraktometresi (XRD, Rigaku Rint 2200, Japonya) kullanılmıştır. Pigmentlerin yüzey alanlarının ölçümlerinde BET (Quantachrome Autosorb 1-C, Amerika) cihazı ve ortalama tane boyut dağılımlarının belirlenmesinde lazer difraksiyon tane boyut dağılım cihazı (Malvern 2000, İngiltere) kullanılmıştır. Ayrıca, ticari pigment tanelerinin morfolojik yapısı değişken basınçlı taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss EVO 50 EP, Almanya) ile incelenmiştir. Pigment tozları ile dağıtıcı ortam arasında herhangi bir etkileşimin olup olmadığını belirlemek amacıyla FT-IR (Bruker Tensor 27, Amerika) ile spektroskopik analizler gerçekleştirilmiştir. Pigment tozları KBr ile seyreltilerek pelet haline getirilerek incelenmiştir.

Süspansiyon içerisinde farklı pH'larda uzun süre bekletilen pigment tozlarında renk değişiminin olup olmadığı, orijinal pigment tozlarının renk özellikleriyle kıyaslanarak kontrol edilmiştir. Bu nedenle öğütme işlemi görmemiş pigment tozları ile 60 gün boyunca pH=7, 9 ve 11'de suda bekletilen ve daha sonra kurutulan Co-alüminat, Co-silikat ve V-zirkon pigment tozları arasındaki renk farklılıkları spektrofotometre cihazı (Konica Minolta CM3600 d, Japonya) ile belirlenmiştir. Renk özellikleri  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  h ve  $\Delta E^*_{ab}$  değerleri olarak verilmiştir. Renk farklılığı iki objenin renginin birbirine göre kıyaslanması ile ölçülebilir. CIELAB Uluslararası renk ölçüm sistemidir ve burada tüm renkler üç boyutlu uzay ortamında yer almaktadır. Bu sistemde  $L^*$  açıklık veya koyuluk,  $a^*$  yeşil-kırmızı,  $b^*$  mavi-sarı değerlerini, c renk doygunluğunu ve h rengi ifade etmektedir (Berns, 2000). Referans ve numune arasındaki toplam renk farklılığı,

$\Delta E^*ab$ , renk parametrelerindeki değişimin ( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  ve  $\Delta b^*$ ) fonksiyonu olarak belirlenmektedir. Buna göre;

$0 < \Delta E^*ab < 0.5$  : renk farklılığı gözle algılanamaz

$0.5 < \Delta E^*ab < 1.5$  : gözün hassasiyetine bağlı olarak zor ayırt edilebilir renk farklılığı

$1.5 < \Delta E^*ab < 3$  : renk farklılığı gözle algılanır

$\Delta E^*ab > 3$  : renklerde büyük farklılık

Genelde algılanabilir renk farklılığı otomotiv endüstrisinde  $\Delta E^*ab=0.5$  iken seramik endüstrisinde ise  $\Delta E^*ab=1.0-2.0$  arası değişir (ICS, 2003).

## 5.2. Pigment Tozu ve Su ile Hazırlanan Süspansiyonların Karakterizasyonu

Ağırlıkça %5 katı oranı ile hazırlanan pigment-su (saf su) sistemlerinin zeta potansiyel ölçümü (Malvern Zetasizer NanoZs 3600, İngiltere) yapılmış ve her sisteme ait izoelektrik noktalar tespit edilmiştir.

pH'ın süspansiyonların kararlılığa olan etkisini belirlemek amacıyla farklı pH'larda pigment-su süspansiyonları hazırlanmıştır. Pigment-su süspansiyonlarının pH ayarlaması yapılmadan önce sahip oldukları başlangıç pH değerleri Tablo 5.1.'de verilmiştir.

**Tablo 5.1.** Pigment-su süspansiyonlarının pH ayarlaması yapılmadan önce (başlangıç) pH değerleri.

	<b>Co-alüminat</b>	<b>Co-silikat</b>	<b>V-zirkon</b>
<b>pH</b>	9.26	9.03	9.0

Süspansiyonların pH değerini azaltmak için 0.25 ve 1M'lık HCl asit çözeltisi, pH değerini arttırmak için ise 0.5 ve 1M'lık  $NH_4OH$  baz çözeltisi kullanılmıştır. Süspansiyonların pH'ı asidik ortam için pH=3, bazik ortam için pH=11 olarak ayarlanmıştır. Co-alüminat ve V-zirkon sistemlerinde pH ayarlamasında sorun yaşanmamasına rağmen özellikle Co-silikat pigmenti ile

hazırlanan süspansiyonun pH değeri asit miktarı ve türü değiştirilse de pH=3 olacak şekilde ayarlanamamıştır. Bu nedenle tüm sistemlerin pH 7, 9 ve 11 değerlerinde ölçümler gerçekleştirilmiştir.

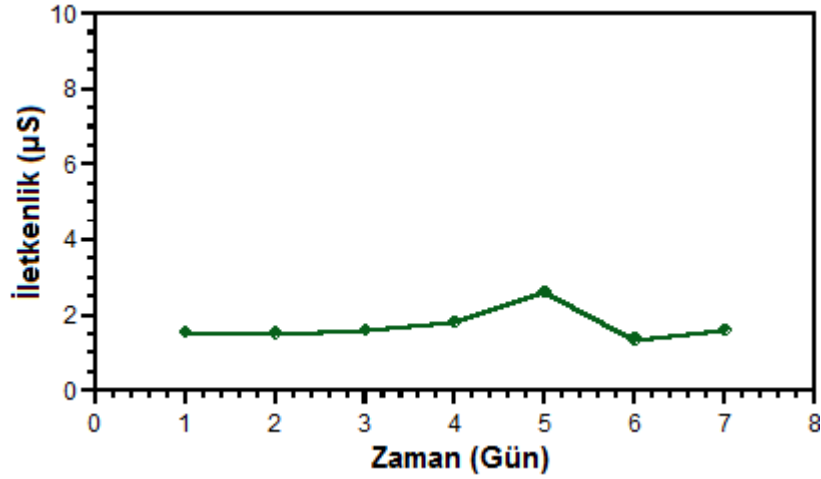
Hazırlanan pigment-su süspansiyonlarının kimyasal analizleri spektroskopik bir teknik olan ICP-OES (Varian 2000, 720 OES, Amerika) ile yapılmıştır. Kimyasal analiz tekniklerinden biri olan ICP-OES, atomlaşmanın ve uyarmanın elektriksel boşalım veya plazma gibi bir enerji kaynağıyla gerçekleştirildiği *atomik emisyon spektroskopisi* veya *optik emisyon spektroskopisi* olarak adlandırılır. Optik emisyon spektroskopisi atomları ve iyonları hareketlendirip yüksek enerji seviyesine atlatır ve düşük enerji seviyesine dönerken yaptığı ışımının enerjisinin ölçümü prensibine dayanır. Kolay iyonlaşabilen ve inert bir gaz olan argon gazı ile sıvı malzeme karışımı nebulizer içine gönderilir ve aerosollere dönüştürülür. İnce aerosoller spray chamber içinden geçerken 10 mikron ve altındaki küçük tanecikler plazmaya ilerler geri kalanı ise atık olarak dışarı verilir. Ardından, örnek çözeltisi argon gazı ile birlikte silindirik bir kuvars tüp içinden plazmaya pompalanır. Plazma elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (RF) jeneratörü ile etkileştirilmesiyle elde edilir. Bu sürecin sürekli olarak tekrarlanmasıyla ortamdaki argon iyonu ve elektron sayısının artması sonucu oluşan plazma manyetik alandan enerji absorplayarak 6000-10000K arasında değişen bir sıcaklığa ulaşır. Bu plazmanın içine giren örnek çözeltisi atomlaşır ve uyarılır (Mingsong, 2002).

Bu yöntem doğrultusunda, Co-alüminat, Co-silikat ve V-zirkon pigment sistemlerinde, farklı tane boyutlarına sahip pigment tozları (6 µm, 1 µm, 500 nm) için farklı pH (7, 9 ve 11) değerlerinde ağırlıkça % 5 katı konsantrasyonuna sahip pigment-su süspansiyonlarının zamana bağlı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişim ICP-OES analizleriyle incelenmiştir. ICP-OES ölçümlerinde öncelikle ölçülmek istenilen elementlerin kalibrasyonu yapılmıştır. Bu nedenle, pigment sistemlerinde yer alan ve XRF analizleriyle de belirlenen Al, Co, Si, V ve Zr elementlerinin her biri için farklı ppm derecelerinde standart çözeltiler hazırlanarak kalibrasyonları yapılmış ve standart kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Bu kalibrasyon eğrilerine bağlı olarak örneklerin kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça %5 katı oranı ile hazırlanan pigment-su (saf su)

sistemleri 3500 rpm de 7 dakika santrifüj işlemine tabi tutulduktan sonra elde edilen supernatant kısımlarından 10 ml'lik örnekler ilk 10 saat için her saat aralığında ve ardından her 24 saatte bir toplam 7 gün boyunca (144 saat) toplanmış ve süspansiyon içerisindeki iyon konsantrasyonları belirlenmiştir.

Elektrik akımı metallerde elektron akışına dayanır. Çözeltilerde ise elektrik akımı iyonlar vasıtasıyla gerçekleşir. Başka bir deyişle çözelti içindeki iyonlar elektrik akımını iletir. Bundan dolayı, iletkenliğin çözeltinin akımı iletebilme yeteneği olduğu söylenebilir. Çözelti içine geçen iyon miktarı artıkça yani olası çözünme artıkça iletkenlik de artabilir. Bu nedenle, süspansiyon iletkenliğinin iyon konsantrasyonunu belirlemede bir öngörü sağlayıp sağlayamayacağını ve aralarında bir ilişkinin olup olmadığını belirlemek amacıyla pigment-su süspansiyonlarının iletkenlikleri de ölçülmüştür. Aynı koşullar altında hazırlanan ayrı pigment-su süspansiyonlarının supernatant kısmının iletkenliği ilk 10 saat için her saat aralığında ve ardından her 24 saatte bir toplam 7 gün boyunca (144 saat) ölçülmüştür. Diğer bir taraftan, pigment-su süspansiyonlarının iletkenliğini hatasız ölçebilmek için her bir ölçüm öncesinde pH/iletkenlik metresinin 1413  $\mu$ S ve 12.9 mS olmak üzere iki noktalı ve pH=4, 7 ve 9 olmak üzere üç noktalı kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan süspansiyonların iletkenliklerinin yanı sıra zaman içinde çözünen gazların iletkenlik değerlerinde yanılmalara neden olabileceği hususu da dikkate alınarak, saf suyun zamana bağlı iletkenlik değerleri de ölçülmüştür. Saf suyun başlangıç iletkenliği 1.55  $\mu$ S olarak bulunmuş ve 7 gün boyunca iletkenlikte sadece birkaç  $\mu$ S değişim gözlemlenmiştir (Şekil 5.1). Bu değişimin pigment süspansiyonlarının iletkenlik değerleri (77-2700  $\mu$ S aralığında değişmektedir) göz önünde bulundurulduğunda oldukça küçük bir değerde olduğu ve iletkenlik davranışını etkilemeyeceği düşünülmüştür.



Şekil 5.1. Süspansiyonda kullanılan saf suyun zamana bağlı iletkenli değişim grafiği.

Tane boyut dağılımı değişiminin pigment tozları ve sıvı ortam arasındaki kimyasal etkileşimlere olan etkisinin belirlenmesi amacıyla, ticari Co-alüminat, Co-silikat ve V-zirkon pigment tozları etanol ortamında 360 rpm dönme hızına sahip atritör değirmende öğütülmüş ve 100°C’de etüvde kurutulmuştur. Pigment tozları ortalama 1 µm ve 500 nm tane boyutlarına indirgenmiştir. Tablo 5.2’de Co-alüminat, Co-silikat ve V-zirkon pigmentlerinin öğütme sonrası elde edilen ortalama tane boyut dağılımları verilmiştir. Bunun yanı sıra, sentezlenen Co-alüminat ve V-zirkon pigmentleri sıvı ortam ile olası bir etkileşime girmemesi için zirkon hazne içerisinde kuru öğütme işlemine tabi tutulmuş ve tane boyutları ticari pigmentler ile benzer değerlere indirgenmiştir.

Tablo 5.2. Ticari Co-alüminat, Co-silikat ve V-zirkon pigmentlerinin öğütme sonrası ortalama tane boyut dağılımları.

Ortalama dağılım (d <sub>50</sub> )	Tane boyut dağılımı		
	Co-Alüminat	Co-Silikat	V-Zirkon
Öğütme yapılmadan önce	6.3 µm	8.4 µm	5.7 µm
Öğütme sonrası (1 µm)	1 µm	1 µm	0.987 µm
Öğütme sonrası (500 nm)	500 nm	471 nm	473 nm



## 6. DENEYSEL SONUÇLAR

### 6.1. Pigment Tozlarının Kimyasal ve Mineralojik Karakterizasyonu

Pigmentlerin XRF ile belirlenen kimyasal analizleri oksitler halinde Tablo 6.1’de verilmiştir. Ticari Co-alüminat pigmenti yüksek oranda alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), kobalt oksit ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), silika ( $\text{SiO}_2$ ) ve az miktarda magnezyum oksit ( $\text{MgO}$ ) içermektedir. Co-silikat pigmenti silika ( $\text{SiO}_2$ ) ve kobalt oksit ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ )’den oluşmaktadır. Açık mavi turkuaz rengine sahip olan V-zirkon pigmenti ise zirkon oksit ( $\text{ZrO}_2$ ), silika ( $\text{SiO}_2$ ) ve renk verici oksit olan vanadyum oksit ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )’den oluşmaktadır. Zirkon pigmentinin kimyasal kompozisyonunda yer alan çok düşük miktardaki hafniyum oksit ( $\text{HfO}_2$ )’in ise zirkonya kaynağından geldiği düşünülmektedir.

**Tablo 6.1.** Ticari Co-alüminat, Co-silikat ve V-zirkon pigmentlerinin kimyasal analiz sonuçları.

Pigment	Oksitler						
	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Co}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{HfO}_2$
Co-alüminat	2.18	52.301	13.501	34.508	-	-	-
Co-silikat	-	-	54.82	48.307	-	-	-
V-zirkon	-	-	43.06	-	52.0	2.4	1.145

Laboratuvar koşullarında saf oksitler kullanarak sentezlenen Co-alüminat ve V-zirkon pigmentlerinin XRF analizleri Tablo 6.2’de verilmiştir. Co-alüminat pigmentinin sadece  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Co}_2\text{O}_3$  içerdiği görülmektedir.

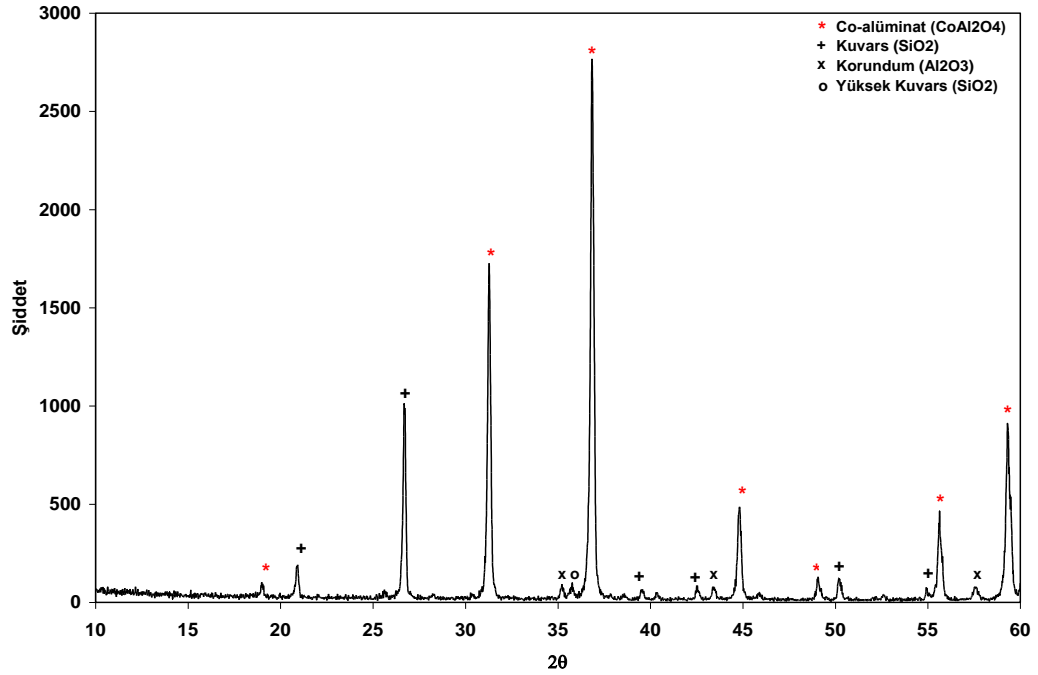
**Tablo 6.2.** Sentez Co-alüminat ve V-zirkon pigmentlerinin kimyasal analiz sonuçları.

Pigment	Oksitler						
	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Co}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{HfO}_2$
Co-alüminat	-	55.75	-	46.40	-	-	-
V-zirkon	-	-	29.44	-	63.32	3.38	1.21

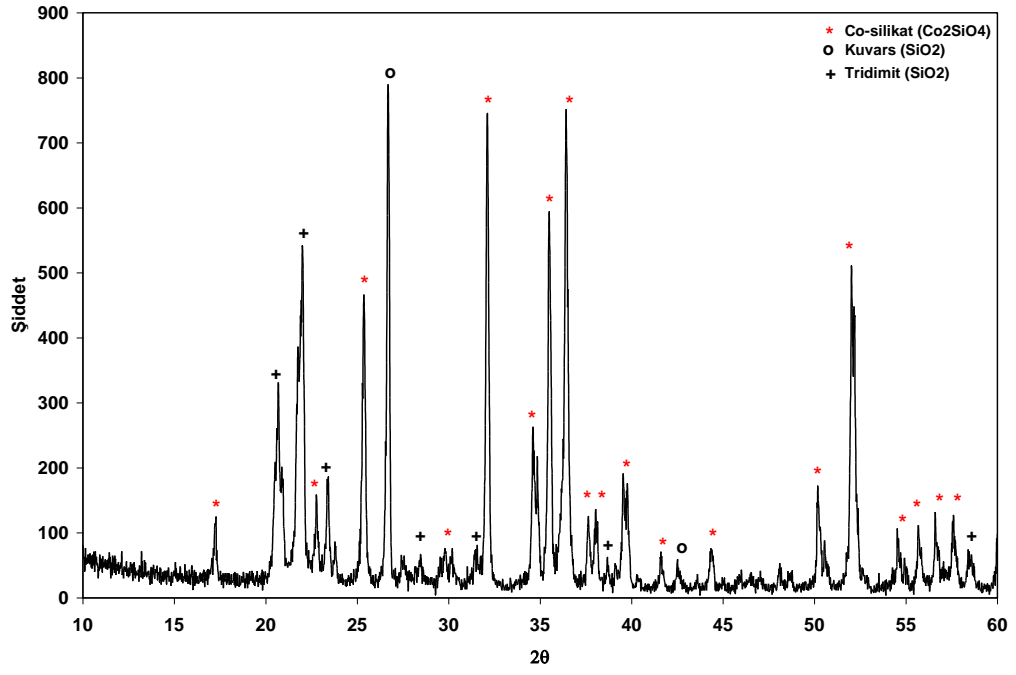
Pigment tozlarının mineralojik kompozisyonları belirlemek için çekilen XRD paternleri Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3’de sunulmuştur. Ticari Co-alüminat pigmentinin  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinel yapısına sahip olduğu ve ikincil faz olarak kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) ve reaksiyona girmemiş korundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) fazlarını içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 6.2). Ayrıca XRD analiz sonuçları ve XRF ile belirlenen kimyasal analiz sonuçlarının birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

Şekil 6.2’de verilen XRD paterninden, ticari Co-silikat pigmentinin olivin yapısına sahip  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  fazından oluştuğu, ayrıca silikanın yüksek sıcaklık formu olan tridimit ( $\text{SiO}_2$ ) ile düşük sıcaklık formu olan kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) da içerdiği tespit edilmiştir.

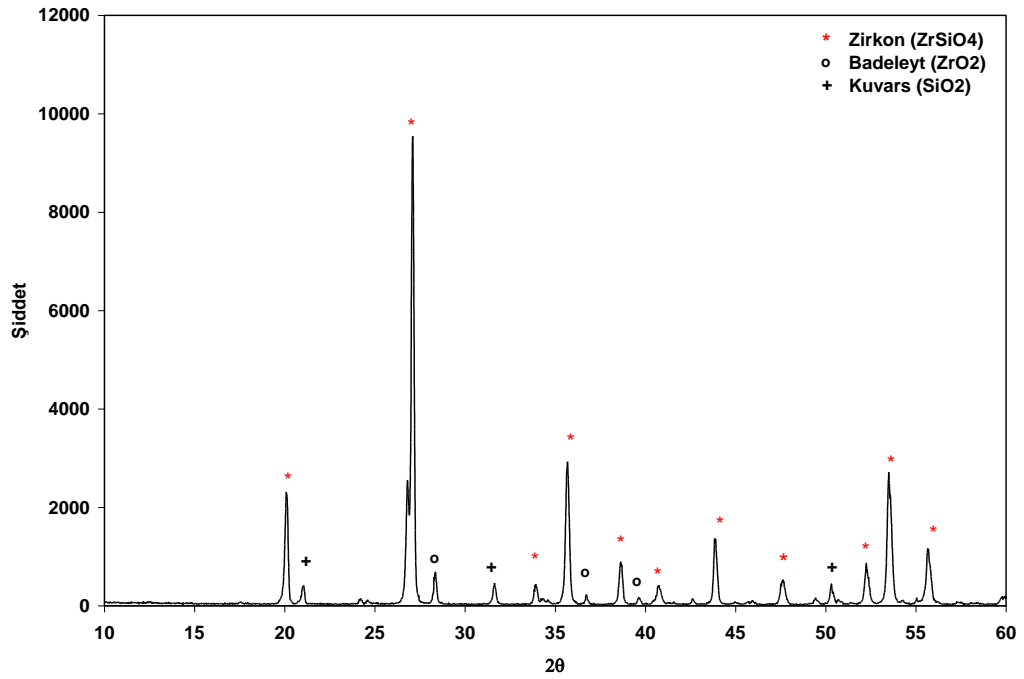
Ticari V-zirkon pigmentinin, Şekil 6.3’de görüleceği üzere yüksek oranda zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) fazını ve az miktarda da olsa reaksiyona girmeyen kalıntı badeleyit ( $\text{ZrO}_2$ ) ve kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) fazlarını içerdiği tespit edilmiştir.



Şekil 6.1. Co-alüminat pigmentinin XRD paterni.



Şekil 6.2. Co-silikat pigmentinin XRD paterni.



Şekil 6.3. V-zirkon pigmentinin XRD paterni.

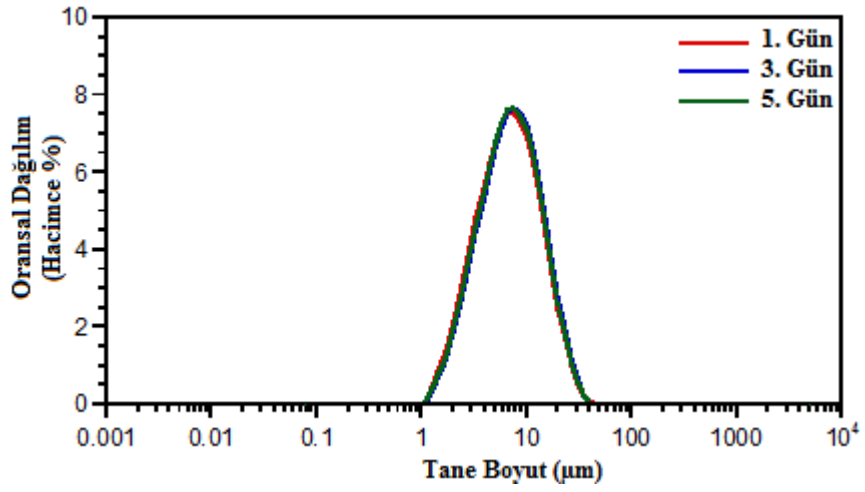
## 6.2. Pigment Tozlarının Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Süspansiyon içindeki tozların çözünme davranışları doğrudan yüzey alanı ile ilgili olduğundan BET tekniğiyle pigment tozlarının yüzey alanları belirlenmiştir. Yüzey alanı ölçümünde öncelikle seramikler için yeterli süre olan 1 saatlik gaz uzaklaştırma işleminden sonra 7 noktalı BET eğrisi çizdirilmiştir. Pigmentlerin BET eğrilerinden elde edilen yüzey alanı değerleri (Tablo 6.3) incelendiğinde Co-silikat pigmentinin diğerlerine kıyasla daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir.

**Tablo 6.3.** Co-alüminat, Co-silikat ve V-zirkon pigmentlerinin başlangıç tane boyutuna ait yüzey alanı değerleri.

Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Pigmentler		
	Co-alüminat	Co-silikat	V-zirkon
Ticari	2.54	18.26	1.33

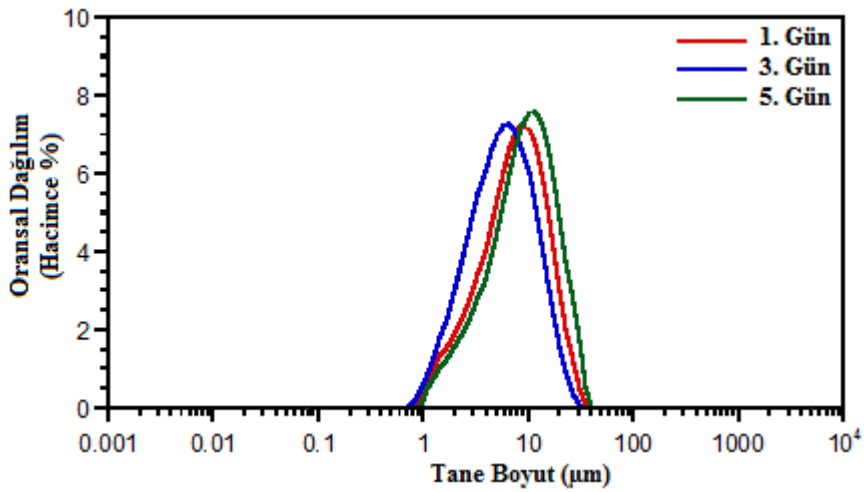
Pigment tozlarının BET ile yüzey alanları ölçüldükten sonra tane boyut dağılımları belirlenmiştir. Su ortamında dağıtılan ticari pigmentlerin tane boyut dağılımında zamanla bir değişimin olup olmadığını belirlemek üzere hazırlanan süspansiyonların ilk hazırlandığı andaki (1. gün) ve 3 ile 5. günün sonundaki tane boyut dağılımları analiz edilmiştir. Şekil 6.4, 6.5 ve 6.6'da sırasıyla Co-alüminat, Co-silikat ve V-zirkon pigment tozlarının tane boyut dağılım grafikleri verilmiştir. Tüm pigment tozlarında zamana bağlı olarak tane boyut dağılımlarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Tablo 6.4, 6.5 ve 6.6'da sırasıyla her bir pigment-su süspansiyonu için tane boyut dağılım değerleri olan  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  ve  $d_{90}$  değerleri özetlenmiştir.



Şekil 6.4. Co-alüminat pigmentinin zamana bağlı tane boyut dağılımı.

Tablo 6.4. Co-alüminat pigmentinin zamana bağlı tane boyut dağılımındaki değişim.

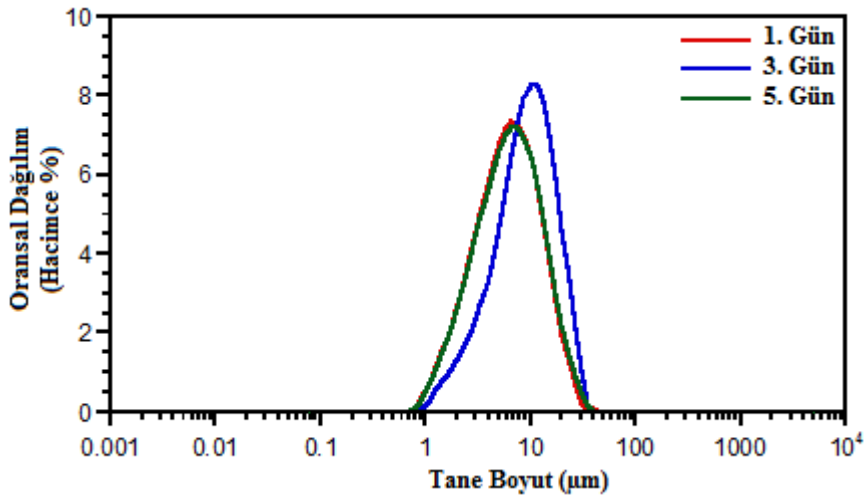
Ortalama dağılım	Tane boyut dağılımı (µm)		
	1. Gün	3. Gün	5. Gün
<b>d<sub>10</sub></b>	2.47	2.60	2.57
<b>d<sub>50</sub></b>	6.29	6.64	6.49
<b>d<sub>90</sub></b>	14.90	15.48	15.16



Şekil 6.5. Co-silikat pigmentinin zamana bağlı tane boyut dağılımı.

**Tablo 6.5.** Co- silikat pigmentinin zamana bağı tane boyut dağılımındaki değişim.

Ortalama dağılım	Tane boyut dağılımı ( $\mu\text{m}$ )		
	1. Gün	3. Gün	5. Gün
$d_{10}$	2.63	2.97	2.66
$d_{50}$	8.40	8.51	8.52
$d_{90}$	21.31	18.0	19.21



**Şekil 6.6.** V-zirkon pigmentinin zamana bağı tane boyut dağılımı.

**Tablo 6.6.** V- zirkon pigmentinin zamana bağı tane boyut dağılımındaki değişim.

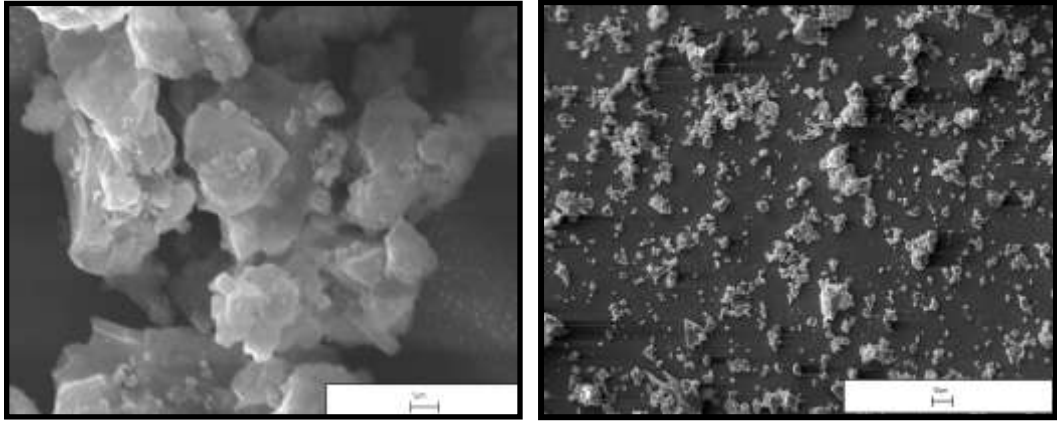
Ortalama dağılım	Tane boyut dağılımı ( $\mu\text{m}$ )		
	1. Gün	3. Gün	5. Gün
$d_{10}$	2.05	1.91	13.57
$d_{50}$	5.71	5.26	12.57
$d_{90}$	13.57	5.82	14.17

Diğerleriyle kıyaslandığında, Co-silikat pigment tozlarının yüzey alanının ( $18.26 \text{ m}^2/\text{g}$ ) yüksek olmasından dolayı tane boyut dağılımının diğerlerine göre düşük çıkması beklenirken, beklentilerin aksine Co-silikat pigmentinin daha iri tane boyut dağılımına sahip olduğu görülmüştür. Partiküllerin yüzey alanı, tane boyutuyla direk olarak değiştigi gibi partiküllerin morfolojisinden ve/veya topaklanma (aglomera) derecesinden de etkilenebilir (Adair, 1984). Bu nedenle

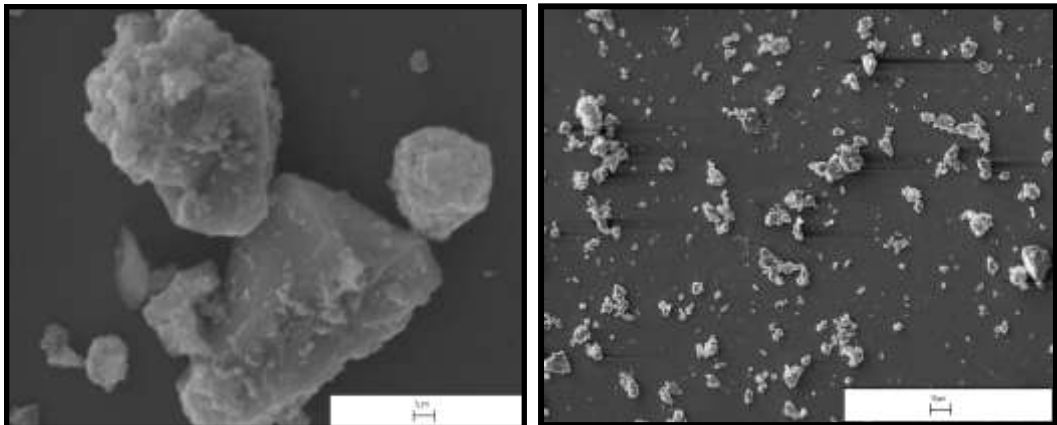
pigment toz tanelerin morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile incelenmiştir.

Ticari Co-alüminat, Co-silikat ve V-zirkon pigment tanelerinin yüzey morfolojisini belirlemek için çekilen farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 6.7, 6.8 ve 6.9’da verilmiştir. Pigment tozlarının ikincil elektron görüntüleri yüzey morfolojilerini açıkça yansıtmaktadır. Co-alüminat ve Co-silikat pigment tanelerinin aglomeratlar şeklinde olduğu dikkat çekicidir.

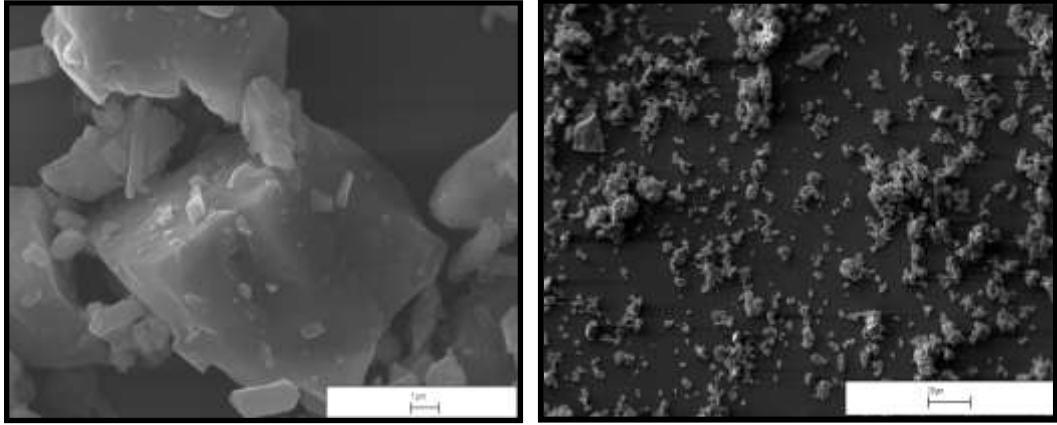
Küçük taneler bir araya gelerek düzgün yüzeyli ve şekilli olmayan büyük aglomeratları oluşturmaktadır. Bu durum, özellikle Co-silikat pigmentlerinin ölçülen tane boyut dağılımlarının neden beklenenden daha fazla çıktığını açıklamaktadır. V-zirkon pigment tanelerinin ise diğerleriyle kıyaslandığında daha düzgün yüzeylere sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 6.7. Co- alüminat pigmentine ait ikincil elektron görüntüleri.



Şekil 6.8. Co-silikat pigmentine ait ikincil elektron görüntüleri.

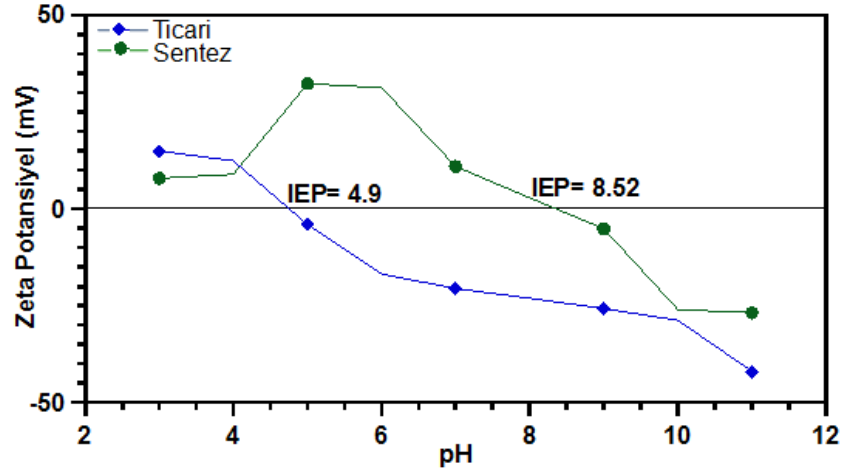


Şekil 6.9. V-zirkon pigmentine ait ikincil elektron görüntüleri.

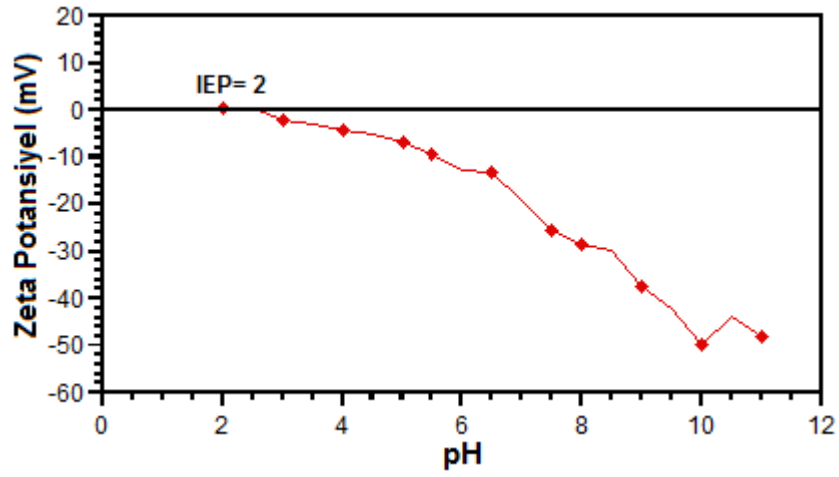
### 6.3. Pigment Tozu ve Su ile Hazırlanan Süspansiyonların Karakterizasyonu

Katı bir partikül, su gibi yüksek dielektrik sabitine sahip bir sıvıda dağıldığında katının yüzeyi, katı yüzeyi ile sıvının elektron afiniteleri arasındaki farktan, yüzey gruplarının çözünmesi veya iyonlaşmasından dolayı yüklenir. Saf su içerisinde sadece  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları olduğundan oksit yüzeyi sadece sıvı medyum içerisindeki  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları ile kimyasal etkileşimden dolayı yüklenir (Kosec, 2000). Yüzeydeki bu yüklenme sistemin kararlılığını etkiler. Zeta potansiyel değerleri sistemin kararlı olduğu pH aralığını ve toz partiküllerinin yüzeyinin bu pH aralıklarında pozitif mi veya negatif mi olarak yüklendiği hakkında bilgi verir. Bu nedenle, ağırlıkça %5 katı oranı ile hazırlanan pigment-su sistemlerinin farklı pH değerlerine bağlı olarak zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. Şekil 6.10, 6.11 ve 6.12’de sırasıyla Co-alüminat, Co-silikat ve V-zirkon süspansiyonlarının pH değerlerine karşılık ölçülen zeta potansiyel değişim eğrileri verilmiştir.

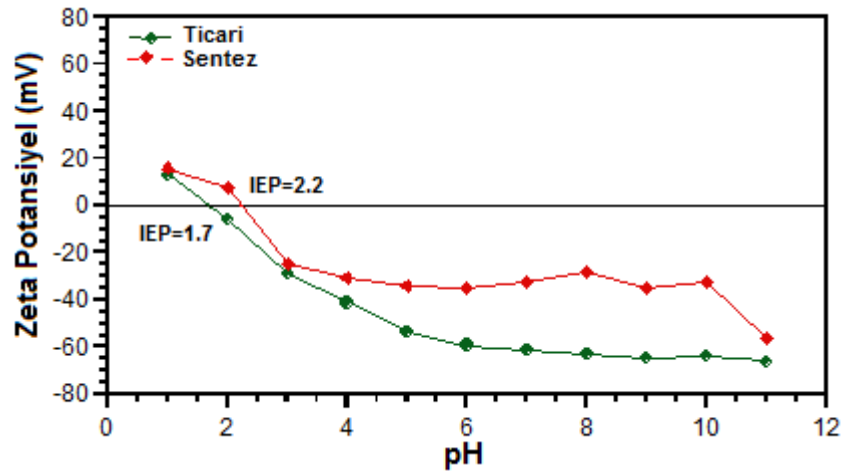




Şekil 6.10. Ticari ve sentez Co-alüminat pigmentinin pH-Zeta potansiyel eğrisi.



Şekil 6.11. Ticari Co-silikat pigmentinin pH-Zeta potansiyel eğrisi.



Şekil 6.12. Ticari ve sentez V- zirkon pigmentinin pH-Zeta potansiyel eğrisi.

pH değişimine karşı çizilen zeta-potansiyel eğrilerinden zeta potansiyelin sıfır olduğu pH değerleri (izoelektronik noktalar) her bir pigment sistemi için belirlenmiştir. Şekil 6.10'da görüldüğü üzere ticari ve sentez Co-alüminat pigmentlerinin IEP noktaları sırasıyla pH=4.9 ve 8.52 olarak belirlenmiştir. Kobalt oksitin ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) literatürlerdeki izoelektrik noktası pH= $\sim$ 8 (Kosmulski, 2009) benzer şekilde  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün de izoelektrik noktası pH=8.7-9'dur. (Kosmulski, 2004). Bu nedenle sentez Co-alüminat pigmentinin izoelektrik noktasının da bu aralıkta yani pH=8'ler de olması beklenir bir durumdur. Ancak, ticari pigment tozlarının IEP'i pH=4.9 olarak tespit edilmiştir. Bu durum, yapıda serbest halde bulunan kuvars'tan kaynaklanmaktadır. Literatürden de bilindiği üzere kuvars'ın ( $\text{SiO}_2$ ) izoelektrik noktası yaklaşık pH=1.8-2.3 arasındadır (Kosmulski, 2002). Kuvars fazının varlığının izoelektrik noktayı pH=8'den daha düşük değere çekeceği açıkça görülmektedir.

Benzer durum Şekil 6.12'deki ticari ve sentez V-zirkon pigmentleri içinde geçerlidir.  $\text{ZrO}_2$ 'nin izoelektrik noktası pH=6-7.2 (Wei, 1999 ve Zhang, 2005) arasında değişirken, yapıda bulunan vanadyum oksitin ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) izoelektrik noktasının ise pH=1.5-3 (Kosmulski, 2009) arasında değiştii farklı literatürlerde vurgulanmaktadır. Yapıyı oluşturan  $\text{SiO}_2$ 'nin izoelektrik noktasının yukarıda da belirtildiği gibi pH=2 değerlerinde olmasından dolayı ticari ve sentez tozunun izoelektrik noktalarının sırasıyla pH=1.7 ve pH=2.2 de gözlemlenmesine neden olmaktadır.

### **6.3.1. Co-Alüminat Pigmentleri**

#### **6.3.1.1. Sulu Süspansiyon İçerisindeki İyon Konsantrasyonunun Belirlenmesi**

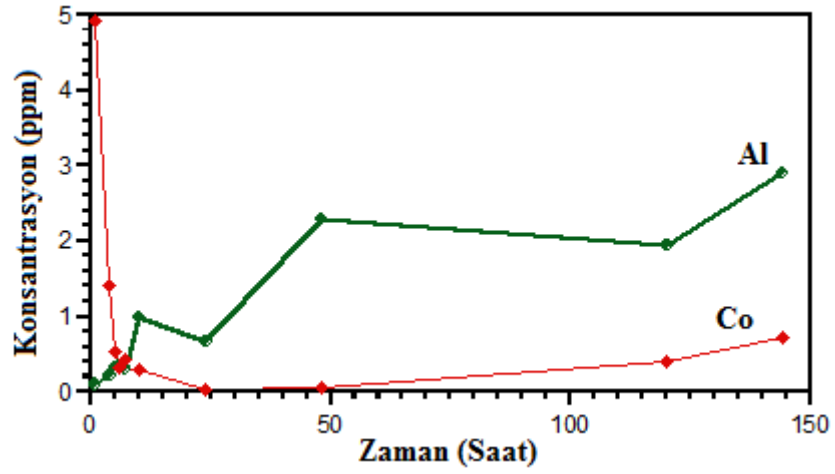
##### **(i) Sentez Co-alüminat Pigment Sistemi**

Ticari pigmentlerin karakterizasyonu sonucunda ikincil fazları içerdiği tespit edilmiş ve bu nedenle laboratuvar koşullarında ikincil fazları içermeyecek şekilde Co-alüminat pigmenti sentezlenmiştir. Sentez pigmentlerinin tane boyutuna ve pH'ın etkisine bağlı olarak su içerisindeki kimyasal davranışı incelenmiştir.

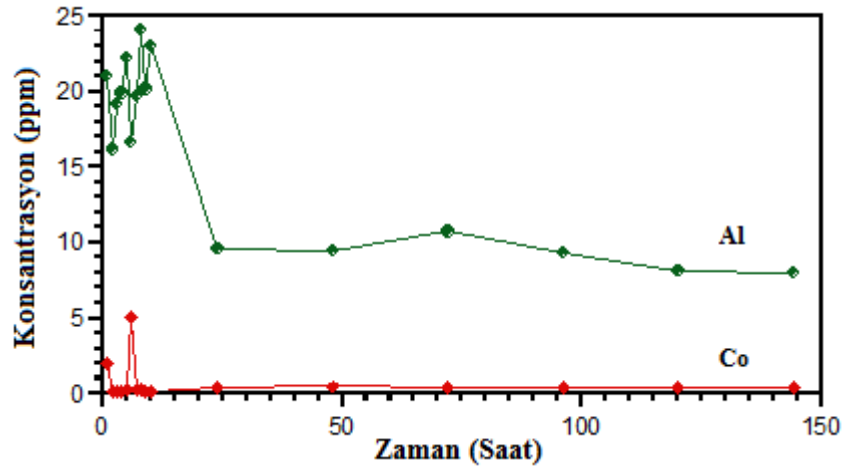
Kalsinasyondan sonra kaba aglomeralara sahip olan Co-alüminat pigmenti kuru öğütme işlemine tabi tutulmuş ve ticari pigment sistemi ile aynı koşulları sağlayabilmek için 6.2 µm, 1 µm ve 500 nm tane boyutlarına öğütülmüştür.

Pigment tanelerinin çözünme kinetiği ve mekanizması hakkında bir yargıya varabilmek için, süspansiyonların zamana bağlı olarak iyon konsantrasyon değişimleri ICP-OES yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.13'de 1 µm tane boyutuna sahip sentez Co-alüminat pigmentinin pH'a bağlı olarak zamana karşılık konsantrasyon değerleri gösterilmektedir. Alüminyum iyon konsantrasyonu pH=7 değerinde zamanla artış göstermesine rağmen pH=9 ve 11'de konsantrasyon değerleri zamanla azalmıştır. Kobalt konsantrasyonu pH=9 ve 11 değerinde konsantrasyon sabit değerlerde iken pH=7'de ilk 10 saat içerisinde zamanla azalmıştır. İlerleyen günlerde ise kobalt iyon konsantrasyonu sabit değerlerde seyretmiştir.

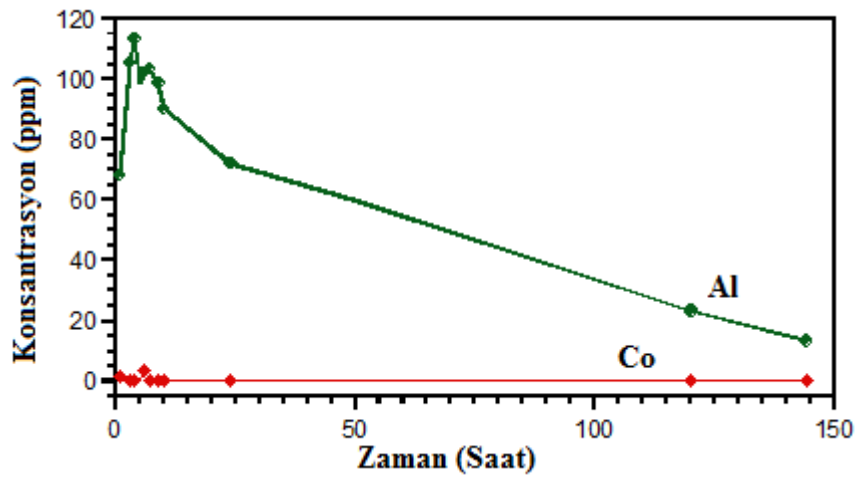
500 nm tane boyutuna sahip sentez Co-alüminat pigmentinin su içerisindeki davranışı incelendiğinde ise (Şekil 6.14) 1 µm tane boyutuna sahip tozların konsantrasyon değişimleriyle benzerlik göstermektedir. pH=7 değerinde, her iki tane boyutunda da kobalt iyon konsantrasyonu ilk 10 saat içerisinde zamanla azalmakta ve sonraki günlerde konsantrasyon değeri sabit olarak devam etmektedir. Başlangıç pH değeri olan pH=9'da ise Co<sup>+2</sup> iyonunun konsantrasyonu çok düşük olup zamanla sabit değerlerde seyretmiştir. Buna karşın, Al<sup>+3</sup> iyon konsantrasyonu her iki tane boyutunda olduğu gibi bazik ortamda ilk saatlerde çok yüksek oranlarda olmasına rağmen zamanla azalmıştır. Sonuç olarak, tane boyutu azaldıkça iyon konsantrasyon değerleri artmaktadır.



(a)

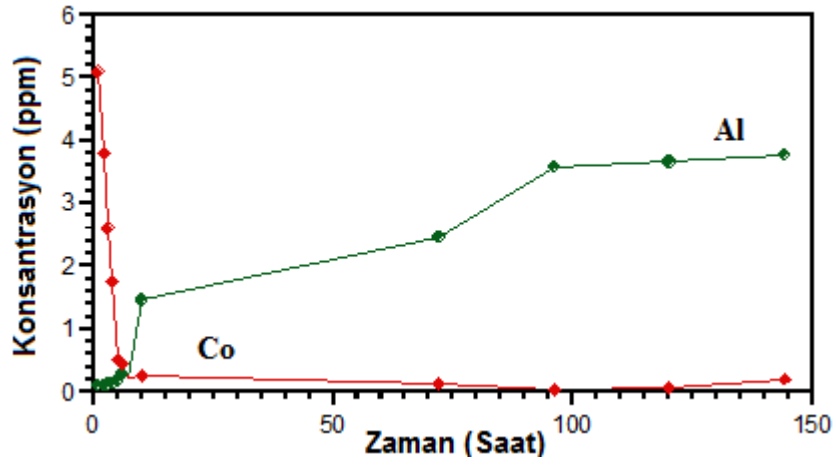


(b)

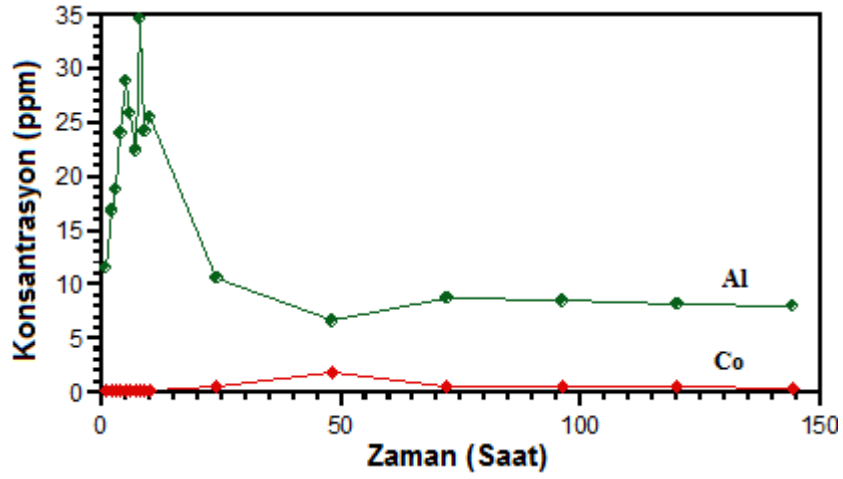


(c)

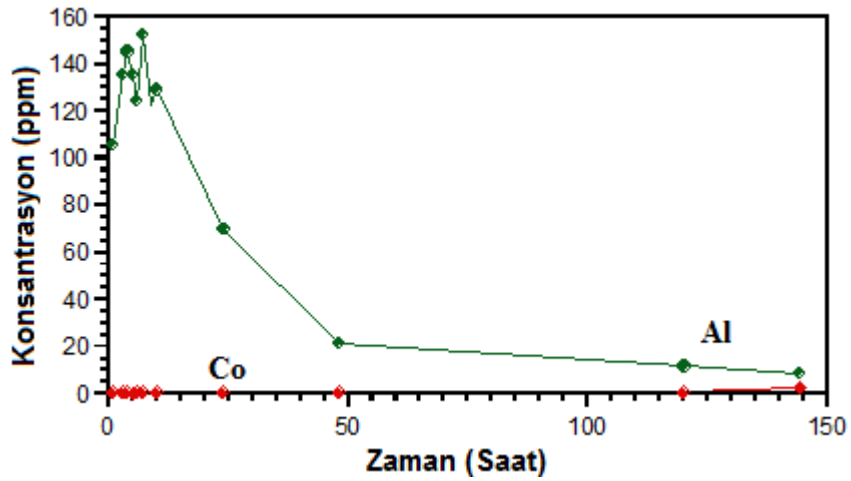
Şekil 6.13. 1 µm tane boyutuna sahip Co-alüminat pigment süspansiyonunun (a) pH=7, (b) başlangıç pH~9 ve (c) pH=11 değerinde iyon konsantrasyon grafikleri.



(a)



(b)



(c)

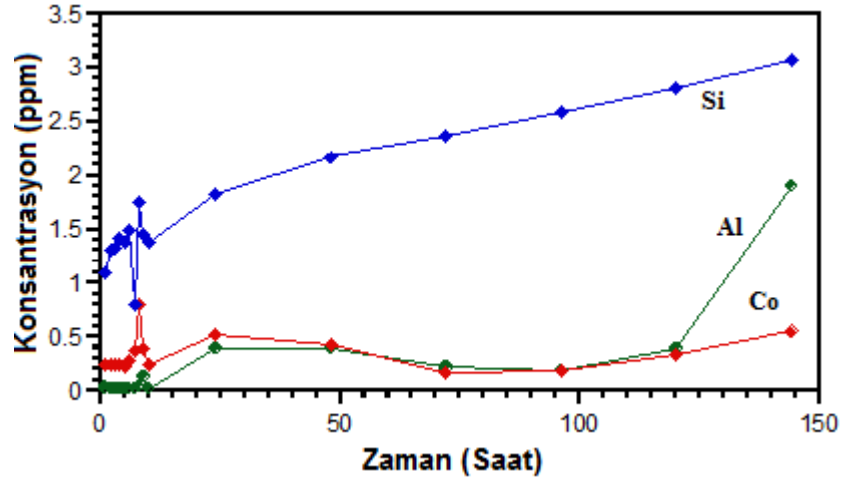
Şekil 6.14. 500 nm tane boyutuna sahip Co-alüminat pigment süspansiyonunun (a) pH=7, (b) başlangıç pH~9 ve (c) pH=11 değerinde iyon konsantrasyon grafikleri.

## (ii) Ticari Co-alüminat Pigment Sistemi

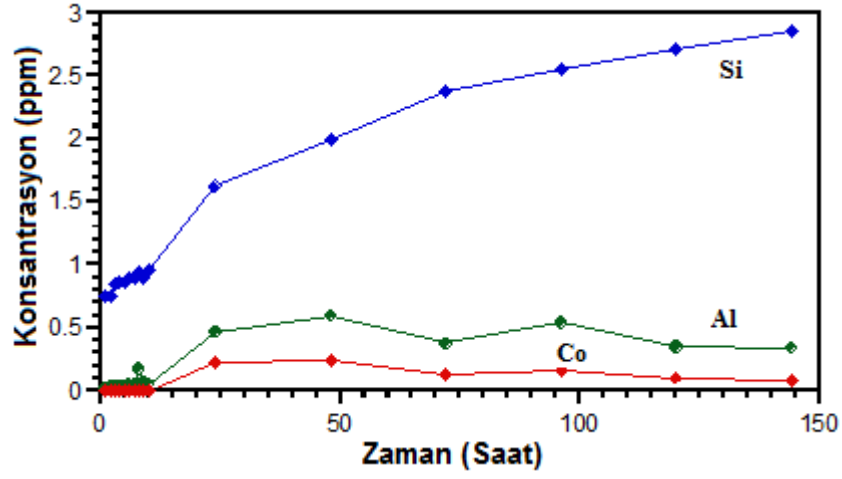
Şekil 6.15’de ticari Co-alüminat pigmentinin farklı pH değerlerindeki iyonik konsantrasyon değişim eğrileri görülmektedir. Bazı ortamda (pH=11) toplam iyon konsantrasyonu diğer pH değerlerindekiyle göre daha fazla bulunmuştur.  $Si^{+4}$  iyon konsantrasyonunun pigmentin ana yapısını oluşturan  $Co^{+2}$  ve  $Al^{+3}$  iyonlarının konsantrasyonu ile kıyaslandığında daha yüksek değerlerde olduğu ve zamanla parabolik olarak artış gösterdiği gözlemlenmiştir. İkincil faz olarak bulunan kuvarstan  $Si^{+4}$  iyonunun çözünerek çözeltiliye geçtiği açıkça görülmektedir.  $Co^{+2}$  ve  $Al^{+3}$  iyonu ise pigmentin ana yapısında yer alan elementlerdir ve çok az miktarda da olsa su içerisinde konsantrasyonlarında artış gözlemlenmektedir. Bu sonuçlar ticari  $CoAl_2O_4$  pigment tanelerinin su içerisinde az da olsa çözüldüğünü göstermektedir.

Şekil 6.16’da ortalama 1  $\mu m$  tane boyutuna sahip Co-alüminat pigmenti ile hazırlanan süspansiyonların farklı pH değerlerinde (7, 9 ve 11) zamana karşılık iyon konsantrasyon grafikleri verilmektedir.

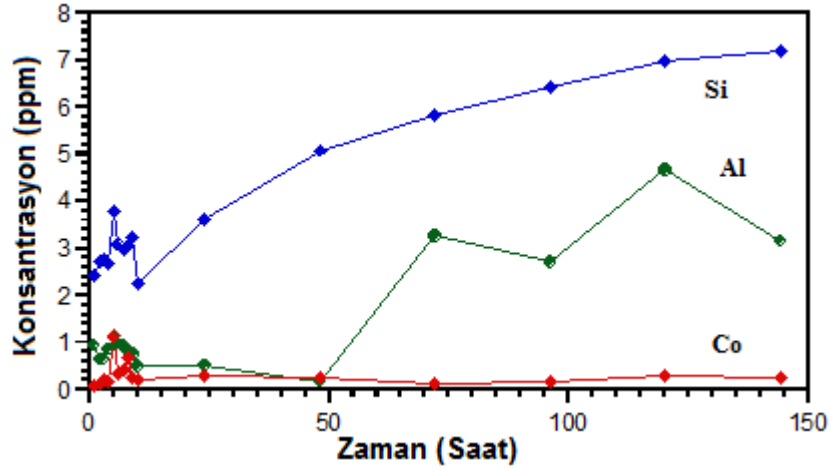
Şekil 6.17’de ortalama 500 nm tane boyut dağılımına sahip ticari Co-alüminat pigmenti ile hazırlanan süspansiyonların farklı pH değerlerinde (7, 9 ve 11) zamana karşılık iyon konsantrasyon grafikleri verilmektedir. Grafiklerden görüleceği gibi, üç farklı pH değerinde artan zamana bağlı olarak iyon konsantrasyon değerleri artmaktadır.



(a)

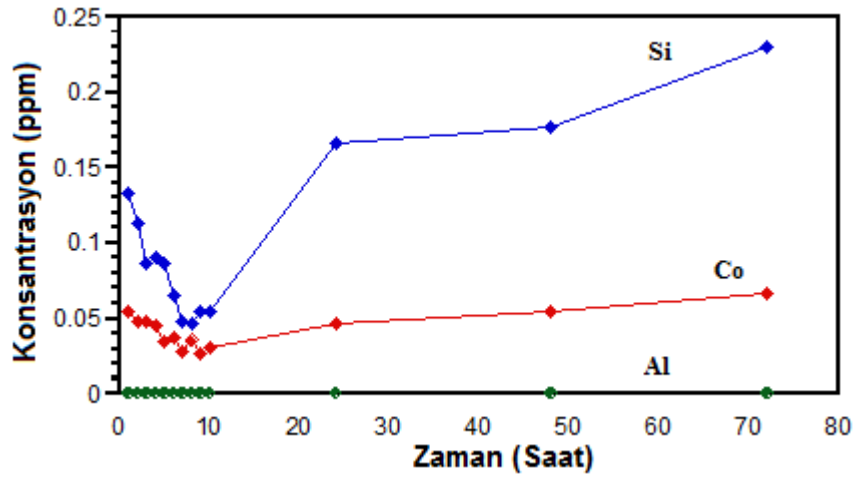


(b)

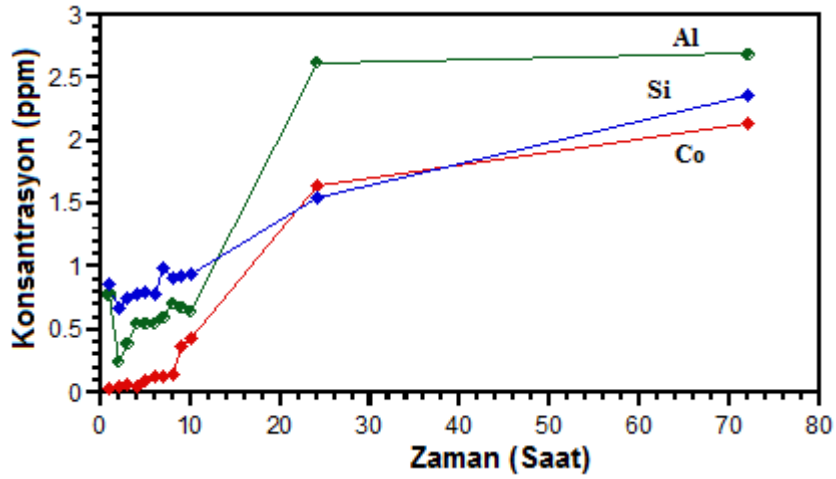


(c)

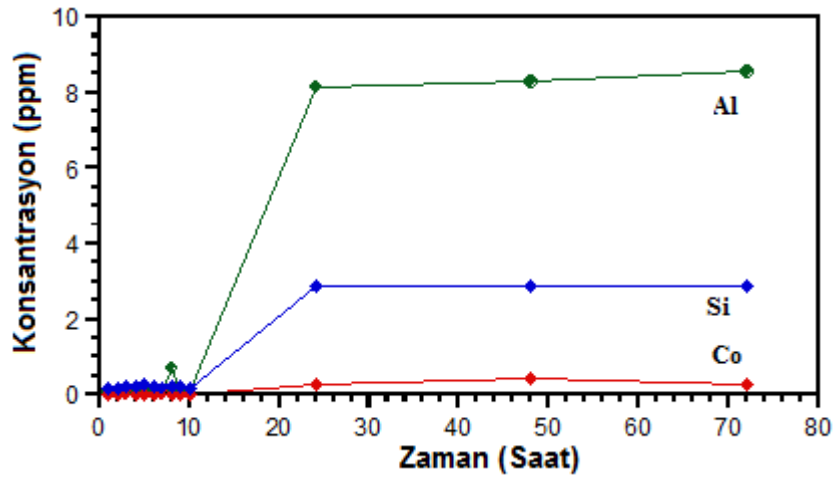
Şekil 6.15. Öğütme yapılmamış ( $d=6.3 \mu\text{m}$ ) Co-alüminat pigment süspansiyonunun (a) pH=7, (b) başlangıç pH~9 ve (c) pH=11 değerinde iyon konsantrasyonlarının zamanla değişim grafikleri.



(a)



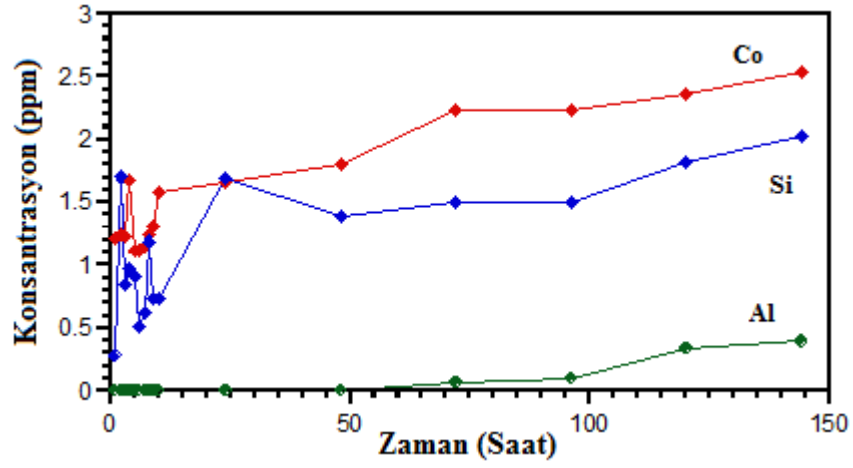
(b)



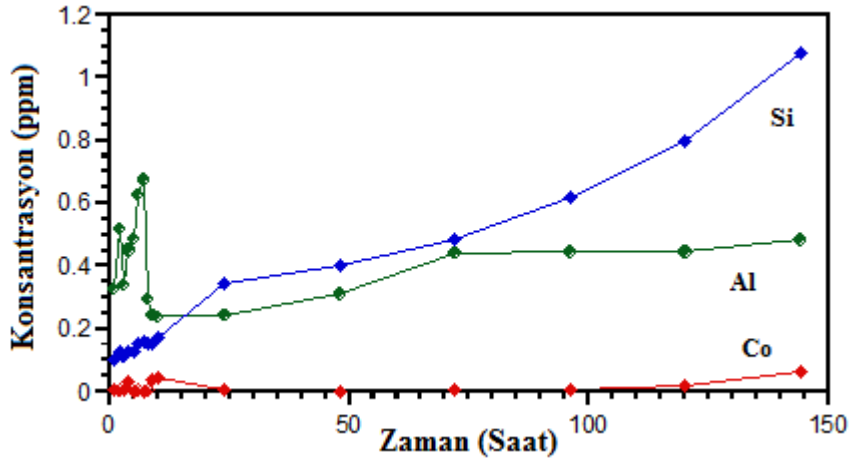
(c)

Şekil 6.16. 1µm tane boyutuna sahip Co-alüminat pigment süspansiyonunun (a) pH=7, (b) başlangıç pH~9 ve (c) pH=11 değerinde iyon konsantrasyon grafikleri.

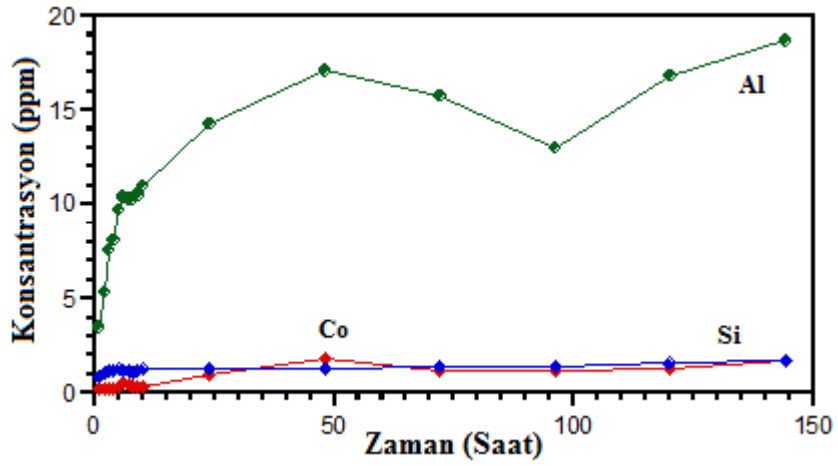




(a)



(b)

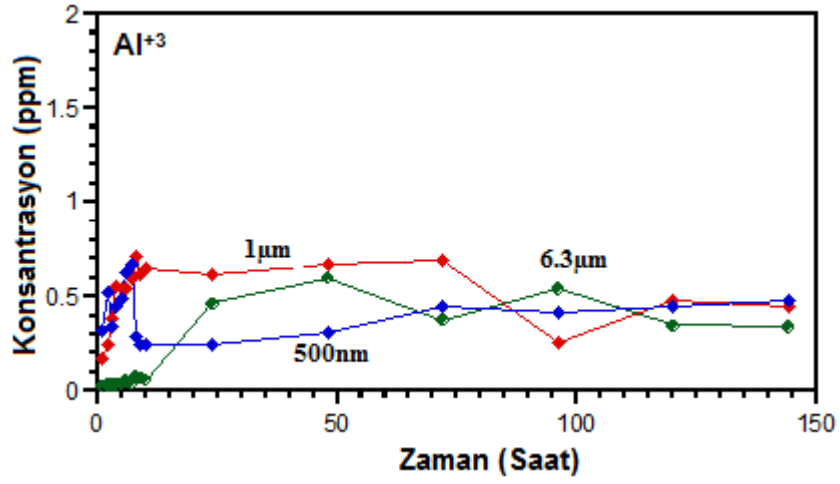


(c)

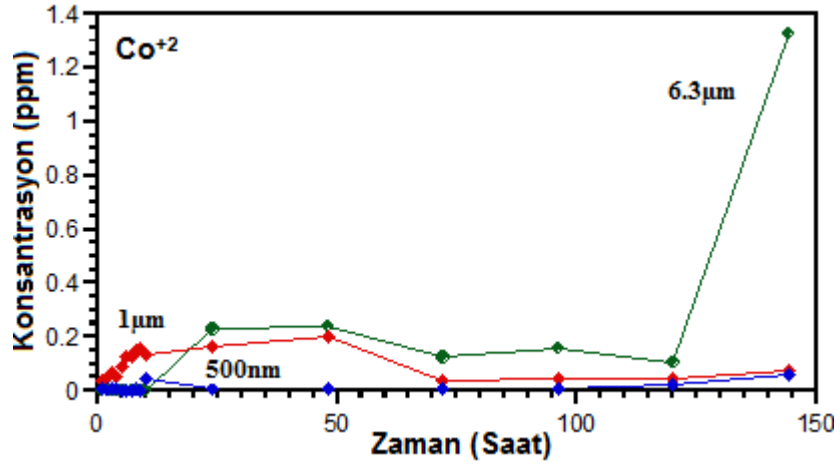
Şekil 6.17. 500 nm tane boyutuna sahip Co-alüminat pigment süspansiyonunun (a) pH=7, (b) başlangıç pH~9 ve (c) pH=11 değerindeki zamana-iyon konsantrasyon grafikleri.

$\text{Si}^{+4}$  iyon konsantrasyonu başlangıç pH'da diğer iyonlara göre daha yüksek çıkmıştır. pH=11'de ise  $\text{Al}^{+3}$  iyon konsantrasyonunda önemli bir artış meydana gelmiştir. Asidik ortamda  $\text{Co}^{+2}$  ve  $\text{Si}^{+4}$  iyonunun konsantrasyon değişimi birbirine çok yakındır. Ayrıca, pH=7'de  $\text{Co}^{+2}$  iyonunun yüksek konsantrasyon değerlerine ulaşması dikkat çekicidir.  $\text{Co}^{+2}$  iyonu  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  spinel yapısında tetrahedral boşluklarda yer alır ve bu durumda mavi rengin oluşumuna neden olur. Her üç ortamda da  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  ve  $\text{Si}^{+4}$  iyonunun kristal yapısından çözünerek suya geçmesinin pigmentin renk şiddetinde farklılıklarına neden olacağı düşünülmüş ve tezin ilerleyen aşamalarında pigmentlerin renk analizleri yapılmıştır.

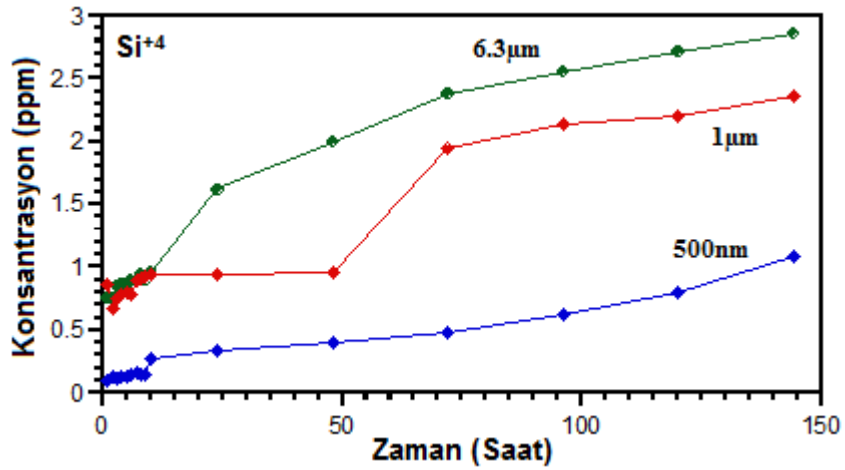
Başlangıç pH~9 değerinde hazırlanan Co-alüminat süspansiyonlarının tane boyut dağılımlarına bağlı olarak pigment yapısında yer alan  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  ve  $\text{Si}^{+4}$  iyonlarının konsantrasyon grafikleri görülmektedir (Şekil 6.18).  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  ve  $\text{Si}^{+4}$  iyonları için tane boyutu azaldıkça konsantrasyon değerleri de azalmaktadır. Artan yüzey alanına bağlı olarak pigment tanelerinin daha fazla çözünmesi beklenirken, tam aksine iyon konsantrasyonlarında azalma meydana gelmiştir. Bu durum,  $\text{Co}^{+2}$  ve  $\text{Al}^{+3}$  iyonunun negatif yüzey yüküne sahip süspansiyondaki başka bir partikülün yüzeyine adsorpsiyonundan veya öğütme prosesi esnasında pigment tozları ve etanol ortamı arasında meydana gelebilecek etkileşimlerden kaynaklanmış olabilir.



(a)



(b)



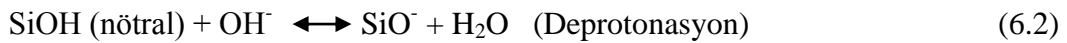
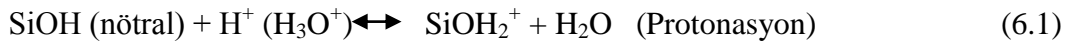
(c)

Şekil 6.18. Farklı tane boyutuna sahip Co-alüminat pigment tozlarıyla pH~9 da hazırlanmış süspansiyonlarda (a)  $Al^{+3}$  (b)  $Co^{+2}$  ve (c)  $Si^{+4}$  iyonları için zaman-konsantrasyon grafikleri.

Tane boyutunun küçülmesiyle  $Al^{+3}$  iyonu ve  $Si^{+4}$  iyonun daha az oranda çözüldüğü gözlemlenmiştir. Bu durumu açıklayabilmek üzere iki farklı yaklaşım ortaya konulabilir:

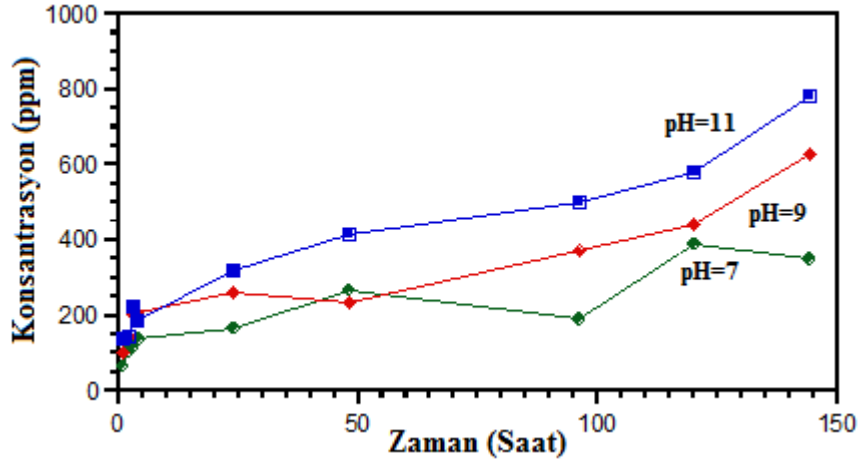
**Yaklaşım (1)** Öğütme sonrası pigment tanelerinde farklı yönlenmiş kristaller ortaya çıkabilir ve oluşacak bu yeni kristaller, Welham (1998)'in da belirttiği üzere silikanın yüzey gruplarının dağılımı değiştirebilir ve bu durum da çözünme davranışını etkileyebilir. Ayrıca, öğütme sonrası silika yüzeyinde nötral (Si-OH) yüzey gruplarının oranının azalması ile yüzeyin deprotonasyonu azalabilir ve çözünme miktarı da buna bağlı olarak düşme gözlemlenebilir.

Silika yüzeyi suyla fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal çözünme olmak üzere iki farklı şekilde etkileşir. Fiziksel adsorpsiyonda hidroksil grupları su moleküllerini hidrojen bağı ile adsorplar. Bununla birlikte, kimyasal proseste su, silika yüzeyi ile siloksen (Si-O-Si) bağlarını bölmek için etkileşime girer ve hidrolize ürünler oluşturur. Yüzey hidroksil grup çeşitleri poroziteye, tane boyutuna, kristal yüzeylere ve pH'a bağlıdır. pH'ın değişimi yüzey gruplarının protonasyon durumunu değiştirdiği için çözünme mekanizmasını ve reaksiyon oranını da değiştirir (Nangia, 2008). Gerekli koşullar altında, kuvars yüzeyindeki hidroksil grupları nötral ve iyonize formları oluşturabilmek için su ile reaksiyona girer. Nötral (SiOH) yüzey kısımlarına  $H^+$  iyonu adsorpsiyonu ile protonasyon ( $SiOH_2^+$ ),  $OH^-$  iyonu adsorpsiyonu ile deprotonasyon ( $SiO^-$ ) gerçekleşir (Pokrovsky, 2006). Deprotone durum en genel kabul edilen mekanizmadır yani nötral yüzey grubunun  $OH^-$  iyonu ile katalizi sonucu meydana gelen mekanizmadır. Kuvars yüzeyinin protonasyon ve deprotonasyonu reaksiyonlarına ait eşitlikler aşağıda gösterilmektedir (Rimstidt, 1997; Dove, 1997).



Literatür bilgileri doğrultusunda saf kuvarsın çözünme davranışını anlayabilmek üzere 1  $\mu m$  tane boyutuna öğütülen saf kuvars tozu su içerisinde dağıtılmıştır. Ardından, hazırlanan süspansiyonların pH değerleri  $pH = 7$

(Başlangıç), pH=9 ve pH=11 olarak ayarlanmış ve sudaki iyon konsantrasyonlarındaki değişim zamana bağlı olarak ölçülmüştür. Ancak % 99 saflıktaki kuvars tozunun artan pH'a bağlı olarak su içerisinde oldukça yüksek oranlarda çözüldüğü tespit edilmiştir (Şekil 6.19). Bu durum, birinci yaklaşımın geçersiz olduğunu açıkça göstermiştir.



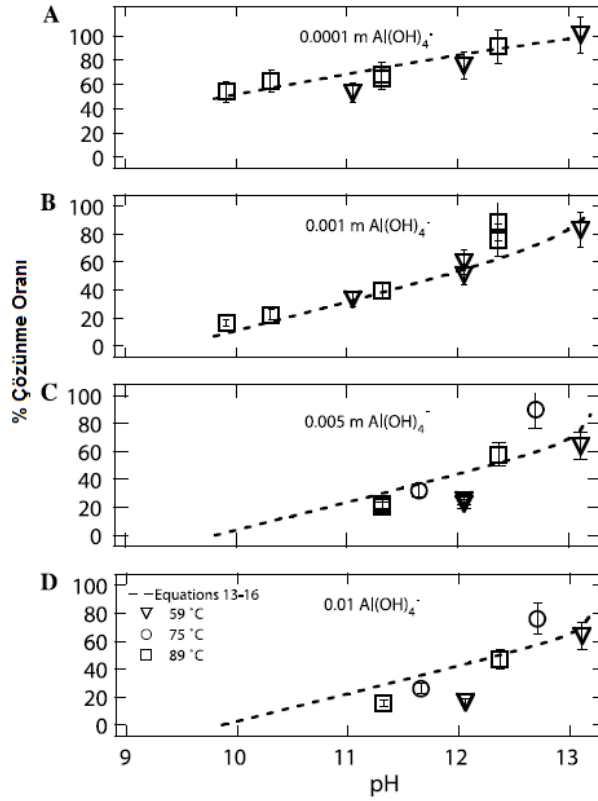
Şekil 6.19. 1 µm tane boyutuna sahip %99 saflıktaki kuvarsın pH'a bağlı konsantrasyon grafiği.

**Yaklaşım (2)** kendi içerisinde (i) alüminyum iyonunun ve (ii) kobalt iyonunun etkisi olmak üzere iki farklı açıdan değerlendirilebilir:

**(i) Alüminyumun Etkisi**

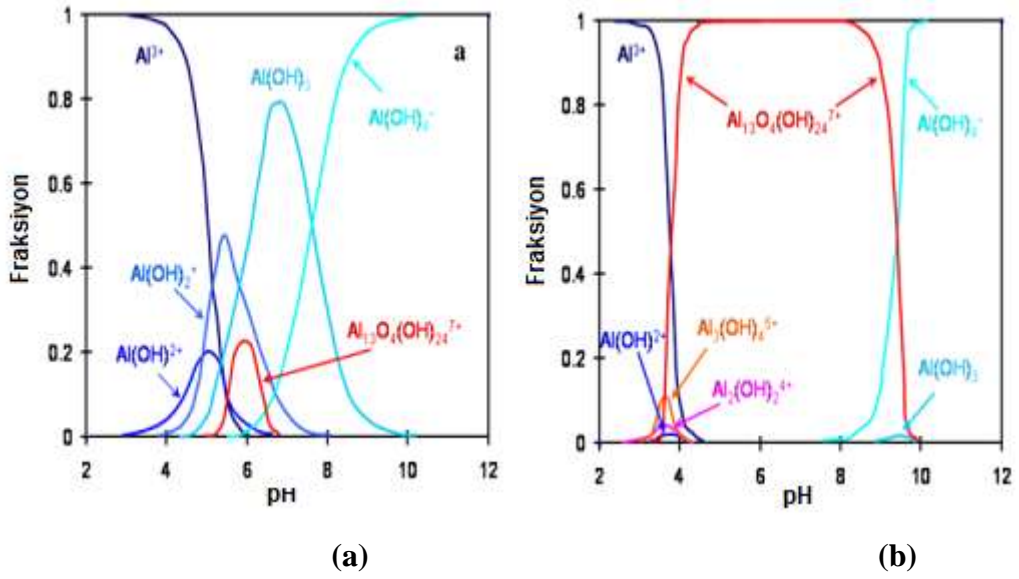
Literatürde  $Al^{+3}$  iyonunun  $SiO_2$ 'in kararlılığını artırıcı etkisi olduğu bilinmektedir (Lortz, 2008). Bu nedenle  $Al^{+3}$  iyonlarının konsantrasyonundaki artış, Bickmore ve ark. (2004) yaptığı çalışmada da olduğu gibi,  $Si^{+4}$  iyonlarının çözünmesini baskılamış olabilir ve  $SiO_2$  tanelerinin kararlılığını arttırmış olabilir.

Bickmore ve ark. (2004)'ün yaptığı çalışmada  $Al(OH)_4^-$  iyonunun kuvars'ın çözünmesini etkisi araştırılmış ve çözünmesini azalttığı tespit edilmiştir. Şekil 6.20'de  $Al(OH)_4^-$  konsantrasyonunun kuvars'ın çözünmesine etkisi gösterilmektedir. Artan  $Al(OH)_4^-$  iyonu kuvars çözünmesini baskılamaktadır.



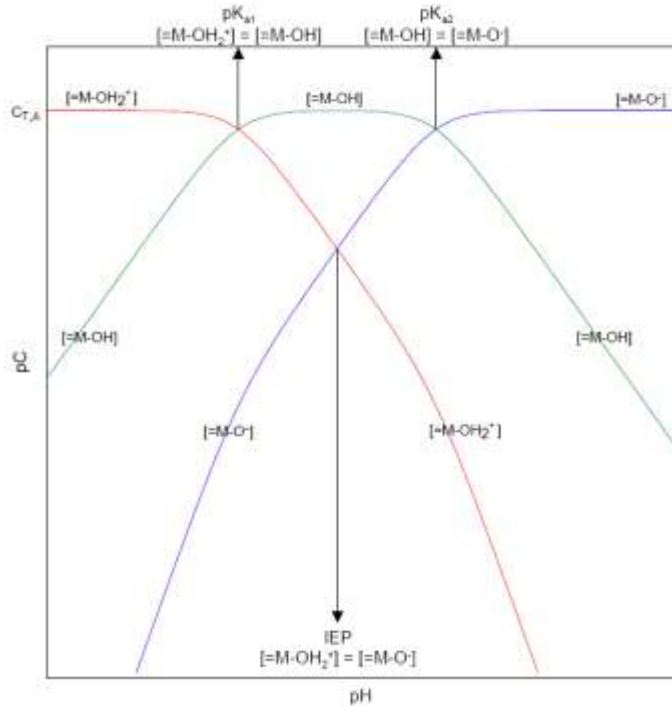
Şekil 6.20.  $\text{Al(OH)}_4^-$  iyonunun kuvars çözünmesine etkisi (Bickmore, 2004).

pH'a bağlı olarak alüminyum iyonu su içerisinde farklı formlarda bulunur. Şekil 6.21'de Co-alüminat oluşumunda kullanılan  $\alpha$ -Alümina (Korundum) fazının pH'a bağlı olarak oluşan farklı formları ve süspansiyondaki  $\text{Al}^{+3}$  miktarının olası alüminyum formlarının oluşumunu nasıl etkilediği gösterilmektedir.  $\text{Al}^{+3}$  iyon konsantrasyonunun pH=6 değerine kadar kararlı olduğu ve artan pH değeri ile birlikte konsantrasyonun azaldığı gözlemlenmektedir. pH= 3 ile 10 arasında  $\text{Al(OH)}_3$  fazının kararlı olduğu grafikten anlaşılmaktadır.  $\text{Al(OH)}_4^-$  fazının ise  $\text{Al}^{+3}$  iyon konsantrasyonuna bağlı olarak pH=6'dan sonra oluştuğu ve pH=11'de maksimum fraksiyonu elde ettiği görülmektedir (Franks, 2007).



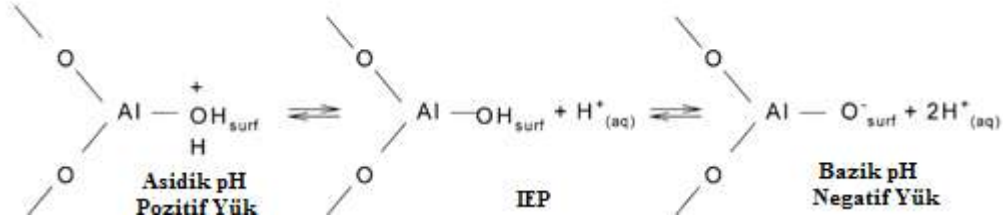
Şekil 6.21. Alüminyum iyonlarının pH'a bağlı olarak 25°C'deki fraksiyonu (a)  $10^{-5}$  molal  $\text{Al(III)}_{\text{aq}}$  (b)  $10^{-1}$  molal  $\text{Al(III)}_{\text{aq}}$  (Franks, 2007).

Oksitlerin yüzeyi sulu ortamda pH'a bağlı olarak farklı türlerde bulunabilir. Şekil 6.22'de oksitlerin izoelektrik noktanın altında ve üstünde yüzeyinin nasıl değiştiği gösterilmektedir. Buna göre, IEP'nin altındaki ve ya üstündeki pH değerlerinde yüzey pozitif veya negatif yüklense de nötr yüzey grubu belirli bir pH değerine kadar daima var olacaktır (Choi, 2004).



Şekil 6.22. İzoelektrik noktanın altında ve üstünde yüzeyin türleşmesi (Choi, 2004).

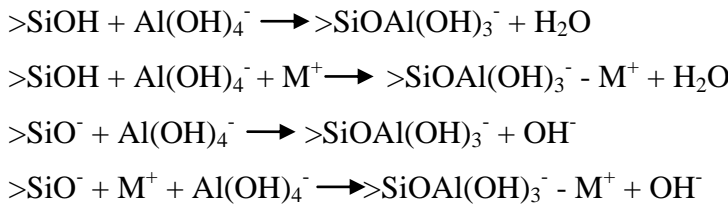
Şekil 6.23'de ise  $Al_2O_3$ 'in su içerisindeki çözünme davranışı gösterilmektedir. Metal oksitlerin su içerisindeki genel çözünme mekanizması olan yüzeyin protonasyonu ve deprotonasyonu alüminyum oksit içinde uyarlandığında aşağıdaki şekil ortaya çıkmaktadır. Buna göre izoelektrik noktanın altında yüzey pozitif yüklenirken üstündeki pH değerlerinde yüzey negatif olarak yüklenmektedir (Hordern, 2004).



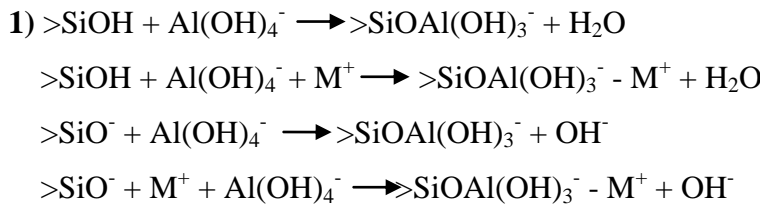
Şekil 6.23.  $Al_2O_3$ 'in su içerisindeki çözünme mekanizması (Hordern, 2004).

Yukarıda özetlenen literatürün ışığı altında ticari Co-alüminat pigment sisteminin izoelektrik noktasının çalışılan pH değerlerinden aşağıda olduğu göz önüne alındığında kuvars ve pigment tanelerinin yüzeyi sadece nötr ve deprotonasyon durumunda olacaktır. Bütün durumlar birlikte yorumlandığında, su ile Co-alüminat pigmentleri arasında aşağıdaki olası reaksiyonların gerçekleşebileceği görülmektedir:

**pH=11'de ('M' metal atomu),**



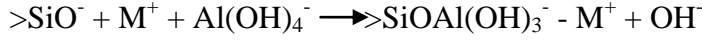
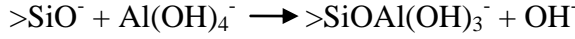
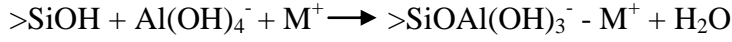
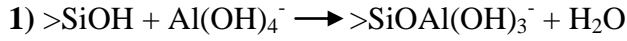
**pH=9'da,**



2)  $Al(OH)_3$  çökeltisi



*pH=7'de,*



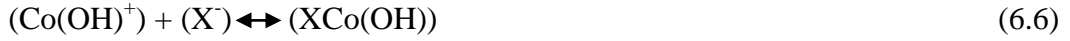
2)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  çökeltisi

(ii) *Kobalt Etkisi*

Kobalt oksit ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) su içerisinde diğer metal oksitler gibi yüzeyin protonasyonu ve deprotonasyonuna bağlı olarak yüklenir. Ayrıca,  $\text{Co}^{+2}$  iyonu artan pH ile birlikte hidroksillerini oluşturur. Tewari ve ark. (1971)'in yaptığı çalışmada, sulu çözeltideki  $\text{Co}^{+2}$  iyonunun  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{MnO}$  gibi oksitlerin yüzeyine adsorpsiyonu pH, sıcaklık ve konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir. Bu çalışmaya göre, pH=5 ile 7.5 arasında  $\text{Co}^{+2}$  iyonunun oksit yüzeylerine adsorpsiyonu belirgin bir şekilde artmaktadır. Fakat, artan pH ile birlikte (pH>8) adsorpsiyonun  $\text{Co}(\text{OH})_2$  çökeltisinin oluşması (Eşitlik 6.3 ve 6.4) nedeniyle maskelendiğini ve ayrıca,  $\text{Ba}^{+2}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  iyonların süspansiyonda bulunmasının  $\text{Co}^{+2}$  iyonunun adsorpsiyonunu engellemediği belirtilmiştir.



Aşağıdaki eşitlik 6.5, 6.6 ve 6.7'de çözeltideki metal iyonunun pH'in etkisiyle oksit yüzeyine adsorpsiyonu gösterilmektedir (X adsorbe olunan yüzeyi göstermekte). Buna göre, eşitlik 6.5'de öncelikle pH ile birlikte metal iyonunun hidrolizi gerçekleşir. Bu hidrolize ürün kuvvetlice oksit yüzeyine adsorbe olur (Eşitlik 6.7) veya hidrolize olmamış metal iyonu ile oksit yüzeyindeki spesifik grup ile yer değiştirmesi (Eşitlik 6.8) ile adsorpsiyon gerçekleşmektedir (Tewari, 1971).



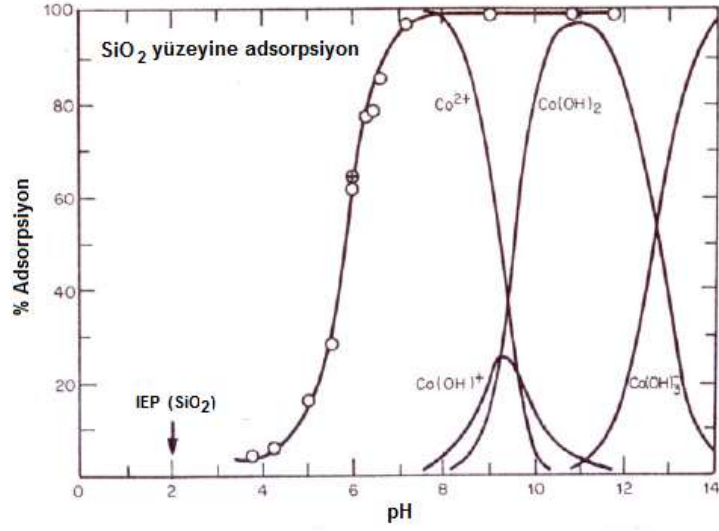
James ve Healy'nin (1972) yaptığı bir çalışmada da hidrolize olabilir metal iyonlarının pH'nin bir fonksiyonu olmak üzere adsorpsiyon davranışları incelenmiş ve bu çalışmada aşağıdaki sonuçlar özetlenmiştir (Hunter, 1981):

1. Her bir metal için kritik pH aralığı vardır ve bu pH değerinden önce adsorpsiyon artar veya bu pH değerinden sonra adsorpsiyon azalır.
2. Kobalt (II) iyonu  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$  yüzeyine adsorplandığı zaman farklı etkiler gösterir.  $\text{TiO}_2$  yüzeyine adsorplanan kobalt yüzeyin yükünün büyük pozitif değere sahip olmasını etkilemezken  $\text{SiO}_2$  yüzeyine adsorbe olduğunda yüksek negatif yüzey yükü ortaya çıkmasına neden olur.
3. Metal iyonlarının hidrolize olmuş ürünlerinin konsantrasyonu hesaplanırsa, kuvvetli adsorpsiyon herhangi bir parçacığın konsantrasyonu ile ilişkilendirilemez. Parçacığın serbest enerjisinin en negatif olduğu pH değerinde yüzeye adsorplanır.

Farklı pH değerlerinde kobalt iyonu ( $\text{Co}^{+2}$ ) veya kobaltın su komplekslerinin silika yüzeyine adsorpsiyon yüzdesi James ve Healy tarafından gösterilmiştir. Bu adsorpsiyon değeri, pH=7 değerinde  $\text{Co}^{+2}$  iyonu için ~%100 iken pH=11 değerinde  $\text{Co}(\text{OH})_2$  silika yüzeyine ~%100 adsorplanmaktadır (doyma veya çökelti oluşturma konsantrasyonunun altındaki konsantrasyonlarda). Silika yüzeyinde farklı pH'larda meydana gelen adsorpsiyon başlangıçta yüzeye tutunan iyon konsantrasyonunun yüksek olmasını sağlar ve zeta potansiyeli tersine çevirebilir. Adsorpsiyonun pH'a bağlı olarak pozitif +2 yüklü iyonların negatif yüzeye belli bir pH değerinden sonra adsorpsiyonu olduğunu göstermektedir. Öncelikle düşük pH değerinden yüksek pH değerine doğru düşük yüklü hidroksile olmuş parçacıklar (sırasıyla  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Co}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ve  $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ ) yüzeye tutunur. Bu durum adsorbe olmuş parçacıkların hidratasyon enerjisi ile açıklanabilir. En yüksek negatif serbest enerjiye sahip iyon olan  $\text{Co}^{+2}$  düşük pH değerlerinde ilk olarak adsorplanan iyondur. James ve Healy'nin

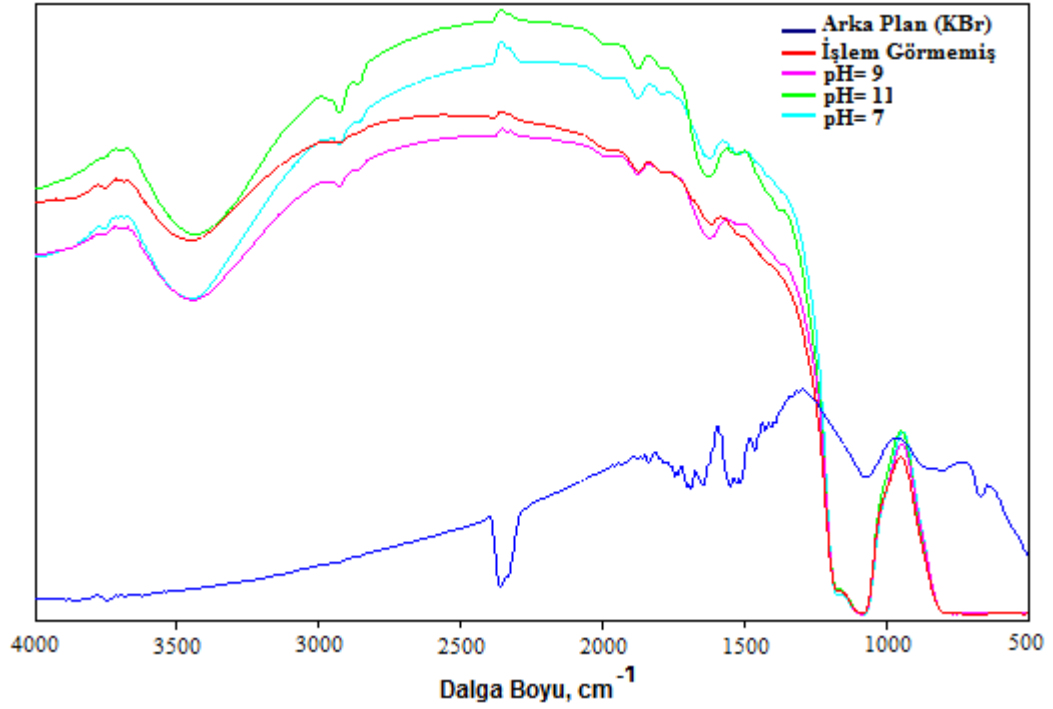
modeline göre, artan pH değeriyle sırasıyla süspansiyonda bulunan  $Fe^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Co^{+2}$  ve  $Ca^{+2}$  iyonları yüzeye tutunur. Burada, yüksek yüklü iyonlar olan  $Fe^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$  dan en negatif serbest enerjiye sahip olan parçacık öncelikli olarak yüzeye adsorplanır. pH=2'de  $Fe^{+3}$ , pH=4'de  $Cr^{+3}$  iyonu yüzeye adsorplanırken  $Co^{+2}$  iyonu pH=6'dan başlamak üzere pH=8 değerine doğru artan adsorpsiyon yüzdesi ile yüzeye tutunur. Bu durumda, Co-alüminat pigment süspansiyonunda,  $Fe^{+3}$  ve  $Cr^{+3}$  gibi iyonlar bulunmamasına rağmen aynı iyon yüküne sahip  $Al^{+3}$  iyonunun varlığı  $Co^{+2}$  iyonunun adsorplanma davranışını etkileyecektir.  $Al^{+3}$  ve/veya  $Co^{+2}$  iyonlarının silika yüzeyine adsorplanmasından dolayı süspansiyon içerisindeki  $Al^{+3}$  ve/veya  $Co^{+2}$  konsantrasyonunun zamanla azalacağı bu nedenle de  $Al^{+3}$  ve  $Co^{+2}$  iyonlarının konsantrasyonunun beklenenden daha düşük çıkmasına neden olabileceği düşünülmektedir. Benzer bir şekilde, yüzeyine iyon adsorplanan silika'nın yüzeyinde oluşabilecek olan koruyucu tabaka onun çözünme davranışını etkileyebilecek ve konsantrasyonunun daha düşük çıkmasına neden olabilecektir (Hunter, 1981).

Şekil 6.24'de kobalt iyon formlarının pH'a bağlı olarak kuvars yüzeyine tutunma yüzdesi görülmektedir. pH=9'da  $Co(OH)^+$  iyonları karardır ve kuvars yüzeyine yaklaşık % 25 absorbe olmuştur. pH=7'de ise  $Co^{+2}$  iyonu kuvars yüzeyine % 100 absorbe olmaktadır. Bu durumda, eğer kuvars yüzeyine kobalt adsorpsiyonu var ise pH=9'da daha fazla kobalt iyonunun tespit edilmesi gerekir. Fakat sentez tozunun konsantrasyon sonuçlarına bakıldığında kobaltın yapıdan çok az miktarlarda çözündüğü hatta değerlerinin zamanla sabit kaldığı görülmüştür. Ticari Co-alüminat sisteminde ise;  $Co^{+2}$  iyonunun üç farklı pH değerinde kuvars yüzeyine farklı formlarda tutunabileceği ve ortamdaki  $Co^{+2}$  iyon konsantrasyonunun azalacağı yaklaşımının, model çalışmalar sonunda elde edilen sonuçlar ışığında geçerli olmadığı ortaya çıkarılmıştır. Dolayısıyla, pigment tozlarının çözünme davranışı üzerinde  $Co^{+2}$  iyonunun etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.



**Şekil 6.24.** Silika yüzeyine Co(II) adsorpsiyonu için 25°C'deki deneysel adsorpsiyon izotermi (Hunter, 1981)

Bu nedenle, Co-alüminat sistemlerinde Al<sup>+3</sup> iyonunun varlığının kritik parametre olabileceği, silisyum ve alüminyum konsantrasyonlarının düşük çıkma nedeninin alüminyum iyon formlarının kuvars yüzeyine absorbe olması ve/veya Al(OH)<sub>3</sub> çökeltisi oluşturmasından kaynaklanacağı tezi üzerinde kuvvetle durulmuştur. Al<sup>+3</sup> konsantrasyonuna bakıldığında pH=7 değerinde zamanla artış göstermesine karşın pH=9 ve 11 de zamanla azalmaktadır. Konsantrasyonun zamanla azalması, alüminyum iyonunun yeni bir faz olarak çökelti oluşturmasından kaynaklanabileceği düşünülmüş ve ticari pigment sistemi için pH=7, 9 ve 11 değerlerindeki kurutulmuş tozların FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.25).



Şekil 6.25. Co-alüminat pigmentinin üç farklı pH değerinde FT-IR analizi.

FT-IR analiz sonuçları incelendiğinde, sistemde nemden kaynaklanan H<sub>2</sub>O ve çökelti olarak oluşan Al(OH)<sub>3</sub>'ün varlığı tespit edilmiştir. Temel IR absorpsiyon pikleri yaklaşık 3445, 2858, 2930, ve 1624 cm<sup>-1</sup> dalga değerlerinde görülmüştür, Ticari CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pigment tozu nem ile etkileşime girdiğinde partikül yüzeyi hidrolize olur. Al-OH türlerinin O-H gerilme vibrasyonu geniş bir pik olarak yaklaşık 3445 cm<sup>-1</sup> dalga değerinde görülür ki ayrıca H<sub>2</sub>O'nun O-H gerilme vibrasyonu da bu banda katkı sağlar ve 1624 cm<sup>-1</sup> değerinde de numunedeki nemden dolayı omuz verir (Saravanan, 2005; Hordern, 2004; Chen, 2004). Al(OH)<sub>3</sub> adsorpsiyon pikleri, 2930 ve 2858 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenir. İşlem görmemiş pigment tozlarında Al(OH)<sub>3</sub> piklerinin bulunmaması ve pH=7,9 ve 11'de süspansiyon içerisinde bekledikten sonra kurutulan tozlarda Al(OH)<sub>3</sub> fazının gözlemlenmesi, Al<sup>3+</sup> iyonunun pigmentten çözünerek yeni bir faz olarak çökelti oluşturduğuna dair yaklaşımımızın doğruluğunu kanıtlamaktadır. Bu durumda Eşitlik 6.8'de yer alan reaksiyon gerçekleşmektedir:

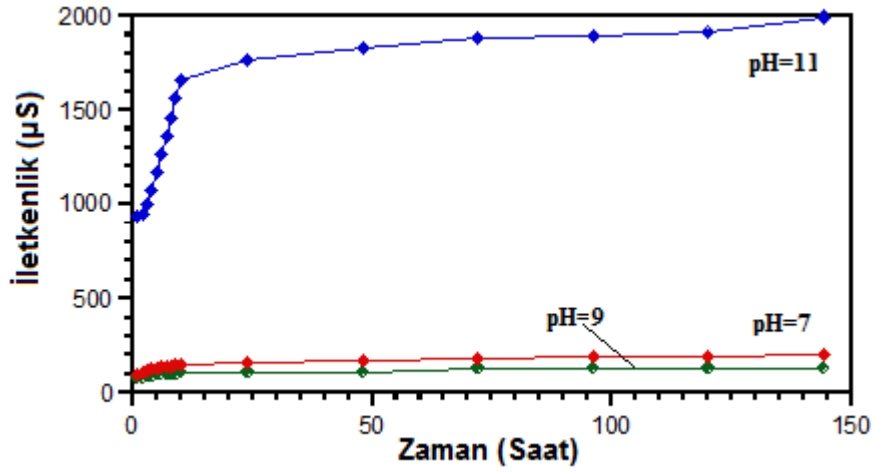


Bu durum, alüminyum iyon konsantrasyonunun neden pH=9 ve 11’de zamanla azaldığını açıklamaktadır. Diğer bir deyişle, çökelti olarak oluşan  $Al(OH)_3$ , alüminyum iyon konsantrasyonunun zamanla azalmasına neden olmaktadır.

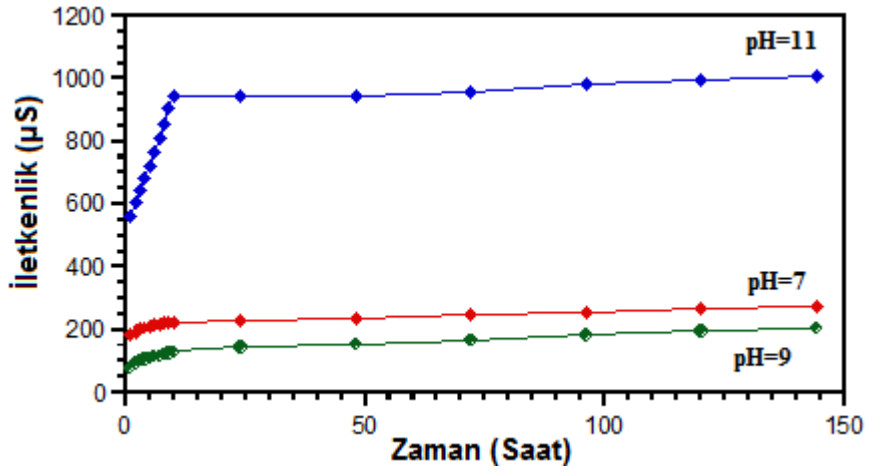
### **6.3.1.2. İletkenlik Ölçümleri**

Hazırlanan süspansiyonlarda iletkenlik ile iyon konsantrasyonu arasında bir ilişkinin olup olmadığını tespit edebilmek amacıyla süspansiyonların zamana bağlı iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Farklı tane boyut dağılımına sahip ticari Co-alüminat pigment tozlarıyla hazırlanan süspansiyonların pH değerleri değiştirildiğinde süspansiyonların iletkenlik davranışlarında da değişim gözlenmiştir (Şekil 6.26). pH ayarlaması yapılmayan ve ortalama başlangıç pH değeri 9 olan sistemlere göre kıyaslandığında pH=7 ve özellikle pH=11’de daha yüksek iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Özellikle ilk 10 saat içerisinde bu artış daha hızlı gerçekleşmektedir.

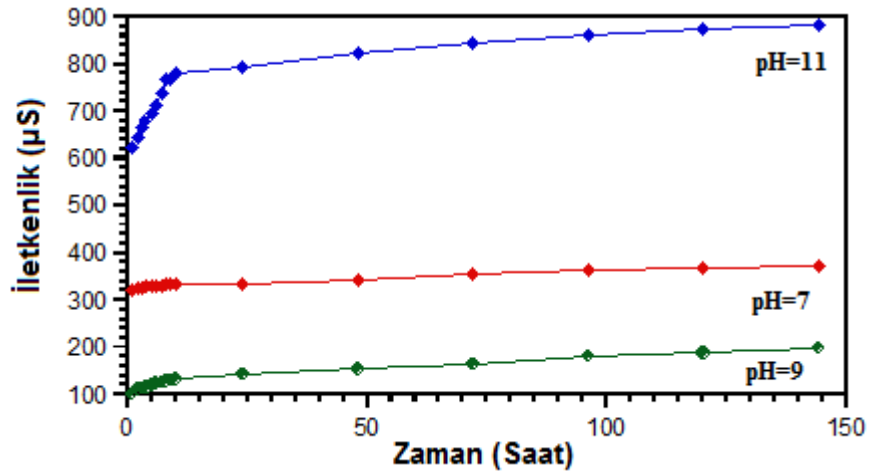
Şekil 6.27’de ise pigment tozlarının tane boyutuna bağlı olarak iletkenlik değişimleri incelenmiştir. pH=7 ve pH=9 da tane boyutu azaldıkça iletkenlik değerlerinde önemli bir artış olmuştur. Buna karşın pH=11’de tam tersi bir durum ile karşılaşmıştır. Tane boyutu azaldıkça pigment-su süspansiyonlarının öğütme yapılmamış sistemlere göre daha düşük iletkenlik değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir.



(a)

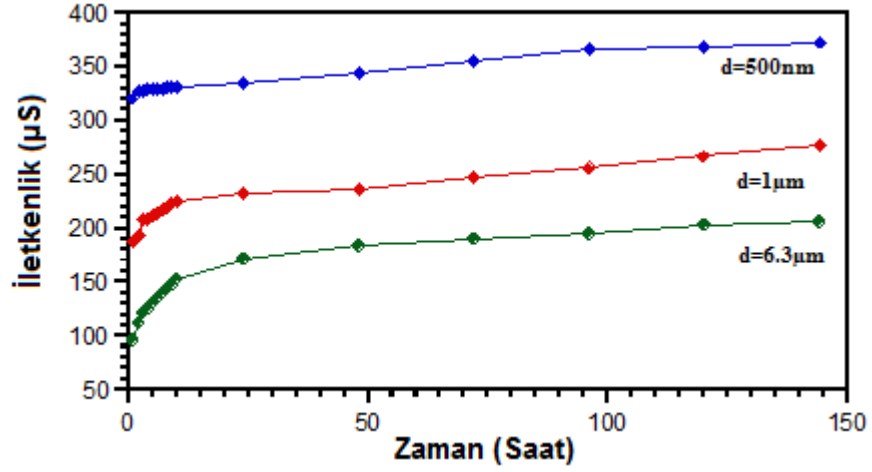


(b)

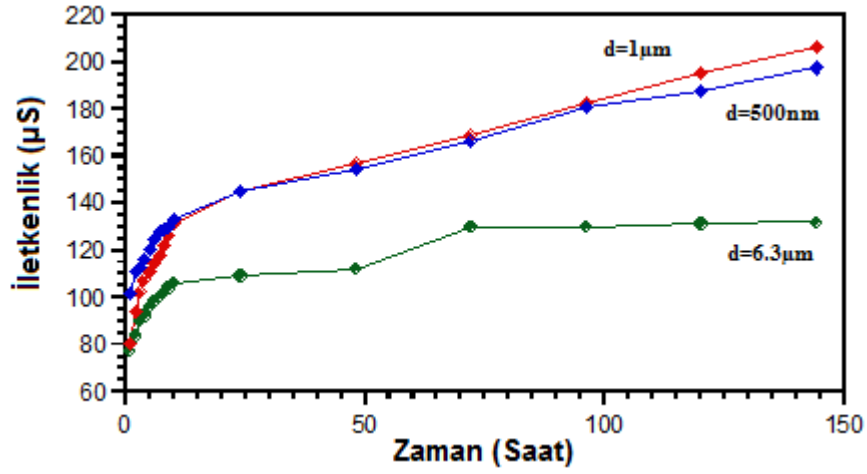


(c)

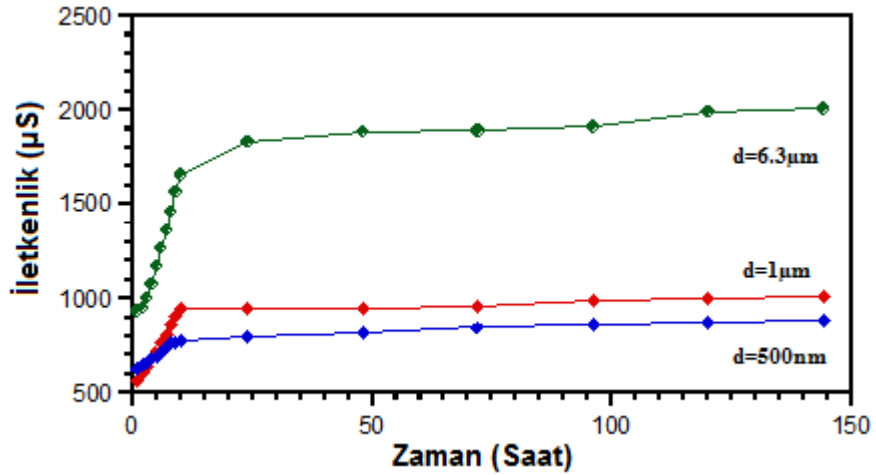
Şekil 6.26. (a) 6.3 µm (b) 1 µm ve (c) 500 nm tane boyutuna sahip Co-alüminat pigment süspansiyonlarının farklı pH değerlerindeki zaman- iletkenlik grafikleri.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.27. Farklı tane boyutuna sahip Co-alüminat pigmentleri ile (a) pH=7, (b) pH=9 ve (c) pH=11'de hazırlanan süspansiyonlarda zaman-iletkenlik grafikleri.



Süspansiyonlara pH düzenleyici olarak ilave edilen NH<sub>4</sub>OH ve HCl'den gelebilecek olan iyonlar iletkenliklerinin azalmasına neden olabilir. Hacimce farklı katı konsantrasyonlarında hazırlanan alümina süspansiyonlarının kararlılığı ve elektriksel iletkenliği üzerine Cruz ve ark.'ın (2005) yaptığı bir çalışmada, katı konsantrasyonunun ve iyonik mukavemetin (tuz konsantrasyonun) elektriksel iletkenliğe etkisi incelenmiştir. Bu çalışmaya göre, düşük tuz konsantrasyonlarında iletkenliğin artan katı konsantrasyonu ile artacağı (sistemde başka iyon bulunmadığı koşulda) belirtilmiştir. Ayrıca yüksek tuz konsantrasyonlarında iyonik mukavemetin artmasıyla DLVO teorisine göre toplam potansiyel etkileşim enerjisi azalacak ve iyonların elektriksel alan altında hareketinin zorlaşacağı da vurgulanmıştır (Cruz, 2005). Ancak elde edilen sonuçlarda pH düzenleyicilerin bu yönde kesin bir etkisi olduğu sonucuna varılamamıştır.

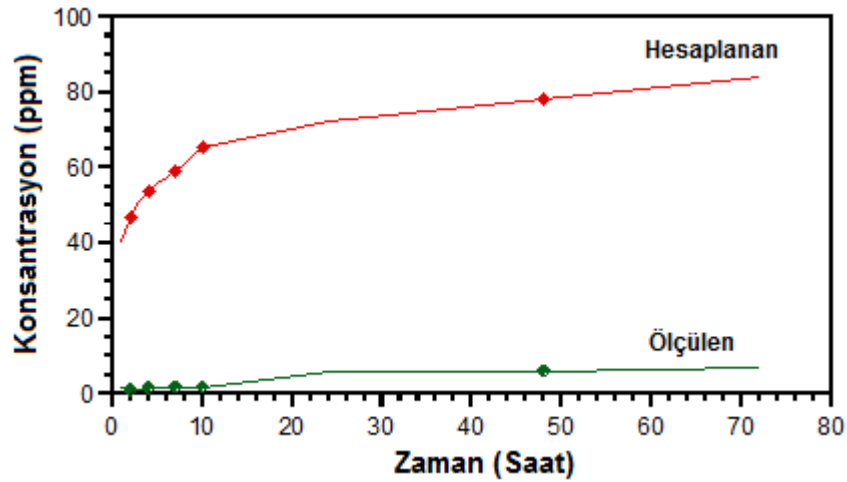
Farklı bir açıdan yaklaşıldığında, temelde dispersiyon içindeki iyon miktarı arttıkça iletkenliğin artacağı düşünülse de, Atkins (1993) tarafından da belirtildiği üzere iyonlar arası etkileşim teorisine göre çözücü içinde artan iyon konsantrasyonu iletkenliğin azalmasına neden olabilecektir. Çünkü iletkenlik iyon hareketinin ölçümüne dayandığı için artan konsantrasyondan dolayı iyonlar süspansiyon içinde daha yavaş hareket edecekler ve bu da iletkenliğin azalmasına neden olacaktır. Elde edilen kimyasal analiz ve iletkenlik sonuçları, tane boyutu azaldıkça ortamda toplam iyon konsantrasyonunun arttığını (Şekil 6.18) buna karşın iletkenlik değerlerinin azaldığını (Şekil 6.27) göstermektedir. Bu durumda, Co-alüminat süspansiyonlarında iyon konsantrasyonunun yüksek olması ve buna bağlı olarak yüksek iyon yükünün oluşması, iyon hareketliliğini azaltacak şekilde etkin olmakta ve iletkenliği etkilemektedir.

İyon konsantrasyonu ve iletkenlik arasında 0.5'lik bir katsayı vardır (Eşitlik 6.9). İletkenlik iyon yükü ile ilişkili olduğu için konsantrasyon değerinin iletkenlikten düşük olması beklenir bir durumdur (http 2).

$$\text{İletkenlik } (\mu\text{S/cm}) \times 0.5 = \text{T.D.S. ppm (T.D.S. toplan çözünmüş katı)} \quad (6.9)$$

Başlangıç pH'ına sahip (asit veya baz ilaveleri sistemin iletkenliğine ekstra etki sağlayacağı için başlangıç pH değeri tercih edilmiştir.) Co-alüminat pigment süspansiyonları için ölçülen iletkenlik değerlerinden Eşitlik 6.9 kullanılarak konsantrasyon değerleri hesaplanmış ve bu sonuçlar ICP-OES'den elde edilen toplam iyon konsantrasyonuyla karşılaştırılmıştır.

Şekil 6.28'de hesaplanan konsantrasyon değerleri gerçekte ölçülen konsantrasyondan daha yüksek çıkmıştır. Co-alüminat pigment süspansiyonundaki toplam iyon konsantrasyonu 5 ppm seviyelerindedir. Toplam iyon konsantrasyonu düşük olduğundan, ortamda bulunan  $Al^{+3}$ ,  $Co^{+2}$  ve  $Si^{+4}$  iyonları süspansiyon içinde birbirleriyle elektrostatik olarak etkileşime girmediği ve bu nedenle iletkenliğin zamanla arttığı söylenebilir. Bu nedenle hesaplanan iyon konsantrasyonları, yüksek iletkenlikten dolayı gerçekteki iyon konsantrasyonlarından daha fazla çıkmaktadır.



Şekil 6.28. Başlangıç pH~9 değerinde hazırlanmış 1µm tane boyutuna sahip Co-alüminat pigment süspansiyonu için ölçülen ve hesaplanan toplam konsantrasyon iyon değişimleri.

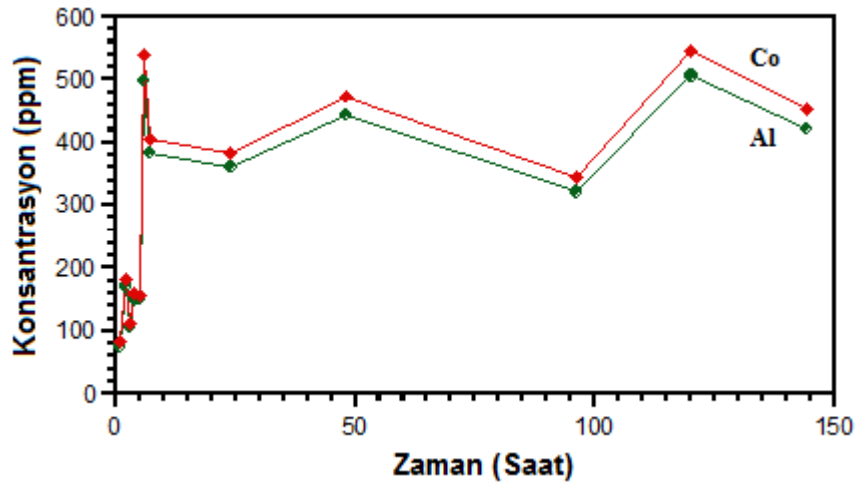
Genel olarak ICP-OES ve iletkenlik ölçümlerinden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, süspansiyonlarda iletkenliğin değişmesinde çözücü içinde zamanla artan toplam iyon konsantrasyonunun ve yükünün etkili olduğu yargısına varılmıştır. Tüm pH değerinde toplam iyon konsantrasyonu değişimi ile iletkenlik değerleri tam olarak ilişkilendirilememektedir. Çünkü, başlangıçta düşük konsantrasyon değerlerinde iletkenlik de belirli bir değere kadar artabileceği gibi

süspansiyon yeteri kadar iyon doygunluğa ulaştığında ise artan iyon konsantrasyondan dolayı iyonların hareketi güçleşeceği için iletkenlikte azalma da gözlemlenebilir. Bu nedenle, iletkenlik ölçümlerinin süspansiyonların kimyasal karakterizasyonunda belirleyici bir rol oynamadığı sonucuna varılmıştır.

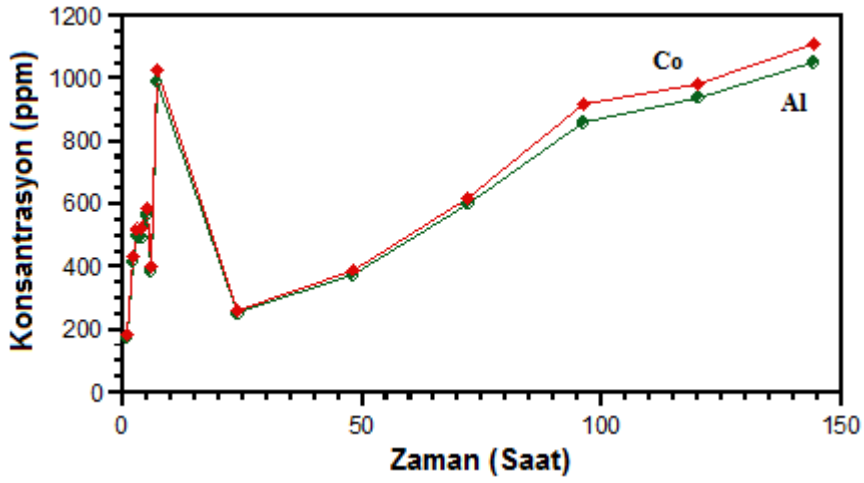
### **6.3.1.3. Dietilen Glikol (DEG) İçerisindeki İyon Konsantrasyonunun Belirlenmesi**

Dietilen glikol (DEG), seramik endüstrisinde pasta hazırlamada kullanılan ve “medyum” olarak tanımlanan organik kökenli bir sıvıdır. Pigment karışımları ve baz (kil içeren) adı verilen karışım DEG içine ilave edilerek seramik pasta hazırlanır. Ancak, baz içeren sistemin davranışı kompleks olacağı için bu çalışmada sadece pigment ve DEG içeren süspansiyonlarda etkileşim incelenmiştir. Sentez ve ticari Co-alüminat pigmentler arasındaki farklılıkları anlayabilmek amacıyla her iki sistem için paralel çalışma gerçekleştirilmiştir.

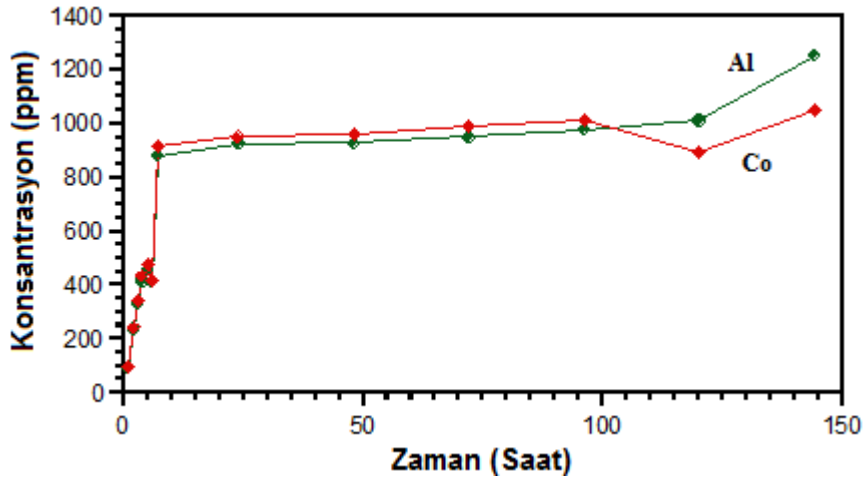
Sentez pigmenti için yapılan çalışmalarda, tane boyutunun etkisine bağlı olarak zamana bağlı iyon konsantrasyonları Şekil 6.29’da sunulmuştur. Şekil 6.30’da ise ticari Co-alüminat pigment sisteminin DEG içerisindeki iyon konsantrasyonunun zamanla değişimi verilmiştir. Öğütme işlemine tabi tutulmamış (6.3 µm) pigmentle hazırlanan süspansiyonun iyon konsantrasyonunun zamanla arttığı gözlemlenmiştir. Su içerisindeki davranışla kıyaslandığında, Co-alüminat pigmentinin DEG medyumunda içerisinde daha fazla çözünmektedir. 500 nm tane boyutuna inildiğinde konsantrasyon değerlerinin 1000 ppm değerine kadar ulaştığı görülmektedir. Bu değer sulu süspansiyon içerisinde kobalt iyonu konsantrasyonlarıyla (~2 ppm) kıyaslandığında (Şekil 6.18) oldukça yüksektir. Buda DEG içerisinde Co-alüminat pigment tanelerinin kimyasal olarak daha fazla etkileşime girdiğini açıkça göstermektedir.



(a)

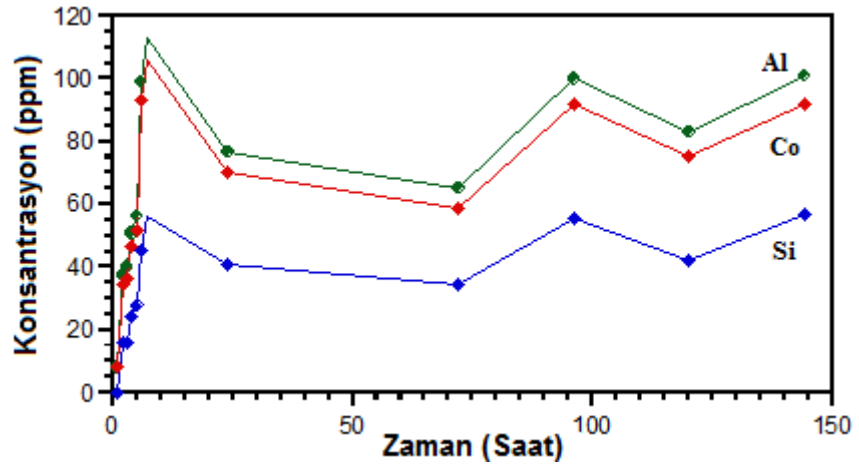


(b)

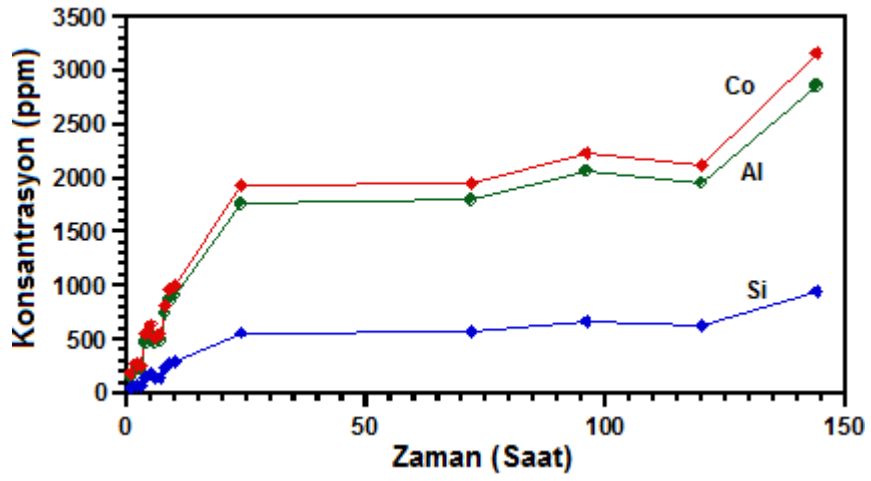


(c)

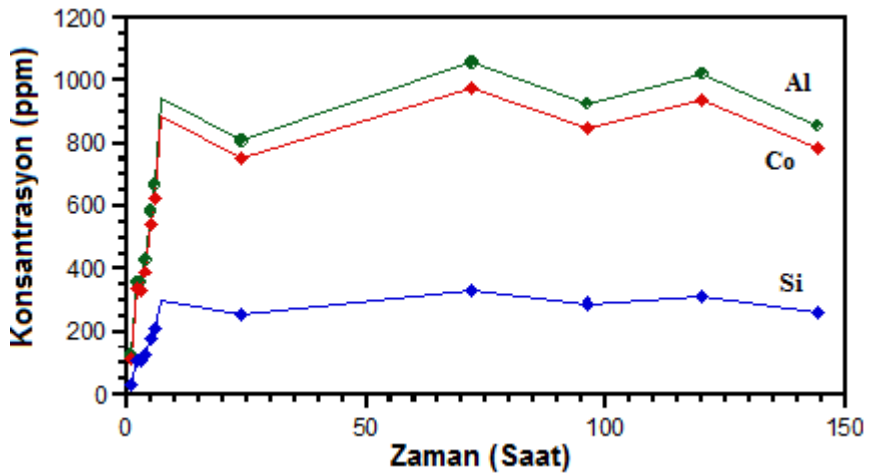
Şekil 6.29. (a) 6.3 μm (b) 1 μm ve (c) 500 nm tane boyutuna sahip sentez Co-alüminat pigmentinin DEG içerisindeki iyon konsantrasyonları.



(a)



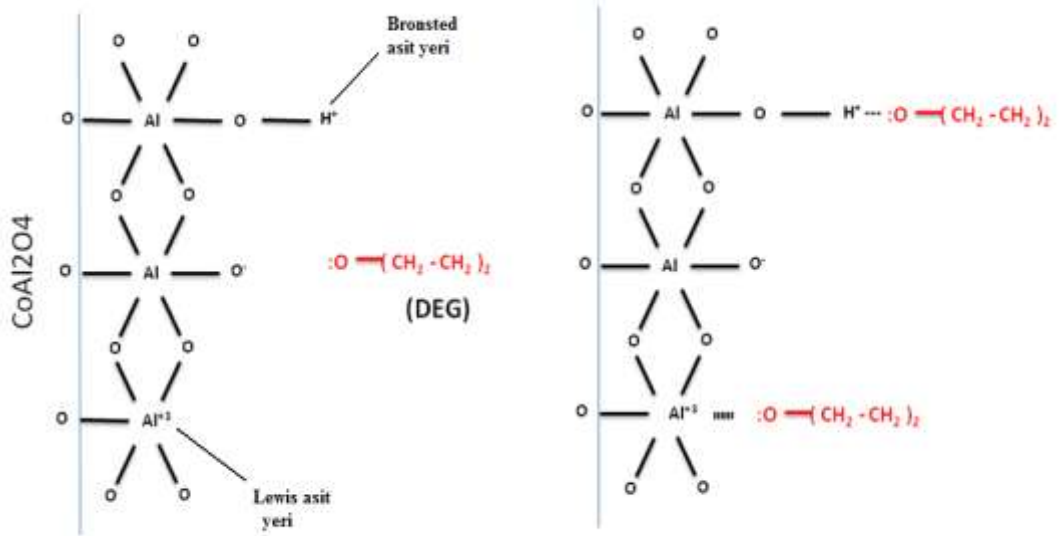
(b)



(c)

Şekil 6.30. (a) 6.3 µm (b) 1 µm ve (c) 500 nm tane boyutuna sahip ticari Co-alüminat pigmentinin DEG içerisindeki iyon konsantrasyonları.

Co-alüminat pigmentinde  $\text{Co}^{+2}$  ve  $\text{Al}^{+3}$  iyonlarının DEG içerisinde daha fazla çözünmesi *ligand promoted dissolution* mekanizması ile açıklanabilir. Co-alüminat pigmenti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bazlı bir pigment olup iki tür yüzey grubuna sahiptir. Bunlar, Brønsted and Lewis asit gruplarıdır. Brønsted asitliği-bazlığı proton verme-alma yeteneği olarak tanımlanır. Lewis asitliği-bazlığı elektron alma-verme yeteneğine dayanır (Oss, 1994; Shanefield, 1999; Wulfsberg, 2000). Bu yüzey grupları DEG zinciri ile etkileşime girip metal-oksijen bağından daha kuvvetli bağa sahip olabilecek bir kompleks oluşturarak ve pigmentin çözünmesine neden olmaktadır. Şekil 6.31’de Co-alüminat pigmentinin DEG ortamı içerisindeki çözünme mekanizması gösterilmektedir.



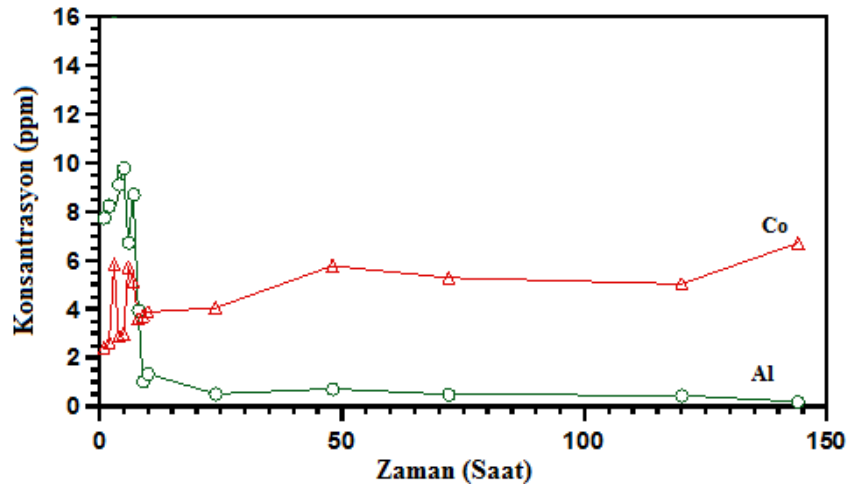
**Şekil 6.31.** Co-alüminat pigmentinin DEG ortamında olası çözünme mekanizmasının şematik gösterimi.

Sulu sistemlerde de olduğu üzere DEG ile pigment taneleri arasındaki kimyasal etkileşimlerden dolayı pigmentlerin renginde zamanla bir değişimin olabileceği düşünülerek DEG içerisinde 30 gün bekletilen (etkileşim kısa zamanda çok etkin olduğu için daha fazla beklenmemiştir) ve daha sonra kurutulan pigmentlerin renk özellikleri incelenmiş ve sonuçlar tezin ileriki aşamalarında sunulmuştur.

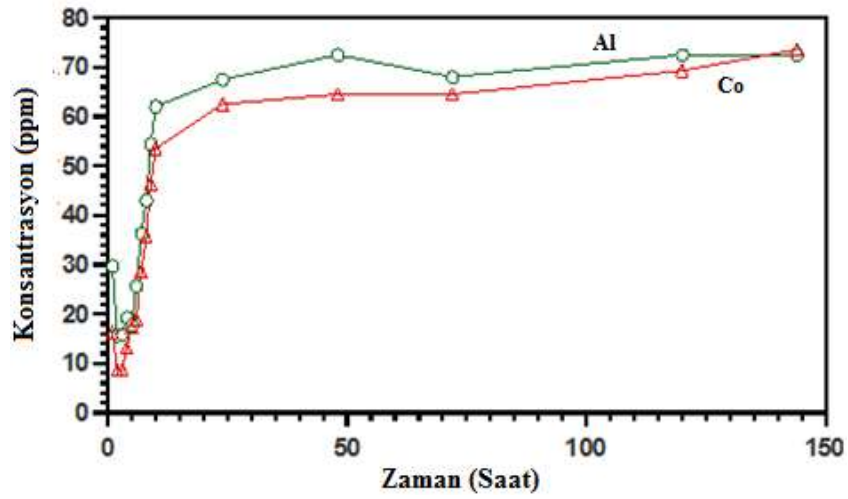
#### **6.3.1.4. Sulu Süspansiyon İçerisindeki Co-alüminat pigmentinin Kararlılık Çalışmaları**

Co-alüminat pigment tozlarının zamanla sulu süspansiyonlarda etkileşime girdiği ve çözünmenin gerçekleştiği tespit edildikten sonra bu pigmentlerin sulu ortamda kararlılığını arttırmak üzere literatürde de (Moriyama, 1976; Chodelka, 1996; Luckham, 1998; Saravanan, 2005.) seramik tozların kararlılığını arttırmak için kullanılan polietilenimin (PEI), okzalik asit, Darvan C (APMA) ve STPP ilaveleri yapılmıştır. Kararlılığı arttırmak üzere yapılan çalışmalar, diğer sistemlerde etkileşimin karmaşık bir hal almasından dolayı sadece sentez tozu ile hazırlanan süspansiyonlar üzerinden gerçekleştirilmiştir.

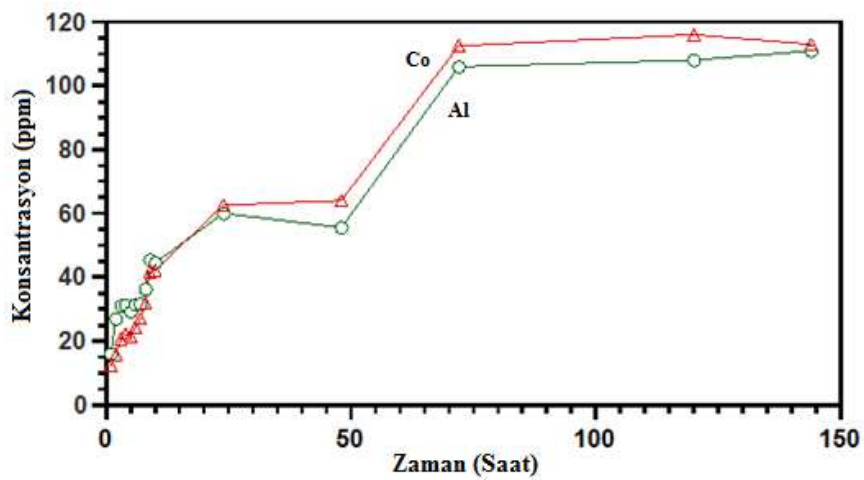
Polietilenimin (PEI) katyonik bir yüzey aktif maddedir ve Co-alüminat pigment partiküllerininin sulu süspansiyon içerisindeki koloidal kararlılığını arttırmak üzere kullanılmıştır. Fakat farklı konsantrasyonlardaki (50,100 ve 200 ppm) PEI ilavesi beklenildiğinin aksine Co-alüminat pigment yapısından daha fazla iyon çözünmesine neden olmuştur (Şekil 6.32). Artan PEI konsantrasyonu ile Co-alüminat pigmentinin yapısını oluşturan kobalt ve alüminyum iyonlarının konsantrasyonları beklenildiğinin aksine zamanla artmıştır.



(a)



(b)

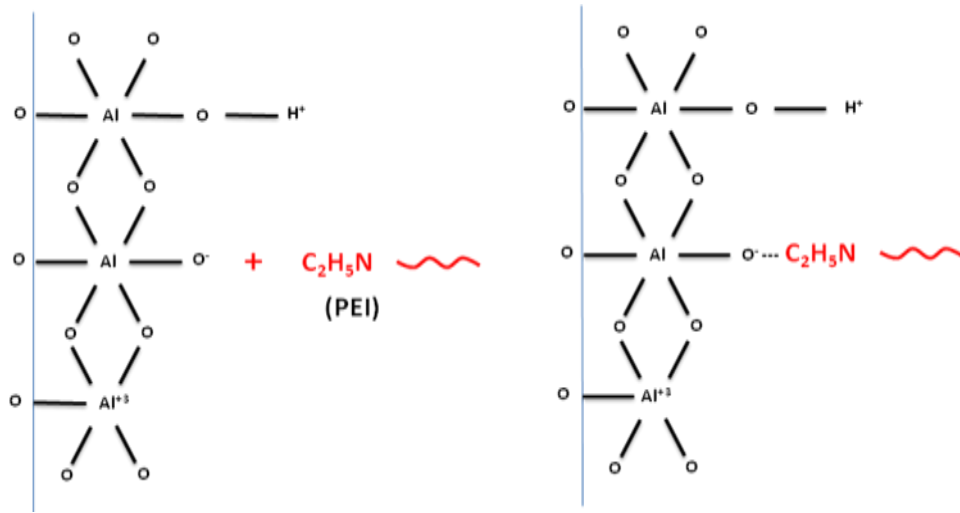


(c)

Şekil 6.32. 500 nm sentez Co-alüminat pigmentinin (a) 50, (b) 100 ve (c) 200 ppm PEI ilavesine bağlı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişim.

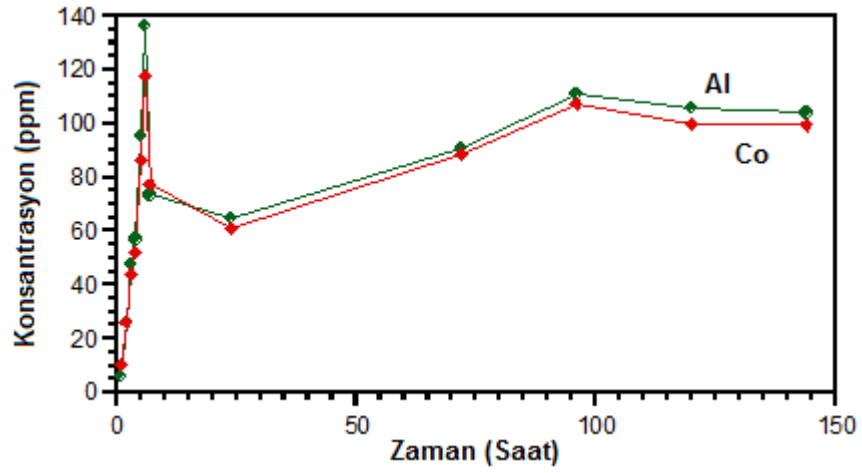


Literatürde, PEI'nin ikincil amino gruplarına sahip olduğu ve bu grupların Co-alüminat yüzeyinde koordine olabileceği ve ligand oluşturabileceği belirtilmiştir (Conley, 1996). Bu çalışmada da katyonik PEI'in Co-alüminat pigmentinin negatif yüklü yüzeyine tutunup metal-oksijen bağının polarizasyonuna neden olarak ligand oluşturma eğilimi gösterdiği ve yapıdan iyon çözünmesine neden olduğu açıkça görülmüştür. Şekil 6.33'de PEI varlığında Co-alüminat pigmentinin olası çözünme davranışı şematik olarak gösterilmiştir. Sonuç olarak PEI'in pigment kararlılığına olumlu etkisi görülmemiştir.

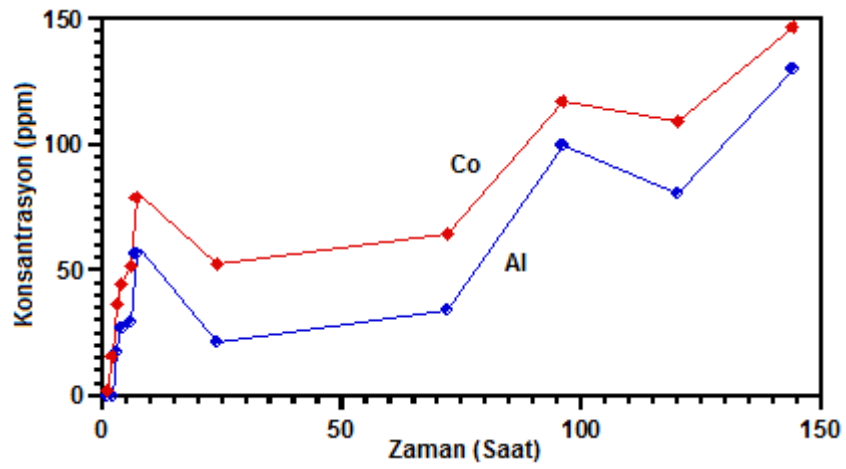


Şekil 6.33. PEI varlığında Co-alümina pigmentinin olası çözünme davranışı.

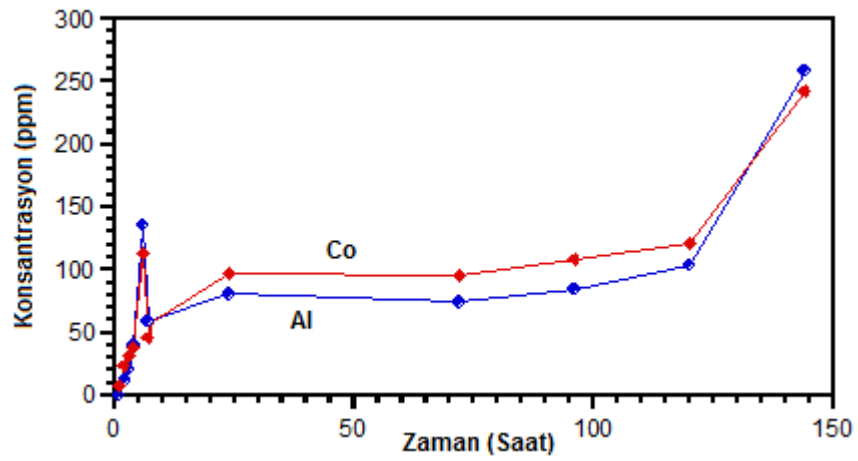
Co-alüminat pigmentinin sulu süspansiyonda kararlılığına ticari adı Darvan C olan amonyum polimetaakrilat (APMA)'in etkisi araştırılmış ve sonuçlar Şekil 6.34'de sunulmuştur. Darvan C ilaveli süspansiyonlarda pigment partikülün yapısını oluşturan  $Co^{+2}$  ve  $Al^{+3}$  iyonlarının zamana bağlı olarak çözündüğü görülmüştür.



(a)



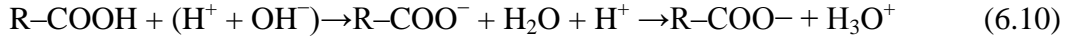
(b)



(c)

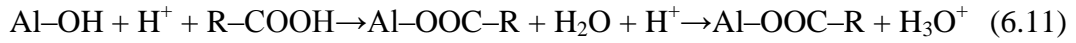
Şekil 6.34. 500 nm sentez Co-alüminat pigmentinin (a) 50, (b) 100 ve (c) 200 ppm Darvan C (APMA) ilavesine bağlı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişim.

APMA, alümina yüzeyine H bağı ve kimyasal ve elektrostatik etkileşimlerin kombinasyonu olarak adsorplanır. pH=4.5'in altında, APMA bileşenlerine ayrılmaz ve –COOH alüminanın Al(OH) yüzeyi ile H bağı yapar. pH 4.5'in altında, APMA –COO<sup>-</sup> olarak bileşenlerine ayrılır ve pozitif yüklü alümina yüzeyi ile elektrostatik olarak etkileşim gerçekleştirir (Saravanan, 2005).



Oksit partiküller ile polimer etkileşimleri söz konusu olduğunda oksit ve polimerin asidik ve bazik karakterleri önem taşımaktadır. Önceden de belirttiğimiz üzere Brønsted teorisine göre, bir asit proton verici iken Lewis teorisine göre elektron çifti kabul eden türdür. Alüminyum yüzeyi hem Brønsted (Al-OH) hem de Lewis (Al<sup>+3</sup>) asit kısımlarına sahiptir. COOH'ın hidroksil grubu (OH) ve karbonil (C=O) kısmı bazik merkez olduğu için asitler ile etkileşime girebilir (Saravanan, 2005). Bu nedenle olası kimyasal reaksiyonlar, asidik ve bazik bölgede aşağıdaki gibi gerçekleşebilir:

***Asidik bölgede,***

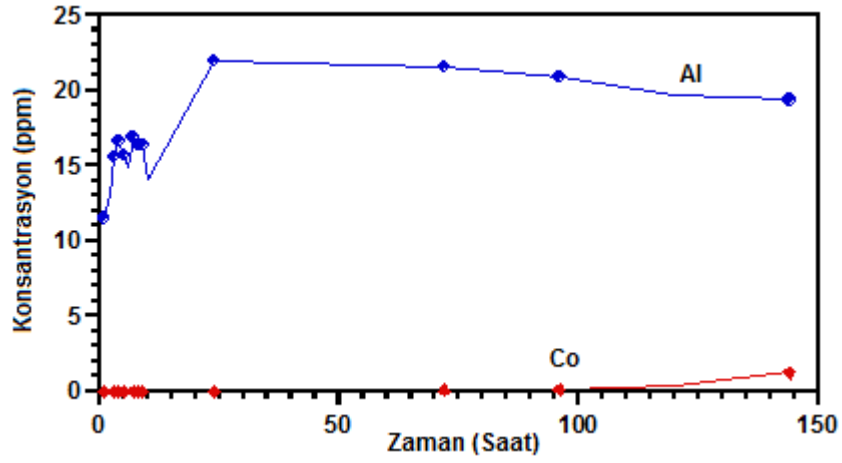


***Bazik bölgede,***

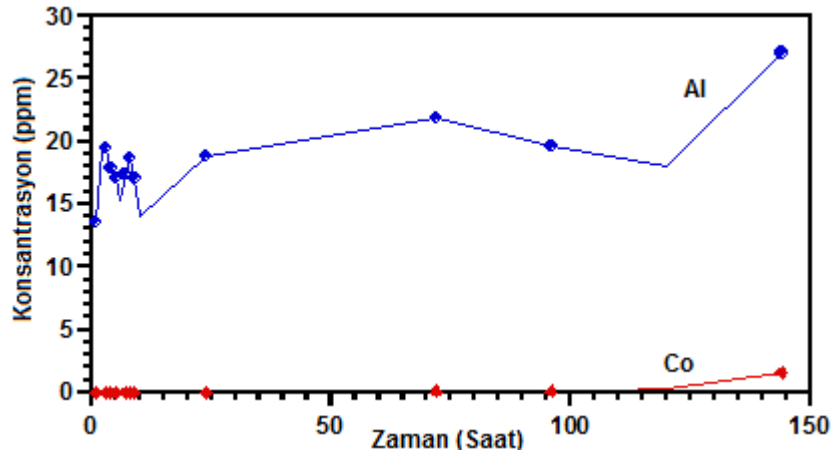
Al-OH yüzeyi AlO<sup>-</sup> olacaktır ve APMA COO<sup>-</sup> olarak bileşenlerine ayrılacaktır. Böyle bir durumda, yüzeyin APMA ile kimyasal ve elektrostatik olarak etkileşmesi mümkün değildir (Saravanan, 2005).

Ancak, süspansiyona herhangi bir bazik veya asidik bir ilave yapılmadığı ve ayrıca başlangıç pH değerinin sentez tozunun izoelektrik noktasına yakın olmasından dolayı yüzey nötr yüklü durumda olacaktır ki bu da, Darvan C'nin pigment yüzeyi ile etkileşime girebileceğinin göstergesidir. Bu sonuçlar doğrultusunda, Darvan C'nin pigment tanelerinin kararlılığını arttırıcı bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

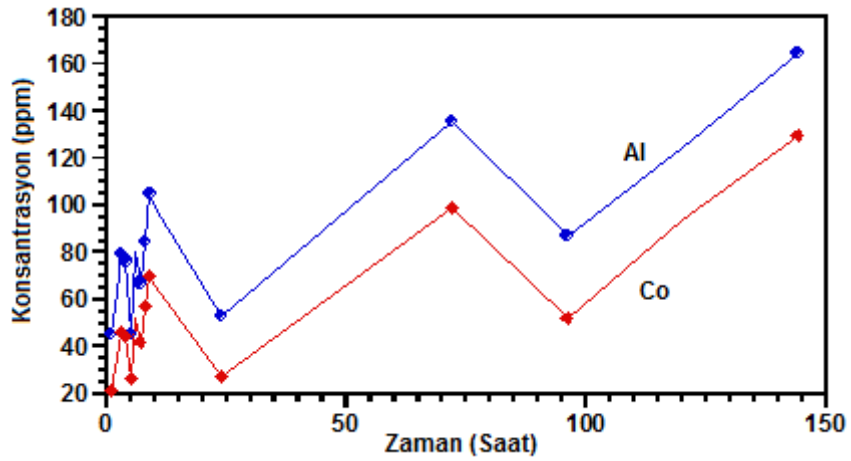
Co-alüminat pigmentinin sulu süspansiyonda kararlılığına sodyum tripolifosfatın (STPP) (Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)'in etkisi araştırılmış ve sonuçlar Şekil 6.35'de sunulmuştur.



(a)



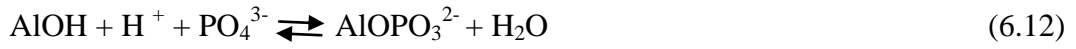
(b)



(c)

Şekil 6.35. 500 nm sentez Co-alüminat pigmentinin (a) 50, (b) 100 ve (c) 200 ppm STPP ilavesine bağlı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişim.

Fosfatların partikül-çözelti arayüzeyine adsorpsiyonu sonucu seramik çamurların reolojisini olumlu yönde etkilediği bilinmektedir. Ancak, elde edilen sonuçlar, STPP'nin diğer ilavelerde olduğu kadar şiddetli olmasa da pigment iyonlarının çözünmesine neden olduğunu göstermiştir. Bu durum Geelhoed ve ark. (1997)'ın çalışmalarıyla açıklanabilir. Bahsedilen çalışmada fosfatın demir hidroksite adsorpsiyonunu incelenmiştir. Alümina su içerisinde AlOH tabakasını oluşturarak fosfat yapılar ile etkileşime girebilmektedir (Eşitlik 6.12). Böylece, alüminum yüzeyleri ile fosfatlar kompleks oluşturabilir. Benzer şekilde pigment yüzeyleri ile fosfatlar arasında oluşacak kompleksler iyonların yapı içerisinde tutundukları bağları kırarak çözünmesine yol açabilir. 200 ppm STPP'den sonra kobalt konsantrasyonu belirgin hale gelmiştir. Tanada ve ark. (2003) yaptığı çalışmada artan pH ile birlikte alüminyum hidroksit yüzeyine fosfat adsorpsiyonunun azaldığı ancak artan fosfat konsantrasyonu ile arttığı gösterilmiştir. Bu durumda, artan fosfat konsantrasyonu ile alüminyum iyon konsantrasyonunun artması olağan bir sonuçtur.

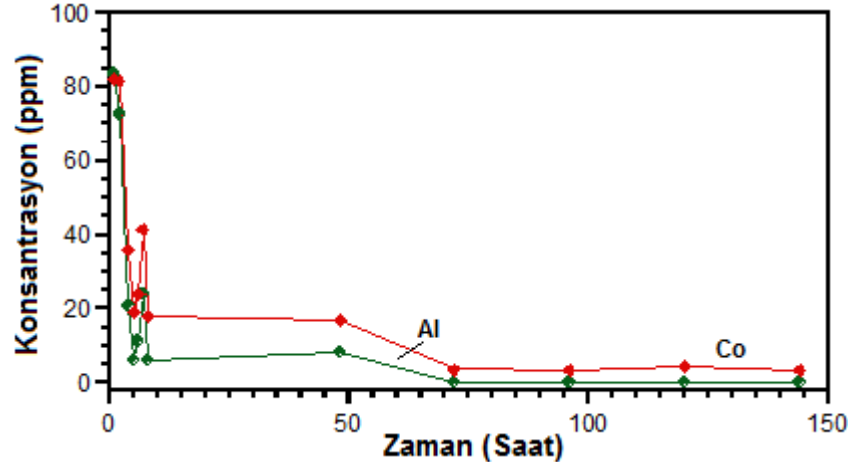


Şekil 6.36'da farklı konsantrasyonlarda okzalik asit ilaveli 500 nm sentez Co-alüminat pigment süspansiyonlarının zamana bağlı konsantrasyon değerleri verilmiştir. Artan ilave konsantrasyonu ile birlikte kobalt ve alüminyum konsantrasyonları ilk saatlerde artmasına karşılık ilerleyen saatlerde konsantrasyon değerleri düşmektedir. Eşitlik 6.13'de okzalik asitin su içerisindeki iki aşamalı bileşenlerine ayrılma reaksiyonları gösterilmektedir (Chi, 1998):

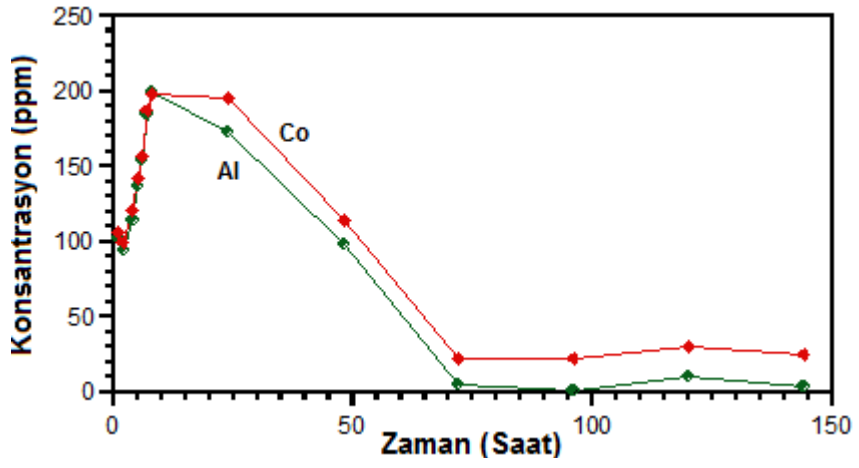


Chodelka'nın yaptığı çalışmada, BaTiO<sub>3</sub> partiküllerinin yüzeyi okzalik asit ile işlenmiş ve çözeltideki Ba<sup>2+</sup> iyonlarının C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonları ile reaksiyona girerek çözünmez BaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> çökeltisi oluşturduğu ve bu çökeltinin BaTiO<sub>3</sub> partikül yüzeyinden Ba<sup>2+</sup> iyonlarının çözünmesini pasivizasyon tabakası oluşturarak

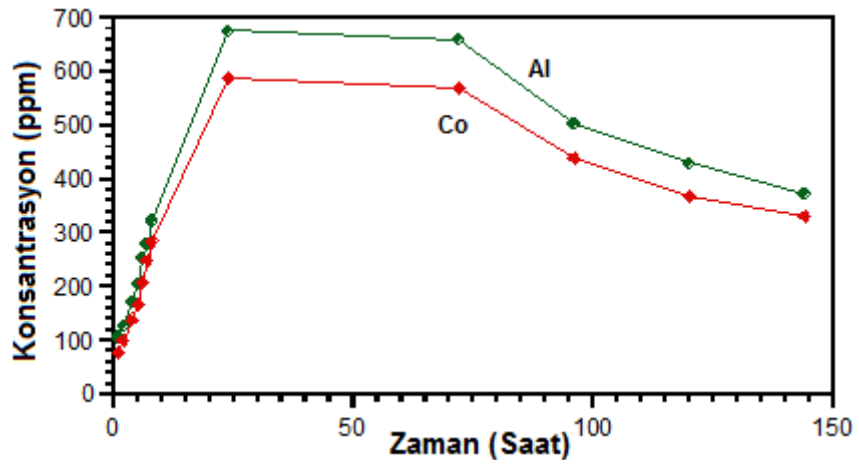
engellediği belirtilmiştir (Chodelka, 1996). Buna ek olarak, Chi ve ark (1998) yaptığı çalışmada  $Fe^{+2}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $Mg^{+2}$  ve  $Ca^{+2}$  gibi iyonların okzalik asit ile reaksiyona girerek çökelti oluşturabileceği ihtimalinden bahsedilmiştir. Benzer bir durum, çalıştığımız Co-alüminat sisteminde de görülebilir. şekil 6.36'da 50, 100 ve 200 ppm okzalik asit konsantrasyon değerine sahip süspansiyonlarda kobalt ve alüminyum iyonlarının belirli bir süre artış gösterirken ilerleyen zamanla birlikte azaldığı tespit edilmiştir. Bunun nedeninin, iki sebepten ötürü olabileceği düşünölmektedir. Birinci ihtimal, alüminyum ve kobalt iyonlarının okzalik asit ile reaksiyona girerek çökelti oluşturması, ikincisi ise okzalik asit ile reaksiyona giren katyonların pigment yüzeyinde çözünmeyi engelleyici pasivizasyon tabakası oluşturma ihtimalidir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.36. 500 nm sentez Co-alüminat pigmentinin (a) 50, (b) 100 ve (c) 200 ppm okzalik asit ilavesine bağlı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişim.

### 6.3.2. V-zirkon Pigmentleri

Mavi renkli V-zirkon pigmentinin su ve susuz ortamda kimyasal etkileşimleri belirlenmeden önce bu pigmentin karakterizasyonu yapılarak içerdiği fazlar tespit edilmiştir (Bölüm 6.1). Ticari pigment tozu zirkon fazının yanı sıra ikincil faz olarak kuvars fazı da içerdiğinden laboratuvar ortamında kuvars fazı içermeyecek şekilde V-zirkon pigmenti sentezlenmiş ve çalışmalar ticari ve sentez pigmentleri için paralel olarak yürütülmüştür.

#### 6.3.2.1. Sulu Süspansiyon İçerisindeki İyon Konsantrasyonunun Belirlenmesi

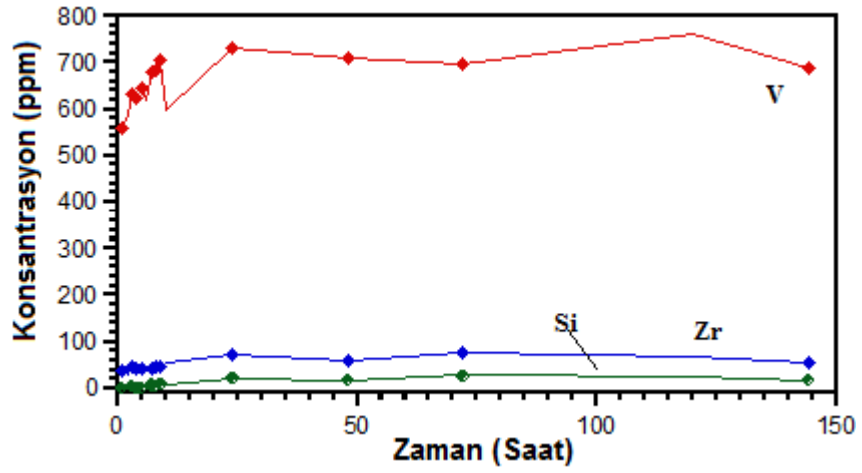
##### (i) Sentez V-zirkon Pigment Sistemi

Laboratuvar koşullarında sentezlenen V-zirkon pigmenti kalsinasyon sonrası, ticari pigmentin başlangıç tane boyutu olan 5.7  $\mu\text{m}$ 'ye öğütülmüş ve suda dağıtılarak pH'a bağlı olarak konsantrasyon değerleri incelenmiştir (Şekil 6.37).

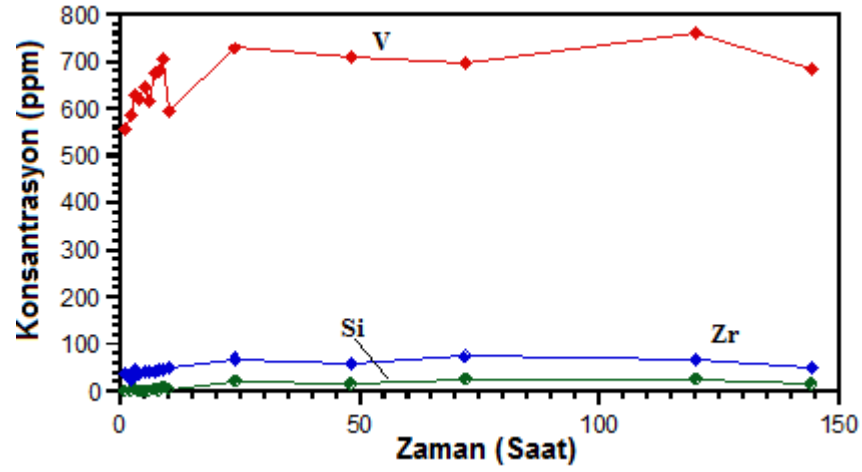
Pigmentte renk verici iyon olarak bulunan vanadyum iyonunun konsantrasyonun tüm pH değerlerinde diğer katyonlara göre daha fazla olması dikkat çekicidir. Pigment yapısını oluşturan  $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{V}^{+4}$  ve  $\text{Zr}^{+4}$  iyonunun konsantrasyonu ilk saatlerde değişim göstermiş, sonraki günlerde ise sabit kalmıştır.

Kuru öğütme ile 1.5  $\mu\text{m}$  tane boyutuna öğütülen sentez V-zirkon pigmentinin zamana bağlı konsantrasyon grafikleri ise Şekil 6.38'de sunulmuştur. Tane boyutunun azalmasıyla  $\text{Zr}^{+4}$  iyonunun su içerisindeki konsantrasyonunda önemli derecede artış gözlenmiştir. Renk verici iyon olan vanadyum iyonunun ise daha düşük ppm seviyelerinde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, iyon konsantrasyonları süspansiyonun pH'ından etkilenmekte ve bazik ortamda daha yüksek değerlerde bulunmaktadır.

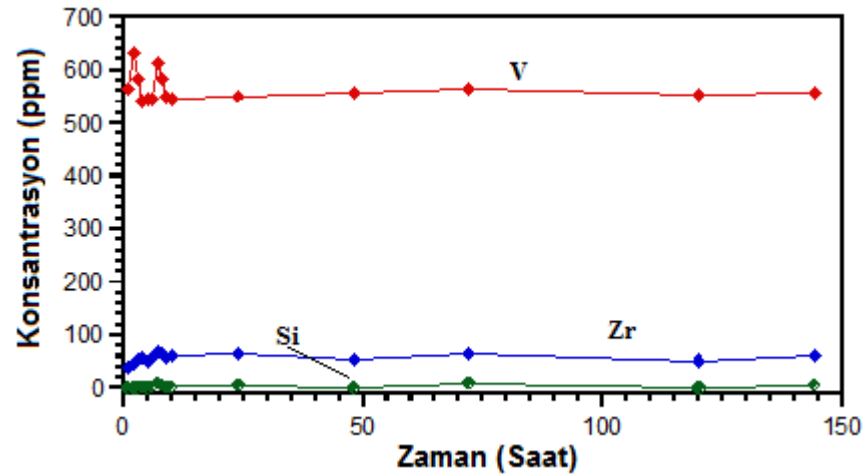




(a)

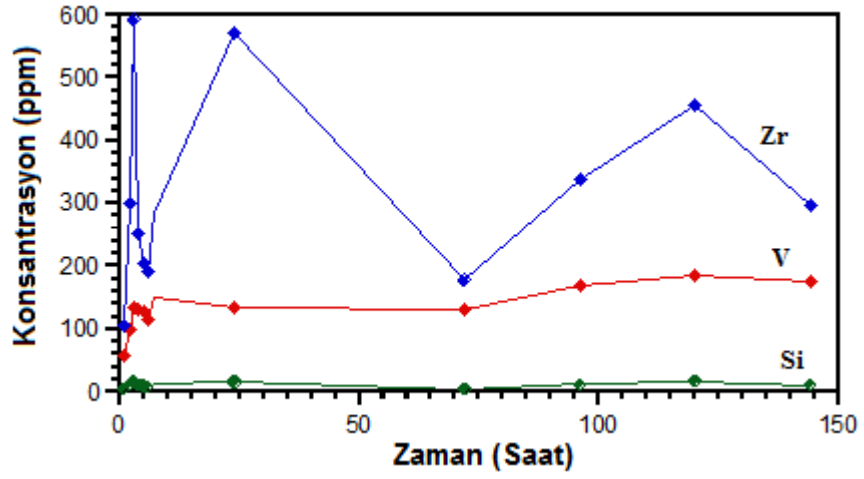


(b)

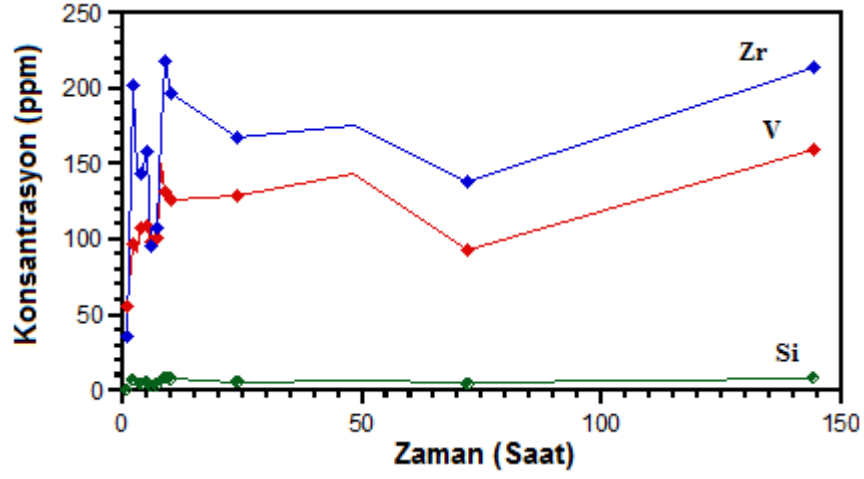


(c)

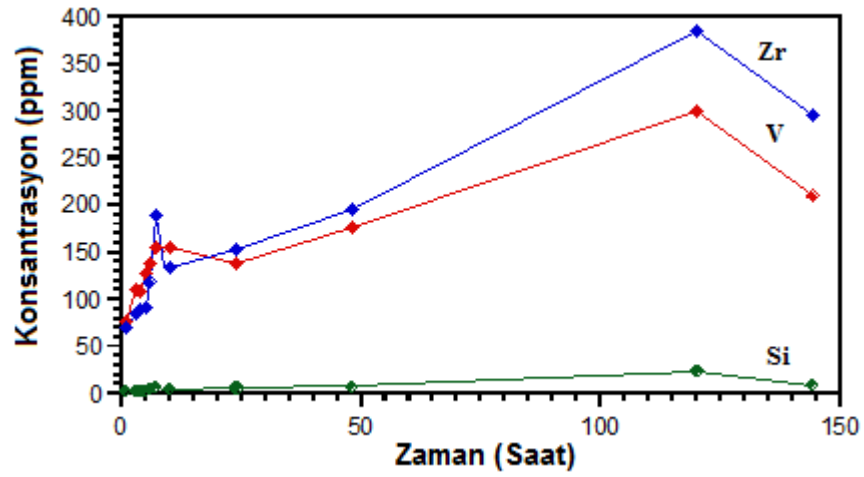
Şekil 6.37. 5.72  $\mu\text{m}$  tane boyutuna sahip sentez V-zirkon pigment süspansiyonununun (a) pH=7 (b) pH=9 ve (c) pH=11'deki zamana bağlı konsantrasyon grafiği.



(a)



(b)



(c)

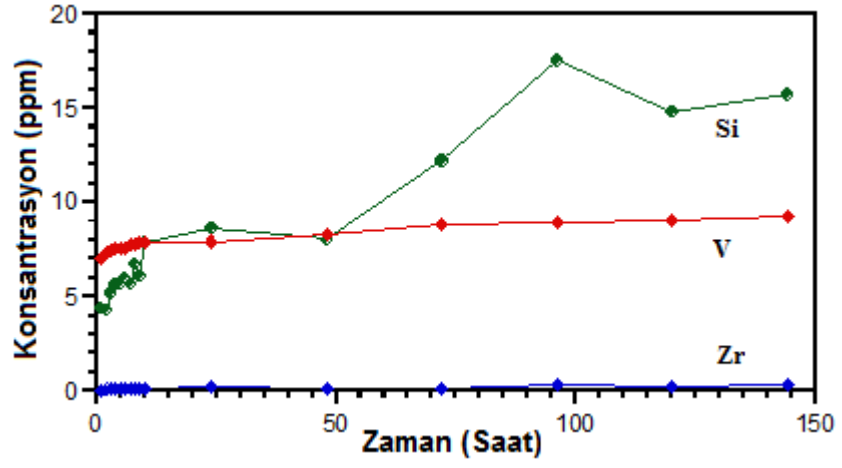
Şekil 6.38. 1.5  $\mu\text{m}$  tane boyutuna sahip sentez V-zirkon pigment süspansiyonunun (a) pH=7 (b) pH=9ve (c) pH=11'deki zamana bağlı konsantrasyon grafiği.

## (ii) Ticari V-zirkon Pigment Sistemi

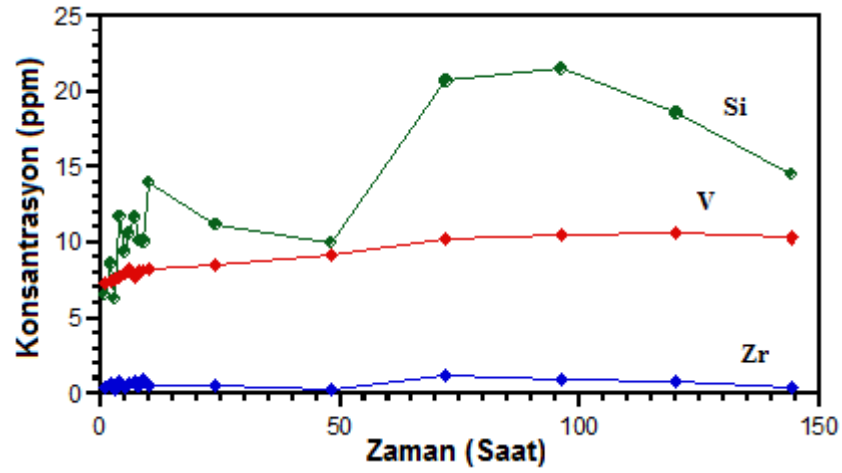
Şekil 6.39'de farklı pH değerlerinde hazırlanan süspansiyonlarda öğütülmemiş V-zirkon pigmentinde yer alan elementlerin zaman-konsantrasyon değişim eğrileri verilmiştir. Tüm pH değerlerinde silisyum ( $\text{Si}^{+4}$ ) iyonunun  $\text{V}^{+4}$  iyonuna göre daha yüksek konsantrasyona sahip olduğu ve zamanla arttığı tespit edilmiştir.  $\text{Zr}^{+4}$  iyonunun konsantrasyonu neredeyse 1 ppm'in altında olup zamanla değişmemiştir. Bu sonuçların ışığı altında, pigment yüzeyinden  $\text{V}^{+4}$  iyonunun çözünerek suya geçtiği,  $\text{Zr}^{+4}$  iyonunun ise pigment yapısında kararlı bir şekilde kaldığı düşünülebilir. Sentez V-zirkon pigmentinde  $\text{Si}^{+4}$  iyon konsantrasyonunun değişmediği ve yaklaşık 1 ppm değerlerinde olduğu göz önünde bulundurulduğunda, ticari pigment sisteminde ölçülen yaklaşık 10 ppm'lik  $\text{Si}^{+4}$  iyon konsantrasyonunun, ikincil faz olarak bulunan kuvars tanelerinden kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Bu durumda V-zirkon yapısında bulunan  $\text{Si}^{+4}$  iyonunun da kararlı olduğu sonucuna varılmaktadır.

Şekil 6.40'da ortalama tane boyutu  $1\mu\text{m}$  düşürülen V-zirkon pigmenti ile hazırlanan süspansiyonların farklı pH'larda zaman-iyon konsantrasyon grafikleri verilmiştir.  $\text{Zr}^{+4}$  iyonu öğütülmemiş pigment tozlarında yapı içerisinde kalabilirken, tane boyutu  $1\mu\text{m}$ 'ye düşürüldüğünde kararlılığını koruyamamakta ve daha fazla çözünmektedir.  $\text{V}^{+4}$ ,  $\text{Zr}^{+4}$  ve  $\text{Si}^{+4}$  iyon konsantrasyonlarındaki artış  $(\text{V,Zr})\text{SiO}_4$  tanelerinin artan yüzey enerjilerine bağlı olarak daha fazla çözüldüğünü açıkça göstermektedir.

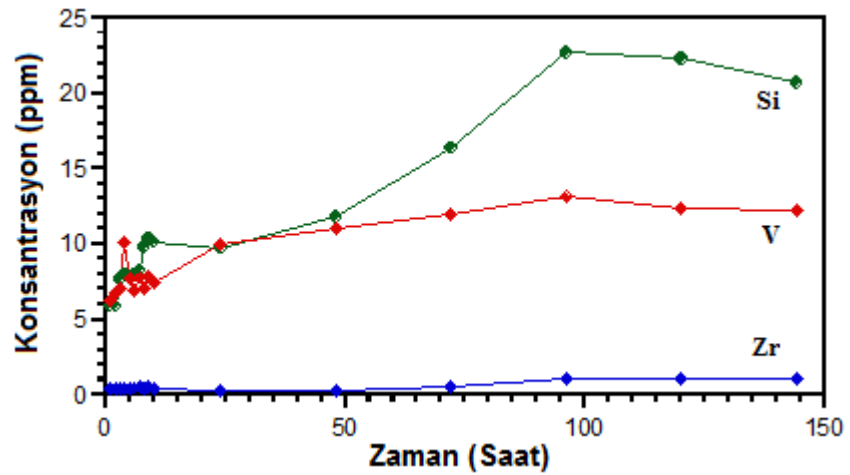
Tane boyutu  $500\text{ nm}$ 'ye düşürüldüğünde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Pigment yapısını oluşturan  $\text{Zr}^{+4}$  iyonunun konsantrasyon değerlerinin zamanla arttığı (Şekil 6.41) ve özellikle  $\text{pH}=11$ 'de  $\text{Zr}^{+4}$  iyonunun daha fazla çözüldüğü belirlenmiştir. Bu durum Co-aluminat sistemlerinde de belirtildiği üzere yüzeyin protonasyonu ve deprotonasyonuna bağlı olarak çözünme mekanizmasıyla ( $\text{H}^+$  ve  $\text{OH}^-$  iyonları burada potansiyel belirleyici iyonlardır) açıklanabilir (Zhang, 2005). Artan pH değeri ile birlikte yüzeyin deprotonasyonu sonucu  $\text{Zr}^{+4}$  iyonu daha fazla çözünerek süspansiyon içerisine geçebilmektedir. Grafiklerden görüldüğü üzere üzere aynı durum  $\text{Si}^{+4}$  iyonu için geçerli olmaktadır.  $\text{V}^{+4}$  iyon konsantrasyonu diğer iki iyona göre daha düşük seviyelerdedir.



(a)

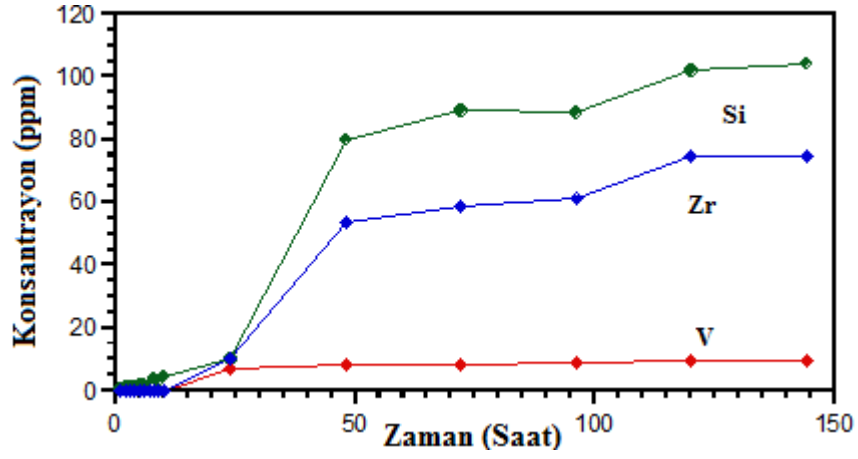


(b)

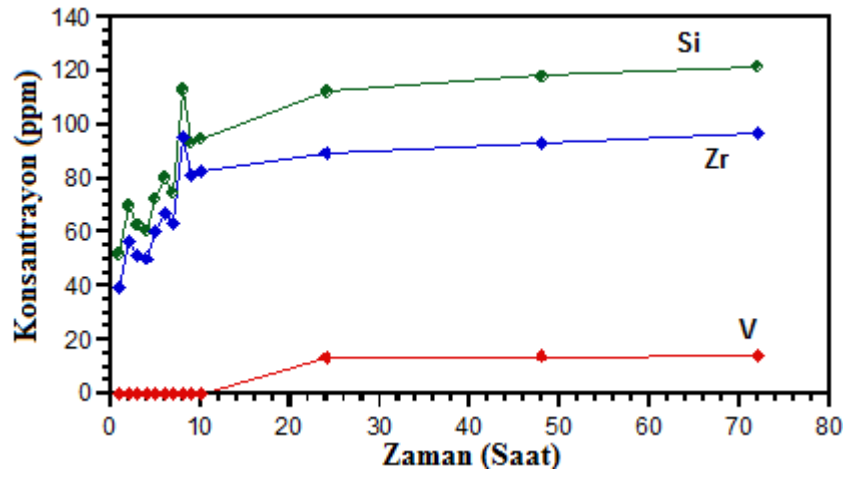


(c)

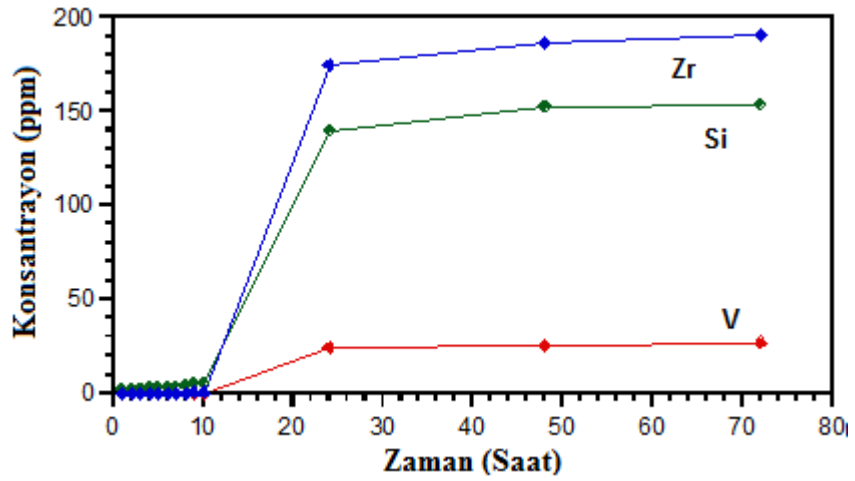
Şekil 6.39. Öğütülmemiş ticari V-zirkon pigmenti ile hazırlanmış olan farklı (a) pH=7, (b) başlangıç pH=9 ve (c) pH=11 değerlerindeki süspansiyonların iyon konsantrasyon grafikleri.



(a)

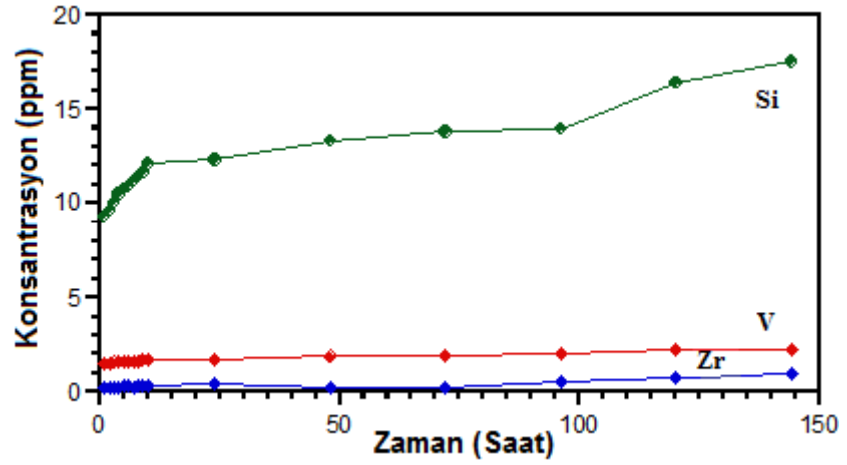


(b)

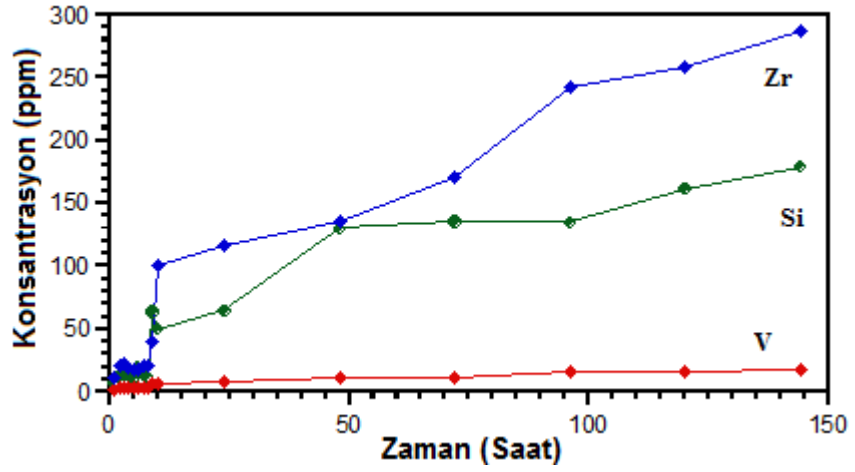


(c)

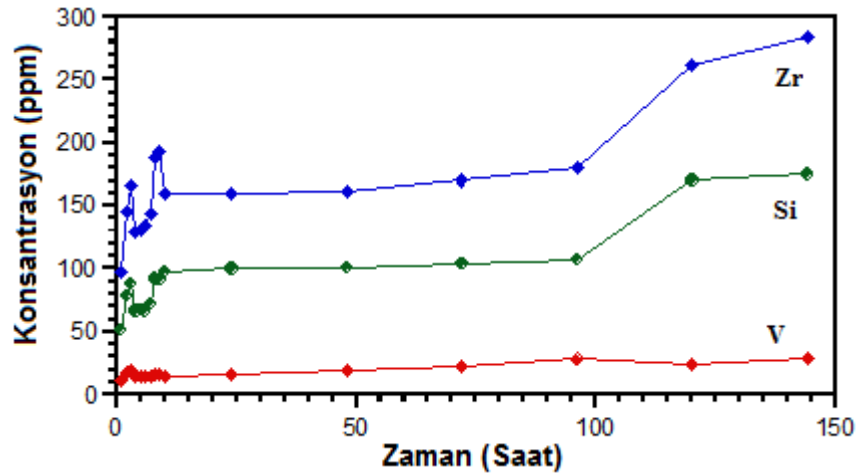
Şekil 6.40. 1  $\mu\text{m}$  tane boyutuna sahip ticari V-zirkon pigment süspansiyonunun (a) pH=7, (b) başlangıç pH~9 ve (c) pH=11 değerindeki iyon konsantrasyon grafikleri.



(a)



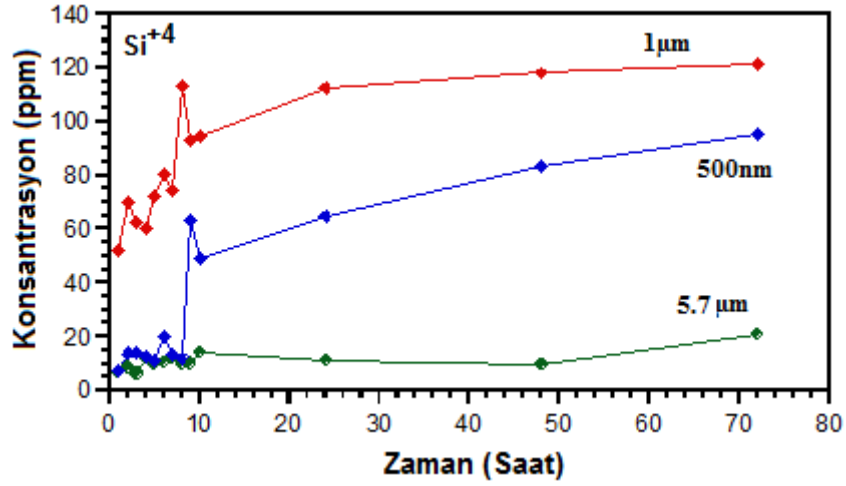
(b)



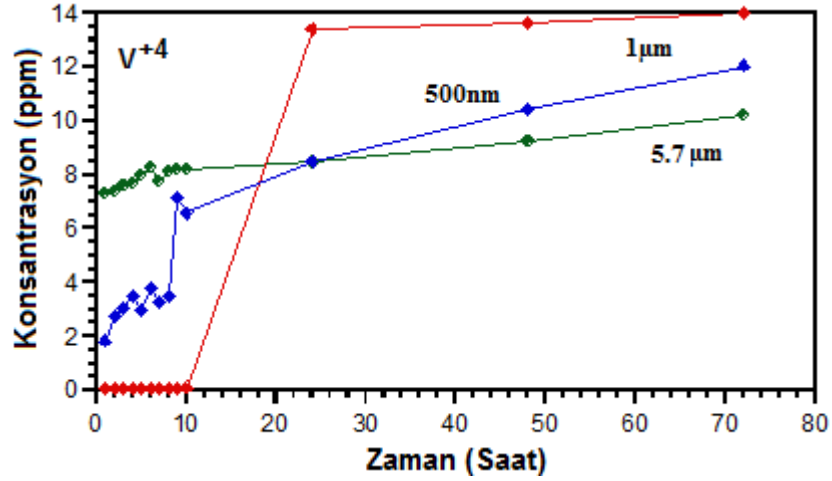
(c)

Şekil 6.41. 500 nm tane boyutuna sahip ticari V-zirkon pigment süspansiyonunun (a) pH=7, (b) başlangıç pH~9 ve (c) pH=11 değerinde zamana-iyon konsantrasyon grafikleri.

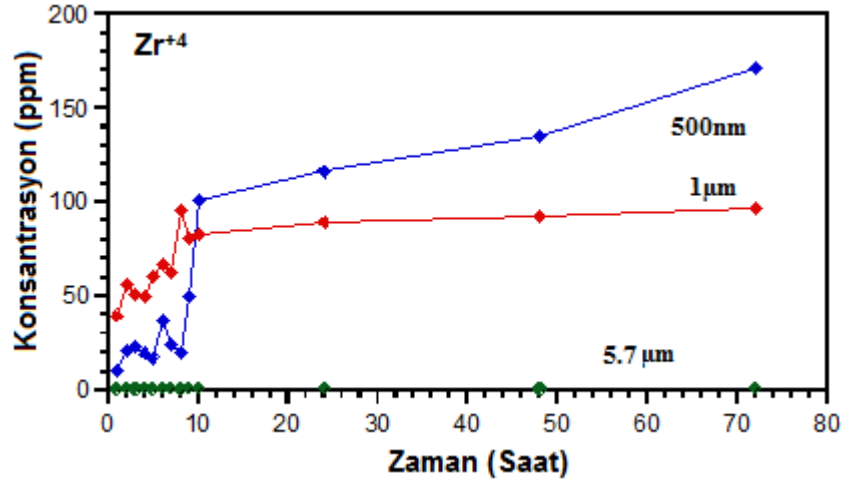
Şekil 6.42, pH 9'da sistemde bulunan her bir iyon için tane boyutunun fonksiyonu olarak konsantrasyon değişimlerini göstermektedir. Özellikle  $Zr^{+4}$  iyonunun konsantrasyon değerlerinde 100 kat bir artış görülmüştür. Genel olarak, tane boyutunun azalmasıyla artan yüzey alanına bağlı olarak tozların reaktivitesinin arttığı ve iyonların daha fazal çözündüğünü söylenebilir.



(a)



(b)

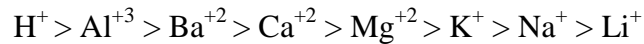


(c)

Şekil 6.42. Başlangıç pH~9'da ticari V-zirkon pigment süspansiyonunda (a) Si<sup>+4</sup> (b) V<sup>+4</sup> ve (c) Zr<sup>+4</sup> iyonları için tane boyutuna bağlı zaman-konsantrasyon grafiği.

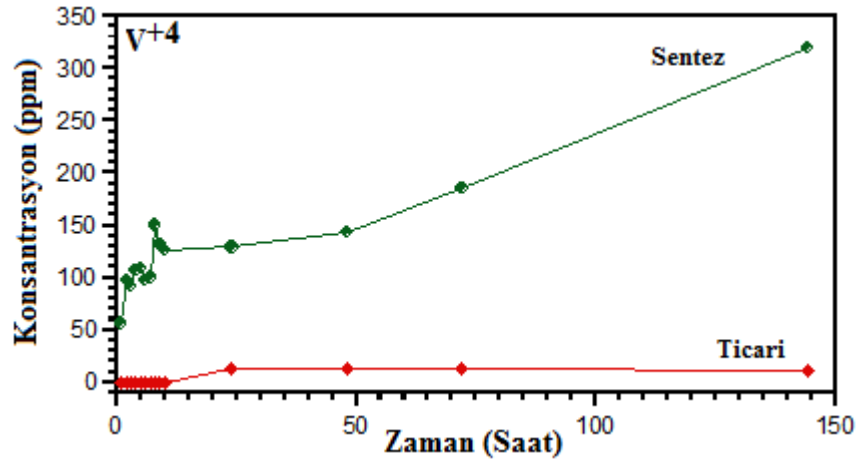
#### ***Kuvars Etkisi:***

Şekil 6.43'de pH=9'da ticari ve sentez V-zirkon pigmentinde vanadyum iyon konsantrasyonunun tane boyutuna bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. Azalan tane boyutuna bağlı olarak sulu süspansiyon içerisindeki vanadyum iyon konsantrasyonu artmaktadır. Ayrıca, ticari (~17 ppm) ve sentez (~720 ppm) V-zirkon pigment sistemindeki vanadyum iyon konsantrasyonları arasındaki büyük fark oldukça belirgin bir şekilde görülmektedir. Bunun nedeninin, ticari tozda safsızlık olarak bulunan kuvars fazından kaynaklandığı model çalışması ile ortaya konulmuştur. Kuvars (SiO<sub>2</sub>) fazını oluşturan silisyum iyonu, vanadyum iyonunun çözünmesini baskıladığı açıkça görülmektedir. Literatüre baktığımızda, bunun durumun mümkün olduğu Hofmeister serisinden yola çıkarak açıklanabilmektedir. Genelde, Hofmesiter serisi iyonların çöktürme gücüne göre sıralanışının bir listesidir ve temelde, çöktürme etkisi iyonların su ile birleşme eğilimine bağlıdır. Hidrolizi düşük olan yani büyük iyonların çöktürme etkisi daha yüksektir. Hofmeister serisi, katyonlar için hidrolize olma eğilimine göre oluşturulmuştur. Aşağıda bir kısım katyonlar için Hofmesiter serisi verilmektedir.

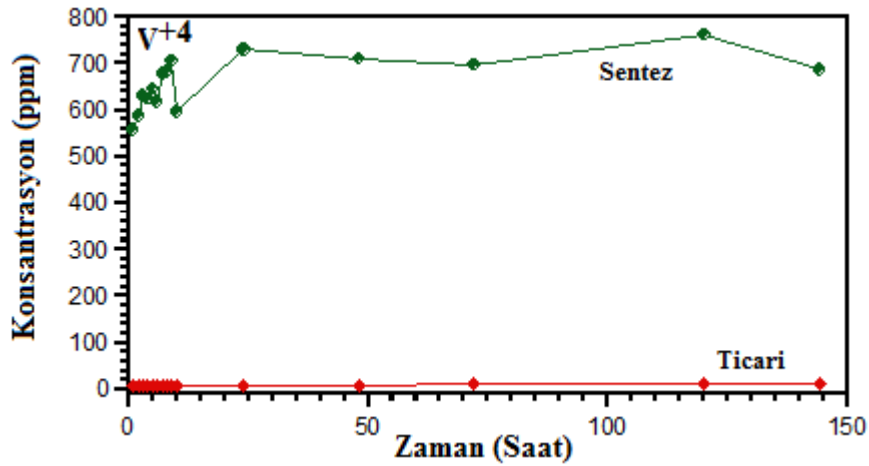




Benzer yüklü katyonlar da ise iyon yarıçapı küçük olan katyonun hidrolize olma eğilimi daha yüksektir. Bizim sistemimize bunu uyarladığımızda, vanadyum iyonuna göre iyon yarıçapı daha küçük olan silisyum iyonun hidrolize olma eğilimi daha yüksek olacaktır. Bu durum, kuvars içeren ticari V-zirkon pigment sisteminde renk verici iyon olan vanadyum iyonunun sentez V-zirkon pigment sistemine göre daha düşük konsantrasyonlarda çözünmesinin nedenini açıklamaktadır.



(a)

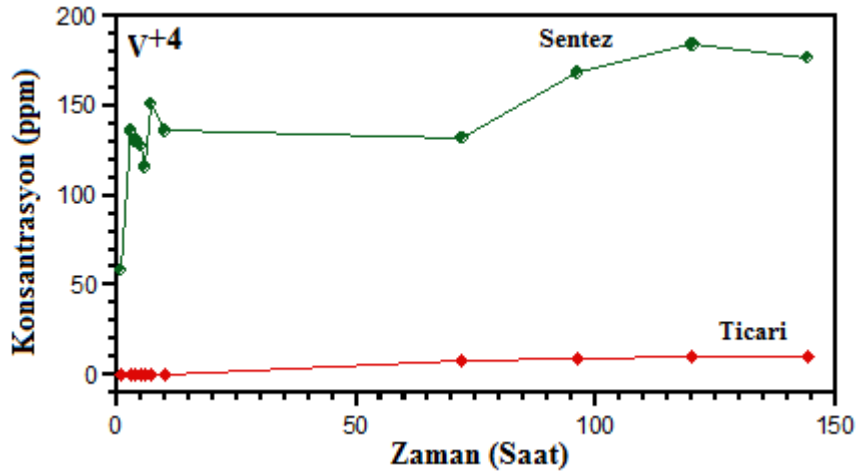
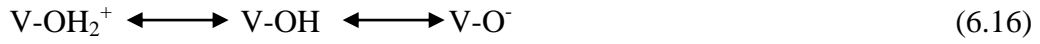


(b)

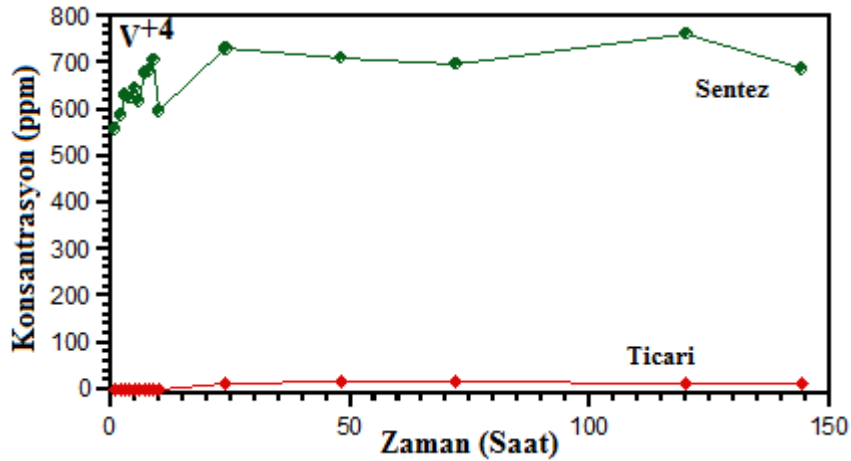
Şekil 6.43. pH=9'da ticari ve sentez V-zirkon pigmentinde vanadyum iyon konsantrasyonunun tane boyutuna bağlı olarak (a) 5.7 µm ve (b) 1-1.5 µm değişimi.

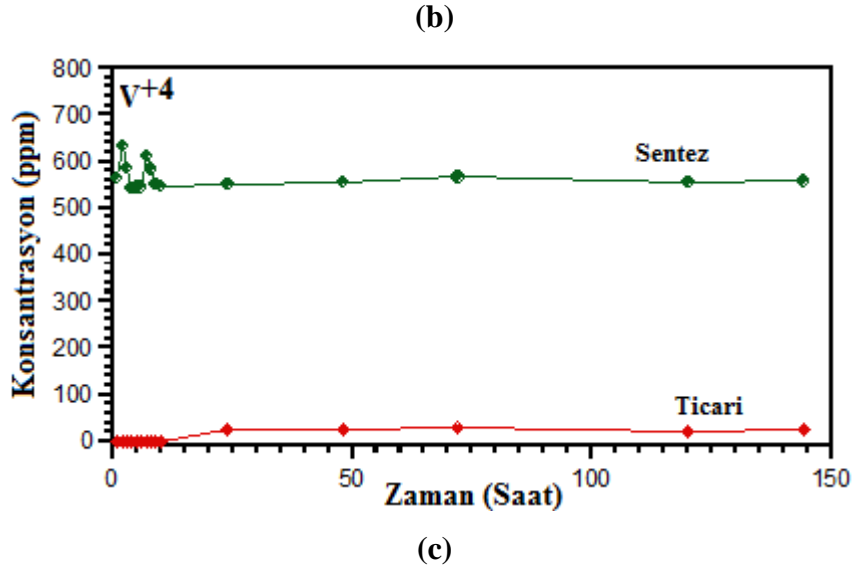
### *pH Etkisi:*

Metal oksitler sulu çözeltilerde genel olarak pH'a bağlı olarak çözünürler. Tipik olarak, asidik ve bazik pH değerlerinde çözünme baskındır. Ticari ve sentez V-zirkon pigment sistemlerini incelediğimizde (Şekil 6.44), vanadyum iyonunun artan pH'a bağlı olarak daha fazla çözündüğü ve süspansiyona geçtiği tespit edilmiştir. Sentez pigmentinde pH=9 ve pH=11'de çözünme oldukça belirgin konsantrasyon seviyelerine kadar ulaşmıştır. Eşitlik 6.16'da vanadyum oksidin sulu süspansiyon içerisindeki davranışı gösterilmektedir. Sonuç olarak, sentez ve ticari V-zirkon pigment sistemlerinde renk verici vanadyum iyonu pH'a bağlı çözünme davranışı göstermiştir.



(a)



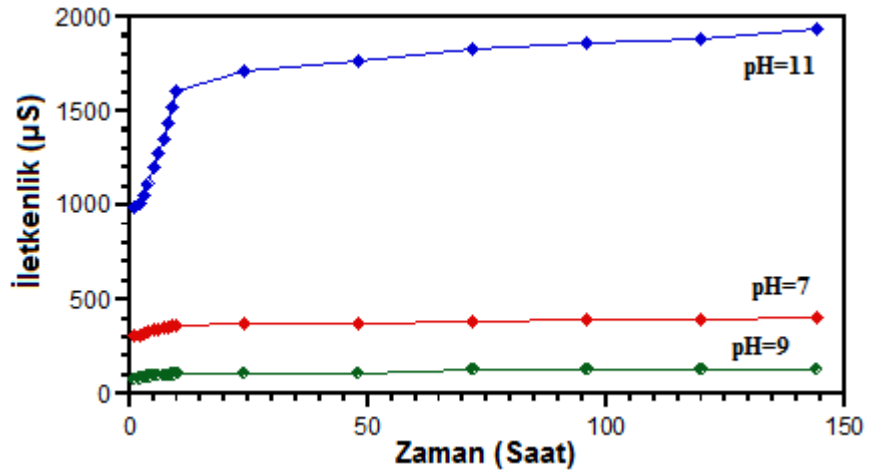


Şekil 6.44. 1-1.5  $\mu\text{m}$  tane boyutuna sahip ticari ve sentez V-zirkon pigmentinde vanadyum iyon konsantrasyonunun (a) pH=7, (b) pH=9 ve (c) pH=11'deki değişimi.

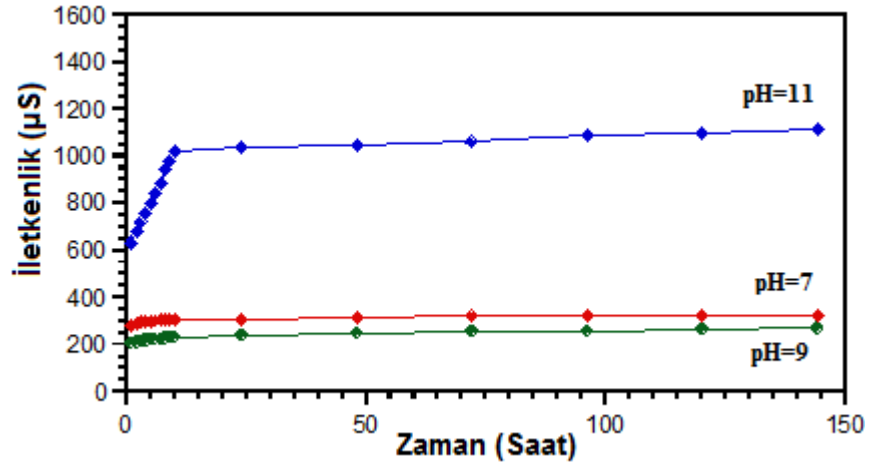
### 6.3.2.2. İletkenlik Ölçümleri

Farklı tane boyut dağılımına sahip (ortalama 5.7  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  ve 500 nm) V-zirkon pigment-su süspansiyonlarında iletkenliğin pH'la değişimi Şekil 6.45'de sunulmuştur. Süspansiyonların pH'ı değiştiğinde iletkenlik değerlerinde de önemli değişimler gözlenmiştir. Genel olarak pH=7 ve pH=9'da iletkenlik değerlerinde zamanla önemli bir değişim gözlenmezken pH=11'de tüm pigment sistemlerinde de olduğu gibi iletkenlik değerleri zamanla parabolik olarak artmaktadır.

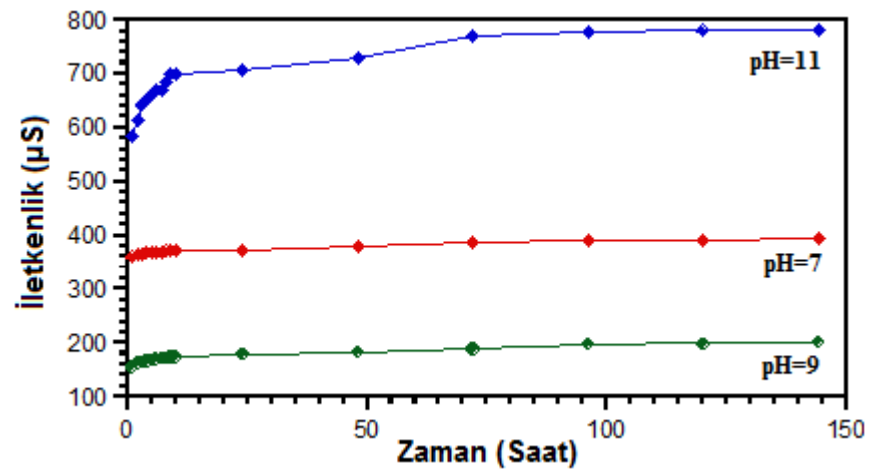
Şekil 6.46'de ise tane boyut dağılımının etkisi görülmektedir. V-zirkon pigment tozlarının tane boyutu küçüldüğünde, süspansiyonların öğütme yapılmamış sistemlere göre daha düşük iletkenlik değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Özellikle 500 nm tane boyutuna sahip süspansiyonlarda daha düşük iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Bu durum, Co-alüminat sistemlerinde de tartışıldığı üzere ortamda iyon konsantrasyonunun ve yükünün artmasından kaynaklanmaktadır. Ortamda bulunan tüm iyonların (V, Zr ve Si) +4 gibi yüksek iyon yüküne sahip olması ve kimyasal analizlerle belirlenen yüksek iyon konsantrasyonlarına ulaşılması iletkenliğin azalmasına neden olmaktadır.



(a)

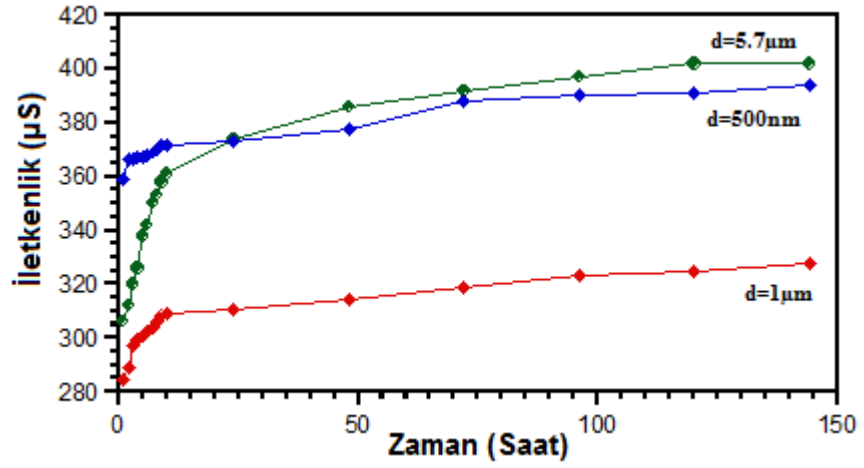


(b)

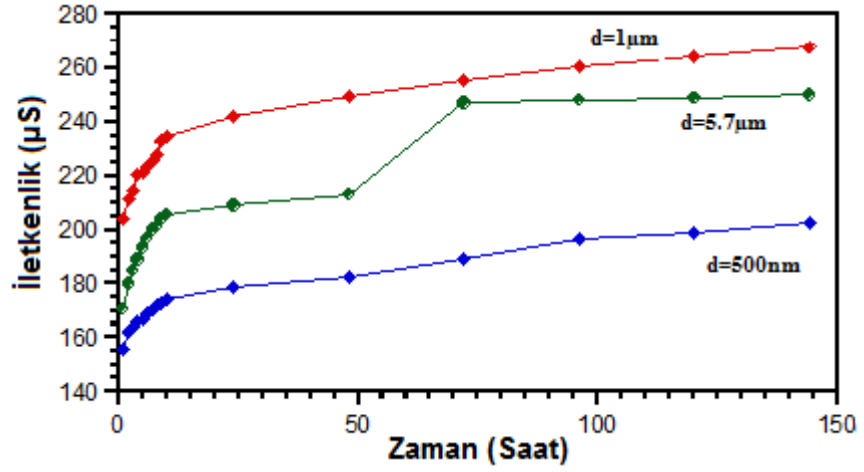


(c)

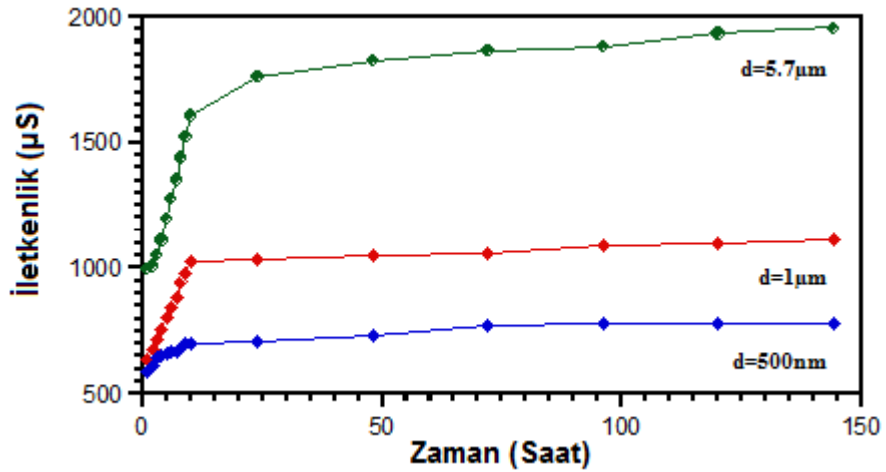
Şekil 6.45. (a) 5.7 µm (b) 1 µm ve (c) 500 nm tane boyutuna sahip pigmentlerle hazırlanmış V-zirkon pigment süspansiyonlarının farklı pH değerlerindeki zaman-iletkenlik grafikleri.



(a)



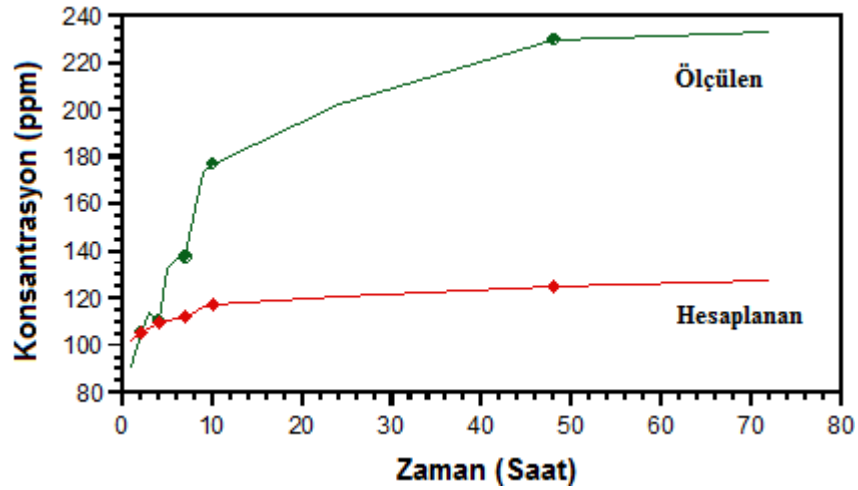
(b)



(c)

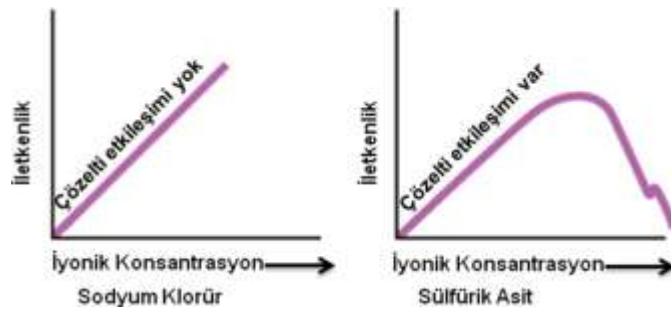
Şekil 6.46. Farklı tane boyutuna sahip V-zirkon pigmentleri ile (a) pH=7, (b) pH=9 ve (c) pH=11'de hazırlanan süspansiyonlarda zaman- iletkenlik grafikleri.

V-zirkon pigmentleri için Eşitlik 6.9 kullanılarak teorik ve ölçülen konsantrasyon değerleri karşılaştırılmıştır. Şekil 6.47’de görüleceği üzere hesaplanan konsantrasyon değerleri ölçülen değerlerden daha düşüktür. Bu sonuçlarda, daha önce Co-alüminat sistemlerinde belirtilen teoriyi desteklemektedir yani artan iyon konsantrasyonu ile iyonların hareketi yavaşlayacağı için iletkenlik değerleri azalmakta ve sonuçta hesaplanan toplam iyon konsantrasyonu gerçekte var olandan daha düşük çıkmaktadır.



Şekil 6.47. Başlangıç pH~9 değerinde hazırlanmış 1µm tane boyutuna sahip V-zirkon pigment süspansiyonları için ölçülen ve hesaplanan iletkenlik sonuçlarına göre toplam konsantrasyon değişimleri.

Literatürde yer alan bir çalışmada sülfürik asit ve sodyum klorür için iyon konsantrasyonuna karşılık iletkenlik grafikleri verilmiştir (Şekil 6.48) (http 2). Sodyum klorür çözeltisinin iletkenliği iyonik konsantrasyona bağlı olarak lineer olarak artarken sülfürik asidin iletkenliği direk olarak iyonik konsantrasyon ile ilişkilendirilememektedir.



Şekil 6.48. Sülfürik asit ve sodyum klorür çözeltileri için iyon konsantrasyonuna karşılık iletkenlik grafikleri (http 2).

Bu durum bazı yüksek iyon konsantrasyonlu çözeltilerde iyonik etkileşimlerin iletkenlik ve konsantrasyon arasındaki lineer ilişkiyi değiştirebileceğinin bir göstergesidir. Bu nedenle iletkenlik iyon hareketinin ölçümüne dayandığı için artan iyon konsantrasyonu ile iyonların hareketi zorlaşacağı için iletkenlik değerlerinde düşüş olması muhtemel bir durumdur. Elde edilen sonuçlar literatür ile paralellik göstermektedir. Özellikle 500 nm tane boyutuna sahip V-zirkon pigmentinde daha fazla iyon çözünmesinin olması, ortamdaki toplam iyon yükünün ( $V^{+4}$ ,  $Si^{+4}$  ve  $Zr^{+4}$ ) hızla artmasına neden olmuş ve iyonların hareketini zorlaştırmıştır. Bu nedenle, iletkenlik değerleri tane boyutu azaldıkça beklenenden daha düşük çıkmıştır.

Sonuç olarak, iletkenlik ile iyon konsantrasyonu arasında lineer bir ilişki olduğu söylenemez. Başka bir deyişle ortamda bulunan iyon konsantrasyonları düşük olduğunda iletkenlikte artış görülürken iyon konsantrasyonu belli bir limitin üzerine çıktığında ise azalma gösterecektir. Bu nedenle süspansiyonların iletkenliklerini ölçerek iyon konsantrasyonları hakkında bir öngörünün yapılması doğru olmayacaktır.

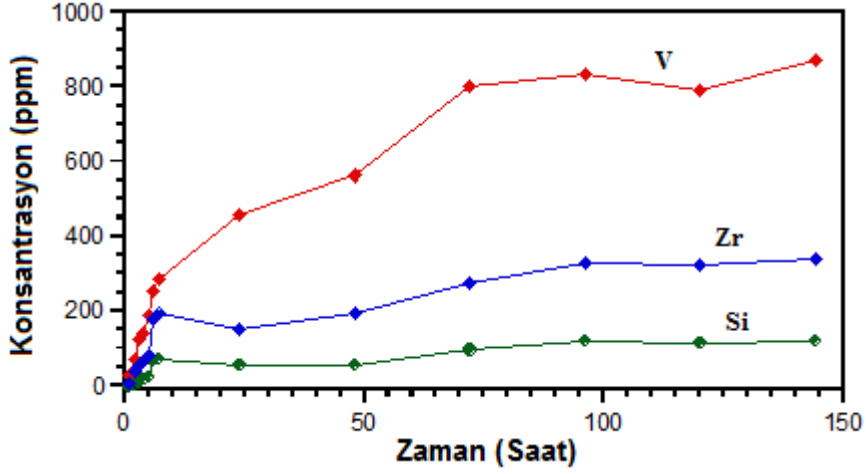
### **6.3.2.3. DEG içerisindeki V-zirkon İyon Konsantrasyonunun Belirlenmesi**

V-zirkon pigmentlerinin dietilen glikol (DEG) içerisindeki kimyasal etkileşimlerini belirlemek üzere, sentez ve ticari pigmentler ile süspansiyonlar hazırlanmış ve kimyasal analizler gerçekleştirilmiştir.

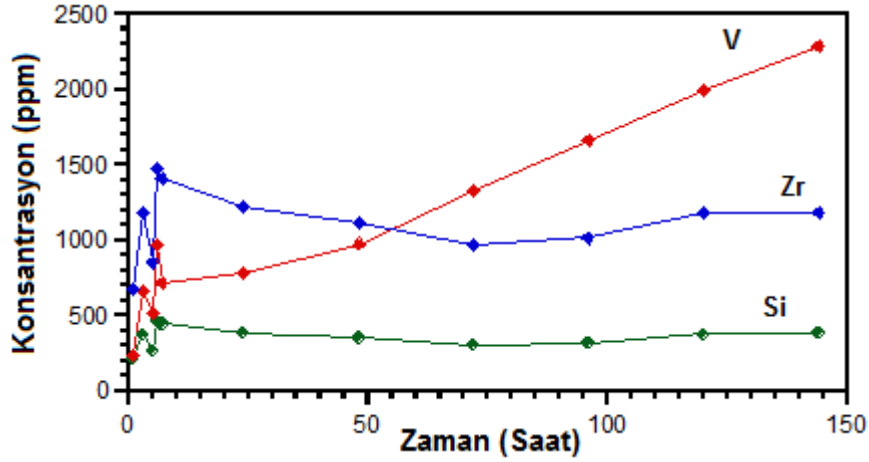
#### **(i) Sentez V-zirkon Pigment Sistemi**

Sentez V-zirkon pigmentinin DEG içerisindeki kimyasal etkileşimi Şekil 6.49'da sunulmuştur. 5.7  $\mu m$  tane boyutuna sahip pigmentlerle hazırlanan süspansiyonlarda vanadyum iyonunun konsantrasyonu zamanla ~800 ppm değerlerine kadar artmıştır. Buna karşın silisyum ve zirkon DEG içerisinde daha az miktarda bulunmaktadır. Sentez V-zirkon pigmentinin sulu ortamdaki kimyasal analiz sonuçları (Şekil 6.37 b) ile kıyaslandığında her iki sisteminde benzer olduğu görülmektedir. Ancak tane boyutu 1.5  $\mu m$ 'e düşürüldüğünde sistemdeki

tüm iyonların konsantrasyonlarında çok fazla bir artış gözlenmiştir. Özellikle vanadyum konsantrasyonu ~2500 ppm'e kadar yükselmiştir. Bu sonuçlar V-zirkon pigmentlerin DEG içerisindeki kararlılığının zayıf olduğunu açıkça göstermektedir.



(a)



(b)

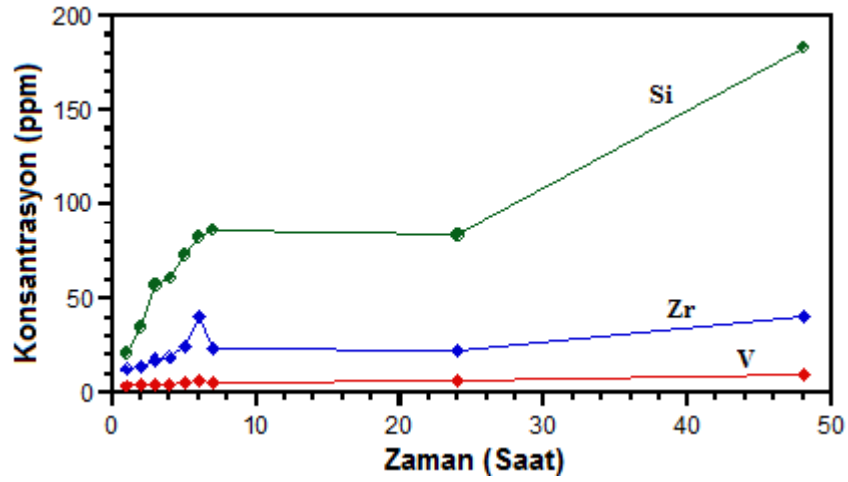
Şekil 6.49. (a) 5.7 µm ve (b) 1.5 µm tane boyutuna sahip sentez V-zirkon pigmentinin DEG ortamındaki zamana bağlı konsantrasyon grafiği.

## (ii) Ticari V-zirkon Pigment Sistemi

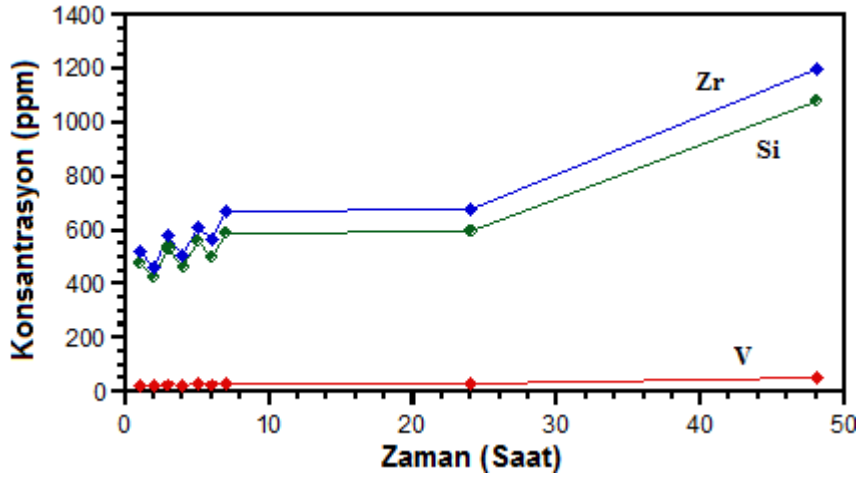
Şekil 6.50'de ticari V-zirkon pigmentinin DEG ortamındaki kimyasal analizleri tane boyutuna bağlı olarak verilmektedir. 5.7 µm tane boyutuna sahip pigmentlerin DEG içerisindeki iyon konsantrasyonları sulu sistemle



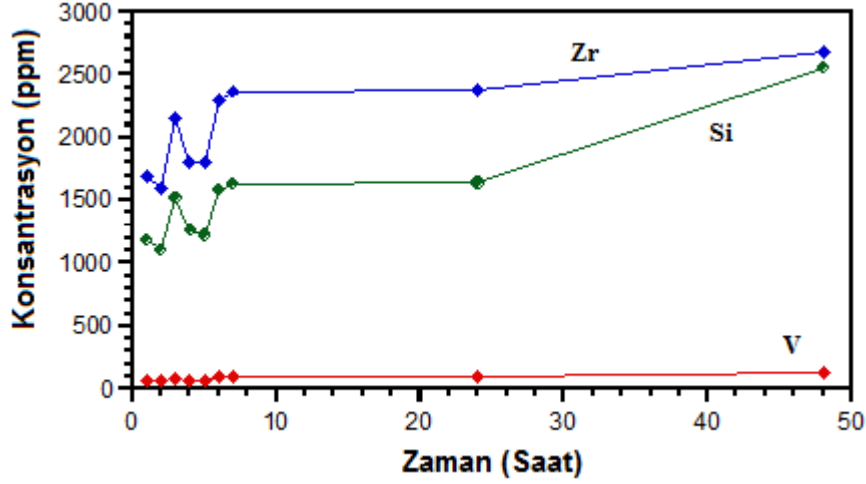
kıyaslandığında az oranda artış göstermektedir. Ancak pigment tane boyutu azaldığında iyonların konsantrasyonlarında önemli derecede artış olmaktadır. Co-alüminat sisteminde de bahsedildiği üzere oksit yüzeyleri Brønsted and Lewis asit gruplarına sahiptir. DEG zinciri, sadece metal merkezine (sistemde su olmadığı için Brønsted asit kısmı ile etkileşim olmaz) yani Lewis asit kısmı ile etkileşime girerek metal-oksijen bağı zayıflatarak organometalik kompleks oluşturur ve pigmentin çözünmesine neden olur.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.50. (a) 5.7  $\mu\text{m}$ , (b) 1  $\mu\text{m}$  ve (c) 500 nm tane boyutuna sahip ticari V-zirkon pigmentinin DEG ortamındaki zamana bağlı konsantrasyon grafiği.

#### 6.3.2.4. Sulu Süspansiyon İçerisindeki Kararlılık Çalışmaları

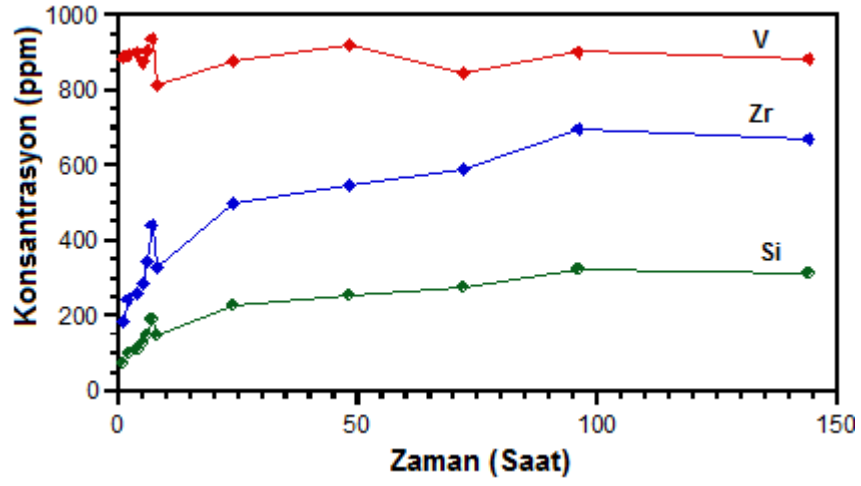
1.5  $\mu\text{m}$  tane boyutuna sahip sentez V-zirkon pigmentinin sulu ortamda kararlılığına etkilerini belirlemek amacıyla PEI, Darvan C ve STPP ve okzalik asit ilaveleri yapılmıştır. Şekil 6.51’de farklı konsantrasyonlardaki katyonik polimer olan PEI ilavesinin zamana bağlı olarak iyon konsantrasyonuna etkisi gösterilmektedir. PEI konsantrasyonu arttıkça zamanla pigment iyonlarının konsantrasyonu artmaktadır. İlavesiz sistemlerle kıyaslandığında (Şekil 6.39b) vanadyum konsantrasyonunda 800 ppm’lere varan bir artış gözlenmiştir. Sonuç olarak, PEI’in ortamdaki konsantrasyonunun değiştirilmesine rağmen pigment tanelerinin kararlılığını artırıcı ve iyonların çözünmesini baskılayıcı bir özelliğinin bulunmadığı görülmüştür.

Şekil 6.52’de Darvan C ilavesinin 1.5  $\mu\text{m}$  tane boyutuna sahip sentez V-zirkon pigmentinin sulu süspansiyon içerisindeki konsantrasyon değerlerini nasıl etkilediği görülmektedir. Sonuçta, Darvan C’nin pigment tozlarının çözünme davranışını azaltıcı bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

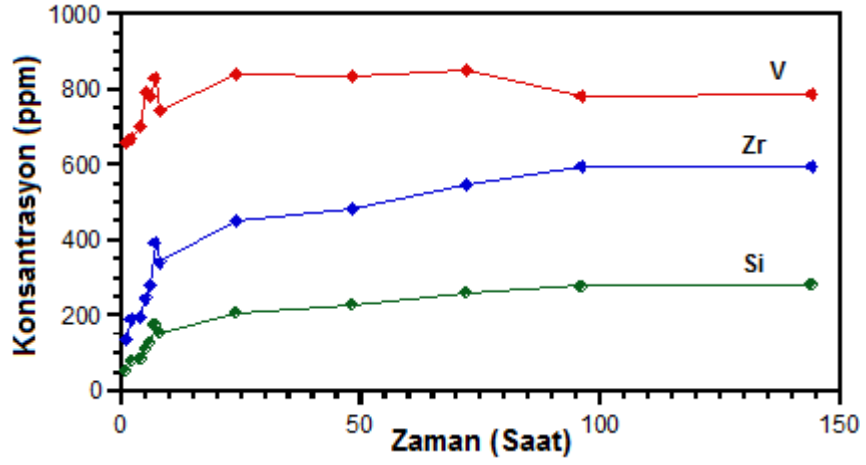
Şekil 6.53’de sodyum tripolifosfat’ın (STPP)’in etkisi görülmektedir. Düşük STPP ilavesinde iyonların konsantrasyonu genel olarak azalmaktadır. STPP konsantrasyonu arttırılırsa ilavesiz sistemlerle kıyaslandığında iyon

konsantrasyonlarında önemli bir değişim gözlemlenmiştir. Bu nedenle, düşük konsantrasyonlarda STPP ilavesinin pigmentlerin kararlılığını olumlu yönde etkileyebileceği ve pigment tanelerinin çözünmesine engel olabileceği düşünülmektedir.

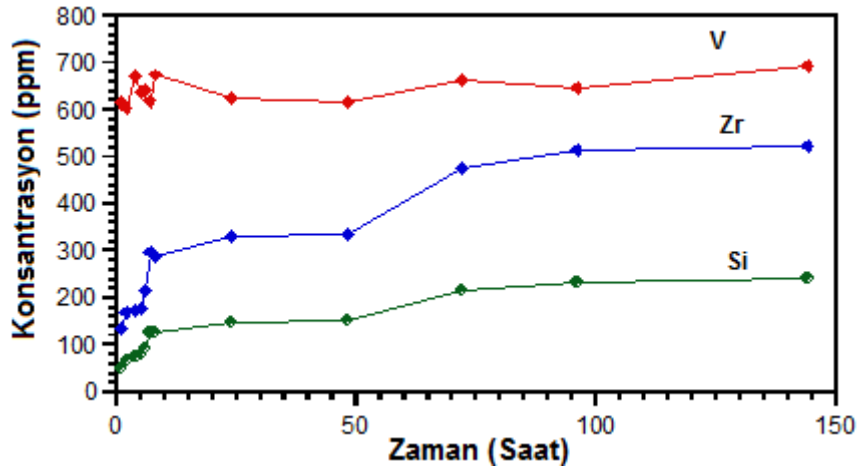
Şekil 6.54’de farklı konsantrasyonlarda (50, 100 ve 200 ppm) okzalik asit ilavesinin etkisi gösterilmektedir. Ortamdaki okzalik asit konsantrasyonu arttırılsa da iyon konsantrasyonlarında olumlu bir değişim gözlenmemektedir. Sonuç olarak, okzalik asit ilavesinin Co-alüminat sisteminde olduğu gibi V-zirkon sisteminde de kararlılık çalışmalarında etkili olmadığı tespit edilmiştir.



(a)

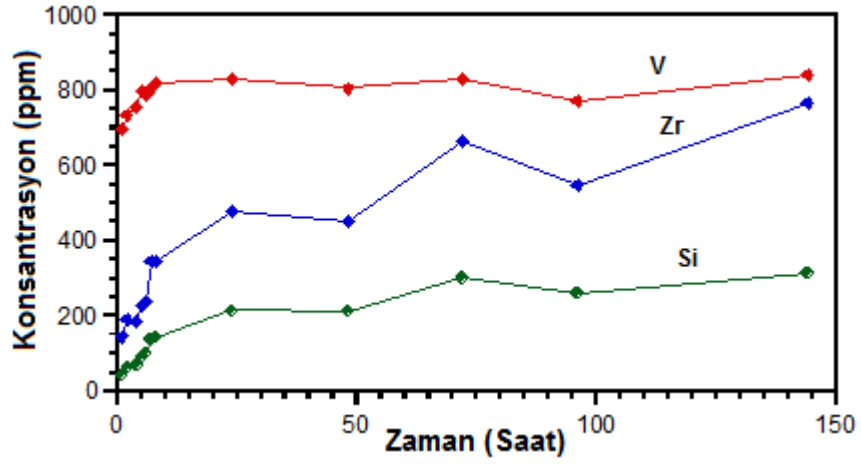


(b)

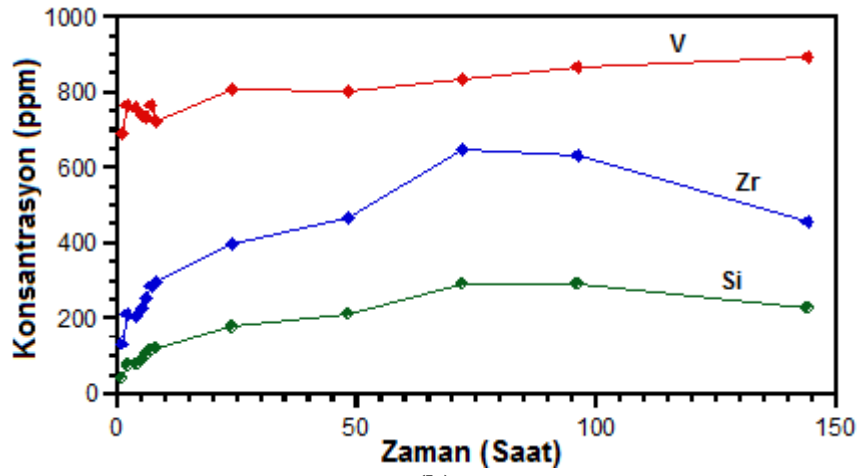


(c)

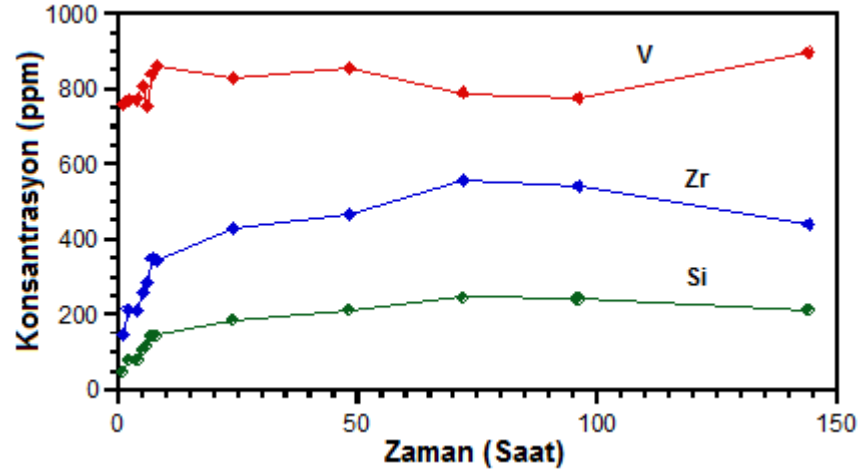
Şekil 6.51. 1.5  $\mu\text{m}$  sentez V-zirkon pigmentinin (a) 50, (b) 100 ve (c) 200 ppm PEI ilavesine bağlı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişim.



(a)

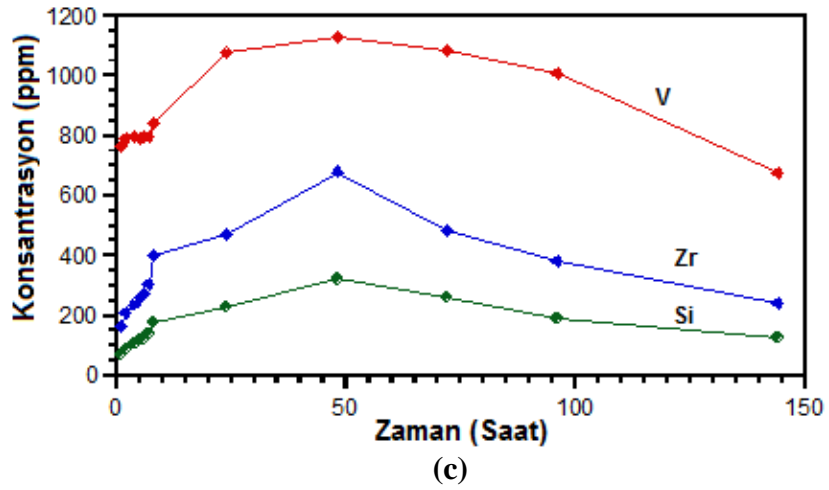
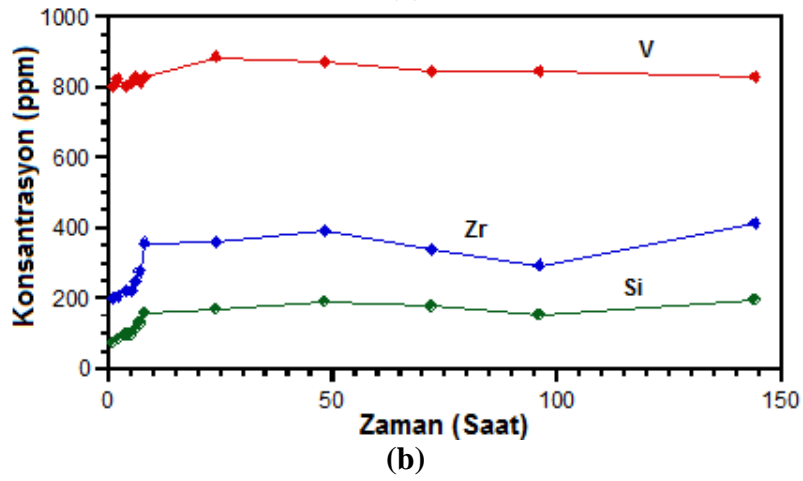
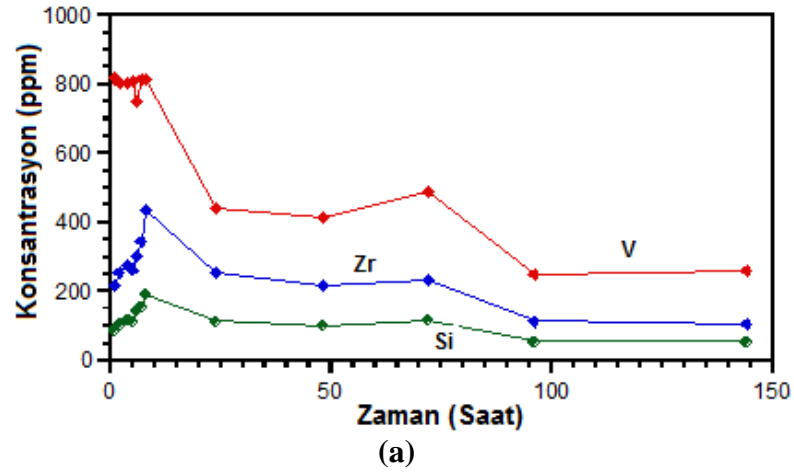


(b)

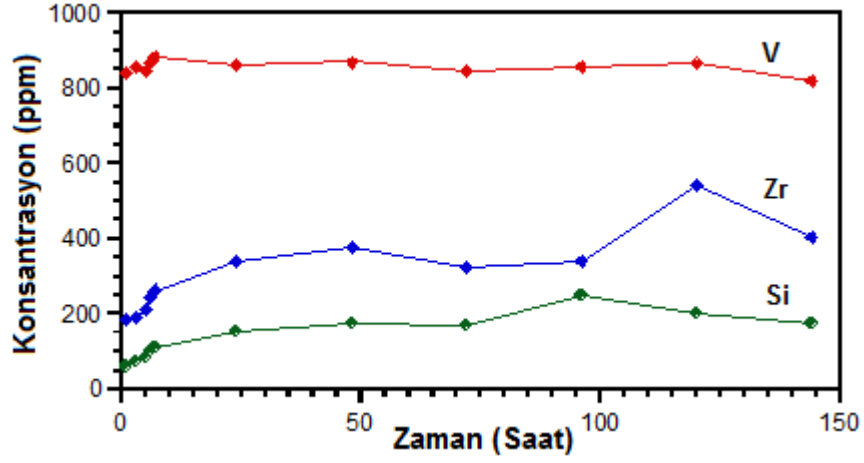


(c)

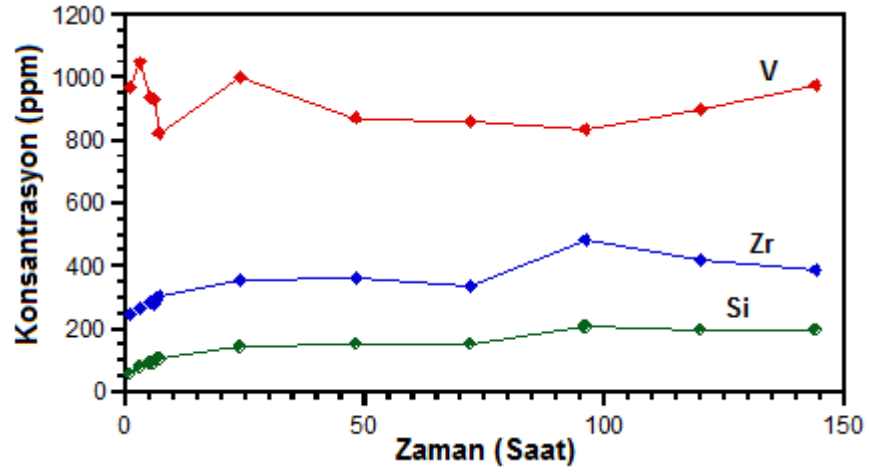
Şekil 6.52. 1.5 µm sentez V-zirkon pigmentinin (a) 50, (b) 100 ve (c) 200 ppm Darvan C ilavesine bağlı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişim.



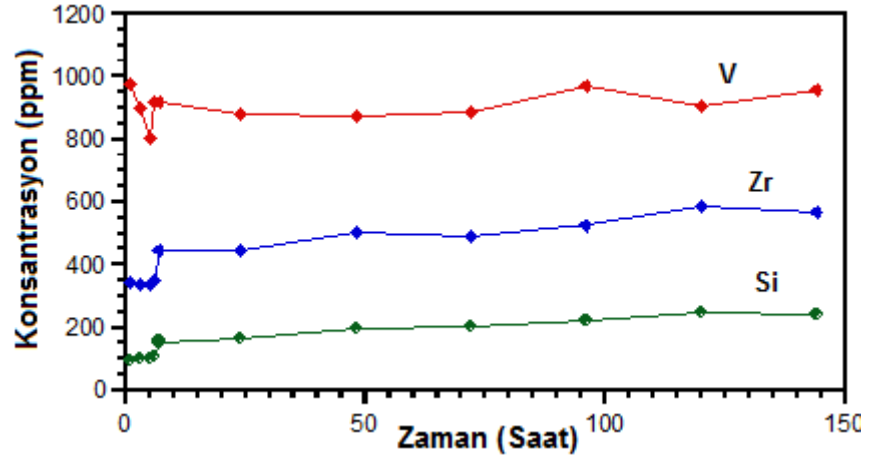
Şekil 6.53. 1.5  $\mu\text{m}$  sentez V-zirkon pigmentinin (a) 50, (b) 100 ve (c) 200 ppm STPP ilavesine bağı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişim.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.54. 1.5 µm sentez V-zirkon pigmentinin (a) 50, (b) 100 ve (c) 200 ppm okzalik asit ilavesine bağılı olarak iyon konsantrasyonlarındaki değişim.

Burada, V-zirkon pigmentlerinin kararlılığı arttırmak üzere yapılan çalışmaların sonuçları literatür bilgilerinin ışığında tekrar yorumlanmıştır:

Su içerisinde bulunan çözünmüş organik asitler oksitlerin çözünme davranışını etkiler. Organik asitler mineral yüzeyinde veya çözelti içerisinde bulunan metal ile kompleks oluşturarak minerallerinin çözünme oranlarını arttırabilir. Örneğin, organik ligandların şelatları ve ağır metaller, mineral yüzeyine adsorplanıp çözünme veya çökme reaksiyonlarına neden olabilirler. Surdam ve MacGowan'ın çalışmasında, mono- ve di-fonksiyonel karboksilik asit anyonları ve hidrosibenzonik asit anyonları organometalik kompleks oluşturarak minerallerin çözünmesine neden olduğu böylece çözelti içerisindeki Al, Fe, Si, ve Ca konsantrasyonunun attırdığı görülmüştür.

Organik asit-su ortamı içerisinde çözünme mekanizması üç alt grupta değerlendirilir (Stumm, 1987):

1. Organik asitler çözelti-oksit ara yüzeyinde organik asit anyon-metal kompleksleri oluşturabilir (*ligand-promoted dissolution*'ı arttırır).
2. Organik asitler su içerisinde iyonize olurlar. İyonizasyon sonucu oluşan pozitif yüklü iyonlar mineral yüzeyindeki oksijen yerlerine tutunabilir (*proton promoted dissolution*'ı arttırır).
3. Organik asitler çözelti içerisinde organik asit anyon-metal kompleksleri oluşturabilir (*apparent solubility* arttırır).

Organik asitlerin *ligand-promoted* çözünme mekanizmasını arttırdığına dair çalışmalar bulunmaktadır. Bir organik ligand'ın koordinasyonu yük transferi nedeniyle yapıda bağ kafesi zayıflamasına neden olmakta ve bu durum organik katkılı ortamda silikatların çözünmesini etkilediği Poulson tarafından ortaya konulmaktadır (Poulson, 1997):

*Ligand-promoted* çözünme mekanizması üç basamaktan oluşmaktadır:

1. Hızlı, ligand adsorption dengesi
2. Yavaş, yüzeyden metal iyonlarının ayrılması (*rate limiting step*)



3. Hızlı, rate limiting step'ten sonra yüzeyin protonasyonu ( $H^+$  iyonu adsorpsiyonu)

Organik asitlerin diğer önemli bir etkisi ise indirgeyici çözünmeye neden olabilmeleridir. Organik çözücüler katı yüzeyi ve çözeltideki metal iyonları ile kompleks oluşturuca ligand olarak etkileşime girer ve indirgenebilir oksitler veya mineraller için indirgeyici faktör oluşturabilir. Öncelikle temel yüzey kimyasal reaksiyonlarının sırası aşağıda verilmektedir.

Temel kimyasal yüzey reaksiyonları:

- (i) Yüzey gruplarına reaktantların adsorpsiyonu, kritik metal oksijen bağlarını polarize eder ve zayıflatır.
- (ii) Metal iyonlarının yüzeyden ayrılması (rate limiting step).

Proton promoted çözünme mekanizması ise kendi içerisinde 1) indirgeyici olmayan çözünme 2) indirgeyici çözünme mekanizması olarak ikiye ayrılabilir.

1) İndirgeyici olmayan çözünme (Non-reductive dissolution) mekanizması: burada klasik çözünme mekanizması söz konusudur. Hem ligand hem de proton promoted çözünme mekanizması bu grupta görülebilir. Yukarıda da belirtildiği gibi proton promoted çözünme mekanizması ligand-promoted mekanizmasından farklıdır. Ligandlar, Lewis bazı olarak yüzeydeki metal merkezine (Lewis asit) saldırırken, protonlar yüzey hidroksil gruplarına veya kristal latisin yüzeyine yakın oksijen iyonuna tutunur. Bu durumda, protonlar oksijen ve metal iyonu arasındaki kritik bağı polarize eder. Protonların yüzeye tutunması genellikle çok hızlı iken yüzeyden metal iyonunun çıkışı en yavaş süreçtir (Stumm, 1987).

2) İndirgeyici çözünme (Reductive dissolution) mekanizması: metal (hidro)oksitlerin organik indirgeyiciler ile indirgeyici çözünme gerçekleşir. Çözünme mekanizması 3 basamakta gerçekleşir (Stumm, 1987):

- (i) organik indirgeyici molekülün oksit yüzeyine difüzyonu ile kompleks oluşumu
- (ii) elektron transferi ile yüzey kimyasal reaksiyonu

(iii) reaksiyon ürününün çıkışı ve oksit yüzeyinden difüzyonu, olarak sıralandırılabilir.

Bu mekanizmada, ortamda bulunan organik indirgeyiciler sayesinde metal iyonunun indirgenmesiyle ile metal-oksijen kritik bağı daha zayıf hale gelir ve çözünme artar.

Okzalik asitin, Fe(III), Mn(IV), Ni(II) ve Cr(III) gibi metal oksitler için iyi bir kompleks oluşturucu veya indirgeyici ajan olduğu bilinmektedir. Morando ve ark. yaptığı çalışmada  $V_2O_5$ 'in okzalik asit varlığında, indirgenmeden çözünmekte olduğu sadece metal merkezi ile reaksiyona girerek *ligand-promoted dissolution* mekanizması ile çözüldüğü belirtilmiştir (Eşitlik 6.17) (Morando, 1999).



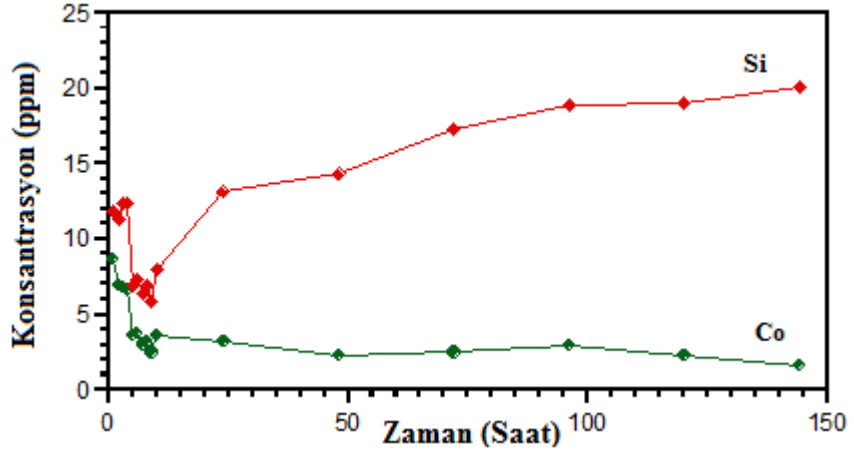
Sentez V-zirkon pigmentinde vanadyum iyonunun kristal yapıda  $V^{4+}$  olarak yer aldığı düşünüldüğünde, V-zirkon pigmentinin organik asit içeren sulu süspansiyonlarında da “*non-reductive ligand promoted dissolution*” mekanizması geçerli olacağı sonucuna varılmıştır.

### 6.3.3. Co-Silikat Pigmentleri

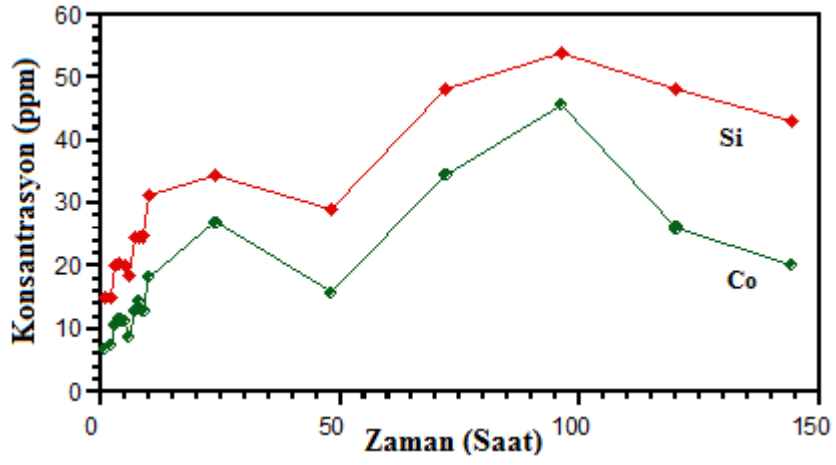
Bu bölümde, seramiklerin renklendirilmesinde yaygın olarak kullanılan ticari Co-silikat pigmentlerinin sulu ortam ile kimyasal etkileşimlerinin belirlenmesine yönelik çalışma sonuçları verilecektir. Co-silikat pigmentlerinin karakterizasyonu sonucu, olivin ve ikincil faz olarak kuvars fazının varlığı tespit edilmiştir. Sistemde ikincil fazların varlığı, kararlılığı etkileyerek olayları karmaşık hale getirebileceğinden Co-alüminat ve V-zirkon pigmentleri laboratuvar koşullarında sentezlenirken, Co-silikat pigmentlerinde pigment sentezi sırasında yaşanan zorluklardan dolayı gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle, susuz ortamlardaki kimyasal etkileşimlerin belirlenmesi ve kararlılığı artırıcı ilavelerin etkilerinin araştırılması tez kapsamı dışında bırakılmıştır.

### 6.3.3.1. Sulu Süspansiyon İçerisindeki İyon Konsantrasyonunun Belirlenmesi

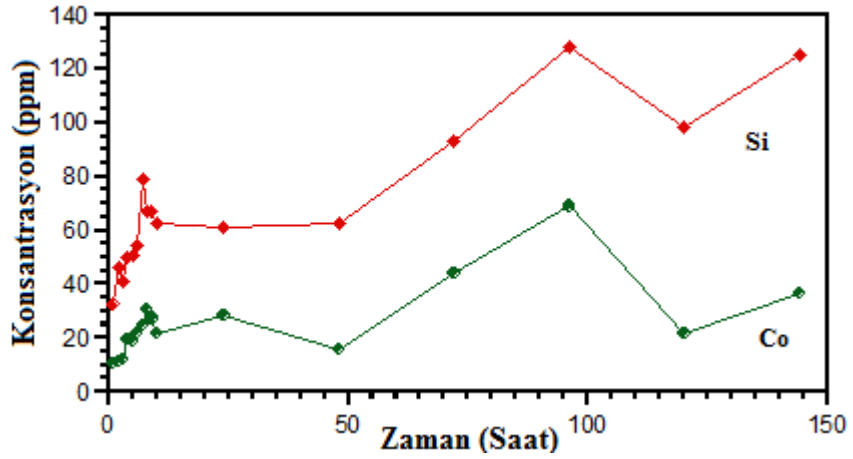
Co-silikat pigmentinin sulu süspansiyonunda  $Co^{+2}$  ve  $Si^{+4}$  iyonlarının farklı pH değerlerinde zamana karşılık iyon konsantrasyon değişim grafikleri Şekil 6.55'de sunulmuştur. Bazik ortamda daha yüksek  $Co^{+2}$  ve  $Si^{+4}$  iyon konsantrasyonlarına ulaşılmıştır. Sulu ortamda tespit edilen  $Si^{+4}$  iyonu hem Co-silikat yapısından hem de kuvars tanelerinden geliyor olabilir. Grafiklerden görüleceği gibi, silisyum iyon konsantrasyonu tüm pH değerlerinde zamana bağlı olarak artmaktadır. Asidik ortamdaki (pH=7) iyon konsantrasyonu kıyaslandığında pH=9 ve pH=11'de artış gözlemlenmiştir. Özellikle  $Si^{+4}$  iyonunun konsantrasyonu artan pH'a bağlı olarak artmıştır. Bu durum literatürde yer alan kuvarsın çözünme davranışıyla ilgili çalışmalarla paralellik göstermektedir. Yadav ve Chakrapani'nin (2006) yaptığı bir çalışmada birçok silikat mineralinde çözünme oranını kontrol eden faktörlerden birinin pH olduğunu belirtilmiştir. Şekil 6.56'de silikatın pH'a bağlı çözünme oranı gösterilmektedir. Asidik bölgede, yüzey protonasyonundan dolayı çözünme oranı artan hidrojen iyonu konsantrasyonu ile eksponensiyel olarak artmakta iken nötral bölgede (genelde pH=4-5), çözünme oranı pH'dan bağımsızdır. Bazik bölgede ise yüzey deprotonasyonundan dolayı çözünme oranı artan pH değeri ile artış göstermektedir (Drever, 1997; Yadav, 2006).



(a)

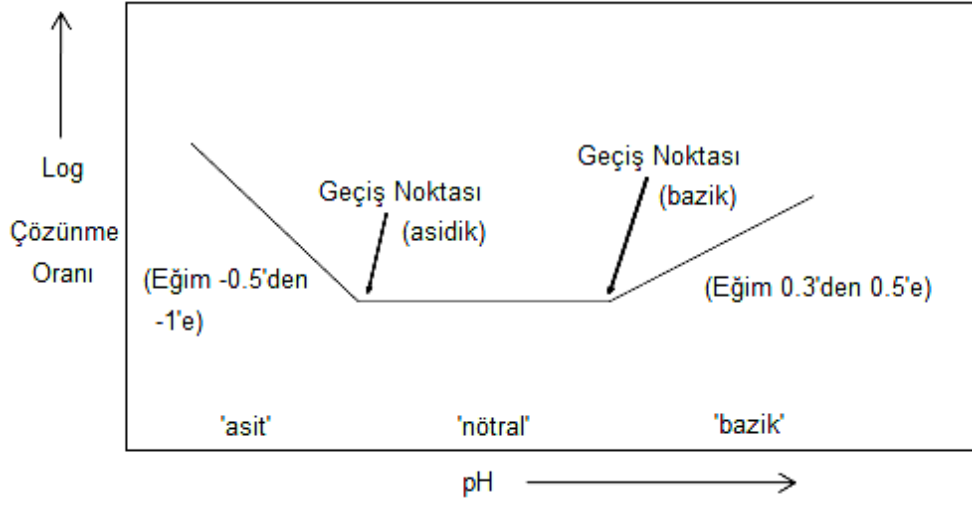


(b)



(c)

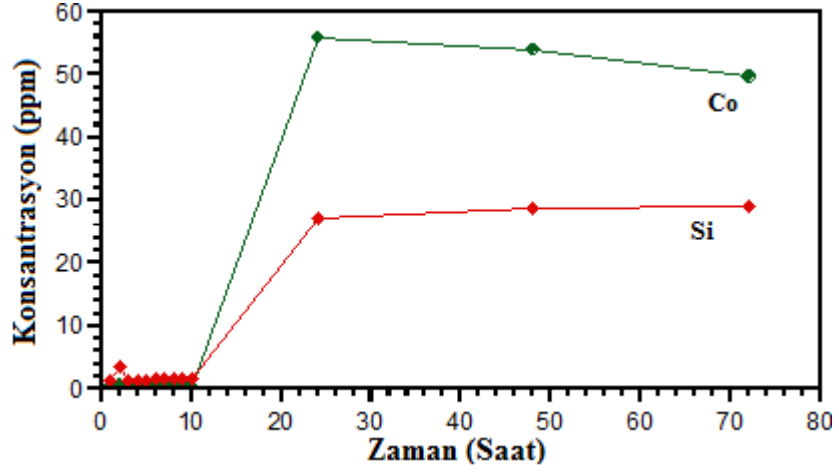
Şekil 6.55. Öğütme yapılmamış Co-silikat pigment süspansiyonunun (a) pH=7, (b) başlangıç pH=9 ve (c) pH=11 de iyon konsantrasyonlarının zamanla değişim grafikleri.



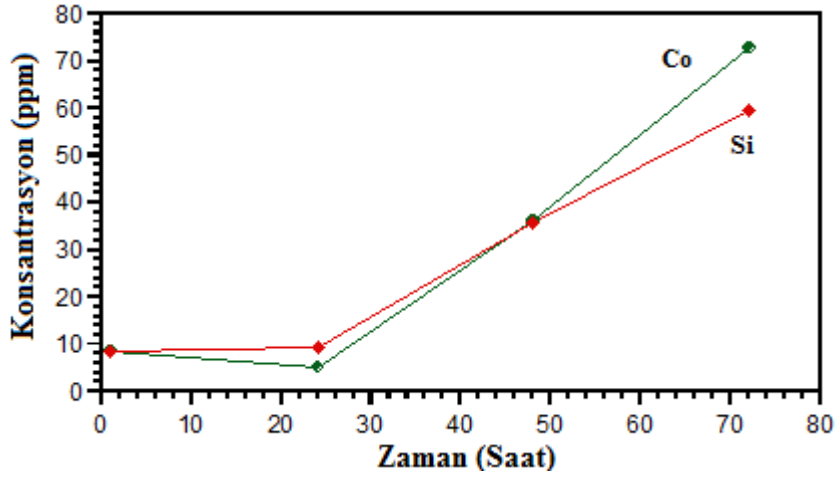
Şekil 6.56. Silikatın pH'a bağlı çözünme oranları (Yadav, 2006).

Şekil 6.57'de 1  $\mu\text{m}$  tane boyutuna öğütülmüş Co-silikat pigmentinin farklı pH değerlerindeki konsantrasyon-zaman eğrileri verilmiştir. Öğütme işlemi ile pigment iyonlarının artan yüzey enerjilerinden dolayı daha fazla çözünme gerçekleşmiştir. Grafiklerden anlaşıldığı üzere 1 $\mu\text{m}$  tane boyutuna sahip pigmentler pH=11'de daha fazla çözünmekte ve çözünmeyle iyon konsantrasyonu zamanla artmaktadır. pH=7'de ise ilk 10 saatten sonra iyon konsantrasyonda hızlı bir artış gözlemlenmiş ve daha sonra zamanla çözünme kararlı hale geldiği için konsantrasyon sabitlenmıştır. Genel olarak değerlendirildiğinde, süspansiyonların pH değişimleri pigment tanelerinin çözünme davranışlarını etkilemektedir ve pigmentler bazik ortamda daha fazla çözünmektedirler.

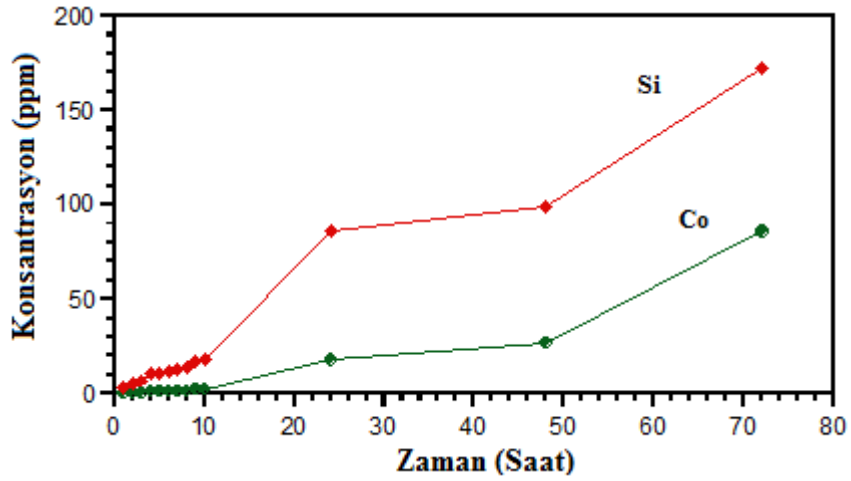
Şekil 6.58'da ortalama 500 nm tane boyut dağılımına sahip Co-silikat pigmenti ile hazırlanan süspansiyonların farklı pH değerlerinde (7, 9 ve 11) zamana karşılık iyon konsantrasyon grafikleri verilmektedir.



(a)

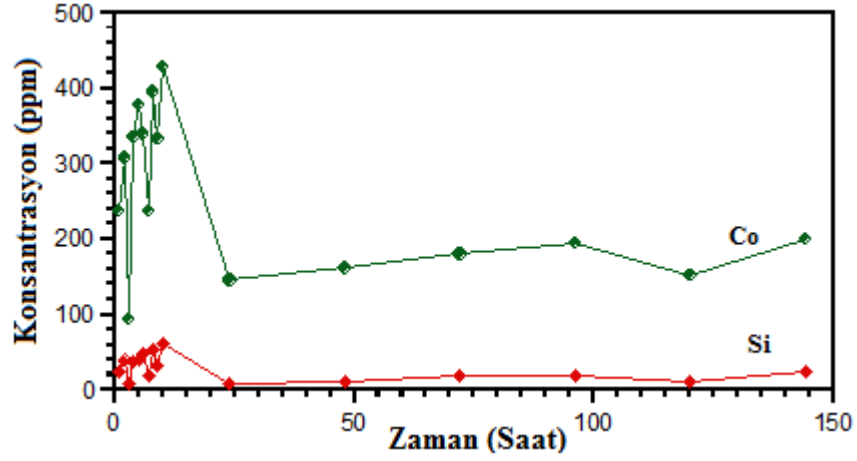


(b)

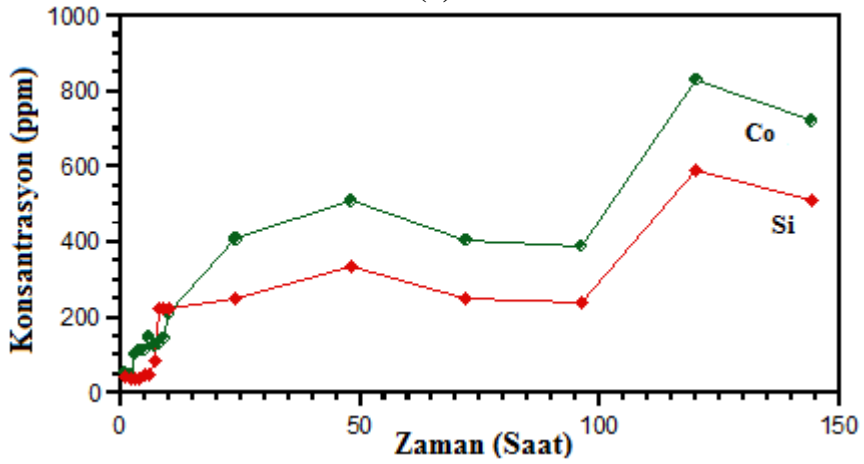


(c)

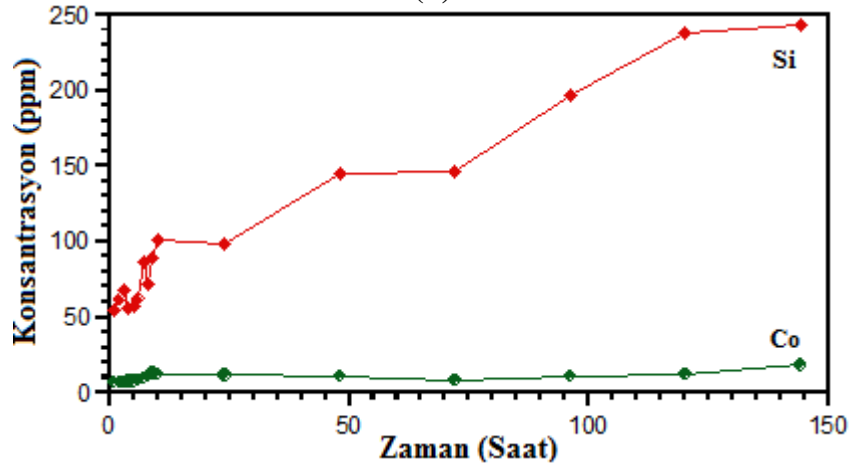
Şekil 6.57. 1µm tane boyutuna sahip Co-silikat pigment süspansiyonunun (a) pH=7, (b) başlangıç pH=9 ve (c) pH=11'de iyon konsantrasyon grafikleri.



(a)



(b)



(c)

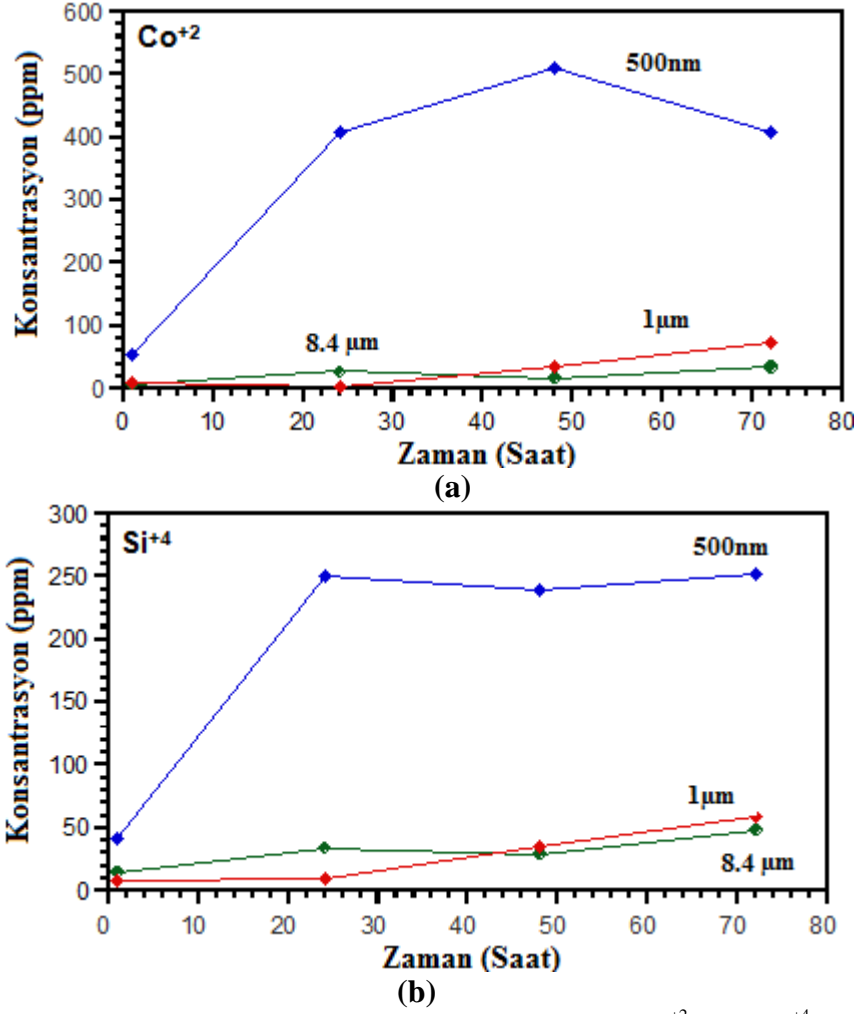
Şekil 6.58. 500 nm tane boyutuna sahip Co-silikat pigment süspansiyonunun (a) pH=7 (b) başlangıç pH~9 ve (c) pH=11 değerindeki zaman-iyon konsantrasyon grafikleri.

İyon konsantrasyonları başlangıç pH~9'da daha yüksek iken pH=7 ve pH=11'de daha düşük seviyelerde elde edilmiştir. pH=7'de ilk 10 saat dilimindeki konsantrasyon değerlerinde dalgalanma görülmüş ilerleyen saatlerde ise normal

artış göstermektedir.  $\text{Co}^{+2}$  katyonunun konsantrasyonunun zamanla artması dikkat çekicidir. Pigment yapısından renk verici katyonun ayrılmasıyla birlikte pigmentlerin renk tonunda zamanla değişim meydana gelecektir. Bu nedenle orijinal pigment tozlarının ve suda bekletilen pigment tozlarının renk özellikleri incelenerek sonuçlar tezin ilerleyen aşamalarında sunulmuştur.

Şekil 6.59'de başlangıç  $\text{pH} \sim 9$  değerine sahip Co-silikat pigment süspansiyonunda tane boyutunun etkisi görülmektedir. Co-silikat pigmentinde tane boyutunun azalmasıyla sistemde bulunan her iki katyonun konsantrasyonlarında artış olmuştur. Bu pigment sisteminde artan yüzey alanına bağlı olarak çözünmenin çok daha fazla olduğu söylenebilir. Özellikle renk verici iyon olan  $\text{Co}^{+2}$  iyon konsantrasyonu Co-alüminat pigmenti ile kıyaslandığında çok yüksek seviyelerde çözünmeye uğramaktadır. İlk 20 saatlik dilimde ortalama  $8.4 \mu\text{m}$ 'lik tanelerde çözünme daha yavaş gerçekleşirken, tane boyutu  $500 \text{ nm}$ 'ye düşürüldüğünde hızlı bir şekilde iyon konsantrasyonlarında artış meydana gelmektedir (Şekil 6.41).





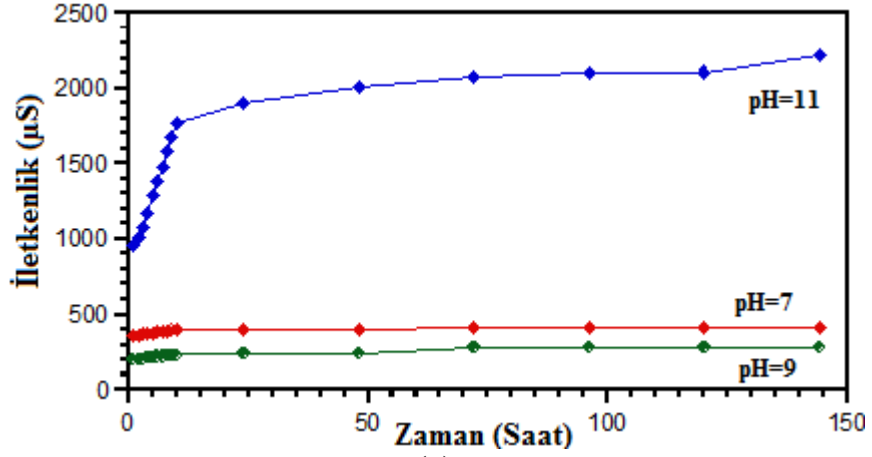
Şekil 6.59. Başlangıç pH=9 Co-silikat pigment süspansiyonunda (a) Co<sup>+2</sup> ve (b) Si<sup>+4</sup> iyonları için tane boyutuna bağlı zaman-konsantrasyon grafiği.

### 6.3.3.2. İletkenlik Ölçümleri

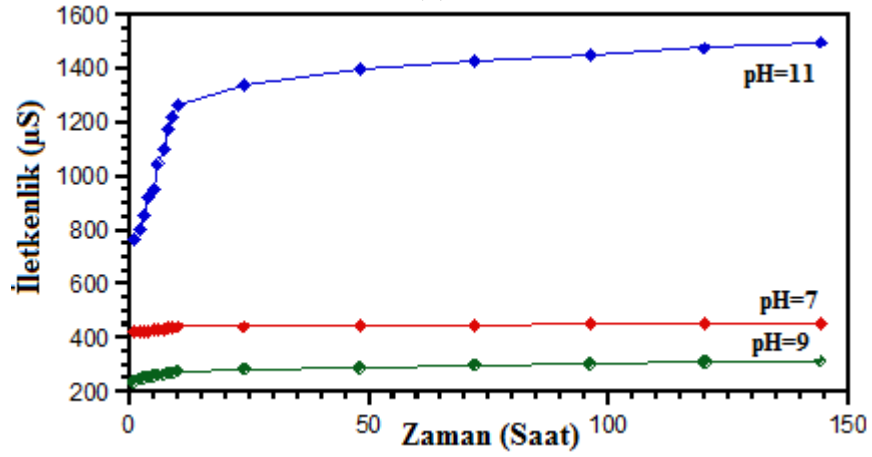
Şekil 6.60'da farklı tane boyut dağılımına sahip (ortalama 8.4 µm, 1 µm ve 500 nm) Co-silikat pigment-su süspansiyonlarında pH'a bağlı olarak iletkenlik değişimleri incelenmiştir. Tüm süspansiyonlarda pH=11'de iletkenlik yüksek oranda parabolik olarak zamanla artmıştır.

Şekil 6.61'de tane boyutunun etkisi görülmektedir. pH=7 ve pH=9 da tane boyutu azaldıkça iletkenlik değerlerinde önemli bir artış olmuştur. Buna karşın Co-alüminat sisteminde olduğu gibi pH=11'de tane boyutu azaldıkça öğütme yapılmamış sistemlere göre daha düşük iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Bu durum, diğer sistemlerde olduğu gibi pH=11'de ortamda daha fazla çözünen iyon

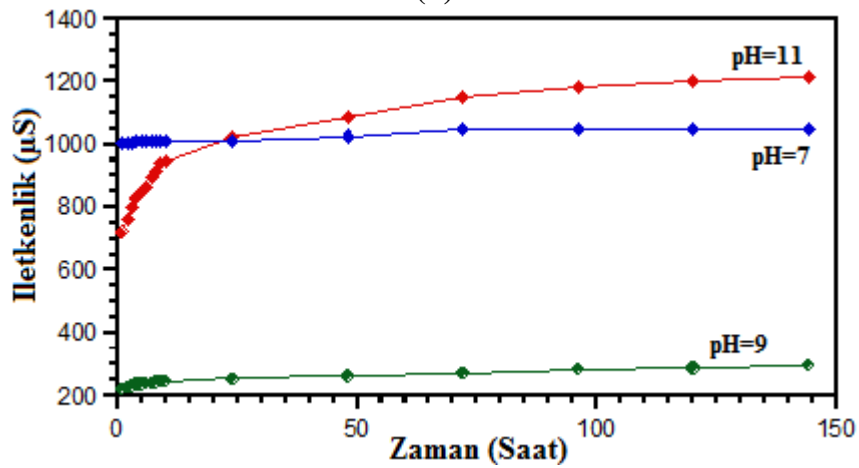
bulunmasından dolayı ve toplam serbest iyon yükünün artmasından dolayı iyon hareketliliğinin azalmasıyla açıklanabilir.



(a)

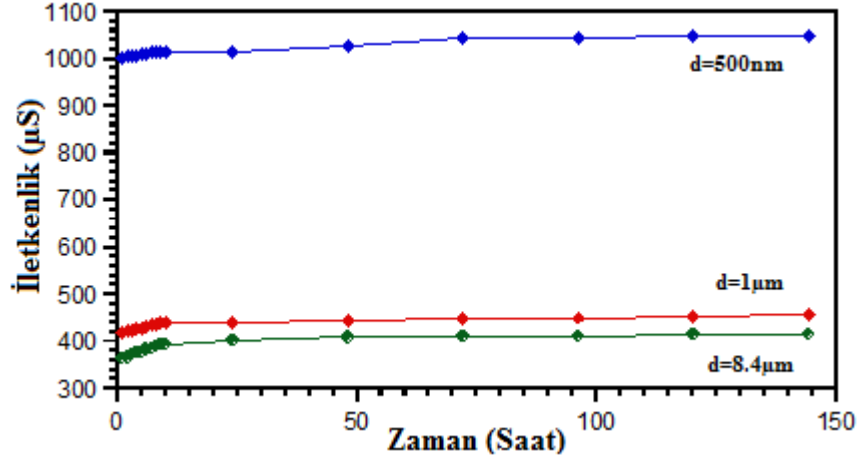


(b)

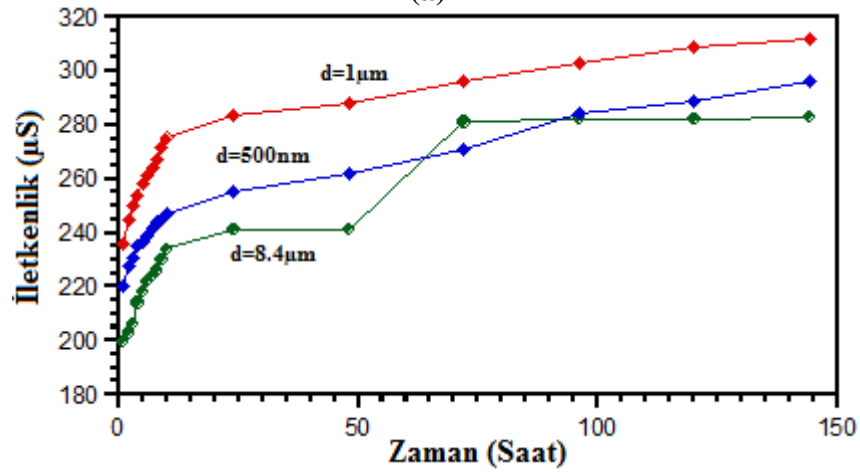


(c)

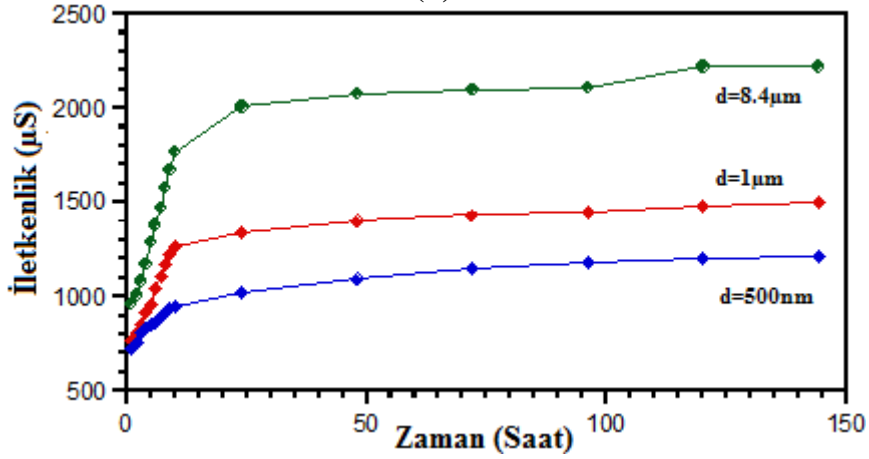
Şekil 6.60. (a) 8.4 µm (b) 1 µm ve (c) 500 nm tane boyutuna sahip pigmentlerle hazırlanmış Co-silikat pigment süspansiyonlarının farklı pH değerlerindeki zaman-iletkenlik grafikleri.



(a)



(b)

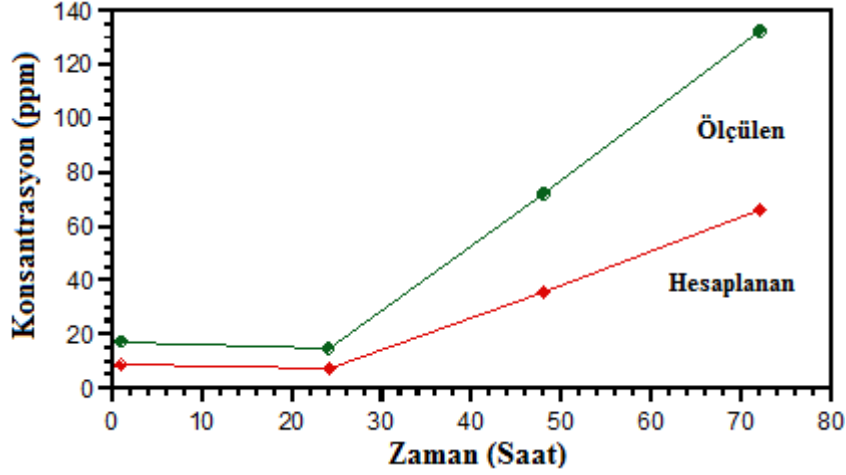


(c)

Şekil 6.61. Farklı tane boyutuna sahip Co-Silikat pigmentleri ile (a) pH=7, (b) pH=9 ve (c) pH=11'de hazırlanan süspansiyonlarda zaman- iletkenlik grafikleri.

İletkenlik-konsantrasyon ilişkisini belirlemek üzere Eşitlik 6.9 kullanılarak toplam iyon konsantrasyon değerleri hesaplanmış ve sonuçlar ICP ile ölçülen değerlerle kıyaslanmıştır. Şekil 6.62'da görüleceği üzere hesaplanan

konsantrasyon değerleri ölçülen değerlerden daha düşüktür buda belirtilen teoriyi desteklemektedir yani artan iyon konsantrasyonu ile iyonların hareketi yavaşlayacağı için iletkenlik değerleri düşük olacaktır ve toplam iyon konsantrasyonu beklenenden daha düşük çıkacaktır.



**Şekil 6.62.** Başlangıç pH~9 değerinde hazırlanmış 1 µm tane boyutuna sahip Co-silikat pigment süspansiyonları için ölçülen ve hesaplanan iletkenlik sonuçlarına göre toplam konsantrasyon değişimleri.

Sonuç olarak, Co-silikat pigmentleriyle hazırlanan süspansiyonların iyon konsantrasyonları ve iletkenlik değerleri, süspansiyonun pH'sına ve pigmentlerin tane boyutuna bağlı olarak zamanla artmıştır. Elde edilen veriler Co-silikat pigment tanelerinin ve ikincil faz olarak mevcut bulunan kuvarsın su içerisinde zamanla kısmen çözündüğünü göstermektedir. Si<sup>+4</sup> iyonu hem Co-silikat hemde ikincil faz olan kuvars tanelerinden çözünüyor olabilir. Bu nedenle sistemde yapının çözünme mekanizmasının yorumlanmasını güçleştirmektedir. Bu nedenle, Co-silikat pigmenti ile sürdürülen çalışmalar burada sonlandırılmıştır.

## 6.4. Pigment Sistemlerinin Karşılaştırılması

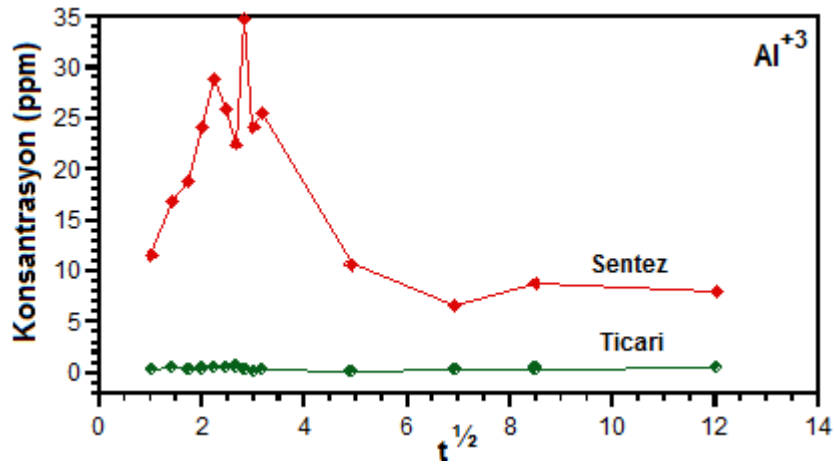
### 6.4.1. Leaching Etkisi

Pigment süspansiyonlarının kimyasal analiz sonuçları pigment iyonlarının zamanla çözünerek dağıtıcı ortama geçtiğini göstermiştir. Bölüm 6.2.3'de

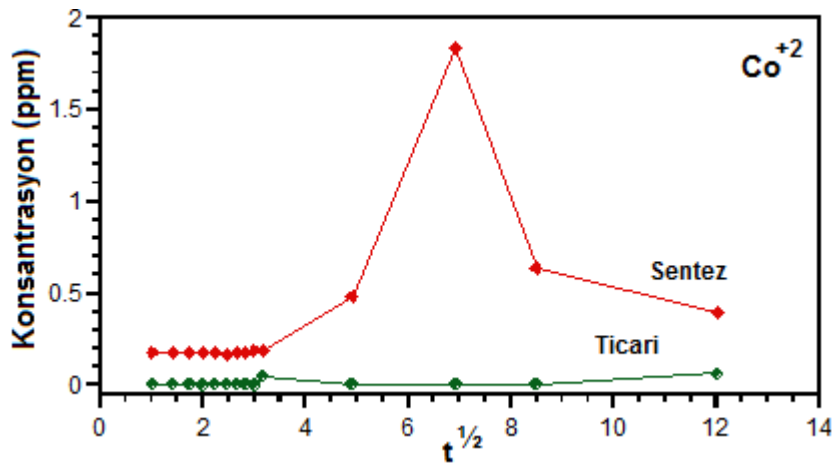
belirtildiği üzere, sistemde “leaching” etkisi var ise iyon konsantrasyonu  $\alpha t^{1/2}$  (zamanın karakökü) ile lineer olarak değişmektedir. Bu nedenle, pigment sistemlerinde leaching etkisinin görülüp görülmediğini incelemek amacıyla konsantrasyona karşılık  $t^{1/2}$  grafikleri çizilmiştir.

Şekil 6.63’de ticari ve sentez kobalt Co-alüminat pigment sisteminin başlangıç pH değeri için Al ve Co iyonların konsantrasyona karşılık  $t^{1/2}$  grafikleri verilmiştir. Hem sentez hem ticari pigment sistemleri için Al ve Co iyon konsantrasyonlarının  $t^{1/2}$  ile lineer olarak değişmediği görülmüştür.

Ticari ve sentez V-zirkon pigment sisteminin de benzer şekilde  $t^{1/2}$  karşılık konsantrasyon grafikleri çizilmiştir (Şekil 6.64). Co-alüminat sisteminde olduğu gibi konsantrasyonun  $t^{1/2}$  ile lineer olarak artmadığı görülmektedir.

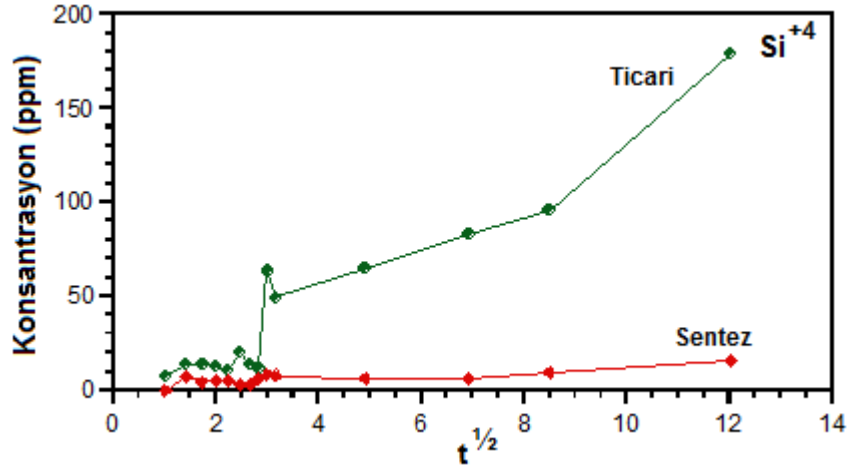


(a)

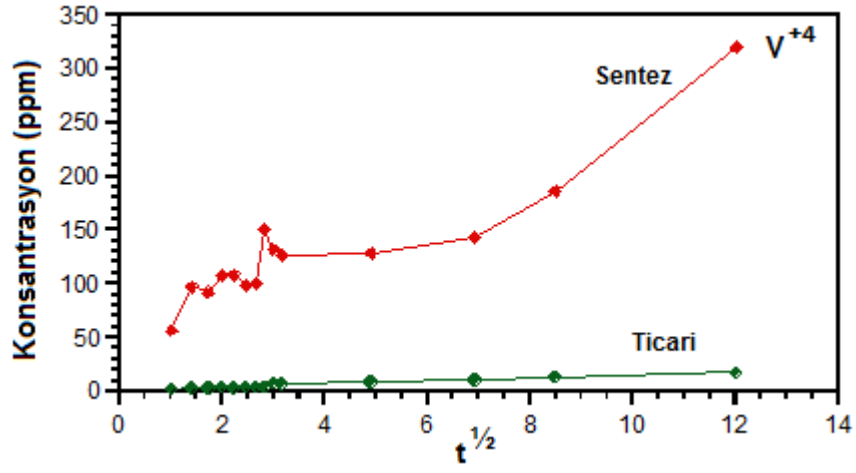


(b)

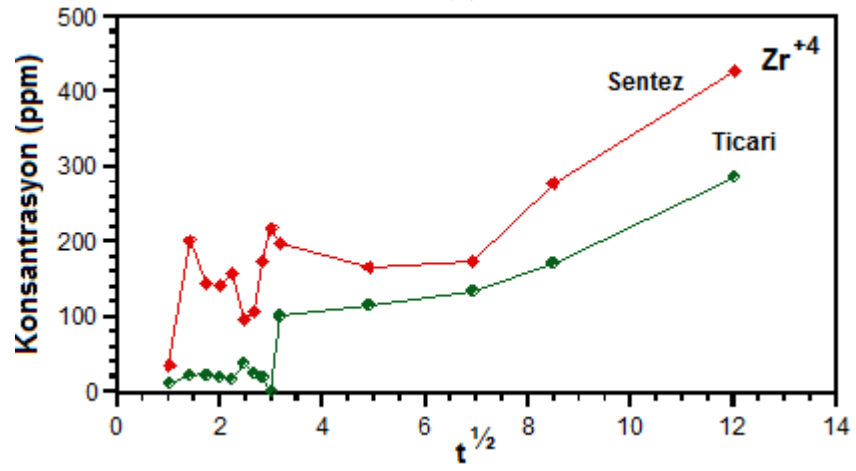
Şekil 6.63. 500 nm tane boyutuna sahip ticari/sentez Co-alüminat pigment sistemleri için (a)  $Al^{+3}$  ve (b)  $Co^{+2}$  iyonlarının konsantrasyonuna karşılık  $t^{1/2}$  grafikleri.



(a)



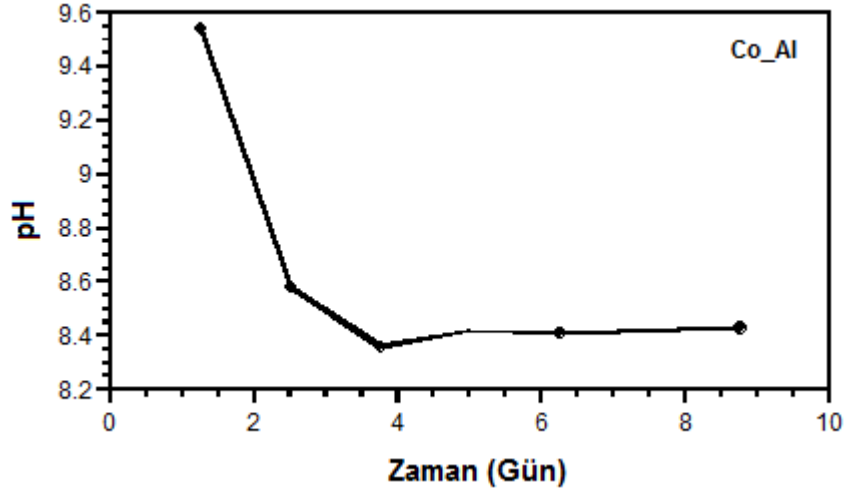
(b)



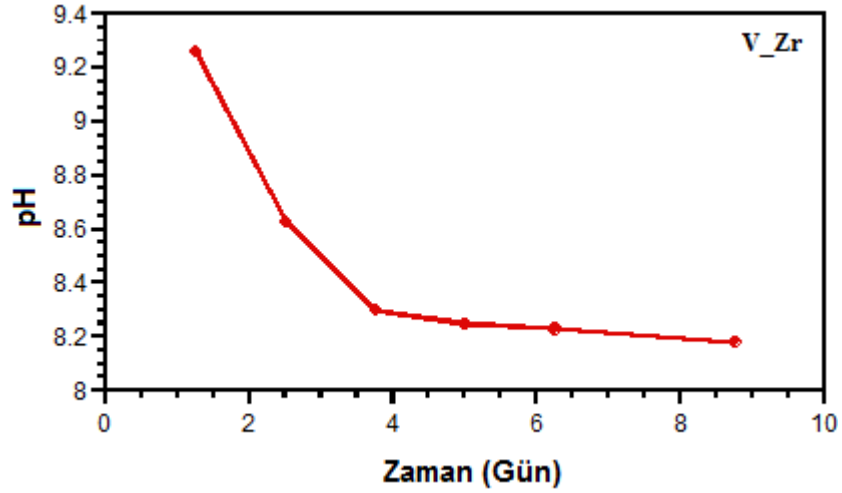
(c)

Şekil 6.64. 1.5 µm tane boyutuna sahip sentez ve 500 nm tane boyutuna sahip V-zirkon pigment sistemleri için (a) Si<sup>+4</sup> ve (b) V<sup>+4</sup> ve (c) Zr<sup>+4</sup> iyonlarının konsantrasyonuna karşılık t<sup>1/2</sup> grafikleri.

Oksit yüzeyler asidik veya bazik yüzey gruplarına sahiptir. Solüsyonun pH değerine bağlı olarak  $H^+$  absorplanır veya desorplanır. Bu tür çözünme mekanizmasında, hidrojen iyonları potansiyel belirleyici iyonlar olduğu için yüzey yükü pH'a bağlı olarak değişmektedir. Buradan yola çıkarak, Co-alüminat ve V-zirkon pigmentlerinin başlangıç pH değerlerinde zamana bağlı pH değişimleri incelenmiştir (Şekil 6.65).



(a)



(b)

Şekil 6.65. Başlangıç pH değerine sahip (a) Co-alüminat ve (b) V-zirkon pigmentlerinin zamana bağlı pH değişimleri.

Şekil 6.65'de görüldüğü gibi her iki pigment sisteminin de zamanla pH değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Bunun nedeni, yüzeyin deprotonasyonu

sonucu süspansiyondaki H<sup>+</sup> iyonlarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu sonuçlar doğrultusunda, pigment sistemlerinde görülen çözünmede leaching etkisinin bulunmadığı ve pigmentlerin yüzey gruplarının iyonizasyonu mekanizması ile çözüldüğü tespit edilmiştir.

#### 6.4.2. Pigmentlerin Renk Özellikleri

Tablo 6.7’de farklı pH’larda su içerisinde 60 gün boyunca bekletilen ticari Co-alüminat tozlarının işlem görmemiş pigment tozlarıyla renk özellikleri kıyaslandığında  $\Delta E^*ab < 1$  olduğu görülmektedir ve pH=7’de bekletilen pigment tozları hariç renk farklılığı gözle ayırt edilemez seviyelerdedir. Ancak, DEG’li süspansiyon içerisinde bekletilen ticari Co-alüminat pigment tozları ile işlem görmemiş tozlar arasında gözle görülür renk farklılığı oluşmuştur ve ölçülen renk farklılığı da ( $\Delta E^*ab=10.83$ ) bunu kanıtlamaktadır. DEG içeren süspansiyonlarda yapılan kimyasal analiz sonuçlarından da görüldüğü üzere pigment taneleri daha fazla çözünmektedir ve zamanla pigmentlerin renk şiddetlerinin değişmesine neden olmaktadır. Benzer şekilde, laboratuvar ortamında sentezlenen Co-alüminat pigmenti sulu ve DEG’li süspansiyon içerisinde belirli bir süre bekletildikten sonra kurutulup renk ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.8’de özetlenmiştir. pH’a bağlı olarak sulu süspansiyonlarda  $\Delta E^*ab$  değerleri 1’in üzerinde çıkmıştır yani renk farklılığı meydana gelmiştir. Ayrıca, DEG içeren süspansiyonda da renk farklılığı oldukça belirgin hale gelmiştir.

**Tablo 6.7.** Ticari Co-alüminat pigmentlerinin renk özellikleri.

Dağıtıcı ortam	pH	L*	a*	b*	c*	h	$\Delta E^*ab$
İşlem görmemiş pigment tozu	-	41.38	0.49	-41.33	41.33	270.67	-
Su	7	40.85	0.68	-41.92	41.92	270.92	0.81
Su	9	41.14	0.5	-41.56	41.56	270.69	0.33
Su	11	41.08	0.48	-41.55	41.55	270.66	0.37
DEG	-	47.91	-6.44	-36.16	36.73	259.90	10.83



**Tablo 6.8.** Sentez Co-alüminat pigmentlerinin renk özellikleri.

<b>Dağıtıcı ortam</b>	<b>pH</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>c*</b>	<b>h</b>	<b><math>\Delta E^*_{ab}</math></b>
İşlem görmemiş pigment tozu	-	42.49	-11.87	-33.19	35.25	250.32	-
Su	7	41.67	-12.12	-33.15	35.30	249.91	0.86
Su	9	41.86	-11.38	-32.32	34.26	250.60	1.18
Su	11	40.76	-11.19	-32.63	34.50	251.07	1.94
DEG	-	40.31	-11.49	-29.00	31.19	248.39	4.73

Tablo 6.9’da ticari V-zirkon pigment tozlarının renk özellikleri verilmiştir. Başlangıç pH~9 değerine sahip süspansiyondan kurutulan V-zirkon pigment tozlarının işlem görmemiş pigment tozlarına göre kıyaslandığında renk özelliklerinde rahatlıkla gözle ayırt edilebilir derecede değişim meydana gelmiştir. Benzer şekilde DEG içerisinde bekletilen pigment tozlarında da renk farklılığı oluşmuştur.

Sentez V-zirkon pigmentiyle hazırlanan süspansiyonlarda renk farklılığı, ( $\Delta E^*_{ab}$ ) 4-7 arasında değişmektedir (Tablo 6.10). Süspansiyonların kimyasal analizlerinde görülen yüksek oranda iyon çözünmesinin renk farklılığının oluşmasına yol açtığı açıkça görülmüştür.

**Tablo 6.9.** Ticari V-zirkon pigmentlerinin renk özellikleri.

<b>Dağıtıcı ortam</b>	<b>pH</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>c*</b>	<b>h</b>	<b><math>\Delta E^*_{ab}</math></b>
İşlem görmemiş pigment tozu	-	67.78	-14.18	-15.47	20.99	227.49	-
Su	7	66.54	-15.13	-14.79	21.16	224.35	1.71
Su	9	63.68	-14.93	-15.34	21.41	225.77	4.18
Su	11	67.28	-14.39	-15.79	21.36	227.65	0.63
DEG	-	65.59	-15.21	-16.71	22.60	227.70	2.72

**Tablo 6.10.** Sentez V-zirkon pigmentlerinin renk özellikleri.

Dağıtıcı ortam	pH	L*	a*	b*	c*	h	$\Delta E^*_{ab}$
İşlem görmemiş pigment tozu	-	76.32	-13.32	-14.26	19.51	226.96	-
Su	7	71.50	-14.67	-17.32	22.69	225.77	5.87
Su	9	70.15	-14.35	-17.17	22.38	230.10	6.90
Su	11	72.73	-14.20	-17.17	22.28	230.41	4.71
DEG	-	72.95	-15.06	-18.27	23.68	230.50	5.52

Co-silikat pigmentinde ise su içerisinde bekletilen tozlar ile işlem görmemiş pigment tozlarının renk özellikleri karşılaştırıldığında  $\Delta E^*_{ab} > 1$  olarak belirlenmiştir ve gözle görülebilir derecede renk farklılığı olduğu tespit edilmiştir (Tablo 6.11). Özellikle pH~9'da hazırlanan süspansiyonda yer alan pigment tozlarının renk farklılığı daha belirgin hale gelmiştir. Bu çalışmada Co-silikat pigmentleri DEG içerisindeki kimyasal etkileşimleri daha önce belirtilen nedenlerden dolayı incelenmemiştir.

**Tablo 6.11.** Co-silikat pigmentlerinin renk özellikleri.

Dağıtıcı ortam	pH	L*	a*	b*	c*	h	$\Delta E^*_{ab}$
İşlem görmemiş pigment tozu	-	65.51	15.62	-17.01	23.1	312.57	-
Su	7	64.66	15.96	-17.34	23.57	312.62	1.06
Su	9	65.88	17.32	-16.34	23.81	316.66	1.84
Su	11	65.3	17	-17.07	24.09	314.89	1.41

Sonuç olarak, su ve DEG ile hazırlanan süspansiyonlarda pigment taneleri etkileşime girmekte ve zamanla renk özelliklerinde gözle görülür derecede değişim olmaktadır. Renk değişiminin temel nedeni, pigment yapısında bulunan özellikle  $Co^{+2}$  ve  $V^{+4}$  gibi renk verici iyonların çözünerek dağıtıcı ortama geçmesidir. Bu durum kimyasal analiz sonuçlarıyla da doğrulanmıştır. Ayrıca, elde edilen sonuçlar pigment yapısındaki iyonların azalan tane boyutuna bağlı olarak daha fazla çözüldüğünü göstermektedir ve böylece çok daha belirgin renk

farklılıkları meydana gelecektir. Bu durumu teknolojik açıdan değerlendirdiğimizde seramik sektöründe şu an mevcut elek baskı dekorasyon tekniklerinden ink-jet teknolojisine geçiş hazırlığı yapılmakta ya da sınırlı sayıda işletme geçmiş durumdadır. Belirtilen iki dekorasyon teknolojisinde kullanılan renklendiriciler arasındaki temel farklılık, kullanılan pigmentlerin tane boyutunun ink-jet mürekkeplerinde özellikle nano boyutta (500 nm'nin altında) olmasıdır. Bu çalışma, süspansiyonların kimyasal kararlılığında tane boyutunun ne derece etkin olduğunu göstermiştir ve böylece ink-jet mürekkeplerinin hazırlanmasında dikkat edilecek parametrelerin belirlenmesine de zemin hazırlamıştır. Ayrıca kimyasal analiz sonuçları zamanla iyon konsantrasyonlarının arttığını ve çözünmenin sürekli olduğunu göstermiştir, başka bir deyişle hazırlanmış mürekkeplerin zaman içerisinde bekletilmesinin uygulamada renk özellikleri açısından sorun çıkarabileceğinin altı da çizilmiştir.

## 7. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmada, inorganik pigmentlerden oluşan seramik süspansiyonların koloidal özelliklerinin incelenmesi ve kararlılığını etkileyen parametrelerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Böylece, pigment-çözücü etkileşimleri ve mürekkeplerin kararlılığı etkileyen fiziko-kimyasal etkileşimler arasında ilişkilerin kurulması ve kazanılacak deneyimin şu anda teknolojik olarak yaygın kullanılmayan ink jet mürekkepleri için yapılacak araştırmalara da temel oluşturması hedeflenmiştir.

Çalışmalara ticari olarak mevcut Co-alüminat, Co-silikat ve V-zirkon pigmentlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin karakterizasyonu ile başlanmıştır. Tüm pigment sistemlerinde ikincil faz olarak kuvarsın varlığı tespit edilmiştir. Ortamda bulunan kuvarsın etkisinden dolayı etkileşimlerin daha karmaşık hale gelebileceği düşünülerek laboratuvar ortamında Co-alüminat ve V-zirkon pigmentleri sentezlenmiş ve çalışmalar ticari pigmentlerle paralel olarak yürütülmüştür. Co-alüminat ve V-zirkon pigmentleri için tane boyut, pH, kuvars, çözücü ve ilavelerin etkisi araştırılmıştır.

Co-alüminat, Co-silikat ve V-zirkon süspansiyonlarının pH değerlerine karşılık zeta potansiyel değişimleri incelenmiş ve sistemlerin izoelektronik noktaları (IEP) tespit edilmiştir. Ticari ve sentez Co-alüminat pigmenti için sırasıyla IEP pH=4.9 ve pH=8.52, Co-silikat pigmenti için IEP pH=2.0, ticari ve sentez V-zirkon pigmentleri için sırasıyla IEP pH=1.7 ve PH=2.2 olarak bulunmuştur. Böylece süspansiyonların kararlı olduğu pH aralıkları belirlenmiştir.

Pigment tanelerinin çözünme kinetiği ve mekanizması hakkında bir yargıya varabilmek için, süspansiyonların zamana bağlı olarak iyon konsantrasyon değişimleri ICP-OES yardımıyla incelenmiştir. Her bir pigment sistemi için elde edilen genel sonuçlar aşağıda özetlenmektedir:

Co-alüminat sistemlerinde, sentez ve ticari pigmentlerin kimyasal analiz sonuçları pigmentlerin zamanla su içerisinde etkileşime girdiğini ve  $Co^{+2}$  ve  $Al^{+3}$  iyonu çözünerek suya geçtiğini göstermiştir. Düşük pH'larda ve kaba tane boyutuna sahip pigmentlerde iyon konsantrasyonları zamanla artmış, ancak

pH=11'de ise bu artış çok daha belirgin hale gelmiştir. Öğütülmüş pigment tozlarıyla hazırlanan süspansiyonların iyon konsantrasyonlarının değişiminde  $Al^{+3}$  iyonunun varlığı kritik rol oynamıştır. Zaman içerisinde alüminyum konsantrasyonlarının azalması, alüminyum iyon formlarının kuvars yüzeyine absorbe olmasıyla ve  $Al(OH)_3$  çökeltisi oluşmasıyla açıklanmıştır.

Co-alüminat pigment tozlarının zamanla sulu süspansiyonlarda etkileşime girdiği ve çözünmenin gerçekleştiği tespit edildikten sonra bu pigmentlerin sulu ortamda kararlılığını arttırmak üzere polietilenimin (PEI), okzalik asit, Darvan C (APMA), STPP ve okzalik asit ilaveleri yapılmıştır. Katyonik PEI'in, süspansiyonların kararlılığını olumlu yönde etkilemediği ve Co-alüminat pigmentinin negatif yüklü yüzeyine tutunup metal-oksijen bağının polarizasyonuna neden olarak ligand oluşturma eğilimi gösterdiği ve yapıdan iyon çözünmesine neden olduğu açıkça görülmüştür. Benzer şekilde Darvan C, STTP ve okzalik asit ilaveleriyle ilave miktarı değiştirilse de iyonların çözünmesini azaltacak yada zamanla değişimini engelleyecek olumlu bir etki görülmemiştir.

V-zirkon pigment sisteminde tane boyutu, pH ve kuvars etkisine bakıldığında, vanadyum ve silisyum iyonu tane boyutu ve pH bağlı olarak belirli bir değişim göstermiştir ancak kuvars varlığında renk verici iyon olan vanadyumun daha az çözünmüştür. Kuvarstan çözünen ve ortamda yüksek oranda bulunan silisyum iyonu vanadyum iyonunun çözünmesini baskılamaktadır. Bu nedenle V-zirkon pigment sisteminde ikincil faz olarak bulunan kuvarsın pigment sistemi için olumlu etki yarattığı sonucuna varılmıştır.

Çözücü ve ilavelerin etkisi incelendiğinde, DEG ortamında sentez V-zirkon pigmentinin yapısında bulunan her üç iyonda yüksek konsantrasyon değerlerinde çözünmektedir. Azalan tane boyutu DEG ortamındaki çözünmeyi daha fazla tetiklemektedir. DEG ortamında azalan tane boyutu ile çözünme artsa da yapıda bulunan ikincil faz olan kuvarsın vanadyum iyonunun çözünmesini baskıladığı burada da görülmüştür.

PEI, Darvan C, STPP ve okzalik asit gibi ilaveler V-zirkon sisteminde kararlılığı arttırmak üzere kullanılmış ancak STPP haricinde (düşük konsantrasyonlarda STPP ilavesi iyon konsantrasyonunun azalmasına neden

olmuştur) bu pigment sistemi için de olumlu sonuçlar elde edilememiştir. Vanadyum iyonu artan ilave konsantrasyonundan bağımsız olarak ilk saatlerde hızlı bir çözünme davranışı sergilemekte ve ilerleyen zamanla sabit olarak devam etmektedir. Zirkonyum ve silisyum iyonları artan ilave konsantrasyonuyla daha fazla çözünmüştür ancak ilaveli sistemlerde vanadyum iyonunun çözünmesi, zirkonyum ve silisyum iyonlarının çözünmesi kısmen baskılanmıştır.

Literatür bilgilerinin ışığında, Co-alüminat ve V-zirkon pigmentlerinin, sulu süspansiyonlarda hem *proton promoted* hem de *ligand promoted* dissolution mekanizması ile çözünürken, DEG içeren süspansiyonlarda yalnızca *ligand promoted* çözünme mekanizması ile çözüldüğü sonucuna varılmıştır. Ayrıca, her iki pigment sisteminde su içerisindeki davranışında leaching etkisi görülmemiş bunun aksine yüzey gruplarının iyonizasyonuna bağlı olarak çözünmenin gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Genel olarak ICP-OES ve iletkenlik ölçümlerinden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, süspansiyonlarda iletkenliğin değişmesinde çözücü içinde zamanla artan toplam iyon konsantrasyonunun ve yükünün etkili olduğu yargısına varılmıştır. Tüm pH değerinde toplam iyon konsantrasyonu değişimi ile iletkenlik değerleri tam olarak ilişkilendirilememiştir.

Su ve DEG ile hazırlanan süspansiyonlarda pigment taneleri etkileşime girmekte ve zamanla renk özelliklerinde gözle görülür derecede değişim olmaktadır. Renk değişiminin temel nedeni, pigment yapısında bulunan özellikle  $Co^{+2}$  ve  $V^{+4}$  gibi renk verici iyonların çözünerek dağıtıcı ortama geçmesidir. Bu durum kimyasal analiz sonuçlarıyla da doğrulanmıştır. Ayrıca, elde edilen sonuçlar pigment yapısındaki iyonların azalan tane boyutuna bağlı olarak daha fazla çözüldüğünü göstermektedir. Seramik sektöründe şu an mevcut elek baskı dekorasyon tekniklerinden ink-jet teknolojisine sınırlı sayıda işletme henüz geçiş yapmış ya da geçiş hazırlıkları içerisinde bulunmaktadır. Belirtilen iki dekorasyon teknolojisinde kullanılan renklendiriciler arasındaki temel farklılık, kullanılan pigmentlerin tane boyutunun ink-jet mürekkeplerinde nano boyutta olmasıdır. Teknolojik açıdan sonuçlarımızı değerlendirdiğimizde, süspansiyonların kimyasal kararlılığını etkileyen en önemli parametrenin pigmentlerin tane boyutu olduğu görülmektedir. Bu çalışma, süspansiyonların

kimyasal kararlılığında tane boyutunun ne derece etkin olduğunu göstermekle birlikte ink-jet mürekkeplerinin hazırlanmasında dikkat edilecek parametrelerin belirlenmesine de zemin hazırlamıştır. Ayrıca kimyasal analiz sonuçları, zamanla iyon konsantrasyonlarının arttığını ve çözünmenin sürekli olduğunu göstermiştir. Başka bir deyişle hazırlanmış mürekkeplerin zaman içerisinde bekletilmesinin uygulamada renk özellikleri açısından sorun çıkarabileceğinin altı da çizilmiştir.

## KAYNAKLAR

ADAIR, J. H., Roese, A.J., McCoy, L.G., Particle size analysis of ceramic powders, *Advances in Ceramics*, Vol. 11, Pp. 142-156, American Ceramic Society, Inc., Columbus, (1984).

ADAIR, J.H., Krarup, H.G., The role of solution chemistry in understanding colloidal stability of ceramic suspensions, American Ceramic Society, Westerville, OH, 205-221, (2000). Pp: 205-221.

ADAIR, J.H., Suvacı, E., Sindel, J., Surface and colloid chemistry of advanced ceramics, *Encyclopaedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Publishing, The Netherlands, 8996-9006, (2001).

ATKINS, P.W., Physical Chemistry, W.H. Freeman and Company, New York, (1993). Pp:833-846.

ATKINSON, A., Doorbar, J., Hudd, A., Segal, D.L. ve White P.J., Continuous ink-jet printing using sol-gel “ceramic” inks, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8, 1093–1097, (1997).

BERNS, R.S., *Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology*, Second Edition, John Wiley & Sons , (2000). Pp: 31-74.

BICKMORE, B.R., Nagy, K.L., Gray, A.K., ve Brinkerhoff, A. R., The effect of  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  on the dissolution rate of quartz, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 290–305, (2006).

BISWAS, S.K., Dhak, D., Pathak, A., Pramanik, P., Chemical synthesis of environmentfriendly nanosized yellow titanate pigments, *Materials Research Bulletin*, 43, 665–675, (2008).



CHEN, Z.Z., Shi, E.W., Li, W.J., ve Zheng, Y.Q., Preparation of nanosized cobalt aluminate powders by a hydrothermal method, *Materials Science and Engineering B*, 107, 217–223, (2004).

CHI, R. ve Xu, Z., A solution chemistry approach to the study of rare earth element precipitation by oxalic acid, *Metallurgical And Materials Transactions B*, 30B, 189-195, (1999).

CHODELKA, R.E., *The aqueous processing of Barium Titanate: passivation, dispersion, and binder formulations for multilayer capacitors*, (PhD Thesis), University of Florida, (1996).

CHOI, W., *Silicate surface chemistry and dissolution kinetics in dilute aqueous systems*, (PhD. Thesis), The University of Texas at Austin, (2004).

CONLEY, R.F., *Practical Dispersion: A Guide to Understanding and Formulating Slurries*, Wiley-VCH, (1996). Pp: 146.

COSGROVE, T., *Colloid Science Principles, Methods and Applications*, Blackwell Publishing, (2005). Pp: 1-49.

COSTA, A.L., Cruciani, G., Dondi, M. ve Matteucci, F., New outlooks on ceramic pigments, *Industrial Ceramics*, 23, 1, (2003).

CRUZ, R.C., Reinshagen, J., Oberacker, R., Segadaes, A.M. Ve Hoffman, M.J., Electrical conductivity and stability of concentrated aqueous alumina suspensions, *J. Colloid Interface Sci.*, 286, 579-588, (2005).

DONDI, M., Matteucci, F., Cruciani, G., ve Raimondo, M., The role of counterions (Mo,Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments. Part 1. Crystal structure and phase transformations, *Ceramics International*, 32, 385–392, (2006).

DONDI, M., Cavalcante, P.M.T., Guarini, G., Raimondo, M. ve Baldi, G., Colour performance of ceramic nano-pigments, *Dyes and Pigments*, 80, 226–232, (2009).

DOVE, P. M. ve Nix, J. C., The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium, and barium on the dissolution kinetics of quartz, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 3329-3340, (1997).

DOVE, P.M., The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3715–3727, (1999).

DREVER, J.I., Stillings, L.L., The role of organic acids in mineral weathering, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 120, 167–181, (1997).

DUNCAN, J. S., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Elsevier Science Ltd., Fourth Edition, 1992. Pp: 211-236.

EPPLER, R.A., *Glazes and Glass Coatings*, Am. Ceram. Soc., Westerville, (2000). Pp: 130-135.

FRANKS, G.V., ve Ganz, Y., Charging behavior at the alumina–water interface and implications for ceramic processing, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 3373-3388, (2007).

GOODWIN, J., *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers– An Introduction*, John Wiley & Sons, (2004). Pp: 95-153.

GREGORY, J., *Particles in Water Properties and Processes*, Taylor & Francis Group, (2006). Pp: 47-92.

HORDERN, K.B., Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment, *Advances in Colloid and Interface Science*, 110, 19–48, (2004).

HTTP1:[http://www.malvern.com/LabEng/technology/zeta\\_potential/zeta\\_potential\\_LDE.htm](http://www.malvern.com/LabEng/technology/zeta_potential/zeta_potential_LDE.htm)

HTTP2:<http://www.coleparmer.com/techinfo/techinfo.asp?htmlfile=Conductivity.htm&ID=78>

HUNTER, J.R., *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Ed: Ottewill, R.H. ve Rowell, R.L., Academic Press, New York, (1981). Pp: 326-330.

ICS, *Colour, pigments and colouring in ceramics*, Italian Ceramic Society, SALA, Italia, (2003).

ISRAELACHVILI, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, (1991). Pp: 55-57.

KOSEC, M., Degen, A., Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 667-673, (2000).

KOSMULSKI, M., The pH-dependent surface charging and the points of zero charge, *Journal of Colloid and Interface Science*, 253, 77–87, (2002).

KOSMULSKI, M., pH-dependent surface charging and points of zero charge II. Update, *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 214–224, (2004).

KOSMULSKI, M., *Surface Charging and Points of Zero Charge*, Taylor and Francis Group, Surfactant Science Series Vol. 145, (2009).

LARSON, I ve Attard, P., Surface charge of silver iodide and several metal oxides. Are all surfaces nernstian?, *Journal of Colloid and Interface Science*, 227,152-163, (2000).

LEWIS, J.A., Colloidal Processing of Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 2341–59, (2000).

LORTZ, W., Batz-Sohn, C., Perlet, G., Will, W. Ve Schneider, G., Stabilized, aqueous silicon dioxide dispersion, Pub. No.: US 2004/0106697 A1 (2008).

LUCKHAM, P.F., Briscoe, B.J., ve Khan, A.U., Optimising the dispersion on an alumina suspension using commercial polyvalent electrolyte dispersants, *Journal of the European Society*, 18, 2141-2147, (1998).

LUCKHAM, P.F., Briscoe, B.J., ve Khan, A.U., Stabilising zirconia aqueous suspensions using commercial polyvalent electrolyte solutions, *Journal of the European Ceramic Society*, 18, 2169-2173, (1998).

MINGSONG, H., Metal speciation of vanadium and thallium by IC-ICP-OES, ( Ph.D. Thesis), Rand Afrikaans University, (2002).

MORANDO, P.J., Bruyère, V.I. E., ve Blesa, M.A., The dissolution of vanadium pentoxide in aqueous solutions of oxalic and mineral acids, *Journal of Colloid and Interface Science*, 209, 207–214, (1999).

MORIYAMA, N., Stabilities of aqueous inorganic pigment suspensions, *Journal of Colloid and Polymer Science*, 254, 726-735, (1976).

MYERS, D., *Surfaces, Interfaces, and Colloids*, John Wiley & Sons, Inc, Second Edition, (1999). Pp: 79-96.

NANGIA, S. ve Garrison, B.J., Reaction rates and dissolution mechanisms of quartz as a function of pH, *J. Phys. Chem. A*, 112, 2027-2033, (2008).

OSS, C.J., *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Marcel Dekker, Ins., (1994).

OZEL, E., Seramik pigmentlerin üretimi, karakterizasyonu ve uygulaması, (Doktora Tezi), Anadolu Üniversitesi, (2004).

PASHLEY, R.M., *Applied Colloid and Surface Chemistry*, John Wiley & Sons , (2004). Pp: 93-120.

POKROVSKY, O.S., Golubev, S.V. ve Mielczarski, J.A., Kinetic evidences of the existence of positively charged species at quartz-aqueous solution interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 296, 189-194, (2006).

POULSON, R.S., Drever, J. I., ve Stillings, L. L, Aqueous Si-oxalate complexing, oxalate adsorption onto quartz, and the effect of oxalate upon quartz dissolution rates, *Chemical Geology*,140, 1-7, (1997).

RIMSTIDT, J. D., Quartz solubility at low temperatures, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 2553-2558, (1997).

SALA, *Rheology Applied to Ceramics*, SALA, (2006). Pp: 241-279.

SARAVANAN, L. ve Subramanian, S., Surface chemical studies on the competitive adsorption of poly(ethylene glycol) and ammonium poly(methacrylate) onto alumina, *Journal of Colloid and Interface Science*, 252, 175–185, (2005).

SARAVANAN, L. ve Subramanian, S., Surface chemical studies on the competitive adsorption of poly(ethylene glycol) and ammonium poly(methacrylate) onto alumina, *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 363–377, (2005).

SHANFIELD, D.J., *Organic additives and ceramic processing: with applications in powder*, Kluwer Academic Publishers, (1999).

SHAW, D.J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Elsevier Science Ltd., Fourth Edition (1992). Pp: 174-241.

STUMM, W., *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface*, Wiley InterScience, (1987).

TANADA, S., Kabayama, M., Kawasaki, N., ve Toru Sakiyama, Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, 257, 135–140, (2003).

TEWARI, P.H., Campbella, A.B., Ve Lee, W., Adsorption of  $\text{Co}^{2+}$  by oxides from aqueous solution, *Canadian Journal Of Chemistry*, 50, 1642-1648, (1972).

VARI, A., *Glazing and decoration of ceramic tiles*, SALA, İtalya, (2000).

WEI, W., Electrokinetic properties of colloidal zirconia powders in aqueous suspension, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 3385–92, (1999).

WELHAM, N.J. ve Llewellyn, D.J., Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite, *Minerals Engineering*, 11, 827–841, (1998).

WULFSBERG, G., *Inorganic chemistry*, University Science Books, (2000). Pp: 98-132.

YADAV, S.K. ve Chakrapani, G.J., Dissolution kinetics of rock–water interactions and its implications, *Current Science*, 90, 932-937, (2006).

ZHANG, Y. ve Binner, J., Hydrolysis process of a surface treated aluminum nitride powder-FTIR study, *Journal Of Materials Science Letters*, 21, 803– 805, (2002).

ZHANG, J., Ye, F., Sun, J., Jiang, D. Ve Iwasa, M., Aqueous processing of fine ZrO<sub>2</sub> particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*, 254, 199–205, (2005).