

T.C.
MANİSA CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA BİLİM DALI

SERAMİK KARO ÜRETİMİNDE KULLANILAN DİJİTAL BASKI
MÜREKKEPLERİN FARKLI SICAKLIKLARDAKİ
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Didem ŞAHANKAYA

Danışman
Prof. Dr. Yüksel ABALI
2. Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Osman ARSLAN



MANİSA-2022

TEZ ONAYI

Didem Şahankaya tarafından hazırlanan “Seramik Karo Üretiminde Kullanılan Dijital Baskı Mürekkeplerin Farklı Sıcaklıklardaki Davranışlarının İncelenmesi” adlı tez çalışması 22.12.2022 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri önünde Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda başarıyla savunulmuştur.

Danışman Prof. Dr. Yüksel ABALI
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

Jüri Üyesi Prof. Dr. Şerafettin DEMİÇ
İzmir Katip Çelebi Üniversitesi

Jüri Üyesi Prof. Dr. Kamil ŞİRİN
Manisa Celal Bayar Üniversitesi

TAAHHÜTNAME

Bu tezin Manisa Celal Bayar Üniversitesi Kimya Bölümü'nde, akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Didem ŞAHANKAYA



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	III
ŞEKİLLER DİZİNİ	V
TABLODİZİNİ	VI
TEŞEKKÜR	VII
1.GİRİŞ	1
2.GENELBİLGİLER	3
2.1.Seramiğin Tanımı veHammaddeleri	3
2.2. Seramik KaroÜretimSüreçleri.....	4
2.3.Seramik Dekorlama.....	5
2.3.1. Düz Elek Baskı.....	5
2.3.2. Döner Elek Baskı	6
2.4. İnk-Jet Baskı	7
2.5. Seramik Mürekkeplerin Bileşimi	11
2.5.1. Solvent Bazlı Mürekkepler	12
2.5.2. Eko-Solvent Bazlı Mürekkepler	13
2.5.3. Su Bazlı Mürekkepler	13
2.5.4. UV Bazlı Mürekkepler	13
2.6. Solventler	14
2.7. Pigmentler	14
2.7.1. Organik Pigmentler	14
2.7.2. İnorganik Pigmentler	15
2.7.3. Organik Pigmentlerle İnorganik Pigmentler Arasındaki Farklar	15
2.8. Pigmentlerin Genel Özellikleri	16
2.8.1. Yüksek Sıcaklığa Dayanıklılık	16
2.8.2. Kimyasal Kararlılık.....	16
2.8.3. Renk Karalılığı.....	16
2.8.4. Tane Boyut Dağılımı.....	17
2.8. 5. Kırınım İndisi	17
2.8.6. Çevreye Olan Etkisi	18
2.9. Seramiğe Renk Veren Oksitler	19
2.9.1. Demir Oksit	19
2.9.2. Kobalt Oksit	20

2.9.3. Bakır Oksit	21
2.9.4. Krom Oksit	21
2.9.5. Zirkon Dioksit	22
2.9.6. Nikel Oksit	22
2.9.7. Mangan Dioksit	23
2.10. Pigmentlerin Üretimi	23
2.11. Sır Bileşimi	25
2.12. Mürekkep Üretim Yöntemleri	25
2.12.1. Sol-Gel Yöntemi	25
2.12.2. Mekano Sentez Yöntemi	26
2.12.3. Akı (flux) Yöntemi	26
3.MATERYALVEYÖNTEM	26
3.1. Materyal	27
3.2. Yöntem	27
3.2.1. Kullanılan Kimyasal Çözeltiler	27
3.2.2. Kimyasalların Temini İçin Çalışma, Hammadde Test ve Karakterizasyon Deneylerin Yapılması	27
3.2.3. SEM ile Görüntüleme Analizi	29
3.2.4. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) analizi	30
3.2.5. Ultraviyole ve Görünür Işık (UV-Vis) Absorpsiyon Spektroskopisi Analizi	30
3.2.6. TG/DTA	31
4.SONUÇLAR	32
4.1. Kırmızı Kahve Dijital Mürekkebin Sem Analizi	32
4.2. Kırmızı Kahve Pigmentin EDX analizi	35
4.3. Kahverengi dijital baskı boyasının XPS analizi	35
4.4. Kırmızı Kahve dijital baskı mürekkebinin TG/DTA grafiği	38
4.5. Kırmızı Kahve dijital baskı mürekkebinin UV-VİS grafiği	39
4.6. Sarı Dijital Mürekkebin Sem Analizi	40
4.7. Sarı Dijital Mürekkep EDX analizi	42
4.8. Sarı dijital baskı boyasının XPS analizi	44
4.9. Sarı dijital baskı mürekkebinin TG/DTA grafiği	48
4.10. Sarı dijital baskı mürekkebinin UV-VİS grafiği	49
5.TARTIŞMA	50
6.KAYNAKLAR	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

EDS :	Energy Dispersive Spectroscopy (Enerji Dağılım Spektroskopisi)
SEM :	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
UV-VİS :	Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon Spektroskopisi
XPS:	X-Ray fotoelektron Spektroskopisi
XRF :	X-Işını Floresans Spektroskopisi
ICP-MS:	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1: Seramik Üretim Aşamaları	4
Şekil 2: Düz Elek Baskı	6
Şekil 3: Döner Elek Baskı Rotocolor	6
Şekil 4: Seramik Ürünlerin Dekorlama Yöntemlerinin Sınıflandırılması	7
Şekil 5: Düz Elek Baskı, Döner Elek Baskı	7
Şekil 6: Sürekli İnk-jet Baskı Sürecinin Şematik Gösterimi	8
Şekil 7: Sürekli İnk-Jet Baskı	9
Şekil 8: Drop on Demand Baskı Sistemlerinde Mürekkebin Aktarılması	
Şekilleri	9
Şekil 9: Seramik mürekkebin kimyasal bileşiminin taslağı	11
Şekil 10: Organik Pigmentler	15
Şekil 11: Çeşitli Pigmentlerin Kırınım İndisleri	18
Şekil 12: Renklerin Dalga Boyu Eksenindeki Dizilişleri	18
Şekil 13: Demir Oksit Kristal Yapısı	19
Şekil 14: Kobalt Oksit Kristal Yapısı	20
Şekil 15: Bakır Oksit Kristal Yapısı	21
Şekil 16: Zirkon Dioksit Kristal Yapısı	22
Şekil 17: Mangan Dioksit Kristal Yapısı	23
Şekil 18: Pigmentlerin Üretim Akış Şeması	24
Şekil 19: Sol-gel işlemi aşamaları	25
Şekil 20: SD 8803N kahverengi ve SD 2208 sarı boyanın aparat ile çekimi	28
Şekil 21: Kobalt mavisi pigmenti önce (solda) ve 1100C'de (sağda) pişirme	
adımından sonra	28
Şekil 22: Taramalı Elektron Mikroskobu Şematik Gösterimi	29
Şekil 23: X-Işını FotoelektronSpectroskopisi Şematik Gösterimi	30
Şekil 24: Spectrometrenin Kısımları	31
Şekil 25: Termogravimetrik Analiz Sisteminin Şematik Diagramı	31
Şekil 26: Diferansiyel Termal Analiz Sisteminin Şematik Diagramı	32
Şekil 27: Kırmızı-kahve dijital mürekkebin SEM analizi	32
Şekil 28: Pigment görüntüsü.....	33

Şekil 29: Kırmızı- kahve dijital baskı mürekkebinin Sem görüntüsü (10 μ)	33
Şekil 30: Kırmızı- kahve dijital baskı mürekkebinin Sem görüntüsü (1 μ)	33
Şekil 31: Kırmızı- kahve dijital baskı mürekkebinin Sem görüntüsü (400 nm) ..	34
Şekil 32: Kırmızı- kahve dijital baskı mürekkebinin Sem görüntüsü (200 nm)	34
Şekil 33: Kırmızı-kahverengi dijital baskı boyasının XPS analizi	35
Şekil 34: Kahverengi dijital baskı boyasında XPS analizi ile C elementinin Analizi	36
Şekil 35: Kahverengi dijital baskı boyasında XPS analizi ile O elementinin Analizi	36
Şekil 36: Kahverengidijital baskı boyasında XPS analizi ile Cr elementinin analizi	37
Şekil 37: Kahverengidijital baskı boyasında XPS analizi ile Zn elementinin Analizi	37
Şekil 38: Kahverengidijital baskı boyasında XPS analizi ile Fe elementinin Analizi	38
Şekil 39: Kırmızı-kahve dijital baskı mürekkebinin TG/DTA grafiği	38
Şekil 40: Kırmızı-kahve dijital baskı mürekkebinin UV-VİS grafiği	39
Şekil 41: Sarıdijital mürekkebin sem analizi	40
Şekil 42: Sarı dijital baskı mürekkebinin Sem görüntüsü (10 μ)	40
Şekil 43: Sarı dijital baskı mürekkebinin Sem görüntüsü (2 μ)	41
Şekil 44: Sarı dijital baskı mürekkebinin Sem görüntüsü (400 nm)	41
Şekil 45: Sarı dijitalbaskı boyasının XPS analizi	43
Şekil 46: Sarı dijital baskı boyasında XPS analizi ile Al ₂ elementinin analizi.....	44
Şekil 47: Sarı dijital baskı boyasında XPS analizi ile Si elementinin analizi.....	44
Şekil 48: Sarı dijital baskı boyasında XPS analizi ile Zr elementinin analizi ..	45
Şekil 49: Sarı dijital baskı boyasında XPS analizi ile C elementinin analizi	45
Şekil 50: Sarı dijital baskı boyasında XPS analizi ile Zn elementinin analizi.....	46
Şekil 51: Sarı dijital baskı boyasında XPS analizi ile Ba elementinin analizi	46
Şekil 52: Sarı dijital baskı boyalarında XPS analizi ile Cr elementinin analizi	47
Şekil 53: Sarı dijital baskı boyalarında XPS analizi ile O elementinin analizi	47
Şekil 54: Sarı dijital baskı mürekkebinin TG/DTA grafiği	48
Şekil 55: Sarı dijital baskı mürekkebinin UV-VİS grafiği	49

TABLO DİZİNİ

	Sayfa
Tablo1:Seramik Mürekkeplerin Kimyasal Ve Fiziksel Özellikleri	12
Tablo2:Kırmızı- Kahve Pigmentin EDX Analizi	35
Tablo 3: Kırmızı-Kahve Dijital Baskı Boyasının XPS Analizi	36
Tablo 4: Tablo 3. Sarı Dijital Mürekkep EDX Analizi	42
Tablo 5: Sarı Dijital Baskı Boyasının XPS Analizi	43



TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca değerli katkıları ve yönlendirmeleri ile her zaman yardım ve desteğini gördüğüm; bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof.Dr. Yüksel ABALI'ya ve Dr.Öğr. Üyesi Osman ARSLAN'a en içten saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin deneysel çalışmaları sırasında çalışmalarına yardım eden Graniser Seramik Ar-Ge Merkez Müdürü Sayın M. Fahri ÖZER'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım boyunca benden hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen Graniser Seramik Ailesine sonsuz teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde bana güvenen, maddi ve manevi destek olan eşim Davut ŞAHANKAYA, kızım Öykü ŞAHANKAYA, babam Tuncay DEMİRCİ, annem Kezban DEMİRCİ ve ablam Nuriye DEMİRCİ'ye sonsuz teşekkür ederim.

Didem ŞAHANKAYA
Manisa, 2022

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Karo Üretiminde Kullanılan Dijital Baskı Mürekkeplerin Farklı Sıcaklıklardaki Davranışlarının İncelenmesi

Didem ŞAHANKAYA

Manisa Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yüksel ABALI
2. Danışman: Dr.Öğr. Üyesi Osman ARSLAN

Herhangi bir resmin, şekil veya bir tasarımın bozulmadan bir yüzey üzerine transfer edilmesine baskı denilmektedir. Seramikte baskı, desenin yüzey üzerine aktarılmasıdır. Dijital teknolojinin temelini oluşturan bilgisayar, tasarımı oluştururken kullandığımız bir araçtır. Bilgisayar ve tarayıcılarda hazırlanmış fotoğraf, resim ve tasarımların dijital görüntüsünü seramik yüzeyler üzerine resimsel olarak aktarma yolu seramik sanatında önemli bir yeresahiptir.

Sektörde ve/veya pazarda genellikle müşteri talebi ile ürünler üretilmektedir. Bununla birlikte müşteri talebi olmadan yenilikçi ürünlerin piyasaya sunulması ve pazarda ön planda yer almak için yeni ürünler tasarlanması gerekmektedir. Seramik sektöründe yeni ürün geliştirme faaliyetleri; boyutlar, kalınlık, desen ve yüzeyin termal, mekanik fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi sayesinde ortaya çıkmaktadır. Eskiden seramik yüzeyine istenilen baskı yapmak oldukça zordu ancak ink-jet baskı sistemlerinin gelişmesiyle hem maliyet açısından hem de görsel açıdan seramik baskı bir çok avantaja sahip olmuştur.

Dijital baskı boyalarının pişme renkleri genellikle fırın sıcaklığı, yer ve duvar karosu sır içeriğine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Sır bileşenleri olarak birçok metal oksidi kullanılır. Lityum oksit, bor oksit, çinko oksit, magnezyum oksit ve antimon oksit tüm mürekkeplerin renklenmesini engeller, bu nedenle sır bileşenleri olarak kullanılmamalıdır. Eğer kullanılmaları gerekiyorsa, minimumda tutulmaları gerekir. Böylelikle 1070°C veya 1205°C sinterleşen dijital baskı mürekkeplerinde farklılıklar meydana gelmeyecektir.

Bu tez çalışmasında seramik karo üretiminde kullanılan dijital baskı boyalarından SD8803N kodlu kahve ile SD2208N kodlu sarı boyalarının yer karosu fırınında (1190-1205 °C) ve duvar karosu fırınında (1070-1090°C) pişirilip pişme renkleri gözlemlenip değişimleri incelenmiştir. Ayrıca EDX, XPS analizleri yapıp baskı mürekkeplerin kimyasal formülleri belirlenmeye çalışılmıştır. EDX analizi sonuçlarına göre sarı dijital baskı mürekkebin muhtemel formülünün (Pr-Ba-Cd)-ZrSiO₄ ve kırmızı kahve dijital baskı mürekkebin ise FeZnCrOx olduğu düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Seramik, dijital, baskı boya, farklı sıcaklık

2022, 68 SAYFA

ABSTRACT

M.Sc.Thesis

Investigation of Behavior of Digital Printing Inks Used in Ceramic Tile Production at Different Temperatures

Didem ŞAHANKAYA

Manisa Celal Bayar University Graduate School of Applied and Chemistry
Department

Supervisor: Prof.Dr. Yüksel ABALI

2. Supervisor: Dr. Lecturer Osman ARSLAN

The transfer of any picture, shape or design onto a surface without deterioration is called printing. In ceramics, printing is the transfer of the pattern onto the surface. The computer, which forms the basis of digital technology, is a tool we use while creating the design. The way of transferring the digital images of photographs, pictures and designs prepared on computers and scanners onto ceramic surfaces pictorially has an important place in the art of ceramics.

In the sector and/or market, products are generally produced with customer demand. However, it is necessary to introduce innovative products to the market without customer demand and to design new products in order to be at the forefront of the market. New product development activities in the ceramics industry; dimensions, thickness, pattern and the development of the thermal, mechanical physical properties of the surface. In the past, it was very difficult to make the desired printing on the ceramic surface, but with the development of ink-jet printing systems, ceramic printing has had many advantages both in terms of cost and visually.

The firing colors of digital printing inks generally vary depending on the oven temperature, the glaze content of the floor and wall tiles. Many metal oxides are used as glaze components. Lithium oxide, boron oxide, zinc oxide, magnesium oxide and antimony oxide inhibit the coloration of all inks, so they should not be used as glaze ingredients. If they are to be used, they should be kept to a minimum. Thus, there will be no differences in digital printing inks sintered at 1070°C or 1205°C.

In this thesis, the colors of SD8803N coded coffee and SD2208N coded yellow paints, which are used in the production of ceramic tiles, are observed after firing in the floor tile furnace (1190-1205 °C) and the wall tile furnace (1070-1090 °C), and their changes are investigated. In addition, EDX, XPS analyzes were made and the chemical formulas of printing inks were tried to be determined. According to the EDX analysis results, it is thought that the possible formula of yellow digital printing ink is (Pr-Ba-Cd)-ZrSiO₄ and red brown digital printing ink is FeZnCrOx.

Keywords: Ceramic, Digital, Printing paint, Different temperature

2022, 68 pages

1 GİRİŞ

Yer ve duvar karosu üretim prosesi bünye ve sır hammaddelerinin hazırlanması ile başlar. Yer ve duvar karosu üretim prosesi bünye ve sır hammaddelerinin hazırlanması ile başlar. Kil, Silika ve Feldspat kullanılan 3 temel bünye hammaddesidir. Sır üretiminde ise frit, kil, kaolin, zirkon ve renklendiriciler kullanılır. Kontrol laboratuvarlarında hammaddelerin öncelikle uygunluk testleri yapılır. Kimyasal ve fiziksel testler sonucu uygun görülenler depolara alınır. İstenilen bünye ve sır reçeteleri hammaddelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri dikkate alınarak laboratuvar ölçekli denemeler yapılarak hazırlanır. Teknolojinin güncel durumunda yurt dışında bu denemeler simülasyon ve optimizasyon yazılım programları kullanılarak az sayıda deneme ile çok hızlı ve güvenilir şekilde gerçekleştirilmektedir. Sır için en önemli nitelik bisküvi bünyeye uyum sağlaması, olası çatlak ve diğer yüzey problemlerini nihai üründe engellemesidir. Bu nitelik sırn ısı genleşme katsayısının bünyeden küçük olması ve bünyenin su emme, aşırı ısı ve gerilim gibi çevre koşullarına karşı daha toleranslı olmasını sağlamaktır.

Son yıllarda seramik karo üretiminde; tasarım, performans kriterleri ve fonksiyonellik ön planda yer almaktadır. Yaşadığımız alanlarda kullanılan karoların daha fonksiyonel, estetik ve kaliteli olması tercih edilmektedir. Bir seramik işletmesinin rekabet üstünlüğünün sağlaması için; kaliteden ödün vermeden maliyet azaltma çalışmaları da yapması gerekmektedir. Dekorasyon son ürünün görüntüsünü dolayısıyla pazarlanmasını önemli ölçüde etkilediğinden, ürüne katma değer kazandırılması açısından çok önemli bir aşamadır. Bir çok sektörde olduğu gibi seramik sektöründe de teknolojik ilerlemeler sayesinde seramik baskı tekniklerinde dijital devrim meydana gelmiştir. [1] Diğer sektörlerde olduğu gibi seramik sektöründe de ink-jet baskı kullanılmadan önce birçok test ve denemeler yapılarak çevreye önemli ölçüde zarar verilmekteydi. Seramik karo üretiminde ink-jet baskı kullanıldığında bisküvilerde oluşan hataları ve mürekkep kullanımını en aza indirdiği için daha verimli bir yöntemdir. [2] Günümüzde seramik üzerine ink-jet baskı, çözünür boyalar veya mikronize pigmentler kullanılarak yapılmaktadır. [3]

İnk-jet dijital baskı teknolojisinin seramik karo üretim sürecine verimli bir şekilde çalışmasını sağlayan en önemli faktörlerden birisi de kullanılan mürekkeplerdir. Bu yüzden çalışmamızda dijital baskı boyalarından en çok kullanılan

kırmızı-kahve ve sarı mürekkeplerin analizleri yapıp muhtemel formüller oluşturulmuştur. İnk-jet baskı teknolojisinde kullanılan mürekkeplerin ilk damlasının biçimi, genişliği, ne kadar sürede karo üzerinde kuruyacağını ve karo yüzeyinde oluşacak desenini; mürekkeplerin kimyasal ve fiziksel özellikleri belirler. [2]



2.GENELBİLGİLER

2.1. Seramiğin Tanımı ve Hammaddeleri

Seramik bir veya birden fazla metalin, metal olmayan element ile birleşmesi ve sinterlenmesi sonucu oluşan inorganik bileşiktir. Genellikle kayaların dış etkiler altında parçalanması ile oluşan kil, kaolen ve benzeri maddelerin yüksek sıcaklıkta pişirilmesi ile meydana gelirler. [3]

Seramikte hammadde olarak genellikle kil, kaolin, feldspat, kuvars ve bağlayıcılar kullanılmaktadır. [4]

Killer: Seramikte pastikliği sağlayan dolayısıyla bünyenin şekil alabilmesi için killer kullanılır. Killer tane boyutu 0.02 mm den küçük ince taneli sedimanlar olup; belirli miktarda su katıldığında plastikliği artan, alümina ve silis içeriği yüksek bir mineraldir. Killer genellikle belirli şartlar altında, feldspatların ayrışması veya volkanik kayaların çözünmesinden, değişmesinden meydana gelmiştir. [5]

Kaolen: Seramik sağlık gereçleri çamurunda %25-30, seramik kaplama malzemelerinde (duvarda) %15-20 oranında kullanılır. Çamurun beyazlığı ve pişirmede iskelet oluşumunu sağlar. [3]

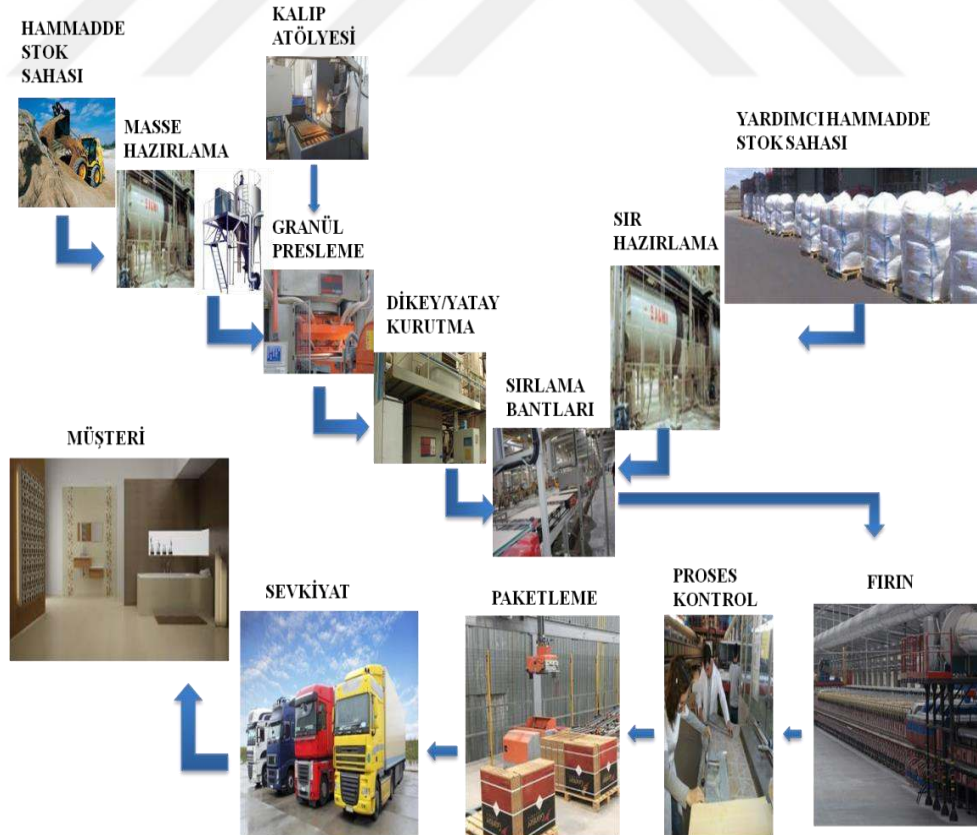
Feldspat: Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), ortoklaz (KAlSi_3O_8) ve anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) olmak üzere bileşimindeki Na, K veya Ca 'a bağlı olarak adlandırılan bu üç farklı mineral, feldspat grubunun en önemli mineralleridir. Feldspatlar birçok magmatik kayacın temel bileşenini oluşturmaktadır. Örneğin granitler %60 civarında feldspat içermektedir. Granitik kayalardan kaliteli feldspat üretimi yapılabilmesi için renk verici istenmeyen minerallerin ve kuvarsın ayrılması zorunludur. Ancak bu ayırım sonucu alkali toplamı ve demir-titan içeriği uygun hale getirilebilmektedir. Diğer taraftan feldspat minerallerinin de kendi aralarında ayrılarak özellikle K-feldspat konsantrelerinde, Na veya Ca içeriklerinin azaltılması da önemli cevher zenginleştirme sorunlarından biridir. [6]

Kuvars: Kuvars SiO_2 bileşiminde sertliği 7, özgül ağırlığı 2.85 gr/cm^3 , ergime sıcaklığı 1785°C olan, yer kabuğunda en yaygın minerallerden biridir. Saydam veya mat, renksiz veya beyaz, kırmızı, pembe, mavi, mor gibi çeşitli renklerde kuvars vardır. Kristallerinin büyüklüğü bakımından iri kristalli olanlar: Dumanlı kuvars, Morion, Venüs saçı, Ametist, Neceftaşı; kriptokristalin olanlar: Akik, Kalsedon, Çakmaktaşıdır.

Kuvars jenetik olarak: 1- Magmatik, 2- Metamorfik, 3- Sedimanter kökenlidir. Doğada fay ve çatlaklarda filon halinde bulunur. Ayrıca cevher yataklarında gang minerali olarak rastlanır.

Kuartz kristali granit, gnays gibi ana kayaların içinde bulunabildiği gibi, bazen de tek başına, tanecik yapısında olarak damarlar şeklinde diğer mineraller ile karışmış olarak bulunur. [3]

2.2. Seramik Karoları Üretim Süreçleri



Şekil 1. Seramik üretim şeması

Bünye hammaddelerinin istenilen performansları verebilmeleri için tane boyut dağılımı 63 mikron altı olması istenir. Dolayısıyla hammaddeler ve burada topaklanmaları önlemek için sodyum silikat katkılarıyla bilyeli değirmenlerde ıslak öğütme ile ince toz haline getirilir. Eleme sonrası çamur halinde havuzlara aktarılır ve çökelmeleri önlemek için pervaneli karıştırıcılar ile slip dağıtılır. Yine havuzlar slip viskozitesi ölçülür. Daha sonra pompalar ile %35 su içeren slip sprey kurutma cihazına gönderilir ve %5-7 su içeren granül toz haline getirilir. Toz yüksek basınçlı hidrolik pres altında istenilen ebatlarda (ör: 60 x120 mm) 300-420 kg/mm² basınç aralığında preslenerek şekillendirilir. Bünyenin içerdiği nem oranı % 0,5 altına indirilmek üzere kurutma işlemi uygulanır. Kurutulmuş karoya, bünye rengini kapatması için engop uygulanır. İstenilen dekor rotocolor baskı ya da daha güncel olan dijital baskı mürekkepleri ile karonun üzerine aktarılır. Duvar karo üretiminde çift pişirim uygulanır. Yer karolarında tek pişirim uygulanır. Çift pişirimde 1050-1100 °C'lerde önce bünye bisküvi pişirimi yapılır sırlama sonrası ikinci pişirim 950-1000 °C'lerde yapılır. Tek pişirmelerde ise önceden sırlanmış bünye 1130-1200°C arasında tek seferde pişirilir. Pişirim sonrası karoların su emme, boyutsal kararlılık, mekanik ve kimyasal özellikleri, kalite kontrol testleri ile test edilir. TS EN 14411 standartlarına göre yer karolarının su emme değerlerinin %0,5'den küçük, hammukavemet 4 kg/cm², kuru mukavemet 12 kg/cm², pişmiş seramik eğme mukavemet değerleri 32 N/mm² pişmiş porselen eğme mukavemetleri ise 35 N/mm²'den büyük olması istenir.

2.3. Seramik Dekorlama

Seramik dekorlama yöntemleri doğrudan ve dolaylı olmak üzere ikiye ayrılır. Doğrudan baskı yöntemi olarak en yaygın elek baskı kullanılmaktadır.

2.3.1 Düz Elek Baskı

Çerçeveye geçirilen kumaş üzerinde istenilen desenin haricinde bulunan ışığa hassas emülsiyon lak ile kaplanıp ışıkla pozlanan kısımlar su ile temizlendiğinde bu kısımlar sertleştiği için mürekkepleri karo yüzeyine geçirmez. Dolayısıyla çerçeveye geçirilen kumaşa mürekkep dökülüp rakle ile dağıtılması sonucunda pozlanan kısımlardan mürekkep geçmeyeceği için karo yüzeyine istenilen desen oluşturulmuş olur. [7]



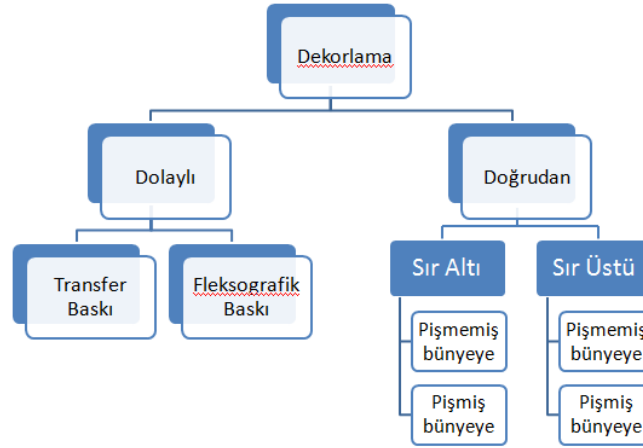
Şekil 2: Düz elek baskı [7]

2.3.2 Döner Elek Baskı(rotokolor)

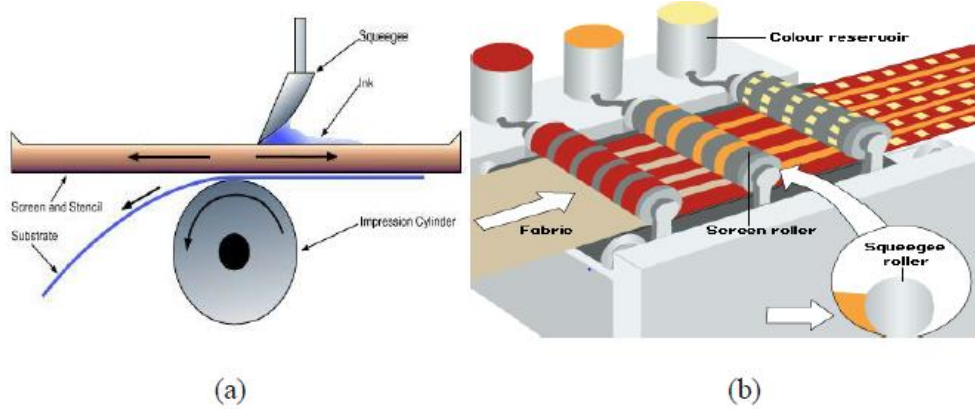
Bu baskı yönteminde, silikon malzemeden yapılmış olan eleklerin üzerine desen lazer yardımıyla işlenmektedir. Eleğin aplikasyonu elek özelliğine göre değişiklik göstermektedir. Silikon yüzeye açılan deliklere uygulama sırasında boya pompalanır. Bu teknikteki boya transferi silikon eleğin üzerine kazınmış olan deliklerin içerisine dolmuştur. Boya bu delikler üzerinden karo yüzeyine transfer olur. Lazerroll elekte yukarıdan eleğe beslenen pasta (boya) yatay bir bıçak vasıtasıyla elekten sıyrılarak eleğin içine yerleştirilmiş rulonun karoya temasıyla baskı yapılmaktadır.[8]



Şekil 3: Döner Elek Baskı Rotocolor [8]



Şekil 4: Seramik ürünlerin dekorlama yöntemlerinin sınıflandırılması [9]

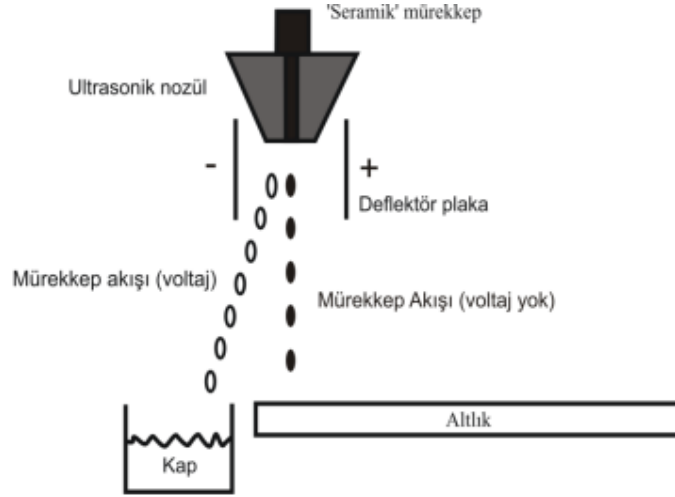


Şekil 5: (a) Düz elek baskı, (b) Döner elek baskı [9]

Seramik karo sektöründe kullanılan dekorasyon yöntemleri 1960'lı yıllardan beri gelişmektedir. Bu yıllarda yaygın olarak kullanılan elek baskı tekniği (flat screen printing) yerini 1970'lerde geliştirilen tanbur serigrafi baskıya (rotary screen printing) ve ardından 1990'larda ortaya çıkan gravür (rotary gravure printing) baskıya bırakmıştır. Ayrıca 1990'lı yıllarda fleksografi baskı tekniği seramik sektöründe uygulanmaya çalışılmış fakat yaygın olarak kullanılamamıştır. Günümüzde seramik sektöründe inkjet baskı teknolojileri yaygın olarak kullanılmaktadır. [10,11]

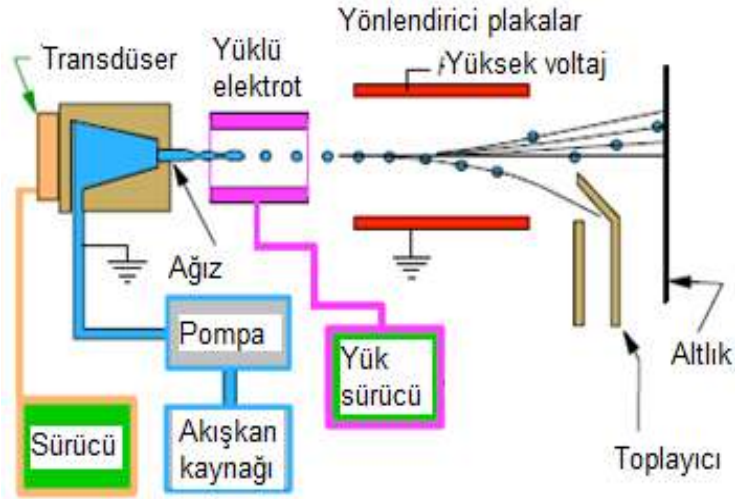
2.4. İnk-jet Dijital Baskı

İnkjet tekniğinde dekorasyon, sıvı mürekkebin milyonlarca mikro damlacığınelektronik olarak kontrol edilmesiyle yapılmaktadır.Mürekkep, damlalar halindenozuldan seramik altlık üzerine püskürtülür. [12]



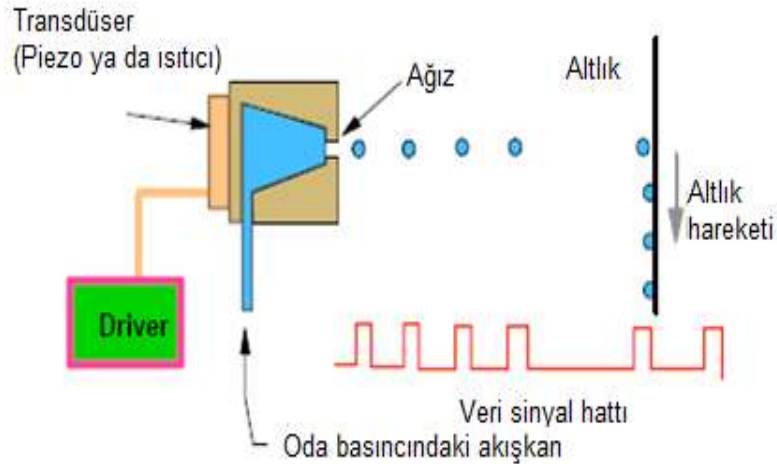
Şekil 6: Sürekli inkjet baskı sürecinin şematik gösterimi [11]

Genellikle iki çeşit ink-jet baskı sistemi kullanılmaktadır. Bunlar sürekli (continuous) ve DoD (drop on demand) yöntemleridir. Sürekli inkjet sistemlerinde mürekkep kesintisiz olarak akmaktadır. Bir nozülden sürekli bir mürekkep püskürtmesi yayılır ve küresel mürekkep damlaları akışına bölünür. Parçalanmaya, silindirik bir jeti kararsız hale getiren yüzey gerilimi kuvvetleri neden olur, ancak aynı zamanda akıma iyi tanımlanmış bir titreşim uygulanarak da kontrol edilir. Damlaların her biri daha sonra yakındaki bir elektrottan indüksiyonla ayrı ayrı elektrikle yüklenir ve alt tabaka üzerine noktalar yazmak için elektrostatik kuvvetlerle saptırılır. İndüklenen yükün seviyesi değiştirilerek, damlanın maruz kaldığı sapma ve dolayısıyla altlık üzerindeki nihai konumu kontrol edilebilir. Bu şekilde yüklenmeyen damlalar bir oluğa beslenir ve geri dönüştürülür. Basit sürekli ink-jet sistemleri tek nozul kullanır, ancak bazı sistemlerde birden fazla nozul bulunur. Sürekli ink-jet sistemi baskısı, endüstride, örneğin tarih ve parti kodlarının basılması için yaygın olarak kullanılan ve seramik endüstrisinde ambalajın etiketlenmesi ve bazı durumlarda tanımlama kodlarının kenarlarına basılması için bulunan köklü bir süreçtir. [16]



Şekil 7: Sürekli inkjet baskı [13]

DOD, damlaların yalnızca gerektiğinde püskürtüldüğü geniş bir inkjet teknolojisi sınıflandırmasıdır. Genel olarak damlalar, bir basınç darbesinin yaratılmasıyla oluşturulur. Bu basınç darbesini oluşturmak için kullanılan özel yöntem, DOD içindeki birincil alt kategorileri tanımlayan şeydir. Birincil alt kategoriler termal, piezo ve elektrostatiktir. Bazen ek bir kategori tartışılır, ancak DOD baskı kafaları her zaman piezo veya termal inkjet teknolojisine dayalıdır. Termal inkjet'in avantajları arasında çok küçük damlacık boyutları ve kompakt cihazlara ve daha düşük baskı kafası ve ürün maliyetlerine yol açan yüksek meme yoğunluğu potansiyeli yer alır. Dezavantajlar öncelikle kullanılabilecek sıvıların sınırlamaları ile ilgilidir. Sıvının yalnızca buharlaşabilen bir şey olması gerekmez, aynı zamanda çok yüksek yerel sıcaklıkların etkilerine de dayanması gerekir. [16]



Şekil 8: 'Drop on demand' baskı sistemlerinde mürekkebin aktarılma şekilleri [13]

İnk-jet baskı teknolojisi diğer yöntemlere göre bisküvi ile çok temas gerektirmediğinden ve dijital olmasından dolayı daha çok tercih edilen bir sistemdir. Bisküvi üzerine püskürtme yöntemiyle baskı yapıldığından dolayı diğer yöntemlerde desen uygulanamayan iç-dış bükey, rölyefli bisküvilere de desen uygulanabilmektedir. [14]

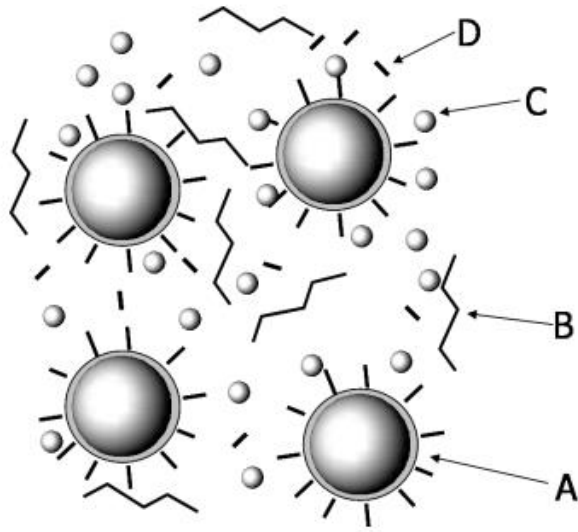
Son yıllarda ink-jet baskı teknolojileri püskürtme yöntemi ile baskı yapılabilmesi, verimli standart mürekkeplerin kullanılabilmesi dolayısıyla renk skalasının geniş olması, bilgisayar ortamında son ürünün kolayca tespit edilebilmesi gibi avantajlarından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır.[9]

Son yıllarda, seramik karoların dekorasyonunda uygulanan mürekkep püskürtmeli baskı daha popüler hale gelmiştir. Birçok üretici, ink-jet tekniğinin aşağıdaki avantajlara sahip olması nedeniyle, seramik karolarda desen üretmek için ink-jet baskıyı benimsemiştir.

- Mürekkep püskürtmeli baskı, geleneksel baskı tekniklerine kıyasla daha düşük gürültülü temassız bir yöntemdir. Alt tabakaya uygulanan kuvvetler küçük mürekkep damlacıklarının etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, geleneksel baskı yöntemlerinde işlem görmesi zor olan kırılğan substratlar ve düz olmayan substratlar işlenebilir.
- Mürekkep püskürtmeli baskı tamamen dijital bir işlemdir. Tasarımdan ürüne kadar olan süreç sadeleştirilerek zaman tasarrufu ve daha az ayrıntı kaybı yaşanmaktadır. Mürekkep püskürtmeli baskının yüksek görüntü tanımını ve önceden belirlenmiş daha iyi görüntüyü elde etmesi etkilidir ve aynı zamanda gerçek zamanlı olarak değiştirilebilir. Bu nedenle, farklı karo desenleri sırayla veya hatta birlikte işlenebilir. Mürekkep püskürtmeli baskı, taş ve ahşap gibi doğal malzemelerin daha gerçekçi bir gösterimini sağlar. Mürekkep püskürtmeli baskı işleminin, geleneksel işlemlere kıyasla daha kısa sürede daha düşük maliyetle özelleştirilmiş ürünler üretmesi mümkündür. Mürekkep püskürtmeli baskıda uçtan uca baskı, karo sınırlarında kesintisiz desenlere izin verir.

- Mürekkep püskürtmeli baskıda standart dört renk (yani, mavi, kırmızı, sarı ve siyah) ve altı renk gibi farklı renkteki mürekkepler kullanılarak daha geniş bir renk gamı gerçekleştirilir.
- Mürekkeplerin kullanılması (seramik renklendiriciler) daha verimlidir.
- Malzeme, fiziksel özellikleri (yani esas olarak viskozite ve yüzey gerilimi) uygun bir aralıkta bulunan sıvı haldedir. Pigmentler, boyalar, cam macunlar ve metalik partiküller, süspansiyonlardan ve ayrıca optik ve elektronik fonksiyonları yerine getirmek için kullanılabilecek çok çeşitli diğer materyallerden kolayca basılır.
- Mürekkep püskürtmeli baskı için makine ayak izleri, geleneksel işlemlerden daha küçüktür.[9]

2.5. SERAMİK MÜREKKEPLERİN BİLEŞİMİ



Şekil 9: Seramik mürekkebin kimyasal bileşiminin taslağı

Seramik mürekkebin kimyasal bileşim şeması Şekil 1' de belirtilmiştir. Bileşen A, yüzey modifiye edilmiş renklendirici pigmentleri, B silan oligomerleri, C SiO₂ nano parçacıklarını ve D silan monomerlerini belirtir.[16]

Mavi mürekkebi, krom ile siyah rengi, rutenyum ve magenta ile altın rengi, kobalt ile de sarı rengi elde edilir. [17] Farklı hammaddeler katılarak geniş renk skalası ve istenilen renk özellikleri oluşturulabilir. Ek olarak seramik karoların dekorlanmasında sarı, mavi, kahverengi olmak üzere 3'lü, mavi, siyah, sarı ve kahverengi olmak üzere 4'lü ve mavi, siyah, pembe, sarı, magenta ve kahverengi olmak üzere 6'lı mürekkep grupları kullanılabilir. [18,19]

Tablo 1: Seramik mürekkeplerin kimyasal ve fiziksel özellikleri

	Mavi	Kırmızı	Sarı	Siyah
Pigment	Co-Al	Cr-Sn	Ti-Cr-Sb	Co-Cr-Fe-Al-ni-V
Tanecik boyutu (nm)	90	< 150	< 150	< 150
Yüzey statik gerilimi (mN.m-1)	< 30	< 30	< 30	< 30

Seramik mürekkeplerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1'de gösterilmektedir. Mürekkep püskürtmeli baskı için mürekkeplerdeki pigmentlerin parçacık büyüklüğü 150 nm'nin altında olmalıdır. Mürekkep püskürtmeli baskıda kullanılan pigmentler, çok ince parçacıklarda bile çok az renk kaybetmelidir. Renklerini ince öğütme altında tutmak için, ateşlemeden önce 150 nm'nin altında öğütülerek hazırlanırlar. Bu sentez işlemi ile hazırlanan mürekkepler, submikronik katı-çözücü dispersiyonlarından türeyen kararsızlık fenomenine karşı hassastır. Bu olaylardan ilki, katı fazın viskozite özelliklerini değiştiren parçacık göçüdür. Mürekkep formülasyon aşamasında özel katkı maddelerinin kullanılması ve uygun bir öğütme işlemi ile bu etki ayarlanır.

Mürekkepler solvent, inorganik ve/veya organik pigmentlerden oluşur. İnk-jet dekorlamada farklı türde mürekkepler kullanılmaktadır. Solvent bazlı, yağ bazlı, UV-curable, eko-solvent bazlı ve su bazlı mürekkepler olmak üzere beşe ayrılır. [16]

2.5.1 Solvent Bazlı Mürekkepler

Solvent bazlı mürekkepler uzun yıllardır kullanılmaktadır. Olağanüstü baskı kalitesi, görüntü dayanıklılığı ve uyumlu alt tabaka yelpazesi nedeniyle büyük ve

geniş format uygulamaları için tercih edilen formülasyon olmuştur. Ayrıca genellikle düşük maliyetli olarak algılanırlar. Avantajları arasında çeşitli alt tabakalara yapışma ve hızlı kuruma süresi yer alır. Solvent bazlı mürekkepler, pigmentler veya boyalar ile formüle edilebilir. Pigmentler uygun solvent içerisinde çözündürülürler. Dezavantajları, hızlı kuruyan sıvının yazıcı kafası püskürtme uçlarını tıkama potansiyeli nedeniyle yüksek bakım gereksinimini içermesi ve kuruyan solventin baskı ortamını kirletmesi. [20]

2.5.2 Eko- Solvent Bazlı Mürekkepler

Eko solvent bazlı mürekkepler temiz, berrak ve fotoğraf kalitesinde gerçekçi baskılar sunmaktadır. Zengin renk gamına sahiptirler. Baskı operatörlerinin güvenliğini sağlamak ve çevreyi korumak amacıyla zehirli kimyasallar yerine en güvenli organik solventler kullanılır. Özel olarak formüle edilmiş aşındırıcı özelliği olmayan malzemeler baskı kafalarının ömrünü uzatır ve gerçek solvent mürekkeplerde olduğu gibi kaplanmamış malzemelere iyi tutunma sağlar. Çevre kimyasalları temel alınarak formüle edilmiş olan bu mürekkepler, kullanıcılar ve çevre için daha sağlıklıdır. Eko-solvent bazlı mürekkepler hava temizleme sistemine ihtiyaç duymadığı için baskı/kopya merkezleri veya ofis ortamları için idealdir. Eko-solvent mürekkep de düşük solventli mürekkepler ile aynı dış mekân dayanıklılığına sahiptir. [21]

2.5.3. Su Bazlı Mürekkepler

Su bazlı veya sulu mürekkepler, solvent bazlı mürekkeplere göre ucuz ve çevre dostu olma avantajına sahiptir ve yazıcılarda yaygın olarak kullanılır, ancak endüstriyel uygulamalarda çeşitli nedenlerle yaygın olarak kullanılmamaktadır. Su bazlı mürekkepler, dayanıklılık sağlamak için gözenekli veya özel olarak işlenmiş alt tabakalar ve hatta laminasyon gerektirme eğilimindedir. Ayrıca mürekkepler, gözeneksiz alt tabakalara yapışmama eğilimindedir. Ek olarak, çoğu piezoelektrik endüstriyel baskı kafası, su bazlı biyolojik veya gıda ile temas eden sıvıları püskürtebilen sistemlere yönelik pazar talebi nedeniyle kısmen değişmesine rağmen, su bazlı mürekkep formülasyonlarıyla uyumlu değildir. [22]

2.5.4. UV Bazlı Mürekkepler

Mürekkepler ve kaplamalar için UV kürleme kimyası, baskı pazarlarında

uzun yıllardır kullanılmaktadır. Sıvı formülasyonunun Ar-Ge'sine yapılan son yatırımlar sayesinde, ink-jet mürekkepler artık UV ile geliştirilmektedir. UV mürekkepleri, belirli bir dalga boyu ve ışık yoğunluğu ile ışınlana kadar kararlı bir sıvı olarak kalacak şekilde tasarlanmıştır. [23]

UV mürekkepler artık birçok farklı endüstride çeşitli inkjet uygulamalarında güvenilir ve başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Dijital baskının esnekliği ile birleşen UV'nin faydaları, birçok endüstriyel uygulama için ikna edici bir teklif olduğunu kanıtlanmıştır ve UV mürekkep uygulamalarının daha geleneksel geniş format/düz yatak sektörlerinden ürün kaplamaları, dekorasyon ve etiketleme ve birincil ambalaj gibi niş uygulama alanlarına doğru genişlediğini görülmüştür. [17]Dezavantajlar, UV kütleme donanımı için maliyet ve tesis gerekliliklerinin içermesi ve yenilebilir ve gıda teması uygulamalarında sınırlar bulunmaktadır. [23]

2.6. Solventler

Çözücü (solvent): Değişen yağda çözünürlük (lipofilite) ve uçuculuğa sahip düşük molekül ağırlıklı ve yüksüz sıvı organik kimyasal maddeler. Genellikle molekül ağırlığı arttıkça lipofilitesi artar uçuculuğu azalır. [24] Solventler, organik ve inorganik olmak üzere kimyasal içeriğine göre iki ana gruba ayrılabilir. Karbon dioksit, fosfor tribromür, amonyak ve su inorganik solventlerdir. Organik solventler ise karbon içeren solventler olarak adlandırılmaktadır. Organik solventlere örnek olarak alkoller, eterler, esterler, aminler verilebilir. [25]

2.7. PİGMENTLER

Geçmişte boyalar kullanılmış olsa da, ink-jet'te en yaygın kullanılan renklendiriciler yüksek oranda dağılmış pigmentlerdir. Pigmentlerin boyalara göre ışık haslığı avantajı vardır. Pigmentler, 1 mikronun altında öğütülerek elde edilirler. Pigmentler bileşim bakımından organik ve inorganik pigmentler olmak üzere ikiye ayrılır.

2.7.1. Organik pigmentler

Doğal kaynaklı organik pigmentler hayvanlardan ve bitkilerden elde edilir. Organik pigmentler yapılarında karbonun yanı sıra oksijen, azot ve hidrojen atomu olan pigmentlerdir. Organik pigmentler genellikle suda ve yağlarda çözündükleri

için, yağlı boya imalinde kullanabilmeleri için lak haline getirilerek çözünmeleri önlenir. Laklar oksidasyona dayanıklı boyar maddelerin bazı metaller, uzlar veya tanenle birleşmesinden doğar, daha doğrusu adı geçen maddeler renkli bileşige dayanak vazifesi görür. [26]



Şekil 10: Organik pigmentler [27]

2.7.2. İnorganik pigmentler

Seramikte kullanılan pigmentler genellikle inorganik pigmentlerdir. Sır ve bünye içerisinde çözünmeyip homojen şekilde dağılarak seramiğe renk verirler. [28] Seramik pigmentler, ağır metal oksitler ve ağır metal oksit içerenhammadde karışımlarının belirli işlemlerden geçirilmesiyle elde edilir. Seramik pigmentlerle sır, emaye veya masse renklendirilebilir. Değişik metal oksitlerinsadece belli dalga boylarına sahip ışınları absorbe etmesi neticesinde değişikrenkler oluşur. Bu olay metalin sahip olduğu değerlik durumuna da bağlıdır. Rengi etkileyen diğer parametreler; sır bileşimi, fırın sıcaklığı ve fırın atmosferidir. [29]

2.7.3. Organik Pigmentlerle İnorganik Pigmentler Arasındaki Farklar

- İnorganik pigmentler ışığın ultraviyole etkisi karşısında organik pigmentlerden daha çok zarara uğrar.
- İnorganik pigmentler daha ucuzdur.
- Organik pigmentler anorganik pigmentlere göre daha zor ıslanır.
- İnorganik pigmentlerin organik pigmentlerin dispersiyonu göre daha hızlı ve kolay olur. Bu nedenden dolayı inorganik pigmentler daha yavaş çöker, viskozitesi daha düşük ve parlaklığı yüksektir.

- Anorganik pigmentler kanama yapmazken organik pigmentler bazı solventlerde,yağda çözünebilir. Bu şekildeki pigmentler, başka bir renk ile tekrar boyanan bir uygulamada kullanıldığı zaman alt kattaki çözünebilen pigment kısmençözünür ve renkte istenmeyen değişime sebep olur.
- Organik pigmentler anorganik pigmentlere göre parlak renklere ve yüksekrenklendirme kuvvetine sahiptir.
- Organik pigmentler daha düşük kapama gücüne sahiptir fakat anorganikpigmentlere göre daha büyük renklendirme kuvvetine sahiptir.
- Organik pigmentler daha küçük partikül büyüklüğüne ve yüksek yağabsorbsiyonuna sahiptir. [27]

2.8. PİGMENTLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Seramikte kullanılan pigmentlerin genel özellikleri altı başlık altında anlatılmıştır.

2.8.1. Yüksek Sıcaklığa Dayanıklılık

Sıcaklık parametresi yalnızca pigment üretiminde değil, pigmentin maksimum kullanım sıcaklığı esnasında da dikkate alınmalıdır. Her iki durumda meydana gelecek rengi belirli ölçüde etkilemektedir. Dolayısıyla hem pigment üretimi hem de üretilen pigmentin kullanıldığı pişirim sıcaklığı ayrıntılı biçimde optimize edilmelidir. [30]Sınırlı sayıda pigment maksimum sıcaklığa dayanıklıdır. O yüzden pigmentin kullanıldığı pişirme sıcaklığı özenle optimize edilmelidir.

2.8.2. Kimyasal Kararlılık

Pigmentlerin kimyasal yapısında meydana gelebilecek iyon değişimleri nedeniyle yüksek sıcaklıklarda kararlı yapıda olmaları gerekmektedir. Silikat camlarındaki iyonların renkleri, oksidasyonderecelerine ve koordinasyon sayılarına bağlıdır. Koordinasyon sayısı, ağ oluşturucu veya ağ düzenleyicinin pozisyonuna bağlıdır ve belirli bir atoma temas eden atomların sayısı veya en yakın komşuların sayısı olarak ifade edilir. [31]

2.8.3. Renk Kararlılığı

Renk kararlığında pişirim atmosferi, pişirim esnasında oluşacak ortam ve

fazlarıyla etkileşim çok önemlidir. Yalnızca pigmentin doğal kristal yapısı değil, renklendiriciler, silikat sistemleri içerisinde, inert ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olmalıdır. Bu özelliğe sahip pigmentlerin çoğu oksit esastır. [32]

2.8.4. Tane Boyut Dağılımı

Tane şekli ve boyut dağılımı, pigment tozlarının renk ve reolojik özelliklerini etkilemektedir. Maksimum yansıma ile 1 ile 7 mikron arasındaki tane boyutlarında gerçekleşir ve pigment kristalleri opaklaştırıcı olarak görev yapar. Küçük tane boyutlarında renk etkinliği azalır ve sır veya emaye içerisinde kolayca çözünebilir. Büyük tane boyutlarında maksimum parlaklık elde edilir. En uygun tane boyutu 5 mikrondur. [33]

2.8.5. Kırınım İndisi

Kırılma indisi birimsiz bir değer olup ışığın boşluktaki hızının maddenin içindeki hızına oranıdır. Işık en yüksek hızına boşlukta ulaştığından kırınım indisi her zaman birden büyük bir sayıdır. Pigmentler kendi içinden geçen ışık ile ne kadar çok etkileşimde bulunursa ışığın yolunu da o kadar çok saptırır.

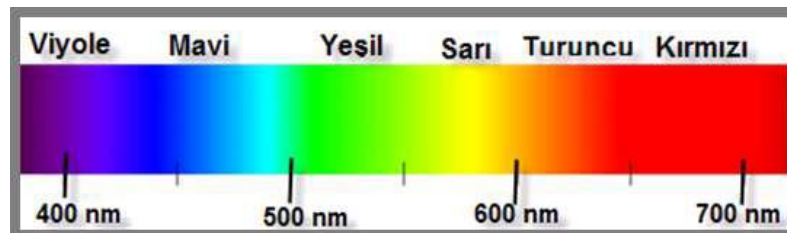
Bir maddenin kırınım indisi (n) ne kadar büyük olursa üzerine çarpan ışığı o kadar etkileyip onu saptırır ve ışığın, altında bulunan yüzeyin atomlarına ulaşmasına engel olur. Bunun sonucu olarak da pigmentin örtme gücü artar. Pigmentin hem molekül yapısı hem de kristal yapısı kırınım indisi değerini belirler. [27]

Madde	Kırınım İndisi
Rutil	2,76
Anataz	2,55
ZnS	2,37
Antimon oksit	2,09
Çinko oksit	2,02
Bazik kurşun karbonat	2,00
Bazik kurşun sülfat	1,93
Baritler	1,64
Kalsiyum sülfat	1,59
Magnezyum silikat	1,59
Kalsiyum karbonat	1,57
Kaolin	1,56
Silika	1,55
Fenolik reçineler	1,55-1,68
Melamin reçineleri	1,55-1,68
Üre formaldehit reçineleri	1,55-1,60
Alkid reçineleri	1,55-1,60
Doğal reçineler	1,50-1,55
Çin ağacı yağı	1,52
Keten tohumu yağı	1,52

Şekil 11: Çeşitli pigmentlerin kırınım indisleri [34]

2.8.6. Çevreye Olan Etkisi

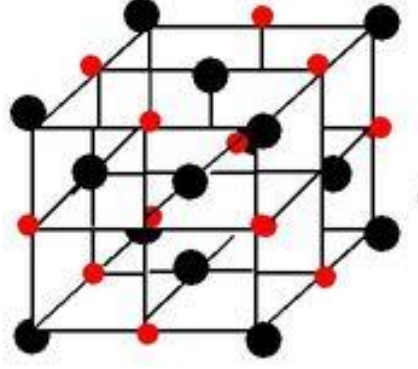
Pigment üretiminde kullanılan ağır metallerin kanserojen etkileri söz konusudur. Özellikle seramik üretimlerinde kurşun ve kadmiyum emisyonunda sınırlamalar bulunmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, toksik etkisi bulunan Cd, Ce ve Co gibi metallerin kullanımının azaltılıp çevreye daha az zararlı olan metallerin kullanımı üzerine çalışmalar yapılmaktadır. [35]



Şekil 12: Renklerin, dalga boyu eksenindeki dizilişleri [27]

2.9. SERAMİĞE RENK VEREN OKSİTLER

2.9.1. Demir Oksit (Fe_3O_4 , Fe_2O_3)



Şekil 13: Demir oksit kristal yapısı [54]

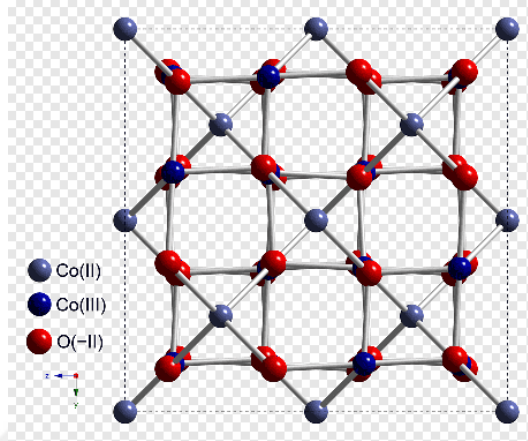
Demir içeren bileşikler seramik malzemelerde çok fazla kullanılmamaya özen gösterilir. Ancak demir bileşiği birçok hammaddede ve minerallerde bulunur. Manyetit ve hematit demirin oksitleri, limonit hidroksiti, pirit ve markazit ise demirin sülfatlarıdır. Demir oksitin geniş bir renk skalası vardır. Kırmızıdan turuncuya sarıdan yeşile kadar uzanan bir renk aralığı vardır.

Sarı-kahverengiden kahverenginin her tonuna doğru, kırmızı kahverengiden siyaha doğru çeşitli renkler ve indirgen ortamlarda ise gri, mavi grive yeşil renkler gösterir. Kromit ve manyetit, yaygın biçimde kullanılan demirli siyah boyalardır. Basit demir-krom sisteminden mükemmel siyah ve gri boyalar üretilmektedir. Elde edilen boyalar oldukça kararludur ve metalik leke, iğne deliği, yumurta kabuğu gibi kusurlar minimumdur. Spinel yapıdaki renklerin hazırlanmasında kullanılan yöntemlerden biri metal oksitleri karıştırıp öğütür ve daha sonra kalsine ederek $\text{RO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$ formunu oluşturmaktır. [36]

Sırlarda demir oksit kullanımı kırmızı- kahverengi rengini elde etmek için kullanılır. Ancak kalay oksit içeren sırlarda kahverengi rengi krem rengine dönüşür. Demir oksit ile beraber çinko oksit kullanımından daha mat renkler elde edilir, daha parlak sır elde edilmesi için çinkosuz kurşunlu sırlar kullanılması gereklidir. Titan, sırlarda katalizör görevi görür ve dikkate değer bir oranda demir pigmentlerinin renklendirme kabiliyetini artırarak, en güzel sarı ve turuncu renklerinin oluşmasına sebep olur. Titanınla beraber demir oksit kullanımı sarı-turuncu renginin şiddetini

arttırmasına rağmen, kalsit ile beraber kullanımında tam tersi bir etki oluşur. Demir oksitin mangan oksit ile beraber kullanılmasıyla sırn mor-kahverengi rengine dönüşmesini sağlar. [36]

2.9.2. Kobalt Oksit (CoO)



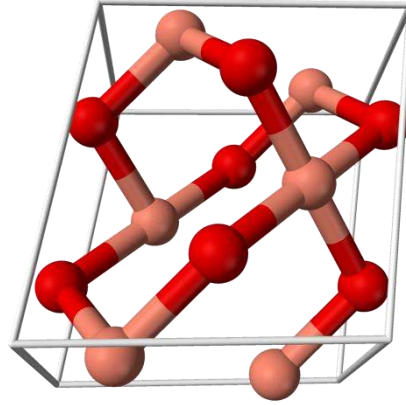
Şekil 14: Kobalt oksit kristal yapısı [55]

Kobalt oksit, sırlarda yada engopta çok az miktarda kullanılsa bile renk değişimine neden olur çünkü kobalt oksit seramikte kullanılan çok güçlü bir renklendiricidir. Sırlarda kullanılan kobalt oksit sırdaki eritici miktarını azaltacağı için sır rengini açık mavi yapar, ancak %0,2 sıra katkısı bile sırn rengini lacivert yapabilir. Kobalt oksit ile birlikte diğer oksitlerin kullanımı kobalt oksitin sır içerisindeki renk değişimlerini yok etmek mümkündür. [37]

Kobalt oksit genellikle mavi, lacivert ve siyah renk sırlar oluşmasını sağlar. Kobalt oksidin bir dezavantajı, yoğun renklendirme etkisine sahip olduğu için, sırda benekler üretmektedir. Bu sorun, son derece ince bir tanecik boyutuna sahip olan kobalt karbonat formundan kobalt kullanılarak en aza indirilebilir. [38]

Alkali sırlarda kobalt oksit oldukça parlak bir mavi verir. Magnezyum ve kobalt oksit karışımı kırmızı, pembe ve mor nokta veya lekelerle işaretlenmiş benekli etkiler verebilir. Bu tip zor renkleri kontrol etmek ya da tekrarlamak oldukça zordur çünkü kısa derece aralıkları ve atmosferik değişimle birlikte oluşurlar. [39]

2.9.3. Bakır Oksit (CuO)



Şekil 15: Bakır oksit kristal yapısı [56]

Bakır oksit sadece angop ve sırların renklendirilmesinde kullanılmaz aynı zamanda bisküvinin de renklendirilmesinde kullanılır. Reçetede bakır oksit kullanımıyla beraber yeşil renginin tüm tonları elde edilir.

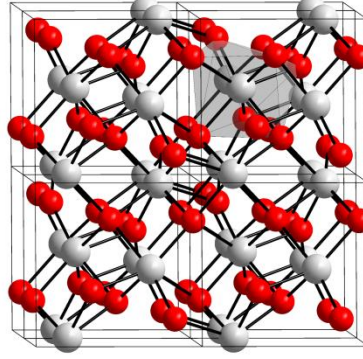
Bakır oksit ile renklendirilen seramik bünye, farklı sırlarla sırlandığında, astarlarda olduğu gibi çimen yeşili ve tonlarından, mavimsi yeşilimsi tonlara, parlak turkuaz renklere varan geniş bir skala oluşturur. [40]

2.9.4. Krom Oksit (Cr₂O₃)

Krom oksit (Cr₂O₃) ince tane boyutuna sahip en kararlı oksitlerdendir. Seramik kaplamalarda kullanılan en önemli siyah ve kahverengi pigmentler, demir oksit (Fe₂O₃) ve krom oksitin (Cr₂O₃) 1000 °C 'nin üzerinde kalsine edilmesiyle elde edilen demir-kromit spinelleridir. Cr₂O₃ 'in % 1 'in üzerindeki miktarlarda ilavesi opak özellik gösterir.

Krom oksitin reçete içerisinde kullanılmasıyla reçetede kullanılan bakır oksitten elde edilen yeşil renginden daha koyu bir yeşil elde edilir. Ancak çinko oksit ile beraber kullanılırsa yeşil rengi kahverengi rengine döner. Kurşunlu ve SiO₂ 'li sırlarda oksitleyici atmosferde 1000 °C'nin altında krom oksitle kırmızı renk elde edilir. Sıcaklık yükseldiği ve sırların bileşiminde SiO₂ 'in miktarı 1 molü geçtiğinde kırmızı renk elde edilemez.[41]

2.9.5. Zirkon Dioksit (ZrO_2)



Şekil 16: Zirkon dioksit kristal yapısı [57]

Bisküvi rengini beyazlatmak için seramik çamurunda zirkon dioksit kullanılır. Zirkon dioksit sır ve engopları beyazlatmak ve örtücülük sağlamak için kullanılır. Böylelikle bisküvinin üzerine engop ve sır atıldığında alttan bisküvi renginin belli olmaması sağlanır ancak iyi öğütülmüş zirkon dioksit ile verimli sonuçlar elde edilir. [42]

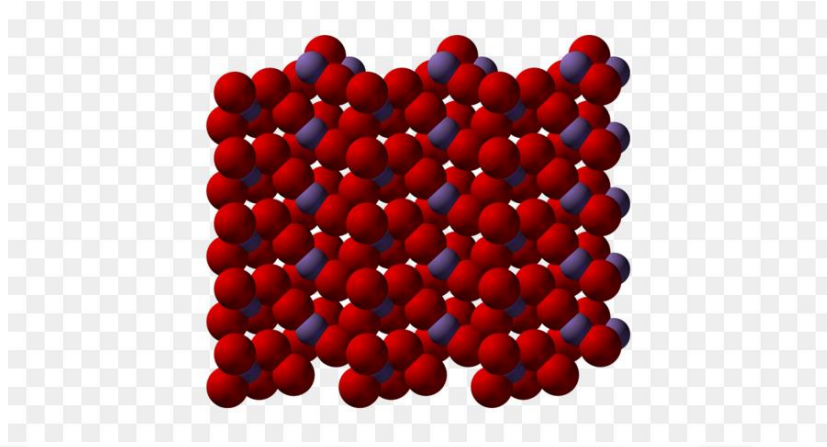
2.9.6. Nikel Oksit (NiO , Ni_2O_3)

Sırın kahverengi-yeşil rengi reçeteye nikel oksit katkısıyla elde edilebilir ancak bu renk çok kararsızdır. Nikel oksit sır içerisinde kararsız renk oluşturmaya rağmen diğer oksitlerle kullanımıyla beraber diğer oksitlerden elde edilen renk şiddetlerinin artırıp azaltma özelliğine sahiptir. Örneğin krom ile nikel oksitin birleşimiyle yumuşak bir gri-yeşil renk elde edilir. Yüksek miktarlarda ilave edildiğinde refrakterlik özelliğinden dolayı sırın olgunlaşmasını sağlar. Pişme sırasında oksidasyon durumunu değiştirdiğinde sırda olgunlaşmasını sağlar. Pişme sırasında durumunu değiştirdiğinden sırda hava kabarcığına sebep olabilir. [29]

NiO , gri-yeşil, Ni_2O_3 siyah, nikel karbonat açık yeşil verir. Çinko bakımından zengin sırlarda açık camgöbeği, deniz yeşili ve kısmen de pembe renkler elde edilir. Nikel bileşikleriyle renklendirilmiş sırlarda diğer oksitlerin katkısı ile değişik renkler üretilir. Örneğin mangan bileşiklerinin katkısı ile kahverengi mor, krom bileşiklerinin katkısı ile sarı-yeşil ve sarı, kalay ilavesi ile türkuaz elde edilir. Çinkoca zengin nikelli sırlar düşük genleşme katsayıları nedeniyle alttaki bünye ile

bağdaşmaya bilir. Bu durumda çözüm olarak feldispat ilave edilebilir. [41]

2.9.7. Mangan Dioksit (MnO_2)



Şekil 17: Mangan dioksit kristal yapısı [f]

Metal oksitlerden en az renk veren oksit mangan dioksittir. Sıra mangan oksit katkısıyla kahverengi elde edilir. Alkali içeren sırlarda menekşe, kurşun içeren sırlarda ise mor-kahverengi rengi oluşur. Sırlara mangan oksit katkısıyla elde edilen mor renginin şiddetini artırmak için sırda bulunan alkali oranının artırılması gereklidir. Tüm örtücü ve mat sırlarda, katkı oranlarına göre mangan ile açık bejden kahverengiye kadar renkler oluşur. [43]

2.10. Pigmentlerin Üretimi

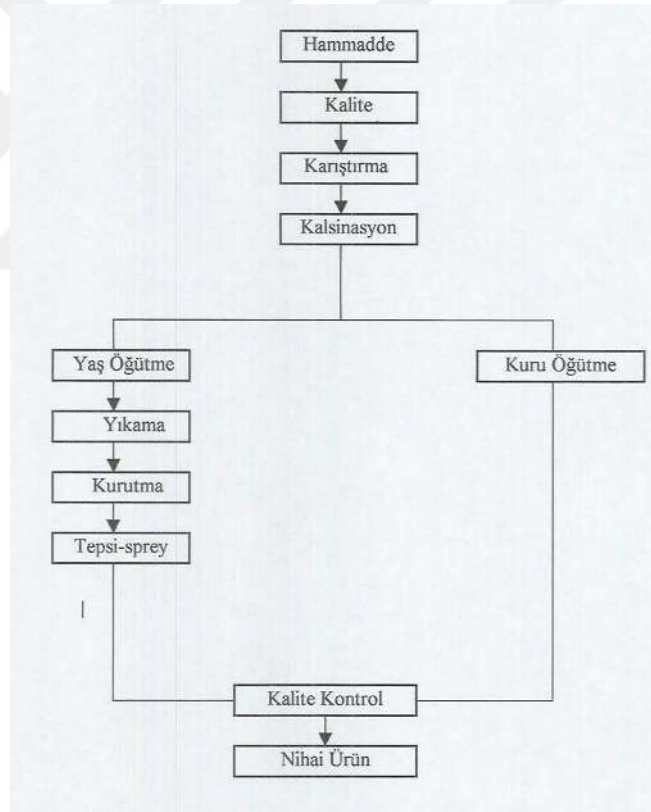
Metal oksit katıların arasındaki yüksek sıcaklıklardaki tepkimeleriyle pigmentler elde edilir. Oksit, tuz ve hidroksit içeren metal oksitlerin homojen şekilde karışmasıyla istenilen pigment elde edilir.

Buradaki asıl amaç metal oksitlerin kuru ve/veya sulu olarak homojen karıştırılmasıdır. Sulu olarak karıştırılan karışımlar kurutularak öğütülür ve tekrar homojen olarak karıştırılır. Karışım potalara doldurularak kamara veya mekik fırınlarda kalsine edilir. Kalsinasyon sırasında atmosfer olarak hava seçilir. Bu işlemle boşluklar giderilir ve pigment kristalleri sinterleme reaksiyonuyla oluşur. Bu reaksiyonların bazıları katı halde oluşur ama genellikle bir sıvı faz içerir. Yüksek miktarda pigment üretimi için kamara veya mekik fırınlarında kalsinasyon işlemi zor olur bu yüzden devamlı çalışan tünel fırınlarında kalsinasyon yapılabilir. Kalsinasyon sıcaklığı pigmentin kullanım sıcaklığından yüksek olmalıdır. Karışımın kalsinasyonu

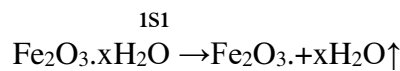
sırasında bazı maddelerden kristal su ayrışır ve bileşime bağlı olarak silikat, alüminat vs. oluşumları gerçekleşir.

Çoğu zaman ısıtılma işleminden geçtiği için seniterleşip sertleşen pigmentler öğütülme yapılabilmesi için öncelikle çeneli kırıcılarda parçaçık boyutları küçültülür. Daha sonra alümina kaplı bilye ile yine alümina kaplı değirmenlerde sulu veya kuru şekilde istenilen boyutta öğütülür. Pigment içerisinde bulunan çözünen tuzların çözünmesi için yıkanır.

Daha sonra kamara kurutucularda, püskürtmeli kurutucularda veya bantlı kurutucular da kurutulur ve iyi bir renklendirme etkisi oluşturabilmek için ince bir şekilde öğütülür. Öğütme sonrası pigmentin 50 µ altı incelikte olması gerekir, yeterli tane inceliği sağlanmazsa pigment iyi bir dağılım göstermez. [31]



Şekil 18: Pigment üretim akış şeması [41]



(sarı) (kırmızı)

Demir Oksit Pigmentlerin Üretimi

2.11. SİR BİLEŞİMİ

Sır bileşenleri olarak birçok metal oksidi kullanılır. Lityum oksit, bor oksit, çinko oksit, magnezyum oksit ve antimon oksit tüm mürekkeplerin renklenmesini engeller, bu nedenle sır bileşenleri olarak kullanılmamalıdır. Eğer kullanılmaları gerekiyorsa, minimumda tutulmaları gerekir.

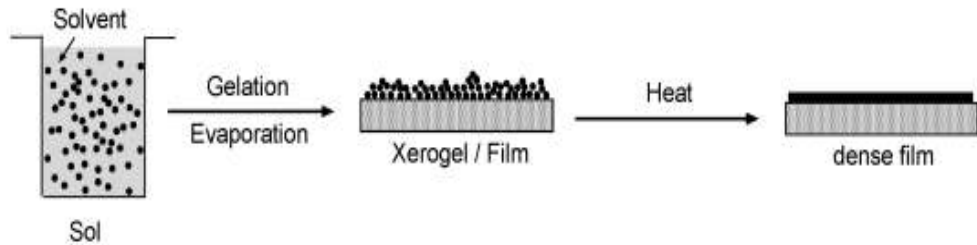
Potasyum oksit, tamamen Sodyum oksidin üzerindeki mürekkeplerin renklendirmesini üstlenir. Kalsiyum ve baryum oksitler mürekkebin renklenmesini çok fazla engellemez, böylece lityum ve bor oksit yerine kullanılabilirler. Kalay oksit kırmızı rengi artırır ancak her şeyi kırmızımsı yapar. Titanyum oksit kırmızı ve sarı renkleri artırır, ancak her şeyi sarımsı hale getirir ve siyah rengi azaltır. [13,15]

Sırların renk algısını arttırdığı düşünülen zirkon oksit, çinko oksit ve baryum oksit kullanıldığında zirkon oksit hariç renk algısı olarak sistemi çok fazla aşağıya düşürmediği gözlemlense de gamut hacimlerinde bir miktar azalma olmuştur. Zirkon oksit ile yapılan reçetenin renk hacminin diğer reçetelere göre daha geniş olduğu gözlenmiştir. [19,44]

2.12. MÜREKKEP ÜRETİM YÖNTEMLERİ

2.12.1. Sol-gel Yöntemi

Kaplama yüzeyleri için sol-gel yöntemi şu ana kadar havacılık, optik, otomotiv, ev makineleri, yarı iletkenler gibi alanlarda kullanılmıştır. Sol-gel, küçük moleküller içeren bir dispersiyonun (sol) kuruduktan sonra çapraz bağlı bir polimer (jel) oluşturduğu bir prosesi ifade eder. Isıtma aşamasından sonra, bu xerogel yoğun bir filme aktarılır.



Şekil 19:Sol-gel işlemi aşamaları

2.12.2. Mekano Sentez Yöntemi

Çözücülü ve çözücüsüz olarak mekano sentez yöntem ile nano veya mikro parçacıklar elde edilir. Kimyasallar ve çözücü öğütücüde reaksiyona girerek belli bir süre ve hızda öğütülür. İşlemden sonra parçacıklar veya kristaller alınır. Diğer yöntemde ise sadece kimyasallar çözücü olmadan öğütülüp nano-mikro parçacıklar elde edilir. [45]

2.12.3. Akı (flux) Yöntemi

Bu pigment üretim yöntemi, erimiş tuzların öncü maddelerle difüzyon katsayılarının iyileştirilmesi oluşan reaksiyon zincirlerini içerir. Reaksiyonlar 400-600°C'de alümina krozeler de gerçekleşmektedir. Erimiş tuzlar, solvent ve öncü maddeler ile küçük taneli, dar tane boyut dağılımlı, tek kristal, yüksek saflık ve kimyasal homojenliğe yüksek yapılar elde etmek mümkündür. Erimiş tuzlar; molce %0-10 aralığında seryum amonyum nitrat ((NH₄)₂Ce(NO₃)₂ ve parasedmuyum nitrat (Pr(NO₃)₃. 6H₂O içermelidir. Ergime noktalarının düşük olmasından ve oksit oluşturuıcı özelliğinden dolayı solvent olarak KOH/NaOH, NaNO₃/KNO₃ ve LiCl/KClötektik karışımı kullanılır. Reaksiyon gerçekleşikten sonra distile su ile yıkama yapılır ve 120°C'de kurutulur. [46]

Bu tez çalışmasında seramik karo üretiminde kullanılan dijital baskı boyalarından kırmızı-kahve ile sarı boyaların kimyasal analizleri yapılarak; tanecik boyutları ve muhtemel formülleri belirlenmeye çalışılmıştır. Böylece bu boyaların yerli olarak üretimini hedefleyen Ar-Ge çalışmalarına katkıda bulunulacağı ön görülmüştür.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Araştırma materyali GraniserGranit Seramik Fabrikasında kullanılan dijital baskı mürekkeplerinden kırmızı-kahve ve sarı mürekkepleri kullanılmıştır. Dijital baskı mürekkepleri analiz öncesi ve sırasında kuru ortamda muhafaza edilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1 Kullanılan Kimyasal Çözeltiler

Duvar karosu ve yer karosu fırın rejimleri 1.080°C ile 1.210°C arasında değişim göstermektedir. Fabrikada yoğunlukları 1.17 g/cm³ ile 1,35 g/cm³ arasında olan mavi, sarı, kırmızı- kahve ve siyah renkli dijital boyalar kullanılmaktadır. Cr ya da Sb ilaveli Ti öncü maddesi olan sarı ile altın öncü maddesi olan kırmızı- kahve dijital boya kullanılmıştır. Öncelikle bu malzemelerin elemental analiz ile içerikleri belirlenip, daha sonra çeşitli termal ve yüzey analiz teknikleri ile gerekli sıcaklıklarda önceki ve sonraki durumların neleri değiştirdiği incelenmiştir.

3.2.2. Kimyasalların Temini İçin Çalışma, Hammadde Test ve Karakterizasyon, Deneylerin Yapılması:

İlk olarak seramikte kullanılan dijital baskı mürekkeplerin kimyasal özelliklerinin incelenmesi için katı toplama işlemi yapılmıştır. Bu amaç için 8.000 – 18.000 rpm’lik santrifüj cihazları ile katı toplama işlemi yapılmaya çalışılmış ancak olumlu sonuçlar alınamamıştır. Katı toplama işlemini gerçekleştirebilmek için 200- 250 °C’lik etüvde yaklaşık 20 gram dijital baskı mürekkeplerin 4-5 gün kurumaya bırakılmıştır.

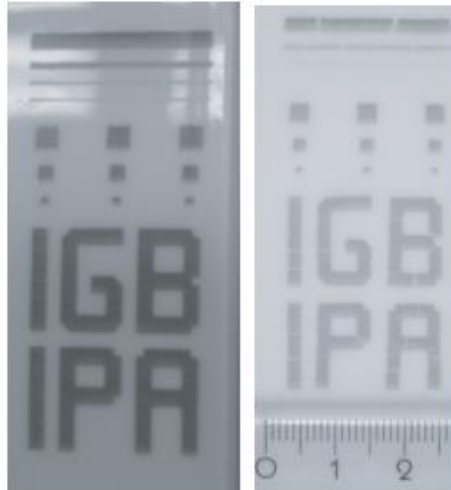
Katı toplama işlemi gerçekleştirildikten sonra mürekkeplerin yüzey morfolojisi için SEM analizi gerçekleştirilmiş ve XPS ile yüzey analizleri gerçekleştirilip modifikasyonun var olup olmadığı incelenmiştir.

Öncelikle üzerine baskı gerçekleştirilecek yapıların eldesi sağlanmıştır. Bu standart bir yöntem olarak seramik masse reçetelerinin belirli oranda hammaddeler ve bağlayıcılar ile jet değirmenlerde döndürülmesi ile başlar. Bunlar ticari olduğu ve projemize direkt etki yapmadığı için standart olarak alınmıştır. Jet değirmenlerinde karışıp çamur haline geldikten sonra kuruması için bir süre oda sıcaklığında

bekletilir. Kuruma tamamlandıktan sonra malzemelerin içerisinde bulunan nemi atması için bir süre ve sıcaklıkta etüvde bekletilir. Etüvden çıkan malzeme belirli bir elek aralığına sahip elekten geçirilecek ve %5-10 arasında nemlendirilir. Burada yapıdaki tozların uygun ve homojen bir dağılımı amaçlanmıştır. Nemlenmeden kaynaklı topaklanmanın giderilmesi için tekrar eleme işlemi gerçekleştirilir. Granül haline gelmiş olan malzeme belirlenen miktarda tartılıp pres makinası ile belli boyutlar da preslenmiştir. Elde edilen bu malzeme çalışmalarda standart malzememiz olarak kullanılmıştır.



Şekil 20: SD 8803N kahverengi ve SD 2208 sarı boyanın aparat ile çekimi



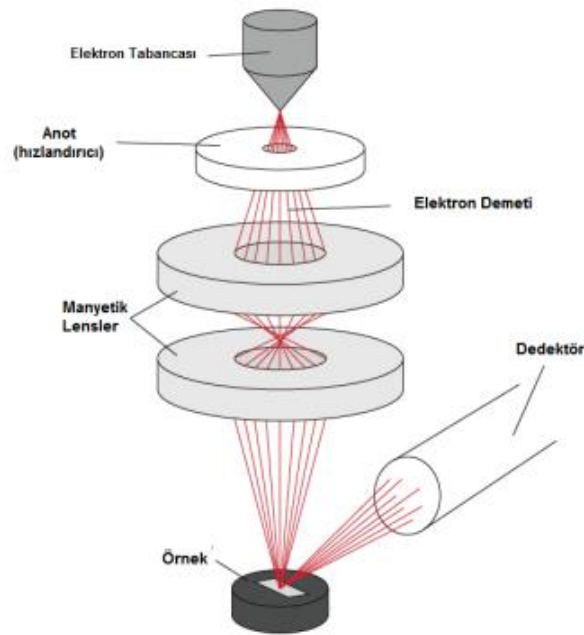
Şekil 21: Kobalt mavisi pigmenti önce (solda) ve 1100C'de (sağda) pişirme adımından sonra

Renklendirme efekti, pişirme adımından sonra önemli ölçüde azalır. Sağdaki fotoğrafta görülebilen küçük çatlaklar, kaplamanın farklı erime sıcaklıkları ve ısı genleşmelerinden ve yukarıda belirtildiği gibi karonun emaye sırlarından kaynaklanır.

3.2.3. SEM ile görüntüleme analizi

Mikro ve nano boyutta görüntü alabilmek için Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (DEFAM) bulunan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı ile tane boyut dağılımı incelenmiştir. Numune hazırlanması için etüvde solventi uzaklaştırılmış mürekkepler kullanılmıştır. Seramik malzemenin yüzeyi altın ile kaplanarak farklı bölgelerden görüntüler elde edilmiştir.

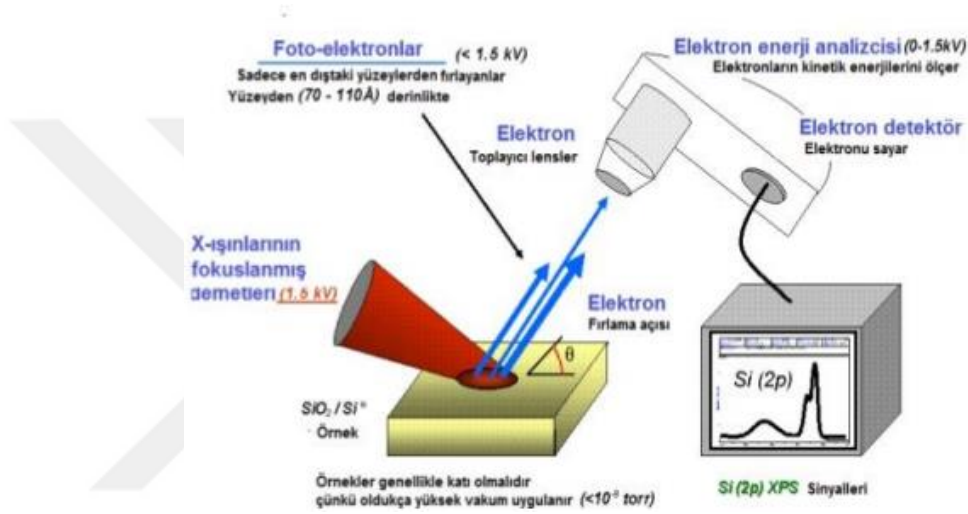
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), nano boyutlardaki örneklerin yüksek çözünürlüklerde görüntülenmesine olanak sağlayan sistemdir. Bu sistemlerde görüntüleme işlemi örnek üzerine odaklanan elektron demetinin örneği taramasıyla gerçekleşir. Elektronlar örnek yüzeyine ulaştıklarında etkileşime girerler. Bu etkileşim sonrasında elektronlar bir kısım enerjisini örneğe aktarır ve kalan enerjileriyle geri saçılırlar. Aynı zamanda örnekten ikincil elektronlar ve örneğe ait karakteristik x ışınları yayılır. Örnekten yayılan 25 karakteristik X ışınları örneğe ait atomlar hakkında (EDS), ikincil elektronlar ise örneğin morfolojisini hakkında bilgi verir.[47]



Şekil 22: Taramalı elektron mikroskobu şematik gösterimi [48]

3.2.4. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizi

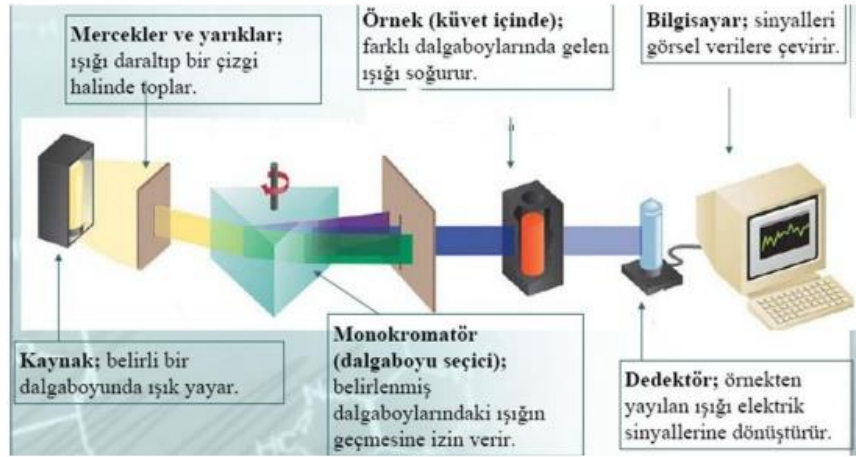
XPS yüksek bir yüzeye duyarlı, kantitatif, kimyasal analiz tekniğidir. XPS, X ışınları ile ışınlanmış bir malzemenin yüzeyinden çıkarılan fotoelektronların ölçümüdür. Yayılan fotoelektronların kinetik enerjisi doğrudan ana atom içindeki bağlanma enerjileriyle ilişkili olarak ölçülür; bu, elementin ve kimyasal durumunun özelliğidir. Solventi uzaklaştırılmış mürekkepler Dokuz Eylül Üniversitesi Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezinde bulunan ThermoScientific K-Alpha marka cihazı ile XPS analizi yapılmıştır.



Şekil 23: X-ışını fotoelektron spektroskopisi şematik gösterimi [49]

3.2.5. Ultraviyole ve Görünür Işık (UV-Vis) Absorpsiyon Spektroskopisi Analizi

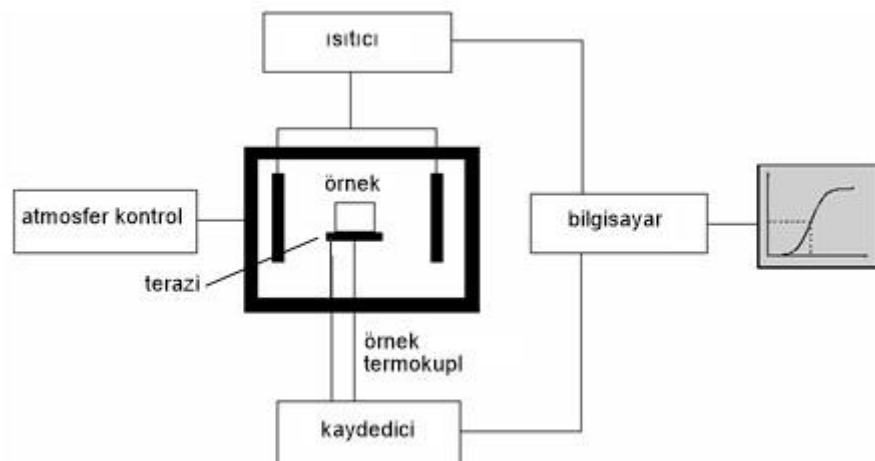
Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopinin çalışma prensibi, bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten/ bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonra ışık şiddetinin azalmasına dayanır. Bu azalma absorplanan madde miktarının arttığını gösterir. Birçok molekül UV veya görünür bölge dalga boylarını absorplar. Bu cihaz örneğin derişimini belirli bir dalga boyundaki absorplanan madde miktarını absorbans cinsinden ölçerek bulur. UV-Vis spektrofotometresi ile 200-850 nm dalga boyu aralığında absorpsiyon yapabilen örneklerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılır. UV-VİS spektrofotometresi analizi için Deneyisel Fen Bilimleri ve Uygulama Merkezinde bulunan UV-VİS cihazı ile analiz yapılmıştır.



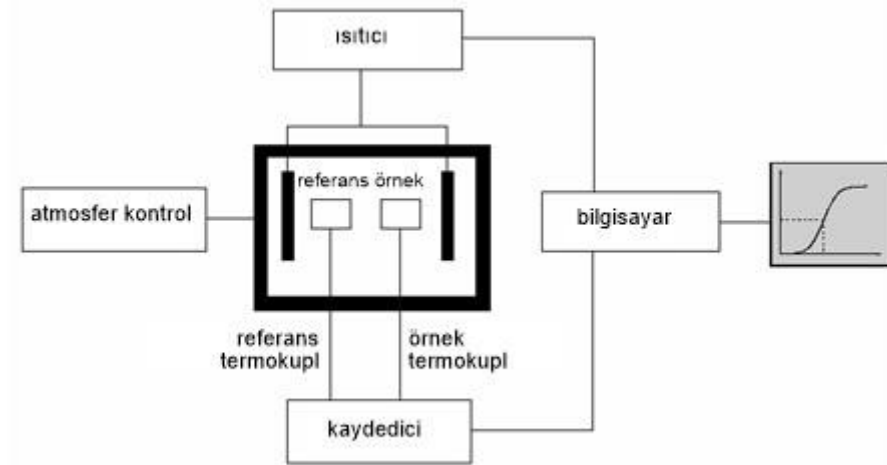
Şekil 24: Spektrometrenin Kısımları [50]

3.2.6. TG/DTA

TG/DTA analizi için solventi uzaklaştırılmış mürekkepler Deneyisel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan UV-VİS cihazı ile analiz yapılmıştır. Termal gravimetri (TG), programlanmış ısıtma koşulları altında malzemede meydana gelen ağırlık değişimlerinin ölçüldüğü bir termal analiz tekniğidir. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) tekniği hal değişimi veya kimyasal reaksiyon sonucu ortaya çıkan enerji değişimlerinin belirlenmesinde çok kullanılan bir yöntemdir. Yöntemde numunenin belirli koşullarda ısıtılması veya soğutulması sırasında meydana gelen entalpi değişimleri ölçülür.



Şekil 25: Termogravimetrik analiz sisteminin şematikdiagramı[51]

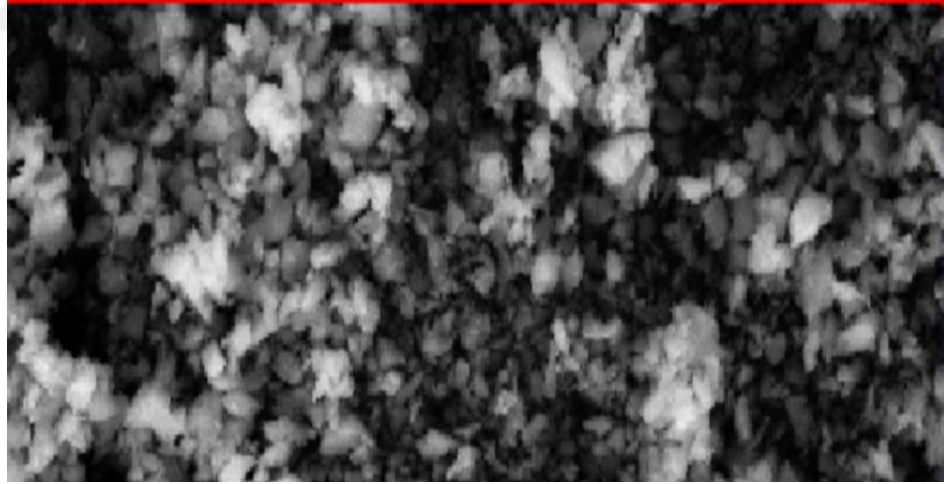


Şekil 26: Diferansiyel termal analiz sisteminin şematik diyagramı [51]

4.SONUÇLAR

Çalışma kapsamında kırmızı-kahve ve sarı dijital baskı mürekkepleri atomik içerikler için SEM-EDX, TG/DTA, UV-Vis ve XPS analizleri ile incelenmiştir.

4.1. Kırmızı Kahve Dijital Mürekkebin Sem Analizi



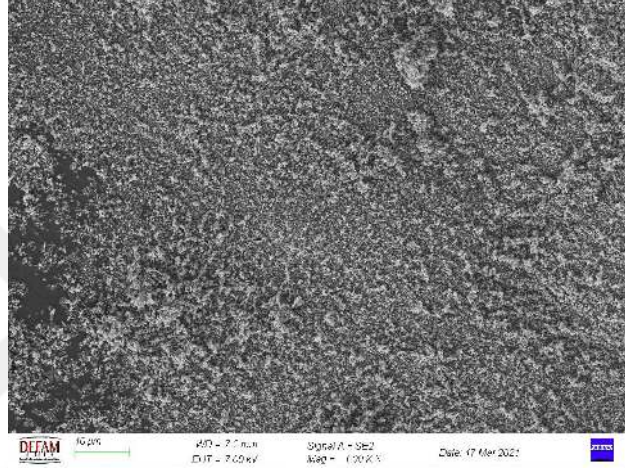
Şekil 27: Kırmızı-kahve dijital mürekkebin SEM analizi

Buradaki SEM resmine göre pigmentin küçük partiküllerden müteşekkil olduğu tespit edilmiştir. Bu partiküller tam anlamıyla belirli bir şekle sahip olmamakla birlikte boyutları arasında çok büyük bir fark gözlenmemiştir. Bu pigment için partikül boyutları primer olarak 400 nm ile 1 mikron arasında değişmektedir. 1 mikron civarındaki partiküller frekans olarak %10 civarında, 600-

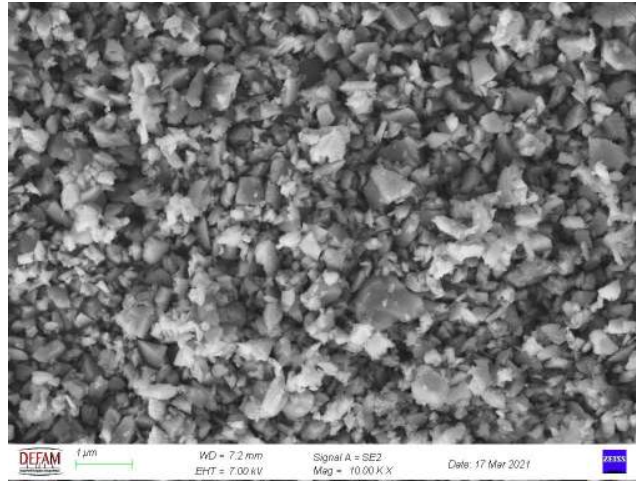
800 nm civarındaki partiküller yaklaşık %30 civarında ve 400 ve altındaki boyut yaklaşık %60 civarındadır.



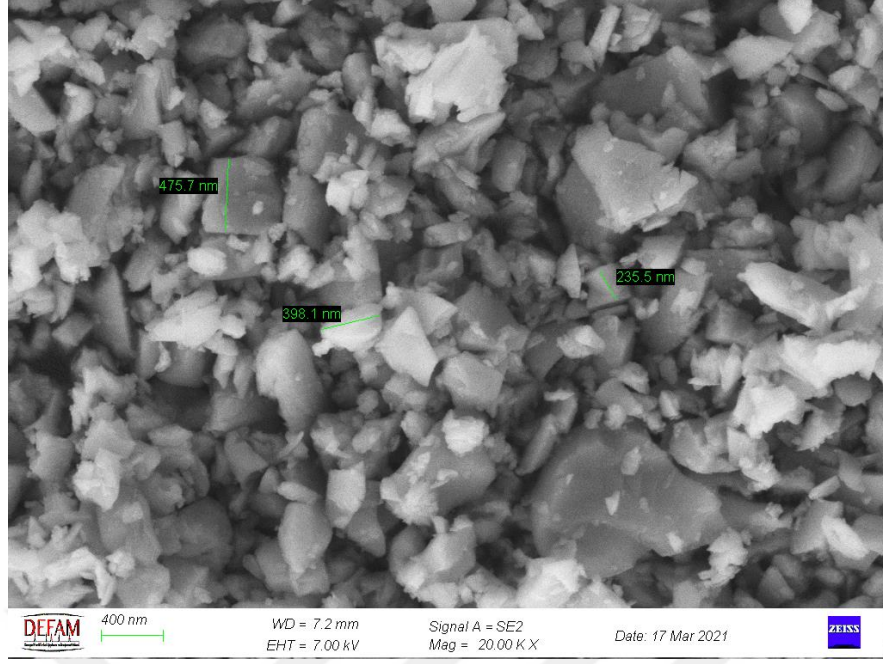
Şekil 28: Pigment görüntüsü



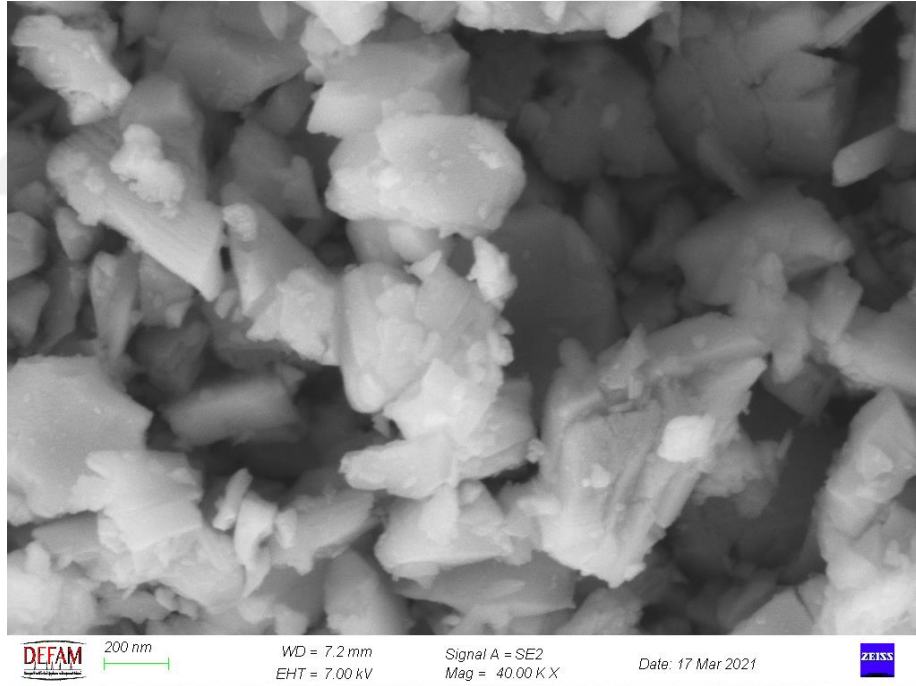
Şekil 29: kırmızı- kahve dijital baskı mürekkebinin SEM görüntüsü (10 µ)



Şekil 30: kırmızı- kahve dijital baskı mürekkebinin SEM görüntüsü (1 µ)



Şekil 31: kırmızı- kahve dijital baskı mürekkebinin SEM görüntüsü (400 nm)



Şekil 32: kırmızı- kahve dijital baskı mürekkebinin SEM görüntüsü (200 nm)

Kırmızı- kahve dijital baskı mürekkebin sem görüntüleri incelendiğinde tanecik boyutlarının 1 μ ile 400nm arasında olduğu gözlenmiştir.

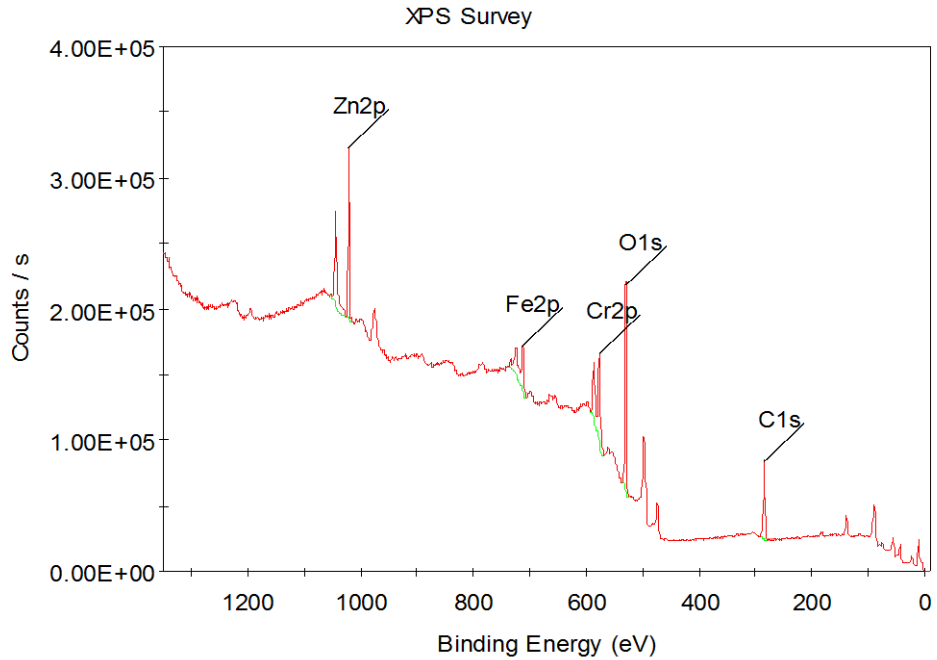
4.2. Kırmızı Kahve Pigmentin EDX analizi

Tablo 2: kırmızı-kahve pigmentin EDX analizi

element	ağırlık	atomik	hata
CK	56.09	71.50	6.60
OK	24.26	23.22	9.31
AlK	0.33	0.19	7.43
CrK	5.51	1.62	3.61
FeK	5.82	1.60	4.03
ZnK	7.99	1.87	5.63

EDX analizi aynı pigment için aşağıda verilmiştir. Bu analize göre temel O ve C atomlarına ilaveten Cr, Fe ve Zn elementleri saptanmıştır. İlaveten az miktarda Alüminyum varlığı da saptanmıştır. Bu da pigmentin FeZnCrOx türü seramik pigment olduğunu ortaya koymaktadır. Buna destek olarak XPS analizleri aşağıda verilmektedir. Surve analizi sonrası atomik analiz ve daha sonra elementel analizler verilmektedir.

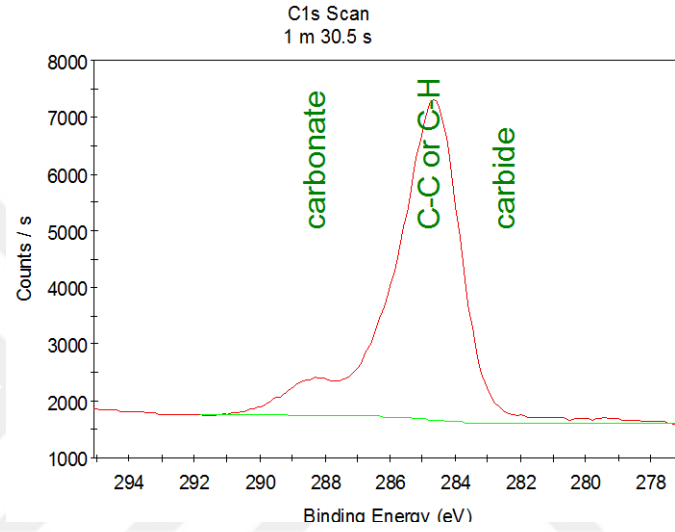
4.3. Kahverengi dijital baskı boyasının XPS analizi



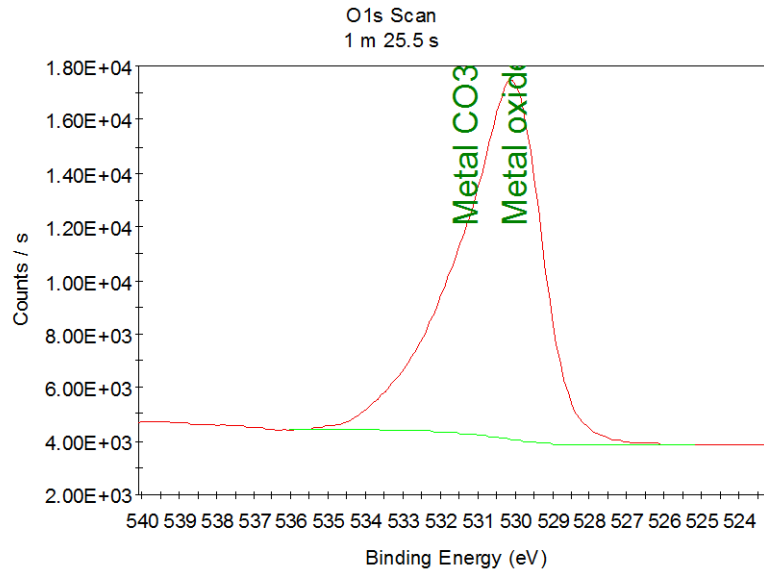
Şekil 33: Kırmızı-kahverengi dijital baskı boyasının XPS analizi

Tablo 3: Kırmızı-kahverengi dijital baskı boyasının XPS analizi

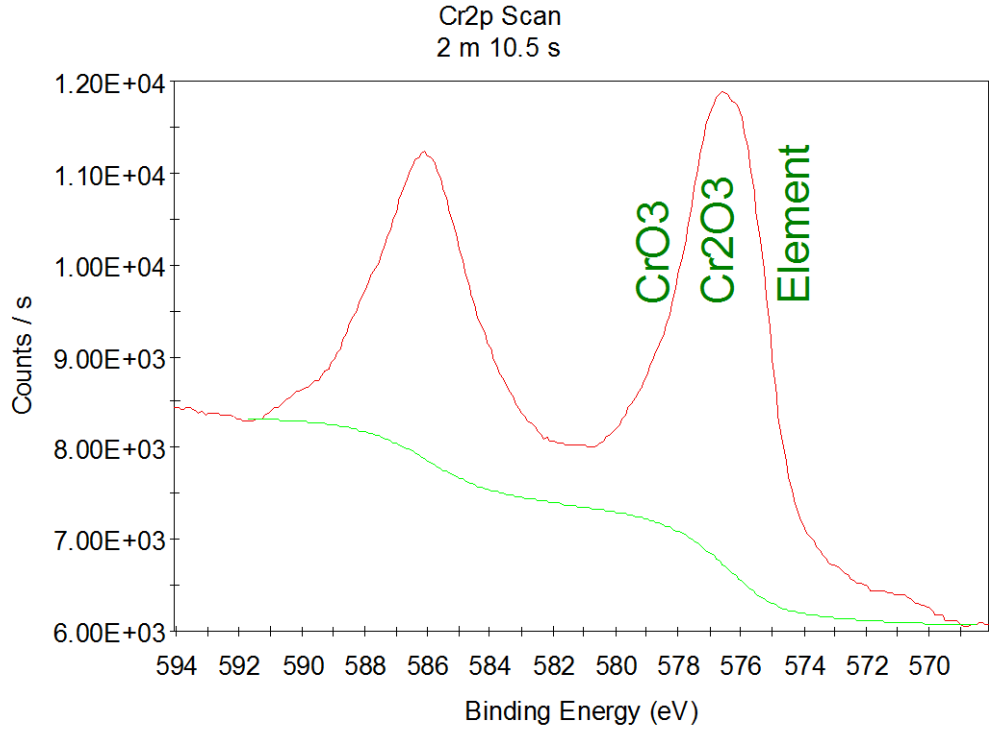
<i>Name</i>	<i>Peak BE</i>	<i>FWHM eV</i>	<i>Area (P) CPS.eV</i>	<i>Weight %</i>	<i>Q</i>
Zn2p	1021.48	1.65	743539.56	22.58	1
O1s	530.89	3.01	527560.40	25.70	1
Cr2p	577.00	3.79	513365.35	20.65	1
C1s	285.13	2.88	184160.57	16.29	1
Fe2p	712.07	4.79	370264.04	14.78	1



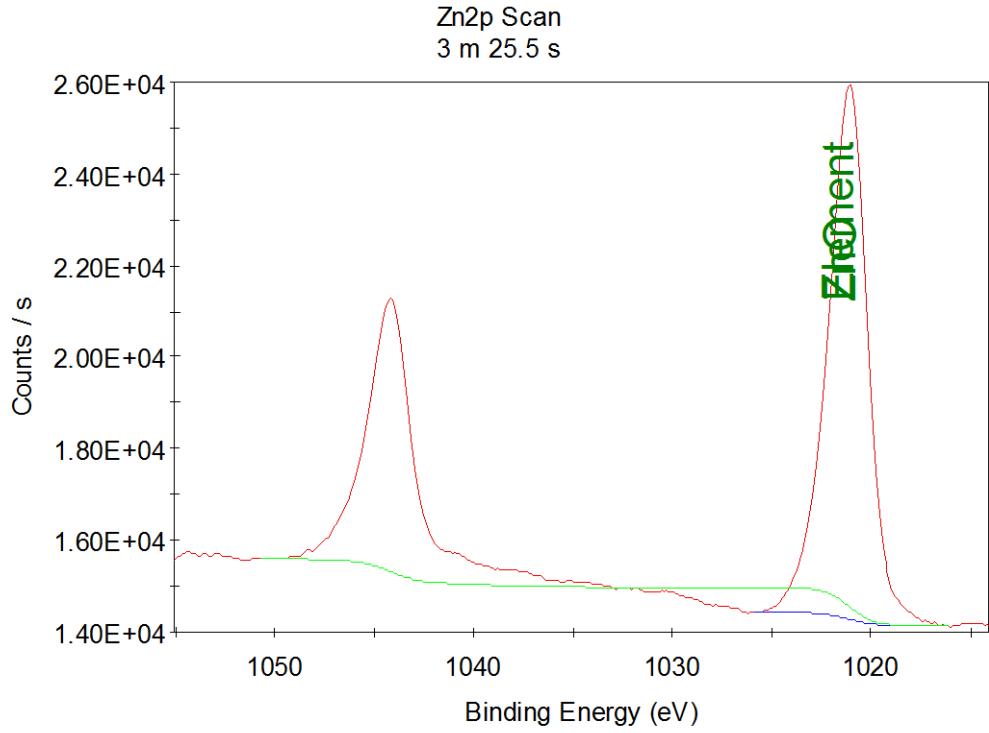
Şekil 34:Kırmızı-kahverengi dijital baskı boyasında XPS analizi ile C elementinin analizi



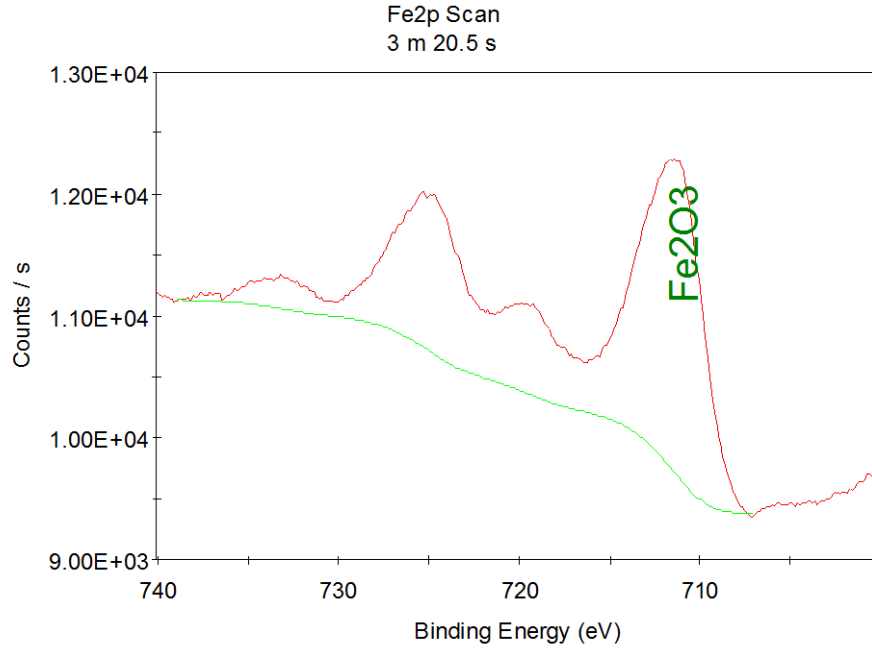
Şekil 35:Kırmızı-kahverengi dijital baskı boyasında XPS analizi ile O elementinin analizi



Şekil 36: Kırmızı-kahverengi dijital baskı boyasında XPS analizi ile Cr elementinin analizi



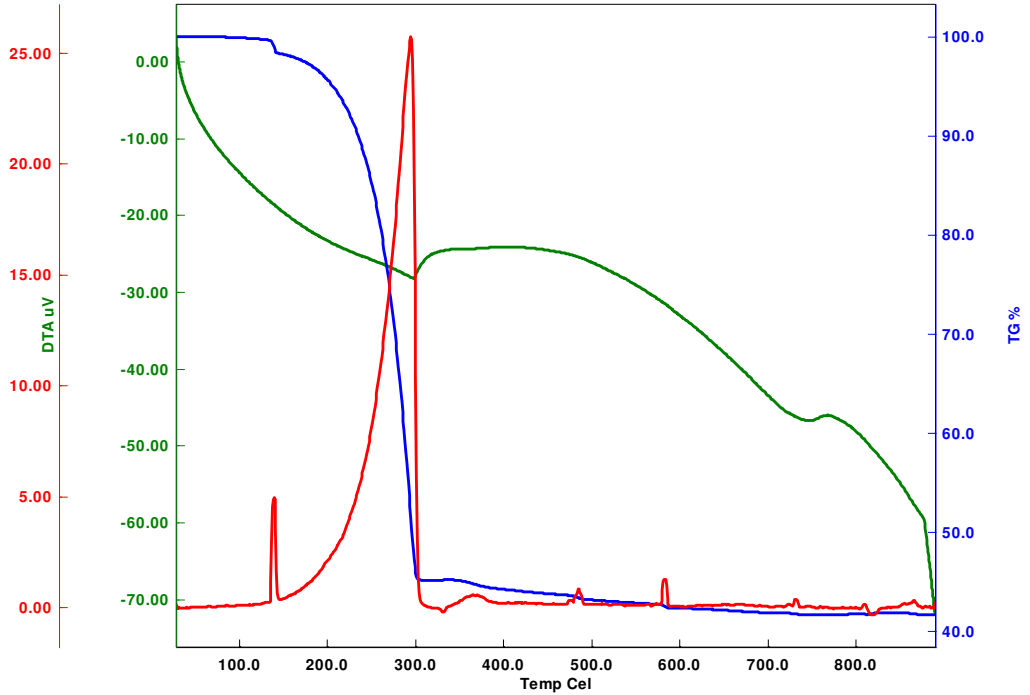
Şekil 37: Kırmızı-kahverengi dijital baskı boyasında XPS analizi ile Zn elementinin analizi



Şekil 38: Kırmızı-kahverengi dijital baskı boyasında XPS analizi ile Fe elementinin analizi

XPS analizi EDX analizini açık bir şekilde desteklemektedir. Sonuç olarak pigmentin FeZnCrOx [52] türü kırmızı kahverengi pigment olduğu açık bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

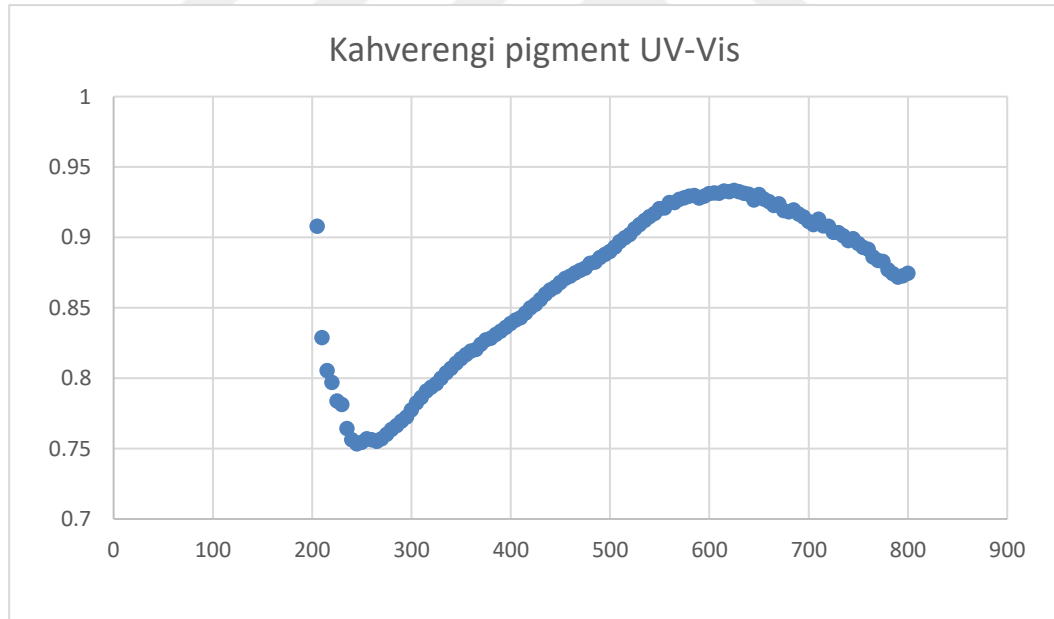
4.4. Kırmızı Kahve dijital baskı mürekkebinin TG/DTA grafiği



Şekil 39: Kırmızı-kahve dijital baskı mürekkebinin TG/DTA grafiği

Kahve-kırmızı renkli baskı mürekkebinin termal özellikleri yaklaşık olarak 3 kısımda ağırlık kaybı göstermektedir. İlk olarak 100-150°C civarında başlayan küçük bir azalma düşük kaynama noktalı solvent ve su olabilecek bir solventi haber verir. Ayrıca 150C den başlayarak 300°C civarına dek devam eden ve muhtemelen bütün solventin ve uçucu bileşiklerle beraber yine kolay uzaklaşan karbon bazlı yapıların kaybı gerçekleşmektedir. İlk kısımda %2 lik bir ağırlık kaybı mevcut iken ikinci kısımda ise yaklaşık olarak %48 lik bir ağırlık kaybı gözlenmektedir. Ayrıca ikinci kısımdaki sonuçlar sarı pigmente nazaran daha yüksek bir termal dayanımı göstermektedir. 300°C den yaklaşık 800°C ye dek %8 lik başka bir kayıpta ikinci kısımda henüz gerçekleşmeyen ve uzaklaşan veya okside olabilecek yapıların olduğu, karbonizasyonun gerçekleştiği üçüncü bir aralık ortaya koymaktadır. Sonuç olarak yaklaşık %58 lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. Dolayısı ile katı oran bu pigment için çok daha fazla gözükmektedir.

4.5. Kırmızı Kahve dijital baskı mürekkebinin UV-VİS grafiği

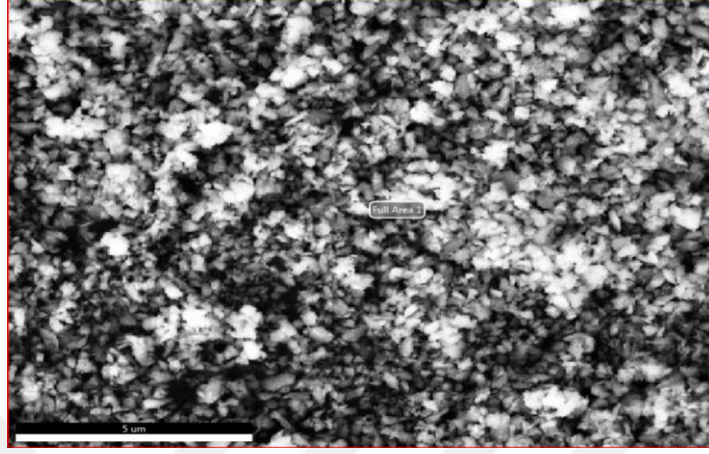


Şekil 40: Kırmızı-kahve dijital baskı mürekkebinin UV-VİS grafiği

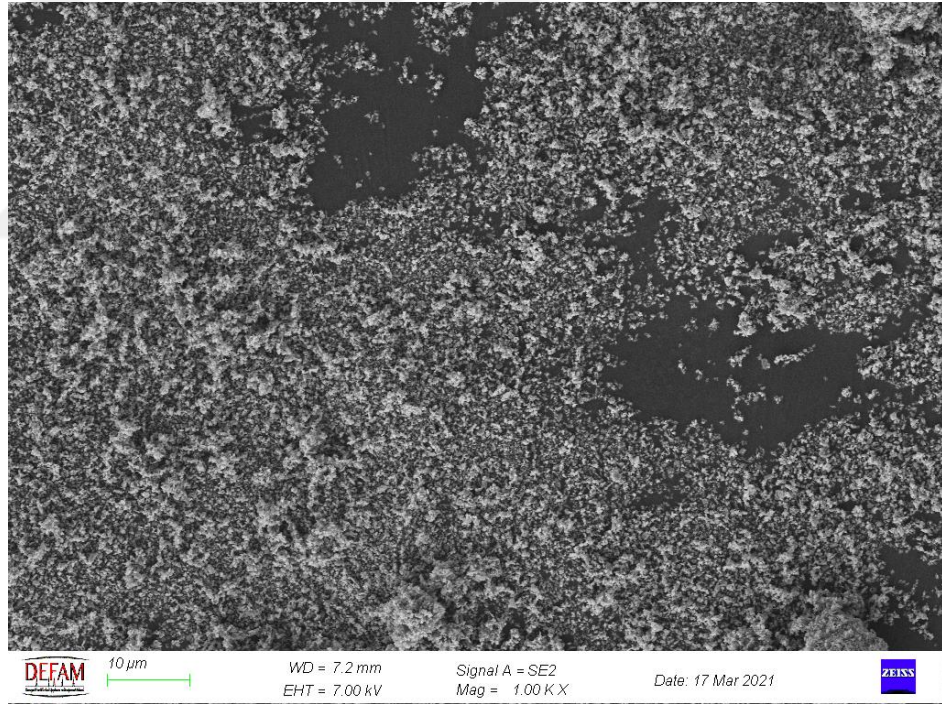
Pigmentlerin ve kullanılan formülasyonların optik özelliklerinin incelenmesi için UV-Vis spektroskopisi kullanılmıştır. Bu spektroskopi tekniği özellikle yapıda herhangi bir absorpsiyon yapıcı malzeme mevcutsa bunun ortaya konulmasında önem göstermektedir. Pigment koyu kırmızı kahverengi olduğu için UV-Vis spektrumunda alınan sonuçta bu renge yakın bölgede bir absorpsiyon piki

beklenmektedir. Ölçülen örnek genel olarak etanol içinde seyreltilerek ve kör solüsyon olarak da aynı solvent kullanılarak elde edilmiştir. 609-610 nm civarında geniş bir pik göstermektedir.

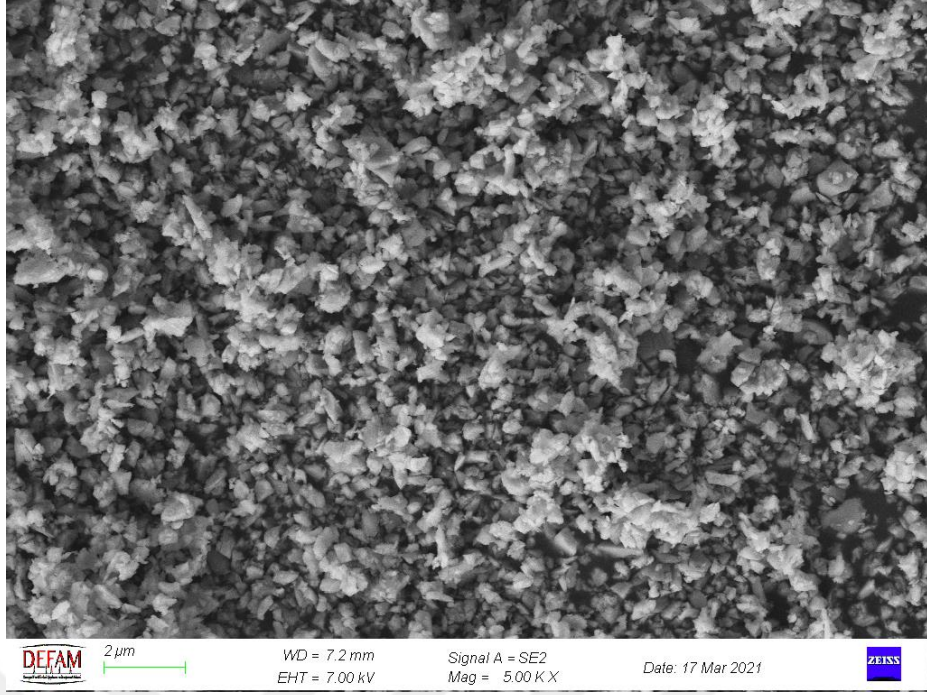
4.6. Sarı Dijital Mürekkebin Sem Analizi



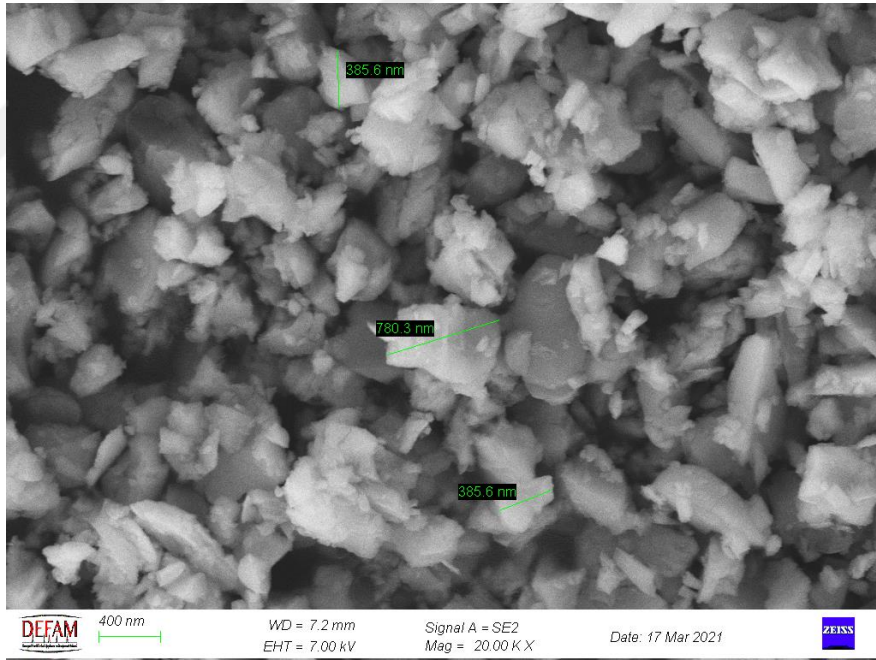
Şekil 41: Sarı dijital mürekkebin SEM analizi



Şekil 42: Sarı dijital baskı mürekkebinin SEM görüntüsü (10 µ)



Şekil 43: Sarı dijital baskı mürekkebinin SEM görüntüsü (2 μ)



Şekil 44: Sarı dijital baskı mürekkebinin SEM görüntüsü (400 nm)

Sarı dijital baskı mürekkebin SEM görüntüleri incelendiğinde tancik boyutlarının 1 μ ile 780 nm arasında olduğu gözlenmiştir.

Benzer şekilde sarı pigment analizi EDX ile ve SEM ile gerçekleştirildiğinde bazen benzerlik gösteren detaylar açığa çıkmaktadır. Partiküller genellikle belirli bir

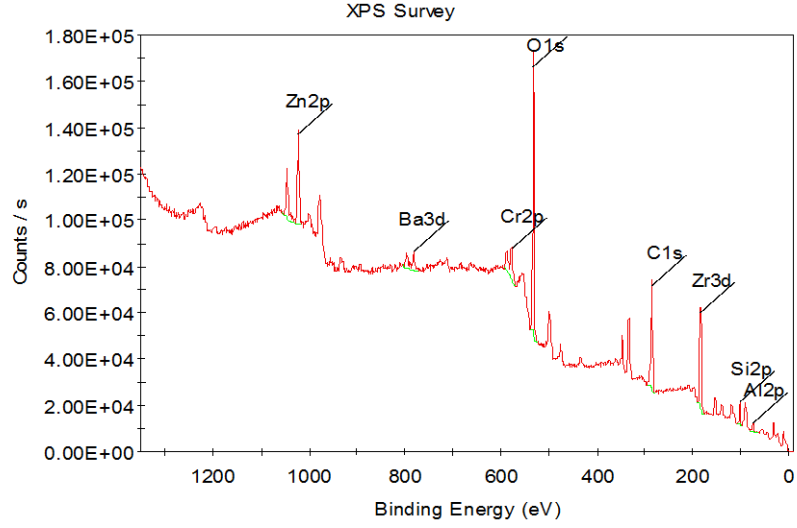
düzene ait olmayan şekillere aittir. Ayrıca boyut olarak 500- 600 nm civarı boyutun daha yüksek bir frekansa sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca partiküllerin aglomerasyon dışında oldukça iyi bir dağılım gösterdiği gözlenmektedir. 1 mikron civarında partiküllerin varlığı da SEM resimleri ile tanımlanabilmektedir. Dolayısı ile monodispersite miktarı az olmakla birlikte partiküllerin boyutlarının 1 mikrondan çok fazla yüksek olmaması pigment olarak kullanım esnasında büyük avantaj sağlayacaktır. Farklı iki boyuttaki SEM resimleri ortaya konan bütün bu farklılıkları açık bir şekilde sergilemektedir.

4.7. Sarı Dijital Mürekkep EDX analizi

Tablo 4. Sarı dijital mürekkep EDX analizi

Element	Ağırlık	Atomik	Hata
CK	25.41	42.33	10.84
OK	33.93	42.42	9.22
AlK	3.7	2.74	7.31
SiK	5.39	3.84	5.86
ZrK	12.04	2.64	4.9
PrK	2.46	0.35	24.38
CrK	3.4	1.31	9.67
FeK	3.63	1.3	10.6
ZnK	10.04	3.07	10.14

Sonuç olarak sarı pigmentin formülasyonunu (Pr-Ba-Cd)-ZrSiO₄ [52] (Praseodim-Baryum-Kadmiyum)-Zirkonyum silikat şeklinde olduğu ortaya konmaktadır. Bu pigment parlak sarı seramik pigmenti şeklinde tanınmaktadır. XPS survey ve atomik analizi de bu formülasyonu tanımlamaktadır. İlginç bir şekilde EDX PR elementi gösterirken XPS Ba elementi göstermektedir. Muhtemelen XPS analizi doğru olduğundan ve survey harici yüksek çözünürlüklü atomik analizde saptandığından Ba içerikli bir zirkonyum silikat olması daha mantıklıdır.



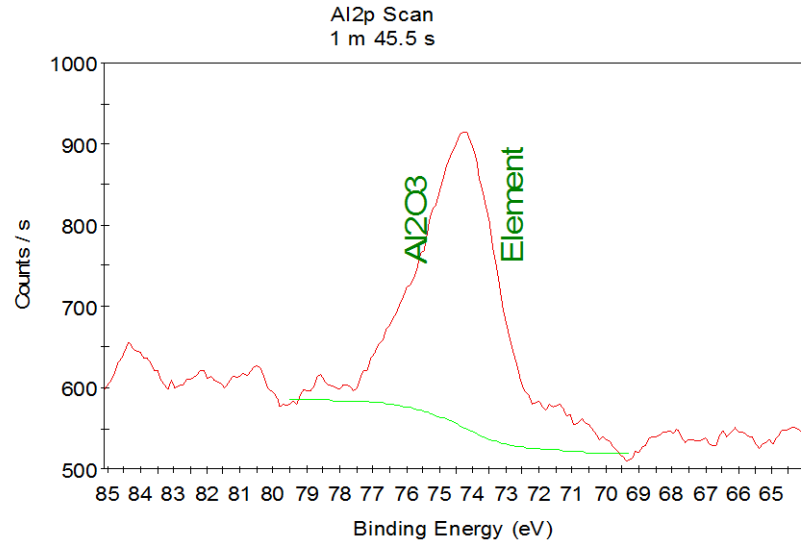
Şekil 45: Sarı dijital baskı boyasının XPS analizi

Tablo 5: Sarı dijital baskı boyasının XPS analizi

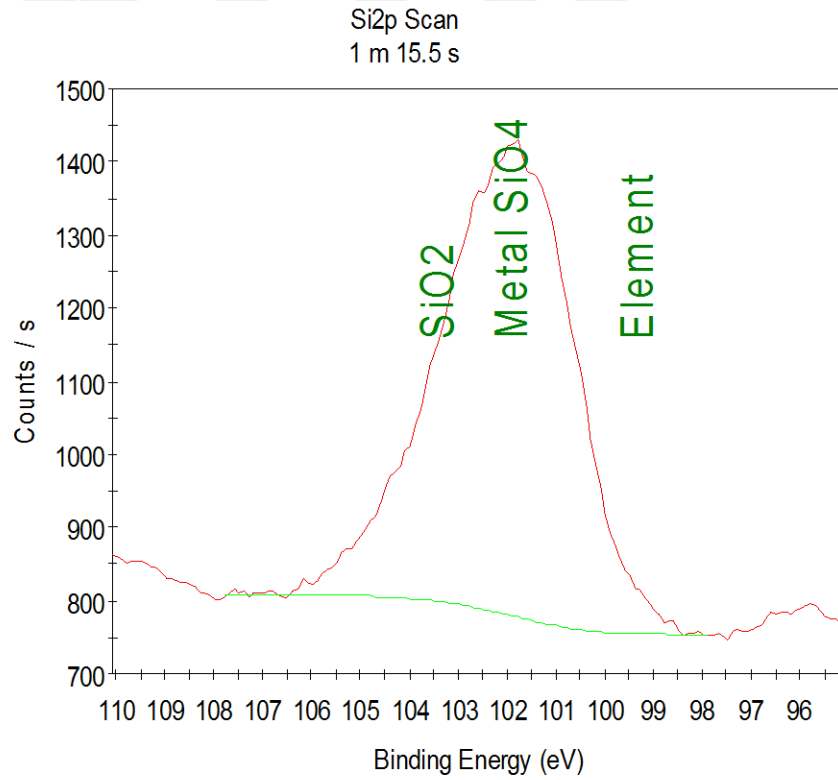
<i>Name</i>	<i>Peak BE</i>	<i>FWHM eV</i>	<i>Area (P) CPS.eV</i>	<i>Weight %</i>	<i>Q</i>
O1s	531.54	3.97	511160.38	29.92	1
Zn2p	1022.27	3.62	272183.66	9.94	1
C1s	285.38	3.49	184277.21	19.58	1
Zr3d	183.65	4.65	204059.45	17.13	1
Si2p	102.12	3.22	32390.07	8.01	1
Al2p	74.45	1.92	15199.02	5.72	1
Ba3d	781.19	4.77	97479.12	3.35	1
Cr2p	577.50	4.28	131340.00	6.35	1

Elementel analizde Al, C, Zn ve O atomları da belirtilmiştir. Ancak PR atomunun olmaması elde edilen Zr silikat bileşiğinin Ba ile desteklendiği fikrini destekler. Bu da EDX datasını bir miktar değiştirmektedir. Bazı metallerle destekli veya doplu Çinko kromat ile diğer oksitlerin birleşimi saptanmıştır.

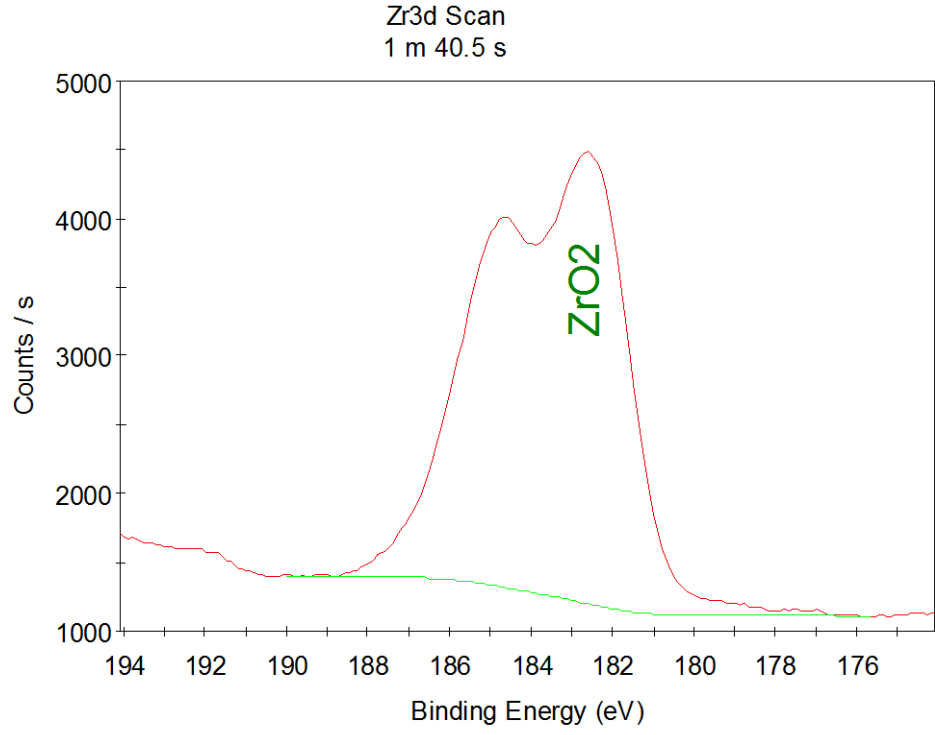
4.8. Sarı dijital baskı boyasının XPS analizi



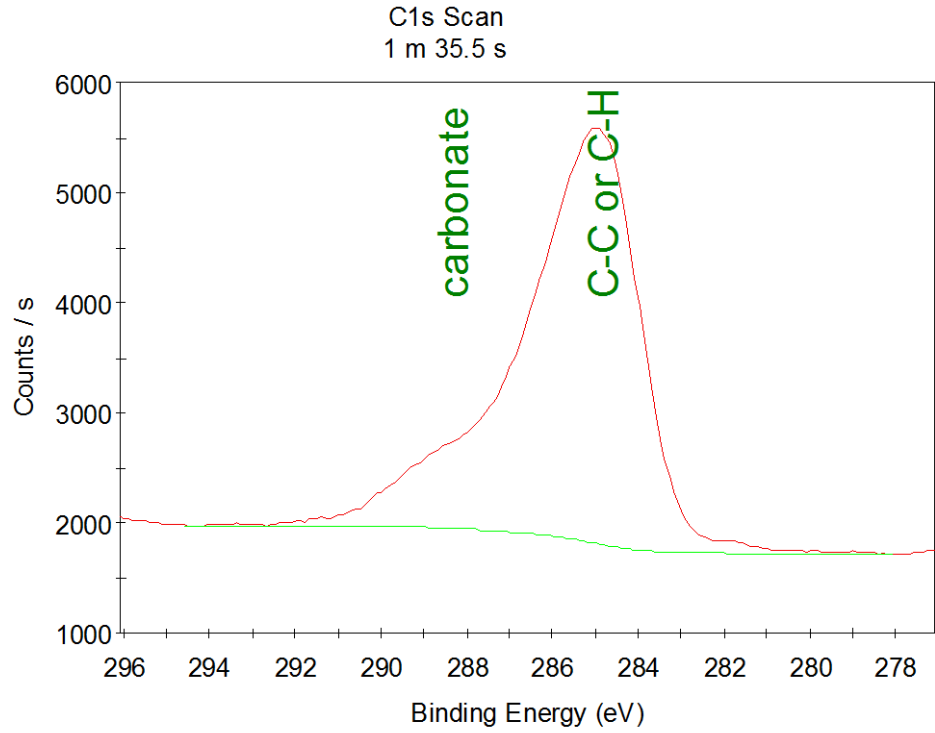
Şekil 46: Sarı dijital baskı boyasında XPS analizi ile Al₂O₃ elementinin analizi



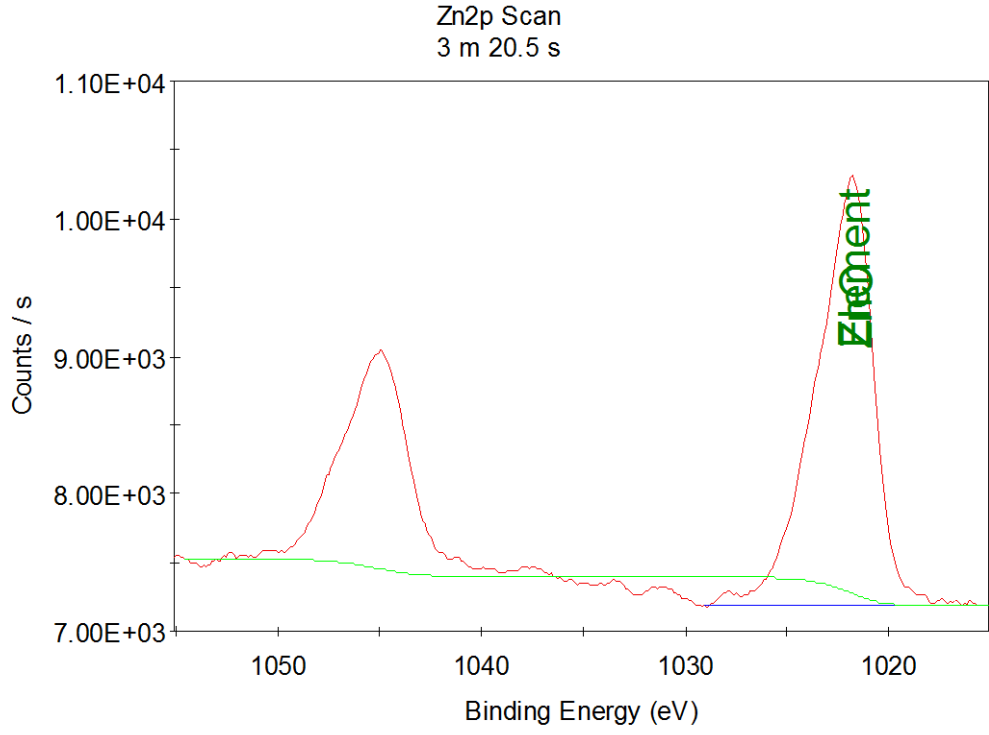
Şekil 47: Sarı dijital baskı boyasında XPS analizi ile SiO₂ elementinin analizi



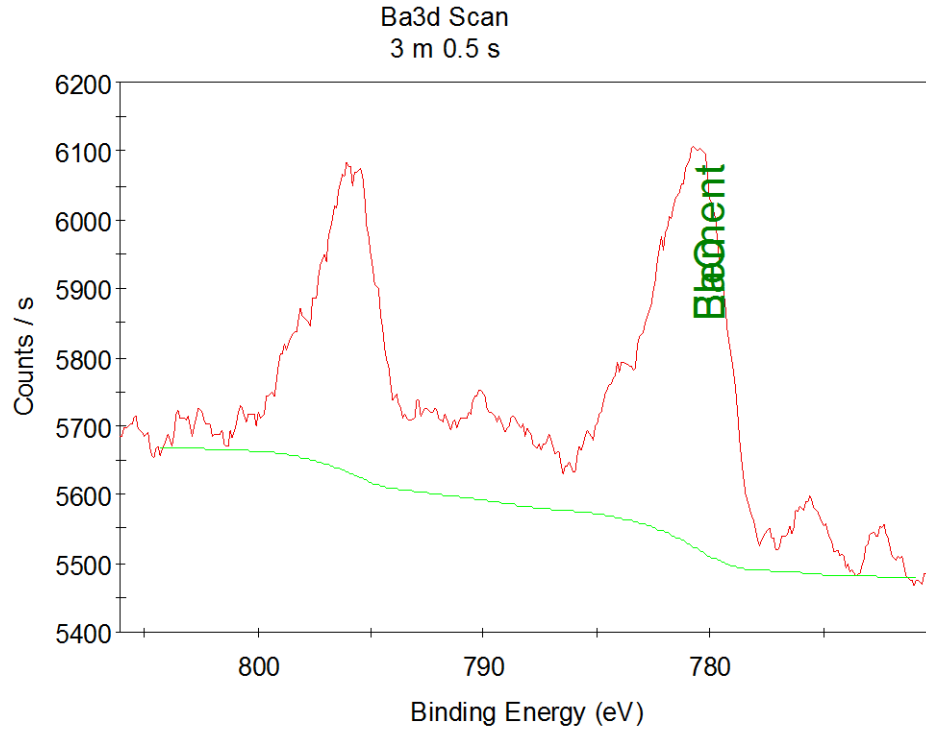
Şekil 48: Sarı dijital baskı boyasında XPS analizi ile Zr_2O_2 elementinin analizi



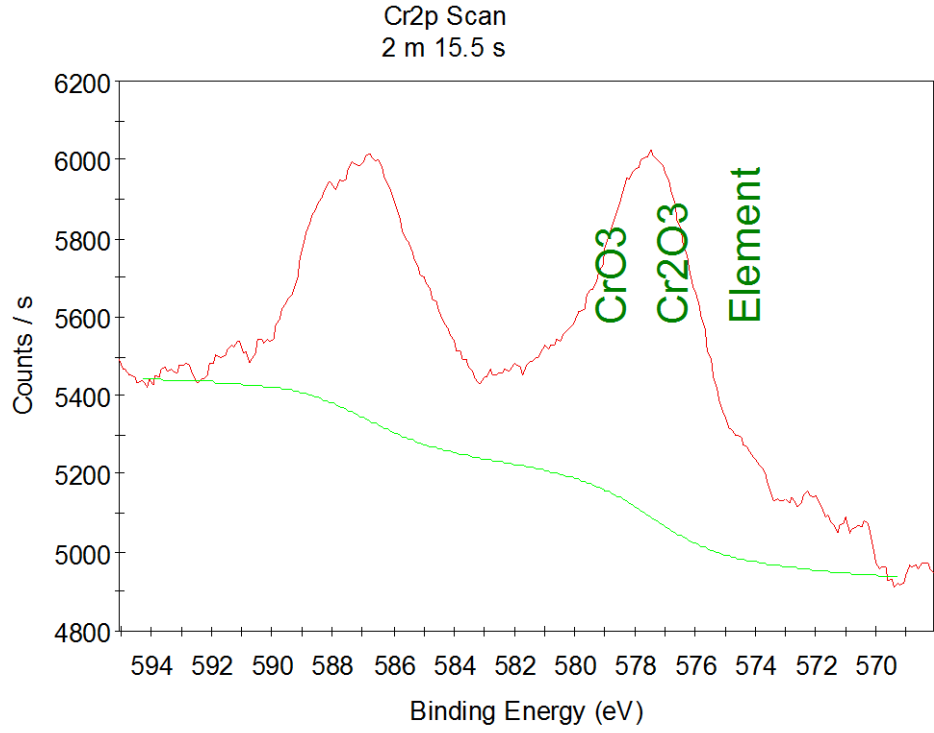
Şekil 49: Sarı dijital baskı boyasında XPS analizi ile C elementinin analizi



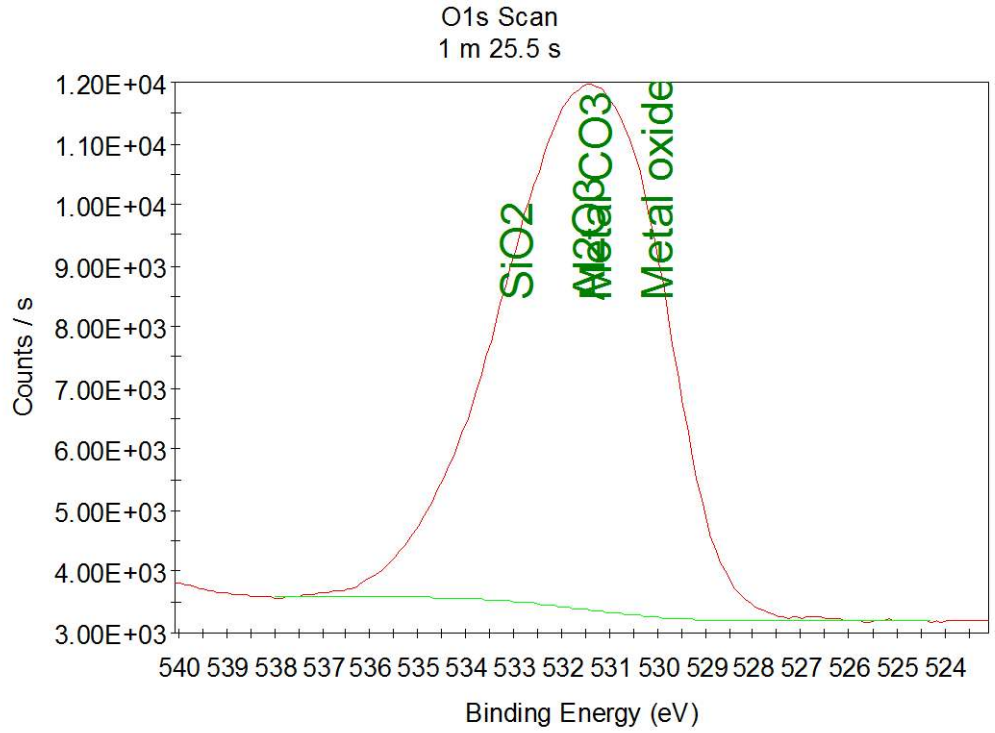
Şekil 50: Sarı dijital baskı boyasında XPS analizi ile ZnO elementinin analizi



Şekil 51: Sarı dijital baskı boyasında XPS analizi ile Ba elementinin analizi

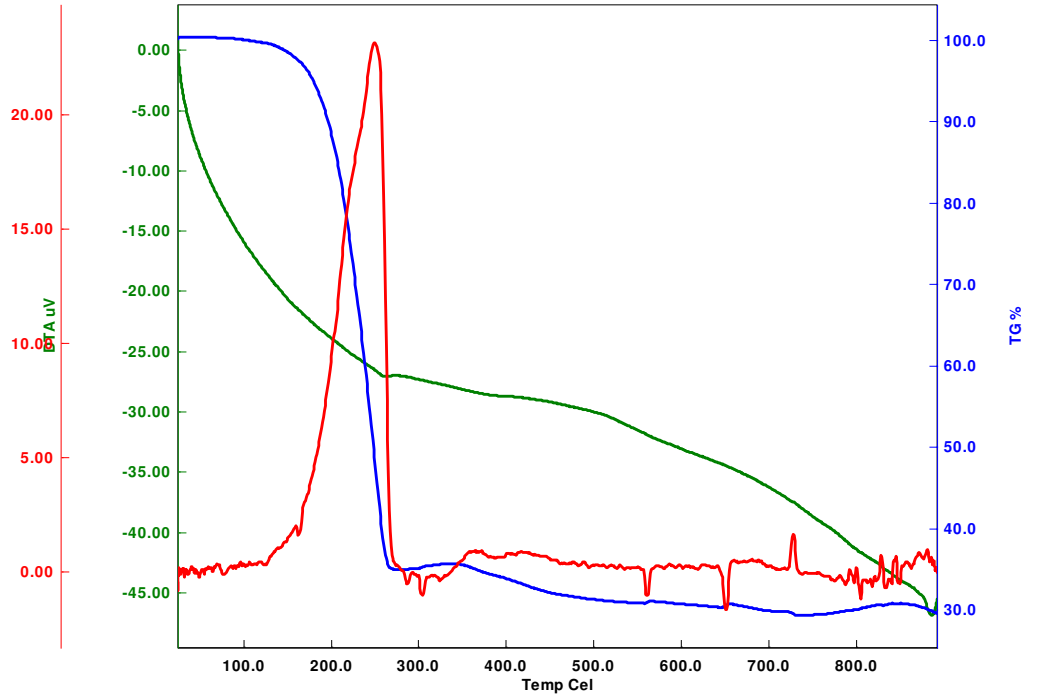


Şekil 52: Sarı dijital baskı boyalarında XPS analizi ile Cr elementinin analizi



Şekil 53: Sarı dijital baskı boyasında XPS analizi ile O elementinin analizi

4.9. Sarı dijital baskı mürekkebinin TG/DTA grafiği

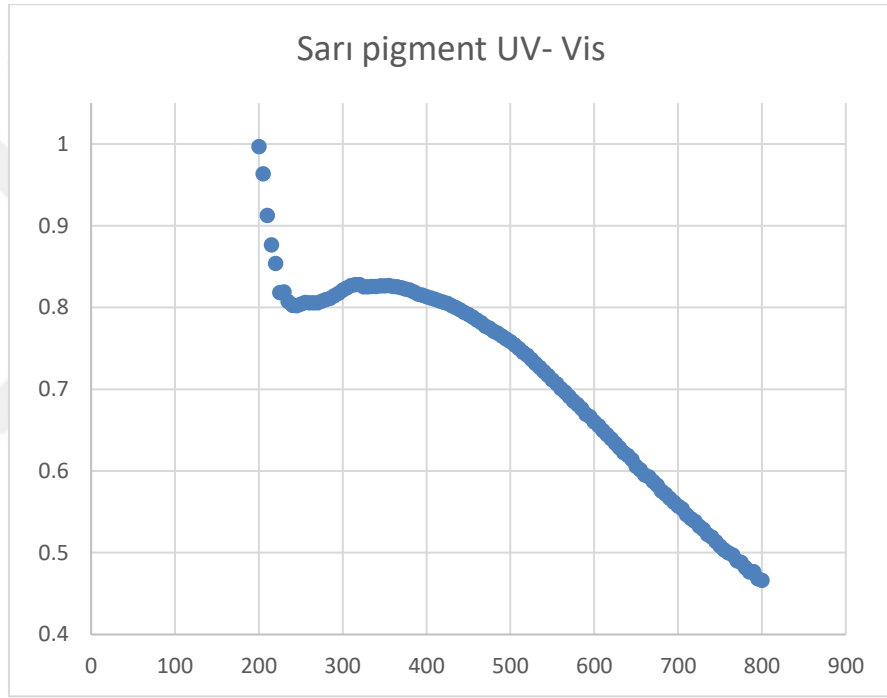


Şekil 54: Sarı dijital baskı mürekkebinin TG/DTA grafiği

Sarı renkli mürekkebin termal özellikleri incelendiğinde yaklaşık olarak 3 kısımda ağırlık kaybı gösterdiği tespit edilmiştir. İlk olarak 150°C civarında başlayan ve 270°C civarına dek devam eden ve muhtemelen bütün solventin ve uçucu bileşiklerle beraber kolay uzaklaşan karbon bazlı yapıların kaybı gerçekleşmektedir. Yaklaşık olarak tüm kütlenin %65' i kütlesek olarak uzaklaştırılmıştır. Daha sonra 270°C civarında başlayan ikinci kütle kaybı 580°C sıcaklığında dek devam etmektedir. Burada da ilk aşamada uzaklaşmayan ve daha güçlü bağlarla bağlı organik yapıların yanarak ve okside olarak uzaklaşması gözlenmektedir. Total olarak %4-5 aralığında ilave bir kütle kaybı gözlenmektedir. Bu sıcaklıktan sonra görülen ve oksitlenme olarak isimlendirilebilecek işlemler sonrası inişli çıkışlı bir TGA grafiği saptanmaktadır. Özellikle 800°C sonrası bir kütle artışı bu oksitlenmenin sonucu olarak gözlenmektedir. Yapının formülasyonunda var olan metalik yapıların sıcaklığın bir sebebi olarak oksidasyona uğrayacakları ve ağırlık artışına sebep olabilecekleri ortaya konulmaktadır. Totalde %70 lik bir ağırlık kaybı olmaktadır. Bu şekilde pigment formülasyonunda katı oranın %30 civarında olduğu ortaya konulmaktadır.

4.10. Sarı dijital baskı mürekkebinin UV-VİS grafiği

Sarı renkli pigment için yapılan aynı çalışmada pigment etanol solventi ile seyreltilerek UV- Vis spektroskopisi taraması gerçekleştirilmiştir. Bu tarama için her iki pigmentte 200-800 nm aralığında çalışılmıştır. Özellikle 400 nm ve altında UV bölgesi absorpsiyonu gerçekleştiğinden dolayı buralarda açık renkli pigment için 350 nm den başlayan ve 500 nm'ye dek uzanan yayvan bir pik gözlenmektedir. Açıkçası sarı renkli bir pigment olan bu malzemenin görünür bölgedeki bu aralıkta benzer bir göstermesi beklendiğinden uygun olarak görülmüştür.



Şekil 50:Sarı dijital baskı mürekkebinin UV-VİS grafiği

5. TARTIŞMA

Yapılan çalışma sonucunda kırmızı-kahve dijital baskı mürekkebin EDX analizine göre Zn elementi ağırlıkça % 17,67 iken, XPS analizine göre ağırlıkça 22,58 dir. Fe elementi EDX ve XPS analizlerinde yaklaşık değerler çıkmıştır. Cr elementi EDX analizinde ağırlıkça % 12,85 çıkmasına rağmen XPS analizinde ağırlıkça % 20,65 çıkmıştır. Son olarak O elementi EDX analizinde ağırlıkça % 29,82 iken, XPS analizinde ağırlıkça % 25,70 çıkmıştır.

Sarı dijital baskı mürekkebinin EDX analizine göre Zn elementi EDX analizinde ve XPS analizinde de yaklaşık değerler olduğu gözlenmiştir. Dijital baskı mürekkebinde Fe, Pr elementleri XPS analizlerinde gözlenmesine rağmen EDX analizinde gözlenmemiştir. Ba elementi de EDX analizinde gözlenmesine rağmen XPS analizinde gözlenmemiştir. XRS analizinde büyük partiküllerin geniş dağılımı ve baskınlığı nedeniyle daha küçük partiküllerin yapısal ayrıntıları hakkında sonuç alınamamıştır. [53] Zn, Cr, Al elementleri her iki analizde de birbirlerine yakın değerlerdedir. Ancak Zr elementi XPS analizinde ağırlıkça % 12.04 olmasına rağmen EDX analizinde % 17,13'tür. Si elementi de XPS analizinde % 5,39 iken EDX analizinde 8,01'dir. Son olarak O elementi XPS analizinde % 33,93 iken EDX analizinde % 29,92 değerlerde çıkmıştır. XPS analizi sadece yüzey ile ilgili olduğu ve derinlik ile ilgili problem olabileceğinden EDX ise toplanan elektron sayılarının önceden belirlenmiş formülasyonla çalışması sonucu ikisi arasında farklılıklar olması doğaldır. EDX analizinde detektöre gelen elektron yoğunluğunu formüle koyup tahmini sonuçlar elde ettiğimiz için XPS analizi EDX analizine göre daha hassas bir yöntemdir. Dijital baskı boyalarının formülasyonunu belirlemek için ICP-MS standard hazırlama problemi olacağından ve XRF analizi için de hem sıvı içerikli örnek olduğu için hem de XPS analizlerinde sonuçları ve elementleri verdiği için bu iki analiz kullanılmamıştır.

Bunlara ilaveten UV-Vis spektroskopisi ve TG-DTA analizleri pigmentlerin optik absorpsiyon özelliklerini ortaya koymakla birlikte uçucu maddeler ve bozunan maddeler uzaklaştıktan sonra pigment formülasyonlarındaki katı madde miktarlarını da ortaya koymaktadır. Bu şekilde kahverengi-kırmızı formülasyonda daha fazla katı madde olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak EDX ve XPS analizleri incelendiğinde sarı dijital baskı mürekkebin muhtemel formülünün (Pr-Ba-Cd)-ZrSiO₄ ve kırmızı kahve dijital baskı mürekkebin ise FeZnCrOx olduğu düşünülmektedir. [52]

Dijital baskı mürekkeplerin optik özellikleri partikül boyutları ile ilişkilidir ve mürekkeplerin partikül boyutu azaldıkça ışık absorpsiyonları artar. Baskı kalitesinin verimli olması için partikül boyutlarının mikron altı ve nano boyutta olması gereklidir. SEM analizleri incelendiğinde kırmızı-kahve ve sarı renkli dijital baskı mürekkepler için partikül boyutları 400 nm ile 1 mikron arasında değişmektedir. Bu mürekkepler dijital baskı teknolojisi için verimli mürekkepler olduğu gözlenmiştir.

- UV-Vis spektroskopisi ve TG-DTA analizlerine göre kırmızı-kahve dijital baskı boyasında sarıya göre daha fazla katı maddeler bulunmaktadır.
- EDX ve XPS analizlerine göre sarı dijital baskı boyasının formülü (Pr-Ba-Cd)-ZrSiO₄ Praseodim sarısı ve kırmızı kahve dijital baskı mürekkebin ise FeZnCrOx olduğu gözlemlenmiştir.
- SEM analizleri incelendiğinde her iki dijital baskı boyasının da tanecik boyutu 400 nm ile 1 mikron arasındadır.

Yapılan bu çalışmada; Ülkemizde seramik sektöründe yaygın olarak kullanılan ve yurt dışından temin edilen dijital baskı mürekkeplerinin yapıları karakterize edilip aydınlatılmış olup bu mürekkeplerin sol-gel yöntemi ile üretilbileceği öngörülmüştür. Sol-gel yönteminde ilk olarak çözelti hazırlanır, daha sonra jelleştirilir ve çözücü sistemden uzaklaştırılarak kompozit malzemeler üretilmektedir.

6. KAYNAKLAR

- 1 Çavdar G.,Sevim S., Kahraman D., Günümüz Seramik Endüstrisinde Ve Artistik Seramik Yüzeylerde Kullanılan Baskı Tekniklerinden Örnekler, Sanat ve Tasarım Dergisi, 2013, 1-16
- 2 Pan, Z., Wang, Y., Haung, H., Ling, Z., Dai, Y., & Ke, S.,Recent development on preparation of ceramicinks in ink-jet printing. Ceramics International,2015, 41, 12515–12528.
- 3 Seramik Hammaddeler <https://docs.google.com/presentation/d/1nFkwkiLPsPUd2qzZ4u70E6zufZFJXwWft6wbtoWzvdY/htmlpresent> , Erişim tarihi: 21.11.2022
- 4 Seramik Hammaddeleri <https://docplayer.biz.tr/25745233-Seramik-hammaddeleri-doc-dr-fatih-caliskan.html>, Erişim tarihi: 21.11.2022
- 5 Malayoğlu U., Akar A., Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranan Kriterlerin İrdelenmesi, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu,21-22 Nisan 1195,İzmir, 125-134
- 6 Bayraktar, S. Ersayın,. Ö. Y. Gülsoy, Z. Ekmekçi, M. Can, Temel Seramik ve Cam Hammaddelerimizdeki (Feldispat, Kuvars ve Kaolin) Kalite Sorunları ve Çözüm Önerileri, Ş.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu,14-15 Ekim 1999, İzmir,22-33
- 7 Hatice G. B., Yıldırım R., Serigrafi Baskıda Gaze Boyutunun Baskı Kalitesine Etkisi,Uluslararası Sosyal Araştırmalar Dergisi, Nisan 2019, Doi:10.17719
- 8 Poyraz B., Pişmiş Seramik Atıkların Artistik Yüzeylerde Geri Dönüşümü Ve Çağdaş Seramik Sanatçısı David Binns, İnönü Üniversitesi Kültür ve Sanat Dergisi, 2018, 4(2):17-27
- 9 Aufschnaiter, N., “Durst - Direct Dijital Industrial Printing Technology: Development, productionprocessandadvantagesforindustrialceramictiledecoration,” ACIMAC Notebooks: Dijital Decoration of Ceramic Tiles, Acimac Sala, Modena, İtalya, 2002,28-38,

- 10 Koçak Özeskici Ş., Avcıoğlu C., Nükte M. Inkjet Dijital Baskı Teknolojisi İle Deneysel Seramik Karo Tasarımı Ve Uygulaması, Dumlupınar Üniversitesi sosyal Bilimler Dergisi, 2019, Doi: 668572,67-80
- 11 Yüngeviş H., Nano Boyutlu Co-Ferrit Pigmentlerinin Üretimi Ve Öğütme Prosesinin Pigment Özelliklerine Olan Etkisinin Belirlenmesi, Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 2012,12,(Yüksek Lisans Tezi)
- 12 Çavdar G., Yardımcı İ., Inkjet Printing System In The Tile Coating Industry, International Journal Of Social, 2022, 8,1-8
- 13 Hutchings, I., Inkjet printing for the decoration of ceramic tiles: technology and oppotunities,Qualicer 2010 (Ed: Malinov, O.), Castello, İspanya
- 14 Derby B., Additive manufacture of ceramics components by inkjet printing, Engineering, 2015, 1 (1): 113–123.
- 15 Watanabe O., Hibino T. Sakakibara M. Development Of An Ink-Jet Printing System For Ceramic Tile,Qualicer, 2012, LIXIL Corporation, Tokoname, Japan
- 16 Shlomo M., The Chemistry of Inkjet Inks The Hebrew University of Jerusalem, Israel, 2009, 319-338
- 17 Ragnetti, M., Ceramic inks for dijital decoration, Ceramic World Review, 2006, 68, 136-139
- 18 Mimani, T.,Ghosh, S. Combustion synthesis of cobalt pigments: blue and pink, Current Science, 2000, 78, 892-896
- 19 Lindqvist, U., Andersen, K., Fogden, A., Hakola, L., Hallstensson, K., Heilmann, J., Wallström, E. Ve Zhmud, B., Innovations in ink jet technology, Natt klinik Proje Raporu, No:01008, Finlandiya, 2003
- 20 Ergin, M.A., Ambalaj Hammaddelerinden Kağıt-Karton 99. Uluslararası Amb. Kongre Kitabı.,1999 171-176,
- 21 Spitfire 100 Extreme MildSolventPrinter
,<http://www.muellergraphics.com/LinkClick.aspx?>
- 22 Köknaroğlu Arslan Z., Keton/Aldehit Reçinelerinin Mürekkep Hazırlanmasında Kullanımı, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Ana Bilim Dalı, İstanbul 2015, (Yüksek Lisans Tezi)

- 23 Sönmez S., Ultraviyole flekso mürekkeplerin karboksimetil selüloz ve polivinil alkol ile kaplanmış kartonların basılabilirlikleri üzerindeki etkilerinin karşılaştırılması, Politeknik Dergisi, 2017, 20(4): 985-991
- 24 Organik Çözücülerin Toksik Etkileri, <https://avesis.istanbul.edu.tr/downloadfile?ezgi>, Erişim Tarihi: 23.11.2022
- 25 Boya Sektörü Hammaddeler, <https://www.turkchem.net/solventler.html>, Erişim Tarihi: 01.12.2022
- 26 N. Shreve, A. J. Brink ,(Çeviri A. İ. Çataltaş), Kimyasal Proses Endüstrileri I, Çeviri, İnkilap yayınevi, İstanbul,196,100-120
- 27 Kimya Teknolojisi
http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Pigmentler.pdf,
Erişim Tarihi: 10.12.2022
- 28 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 ScienceandTechnology, 8, 1093–1097, (1997).
- 29 Kalafat Z., Seramik Boyaları : Üretim ve Sırlar İle Uyumu, Seramik Sırları Semineri Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları No:7,1993, 110-135
- 30 Shaw, K., Ceramic Colours and Pottery Decoration, MaclarenandSons LTD., London, 1962, 196
- 31 Eppler, R.A.,“Glazes and Glass Coatings”, A.M.Ceramic Soc., Westerville, 2000, 132
- 32 Güngör, G.L., Seramik karoların dekorasyonu için su bazlı inkjet mürekkeplerinin geliştirilmesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir,2015, (Doktora Tezi)
- 33 Kingery, D.,Bowen, H.K., Uhlmann, D.R., “Introduction to Ceramics”, WileyPublication, USA, 1976, 1017
- 34 Gündüz, S. ve Kaçar, R., C-Mn-Al-V-N Mikro Alaşım Çeliğinde Çökelek Oluşumunun Soğuma Hızına, Ostenitleme Ve Temperleme Zamanına Bağlı Olarak Göstermiş Olduğu Değişim, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, I. Demir Çelik Sempozyumu, 3-5 Ekim 2001, Ereğli/Zonguldak, 705-712.
- 35 Shoyama, M., Hashimoto, K., “ Iron-zircon Pigments Prepared by the Sol-gel Method”, J. CeramicSoc., 1999, Japan
- 36 METE, Z., ve ÖZÇALIK G., Seramikte Kullanılan Doğal Demir

- Renklendiricileri, Seramik Sırları Semineri Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği Yayınları, No: 18,1998 , 96-111.
- 37 Çalışkan Güneş P.,Renk Veren Oksitlerle Geliştirilen ‘Stoneware’ Sır Araştırmaları,Sanat, Tasarım ve Bilim Dergisi, Yaz 2015, 14, 135-142
- 38 Fraser, H. (1998). Glazes For The Craft Potter. London: A&B Black Ltd
- 39 Rhodes, D.,Clay and Glazes For The Potter, A.M.Ceramic Soc, London:Krause Publications, Lola, Wisconsin, 1998, 160
- 40 Uzuner O. Seramik Çamurlarının Renklendirilmesi ve Renkli Seramik Çamurlarıyla Şekillendirme Aşamasında Yapılan Dekor Yöntemleri, Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Eskişehir, 1998 (Yayımlanmamış Sanatta Yeterlik Tezi) .
- 41 Küçük İ., Kromit Ve Limonit Cevherlerinden Pigment Üretimi, Karakterizasyonu Ve Uygulaması, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 2001 (Yüksek Lisans Tezi)
- 42 Önder Er Ç., Seramik Sanatında Mermer Tekniği, Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü,Eskişehir, 2004, (Yüksek Lisans Tezi)
- 43 Arcasoy A., Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Anasanat Dalı Yayınları, No:2, İstanbul, 1983.
- 44 Varışlı, S.,Ö, Yer Karosu Seramik Sır Bileşimlerinin Dijital Mürekkep Performansına Etkisi, Süleyman Demirel Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2019,(Yüksek Lisans Tezi)
- 45 Yang, H., Orefuwa, S., Goudy, A.,Study of mechano chemical synthesis in the formation of the metal–organic framework Cu₃(BTC)₂ for hydrogen storage. Microporous and Mesoporous Materials,2011, 143, 37– 45.
- 46 Küçükoğlu E., Kahverengi Pigmentlerin İnkjet Mürekkepleri İçin Öğütülmesi Ve Karakterizasyonu, Anadolu Üniversitesi, İleri Teknolojileri Ana Bilim Dalı, 2014, Eskişehir, (Yüksek Lisans Tezi)
- 47 J. Goldstein,Newbury E. D., Micheal R. J., Ritchie N. WM, Scott J. H., Sevinç D.C., Scanning Electron Microscopyand X-ray Microanalysis, Springer, Boston MA, 2003, 273-339
- 48 Taramalı elektron mikroskobu, <http://www.eng-atoms.msm.cam.ac.uk/RoyalSocDemos/SEM>, Erişim Tarihi: 01.12.2022
- 49 Uslu, İ., X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile Yüzey Analizi,

https://www.academia.edu/1748531/XI%C5%9F%C4%B1n%C4%B1_Fotoelektron_Spektroskopisi_XPS_ile_Y%C3%BCzey_Analizi

- 50 Açıkgöz Ş., Su Örneklerinde Organik Reaktifler ve UV-VİS Spektrofotometre Kullanarak Metal Tayini İçin Bir Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikro ekstraksiyon Yöntemi Geliştirme, T.C. Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Yozgat, 2014,(Yüksek Lisans Tezi)
- 51 Termal Analiz Yöntemleri, http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_118.html, Erişim Tarihi 23.11.2022
- 52 Özel E., Küçükoğlu E., Inkjet Mürekkeplerinde Kullanılacak Nano Pigmentlerin Atritör Öğütme Yoluyla Elde Edilmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 2014, 1-6
- 53 Kowshik, M., Ashtaputre, S., Kharrazi, S., Vogel, W., Urban, J., Kulkarni, S.K., Paknikar, K. M. Extracellular Synthesis Of Silver Nanoparticles By A Silver-Tolerant Yeast Strain MKY3. Nanotechnology,14(1), 95
- 54 Feo Yapısı, Özellikleri, <https://tr.lambdageeks.com/feo-structure/> Erişim Tarihi: 23.12.2022
- 55 Kobalt Oksit Kristal Yapısı, <https://www.pngwing.com/tr/free-png-sxbzs> Erişim Tarihi: 23.12.2022
- 56 Bakır II Oksit, https://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r%28II%29_oksit Erişim Tarihi: 23.12.2022
- 57 Zirkon dioksit, <https://www.bilgincin.com/2020/05/zirkonyum-dioksit.html> Erişim Tarihi: 23.12.2022
- 58 Mangan dioksit, <https://www.pngindir.com/png-ww2gw4/> Erişim Tarihi: 23.12.2022