

## FERROKROM UÇUCU KÜLÜNÜN DUVAR KAROSU SIRINDAKİ RENK ETKİLERİ

Zahide Bayer<sup>1,3</sup>, Burçak Atay<sup>1,4</sup>, Nuran Ay<sup>1</sup>, Münevver Çakı<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir/Türkiye

<sup>2</sup>Anadolu Üni.,Seramik Böl. Eskişehir/Türkiye

<sup>3</sup>Yurtbay Seramik, Eskişehir/Türkiye

<sup>4</sup>Çanakkale Seramik, Çanakkale/Türkiye

---

### ÖZET

Bu çalışmada ferrokrom eldesi sırasında ortaya çıkan yüksek oranda  $Cr_2O_3$  ve  $Fe_2O_3$  içeren uçucu kül, duvar karosu sırtında renklendirici olarak kullanılmıştır. Ham halde ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş olan uçucu kül sır kompozisyonuna %1–5 arasında değişen oranlarda ilave edilmiştir. Sırlar duvar karolarına uygulanarak, endüstriyel şartlarda 1145 °C /30dak. pişirilmiştir. Sırlı duvar karolar üzerinde Harkort, Otoklav ve renk ölçüm testleri yapılmıştır. Uçucu külün duvar karosu sırtı içine kalsine edilmiş ve ham olarak ilave edildiğinde katkı oranının arttırılmasıyla açık sütlü kahverengiden, devetüyü ve koyu sütlü kahverengiye bir renk geçişi olduğu ve şeffaf, mat ve opak sırlarda renk tonlarının değiştiği gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Uçucu Kül, Pigment, Sır özellikleri, Duvar Karosu.

### *THE EFFECT OF FERROCHROMIUM FLY ASH ON WALL TILE GLAZE*

### ABSTRACT

In this study, fly ash, which emerged as a result of the processing of ferrochromium which contained high amount  $Cr_2O_3$  and  $Fe_2O_3$  was used to colorant, in wall tile glaze. Raw and different temperature calcined fly ash(wt %1–5) was added to the wall tile glaze compositions. In manufacture the glazes practised to tiles and fired at 1145 °C/30 min., then harkort , autoclave and color measure tests of glazed tiles be done.By adding of raw and different temperature calcined fly ash to the wall tile glaze, color transition observed from light milky brown to buff and dark milky brown and change to observed of color tones in transparent, matt and opaque glazes .

**Keywords:** Fly Ash, Pigment, Glaze Properties, Wall Tile.

---

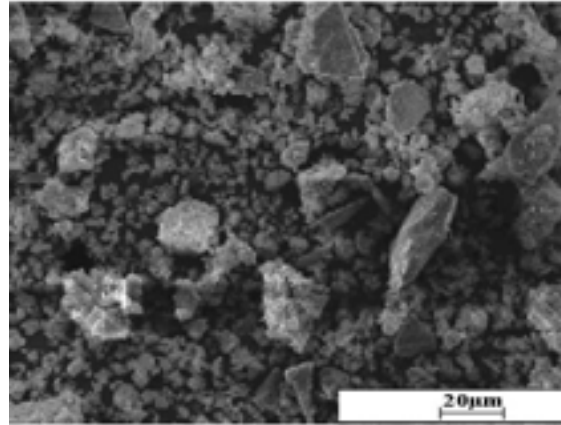
### 1. GİRİŞ

Seramik kaplama malzemelerinin tüketimi esas itibariyle inşaat sektöründeki gelişmelere paralel bir seyir izlemektedir. İç dekorasyonun önemli elemanlarından olup, değiştirme, yıpranma ve kırılma gibi normal nedenler dışında, estetik anlayışın ve modanın değişmesine paralel olarak da kullanımı ile seramik kaplama malzemeleri tüketimi artmıştır [1]. Tüketimi karşılamak için yer ve duvar karosu üretiminin artması hammadde ihtiyacını da artmıştır. Geleneksel seramik karolarda bünye, sır ve astar renklendirmelerinde, çok sayıda renklendirici tek başlarına veya diğer renk verici malzemelerle birlikte kullanılabilir. Krom bileşikleri bilinen önemli renk kaynaklarıdır. Çoğu sır bileşiminde krom ile geliştirilen renk, karakteristik krom yeşilidir [2, 3]. Krom içeren farklı malzemeler ve atıkların renklendirici özelliği üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmıştır [4- 13].

Antalya Ferrokrom işletmesinde; paslanmaz çelik, yüksek sıcaklık ve aşınmaya dayanıklı çelik üretiminde, kimya sanayinde, krom bileşiklerinin elde edilmesinde, her türlü makine imalat sanayinde ve benzeri alanlarda kullanılan düşük karbonlu ferrokrom üretimi için açık tip, elektrikli ark fırını kullanılmaktadır [14]. Her yıl ark fırınından ferrokrom uçucu külü atık olarak çıkmaktadır. Bu atığın seramik karo sektöründe renklendirici olarak kullanılabilmesi, renkli sır üretimine ve ülke ekonomisine katkı sağlayacaktır. Bu çalışmada, ferrokrom uçucu külü ham ve kalsine edilmiş olarak duvar karosu sıırı içine ilave edilmiş, oluşan renk ve özellik değişimleri incelenmiştir.

## 2. DENEYSSEL ÇALIŞMALAR

Deneylerde Antalya ferrokrom fabrikasından temin edilen ferrokrom uçucu külü kullanılmıştır. Uçucu kül %28–33 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %9–12 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermekte ve tamamı 1 mm'nin altındadır [12]. Sıra ilave edilen malzemelerin 45 µm'dan düşük olması istenir, renklendirici olarak kullandığımız külün ne kadar ince tanelerden oluştuğu Şekil 1'de görülmektedir. Uçucu kül; 1000, 1100 ve 1160 °C' de 6 saat süre ile kamara tipi elektrikli fırında ısıtılma tabi tutulmuştur. Yurtbay A.Ş. den sağlanan duvar karoları ve onlara ait şeffaf, opak ve mat sirlara, ağırlıkça %1–5 arasında ham ve kalsine edilmiş haldeki uçucu kül ilave edilmiştir. 200 g kuru sır, 100 g su ve 0,4 g STTP (sodyum tri poli fosfat) ve kül karışımı, bilyalı değirmende 20 dakika süreyle homojenleştirilmiştir. Yoğunluğu 1650 g/L olarak ayarlanan sır 20x25 cm karolara pistole ile uygulanmıştır. Kullanılan duvar karosu sirlarının Seger formülleri Çizelge 1' de, hazırlanan uçucu kül numunelerinin sıra ilave edilen % ağırlık miktarlarına göre numune kodları Çizelge 2' de yer almaktadır. Sırlı karolar 1145 °C'de 30 dakika endüstriyel şartlarda sinterlenmiştir. Pişmiş karoların renk analizinde Minolta renk ölçüm cihazı kullanılarak L\*, a\*, b\* değerleri belirlenmiştir. TS-EN 10545–9, TS-EN 10545–11 standardına göre karolar Harkort ve Otoklav testlerine tabi tutulmuştur.



Şekil 1. Uçucu külün SEM görüntüsü.

Çizelge 1. Kullanılan duvar karosu sirlarının Seger formülleri

Oksitler/Oxides	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	BaO
Mat sır/ matt glaze	0,059	0,031	0,399	0,139	0,261	0,380	1,915	0,669	0,144	0,11
Opak sır/ opaque glaze	0,,126	0,026	0,536	0,111	0,202	0,174	2,508	0,178	0,157	-
Şeffaf sır/ transparent glaze	0,138	0,030	0,570	0,102	0,160	0,207	2,570	0,169	0,000	-

### 3. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

$Fe_2O_3$  ve  $Cr_2O_3$  içeren ferrokrom uçucu külü, ham halde ve üç farklı sıcaklıkta ısıtılma tabii tutulduktan sonra mat, opak ve şeffaf duvar karosu sırları içine %1- 5 oranları arasında değişen oranlarda ilave edilmiştir. Şeffaf sır içine ilave edilen uçucu kül miktarının artışıyla beraber sırnın yoğunluğu ve viskozitesi yükselmiştir. Sırda gerekli akışkanlığı sağlamak amacıyla STTP miktarı artırılmış, ancak sırnın uygulanması aşamasında çökme problemi ile karşılaşmış, pişme sonrasında küçük deliklerin oluştuğu gözlenmiştir. Mat ve opak sırlara uçucu kül ilavesi bu tip sorunlara neden olmamıştır.

**Çizelge 2.** Sıra ilave edilen ağırlıkça kül miktarlarına göre numunelerin kodları

Uçucu kül/Fly ash	Ağırlıkça % miktarları / wt %				
	1	2	3	4	5
Ham uçucu kül(A) /Raw fly ash (A)	A1	A2	A3	A4	A5
1000 °C'de ısıtılma tabii tutulmuş uçucu kül (B) Fly ash calcinated at 1000 °C (B)	B1	B2	B3	B4	B5
1100 °C'de ısıtılma tabii tutulmuş uçucu kül (C) Fly ash calcinated at 1100 °C (C)	C1	C2	C3	C4	C5
1160 °C'de ısıtılma tabii tutulmuş uçucu kül (D) Fly ash calcinated at 1160 °C (D)	D1	D2	D3	D4	D5

Çinko içeren duvar karosu sırlarının ferrokrom uçucu külü ilavesi ile elde edilen renklerinin açık sütlü kahverengiden devetüyü ve koyu sütlü kahverengiye giden bir skala oluşturduğu tespit edilmiştir. Uçucu kül miktarı arttıkça renk koyulaşmaktadır (Şekil 2, Şekil3, Şekil 4). Opak ve mat sırlı numunelerde kahverengi tonlarının birbirine daha yakın olduğu gözlenmiştir. %1–2 kül katkılarında açık renk, %3 oranındaki uçucu kül ilavesinden itibaren koyu renkler hâkimdir. Şeffaf sırda %1 uçucu kül katkısında açık sütlü kahverengini vermekte, %2'den sonra mat ve opak sırlara göre daha koyu kahverengilerin oluştuğu görülmektedir.

Kromun bir geçiş metali olduğu için farklı renkler ürettiği ve sır bileşimlerinde karakteristik krom yeşilinin elde edildiği bilinmektedir. Ancak sır ve renklendiricinin bileşimindeki farklılıklar sırlı pişirim sonrası elde edilen renkte etkili olmaktadır. Örneğin,  $(Fe-Cr)_2O_3$ , hematit yapısında olup siyah renk vermektedir. Bu sisteme sırdan gelen çinko ilavesiyle  $Zn(Fe, Cr)_2O_4$  spinel yapısında kahverengiye oluşturmaktadır [15,16].  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnO$  ve  $Al_2O_3$  birlikte kullanılırsa bu oksitler kahverenginin değişen tonlarını vermektedirler [3, 17, 18]. Uçucu kül ile elde edilen renkler bunu doğrulamaktadır.

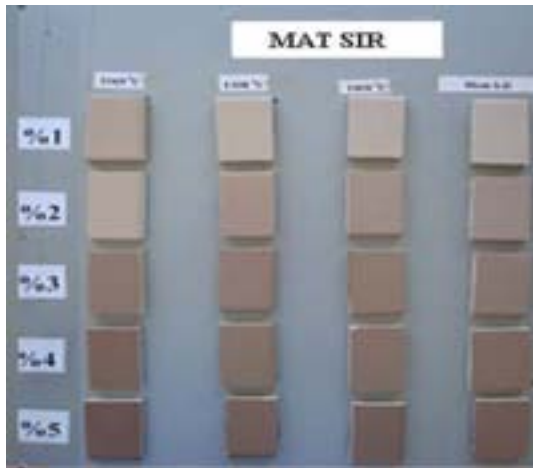
Sır içindeki kül miktarının bir fonksiyonu olarak renklerin  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  değerlerinin değiştiği belirlenmiştir. Renklendirilmiş duvar karosu rengin açıklık ve koyuluk derecesini gösteren L parametresinin ölçülen değerleri ferrokrom uçucu külünün miktarının artmasıyla azalmaktadır (Çizelge 3). Şekil 5'de numunelerde  $a^*$ ,  $b^*$  eksenlerinde oluşan renkler, Fe-Cr-Zn spineli ile oluşan kahverenginin etrafında farklı tonlarda görülmektedir.

**Çizelge 3.** Külün Mat-Opak-Şeffaf sırlarda oluşturduğu renk parametreleri

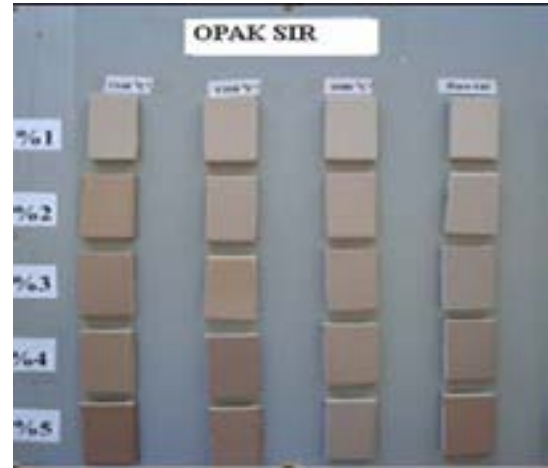
Numune kodu/ Sample codes	Renk parametreleri/ Color parameters								
	Mat /Matt			Opak/ Opaque			Şeffaf/ Transparent		
	*L	*a	*b	*L	*a	*b	*L	*a	*b
A1	72,90	+4,31	+9,29	76,41	+3,43	+8,57	61,56	+5,67	+16,88
A2	64,22	+5,30	+10,45	68,12	+4,36	+9,89	51,51	+7,19	+17,75
A3	59,19	+6,15	+11,47	64,19	+4,42	+9,59	45,70	+7,70	+17,24
A4	55,45	+6,38	+12,03	60,55	5,01	10,98	44,02	+7,09	+15,56

Numune kodu/ Sample codes	Renk parametreleri/ Color parameters								
	Mat /Matt			Opak/ Opaque			Şeffaf/ Transparent		
	*L	*a	*b	*L	*a	*b	*L	*a	*b
A5	54,22	+5,95	+11,32	56,94	+6,54	+13,72	43,91	7,32+	+16,01
B1	72,33	+4,22	+9,61	73,20	+4,67	+9,13	62,67	+5,75	+17,68
B2	63,69	+5,80	+11,44	67,72	+4,76	+11,31	50,75	+7,93	+18,72
B3	52,27	+5,65	+11,71	63,94	+5,40	+12,22	47,55	+7,31	+16,33
B4	55,94	+6,21	+11,68	62,19	+5,76	+13	49,77	+6,25	+14,19
B5	53,51	+5,97	+11,42	63,76	+4,29	+9,73	41,99	+8,36	+19,13
C1	72,10	+3,83	+11,43	71,19	+4,65	+10,87	61,93	+5,56	+20,67
C2	63,12	+5,86	+12,94	68,37	+3,92	+12,19	50,24	+7,59	+20,35
C3	57,50	+6,61	+12,52	63,61	+6,10	+16,05	47,35	+8,49	+20,72
C4	54,96	+6,59	+13,55	55,04	+6,23	+12,42	44,72	+8,10	+18,75
C5	52,53	+6,74	+13,36	57,30	+6,17	+14,98	76,85	+9,06	+15,55
D1	68,28	+5,65	+12,21	71,71	+3,30	+10,4	64,07	+7	+22,82
D2	70	+5,20	+11,93	63,10	+6,30	+14,14	52,61	+7,83	+20,16
D3	58,53	+6,35	+13,59	58,76	+6,47	+13,99	43,12	+10,21	+20,34
D4	51,71	+6,54	+12,11	59,28	+5,97	+14,74	42,99	+8,78	+17,23
D5	48,62	+7,06	+13,00	52,84	+7,68	+15,19	41,17	+8,71	+16,57

Duvar karoları sırlı pişirimden sonra standartta belirtilen özelliklere sahip olmalıdır. Karolarda sır ve bünye arasındaki uyum, ısı şoka dayanımı ve çatlak oluşup oluşurmayacağı önemlidir. Mat ve opak sırlı numunelerin tamamı ile Harkort testinden olumlu sonuç alınmıştır. Şeffaf sırlı numunelerden A1, A2, A3, B2, B3, D3, B4, B5, C3, C4, C5' te 200°C ve 225°C'de çatlak oluşumları gözlenmiştir (Çizelge 5). Şeffaf sıra ham ve 1160 °C' de ısı işlem görmüş külden % 4-5 ilave edildiğinde pişmiş örneklerin yüzeyinde delikler olduğundan otoklav testine alınmamıştır. Diğer tüm numuneler ise otoklav testinden geçmiştir.



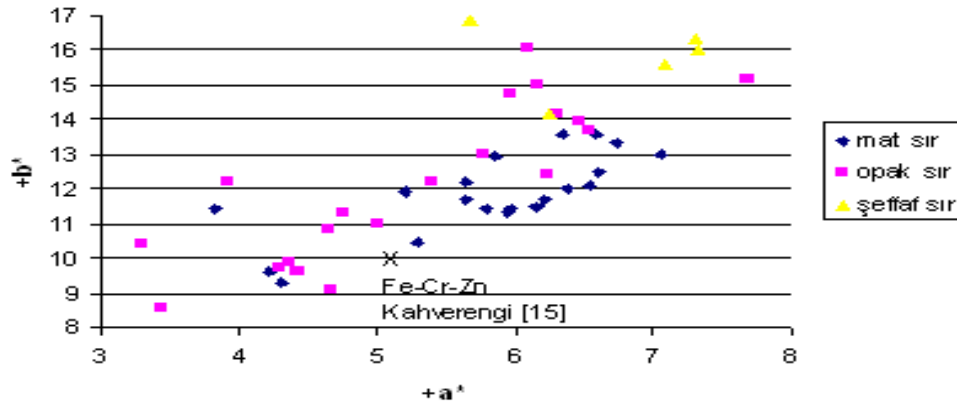
Şekil 2. Külün mat sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 3. Külün opak sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 4. Külün şeffaf sırda oluşturduğu renkler.



Şekil 5. Numunelere ait renklerin CIELAB chroma diyagramında gösterimi.

Çizelge 4. Karoların Harkort sonuçları

	175 °C	200 °C	225 °C
Sırlar / glazes			
Mat sır/Matt glaze(A1, A2, A3...D4, D5)	+	+	+
Opak sır/Opaque glaze(A1, A2, A3...D4, D5)	+	+	+
Şeffaf sır/ Transparent glaze B1, C1, C2, D1,D2 A1,A2,A3,B2,B3, D3 B4, B5,C3,C4, C5	+	+	+
	+	+	-
	+	-	-

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışma sonucunda seramik karo üretiminde kahverengi tonlarının kullanıldığı dekorlarda renklendirici olarak Antalya ferrokrom uçucu külünden yararlanılmasının özellikleri bozmaksızın sırlı karolar üretilebileceği ve ekonomik katkı sağlayacağı belirlenmiştir. Külün çok ince taneli olması ve farklı sıcaklıklarda (1000<sup>0</sup>C- 1100<sup>0</sup>C- 1160<sup>0</sup>C) ısıtılmasına tabi tutulduğunda kahverengi tonlarını sağlaması özellikleri külün renklendirici olarak kullanılabilirliğinde bir avantaj oluşturmuştur.

## 5. TEŞEKKÜR

Çalışma boyunca destek ve yardımlarını esirgemeyen Yurtbay Seramik Fabrikası Teknoloji Müdürü Ali AVCI' ya ve AR-GE, Hammadde Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederiz.

## 6. KAYNAKLAR

1. Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş., Araştırma Müdürlüğü, “Sektörel Araştırmalar”, SA-05-03-09, Ankara, Mayıs 2005.
2. R. Hopper, “The Ceramic Spectrum”, Chilton Book Company, Radnor Pennsylvania, pp. 124–125, 1984
3. R.A. Eppler, D.R. Eppler, “Glazes and Glass Coatings”, The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, pp. 113–130, 1998
4. Ay, N., Çakı, M., Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, ‘Baca tozlarının sırların renklendirilmesinde kullanılabilirliğinin araştırılması’, 241-249, Eskişehir, 19-23 Ekim 1992.
5. F. Bondioli, L. Barbieri, T. Manfredini, “Grey Pigment (Fe,Zn)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Obtained from Industrial Fly-Ash”, Tile&Brick Int., Vol. 16, 4(2000), 246
6. Ay, N., Çakı, M., ‘Utilization of pigments obtained from fly ash in Colobration of ceramic glaze’,(Poster Presentation), Conference Exhibition of the European Ceramic Societies ,Turkey,2003.
7. S.A. Chronisher, W. Chen, “Using Lead-Free Glaze with Chrome-Tin Color Underglaze”, The American Ceramic Society Bulletin, Vol. 73, 9(1994), 71
8. Ay, N., Çakı, M., 4.Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, ‘Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ün Renk Oluşumuna Etkisi’, 137-142, Eskişehir, 22-25 Eylül 1998.
9. F. Ren, S. Ishida, N. Takeuchi, K. Fujiyoshi, “Chromium-Based Ceramic Colors”, The American Ceramic Society Bulletin, Vol. 71, 5(1992), 759
10. C.J. Byrne, S.G. Kutney, R.A. Pipoly, “How Glaze Composition Affects Chrome-Tin Pinks”, The American Ceramic Society Bulletin, Vol. 73, 9(1994), 46
11. Ay, N., Çakı, M., 5.Seramik kongresi Bildiriler Kitabı, ‘Stoneware Sırlarında Kromitin Renklendirici Olarak Kullanımı’, 195-200, İstanbul, 3-5 Ekim 2001.
12. N. Ay, M. Çakı, A. Kara, “Ferrochromium Fly Ash Used As a Pigment in Ceramic Glaze”, The American Ceramic Society Bulletin, Vol. 73, 12(1994), 47
13. Çakı,M., “Seramik Boyalar ve Kromit Konsantresinin Boya Olarak Kullanılma Olanaklarının Araştırılması”, İstanbul Teknik Üniversitesi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1986.
14. <http://www.etimet.com/dkferrokrom.htm>
15. Richard A. Eppler, Douglas R.Eppler, “Which colors can and cannot be produced in ceramic glazes”, Ceram. Eng. Sci. Proc., 15[1], 281-288, 1994.
16. Eppler, R., Eppler, A., ‘The interaction Of Ceramic Pigments with Glazes’, Ceramic Bulletin ,Vol. 68, No.1,1989.
17. Norton, F.H., “Fine Ceramics Technology and Aplications”, Robert E. Krieger
18. Publishing Company, Malabar, Florida, 226–227, 1978,
19. Taylor, J.R., and Bull, A.C., “Ceramic Glaze Technology”, Pergamon press, 40-41, UK, 1986