



**SERAMİK KARO ÜRETİMİNDE
KULLANILAN FRİTLERİN TANE BOYUT
DAĞILIMI İLE EFEKT MALZEMESİ
OLARAK KULLANIM POTANSİYELİ
ARASINDAKİ İLİŞKİNİN İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Damla YAZICI

ESKİŞEHİR 2023

**SERAMİK KARO ÜRETİMİNDE KULLANILAN FRİTLERİN TANE BOYUT
DAĞILIMI İLE EFEKT MALZEMESİ OLARAK KULLANIM POTANSİYELİ
ARASINDAKİ İLİŞKİNİN İNCELENMESİ**

Damla YAZICI

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Alpagut KARA

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kasım 2023

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Damla YAZICI'nın SERAMİK KARO ÜRETİMİNDE KULLANILAN FRİTLERİN TANE BOYUT DAĞILIMI İLE EFEKT MALZEMESİ OLARAK KULLANIM POTANSİYELİ ARASINDAKİ İLİŞKİNİN İNCELENMESİ başlıklı çalışması 14/11/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Seramik Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye	: Prof. Dr. Alpagut KARA
Üye	: Prof. Dr. Ali İSSİ
Üye	: Doç. Dr. Erhan AYAS

Prof. Dr. Semra KURAMA

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans ęrencisi Damla YAZICI, SERAMİK KARO ÜRETİMİNDE KULLANILAN FRİTLERİN TANE BOYUT DAğILIMI İLE EFEKT MALZEMESİ OLARAK KULLANIM POTANSİYELİ ARASINDAKİ İLİşKİNİN İNCELENMESİ başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun grlmştır.

Tez Daniřmanı

Prof. Dr. Alpabut KARA

ÖZET

SERAMİK KARO ÜRETİMİNDE KULLANILAN FRİTLERİN TANE BOYUT DAĞILIMI İLE EFEKT MALZEMESİ OLARAK KULLANIM POTANSİYELİ ARASINDAKİ İLİŞKİNİN İNCELENMESİ

Damla YAZICI

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kasım 2023

Danışman: Prof. Dr. Alpagut KARA

Seramik sektöründe meydana gelen teknolojik değişimlerle birlikte seramik dekorlama yöntemleri gelişim göstermektedir. Bu gelişmeler sonucunda seramik karo sektöründe 2000 yılı itibariyle ink-jet teknolojisine geçiş yapılmış olup, bu teknolojiyle birlikte ürünle temas etmeden dekorlama mümkün kılınmıştır.

Tamamen dijital bir uygulama olan ink-jet teknolojisi, geleneksel dekorlama yöntemlerine göre önemli avantajlar sağlaması sebebiyle günümüz teknolojisinde en fazla tercih edilen dekorlama yöntemi olarak kullanılmaktadır. Ink-jet teknolojisi ile, üretilen ürünlerdeki hata oranı azalarak hem zamandan tasarruf sağlanmakta hem de üretilen ürün miktarı artmaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında transparan, opak ve mat yüzey özelliklerine sahip fritler nano boyutta öğütülüp, fritlerin zamana bağlı olarak öğütülme davranışları ve tane boyut dağılımları incelenmiş olup, efekt malzemesi olarak yer karosu, duvar karosu ve sinterflex bünyelerinde uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Ink-jet teknoloji, frit, nano öğütme, efekt malzemesi

ABSTRACT

EXAMINING THE RELEATIONSHIP BETWEEN THE PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF FRITS USED IN CERAMIC TILE PRODUCTION AND THEIR POTENTIAL AS EFFECT MATERIALS

Damla YAZICI

Department of Ceramic Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, November 2023

Supervisor: Prof. Dr. Alpagut KARA

Ceramic decorating methods are developing with the technological changes in the ceramic sector. As a result of these developments, the ceramic tile industry has switched to ink-jet technology as of 2000, and with this technology, decorating without contact with the product has been made possible.

Ink-jet technology, which is a completely digital application, is used as the most preferred decorating method in today's technology. It provides significant advantages compared to traditional decorating methods. With ink-jet technology, the error rate in the products produced is reduced, saving time and increasing the amount of products produced.

In the thesis, frit with transparent, opaque and matt surface properties were ground in nano size and their grinding behaviours and grain size distributions depending on time were investigated and their applicability in floor tiles, wall tiles and sinterflex as effect material was investigated.

Keywords: Ink-jet technology, frit, nano grinding, effect material

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda desteğini her zaman hissettiğim, hem akademik hem de sektörel tecrübesi ile daima yol gösterici olan ve öğrencisi olduğumdan dolayı gurur duyduğum değerli danışmanım Prof. Dr. Alpagut KARA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yenilikçi düşünce yapısıyla, insanın kendisini sürekli geliştirmesi gerektiğine inanan, bunu uygulayan ve akademik çalışmaların yapılması için de desteklerini eksik etmeyen Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik SAN. A.Ş. Ar-Ge Merkezi Direktörü Dr. Kağan KAYACI'ya çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamın tüm aşamalarında bilgi birikiminden çok şey öğrendiğim, bu çalışmanın ortaya çıkmasında çok emeği olan ve beni tüm süreç boyunca destekleyen, Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik SAN. A.Ş. Ar-Ge Merkezinde çalışma arkadaşım Dr. Berkay YAZIRLI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sürecinde desteklerini eksik etmeyen Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik SAN. A.Ş. Ar-Ge Merkezi Laboratuvarlar Müdürü Yıldız YILDIRIM'a ve tüm Kaleseramik Ar-Ge Merkezi ailesine teşekkür ederim.

Tez savunma jürimde bulunan Prof. Dr. Ali İSSİ ve Doç. Dr. Erhan AYAS'a değerli görüşleri ve katkıları için teşekkürlerimi sunarım.

Analizlerimin yapılması sürecindeki desteklerinden dolayı Seramik Araştırma Merkezi çalışanlarına çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca her an desteğini hissettiğim Malzeme Yüksek Mühendisi arkadaşım Dilek YAŞAR'a ve tüm yaşamımda olduğu gibi yüksek lisans eğitimim boyunca da yanımda olan ve daima beni destekleyen annem Ayşe YAZICI ve babam Emrullah YAZICI'ya sonsuz teşekkür ederim.

Damla YAZICI

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programıyla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Damla YAZICI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	I
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	II
DANIŞMAN ONAYI	III
ÖZET	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
TABLolar DİZİNİ	X
GÖRSELLER DİZİNİ	XII
1. GİRİŞ	16
2. SERAMİK KAPLAMA MALZEMELERİ.....	18
2.1. Duvar Karosu	18
2.2. Yer Karosu.....	19
2.3. Porselen Karo	19
3. SERAMİK KAPLAMA MALZEMELERİ ÜRETİM TEKNOLOJİSİ.....	21
4. SERAMİK KAPLAMA MALZEMELERİNDE DEKORASYON.....	22
4.1. Engop.....	23
4.2. Sır.....	23
4.3. Seramik Dekorlama Yöntemleri	25
5. ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ.....	31
6. MALZEME VE YÖNTEM.....	32
6.1. Malzeme	32
6.2. Yöntem	33
7. SONUÇLAR	46

7.1. Tane Boyut Dağılım Sonuçları.....	46
7.2. Isıl Analiz Sonuçları.....	55
7.3. XRD Analizi.....	65
7.4. Mikroyapısal (SEM) Analiz	70
7.5. Optik Özellikler	74
8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	84
KAYNAKÇA	85
ÖZGEÇMİŞ	



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 4.1. Dijital dekorasyon için mürekkebin sahip olması gereken fiziksel ve kimyasal gereklilikler	29
Tablo 6.1. Yapılan çalışmalarda transparan, opak ve mat fritler için verilen kodlar	32
Tablo 6.2. TRS, OPK ve MT fritlerin kimyasal analizi (%ağ.)	32
Tablo 6.3. TRS, OPK ve MT frite ait ısı mikroskop verileri	32
Tablo 6.4. TRS, OPK, MT fritler için efekt malzemesi elde edilecek kompozisyon (%ağ.)	33
Tablo 7.1. TRS efekt malzemesinde ön öğütme işlemine ait D_{10} , D_{50} , D_{100} tane boyut değerleri	46
Tablo 7.2. OPK efekt malzemesinde öğütme işlemine ait D_{10} , D_{50} , D_{100} tane boyut değerleri	46
Tablo 7.3. MT efekt malzemesinde öğütme işlemine ait D_{10} , D_{50} , D_{100} tane boyut değerleri	46
Tablo 7.4. TRS efekt malzemesinin yüksek enerjili öğütmede süreye bağlı olarak tane boyut dağılımı	47
Tablo 7.5. OPK efekt malzemesinin yüksek enerjili öğütme ile zamana bağlı tane boyut dağılımı	48
Tablo 7.6. MT efekt malzemesinin yüksek enerjili öğütme ile zamana bağlı olarak tane boyut dağılımı	50
Tablo 7.7. TRS, OPK ve MT efekt malzemelerinin süreye göre viskozite değişim değerleri (cP)	52
Tablo 7.8. TRS, OPK, MT efekt malzemelerinin seyreltme işlemi öncesi ve sonrası viskozite değerleri (cP)	53
Tablo 7.9. TRS sır ve TRS efekt malzemesine ait ısı mikroskobu sıcaklıkları	55
Tablo 7.10. OPK sır ve OPK efekt malzemesine ait ısı mikroskobu sıcaklıkları	59
Tablo 7.11. MT sır ve MT efekt malzemesine ait ısı mikroskobu sıcaklıkları	62
Tablo 7.12. Duvar karosu TRS, OPK ve MT efekt malzemelerinin $L^*a^*b^*$ renk ve parlaklık değerleri (60°)	77
Tablo 7.13. Yer karosu TRS, OPK ve MT efekt malzemelerinin $L^*a^*b^*$ renk ve parlaklık değerleri (60°)	80

Tablo 7.14. Sinterflex karo TRS, OPK ve MT efekt malzemelerinin L*a*b* renk ve parlaklık değerleri (60°)	83
--	----



GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 3.1. a) Bilyeli değirmen, b) Püskürtmeli kurutucu, c) Sacmi marka dikey kurutucu	21
Görsel 4.1. Seramik ürünler için dekorlama yöntemlerinin sınıflandırılması	22
Görsel 4.2. (a) Işığın kırılma ve yansıma ilkesi (b) Işığın opak sır içinde kırılma ve yansıması.....	24
Görsel 4.3. Parlak, saten ve mat yüzey özelliklerine sahip yüzeylerde ışının yansıması	24
Görsel 4.4. (a) Dik açılı yansıma, (b) Dağınık yansıma	25
Görsel 4.5. Seramik kaplama malzemeleri sektöründe kullanılan dekorlama yöntemleri	25
Görsel 4.6. (a) Düz elek baskı, (b) Tambur elek baskı, (c) Silikon tambur baskı – Rotocolor	26
Görsel 4.7. Sürekli ink-jet (CIJ) mekanizması damla oluşumu	27
Görsel 4.8. Tercihli damla püskürtme (DOD) mekanizması damla oluşumu	27
Görsel 4.9. Endüstriyel piezoelektrik DOD yazıcı kafası örneği	28
Görsel 4.10. Ink-jet dekorlama tekniği prensibi	28
Görsel 4.11. (a) Ink-jet tekniği uygulama süreci (b) Tek geçişli ticari ink-jet dekorlama makinesi	29
Görsel 6.1. Projecta marka laboratuvar tipi plotter	33
Görsel 6.2. (a) Yatay silindir değirmen (b) 1-3 cm bilyeler (c) 0,6 cm bilyeler	34
Görsel 6.3. (a) Bluenco marka yüksek enerjili öğütme değirmen (b) 0,35 – 0,45 µm bilyeler	34
Görsel 6.4. Efekt malzemesi elde etme öğütme prosesi.....	35
Görsel 6.5. Filtrasyon cihazı	36
Görsel 6.6. Sinterflex karo örneği	36
Görsel 6.7. TRS ve OPK efekt malzemelerinin karodaki tasarımı	37
Görsel 6.8. MT efekt malzemesinin karodaki tasarımı	37
Görsel 6.9. Ink-jet makinesi	38

Görsel 6.10. Duvar karosu, yer karosu ve sinterflex karolarının pişme derecesi & sıcaklığı	38
Görsel 6.11. Sırların kızakla çekimi	39
Görsel 6.12. CIELAB renk modeli	41
Görsel 6.13. XRF cihazının çalışma prensibi	42
Görsel 6.14. Kristal düzlemlerden yansıma	43
Görsel 6.15. Isı mikroskobu analizi ile numunede oluşan aşamalar	44
Görsel 6.16. Karakterizasyonu yapılan malzemelerinin özet gösterimi	45
Görsel 7.1. TRS efekt malzemesinin zamana bağlı olarak tane boyutu değişim histogram eğrisi.....	48
Görsel 7.2. OPK efekt malzemesinin zamana bağlı olarak tane boyutu değişim histogram eğrisi.....	49
Görsel 7.3. MT efekt malzemesinin zamana bağlı olarak tane boyutu değişim histogram eğrisi.....	50
Görsel 7.4. TRS, OPK ve MT efekt malzemelerine ait süreye bağlı ortalama tane boyut değişim grafiği	51
Görsel 7.5. TRS, OPK, MT efekt malzemelerinin 28. saat sonrası tane boyutu değişim histogram eğrisi	51
Görsel 7.6. TRS, OPK ve MT efekt malzemelerinin süreye bağlı viskozite değişim grafiği	52
Görsel 7.7. TRS efekt malzemesine ait geri yansımali elektron mikroskobu görüntüsü.....	54
Görsel 7.8. OPK efekt malzemesine ait geri yansımali elektron mikroskobu görüntüsü.....	54
Görsel 7.9. MT efekt malzemesine ait geri yansımali elektron mikroskobu görüntüsü.....	55
Görsel 7.10. TRS sırn ve TRS efekt malzemesinin ısı mikroskobu eğrisi.....	56
Görsel 7.11. TRS sırnına ait TG-DTA analizi	57
Görsel 7.12. Cam geçiş sıcaklığı.....	58
Görsel 7.13. TRS efekt malzemesine ait TG-DTA analizi	59
Görsel 7.14. OPK sırn ve OPK efekt malzemesinin ısı mikroskobu eğrisi	60
Görsel 7.15. OPK sırnına ait TG-DTA analizi.....	61
Görsel 7.16. OPK efekt malzemesine ait TG-DTA analizi.....	62

Görsel 7.17. MT sırtın ve MT efekt malzemesinin ısı mikroskobu eğrisi	63
Görsel 7.18. MT sırtına ait TG-DTA analizi.....	64
Görsel 7.19. MT efekt malzemesine ait TG-DTA analizi.....	65
Görsel 7.20. TRS sırtının duvar ve yer karo yüzeyinden alınan temsili XRD analizi	65
Görsel 7.21. TRS efekt malzemesinin duvar, yer ve sinterflex karo yüzeyinden alınan temsili XRD analizi.....	66
Görsel 7.22. OPK sırtının duvar ve yer karo yüzeyinden alınan temsili XRD analizi.....	67
Görsel 7.23. OPK efekt malzemesinin duvar, yer ve sinterflex karo yüzeyinden alınan temsili XRD analizi.....	68
Görsel 7.24. MT sırtının duvar ve yer karo yüzeyinden alınan temsili XRD analizi.....	69
Görsel 7.25. MT efekt malzemesinin duvar, yer ve sinterflex karo yüzeyinden alınan temsili XRD analizi.....	70
Görsel 7.26. (a) Duvar karosu TRS sır (b) Duvar karosu TRS efekt malzemesi.....	70
Görsel 7.27. (a) Yer karosu TRS sır (b) Yer karosu TRS efekt malzemesi.....	71
Görsel 7.28. (a) Duvar karosu OPK sır (b) Duvar karosu OPK efekt malzemesi.....	72
Görsel 7.29. (a) Yer karosu OPK sır (b) Yer karosu OPK efekt malzemesi.....	73
Görsel 7.30. (a) Duvar karosu MT sır (b) Duvar karosu MT efekt malzemesi.....	73
Görsel 7.31. (a) Yer karosu MT sır (b) Yer karosu MT efekt malzemesi.....	74
Görsel 7.32. TRS ve OPK efekt malzemelerinin duvar karosu bünyesinde 25-50- 100 g/m ² uygulaması.....	75
Görsel 7.33. MT efekt malzemesinin duvar karosu bünyesinde 25-50-100 g/m ² uygulaması	76
Görsel 7.34. Duvar karosu bünyesi – Uygulanan gramaj (25-50-100 g/m ²) Parlaklık değerleri (60°).....	77
Görsel 7.35. TRS ve OPK efekt malzemelerinin yer karosu bünyesinde 25-50-100 g/m ² uygulaması.....	78
Görsel 7.36. MT efekt malzemesinin yer karosu bünyesinde 25-50-100 g/m ² uygulaması	79
Görsel 7.37. Yer karosu bünyesi – Uygulanan gramaj (25-50-100 g/m ²) Parlaklık değerleri (60°)	80
Görsel 7.38. TRS ve OPK efekt malzemelerinin sinterflex bünyesinde 25-50-100 g/m ² uygulaması.....	81

Görsel 7.39. MT efekt malzemesinin sinterflex bünyesinde 25-50-100 g/m ² uygulaması	82
Görsel 7.40. Sinterflex bünyesi - Uygulanan gramaj (25-50-100 g/m ²) Parlaklık değerleri (60°)	83



1. GİRİŞ

Seramik, inorganik maddeler ile oluşturulmuş bileşimin, farklı şekillendirme teknikleri kullanılarak, tercihe göre sırlı ya da sırsız olmak üzere, ısıl işlem görme neticesinde dayanıklılığı artan malzeme grubudur [1].

Seramik sektörü, yüksek ihracat kapasitesi ve düşük girdi maliyetleriyle ülkemizde önemli sektörler arasında yerini almaktadır. Seramik alanında; kaplama malzemeleri, sağlık gereçleri, ateş tuğlaları, sofraya eşyaları, teknik seramikler gibi temel gruplara ayırmak mümkün olsa da, en önemli ürün grubu olarak seramik kaplama malzemeleri gelmektedir. Bu alanda ülkemiz hem Avrupa’da hem de dünya sıralamasında seramik karo ihracatında öncü ülkelerden olmayı başarmıştır. Sürekli gelişen ve büyüyen bir alan olması sebebiyle ürün çeşitliliğinde de zamana bağlı olarak önemli artışlar olmaktadır [2,3].

Sektördeki artan pazar talepleriyle birlikte, sırlamanın ve renk çeşitliliğinin önem kazandığı ve bu doğrultuda ürün yelpazesinin artması gerekliliğinden kaynaklı, tasarım ve Ar-Ge çalışmalarının yoğun olarak yapıldığı sektör hâline gelmektedir. Son tüketicinin istekleri ön plânda tutularak dekorlama tekniklerinde de gelişmeler olmaktadır [4].

Dekorlama işlemi seramik üretiminin önemli aşamalarından biridir. Dekorlama sürecinde sıkça kullanılan baskı yönteminde ise eski zamanlardan günümüze gelene kadar hem çeşitlilik artmış hem de meydana gelen değişimlerle birlikte önemli gelişmeler olmuştur [5].

Seramik sektöründe meydana gelen teknolojik gelişmelerle birlikte seramik baskı teknolojileri de ilerlemektedir. Bu gelişmeler sonucunda ink-jet teknolojisine geçiş yapılmış olup, ürünle temas etmeden dekorlama mümkün kılınmıştır. Tamamen dijital bir uygulama olan bu teknik geleneksel dekorlama yöntemlerine göre önemli avantajlar sağlamaktadır. Ink-jet teknolojisi ile, üretilen ürünlerdeki hata oranı azalarak hem zamandan tasarruf sağlanmakta hem de üretilen ürün miktarı artmaktadır [6,7]. Ayrıca bu teknoloji, sınırsız dekorlama çeşitliliği, tasarımların kolaylıkla depolanabilirliği ve düz olmayan yüzeylere uygulanabilme rahatlığı gibi pek çok avantajı da beraberinde getirmektedir [8].

Ink-jet yönteminde mürekkepler inorganik esaslı pigmentlerden oluşmaktadır. Organik pigmentler yerine inorganik pigmentlerin kullanılmasındaki temel amaç, inorganik pigmentlerle daha iyi renk kararlılığının elde edilebiliyor olmasıdır. Ayrıca inorganik pigmentlerin, ısıya ve kimyasallara karşı dayanımı organik pigmentlere göre

daha fazla olduğundan dolayı, daha uzun ömürlü ürün elde etmek mümkündür. Bu aşamada karşılaşılan problem ise, dijital baskı kafalarındaki piezoseramik uçların tıkanabilme durumudur. Bu nedenle inorganik pigmentlerin dijital baskı kafalarından geçebilmesi için nano mürekkepler üretilmiştir. Bu durum tane boyutunun ve reolojinin önemini artırmaktadır [9].

Tez çalışması kapsamında inorganik pigment katkısıyla üretilen mürekkepler yerine transparan, opak, mat yüzey görünümüne sahip olan fritlerin nano boyutta öğütülmesiyle, öğünme davranışlarının incelenerek, duvar karosu, yer karosu ve sinterflex karolarda efekt malzemesi olarak kullanım etkileri araştırılacak ve karakterizasyon çalışmaları yapılacaktır. Nano boyutta öğütme yapılırken, enerji yoğun bir uygulama olmasından kaynaklı malzemenin kristal yapısında da değişimler olabileceğinden dolayı yüzey davranışları incelenecektir.

Literatürde, bu konu ile ilgili detaylı bir inceleme olmadığı için, gelecekte yapılacak çalışmalar için kaynak olması hedeflenmektedir.

2. SERAMİK KAPLAMA MALZEMELERİ

Seramik kaplama malzemeleri, binalarda iç mekânlara ya da dış yüzeylere uygulanan farklı özelliklere ve boyutlara sahip olacak şekilde üretilen seramik malzemelerdir [10].

İnorganik hammaddeler teknik özelliklerine göre reçete içerisinde belirli oranlarda eklenerek değirmenlerde öğütülür, farklı ebat seçenekleriyle preste şekillendirilerek, istenilen dekorlama işlemine göre görsellik verilir. Pişirme işlemi ile mukavemet kazanmış karolar elde edilir. Kaplama malzemelerinin en temel kullanım amacı uygulanacak yüzeylerin korunmasını sağlayarak, kullanım ömrünü artırmak ve farklı tasarımlarla ürünlere görsellik katmaktır.

Seramik kaplama malzemeleri ile, aşınmaya karşı dayanıklılık, sağlık açısından uygunluk, estetik görünüm, ekonomik fayda, kimyasallara karşı direnç, ısıya dayanım, renk ve tasarımda çeşitlilik, su ve lekeye karşı direnç gibi üstün teknik özellikler sağlanabilmektedir [11]. Seramik sektöründe üretilen çeşitli malzeme alt dalları olsa da, seramik kaplama malzemeleri hem katma değer açısından hem de dış piyasaya olan pazar payı ile sektörün öncüsü konumundadır [12].

Seramik kaplama malzemelerini hem teknik özelliklerine hem de kullanım yerine göre 3 farklı gruba ayırmak mümkündür. Bunlar;

- Duvar Karosu
- Yer Karosu
- Porselen Karo

olarak sınıflandırılmaktadır [13].

2.1. Duvar Karosu

Duvar karoları içerik olarak kil, kuvars, feldspat ve kalsit gibi inorganik seramik hammaddelerinin uygun oranlarda karışımıyla elde edilip, 1050-1180 °C arasında 30-50 dakika pişirilerek mukavemet kazandırılan duvar kaplama malzemeleridir. Yer karosu ve porselen karoya göre su emme ve porozite değerleri bakımından farklılık göstermektedir. Su emme değerinin %15-20 ve pişme küçülmesinin <%2 olduğu teknik özelliklere sahip kaplama malzemesidir [10].

Duvar karosu içeriğinde bulunan kalsiyum karbonat ile %12-14 oranındaki yüksek porozite ve düşük pişme küçülmesi elde edilmektedir. Isı etkisiyle 850 °C'lere ulaşan kalsiyum karbonatın bozunmaya başlamasıyla, dehidrasyona uğramış killerle reaksiyona girerek kalsiyum alümina silikat oluşup, anortit faz ile sistem kararlı duruma gelmektedir.

Sır yüzeyinde pinhol denilen iğne deliklerinin oluşmaması için, kalsiyum karbonatın bozunmasıyla meydana gelen karbondioksit gazının sır ergimeden önce bünyeden uzaklaşması gerekmektedir. Bu nedenle duvar karolarında fırın rejimi, kalsiyum karbonatın bozunma sıcaklıkları dikkate alınarak süre uzun tutulmalıdır [14].

Pişme işlemi gerçekleşen duvar karolarının mukavemet değeri 200-250 kg/cm² olup, yer ve duvar karolarına göre dayanımı düşüktür [13].

Duvar karoları, yüksek porozite ve buna bağlı olarak yüksek su emmeden dolayı ısı değişimlerinin fazla olmadığı, iç mekân duvarlarında kullanılmalıdır. Duvar karoları yürümenin olduğu, yük uygulanan zeminlerde kullanılamaz. Duvar karosunu yer karosu olarak kullanmak mümkün değildir. Su emmenin yüksek olduğu duvar karolarını su ile teması olan havuz, teras gibi alanlarda kullanmamak gerekir [11].

2.2. Yer Karosu

Yer karosunda, kullanılan hammaddelerin oranlarına ve boyutlarına da bağlı olmakla birlikte 1165-1200 °C'de 35-70 dakika arasında değişen sürelerde pişirmek mümkündür [13].

Yer karosunun su emme değerleri duvar karosuna göre düşük ($0,5 < \text{Su Emme} < 3$) olduğu için yer karolarını hem duvarlarda hem de zeminde kaplama malzemesi olarak kullanmak mümkündür [http-1].

2.3. Porselen Karo

Porselen karolar düşük su emme değeriyle ($< 0,5$) hem yer karosu hem de duvar karosu olarak iç ve dış mekânlarda uygulanmaya olanak sağlayan ürün grubudur. Su emmesi hemen hemen olmadığı için su ile temas eden alanlarda kullanılması en uygun olan kaplama malzemesi grubudur.

Porselen karo, kimyasallara karşı gösterdiği direnç, ürün tasarım çeşitliliği, yüksek mekanik dayanım gibi özellikleriyle tercih edilmektedir.

Porselen karo üretiminde kullanılan hammaddeleri özlü ve özsüz seramik hammaddeleri olarak ayırmak mümkündür. Özlü hammaddeler kil ve kaolen gibi plastik özellik gösterirken, özsüz hammaddeler olan kuvars ve feldspatın plastik özelliği bulunmamaktadır. Porselen karo bünyelerinde,

- Kil: %25-40
- Kaolen: %0-15
- Feldspat: %40-50
- Kuvars: %10-15

kullanılan hammaddelerin miktarları genel olarak verilmiştir. Kil ve kaolen özlü hammaddeler olarak, malzemenin ham mukavemetinin artmasını sağlarken, feldspatın ergitici olarak kullanılması ile sinterleme artırılarak yüksek yoğunluklu bünyeler elde edilebilmektedir [15].



3. SERAMİK KAPLAMA MALZEMELERİ ÜRETİM TEKNOLOJİSİ

Seramik kaplama malzemeleri üretim prosesini 8 ana başlıkta ifade etmek mümkündür. Bunlar; Masse hazırlama, sır hazırlama, şekil verme (presleme), kurutma, sır altı engop uygulaması (astar), sırlama, desenleme ve pişirme aşamalarıdır.

Kil ve kaolen gibi özlü olan hammaddeler ile kuvars, feldspat gibi özsüz hammaddelerden oluşan karışımın, bilyeli değirmenlerde istenilen kaba kuma getirilene kadar sulu bir şekilde öğütülmesi ile masse hazırlanmaktadır. Bu işlem hammaddelerin homojen şekilde karışması için önemlidir. Elde edilen sıvı çamur püskürtmeli kurutucu havuzlarına alınarak, pistonlu pompalar yardımı ile püskürtmeli kurutucuya gönderilir. Püskürtmeli kurutucunun üst kısmından verilen, 550-600 °C 'ye brülörlerle ısıtılmış hava ile pompalar ile aşağı yönden gönderilen sıvı çamur temas ederek, çamurdaki su uzaklaştırılır ve granül elde edilir. Elde edilen granül masse, karo şeklini alabilmesi için preslere gönderilir ve presler ile şekillendirme işlemi tamamlanır. Pres sonrasında maksimum %6,5 nemle çıkan karolar, astarlama ve sırlama işlemlerinden önce mukavemet kazanabilmesi için dikey kurutuculardan ortalama %0,5 nem olacak şekilde çıkar.



Görsel 3.1. a) Bilyeli değirmen, b) Püskürtmeli kurutucu, c) Sacmi marka dikey kurutucu [11]

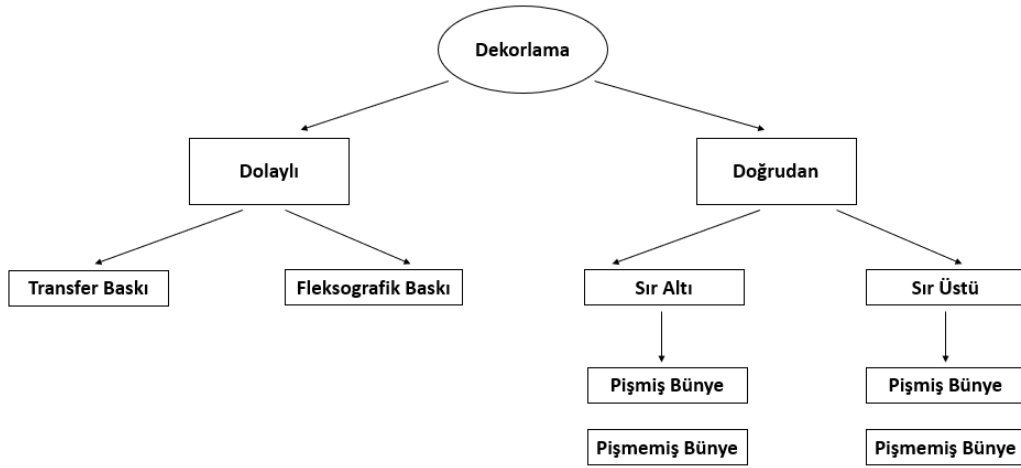
Dikey kurutucudan mukavemeti artarak çıkan karolara estetik özellik kazandırılması için dekorlama işlemi yapılmaktadır. Bu aşamada ise ham karolar öncelikle engoplanıp, daha sonra sırlama bantlarına gönderilir. Ink-jet teknolojisi ile de uygulanmak istenen desen, karo üzerine transfer edilir. Tüm bu aşamalardan sonra teknik özelliklerine göre pişirilen karoların üretim prosesi tamamlanmış olur [11].

Bu tez kapsamında, ink-jet teknolojisiyle uygulanan efekt malzemesi elde edildiğinden dolayı dekorlama detaylı olarak anlatılacaktır.

4. SERAMİK KAPLAMA MALZEMELERİNDE DEKORASYON

Seramik malzemelerin kullanılması ile birlikte seramik yüzeylere dekorlama yapılması da önem kazanmıştır. Dekorlama işlemi ile bünyeyi ayrı düşünmek mümkün değildir. Seramik bünye üzerine yapılan dekorlama işlemindeki en temel amaç, seramik ürüne estetik açıdan değer kazandırmaktır [16].

Seramik karo sektöründe dekorasyon önemli bir yere sahip olup, seramik kullanıcılarının isteklerine göre şekillenmektedir. Zamanla kullanıcıların seramik ürünlerden beklentisi değişmekte olup, ürünlerin işlevselliği ön plâna çıkmaktadır. Tasarlanan ürünlerde estetik görünümün, teknik özelliklerin ve kişisel isteklerin önem kazanması, dekorasyon alanında araştırma ve geliştirme çalışmalarının sürekli devam etmesine yol açmaktadır [16,17].



Görsel 4.1. Seramik ürünler için dekorlama yöntemlerinin sınıflandırılması [9]

Seramik karo sektöründe dekorlama yapılırken çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. İstenilen görüntüyü karoya transfer etmek için hem doğrudan hem de dolaylı baskı tekniklerini uygulamak mümkün olmaktadır. Doğrudan yapılan baskılarda görüntü karo yüzeyine direkt transfer edilirken, dolaylı baskılarda ise görüntü çeşitli materyallere (kâğıt, kauçuk, cam v.b.) aktararak yapılmaktadır. Doğrudan yapılan baskılar daha ekonomik olsa da, hediyelik eşya grubu gibi şekilleri zor olan bünyeler için dolaylı baskı daha iyi sonuçlar vermektedir.

Baskı uygulamalarında sır altı ve sır üstü olacak şekilde seramik bünyeye estetik özellik katmak mümkündür. Sır altı uygulamalarında, dekor karonun üzerine uygulanabildiği gibi engoplu yüzeyin üzerine de aktarılabilir. Desenin üzerine sır uygulanarak istenilen görsel elde edilir. Bu uygulamalarda hem pişmemiş bünyeye hem de pişmiş bünyeye dekor yapılabilir [9].

Sır altı uygulamalarında uygulanan desenin belli olabilmesi için transparan sır uygulanması önemli iken, sır üstü uygulamalarında transparan, mat ya da opak yüzey özelliklerine sahip olması, tercih edilen desene göre değişim gösterebilmektedir [13].

4.1. Engop

Engop, seramik karolarda, bünye ile sır arasına uygulanan ve bünyenin opaklaşmasını sağlayıp ince bir şekilde yüzeyi kaplayan malzemedir. Engop kullanımı ile bünye ve sır arasında fiziksel-kimyasal farklılık azalır, birbiri ile uyumlu yüzey elde edilmektedir [18].

4.2. Sır

Sır üretiminde kuvars, feldspat, kalsit, alümina, frit gibi hammaddeler kullanılmakta olup, sır kullanımı ile hem fiziksel hem de estetik açıdan avantaj sağlanmaktadır [19].

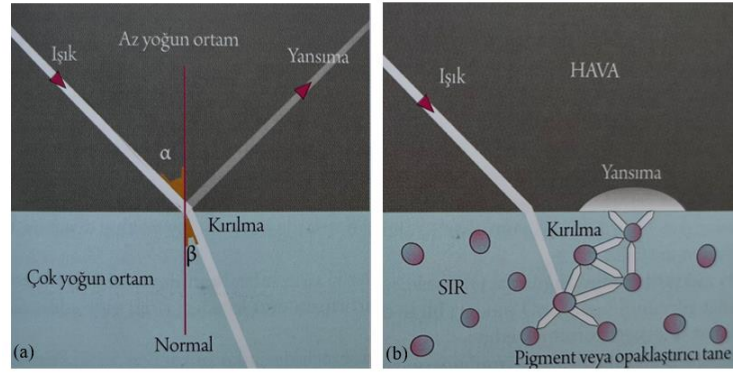
Sır üretiminde kullanılacak hammaddeler, uygun oranlarda tartılarak, bilyeli değirmenlerde öğütülmektedir. Seramik karo yüzeyine uygulanan sır, pişirim sonrasında camsı yapı oluşturarak, karonun kimyasallara karşı dayanımını ve mukavemetini artırmaktadır [20].

Bu tez çalışması kapsamında, transparan, opak ve mat yüzey özelliklerine sahip sırlar ve efekt malzemeleri kullanıldığı için yüzey özellikleri detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

4.2.1. Transparan ve opak yüzey görünümüne sahip sırlar

Transparan yüzey özelliğine sahip sırlar, ışığı tamamen geçirmektedir. Yüzeye çarpan ışık geçirgenliğin olması sebebiyle, bünye üzerindeki deseni olduğu gibi göstermektedir [14].

Opak sır yüzey görünümünde ise, ışık geçirgenliği engellenerek uygulanan bünyenin rengi belli olmamaktadır. Opaklaştırıcı hammadde katkısıyla, camsı yapı içerisindeki tanecikler ışığı kırarak yansıtmaktadır. Görsel 4.2.b.'de görüldüğü üzere, opak sır içerisinde ilerleyen ışığın geçişi, opak tanecikler tarafından engellendiği için ışık farklı yönlerde saçılmakta ve buna bağlı olarak görüntü bulanıklaşmaktadır [21].



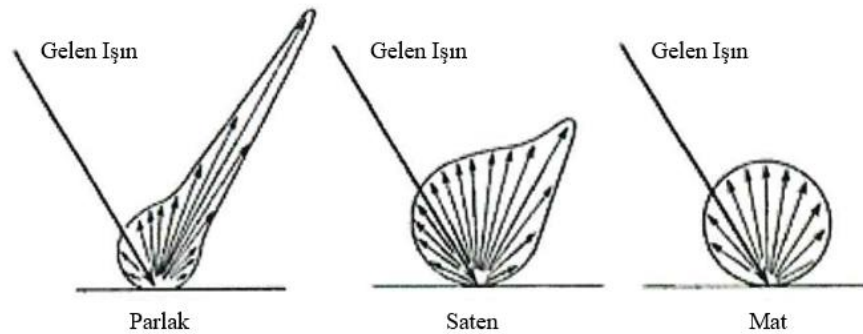
Görsel 4.2. (a) Işığın kırılma ve yansıma ilkesi (b) Işığın opak sırt içinde kırılma ve yansımaları [21]

Bir yüzeyin opak görünümüne sahip olup olmaması kırınım indisi ile ilişkilidir. Yüzeye gelen ışının bir kısmı bulunduğu ortamdan aynı temas açısıyla yansırken, bir kısmı da diğer taraftaki ortama geçerek, ışığın o ortamda ilerleme hızına göre kırılır. Kırınım indisi farkı ne kadar yüksekse, opaklığın o kadar yüksek olduğu anlamına gelmektedir [22].

Opak sırt üretiminde en fazla kullanılan opaklaştırıcı hammaddeler kalay oksit ve zirkonyum silikattır. Ancak kalay oksit kullanımı ekonomik açıdan uygun olmadığı için, zirkonyum silikat kullanımı daha çok tercih edilmektedir [21].

4.2.2. Parlak, saten ve mat sırlar

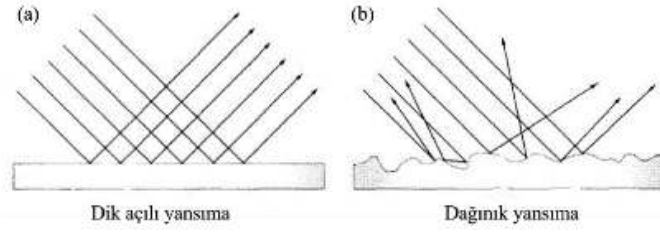
Sırt yüzeyinin parlak, saten ya da mat görünümde olmasının temel sebebi, gelen ışının sırt yüzeyinden düzgün ya da dağınık şekilde yansımamasından kaynaklanmaktadır. Yansıyan ışının şiddeti ne kadar yüksek ve yansıma ne kadar düzgün ise sırt yüzeyi o kadar parlak görünüme sahiptir (Görsel 4.3) [14].



Görsel 4.3. Parlak, saten ve mat yüzey özelliklerine sahip yüzeylerde ışının yansımaları [14]

Dik açılı yansımalar düz yüzeye temas eden ışınlarda meydana gelmekte olup, ışının yansımaları bu ortamda yüksek olmaktadır. Bu durum, yüzey görünümünün parlak olmasını sağlamaktadır. Bunun aksine, dağınık yansıma olan yüzeylerde mat yüzey

görünümü artış gösterip, parlaklık azalmaktadır. Mat ve saten sırlarda dağınık yansımanın temel nedeni, kristallenmelerin oluşmasından kaynaklanmaktadır [22].

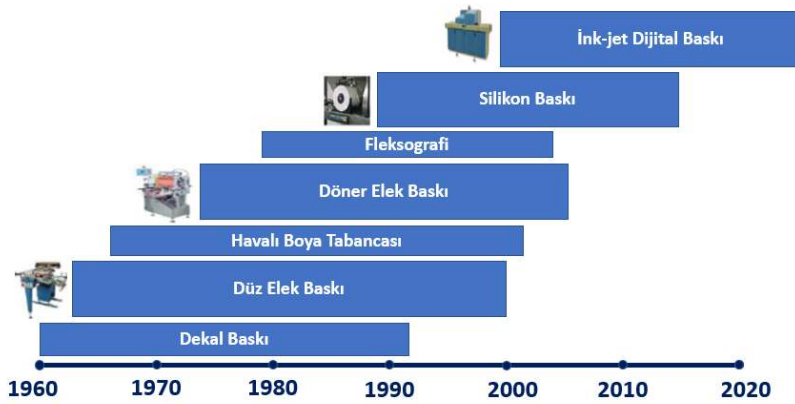


Görsel 4.4. (a) Dik açılı yansıma, (b) Dağınık yansıma [22]

4.3. Seramik Dekorlama Yöntemleri

4.3.1. Seramik kaplama malzemeleri dekorunda kullanılan geleneksel yöntemler

Seramik karo sektöründe, 1960 yılı itibariyle dekorasyonda önemli gelişmeler olmuştur. Düz elek baskı yöntemi ile başlayan dekorasyon serüveni, 1970 ve sonrası dönemlerle birlikte tambur serigrafiye, 1990 yılı sonrasında ise gravür baskıya yerini bırakmıştır. Aynı dönemlerde fleksografi baskı tekniği denenmeye çalışılsa da uygulama noktasında uzun ömürlü olamamıştır [23].



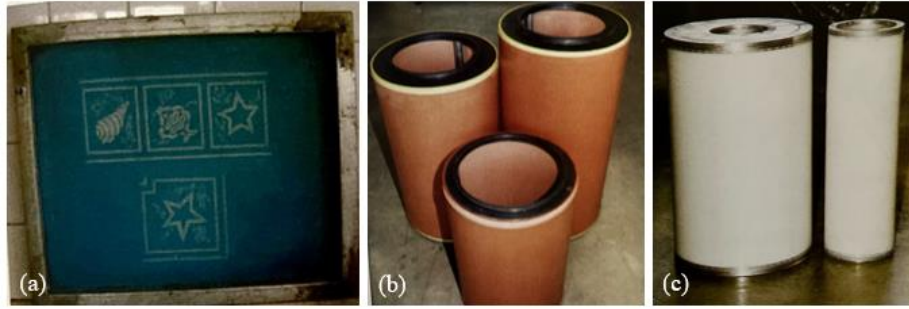
Görsel 4.5. Seramik kaplama malzemeleri sektöründe kullanılan dekorlama yöntemleri [24]

En eski teknolojilerden olan düz elek baskı yöntemi ile, sırlı ya da ham karo üzerine uygulama yapılabilmektedir. Bu yöntemde baskı yapılacak tezgâhlar bulunmakta olup, elekler bu tezgâhlara kelepçeler yardımı ile sabitlenmektedir. Dekorlama işlemi sırasında eleğin karoya yapışmaması önemli olduğundan dolayı, elek ile karo arasında yaklaşık yarım santimetrelilik bir yüksekliğin olması gereklidir. Desen uygulamalarında kullanılan boyalar ezici valslerden geçirilerek boya partiküllerinin giderilmesi sağlanır. Bu aşama, kullanılan ipek eleklerin boya partikülleri ile tıkanmaması için önemlidir.

Düz elek baskı teknolojisinden sonra ipek eleklerin kullanıldığı tambur baskı teknolojisi geliştirilmiştir. Bu teknolojiye düz elek baskılama yönteminden farklı olarak

silindir şeklinde tamburlar kullanılmaktadır. Desenin boyutuna göre hazırlanan tamburlara elek bezleri yerleştirilir ve tamburlar baskı makinelerine konulur.

Tamburların iç kısmına desenin renklendirilebilmesi için boyalar yerleştirilmektedir. Desenin karo yüzeyine aktarılması dönen tamburların iç kısmında bulunan rakleler ile olmaktadır [16].



Görsel 4.6. (a) Düz elek baskı, (b) Tambur elek baskı, (c) Silikon tambur baskı – Rotocolor [16]

Seramik sektöründe rotocolor olarak bilinen baskı tekniği silikon tambur baskılarla yapılmaktadır. Silikon malzeme üzerine lazer tekniği ile desen işlenmektedir. Lazer işlemi sonrasında yüzeyde oluşan deliklere boya pompalanır. Baskı sırasında dönmenin etkisiyle boya karo yüzeyine aktarılarak desen elde edilir [6].

2000 yıllarının başından itibaren ise, seramik karo sektöründe ink-jet teknolojisine geçilmeye başlanmıştır. 2000 yılı ve sonrasında bu teknolojiyi kullanan şirketlerin sayısı gün geçtikçe artarak, günümüzde seramik dekorlama alanında en fazla kullanılan teknik hâline gelmiştir [8].

Bu tez çalışması kapsamında, elde edilen efekt malzemeleri ink-jet teknolojisi ile karo yüzeyine aktarıldığından dolayı, bu yöntem detaylı bir şekilde ele alınacaktır.

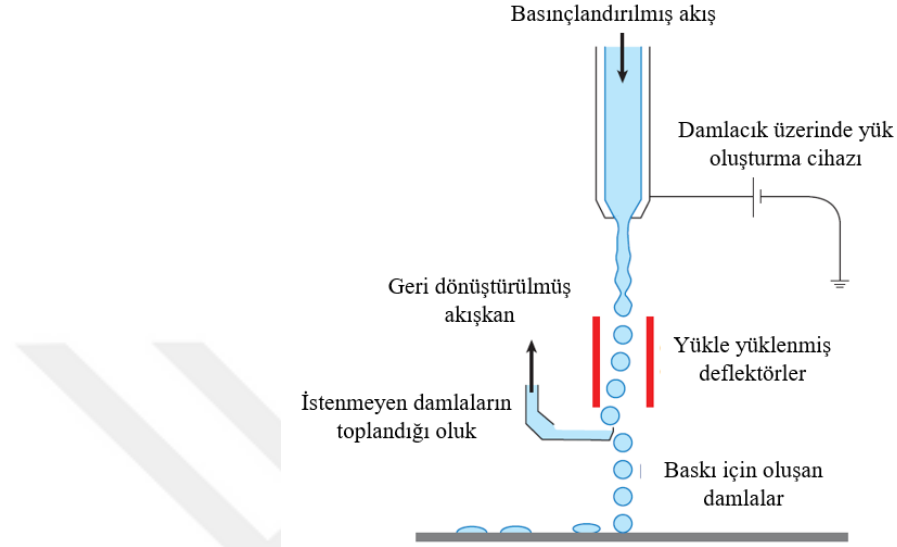
4.3.2. Ink-jet dekorlama tekniği

Ink-jet dekorlama tekniğinde karo yüzeyine dekorlama temassız şekilde olup, renklendirici mürekkebin püskürtülerek ortalama 18 mikron çapındaki damlacıklar oluşturması ile uygulanmaktadır [25].

Mürekkep damlacıklarının yüzeye aktarılma şekline göre sürekli ink-jet (CIJ) ve tercihli damla püskürtme (DOD) mekanizmaları mevcuttur [9].

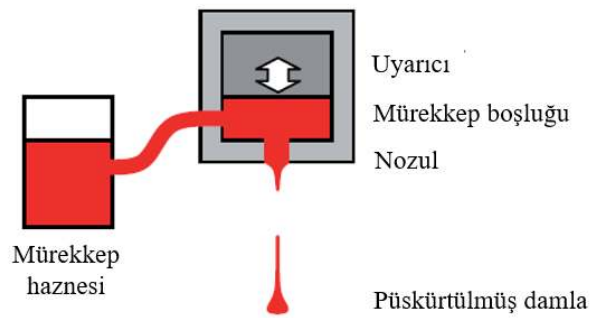
Sürekli ink-jet mekanizmasında damla oluşturmak için kullanılan mürekkepler elektrik iletkenliğine sahip olup, damlalar elektromanyetik dalga etkisi ile oluşmaktadır. Bu mekanizma ile sürekli damlaların üretilmesi söz konusu olup, baskı için uygun olmayan damlalar elektrik alan ile bir oluğa toplanıp geri dönüştürülebilse de hem çevresel faktörler hem de mürekkebin kalitesi açısından bu işlem verimli değildir. CIJ

mekanizmasında damlalar 20–60 kHz üretim frekansı seviyesinde olup, nozuldan püskürtülen damlanın hızı ise 10 ms^{-1} ‘den büyüktür. CIJ mekanizması seramik karo sektöründe dekorlamadan ziyade seramik yüzeylere barkod veya markalama işlemlerinde kullanılabilir [26].



Görsel 4.7. Sürekli ink-jet (CIJ) mekanizması damla oluşumu [26]

Seramik karo sektöründe dekorlama işlemlerinde tercihli damla püskürtme (DOD) mekanizması kullanılmaktadır. Bu mekanizmada baskı yapılacak damlalar CIJ mekanizmasının aksine sürekli olarak oluşmayıp, isteğe bağlı şekilde oluşturulabilmektedir. Atık mürekkep oluşmadığı için, hem çevreci ve hem de ekonomik bir yöntemdir [27].



Görsel 4.8. Tercihli damla püskürtme (DOD) mekanizması damla oluşumu [23]

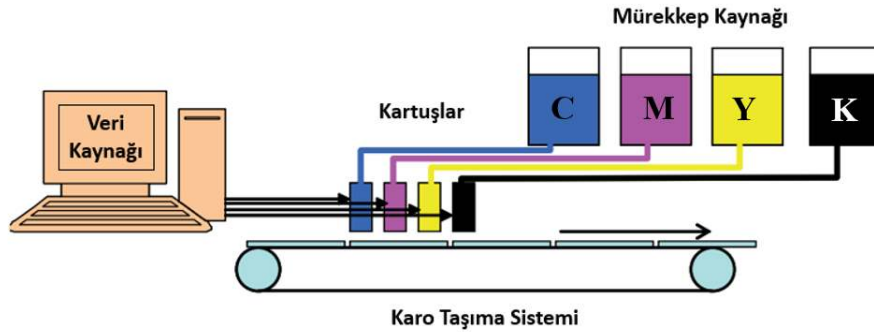
Tercihli damla püskürtme (DOD) yönteminde, yazıcı kafası pek çok nozuldan oluşup, her bir nozuldan bir damla püskürtülecek şekilde sistem çalışmaktadır. Bu yöntemde mürekkebin bulunduğu hazneye yapılan basınç darbesiyle istenildiği zaman damla oluşturulabilmektedir [23]. Damla oluşumu basınç darbesine bağlı olarak hız ve hacim değişimi ile yapılmakta ve her bir damla nozuldan düz bir şekilde ilerleyerek karo

yüzeyinde istenilen deseni oluşturmaktadır [9]. Tercihli damla püskürtme (DOD) yönteminde, damlaların oluşması için ortalama 1–20 kHz frekans gereklidir [26].



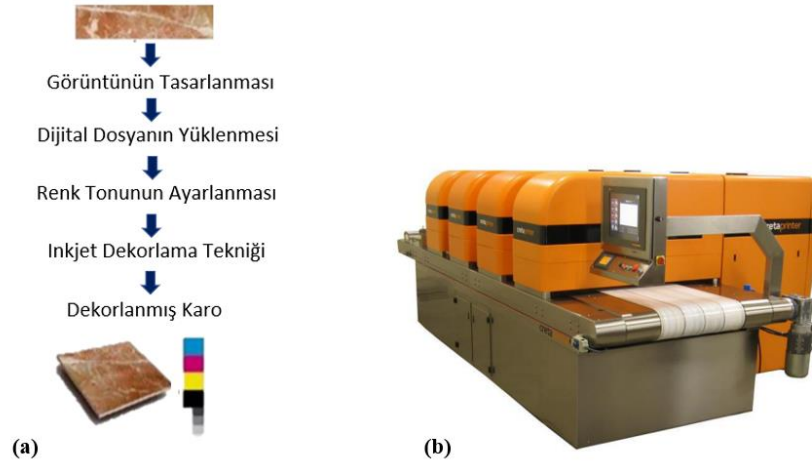
Görsel 4.9. Endüstriyel piezoelektrik DOD yazıcı kafası örneği [http-2]

Seramik kaplama malzemeleri üretiminde kullanılan ink-jet makinesinde gerekli olan ekipmanlar; kartuş, karonun taşınması için bant sistemi, mürekkeplerin karoya aktarılmasını sağlayan sistem ve desen tasarımının aktarıldığı veri kaynağıdır [28]. Mürekkep içeriği CMYK diye bilinen siyan, magenta, sarı ve siyah renklerinden oluşmakta olup, desende kullanılması istenen farklı tonlar bu renklerden oluşturulmaktadır [29].



Görsel 4.10. Ink-jet dekorlama tekniği prensibi [29]

Ink-jet dekorlama teknolojisinde istenilen tasarımlar, Adobe Photoshop programında tasarımcı tarafından hazırlanıp veri kaynağına aktarılır. Bu teknolojiye, tasarımcının kabiliyeti ve zevki özgün modellerin ortaya çıkmasında önemli bir etkindir. Görsel 4.11’de ticari ink-jet makinesi örneği ve dekorlama işleminin uygulama süreci gösterilmiştir. Ink-jet dekorlamada, ham karo ile temassız olarak mürekkep püskürtülerek desen elde edildiği için ham karoların kırılma durumu azalmıştır [7].



Görsel 4.11. (a) *İnk-jet tekniği uygulama süreci* [9] (b) *Tek geçişli ticari ink-jet dekorlama makinesi* [23]

Tablo 4.1. *Dijital dekorasyon için mürekkebin sahip olması gereken fiziksel ve kimyasal gereklilikler* [30]

Durum	Mürekkebin Özelliği	Mürekkebin Gerekliliği
Nozulun tıkanması	Pigmentin tane boyutu	Çap < 1 μm
Sedimentasyon	Zeta potansiyeli	Su bazlı mürekkepler
Mürekkebin damlaması	Yüzey gerilimi	
Mürekkebin nozulda yayılması	Yüzey gerilimi	20-45 mN/m
Mürekkebin karoda yayılması	Yüzey gerilimi	
Mürekkebin damlama çapı ve şekli	Viskozite	4-40 mPa*s
Mürekkebin karoya nüfuz etmesi	Viskozite	
Mürekkebin yönlendirilmesi	Yoğunluk	1,1-1,5 g/cm ³
Nozulun aşınması	pH	5 < Ph < 10
Pigmentin çözünmesi	Organik ortamda çözünürlük	Çok düşük
Elektrik iletkenliği	Elektriksel iletkenlik	< 100 $\mu\text{S/cm}$

Teknolojinin gelişmesi ile birlikte geleneksel yöntemlerden ink-jet teknolojisine geçiş, seramik kaplama malzemelerinin dekorasyonunda pek çok avantajı da beraberinde getirmiştir. Ink-jet teknolojisi;

- Yüksek kalitede ürünlerin elde edilmesinde etkili olmaktadır.
- Desenlerde değişiklik yapmanın kolay olması ile birlikte kişiselleştirilebilir ürün tasarımına imkân vermektedir.
- Farklı boyuttaki ürünlere deseni kolay bir şekilde boyutlandırabilmektedir.
- Mürekkebi daha verimli bir şekilde kullanarak, atık miktarını minimize etmektedir.
- Dijital ortamda tasarımların depolanmasına imkân verdiği için, depolama işlemi kolay ve maliyeti düşüktür [23].

- Temassız dekorlama ile, ham karo kayıplarını azaltmaktadır.
- Desenlerin kolay bir şekilde değiştirilmesini ve bu sayede hızlı üretim gerçekleşmesini sağlamaktadır. Bu teknoloji ile insan gücüne olan ihtiyaç azalmaktadır.

Ink-jet teknolojisinin geliştirildiği ilk zamanlarda makinenin ve kullanılan mürekkeplerin yüksek fiyatlı olmasından kaynaklı endüstriye adapte olmasında sorunlar olsa da, yeni yazıcı kafalarının ve pigmentli mürekkeplerin geliştirilmesiyle endüstriye uygulanmaya başlanmıştır [31].

Ink-jet teknolojisinde sırlar, mürekkepler, tane boyutu, yoğunluk, viskozite, katkı maddeleri, çözücüler ve tasarım gibi konular önemli olduğundan dolayı, bu konular üzerinde çalışmalar önem kazanmıştır [9].

5. ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ

Seramik kaplama malzemeleri sektöründe dekorasyonun önemi her geçen gün artmaktadır. Son kullanıcıların estetik ürünlere ve özgün tasarımlara olan talepleri ile dekorasyon çalışmalarında araştırma ve geliştirme çalışmaları önemli bir rol oynamaktadır. Dijital efekt malzemeleri ile seramik karo yüzeylerinde mat, parlak, ışıltılı görünümler elde edilerek, ürüne estetik açıdan değer katabilmek mümkündür.

Günümüzde dijital efekt malzemeleri üretiminde, hammadde karışım kompozisyonları kullanılmaktadır. Bu çalışmada ilk defa frit kullanılarak dijital dekorasyon efekt malzemelerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik, farklı yüzey özelliklerine sahip transparan, opak ve mat fritler seçilerek, nano boyuttaki öğütme performansları detaylı bir şekilde incelenmiş ve ink-jet teknolojisi kullanılarak duvar karosu, yer karosu ve sinterflex karo yüzeylerine uygulanarak, bu bünyelerdeki etkileri incelenmiştir.

Fritlerin nano boyuta öğütülmesi zor bir prosestir. Bu nedenle, fritlerin efekt malzemesi olarak kullanılıp, seramik karo yüzeyine olan etkilerinin incelendiği detaylı bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bu tez çalışması kapsamında, fritlerin efekt malzemesi olarak kullanılmasının ön araştırması yapılarak, literatüre de katkı sağlanmak istenmiştir.

Tez çalışması ile, yeni ve fonksiyonel yüzeyler yapılabilmesinin önünü açacak ön çalışmanın yapılmış olması önemlidir. Sürekli artan müşteri talepleri ve görseelliğin ön plânda olması ile yeni ürün tasarımları için alternatif tasarımlar oluşturulabilecektir.

Bu çalışmanın neticesinde, efekt malzemelerinin karo yüzeylerine olan etkisi değerlendirilerek, farklı frit kompozisyonları kullanılarak yeni oluşturulacak efekt malzemeleri için de ön çalışma olması amaçlanmaktadır.

6. MALZEME VE YÖNTEM

6.1. Malzeme

Tez çalışması kapsamında transparan, opak ve mat yüzey özelliklerine sahip olan ticari fritler, Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik A.Ş. firmasından temin edilmiştir. Tezin ilerleyen bölümlerinde transparan, opak ve mat frit için Tablo 6.1'deki kodlar kullanılmıştır.

Tablo 6.1. Yapılan çalışmalarda transparan, opak ve mat fritler için verilen kodlar

Frit	Kod
Transparan Frit	TRS
Opak Frit	OPK
Mat Frit	MT

Efekt malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılacak olan TRS, OPK, MT fritlerin kimyasal içerikleri X ışınları floresans spektrometresi (XRF) analizi ile belirlenmiş olup Tablo 6.2. 'de detayları verilmiştir.

Tablo 6.2. TRS, OPK ve MT fritlerin kimyasal analizi (%ağ.)

Bileşen	TRS Frit	OPK Frit	MT Frit
SiO ₂	60-65	55-60	45-50
Al ₂ O ₃	2-6	2-6	18-23
TiO ₂	0-0,5	0-0,5	0-0,5
Fe ₂ O ₃	0-0,3	0-0,3	0-0,3
CaO	10-15	10-15	20-30
MgO	0-3	0-3	7-15
Na ₂ O	0-2	0-3	-
K ₂ O	2-5	2-5	-
ZnO	5-13	5-13	-
B ₂ O ₃	0-4	0-4	-
ZrO ₂	-	7-12	-

TRS, OPK ve MT fritler için ısı mikroskobu analizi yapılarak sıcaklıkla olan davranışları Tablo 6.3.'te belirtilmiştir.

Tablo 6.3. TRS, OPK ve MT frite ait ısı mikroskop verileri

Frit	Sinterlenme Sıcaklığı (°C)	Yumuşama Sıcaklığı (°C)	Küre Sıcaklığı (°C)	Ergime Sıcaklığı (°C)
TRS	915	1115	1140	1240
OPK	895	1140	1160	1210
MT	885	1280	-	1295

Fritlerin efekt malzemesi olarak kullanılabilmesi için, nano boyutta öğütülmesi gerekmektedir. Bunun için, iki aşamalı öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir.

- Yatay silindir değirmen (frit ön öğütme işlemi)
- Yüksek enerjili öğütme

Öğütme prosesi Kaleseramik Ar-Ge Merkezi laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Fritlerin ön öğütme işlemi için kullanılan yatay silindir değirmen Gabrielli marka olup, 3 litre kapasitelidir. Yüksek enerjili öğütmede kullanılan değirmen ise Bluenco markadır. Değirmenin kapasitesi ise 3 litredir.

Ön öğütme değirmeninde kullanılan bilyeler alümina bilyeler olup, boyutları 1-3 cm aralığındadır. Yüksek enerjili öğütmede kullanılan bilyeler ise, 0,35-0,45 μm itriyumla stabilize edilmiş zirkonyadır. Fritleri efekt malzemesi olarak ink-jet makinesinde kullanabilmek için yağ bazlı solvent kullanılmıştır.

Transparan, opak ve mat yüzey özelliklerine sahip efekt malzemelerinin karo bünyesinde dekor yapılabilmesi için ink-jet makinesi kullanılmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında Kaleseramik Ar-Ge Merkezi laboratuvarında bulunan Projecta marka G Plotter model ink jet makinesi ile ink-jet dekorlama işlemi duvar karosu, yer karosu ve sinterflex karoya uygulanmıştır.



Görsel 6.1. Projecta marka laboratuvar tipi plotter

6.2. Yöntem

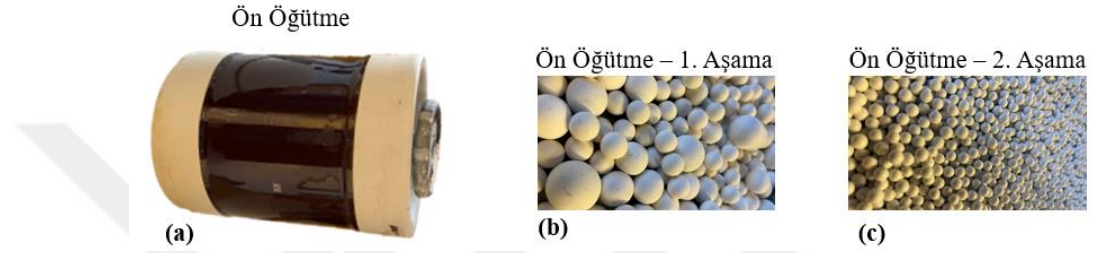
Fritlerin efekt malzemesi olarak ink-jet makinelerinde kullanılabilmesi için nano boyuta öğütülmesi gerektiğinden dolayı, yağ bazlı solvent kullanılarak Tablo 6.4.'de belirtilen kompozisyon hazırlanmıştır.

Tablo 6.4. TRS, OPK, MT fritler için efekt malzemesi elde edilecek kompozisyon (%ağ.)

Malzemeler	Efekt Malzemesi Reçetesi (%ağ.)
Frit	60,60
Solvent	39,40

Her bir frit için Tablo 6.4'deki kompozisyona göre 840 gram olacak şekilde üç ayrı karışım hazırlanmıştır. Ön öğütme işlemi yatay silindir değirmende yapılmış olup, iki aşamalı olarak gerçekleşmiştir. Ön öğütme işleminin ilk aşamasında, 1-3 cm boyutlarındaki alümina bilyelerden 3 kg kullanılarak, 24 saat öğütme işlemi yapılmıştır.

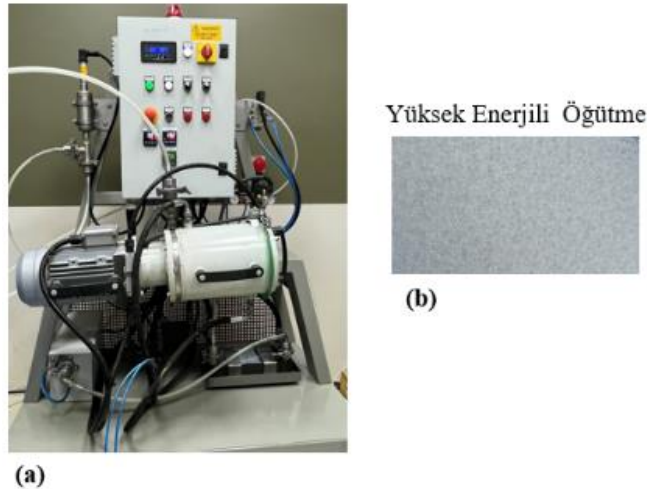
Ön öğütme işleminin ikinci aşamasında ise 0,6 cm boyutundaki alümina bilyeler ile 40 saat olacak şekilde öğütme işlemine devam edilmiştir. Ön öğütme aşamasında kullanılan yatay silindir değirmen ve kullanılan bilyeler Görsel 6.2.'de gösterildiği gibidir.



Görsel 6.2. (a) Yatay silindir değirmen (b) 1-3 cm bilyeler (c) 0,6 cm bilyeler

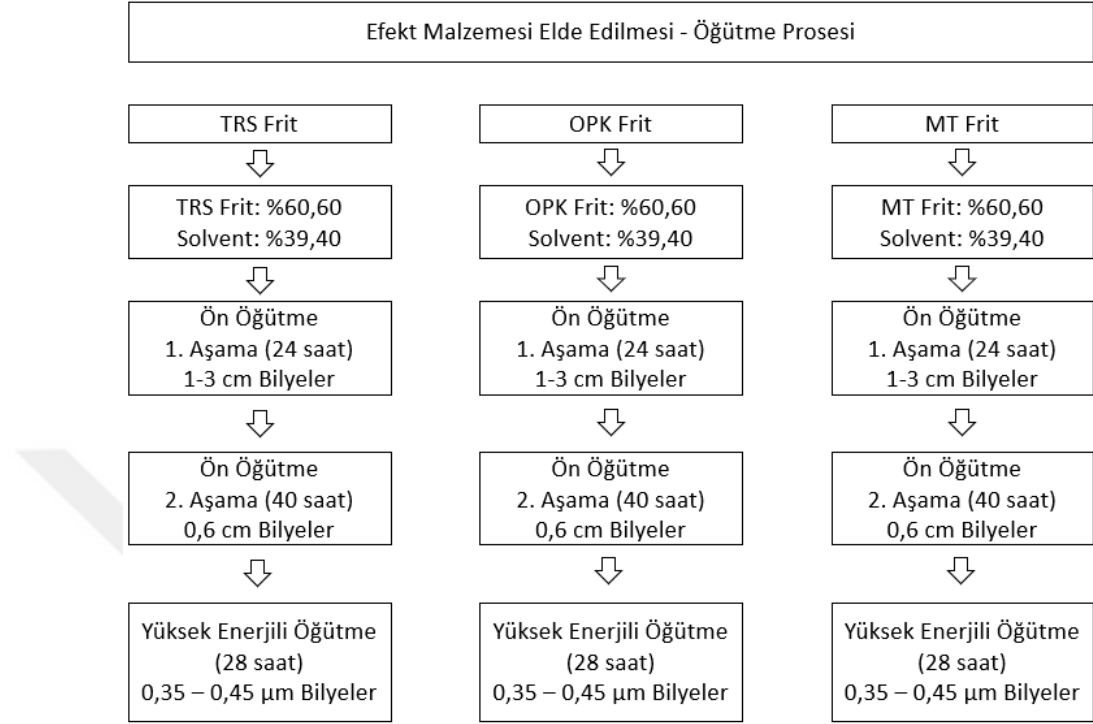
TRS, OPK, MT fritler ile yapılan kompozisyonlar ön öğütme aşamasından sonra, yüksek enerjili öğütmenin yapıldığı Bluenco marka değirmende 28 saat 1350 rpm sabit hızda öğütülmüştür. Yüksek enerjili öğütme sisteminde; 4,2 kg ve 0,35-0,45 μm boyutlarında bilyelerden kullanılmıştır. Öğütme sürecinde 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20, 24, 28, saatlerde TRS, OPK ve MT kompozisyonlar için örnekler alınarak tane boyut analizi yapılmış ve viskozite değerleri tespit edilmiştir.

Yüksek enerjili öğütme sistemi nano öğütme olarak bilinmekte olup, 100 nm gibi nano malzemelerin elde edilmesi için yaygın olarak kullanılan bir sistemdir [32].



Görsel 6.3. (a) Bluenco marka yüksek enerjili öğütme değirmen (b) 0,35 – 0,45 μm bilyeler

Efekt malzemesi elde edilmesinde uygulanan öğütme prosesinin özet şekli Görsel 6.4.'te verildiği gibidir.



Görsel 6.4. Efekt malzemesi elde etme öğütme prosesi

Elde edilen transparan, opak ve mat yüzey özelliklerine sahip olan efekt malzemeleri 10 µm ve 5 µm olacak şekilde filtrasyon cihazından geçirilerek filtre edilmiştir. Ink-jet makinesinin nozullarının tıkanmaması için filtrasyon işleminin yapılması önemlidir. Filtre edilen efekt malzemelerinin ink-jet makinesinde dekorunun yapılabilmesi için konsantre frit karışımlarının katı madde oranları seyreltme solventi ile düşürülmüştür. Bu nedenle her bir frit kompozisyonunda ağırlıkça %69,2 konsantre frit karışımı ve %30,8 seyreltme solventi kullanılarak seyreltme işlemi yapılmıştır. Bu şekilde başlangıçtaki ağırlıkça %60,60 kullanılan frit içeriği, seyreltme işlemi sonrasında ağırlıkça %41,90 olmuştur.

Seyreltme işlemi öncesi konsantre efekt malzemeleri kompozisyonlarının yoğunlukları 1450-1500 g/L aralığında iken, seyreltilmiş yoğunluk 1210-1240 g/L aralığında olmaktadır. Görsel 6.5'te filtrasyon işlemi için Kaleseramik Ar-Ge Merkezi laboratuvarında kullanılan Bluenco marka filtrasyon cihazı gösterilmektedir.



Görsel 6.5. *Filtrasyon cihazı*

Seyreltme işlemi sonrasında her bir efekt malzemesinin viskozitesi 18-25 cP aralığına getirilerek ink-jet makinesinde dekor yapılabilmesine uygun hâle getirilmiştir.

Efekt malzemelerinin farklı karo bünyelerinde etkilerinin incelenebilmesi için Kaleseramik fabrikasında üretimi yapılan yer karosu, duvar karosu ve sinterflex bünyelerine ait 30x60 cm boyutlarında ham karolar temin edilmiştir.

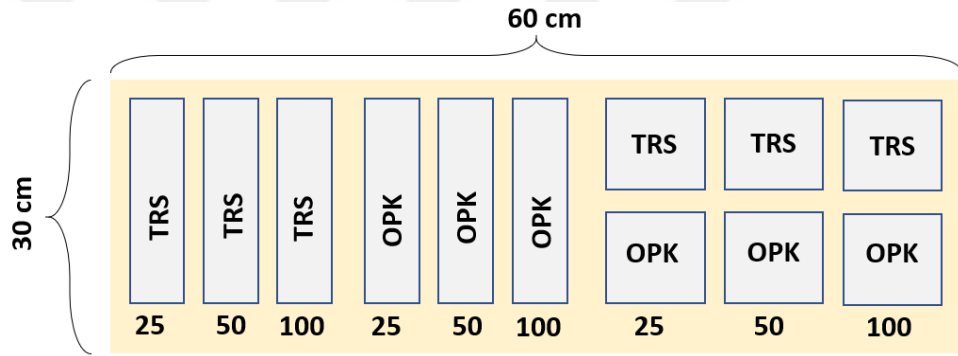
Kalesinterflex ürünü, 100x300 cm, 120x360 cm boyutlarında ve 3 mm, 5 mm ve 7 mm kalınlıklarında çeşitleri olan Kaleseramik firması tarafından kendi özel teknolojileri ile üretilen büyük ebat, ince ve esnek olan porselen plakadır. Görsel 6.6.'da Kaleseramik firmasında üretilen esnek yapıdaki sinterflex malzemeden yapılmış ürün yer almaktadır.



Görsel 6.6. *Sinterflex karo örneği*

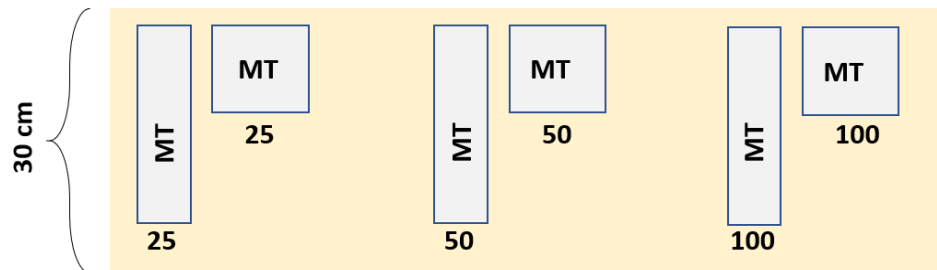
Kaplama malzemesi olarak ahşap, metal, plastik gibi malzemeler kullanılabilse de, ateşe, kimyasallara, güneş ışığına ve oluşabilecek lekelerle karşı dayanımının yüksek olması sebebiyle seramik ürünler tercih edilmektedir. Kalesinterflex teknolojisinin geliştirilmesinin en önemli amacı, hem porselen karo gibi mukavemeti yüksek, hem de büyük ebat ve ince karoların üretilmesidir. Sinterflex ürünlerin sinterleme sıcaklığı 1210-1230°C aralığında olup, 45-60 dakika endüstriyel fırınlarda pişirimi yapılmaktadır. Sinterflex ürünlerin su emmesi olmayıp, ortalama %7-7,5 pışme küçölmesine sahiptir [33].

TRS ve OPK efekt malzemelerinin tasarımı Görsel 6.7’de gösterilmiştir. 30x60 cm boyuttaki ham duvar karosu, yer karosu ve sinterflex karolara 25-50-100 g/m² olarak ink-jet makinesinde uygulanarak, artan efekt malzemesi miktarı ile parlaklık ve L*a*b* renk değlerlerinin etkisi gözlemlenmiştir.



Görsel 6.7. TRS ve OPK efekt malzemelerinin karodaki tasarımı

Görsel 6.8’de tasarımı gösterilen MT efekt malzemesinin uygulaması TRS ve OPK efekt malzemelerinden ayrı olarak tasarlanmıştır. Bunun nedeni, özellikle yer karosu bünyesinde MT fritten elde edilen sırn kızak çekimi sonuçlarında bünyede deformasyon oluşturduğunun görölmesidir.

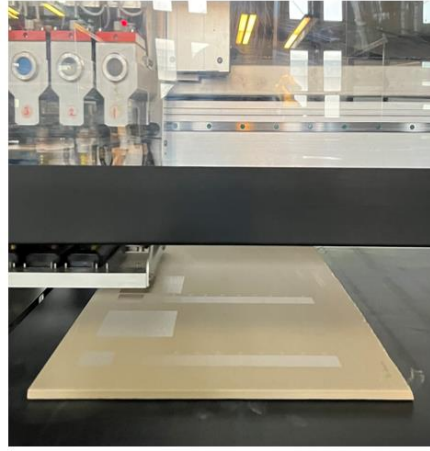


Görsel 6.8. MT efekt malzemesinin karodaki tasarımı

MT efekt malzemesinin ink-jet makinesinde uygulandıktan sonra, karo yüzeylerinde nasıl bir sonuçla karşılaşılacağı ön görölmediğinden dolayı, yüzeyi

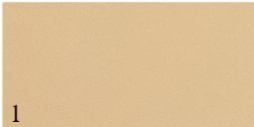
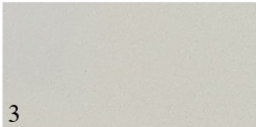
deforme etme riskine karşı diğer efekt malzemelerinden ayrı olacak şekilde yer karosuna uygulanmasına karar verilmiştir.

MT efekt malzemesi de TRS ve OPK efekt malzemelerinde olduğu gibi, duvar karosu, yer karosu ve sinterflex ham karolara 25-50-100 g/m² olacak şekilde uygulanmıştır. Görsel 6.9’da bulunan ink-jet makinesinde tüm mevcut karolar için efekt malzemeleri uygulanmıştır. Uygulanan efekt malzemesi miktarı arttıkça bünyelerde meydana gelen değişimler incelenmiş ve yapılan teknik analizlerle nedenleri incelenmiştir.



Görsel 6.9. Ink-jet makinesi

Yer karosu, duvar karosu ve sinterflex karolar Çanakkale Seramik Fabrikası’nda bulunan endüstriyel fırınlarda pişirilmiştir. Duvar karosunun pişirim sıcaklığı, yer karosuna ve sinterflex karoya göre düşük olup, 1120-1130 °C’de 49 dakikada pişirilmiştir. Yer karosunun pişirim sıcaklığı ise 1180 – 1185 °C’de olup, 65 dakika sürmüştür. Efekt malzemeleri uygulanan sinterflex karolar 1200 – 1205 °C’de 62 dakika pişirilerek elde edilmiştir. Görsel 6.10’da her bir karo için pişirim rejimleri gösterilmektedir.

Uygulanan Karo	Duvar Karosu	Yer Karosu	Sinterflex
Sıcaklık & Süre	1120 – 1130 °C 49 dakika	1180 – 1185 °C 65 dakika	1200 – 1205 °C 62 dakika
1- Duvar Karosu 2- Yer Karosu 3- Sinterflex	 1	 2	 3

Görsel 6.10. Duvar karosu, yer karosu ve sinterflex karolarının pişirme sıcaklığı & süresi

Pişirme sonrasında her bir bünyeye uygulanan efekt malzemeleri için parlaklık (60°) ve L*a*b* renk değerleri ölçülmüştür.

Efekt malzemeleri uygulamaları tamamlandıktan sonra, TRS, OPK ve MT fritler kullanılarak standart yapılan kızakla sır uygulamalarının duvar karosu, yer karosu ve sinterflex karolar üzerindeki etkilerinin incelenmesine karar verilmiştir. Bu işlemi yaparak, mikron boyutta ve nano boyutta öğütmenin sinterleme ve kristallenme davranışlarını ne ölçüde değiştirdiğinin karşılaştırılması yapılmak istenmiştir. Bu nedenle, her bir frit için sır kompozisyonları oluşturulmuştur.

TRS Sır	OPK Sır	MT Sır
TRS Frit: % 92 Kaolen: % 8 CMC: % 0,08 STPP: % 0,12 Su: % 40	OPK Frit: % 92 Kaolen: % 8 CMC: % 0,08 STPP: % 0,12 Su: % 40	MT Frit: % 92 Kaolen: % 8 CMC: % 0,08 STPP: % 0,12 Su: % 40
Öğütme (30-40 mm bilye) Süre: 30 dakika D 50: 10,3 μm	Öğütme (30-40 mm bilye) Süre: 30 dakika D 50: 11,4 μm	Öğütme (30-40 mm bilye) Süre: 30 dakika D 50: 13,6 μm

Görsel 6.11. Sırların kızakla çekimi

Ağırlıkça %92 frit, %8 kaolen, %0,08 Cmc, %0,12 STPP ve %40 su olacak şekilde reçete hazırlanmıştır.

Her bir sır reçetesinin yoğunluğu 1800 g/L olarak ayarlanmıştır. Sırların ortalama tane boyutu, 30-40 mm boyutlarındaki bilyelerle laboratuvar tipi jet değirmenlerle 30 dakika öğütülerek her bir sır için ortalama tane boyutu 10-14 μ m aralığına getirilmiştir. Kızakla sır uygulamaları yaparak, ortalama tane boyutunun 500 nm değerine düştüğü efekt malzemelerinde meydana gelen yüzey özelliklerini karşılaştırmak hedeflenmiştir.

Sırlar, 0,5 mm olan kızak açıklığı ile duvar ve yer karolarına uygulanmıştır. Sinterflex karolar için sır uygulaması bulunmadığı için sinterflex karo üzerine sırlama yapılmamıştır. Duvar karosunun pişirim sıcaklığı, 1120-1130 °C'dir. Pişirim süresi ise 49 dakika olmaktadır. Yer karosu ise 1180 – 1185 °C'de olup 65 dakikadır.

Kızak uygulamalarından sonra, TRS, OPK ve MT sırların içerisindeki suyun uzaklaştırılması için 160-180 °C'de 2 saat etüvde kurutma işlemi yapılmıştır. Havanda ezilerek 500 μ m olan elekten geçirilmiştir. Elde edilen toz numuneler için ısı mikroskobu analizi yapılarak, ink-jet uygulamasıyla tane boyutu azaltılan tozların ergime davranışındaki değişim karşılaştırılmıştır.

Ayrıca sır karo yüzeylerinden alınan örnekler üzerinden de XRD analizleri yapıp, hangi fazların olduğu belirlenmiştir. Tez çalışması kapsamında, efekt malzemeleri ve

sırlar için yapılan analizler ve analizlerde kullanılan cihazların bilgileri aşağıda verilmiştir.

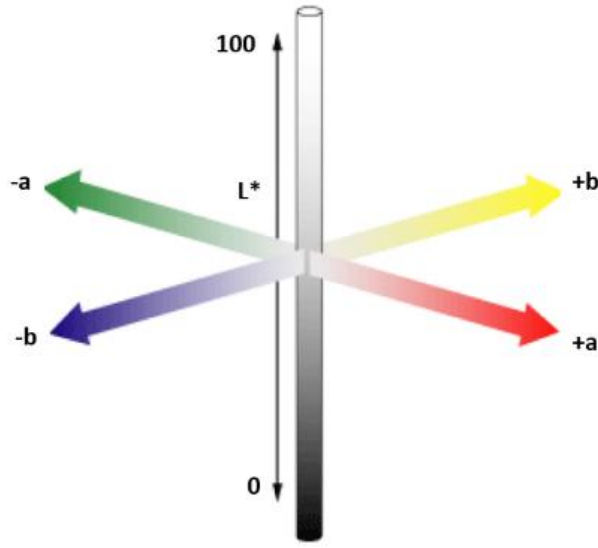
6.2.1. Fiziksel ölçümler

Fiziksel ölçümler olarak yoğunluk ölçümü, tane boyut analizi, renk ve parlaklık ölçümleri yapılmıştır.

Yoğunluk ölçümü: TRS, OPK, MT sır ve TRS, OPK, MT efekt malzemelerinin yoğunluklarını ölçmek için 100 cm³ kapasiteli çelik piknometre kullanılmıştır. Ölçüm yapılırken, ilk olarak çelik piknometrenin darası alınmış olup, daha sonra hassas terazi kullanılarak yoğunluğu ölçülecek malzemelerin tartımı gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuç tartılan sıvının litre ağırlığıdır.

Tane boyut dağılımı analizi: TRS, OPK ve MT efekt malzemelerinin tane boyut dağılımı analizi için yüksek enerjili öğütme prosesinde 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20, 24, ve 28. saatler için zamana bağlı olarak değişen D₁₀, D₅₀, D₉₀, D₉₈, D₉₉, D₁₀₀ değerleri Malvern marka MS 3000 model tane boyut dağılım cihazı ile tespit edilmiştir. Malvern MS 3000 modeli ile 0,01-3500 µm tane boyutlarına sahip olan malzemelerin tane boyut dağılım ölçümü yapılabilmektedir [http-3].

Renk ve parlaklık ölçümü: Görsel 6.12.'de CIELAB renk modeline ait skala bulunmaktadır. CIE uluslararası standardizasyon komisyonu tarafından renk, 3 boyutlu vektör olarak tanımlanmış olup, CIELAB uluslararası geçerliliği olan renk sistemidir. CIE L*a*b* renk sisteminde, L* açıklık, koyuluk eksenini ifade etmektedir. L=100 beyaz iken, L=0 olduğunda siyah anlamına gelmektedir. Yatay eksenindeki a* kırmızı ve yeşili ifade eder. Değer +a* olduğunda kırmızı, -a* durumunda ise yeşildir. Düşey eksenindeki b* ise sarı ve mavidir. Değer +b* olduğunda sarı, -b* durumunda ise mavidir [34].



Görsel 6.12. CIELAB renk modeli [13]

Parlaklık ölçme cihazı ile, uygulanacak yüzeye ışın gönderilerek, gönderilen ışınlar ile alınan ışınlar arasındaki fark ile parlaklık değeri elde edilmektedir [13].

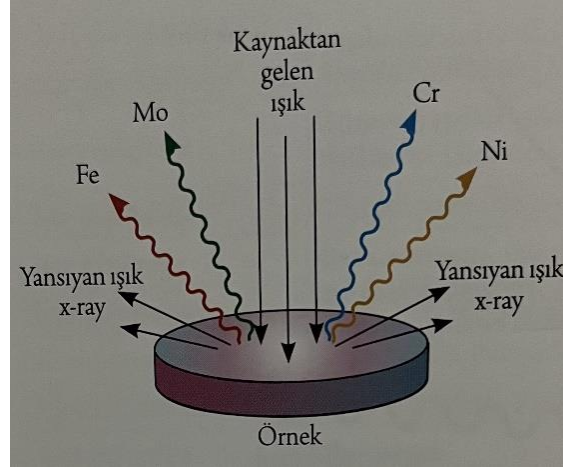
TRS, OPK, MT sırlar ve TRS, OPK, MT efekt malzemeleri duvar kerosu, yer kerosu ve sinterflex bünyelere uygulanmıştır. Renk ve parlaklık değerlerinin ölçümü pişmiş karo yüzeylerinden yapılmıştır.

TRS, OPK, MT sırlar ve TRS, OPK, MT efekt malzemelerinin duvar kerosu, yer kerosu ve sinterflex pişmiş karo yüzeylerinden $L^*a^*b^*$ renk değerlerini ölçmek için Konica Minolta marka CR 400 model spektrofotometre kullanılmıştır.

TRS, OPK, MT sırlar ve TRS, OPK, MT efekt malzemelerinin duvar kerosu, yer kerosu ve sinterflex pişmiş karo yüzeylerinden parlaklık değerlerini ölçmek için ise Zehntner marka ZGM 1110 model parlaklık ölçer kullanılmış olup, (60°) ölçümleri kaydedilmiştir.

6.2.2. XRF analizi

X-Işını floresans spektrometresi (XRF), malzeme içerisindeki elementleri belirlemede kullanılan bir yöntemdir. XRF analizi ile atom numaraları 9-92 aralığında değişen elementlerin kantitatif analizleri yapılabilmektedir.



Görsel 6.13. XRF cihazının çalışma prensibi [21]

XRF analiz cihazından yayılan X ışınları, örnek numunenin üzerine gönderilerek numunenin atomları ile etkileşime geçmektedir. X ışınlarının etkisi ile, numunenin iç yörüngesindeki elektron koparak yüksek enerjili hâle gelmektedir. Üst yörüngedeki elektron ise kopan elektron yerine gelirken farklı oranda ışımlar sergilemektedir. Meydana gelen bu farklılıklar XRF cihazı dedektörü ile algılanmaktadır. Her elementin farklı enerji spektrumu olduğundan dolayı bilgisayar programına aktarılan veriler ile kolaylıkla elementlerin yüzde oranları tespit edilebilmektedir [21].

Tez çalışması kapsamında, TRS, OPK ve MT fritlerin XRF analizleri, Malvern Panalytical marka Axios Fast model XRF cihazı ile yapılmıştır.

6.2.3. XRD analizi

X-Işını kırınımı (XRD) analizi, X ışınları yardımı ile malzemenin kristal yapısının belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. XRD analiz yönteminde, X ışınları analiz edilecek malzemenin üzerine gönderilerek, malzemenin içerisinde bulunan kristallere çarpıp yansımaktadır. Bu analiz yönteminin çalışma prensibi Bragg yasası ile açıklanmaktadır. Bragg yasası ile kristal içerisinde X ışınlarının kırınımı belirlenmektedir.

$$\text{Bragg yasası; } 2d \sin \theta = n \lambda$$

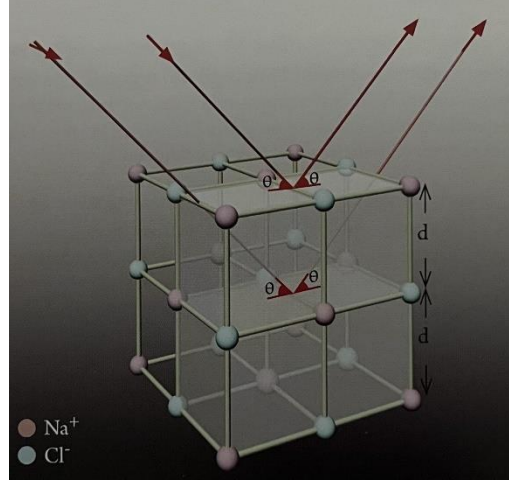
d = Kristalin atomik katmanları arasındaki mesafesi

θ = X ışınının gelme açısı

n = Katsayı

λ = X ışınına ait dalga boyu

Toplam kırınım açısı her zaman 2θ olmaktadır.



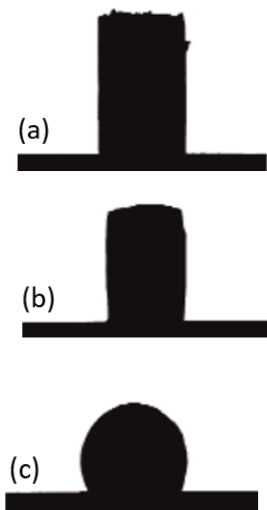
Görsel 6.14. Kristal düzlemlerden yansıma [21]

Minerallerin oluşturduğu kırınım desenleri belli olduğu için, malzeme üzerine gelen X ışınları toplamda 2θ açısı ile kırınım göstererek desen oluşturmaktadır. Bilgisayar programı, oluşan desenin hangi mineral ile eşleştiğini tespit etmektedir [21].

TRS, OPK, MT sırlarından ve TRS, OPK, MT efekt malzemelerinden elde edilen tozlar için XRD analizi Malvern Panalytical marka X'Pert Pro MPD model XRD cihazı ile yapılmıştır.

6.2.4. Isıl analizler

Isı mikroskobu analizi ile malzeme üzerine ısı uygulanarak, malzemenin ergime davranışı tespit edilmektedir. Analiz yapılacak numuneye belirli aralıklarda artan ısı uygulanmaktadır. Isının etkisiyle malzemede meydana gelen hacim değişikliği görsel olarak kaydedilmektedir. Bu analiz sonucunda sinterleme başlangıç noktası, yumuşama noktası, küre noktası, yarı küre noktası ve erime noktası belirlenmektedir [13].



Sinterleme başlangıç noktası (a) görselinde gösterildiği gibidir. Bu bölge, malzemede %5 küçülmenin olduğu noktayı ifade eder. Yumuşama noktası (b) görselindeki gibidir. Numunenin köşeleri yumuşama noktasında, dikdörtgen görünümünden yuvarlak görünüme sahip olur. Camsı faz bu noktadan sonra numunede görülmeye başlar.

Küre noktası (c) görselinde belirtildiği gibidir. Numunenin tamamı sıvı faza geçmiş olup, sıvı fazın yüzey gerilimi şeklin görünümünün küre durumuna gelmesini sağlarken, sıvı fazın



yoğunluğundan dolayı oluşan hidrostatik basınç ise numunenin düz olmasını sağlamaktadır.

Yarı küre noktası (d) görselinde gösterilmiştir. Numunede boyutsal değişim söz konusudur. Numunenin yüksekliğinin genişliğinin yarısı olduğu nokta olarak tanımlanır.

Erime noktası (e) görselinde olduğu gibidir. Numunenin yüksekliği bu noktada başlangıçtaki yüksekliğinin üçte biri oranının da altına iner.

Görsel 6.15. *Isı mikroskobu analizi ile numunede oluşan aşamalar [35]*

Öğütme artışının sinterleme davranışını ne yönde etkilediğini karşılaştırabilmek için ısı mikroskobu analizi hem TRS, OPK, MT sırlar için hem de TRS, OPK, MT efekt malzemeleri için uygulanmıştır.

Isı mikroskobu analizi için, 2 mm çapında ve 3 mm yüksekliğindeki toz numuneler silindir şekilde hazırlanmıştır. Numunelerin ergime davranışlarını tespit edebilmek için, 40 °C/dk hızında 1300 °C'ye çıkarılmış olup, Misura marka 3.32 ODHT-HSM model ısı mikroskobu cihazı kullanılmıştır.

TRS, OPK, MT sırlar ve TRS, OPK, MT efekt malzemeleri için bir diğer ısı analiz yöntemi olan TG-DTA analizi yapılmıştır.

Termogravimetri (TG) analizinde, numune olan malzemeye kontrollü şekilde sıcaklık verilerek, numunenin başlangıç ağırlığı ile olan değişimi tespit edilir. Bu analizle meydana gelen kütle kayıpları genellikle dekompozisyon, süblimleşme ya da uçucu organik bileşenlerin yapıdan uzaklaşması şeklinde olmaktadır [13].

DTA analizinde ise numuneler belli hızla ısıtılırken, malzemeyi oluşturan bileşimler fiziksel ve kimyasal değişime uğrayarak sıcaklık farklılıkları ile ekzotermik veya endotermik reaksiyonlar oluşturur. Ekzotermik reaksiyonlarda ısı açığa çıkarken, endotermik reaksiyonlarda dışarıdan ısı alma durumu söz konusudur. Örneğin, organik maddelerin yanması, yeni fazların oluşumları ekzotermik reaksiyon iken, hammaddedeki fiziksel suyun uzaklaşması, kristal yapının bozulması ise ısı alarak gerçekleştiği için endotermik reaksiyondur. Bu analizle, ekzotermik ve endotermik pik sıcaklıkları ve cam geçiş sıcaklığı tespit edilebilmektedir [36].

Tez çalışmasında sırlar ve efekt malzemeleri analiz edilmiş olup, her biri için 50 mg toz numune kullanılmıştır. Bu analizler için Netzsch marka STA 409 PG model

termogravimetrik ve diferansiyel ısı analiz cihazı kullanılmış olup, sıcaklık dakikada 10 °C artacak şekilde 1200 °C'ye ayarlanmıştır.

6.2.5. Taramalı elektron mikroskobu mikroyapısal (SEM) analizi

Öğütülmüş efekt malzemeleri partiküllerinin morfolojisini incelerken, SEM mikroyapısal ve mikrokimyasal analizlerinde Zeiss Supra 50VP marka taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. DTA analizinde ısı işlem uygulanan numuneler, SEM tutucusuna yapıştırılarak 10 saniye boyunca Au-Pd kaplama uygulanmıştır. BSE görüntülerinin alındığı çalışmalarda 20 kV hızlandırma voltajı uygulanmıştır.

Karo yüzeyine uygulanmış efekt malzemeleri ve sırların yüzey topografileri incelenirken, Tescan Vega marka elektron mikroskobu kullanılmıştır. SE görüntülerinin alındığı çalışmalarda 15 kV hızlandırma voltajı ile karbon kaplama uygulanmıştır.

Tez çalışması kapsamında yapılan karakterizasyon çalışmalarının özet şekilde gösterilmiş hâli Görsel 6.16'da verilmiştir.

Fiziksel Analizler	Kimyasal Analiz	Mineralojik Analiz	Termal Analizler	Mikro Yapı Analizi
Efekt Malzemesi Tane Boyut Dağılımı	Frit XRF Analizi	Pişmiş Karo Yüzeyi Sır & Efekt Malzemesi XRD Analizi	Sır & Efekt Malzemesi TG-DTA	Efekt Malzemesi BSE - SEM
Pişmiş Karo Yüzeyi Sır & Efekt Malzemesi L*a*b* Renk Parlaklık			Sır & Efekt Malzemesi Isı Mikroskobu	Pişmiş Karo Yüzeyi Sır & Efekt Malzemesi SE - SEM

Görsel 6.16. Karakterizasyonu yapılan malzemelerinin özet gösterimi

7. SONUÇLAR

7.1. Tane Boyut Dağılım Sonuçları

Ön öğütme işleminin birinci aşamasında TRS efekt malzemesi için, süreye bağlı olarak değişen D_{10} , D_{50} , D_{100} tane boyut değerleri Tablo 7.1.'de gösterilmiştir. Bu aşamada, 1-3 cm aralığında olan bilyeler kullanılıp, 24 saat yatay silindir değirmende öğütülmüştür. Bu ilk öğütme işleminden sonra ortalama tane boyutu $7,32 \mu\text{m}$ olmaktadır. Ön öğütme işleminin ikinci aşamasında ise 0,6 cm bilyelerden oluşan aynı yatay silindir değirmende ortalama tane boyutu $2,96 \mu\text{m}$ olmaktadır.

Tablo 7.1. TRS efekt malzemesinde ön öğütme işlemine ait D_{10} , D_{50} , D_{100} tane boyut değerleri

Süre (saat)	D_{10}	D_{50}	D_{100}
Ön Öğütme 1. Aşama - 24	1,22	7,32	43,51
Ön Öğütme 2. Aşama - 40	0,70	2,96	12,71

TRS efekt malzemesinde uygulanan ön öğütme işlemleri OPK ve MT efekt malzemelerinde de yapıp, Tablo 7.2.'de OPK efekt malzemesi için ve Tablo 7.3.'de ise MT efekt malzemesine ait D_{10} , D_{50} , D_{100} tane boyut değerleri verilmiştir. Ön öğütme işleminde her bir kompozisyon için yatay silindir değirmen kullanılmıştır. Uygulanan şartların değişmemesi için bilye boyutları, bilye miktarları ve öğütme süreleri aynıdır.

Tablo 7.2. OPK efekt malzemesinde ön öğütme işlemine ait D_{10} , D_{50} , D_{100} tane boyut değerleri

Süre (saat)	D_{10}	D_{50}	D_{100}
Ön Öğütme 1. Aşama - 24	0,84	5,85	35,06
Ön Öğütme 2. Aşama - 40	0,65	2,47	15,21

OPK efekt malzemesinin ön öğütme aşamasında 1-3 cm boyutlarındaki bilyeler ile 24 saat öğütme sonrasında ortalama tane boyutu $5,85 \mu\text{m}$ olmaktadır. 0,6 cm bilyeler kullanıldığı, 40 saat öğütme işlemi sonrasında ise ortalama tane boyutu $2,47 \mu\text{m}$ olmaktadır. Aynı işlem MT efekt malzemesine uygulandığında, ortalama tane boyutunun $7,16 \mu\text{m}$ değerinden, $2,40 \mu\text{m}$ boyutuna ulaşıldığı tespit edilmiştir.

Tablo 7.3. MT efekt malzemesinde ön öğütme işlemine ait D_{10} , D_{50} , D_{100} tane boyut değerleri

Süre (saat)	D_{10}	D_{50}	D_{100}
Ön Öğütme 1. Aşama - 24	0,92	7,16	49,41
Ön Öğütme 2. Aşama - 40	0,66	2,40	16,34

TRS, OPK ve MT efekt malzemelerinin ön öğütme işlemlerinde süreye bağlı olarak tane boyut değişimi karşılaştırıldığında, 2-3 μm aralığında ortalama tane boyutuna ulaşıp, benzer öğünme davranışı gösterdiği görülmüştür.

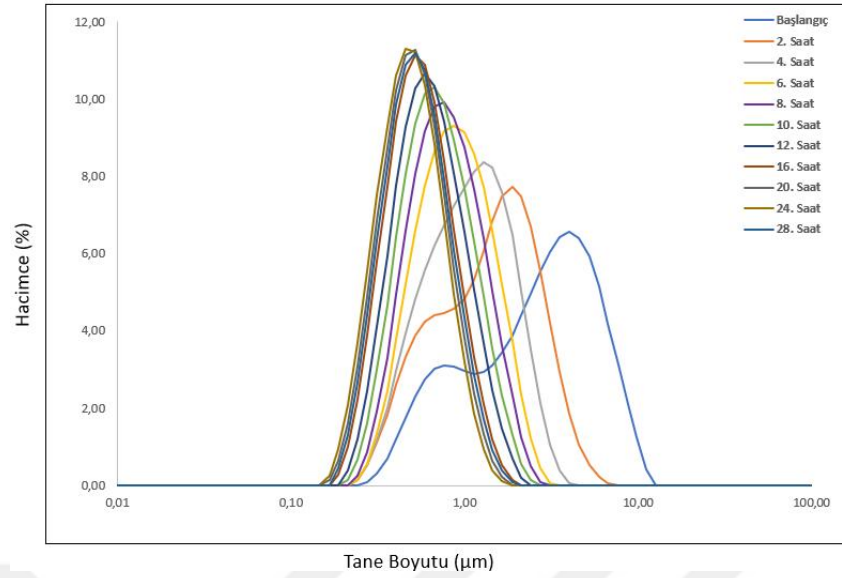
Ön öğütme aşamasından sonra gerçekleşen yüksek enerjili öğütme prosesi ile her bir efekt malzemesi için 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20, 24, ve 28. saatler için yapılan tane boyut dağılım analizi neticesinde D_{10} , D_{50} , D_{90} , D_{98} , D_{99} , D_{100} TRS efekt malzemesi için Tablo 7.4.'de gösterilmiştir.

Tablo 7.4. TRS efekt malzemesinin yüksek enerjili öğütmede zamana bağlı olarak tane boyut dağılımı

Süre (saat)	D_{10}	D_{50}	D_{90}	D_{98}	D_{99}	D_{100}
2	0,53	1,53	3,21	4,54	5,08	7,58
4	0,51	1,14	2,25	3,04	3,33	4,55
6	0,48	0,93	1,78	2,39	2,62	3,52
8	0,45	0,82	1,56	2,11	2,32	3,11
10	0,41	0,73	1,38	1,87	2,07	2,74
12	0,37	0,66	1,23	1,70	1,86	2,42
16	0,33	0,58	1,05	1,44	1,60	2,12
20	0,31	0,54	0,96	1,30	1,43	1,87
24	0,30	0,52	0,91	1,23	1,35	1,87
28	0,29	0,50	0,87	1,17	1,27	1,65

Tabloya göre, yüksek enerjili öğütme sistemiyle 28 saat öğütme sonucunda TRS efekt malzemesin ortalama tane boyutu (D_{50}) değeri 0,50 μm olurken, 12 saat sonrasında öğütme süresi arttığında tane boyutunda önemli derecede değişim olmadığı görülmektedir.

Görsel 7.1.'de TRS efekt malzemesinin histogram eğrisine bakıldığında ise, yüksek enerjili öğütmenin başlangıcında ikili ve geniş tane boyutu dağılımı mevcutken, öğütme süresi arttıkça tekli ve dar tane boyutu dağılımı elde edilmiştir. Öğütmenin 12. saatinden sonra tane boyutunun önemli ölçüde değişmeyip, 28. saate kadar benzer dağılım gösterdiği görülmektedir.



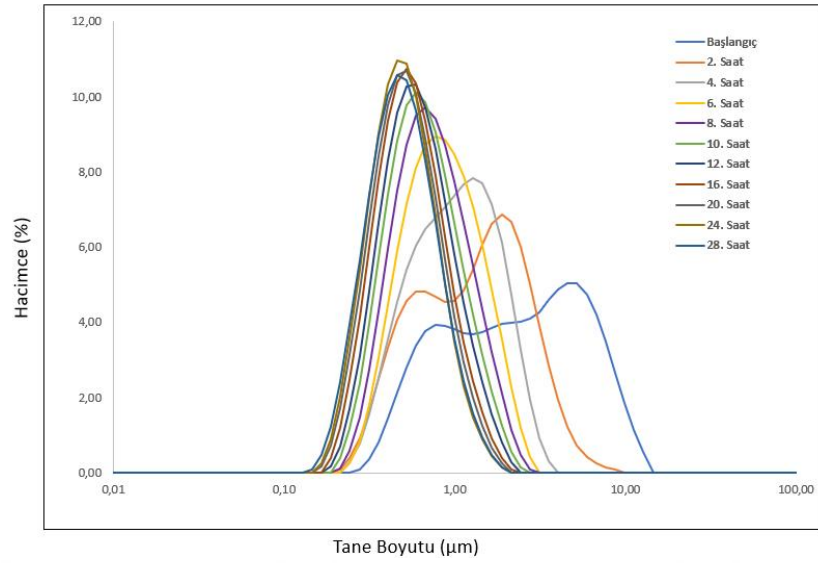
Görsel 7.1. TRS efekt malzemesinin zamana bağlı olarak tane boyutu değişim histogram eğrisi

OPK efekt malzemesinde de aynı sürelerde tane boyut dağılımları incelenmiş olup veriler Tablo 7.5.'te gösterilmektedir.

Tablo 7.5. OPK efekt malzemesinin yüksek enerjili öğütme ile zamana bağlı tane boyut dağılımı

Süre (saat)	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₉₈	D ₉₉	D ₁₀₀
2	0,48	1,41	3,29	5,02	5,83	10,74
4	0,48	1,08	2,20	2,97	3,23	4,03
6	0,46	0,88	1,76	2,37	2,59	3,38
8	0,41	0,76	1,51	2,09	2,30	3,11
10	0,37	0,68	1,34	1,87	2,07	2,74
12	0,35	0,63	1,22	1,74	1,90	2,42
16	0,33	0,58	1,09	1,57	1,74	2,41
20	0,31	0,55	1,03	1,48	1,64	2,13
24	0,30	0,52	0,96	1,39	1,56	2,12
28	0,29	0,52	0,97	1,40	1,57	2,12

OPK efekt malzemesinde 28 saat öğütme sonrasında ortalama tane boyutu (D₅₀) değeri 0,52 μ m olmaktadır. Görsel 7.2.'de ise OPK efekt malzemesine ait zamana bağlı olarak değişen tane boyutu histogram eğrisi bulunmaktadır.



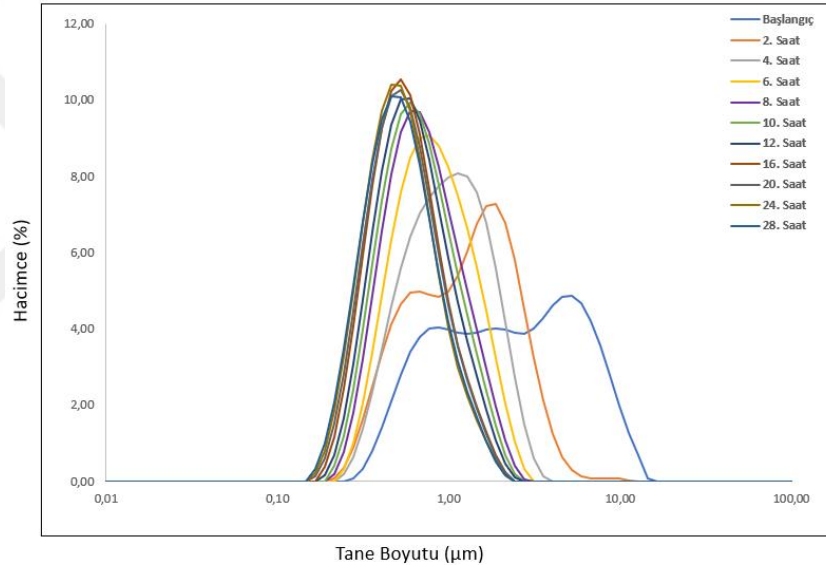
Görsel 7.2. OPK efekt malzemesinin zamana bağlı olarak tane boyutu değişim histogram eğrisi

Görsel 7.2.'de görüldüğü gibi, ön öğütmesi yapılmış OPK efekt malzemesinin, yüksek enerjili öğütmenin başlangıcında üçlü ve geniş tane boyut dağılımı bulunurken, yüksek enerjili öğütme prosesinin etkisi 2. saatte görülmeye başlayıp, ikili ve darlaşan tane boyutu dağılımı sergilemiştir. Öğütme süresi 28. saat olduğunda ise D_{100} değeri 2,12 μm iken, ortalama tane boyutu D_{50} değeri 0,29 μm olmaktadır. Bu sonuç göstermektedir ki, başlangıçta üçlü ve geniş tane boyutuna sahip olan OPK efekt malzemesi, yüksek enerjili öğütmenin etkisi ile tekli ve dar tane boyutlu dağılım sergilemektedir.

Tablo 7.6.'da ise MT efekt malzemesine ait zamana bağlı olarak değişen D_{10} , D_{50} , D_{90} , D_{98} , D_{99} , D_{100} verileri bulunmaktadır. 28. saat öğütme işleminden sonra ortalama tane boyutu (D_{50}) değeri 0,55 μm olmaktadır. TRS ve OPK efekt malzemelerinde olduğu gibi 12. saatten sonra, öğütme süresinin artması tane boyutunda önemli bir değişiklik sağlamamaktadır.

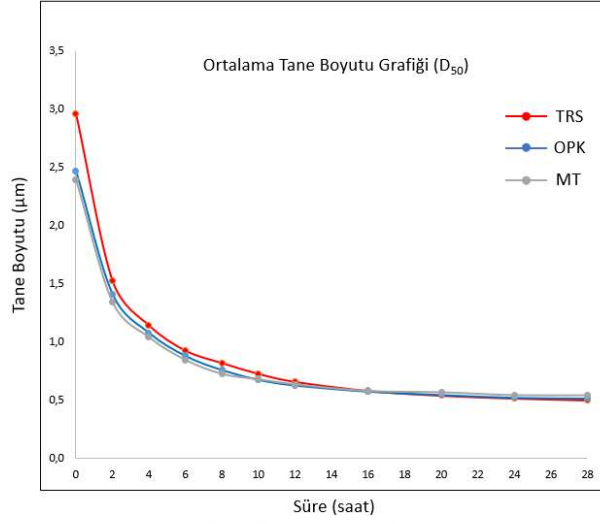
Tablo 7.6. MT efekt malzemesinin yüksek enerjili öğütme ile zamana bağlı olarak tane boyut dağılımı

Süre (saat)	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	D ₉₈	D ₉₉	D ₁₀₀
2	0,48	1,34	2,95	4,29	4,93	12,17
4	0,49	1,04	2,09	2,80	3,05	4,02
6	0,44	0,85	1,71	2,33	2,54	3,12
8	0,40	0,73	1,47	2,06	2,27	3,08
10	0,37	0,68	1,37	1,93	2,11	2,74
12	0,35	0,64	1,28	1,83	2,03	2,74
16	0,33	0,58	1,15	1,69	1,86	2,42
20	0,32	0,57	1,13	1,66	1,85	2,41
24	0,31	0,55	1,08	1,62	1,81	2,41
28	0,30	0,55	1,09	1,62	1,80	2,41

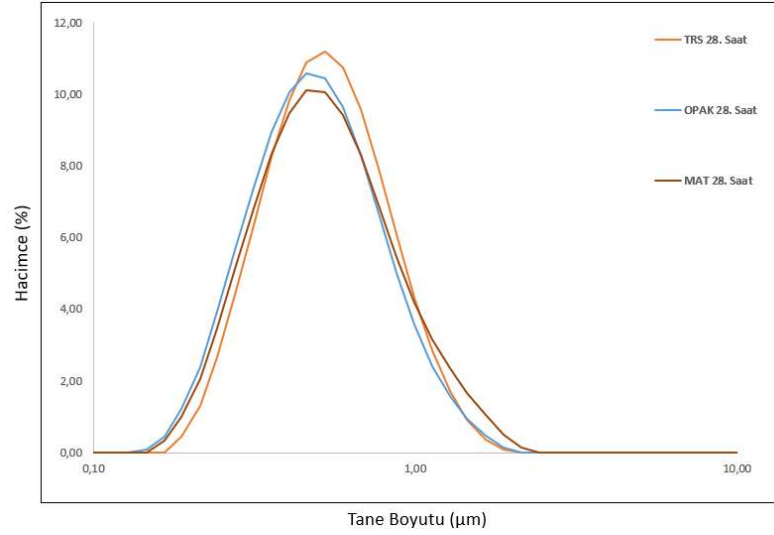


Görsel 7.3. MT efekt malzemesinin zamana bağlı olarak tane boyutu değişim histogram eğrisi

Görsel 7.4.'de TRS, OPK ve MT efekt malzemelerine ait yüksek enerjili öğütmenin tamamlandığı 28 saat öğütme işlemine ait tane boyut değişim grafiği bulunmaktadır.



Görsel 7.4. TRS, OPK ve MT efekt malzemelerine ait süreye bağlı ortalama tane boyut değişim grafiği



Görsel 7.5. TRS, OPK, MT efekt malzemelerinin 28. saat sonrası tane boyutu değişim histogram eğrisi

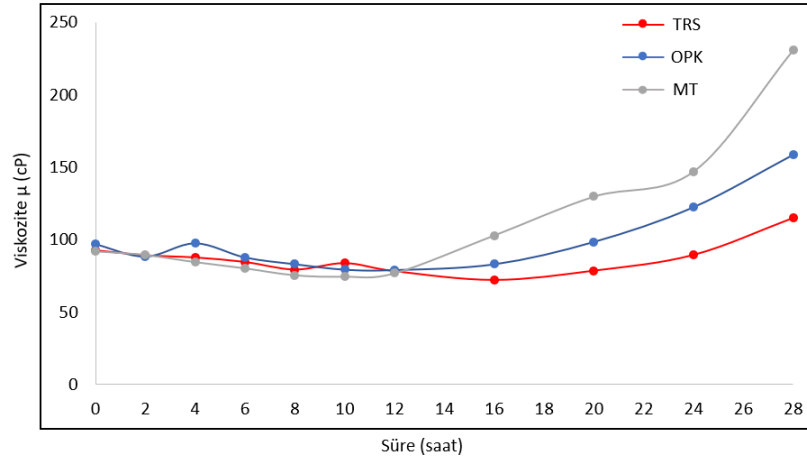
Yüksek enerjili öğütmenin 28. saatte, her üç efekt malzemesi için ortalama tane boyutu değeri 0,5-0,6 µm olmaktadır. Görsel 7.5.'teki histogram eğrisinde görüldüğü gibi, öğütmenin bu son saatinde efekt malzemesinin türünden bağımsız olarak benzer tane boyut dağılımları elde edilmiştir.

Tablo 7.7.'de TRS, OPK ve MT efekt malzemeleri için yüksek enerjili öğütme sisteminde 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20, 24, ve 28 saatlerine ait viskozite değerleri verilmiştir. Öğütme süresi arttıkça TRS, OPK ve MT efekt malzemelerinin viskozite değerlerinin düştüğü görülmektedir. Bu düşüş eğilimi her üç efekt malzemesi için ortalama 12. saat öğütme zamanına kadar devam etmektedir.

Tablo 7.7. TRS, OPK ve MT efekt malzemelerinin süreye göre viskozite değişim değerleri (cP)

Süre	TRS Viskozite (cP)	OPK Viskozite (cP)	MT Viskozite (cP)
0	92,63	96,88	91,93
2	89,16	88,35	89,46
4	87,61	97,52	84,53
6	84,48	87,74	80,24
8	79,19	83,10	75,45
10	83,64	79,33	74,44
12	78,09	79,06	76,79
16	71,92	83,03	102,90
20	78,42	98,49	129,70
24	89,45	122,50	147,00
28	115,30	158,70	230,80

Ortalama 12 saat öğütme sonrasında her bir efekt malzemesi için viskozite değerleri artış eğilimi içerisinde. Bu değişim, küçük partiküllerin birbirleri ile etkileşim içerisine girerek aglomerasyon özellik göstermesi ile ilişkilendirilmektedir.



Görsel 7.6. TRS, OPK ve MT efekt malzemelerinin süreye bağlı viskozite değişim grafiği

Görsel 7.6.'da her bir efekt malzemesinin 12 saat öğütme ile 76-80 cP aralığında benzer viskozite değerlerine ulaşırken, 12 saat öğütme sonrasında viskozite değerlerinin artış eğiliminde olduğu belirgin şekilde görülmektedir.

28 saat yüksek enerjili öğütme sonrasında TRS efekt malzemesi 115,30 cP, OPK efekt malzemesi 158,70 cP ve MT efekt malzemesi ise 230,80 cP viskozite değerine sahiptir. Bu verilere göre MT efekt malzemesindeki viskozite artışı diğer iki efekt malzemesine göre daha fazla olmuştur.

Sır içerisinde bulunan Ca^{+2} iyonlarının artmasının sırn reolojisini etkileyip, sırn viskozitesini artırdığı bilinmektedir [37]. Tez çalışmasında kullanılan MT frit

kompozisyonunun CaO miktarı, opak ve transparan fritten yüksektir. Elde edilen MT efekt malzemesinde, en yüksek viskozite artışının gerçekleşmesinin, tane boyutunun nano boyuta gelmesi ile yüksek CaO içeren MT fritteki Ca^{+2} iyonlarının çözünmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Ink-jet makinesinde efekt malzemelerinin uygulanabilmesi için 18-25 cP değerleri arasında viskoziteye sahip olması gerekmektedir. Yüksek enerjili öğütme prosesi ile 28 saat öğütme sonucunda elde edilen efekt malzemelerinin viskozite değerleri bu optimum aralığın çok üzerindedir.

Seyreltme işlemi ile başlangıçtaki ağırlıkça %60,60 kullanılan frit içeriğinin seyreltme işlemi sonrasındaki katı oranının ağırlıkça %41,90 'a düşürülmesi ile elde edilen viskozite değerleri Tablo 7.8.'de gösterilmiştir.

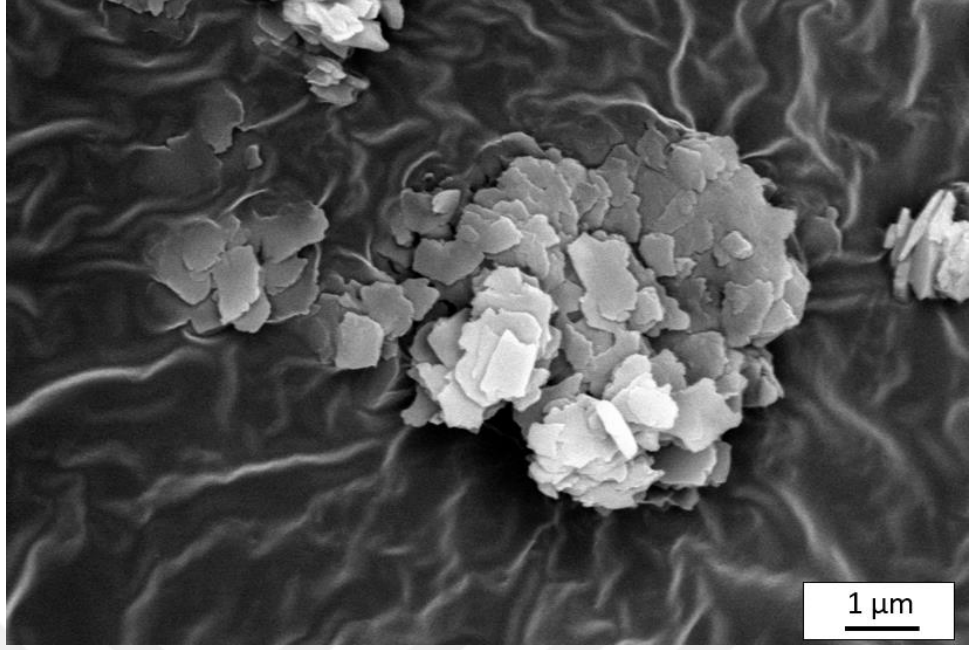
Tabloda görüldüğü gibi, yüksek enerjili öğütmenin 28. saat sonrasındaki ortalama tane boyutu her bir efekt malzemesi yaklaşık olarak 0,5 μm olmaktadır.

Tablo 7.8. TRS, OPK, MT efekt malzemelerinin seyreltme işlemi öncesi ve sonrası viskozite değerleri (cP)

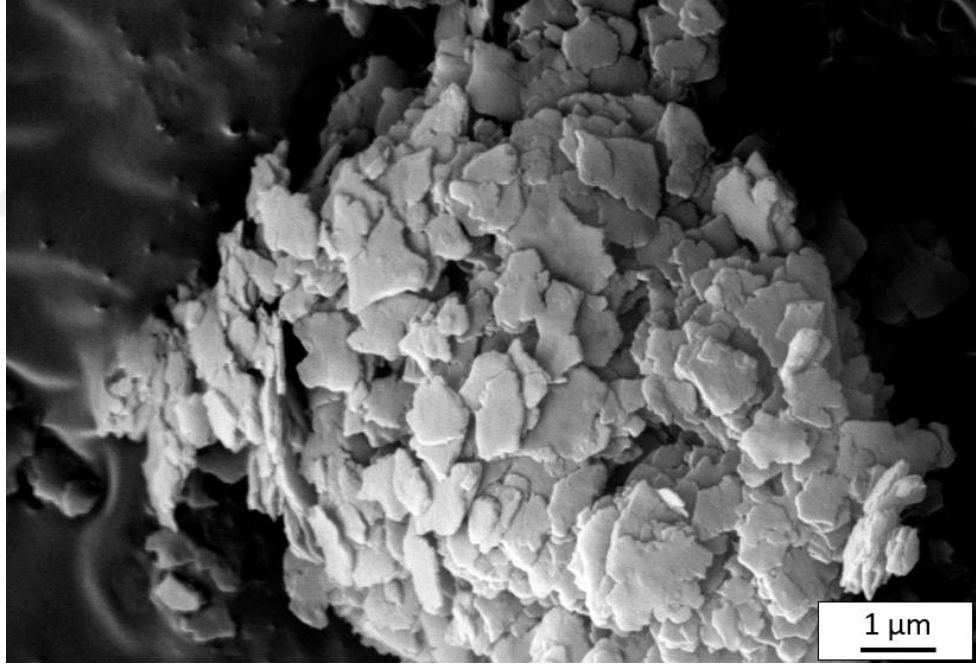
Düzy	TRS	OPK	MT
28. Saat D_{50} (μm)	0,500	0,518	0,545
28. Saat Seyreltme Öncesi Viskozite (cP)	115,30	158,70	230,80
28. Saat Seyreltme Sonrası Viskozite (cP)	21,57	23,96	24,73

Seyreltme işlemi sonrasında TRS efekt malzemesinin viskozitesi 21,57 cP iken, OPK efekt malzemesinin viskozitesi 23,96 cP ve MT efekt malzemesinin viskozitesi ise 24,73 cP olmuştur. Ink-jet makinesinde uygulama yapılabilmesi için gerekli olan 18-25 cP ideal viskozite değeri seyreltme işlemi ile her bir efekt malzemesi için elde edilmiştir.

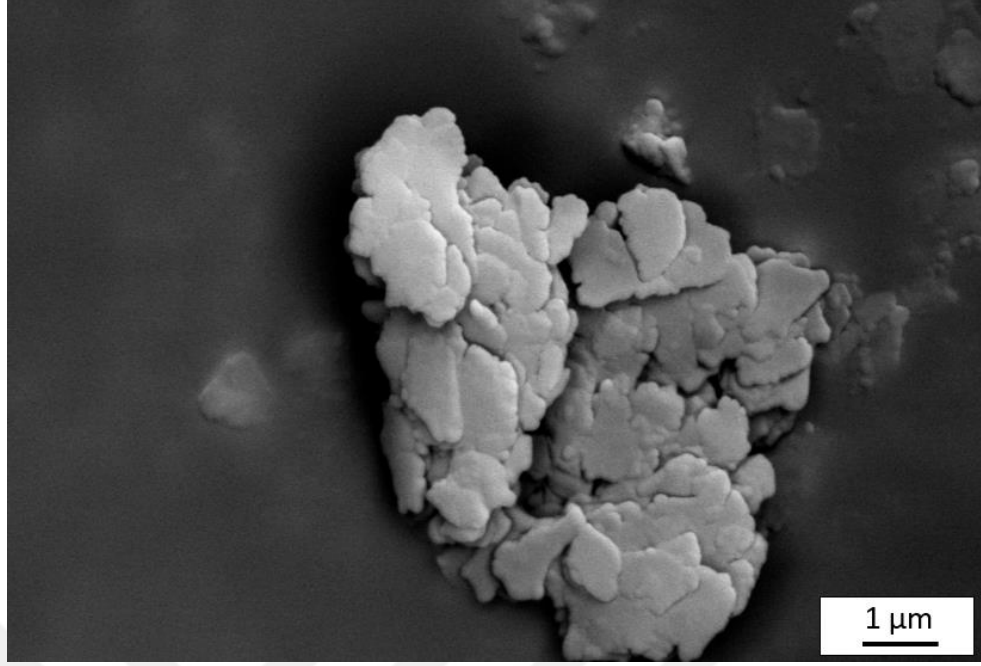
Yüksek enerjili öğütme ile 28 saat sonunda elde edilen TRS, OPK, MT efekt malzemeleri tozları için geri yansımali elektron mikroskobu analizi yapılmış olup, Görsel 7.7.'de TRS efekt malzemesi, Görsel 7.8.'de OPK efekt malzemesi, Görsel 7.9.'da ise MT efekt malzemesi için görüntüler verilmiştir.



Görsel 7.7. TRS efekt malzemesine ait geri yansımali elektron mikroskobu görüntüsü



Görsel 7.8. OPK efekt malzemesine ait geri yansımali elektron mikroskobu görüntüsü



Görsel 7.9. MT efekt malzemesine ait geri yansımali elektron mikroskobu görüntüsü

Yüksek enerjili öğütme sonrasında yapılan elektron mikroskobu görüntülerinde, TRS, OPK ve MT efekt malzemelerinin öğütmenin etkisi ile tabakalar hâlinde düzleştiği görülmektedir.

7.2. Isıl Analiz Sonuçları

Isı mikroskobu analizleri, TRS, OPK, MT sırlar ve TRS, OPK, MT efekt malzemeleri için yapılmış olup, öğütmenin artmasının sinterlenme sıcaklığını ne ölçüde etkilediği tespit edilmek istenmiştir.

TG-DTA analizinde ise TRS, OPK, MT sırlar ve TRS, OPK ve MT efekt malzemeleri kullanılarak analiz edilip, öğütme davranışının değişmesinin kristallenmeyi nasıl etkilediği belirlenmek istenmiştir.

7.2.1. TRS sır ve TRS efekt malzemesi ısı analiz sonuçları

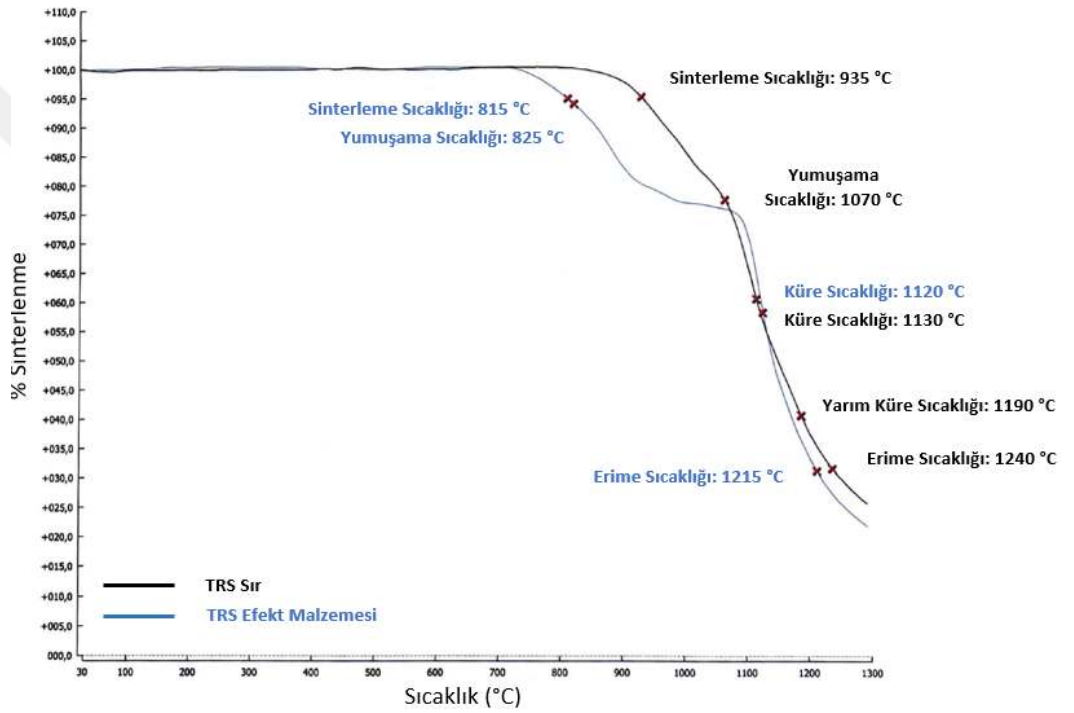
Tablo 7.9.'da TRS sır ve TRS efekt malzemesi için sinterleme, yumuşama, küre, yarı küre ve erime sıcaklıklarının bulunduğu ısı mikroskobu sonuçları bulunmaktadır.

Tablo 7.9. TRS sır ve TRS efekt malzemesine ait ısı mikroskobu sıcaklıkları

Aşama	TRS Sır	TRS Efekt Malzemesi
Sinterleme Sıcaklığı	935 °C	815 °C
Yumuşama Sıcaklığı	1070 °C	825 °C
Küre Sıcaklığı	1130 °C	1120 °C
Yarı Küre Sıcaklığı	1190 °C	-
Erime Sıcaklığı	1240 °C	1215 °C

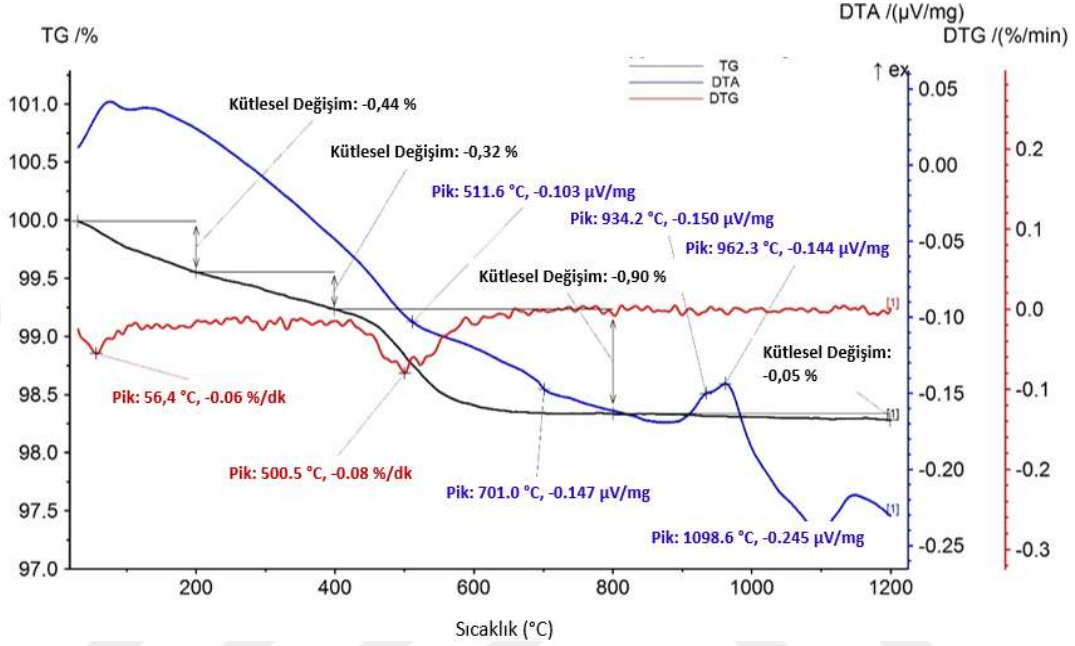
TRS sır için %5 küçülmenin olduğu sinterleme sıcaklığı 935 °C olup, 1070 °C’de yumuşamaktadır. TRS efekt malzemesinin %5 küçülmenin olduğu sinterleme sıcaklığı ise 815°C’dir. Yumuşama sıcaklığı 825 °C ‘e kadar düşmüştür.

Görsel 7.10.’da TRS sırn ve TRS efekt malzemesinin karşılaştırılmış ısı mikroskobu eğrisi gösterilmektedir. Bu eğriye göre, TRS efekt malzemesinin sinterleme sıcaklığının TRS sıra göre önemli ölçüde düştüğü belirgin şekilde görülmektedir. TRS sırnın ortalama tane boyutu (D_{50}) 10,3 μm iken, TRS efekt malzemesinin ortalama tane boyutu (D_{50}) 0,5 μm ’dur. TRS efekt malzemesinin sinterleme sıcaklığındaki bu düşüş, tane boyutundaki küçülmeden kaynaklanmaktadır.



Görsel 7.10. TRS sırn ve TRS efekt malzemesinin ısı mikroskobu eğrisi

Tane boyutunun küçülmesi ile yüzey alanının artışı ve buna bağlı olarak reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiği yorumu yapılmaktadır. Bu da sinterleme sıcaklığının düşmesine neden olmaktadır. TRS efekt malzemesinde TRS sınırının aksine 950-1000°C kristallenmenin belirginleştiği görülmektedir. Kristallerin varlığının akışı zorlaştırıp sinterleme davranışını yavaşlatmaktadır.



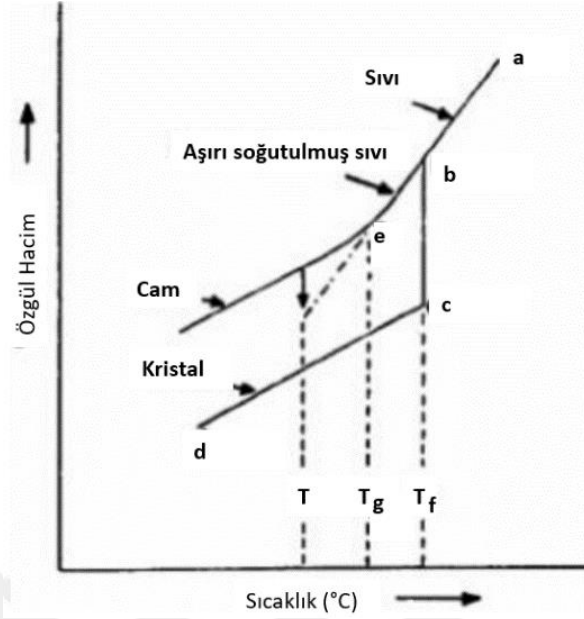
Görsel 7.11. TRS sırına ait TG-DTA analizi

Görsel 7.11.'de TRS sırına ait TG-DTA analizi sonucu verilmiştir. DTA eğrisine göre, 100 °C'de endotermik reaksiyonuna ait pik görülmektedir. Bu pikin oluşmasının nedeni, sır kompozisyonunda bulunan kaolenin, bünyesindeki fiziksel suyu uzaklaştırmasıdır. 511.6 °C'deki pik ise kaolenin dekompozisyonu ile kristal suyunun yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 701°C ise camsı geçiş sıcaklığıdır. Reçete içerisindeki kaolen ağırlıkça %8 olduğu için kütle kaybı fazla olmayıp %0,90'dır. 934.2°C ve 962.2 °C iki adet kristallenmeden kaynaklı pik bulunmaktadır [35]. 1098.6 °C'de meydana gelen endotermik pikin, kristal fazların yoğun sıvı faz içerisinde çözünmesi ile oluşturduğu ergimeye ait pik olduğu düşünülmektedir.

Cam, soğuma esnasında kristalleşme olmadan katı hâle geçebilen amorf yapıdaki malzemedir. Bu nedenle cam geçiş sıcaklığı adı verilen sıcaklığın hızlı şekilde geçilerek malzemenin kristallenmesi engellenip, atomlar düzenli bir yapı oluşturamaz. Amorf bir yapı elde edilmiş olur.

Görsel 7.12. 'de soğutulan sıvının sıcaklığa bağlı olarak özgül hacimdeki değişim grafiği verilmiştir. Grafiğe göre, T_g cam geçiş sıcaklığı olup, bu bölge hızlı bir şekilde

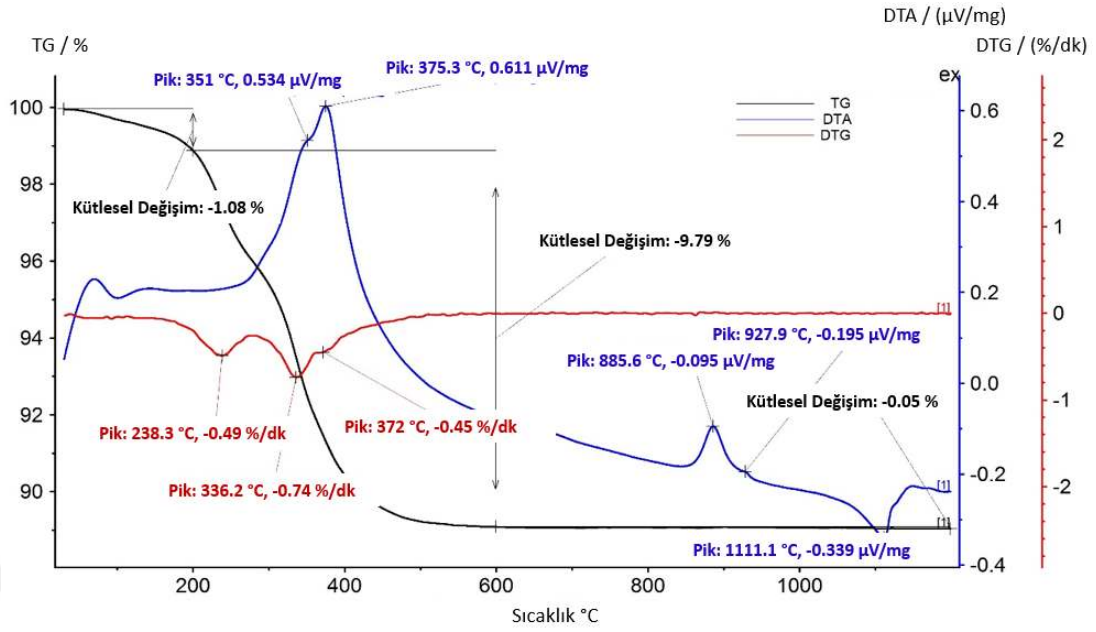
geçilerek cam elde edilirken, yavaş soğutma ile T_f noktasında kristal yapı oluşmaya başlamaktadır [38].



Görsel 7.12. Cam geçiş sıcaklığı [38]

Görsel 7.13.'de TRS efekt malzemesine ait TG-DTA eğrisi gösterilmiştir. DTA grafiğine göre, 600 °C'de toplam %9,79 kütle kaybı görülmektedir. Meydana gelen bu kütle kaybının TRS efekt malzemesi içerisinde bulunan organik solventin yapıdan uzaklaşması ile ilişkilendirilmektedir. Yaklaşık olarak 700 °C civarlarında camsı geçiş sıcaklığı olup, 885.6 °C ve 927.9 °C'de meydana gelen ekzotermik iki pik bulunup, kristallenmeden kaynaklanmaktadır. 1111.1 °C'de ise endotermik bir pik olan ergime noktası görülmektedir. Kristal fazların yoğun camsı faz içerisinde ergimesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tane boyutunun mikron boyutundan nano boyuta gelmesi ile ekzotermik pikte artma olup, kristallenme sıcaklığının daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. Cam geçiş sıcaklığında önemli bir değişim gözlemlenmemiştir.



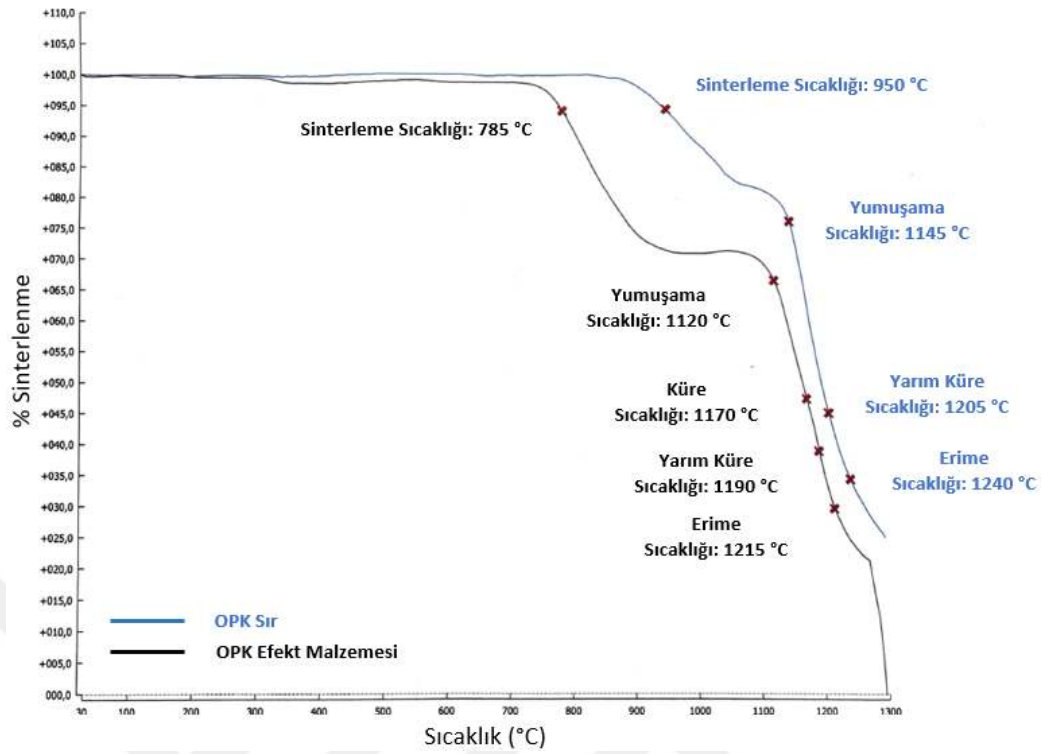
Görsel 7.13. TRS efekt malzemesine ait TG-DTA analizi

7.2.2. OPK sır ve OPK efekt malzemesi ısı analiz sonuçları

Tablo 7.10.'da OPK sır ve OPK efekt malzemesine ait ısı mikroskobu analiz sonuçları verilmiştir. OPK sırnın sinterleme sıcaklığı 950 °C iken, OPK efekt malzemesinin sinterleme sıcaklığı 785 °C'ye düşmüştür. OPK sırnın yumuşama sıcaklığı 1145°C iken OPK efekt malzemesinin yumuşama sıcaklığı 1120 °C olmaktadır.

Tablo 7.10. OPK sır ve OPK efekt malzemesine ait ısı mikroskobu sıcaklıkları

Aşama	OPK Sır	OPK Efekt Malzemesi
Sinterleme Sıcaklığı	950 °C	785 °C
Yumuşama Sıcaklığı	1145 °C	1120 °C
Küre Sıcaklığı	-	1170 °C
Yarım Küre Sıcaklığı	1205 °C	1190 °C
Erime Sıcaklığı	1240 °C	1215 °C

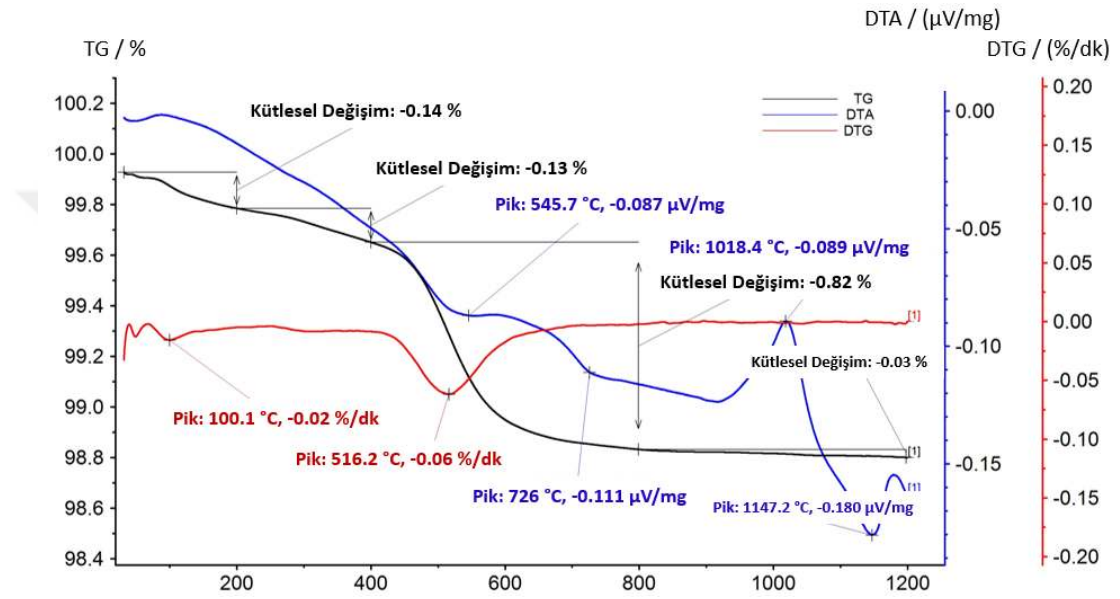


Görsel 7.14. OPK sırt ve OPK efekt malzemesinin ısı mikroskobu eğrisi

Görsel 7.14'te OPK sırt ve OPK efekt malzemesine ait ısı mikroskobu eğrileri verilmiştir. Efekt malzemesinin sinterleme sıcaklığının, OPK sırtın sinterleme sıcaklığından düşük olduğu Görsel 7.14'te belirgin şekilde görülmektedir. Bu düşüşün TRS efekt malzemesinde oluşan durum gibi, tane boyutunun küçülmesi ile açıklamak mümkündür.

OPK sırtının ortalama tane boyutu (D_{50}) 11,4 μm iken, OPK efekt malzemesinin ortalama tane boyutu (D_{50}) 0,518 μm 'dur. Tane boyutu küçüldükçe, yüzey alanı artarak malzemenin reaksiyona girme eğilimi artmaktadır. Bu da sinterleme sıcaklığının düşmesine sebep olmaktadır. OPK efekt malzemesinde sinterleme 785 °C'de başlayıp 900 °C'ye kadar devam etmektedir. 900 °C'den sonra sinterlemenin yavaşladığı görülmektedir. 900-1050°C aralığında kristallenmenin etkisi ile malzemenin akması zorlaşarak sinterlemeyi engelleyici etki oluşmaktadır.

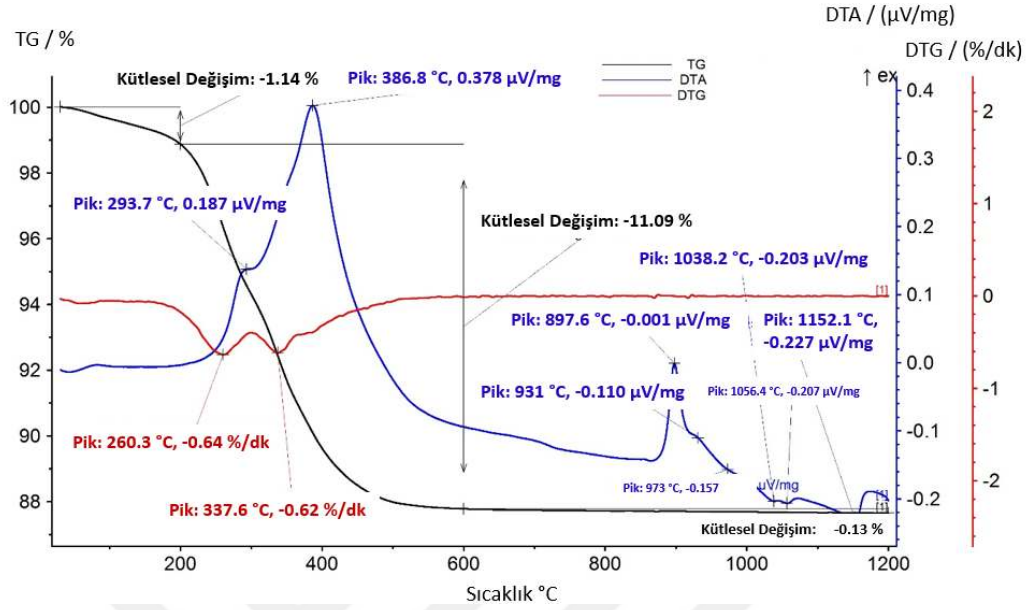
Görsel 7.15.'te OPK sırna ait TG-DTA eğrisi bulunmaktadır. 545.7°C'deki endotermik pik ise kaolenin dekompozisyonu ile kristal suyunun yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 726 °C ise cam geçiş sıcaklığını ifade etmektedir. 1018.4 °C'de kristallenmeden kaynaklanan bir adet pik görülmektedir. 1018.4 °C'de meydana gelen kristallenme ısı mikroskobu sonuçlarıyla da örtüşmektedir. XRD analizinde olduğu gibi, bu pikin zirkon fazına ait olduğu düşünülmektedir. Yoğun camsı faz içerisinde diopsit fazının 1147.2 °C'de ergidiği yorumu yapılmıştır.



Görsel 7.15. OPK sırna ait TG-DTA analizi

Görsel 7.16'da OPK efekt malzemesine ait TG-DTA eğrisi verilmiştir. 600 °C'de toplam %11,09 kütle kaybı görülmektedir. Bu kütle kaybının oluşmasının nedeni OPK efekt malzemesi içerisinde bulunan organik solventin yapıdan uzaklaşmasıdır. Organik solvent yanarak ekzotermik reaksiyon oluşturmaktadır. Yaklaşık olarak 700°C civarlarında camsı geçiş sıcaklığı görülmektedir. 897.6°C'de kristallenmeden kaynaklı yoğun ekzotermik pik bulunmaktadır. 931°C ve 973 °C'de de kristallenme pikleri devam etmektedir. OPK efekt malzemesinin OPK sıra göre kristallenmenin yoğun olduğu bu sonuçlardan da belirgin şekilde görülmektedir. Tane boyutu azaldıkça TRS efekt

malzemesinde olduğu gibi, kristallenme pik şiddeti artıp, kristallenme sıcaklığı daha düşük sıcaklıkta başlamıştır.



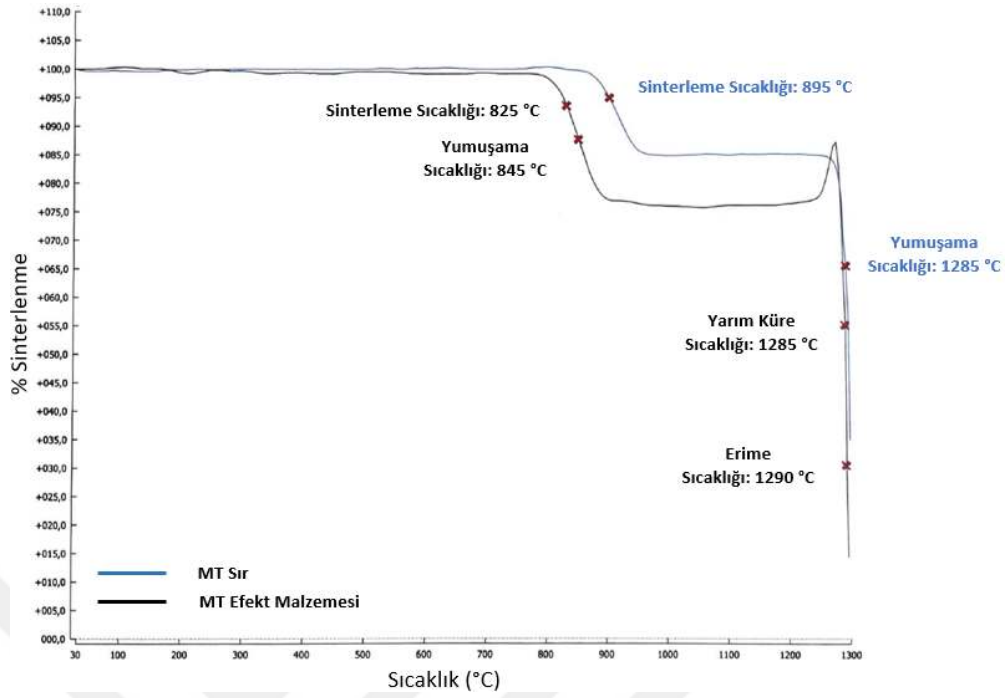
Görsel 7.16. OPK efekt malzemesine ait TG-DTA analizi

7.2.3. MT sır ve MT efekt malzemesi ısı analiz sonuçları

MT sır ve MT efekt malzemesine ait ısı mikroskobu sonuçları Tablo 7.11’de verilmiştir. MT sırnın sinterleme sıcaklığı 895 °C iken, MT efekt malzemesinin sinterleme sıcaklığı 825 °C ‘dir. MT sırnın ortalama tane boyutu (D_{50}) 13,6 μm iken, MT efekt malzemesinin ortalama tane boyutu 0,545 μm ’dur. MT efekt malzemesinin MT sırna göre sinterleme sıcaklığının düşmesinin sebebi, TRS ve OPK efekt malzemesinde olduğu gibi tane boyutunun küçülmesi ile ilişkilendirilmiştir.

Tablo 7.11. MT sır ve MT efekt malzemesine ait ısı mikroskobu sıcaklıkları

Aşama	MT Sır	MT Efekt Malzemesi
Sinterleme Sıcaklığı	895 °C	825 °C
Yumuşama Sıcaklığı	1285 °C	845 °C
Yarım Küre Sıcaklığı	-	1285 °C
Erime Sıcaklığı	-	1290 °C

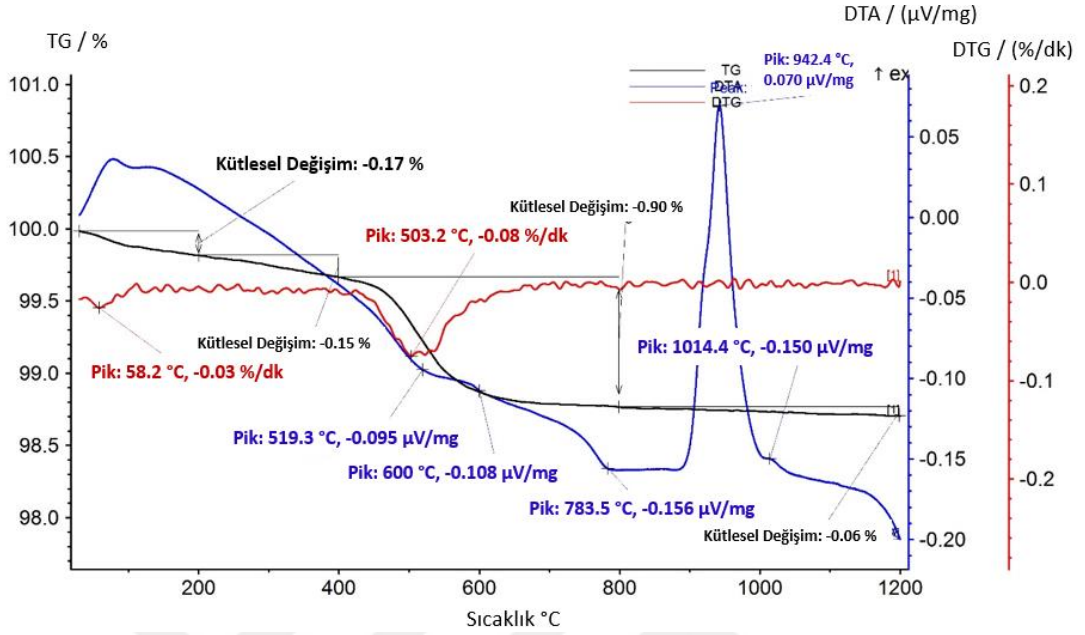


Görsel 7.17. MT sırn ve MT efekt malzemesinin ısı mikroskobu eğrisi

Görsel 7.17'deki eğriler incelendiğinde, MT efekt malzemesinin sinterlemesi 900°C'ye kadar devam edip, bu dereceden sonra sinterleme yavaşlamaktadır. Sinterlemenin yavaşlaması kristallenmeden kaynaklanmaktadır. Kristallenmenin olması viskoz akışı zorlaştırdığı için sinterlemeyi yavaşlatıcı etki yapmaktadır [39]. Görsel 7.17'deki eğrilerden MT sırda da kristallenme olduğu görülmektedir. MT sırn sinterlemesinin yavaşlamaya başladığı sıcaklık 950°C olup, MT efekt malzemesinde meydana gelen kristallenme MT sırdan önce olmaktadır.

Görsel 7.18.'de MT sırna ait TG-DTA analizi gösterilmektedir. DTA eğrisinde yaklaşık olarak 100 °C'de reçete içerisinde bulunan ağırlıkça %8 kaolenden kaynaklı fiziksel suyun uzaklaşması ile oluşan endotermik pik bulunmaktadır. 519.3 °C'de ise kaolenin metakaolen dönüşümü ile kristal suyunun sistemden uzaklaştırıldığı endotermik

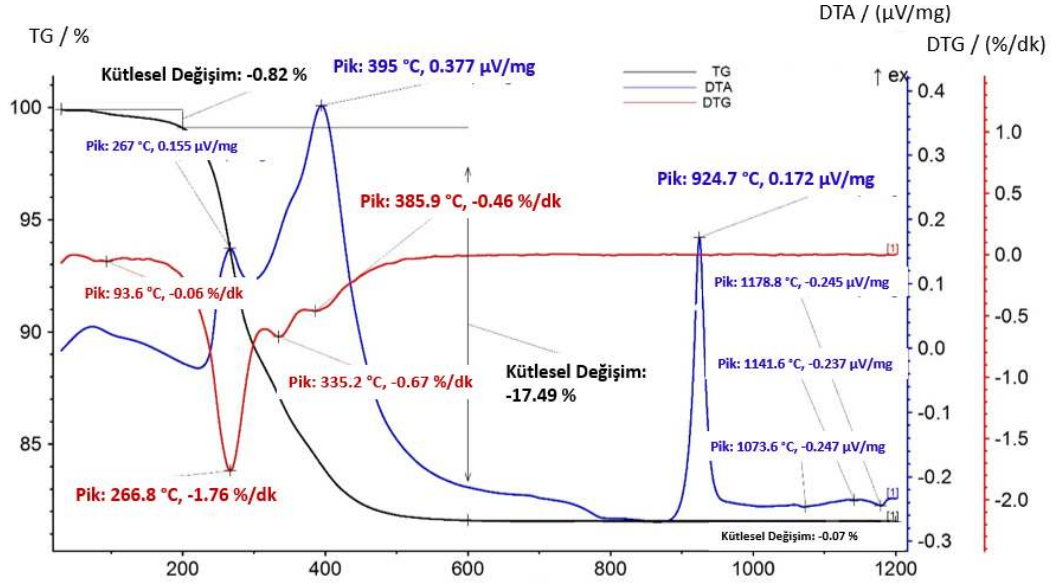
pik bulunmaktadır. 942.4 °C ve 1014.4 °C’de kristallenmeden kaynaklanan ekzotermik pik bulunmaktadır. XRD analizindeki anortit ve diopsit fazı ile ilişkilendirilmektedir.



Görsel 7.18. MT sırina ait TG-DTA analizi

Görsel 7.19’da MT efekt malzemesine ait TG-DTA eğrisi bulunmaktadır. DTA eğrisinde 600 °C’ye kadar, 93.6 °C, 267 °C, 395 °C sıcaklık değerleri olmak üzere 3 adet ekzotermik pik bulunmaktadır. Bu piklerin oluşması, MT efekt malzemesi içerisinde bulunan organik solventten kaynaklanmaktadır. 600 °C’de DTA eğrisinde görülen %17,49 kütle kaybı organik solventin yapıdan uzaklaşması ile açıklanmaktadır. 924.7 °C, 1073.6 °C, 1141.6 °C’de olmak üzere 3 adet ekzotermik pik bulunmaktadır. Bu pikler MT efekt malzemesinde bu sıcaklıklarda meydana gelen kristallenme ile ilişkilendirilmektedir. Bu fazlar XRD analizinde görülen kuvars, anortit ve diopsit fazları ile örtüşmektedir.

MT efekt malzemesinde meydana gelen kristal oluşumunun pik şiddetinin MT sırina göre yoğun ve fazla olduğu TG-DTA grafiğinde belirgin şekilde görülmektedir.



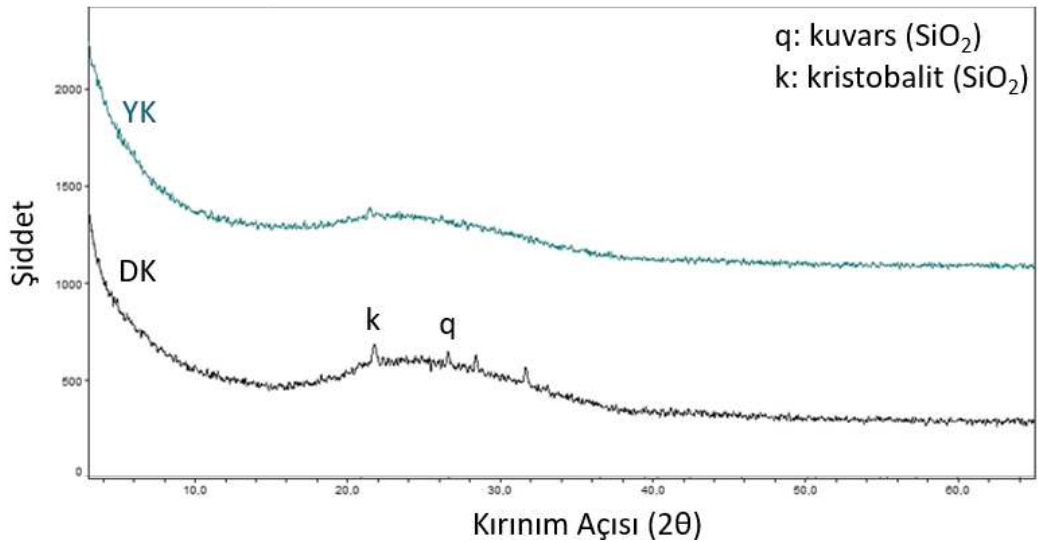
Görsel 7.19. MT efekt malzemesine ait TG-DTA analizi

7.3. XRD Analizi

TRS, OPK, MT sırlarına ve TRS, OPK, MT efekt malzemelerine ait fazların belirlenmesi için pişmiş karoların yüzeylerinden XRD analizi yapılmıştır.

7.3.1. TRS sır ve TRS efekt malzemesi XRD analizi

Görsel 7.20’de TRS sırnın duvar karosu (DK) ve yer karosu (YK) bünyelerinde oluşturduğu temsili XRD analizi verilmiştir.



Görsel 7.20. TRS sırnın duvar ve yer karo yüzeyinden alınan temsili XRD analizi

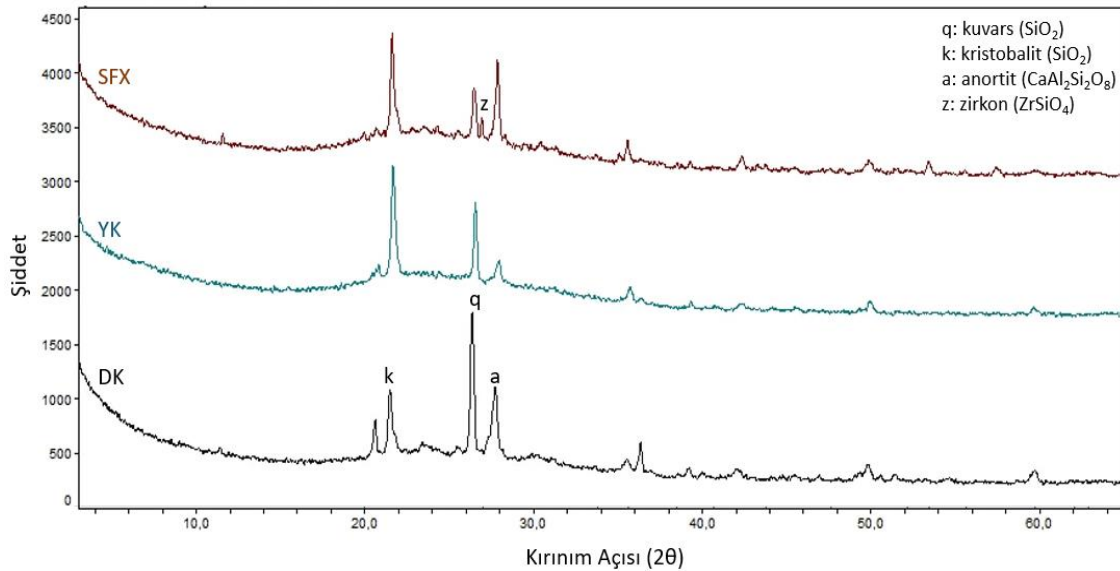
Görsel 7.20’de verilen temsili XRD analizinde görüldüğü gibi, hem yer karosunda hem de duvar karosunda sır tamamen amorf olup, duvar karosunda görünen kuvars ve kristobalit fazlarının şiddetleri ihmal edilebilir ölçüde küçüktür. Bu iki fazın yoğun sıvı

faz içerisinde ergiyip, TG-DTA grafiğinde görülen ergime pikinin bu iki fazdan kaynaklandığı yorumu yapılmıştır.

Transparan sırlar genellikle pişme esnasında kristallenmenin gerçekleşmediği fritlerden oluşmaktadır. Kristallenme gösteren fritlerden elde edilen sırlara göre aşınma dirençleri düşük olmaktadır [40].

Görsel 7.21.'de TRS efekt malzemesinin duvar karosu, yer karosu ve sinterflex pişmiş karo yüzeylerinden alınmış temsili XRD analizi bulunmaktadır. Temsili XRD analizine göre, TRS efekt malzemesinde oluşan belirleyici fazlar kuvars, anortit ve kristobalit olup, tüm bünyelerde görülmektedir. Sinterflex karoda oluşan zirkon fazı bünyenin beyazlatılması için kullanılan zirkondan kaynaklanmaktadır. En şiddetli kuvars piki duvar karosu bünyesinde oluşmaktadır. TRS efekt malzemesinde TRS sırina göre oluşan kristobalit pikinin arttığı görülmektedir.

Kristobalit fazı, kuvarsın ve tridimitin 1470 °C'de kararlı hâle gelmesiyle oluşabildiği gibi, daha düşük sıcaklıklarda yarı kararlı hâl şeklinde de kristallenme davranışı gösterebilmektedir. Kuvars içeriği yüksek olan ve kuvars tane boyutunun küçüldüğü yapılarda kristobalit fazının oluşum hızı artabilmektedir [41]. Duvar karosu, yer karosu, sinterflex bünyelerde yapılan temsili XRD analizinde görünen kristobalitin yapıdaki yoğun kuvars içeriğinden kaynaklandığı yorumu yapılmıştır.



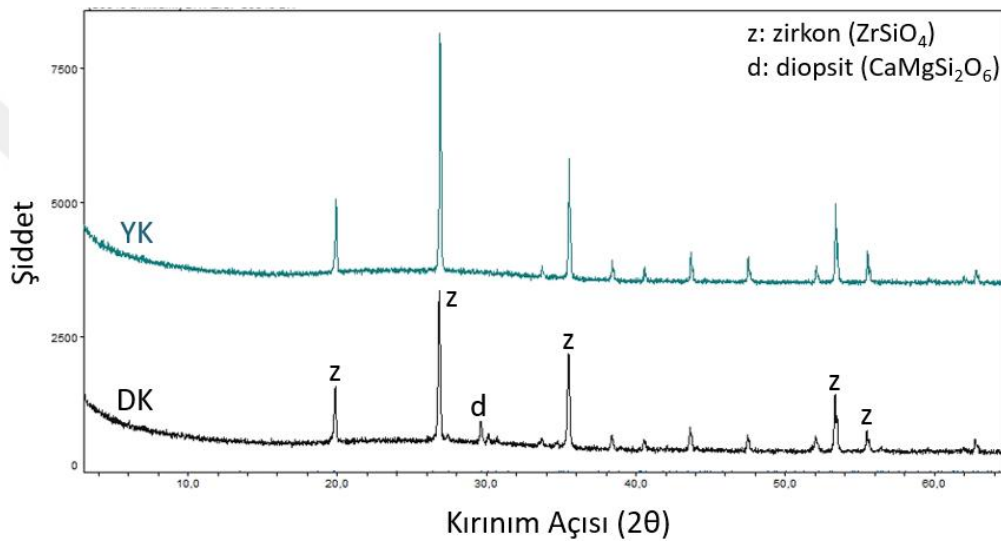
Görsel 7.21. TRS efekt malzemesinin duvar, yer ve sinterflex karo yüzeyinden alınan temsili XRD analizi

Anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), düşük ısı genleşme katsayısı ve yüksek ısı şok direnci gibi fiziksel özelliklere sahip olup, plajiyoklaz feldspat grubunun kalsiyumca zengin üyesidir [42]. Anortit fazına sahip olan cam seramiklerin mekanik dayanımı ve kimyasallara karşı direnci yüksektir [43].

TRS efekt malzemesinin duvar karosu ve sinterflex uygulamasındaki anortit fazının pikinin, yer karosuna göre yüksek olduğu görülmektedir. Efekt malzemesi ince bir tabaka olarak yüzeye uygulandığı için, bünye ile etkileşim içerisinde.

7.3.2. OPK sır ve OPK efekt malzemesi XRD analizi

Görsel 7.22.'de OPK sıra ait temsili XRD analizi gösterilmiş olup, yüksek şiddette zirkon fazının oluştuğu görülmektedir. Yer karosunda oluşan zirkon fazının pik şiddeti, duvar karosuna göre daha fazladır. Duvar karosunda zirkon fazının dışında düşük şiddette sahip diopsit piki bulunmaktadır.



Görsel 7.22. OPK sıranın duvar ve yer karo yüzeyinden alınan temsili XRD analizi

Yapının zirkon içermesi ile beyazlığı yüksek yüzey görünümleri elde edilebilmektedir [44].

OPK sıranın TG-DTA analiz sonucunda da belirgin şekilde görülen ekzotermik pik, zirkon ($ZrSiO_4$) kristallenmesinden kaynaklanmaktadır. Isı mikroskobu ve TG-DTA analizleri sonuçlarında da 900-1050 °C aralığında belirginleşen kristallenme bölgesi XRD analizindeki zirkon fazı ile örtüşmektedir.

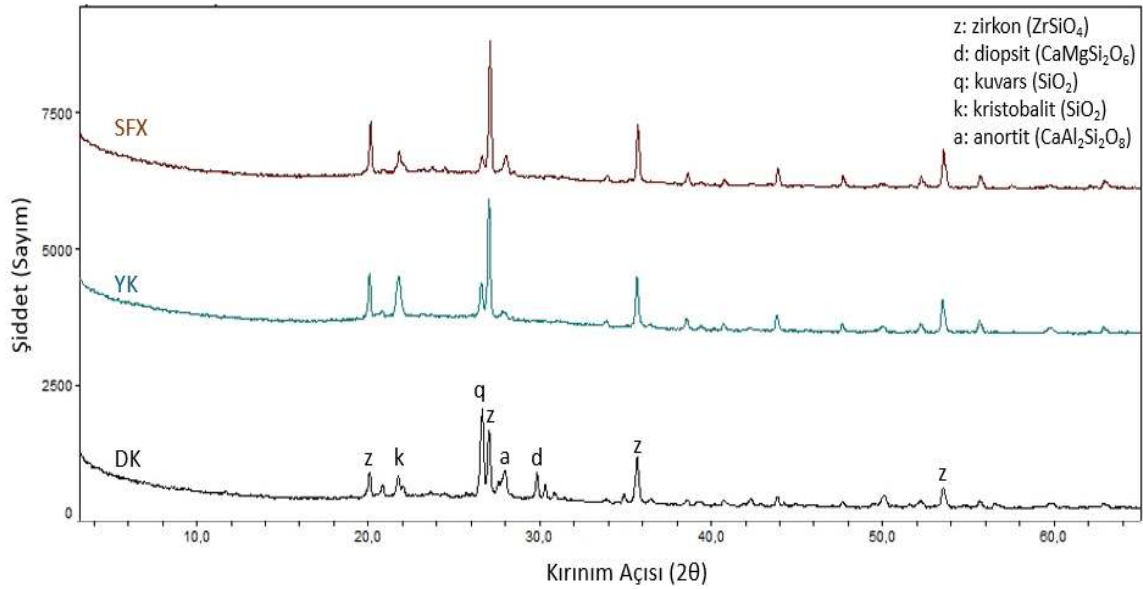
Frit kompozisyonlarında temel olarak SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , MgO , CaO , Al_2O_3 , ZrO_2 , Li_2O gibi oksitler kullanılıp, anortit, diopsit, spinel, zirkon, korundum gibi fazlar oluşabilmektedir [40].

Diopsit ($CaO.MgO.2SiO_2$) kristallenmesini, CaO ve MgO katkısının arttırdığı bilinmektedir [34]. OPK sır kimyasal kompozisyonunda CaO ve MgO varlığının duvar karosunda düşük şiddetli diopsit pikine sebep olup, OPK sıranın TG-DTA grafiğinde oluşan ergimenin, diopsit fazının yüksek camsı faz içerisinde ergimesi ile ilişkilendirilmiştir. OPK sıranın yer karosu uygulamasında diopsit fazı tespit edilmemiştir.

Görsel 7.23'te OPK efekt malzemesine ait duvar karosu, yer karosu ve sinterflex bünyesi pişmiş yüzeyinden alınan temsili XRD analizi verilmiştir. Her bünyede belirgin olarak zirkon fazı görülmekte olup, sinterflex bünyesinde oluşan zirkon pikinin şiddeti duvar karosu ve yer karosundan yüksektir. Efekt malzemesinin uygulaması ince olduğu için, etkileşimde bulunduğu bölgeden uyardığı karakteristik X-ışınları miktarı artmaktadır.

TRS efekt malzemesinde olduğu gibi temsili XRD analizinde görünen kristobalitin kaynağı, yapıdaki yoğun kuvars içeriği ve nano boyuttaki öğütme ile ilişkilendirilmektedir.

Duvar karosunda oluşan düşük şiddetli anortit fazı ise, efekt malzemesinin ince bir şekilde yüzeyi kaplaması ile açıklanmaktadır.



Görsel 7.23. OPK efekt malzemesinin duvar, yer ve sinterflex karo yüzeyinden alınan temsili XRD analizi

Yapıda bulunan kaolen, sıcaklığın etkisi ile kristal suyunu uzaklaştırarak metakaolene dönüşmektedir. Kalsiyum karbonatın yaklaşık 800-850 °C 'de bozunmaya başlaması sonucunda oluşan CaO ile metakoelen reaksiyonu sonucunda ilk olarak gehlenit fazı oluşup, sıcaklığın artması ile de kalsiyum alümina silikat yani anortit fazı elde edilmektedir [14,42].

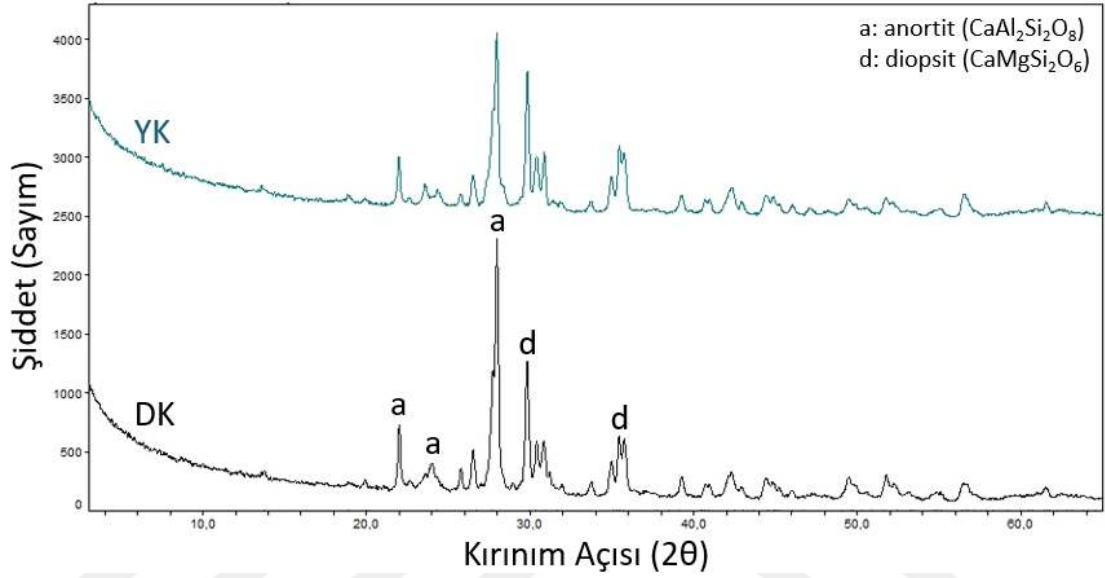
7.3.3. MT sır ve MT efekt malzemesi XRD analizi

Cam seramik sistemlerinde, CaO ve MgO miktarının artmasına bağlı olarak, pişirme esnasında kristallenmenin gerçekleşmesi ile birlikte mat bir yüzey görünümü elde edilebilmektedir [34].

Görsel 7.24.'te MT sıraına ait temsili XRD analizi gösterilmiş olup, anortit, diopsit ve camı fazdan oluşmaktadır. MT frit kimyasal analizinde belirtildiği gibi, CaO, MgO

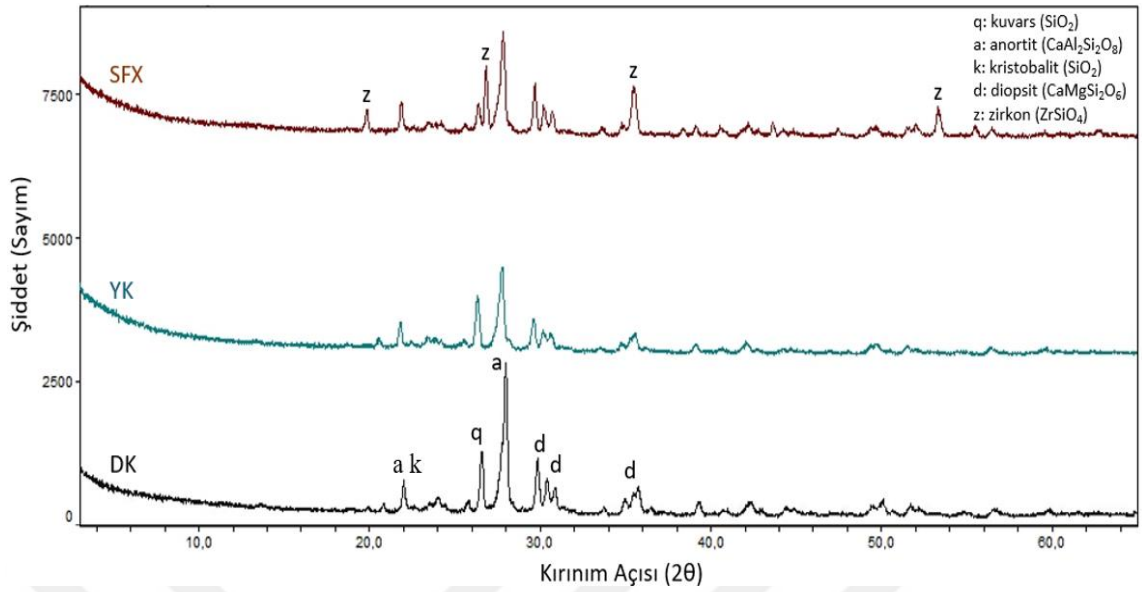
ve Al_2O_3 miktarında, transparan ve opak sıra göre önemli miktarda artış görülmektedir. Kimyasal kompozisyonun sonucu olarak anortit ($\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$), ve diopsit ($\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$) fazı oluşmaktadır.

Yer karosundaki anortit fazının pik şiddetinde, duvar karosuna göre düşüş elde edilmiştir. Bu durumda, artan sıcaklığın anortit fazının pik şiddetini azalttığı yorumu yapılmıştır.



Görsel 7.24. MT sırnın duvar ve yer karo yüzeyinden alınan temsili XRD analizi

Görsel 7.25.'te MT efekt malzemesine ait temsili XRD analizi gösterilmiş olup, anortit, diopsit, kuvars ve camısı fazdan oluşmaktadır. Bu sonuç efekt malzemesinin kimyasal içeriğinden kaynaklanan anortit ($\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$), diopsit ($\text{CaO}.\text{MgO}.2\text{SiO}_2$) ve kuvars fazlarıdır. TG-DTA analizinde de 3 adet ekzotermik pik oluşmuş olup, temsili XRD analizi ile uyum içerisindedir.



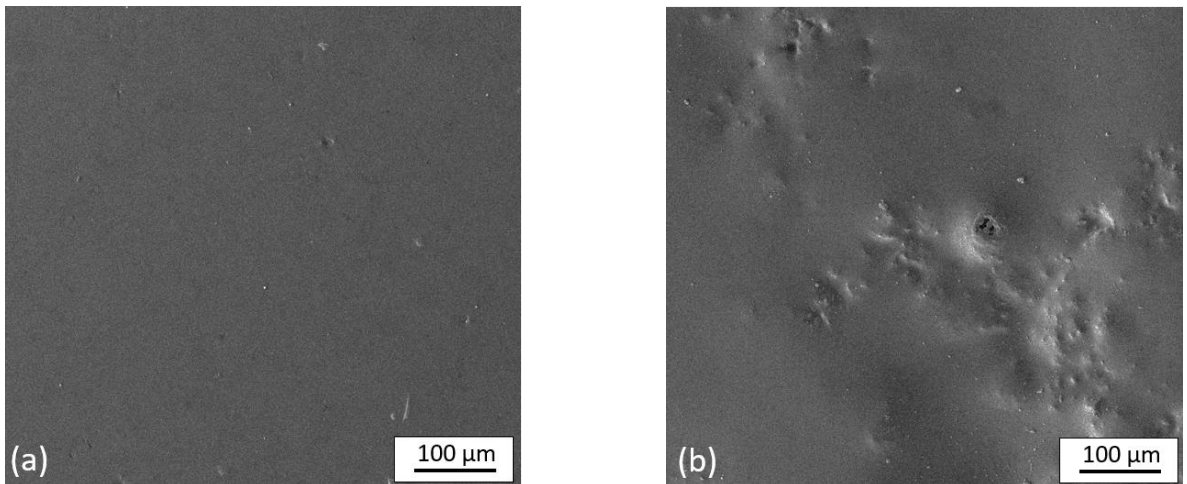
Görsel 7.25. MT efekt malzemesinin duvar, yer ve sinterflex karo yüzeyinden alınan temsili XRD analizi

7.4. Mikroyapısal (SEM) Analiz

TRS, OPK, MT sırlarına ve TRS, OPK, MT efekt malzemelerine taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile mikroyapısal ve mikrokimyasal analiz gerçekleştirilmiştir. Duvar karosu ve yer karosu bünyelerine uygulanan sır ve efekt malzemelerinde meydana gelen yüzey topografilerini ilişkilendirmek için ikincil elektron görüntüleri alınmış olup, optik özelliklerinde meydana gelen değişimi ilişkilendirebilmek amaçlanmıştır.

7.4.1. TRS sır ve TRS efekt malzemesi mikroyapısal (SEM) analiz

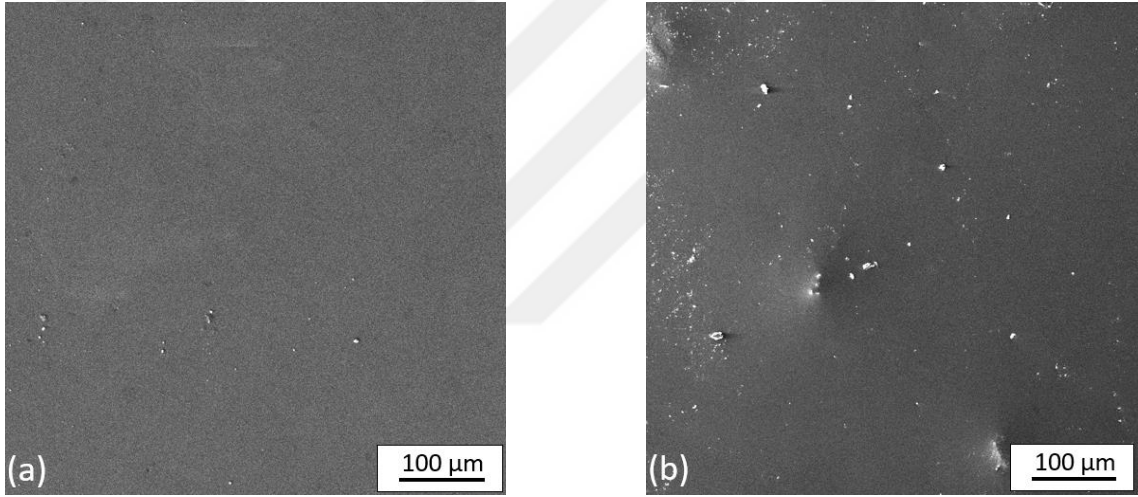
Görsel 7.26.(a)'da TRS sırnın ve Görsel 7.26.(b)'de ise TRS efekt malzemesinin duvar karosuna uygulanmış olan yüzeyden alınan ikincil elektron mikroskobu görüntüleri yer almaktadır.



Görsel 7.26. (a) Duvar karosu TRS sır (b) Duvar karosu TRS efekt malzemesi

Görsel 7.26 (a) 'da görüldüğü gibi TRS sırnın yüzeyi pürüzsüz iken, TRS efekt malzemesinin yüzeyinde pürüzlülük gözlemlenmektedir. Bu durumu, TG-DTA ve ısı mikroskobu analiz sonuçları ile ilişkilendirmek mümkündür. Analiz sonuçlarında TRS efekt malzemesinde öğütmenin artması ile birlikte sinterlemenin daha erken gerçekleşmeye başladığı ve kristallenmeden kaynaklanan pikin şiddetinin TRS sırna göre arttığı görülmektedir. TRS efekt malzemesinde görülen yüzey pürüzlülüğünün, kristallenmenin artması ile sinterlemenin zorlaştığı ve buna bağlı olarak malzemenin yayılamamasından kaynaklanmaktadır.

Görsel 7.27.(a)'da TRS sırnın ve Görsel 7.27.(b)'de ise TRS efekt malzemesinin yer karosuna uygulanmış olan yüzeyinden alınan ikincil elektron mikroskobu görüntüleri yer almaktadır.



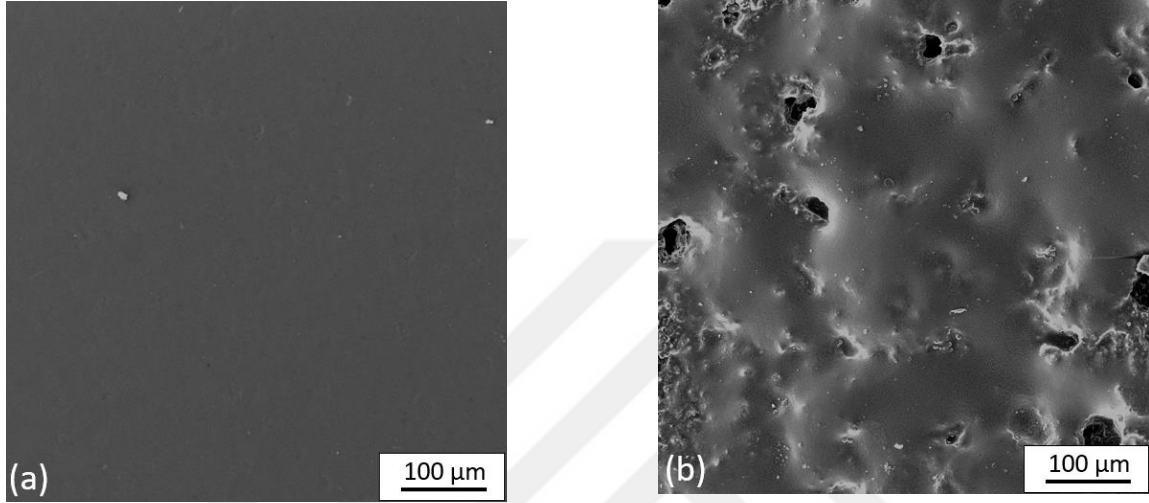
Görsel 7.27. (a) Yer karosu TRS sır (b) Yer karosu TRS efekt malzemesi

Duvar karosu uygulamasında olduğu gibi TRS sırnın yüzeyi pürüzsüz iken, TRS efekt malzemesi uygulamasında yüzey pürüzlülüğü artmaktadır. Yer karosunun pişirim sıcaklığı duvar karosundan yüksek olduğu için TRS efekt malzemesinin yer karosunda daha iyi yayılım gösterdiği ve duvar karosu uygulamasına göre daha pürüzsüz bir yüzey elde edildiği elektron mikroskobu görüntülerinden belirgin şekilde görülmektedir.

7.4.2. OPK sır ve OPK efekt malzemesi mikroyapısal (SEM) analiz

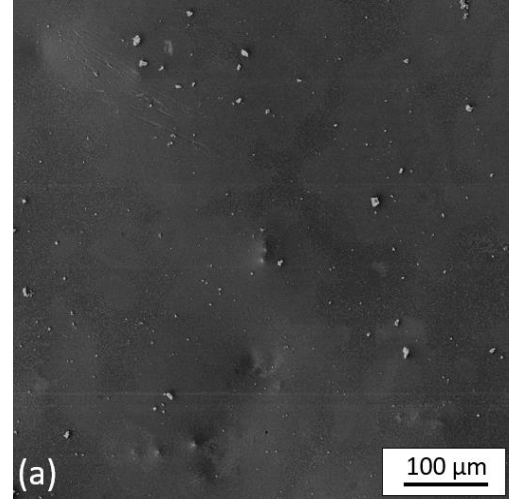
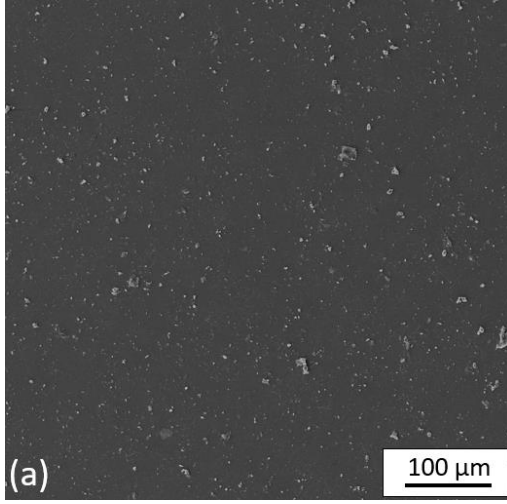
Görsel 7.28.(a)'da OPK sırın ve Görsel 7.28.(b)'de ise OPK efekt malzemesinin duvar karosuna uygulanmış olan yüzeyinden alınan ikincil elektron mikroskobu görüntüleri yer almaktadır. Görsel 7.28. (a) 'da görüldüğü gibi OPK sırın pürüzsüz bir yüzeyi var iken, OPK efekt malzemesinin yüzeyi oldukça pürüzlüdür. OPK sırnın ve OPK efekt malzemesinin TG-DTA ve ısı mikroskobu analizi sonuçlarında, OPK efekt

malzemesinin yüksek enerjili öğütmenin etkisi ile sinterleme sıcaklığının OPK sırina göre daha erken sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir. Buna bağlı olarak OPK efekt malzemesinin kristallenmeden kaynaklanan piklerin şiddeti OPK sırandan yüksektir. OPK efekt malzemesinde kristallenmenin artışı ile sinterleme yavaşlamakta ve malzemenin yüzeyde yayılımı zorlaşmaktadır. Bu durumun sonucu olarak, OPK efekt malzemesinin uygulandığı yüzeyin pürüzlü olduğu yorumu yapılmaktadır.



Görsel 7.28. (a) Duvar karosu OPK sır (b) Duvar karosu OPK efekt malzemesi

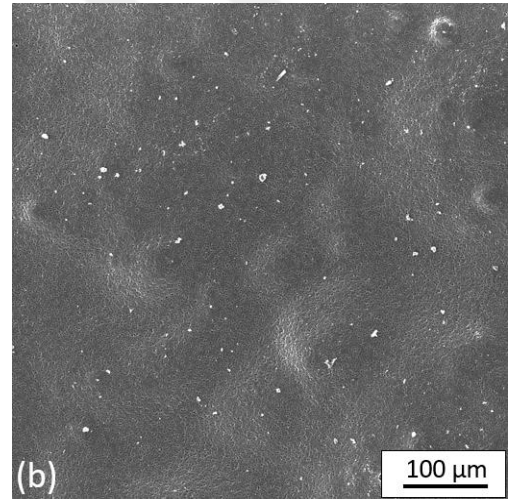
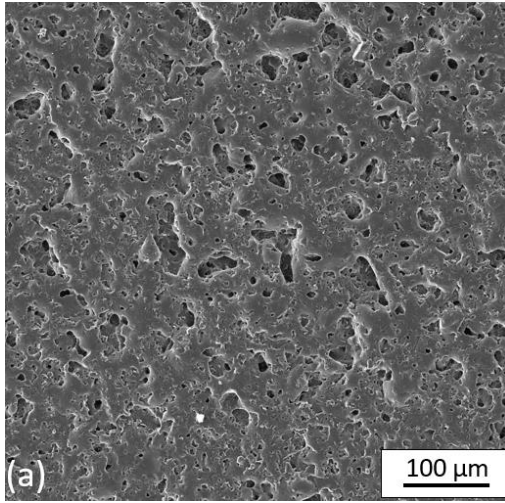
Görsel 7.29.(a)'da OPK sırnın ve Görsel 7.29.(b)'de ise OPK efekt malzemesinin yer karosuna uygulanmış olan yüzeyden alınan ikincil elektron mikroskobu görüntüleri bulunmaktadır. Duvar karosu uygulamasında olduğu gibi OPK sırnın yüzeyi pürüzsüz iken, OPK efekt malzemesinin yüzeyinde pürüzlü bir görüntü oluşmaktadır. Yer karosunun pişirim sıcaklığının duvar karosundan yüksek olmasından dolayı, OPK efekt malzemesi yer karosunda daha iyi bir yayılım gösterip, duvar karosuna göre daha pürüzsüz bir yüzey oluşturmaktadır.



Görsel 7.29. (a) Yer karosu OPK sır (b) Yer karosu OPK efekt malzemesi

7.4.3. MT sır ve MT efekt malzemesi mikroyapısal (SEM) analiz

Görsel 7.30. (a)'da MT sırn ve Görsel 7.30. (b)'de ise MT efekt malzemesinin duvar karosuna uygulanmış olan yüzeyden alınan ikincil elektron mikroskobu görüntüleri bulunmaktadır. MT sır ve MT efekt malzemesinde gerçekleşen durum, TRS, OPK sır ve efekt malzemesinden farklı olarak gerçekleşmiştir.

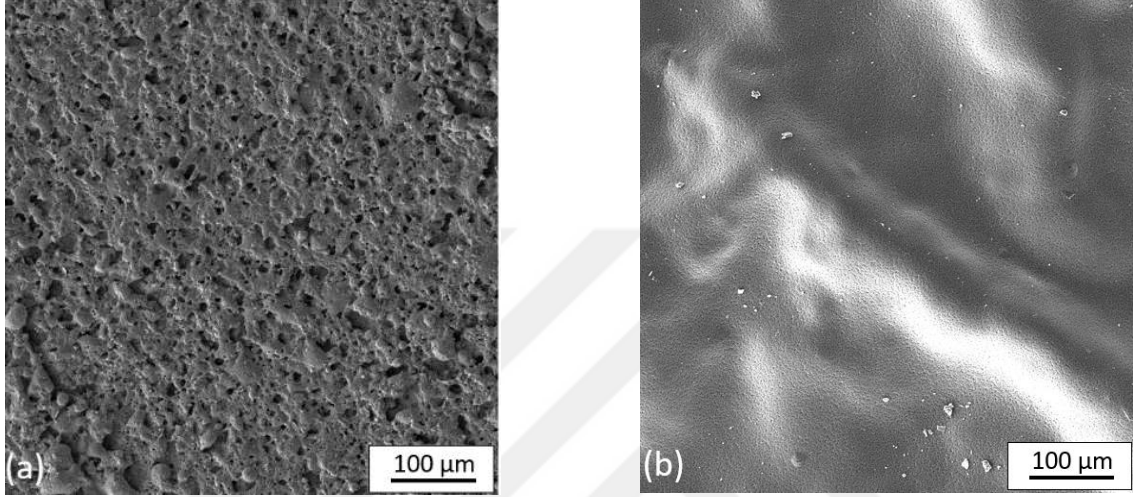


Görsel 7.30. (a) Duvar karosu MT sır (b) Duvar karosu MT efekt malzemesi

MT sırna ait yüzey görünümü pürüzlü iken, MT efekt malzemesinin yüzey topografisi daha pürüzsüz görünümündedir. MT sırn ve MT efekt malzemesinin TG-DTA ve ısı mikroskobu analizlerinde görüldüğü üzere kristallenme şiddeti yüksektir.

Kristal yapıya sahip olan malzemelerin öğütme süresi arttığında, yapıdaki kristallerin boyutunun küçülmesi sağlanmaktadır [9]. MT efekt malzemesinde kristallerin boyutunun küçülmesi ile daha pürüzsüz bir yüzey görünümü sağlanmaktadır.

Görsel 7.31. (a)'da MT sırn ve Görsel 7.31. (b)'de ise MT efekt malzemesinin yer karosuna uygulanmış olan yüzeyden alınan ikincil elektron mikroskobu görüntüleri olup, duvar karosu uygulaması ile aynı durum söz konusudur. MT efekt malzemesinin yüzeyi daha pürüzsüz görünmektedir. Yer karosunun pişirim sıcaklığı duvar karosunun pişirim sıcaklığından yüksek olduğu için, MT efekt malzemesi yer karosunda daha iyi yayılım sergilemiştir.



Görsel 7.31. (a) Yer karosu MT sır (b) Yer karosu MT efekt malzemesi

7.5. Optik Özellikler

Duvar karosu, yer karosu ve sinterflex bünyelere uygulanan efekt malzemeleri için $L^*a^*b^*$ renk ve parlaklık değerleri ölçülerek, bünye değişikliğinin ve uygulanan efekt malzemesi miktarının artmasının $L^*a^*b^*$ renk ve parlaklık değerlerini ne ölçüde etkilediği tespit edilmek istenmiştir.

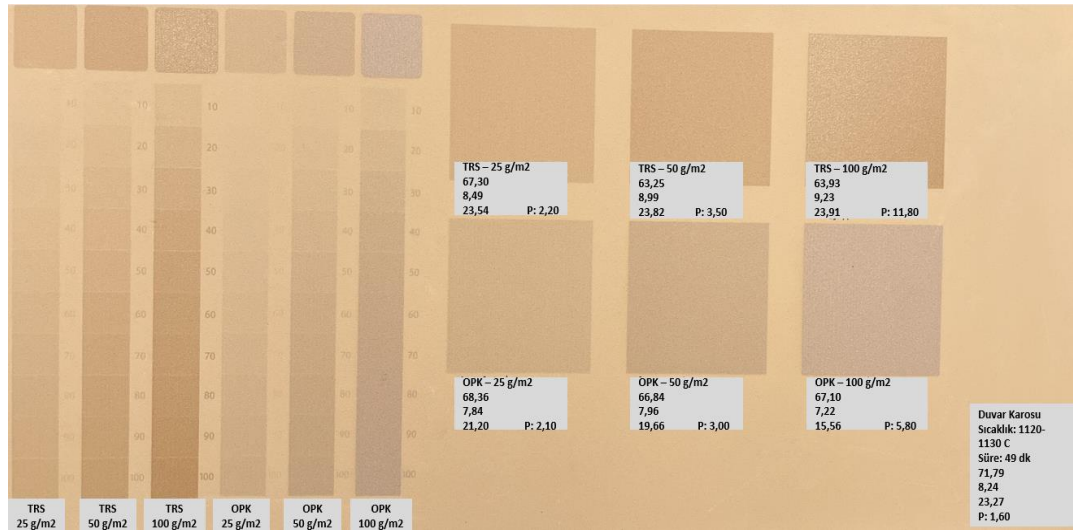
7.5.1. Duvar karosuna uygulanan efekt malzemelerine ait parlaklık (60°) ve $L^*a^*b^*$ renk değerleri

Görsel 7.32.'de TRS ve OPK efekt malzemelerinin duvar karosu bünyesinde 25-50-100 g/m² uygulanmış görseli yer almaktadır.

- TRS efekt malzemesinin duvar karosu bünyesinde parlaklık değerleri (60°) incelendiğinde, 25 g/m² uygulamasında parlaklık değeri 2,20 iken, uygulanan efekt malzemesinin 100 g/m² olduğunda parlaklık değeri 11,80 olmuştur. Uygulanan efekt malzemesinin artması ile parlaklık değerinin de arttığı belirlenmiştir. Parlaklık değerindeki artış, karo yüzeyini kaplayan malzemenin artması ile daha pürüzsüz ve düzgün bir yüzey elde edilmesi ile ilişkilendirilmiştir. $L^*a^*b^*$ renk değerlerinde uygulanan efekt malzemesi miktarının artması önemli ölçüde değişim gerçekleştirilmemiştir.

Düz olan yüzeye gelen ışının düzgün şekilde yansması ile parlak görünüm elde edilmektedir. Yansıyan ışının şiddeti arttığında, camı yapı ile kaplanan yüzey de o kadar parlak görünmektedir [14]. Uygulanan efekt malzemesinin miktarı arttığında yüzey düzleşip, yansıyan ışının şiddeti artacağı için yüzeyin parlaklığı artmaktadır.

- OPK efekt malzemesinin duvar karosu bünyesinde parlaklık değerleri (60°) incelendiğinde, 25 g/m^2 uygulamasında parlaklık değeri 2,10 iken, uygulanan efekt malzemesinin 100 g/m^2 olduğunda parlaklık değeri 5,80 olmuştur. TRS efekt malzemesinde olduğu gibi, artan efekt malzemesi miktarı ile parlaklık değerinin arttığı görülmektedir. Ancak bu artış TRS efekt malzemesindeki kadar yüksek olmamıştır. TRS ve OPK efekt malzemesi ısı mikroskobu ve TG-DTA analizlerinde de görüldüğü gibi, OPK efekt malzemesinin kristallenme şiddeti TRS efekt malzemesinden yüksektir. Kristallenmenin etkisi ile, OPK efekt malzemesinin yüzeyde yayılımının TRS efekt malzemesi kadar olmamasına neden olmaktadır. Bu sonucun da parlaklığı etkilediği düşünülmektedir.
- OPK efekt malzemesinin duvar karosu bünyesindeki $L^*a^*b^*$ renk değerleri incelendiğinde, uygulanan efekt malzemesinin 25 g/m^2 'den 100 g/m^2 'ye artırılması ile L^* ve a^* değerlerinde belirgin değişiklik gözlenmez iken, b^* sarılık değerinin 21,20'den 15,56'ya düştüğü tespit edilmiştir. Uygulanan OPK efekt malzeme miktarı arttıkça, opasite arttığı için bünyenin sarı rengini örterek b^* sarılık değerini düşürdüğü yorumu yapılmıştır.



Görsel 7.32. TRS ve OPK efekt malzemelerinin duvar karosu bünyesinde 25-50-100 g/m² uygulaması

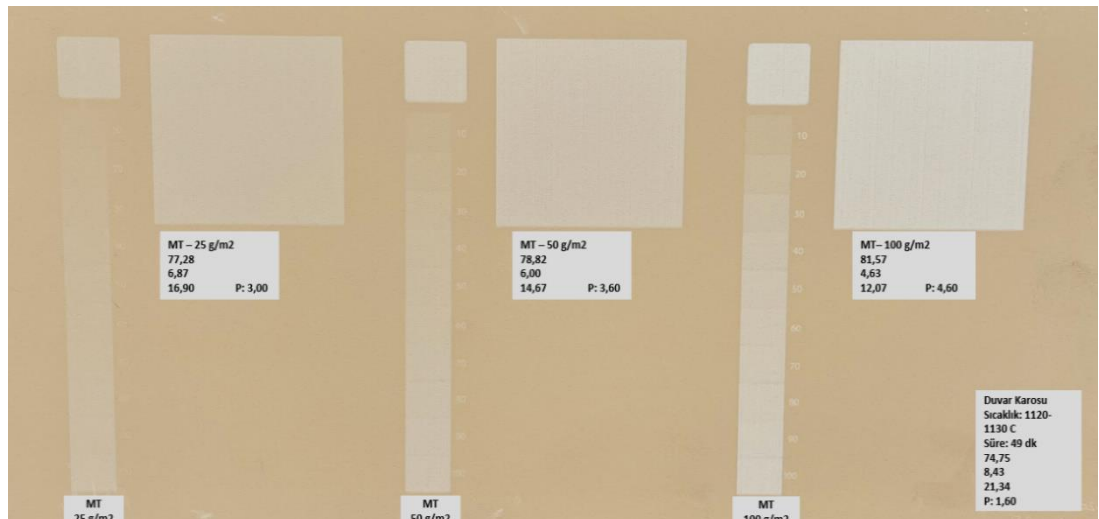
Görsel 7.33.'te MT efekt malzemesinin duvar karosu bünyesinde 25-50-100 g/m² uygulanmış görseli yer almaktadır.

- MT efekt malzemesinin duvar karosu bünyesinde parlaklık değerleri (60°) incelendiğinde, 25 g/m^2 uygulamasında parlaklık değeri 3,00 iken, uygulanan efekt malzemesinin 100 g/m^2 olduğunda ise parlaklık değeri 4,60 olmuştur. Uygulanan efekt malzemesinin artması ile parlaklıkta belirgin şekilde değişim olmadığı görülmektedir. TRS ve OPK efekt malzemelerine göre MT efekt malzemesinin parlaklık değerinin düşük olduğu görülmektedir.

- MT efekt malzemesinde $L^*a^*b^*$ renk değerleri incelendiğinde, 25 g/m^2 'den 100 g/m^2 'ye artırılması ile uygulanan efekt malzemesi katmanı arttığı için yüzey daha fazla efekt malzemesi ile kaplanarak bünyeyi kapamıştır. Bu sebeple hem daha açık bir yüzey elde edilmiş hem de b^* sarılık değerinde düşüş gözlemlenmiştir. Efekt malzemesinin bünyenin sarı rengini daha iyi kapadığı yorumu yapılmıştır.

Mat yüzey oluşumlarında, gelen ışın demeti dağınık şekilde dağılım sergileyerek yüzeyin mat görünmesine neden olmaktadır. Dağınık yansımanın temel nedeni ise kristal oluşumdur [22].

- Isı mikroskobu ve TG-DTA analizi sonuçlarında MT efekt malzemesinde kristallenmenin yoğun şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Kristallenmenin etkisi ile MT efekt malzemesindeki yüzey yayılımının, TRS ve OPK efekt malzemesindeki kadar olmadığı ve bu nedenle MT efekt malzemesinde, uygulanan efekt malzemesinin artmasının parlaklık değerini önemli ölçüde değiştirmediği yorumu yapılmıştır.



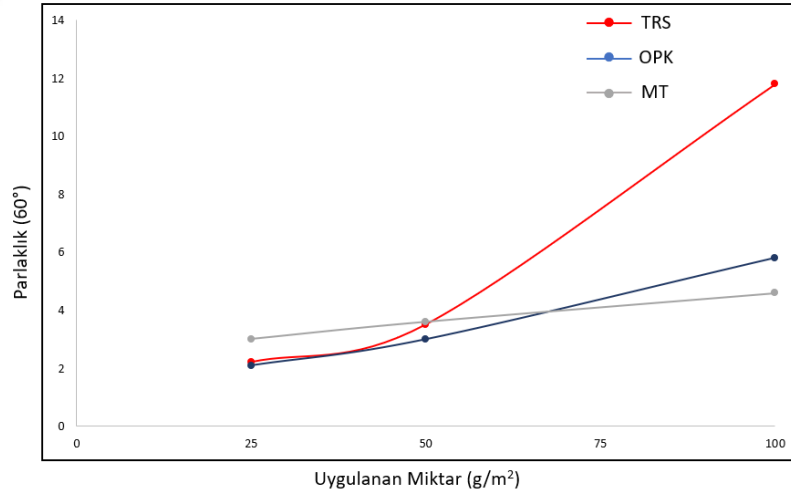
Görsel 7.33. MT efekt malzemesinin duvar karosu bünyesinde 25-50-100 g/m^2 uygulaması

Tablo 7.12’de duvar karosunda uygulanan TRS, OPK ve MT efekt malzemelerine ait L*a*b* renk ve 60° ile ölçülen parlaklık değerleri tablo olarak verilmiştir.

Tablo 7.12. Duvar karosu TRS, OPK ve MT efekt malzemelerinin L*a*b* renk ve parlaklık değerleri (60°)

Duvar Karosu	Gramaj (g/m ²)	L*	a*	b*	Parlaklık 60 °
Bünye	-	71,79	8,24	23,27	1,60
TRS	25	67,30	8,49	23,54	2,20
TRS	50	65,25	8,99	23,82	3,50
TRS	100	63,93	9,23	23,91	11,8
OPK	25	68,36	7,84	21,20	2,10
OPK	50	66,84	7,96	19,66	3,00
OPK	100	67,10	7,22	15,56	5,80
MT	25	77,28	6,87	16,90	3,00
MT	50	78,82	6,00	14,67	3,60
MT	100	81,57	4,63	12,07	4,60

Duvar karosu TRS, OPK ve MT efekt malzemelerinin uygulanan miktara bağlı olarak parlaklık değerlerinde meydana gelen değişimin özet grafiği Görsel 7.34.’te verilmiştir.

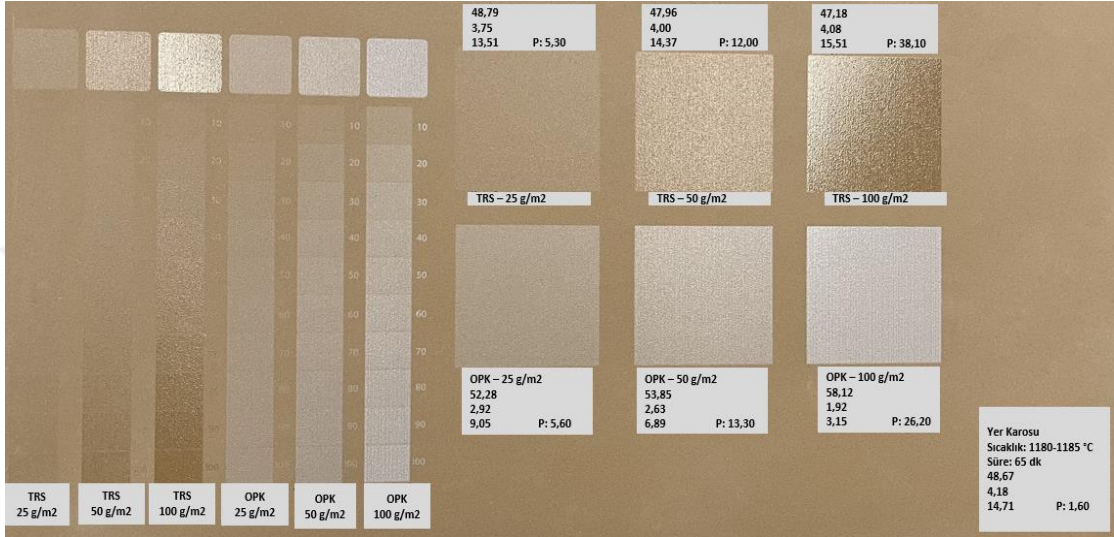


Görsel 7.34. Duvar karosu bünyesi – Uygulanan gramaj (25-50-100 g/m²) Parlaklık değerleri (60°)

7.5.2. Yer karosuna uygulanan efekt malzemelerine ait parlaklık (60°) ve L*a*b* renk değerleri

Görsel 7.35.’te TRS ve OPK efekt malzemelerinin yer karosu bünyesinde 25-50-100 g/m² uygulanmış görseli yer almaktadır.

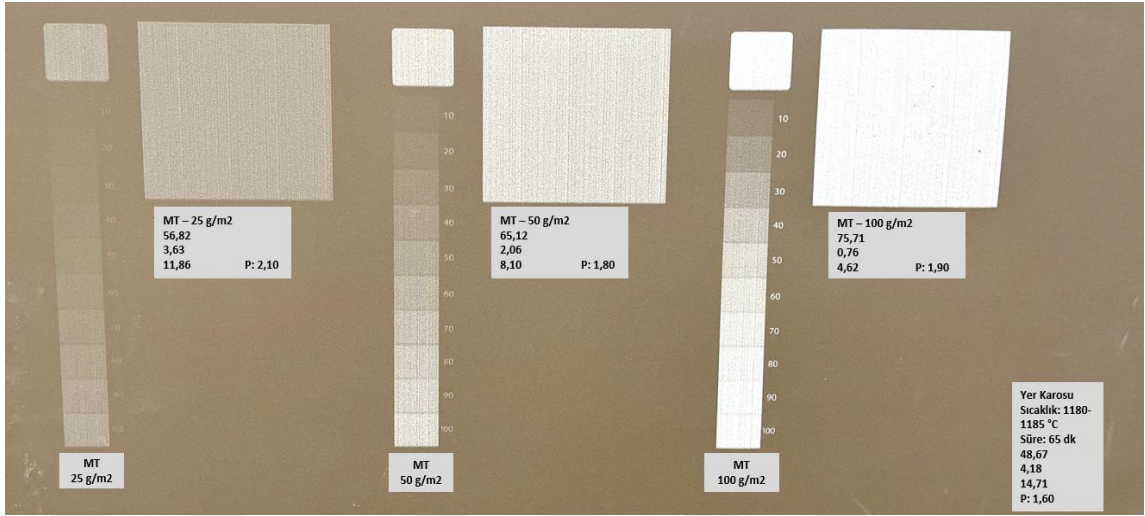
- TRS efekt malzemesinin yer karosu bünyesinde parlaklık değerleri (60°) incelendiğinde, 25 g/m^2 uygulamasında parlaklık değeri 5,30 iken, uygulanan efekt malzemesinin 100 g/m^2 olduğunda parlaklık değeri 38,10 olmuştur.
- OPK efekt malzemesinin duvar karosu bünyesinde parlaklık değerleri (60°) incelendiğinde, 25 g/m^2 uygulamasında parlaklık değeri 5,60 iken, uygulanan efekt malzemesinin 100 g/m^2 olduğunda parlaklık değeri 26,20 olmuştur.



Görsel 7.35. TRS ve OPK efekt malzemelerinin yer karosu bünyesinde 25-50-100 g/m² uygulaması

- TRS ve OPK efekt malzemelerinde duvar karosu bünyesinde olduğu gibi, uygulanan efekt malzemesinin artışı ile parlaklık değerleri artmıştır. Ancak yer karosunda meydana gelen bu artış duvar karosunda görülen artıştan yüksek olmuştur. Bunun nedenini sıcaklığının artışı ile ilişkilendirmek mümkündür. Yer karosu bünyesi 1180-1185 °C 'de pişirim işlemi yapılırken, duvar karosu bünyesi 1130 °C'de pişirilmiştir. Artan sıcaklık ile efekt malzemesinin yüzeyde yayılımı da artarak daha düzgün bir yüzey oluşturmaktadır. Gelen ışının düz bir şekilde yansımalarını sağlayarak daha parlak bir yüzey elde edilmektedir.
- TRS efekt malzemesinde uygulanan efekt malzemesi arttığında duvar karosunda olduğu gibi, L*a*b* değerlerinde belirgin bir değişiklik olmamıştır. Uygulanan OPK efekt malzemesinin miktarı arttıkça, opasite arttığı için L* açıklık değerini artırarak ve bünyenin koyu rengini örtterek a* kıızılık ve b* sarılık değerini düşürdüğü yorumu yapılmıştır.

Görsel 7.36.'da MT efekt malzemesinin yer karosu bünyesinde 25-50-100 g/m² uygulanmış görseli yer almaktadır.



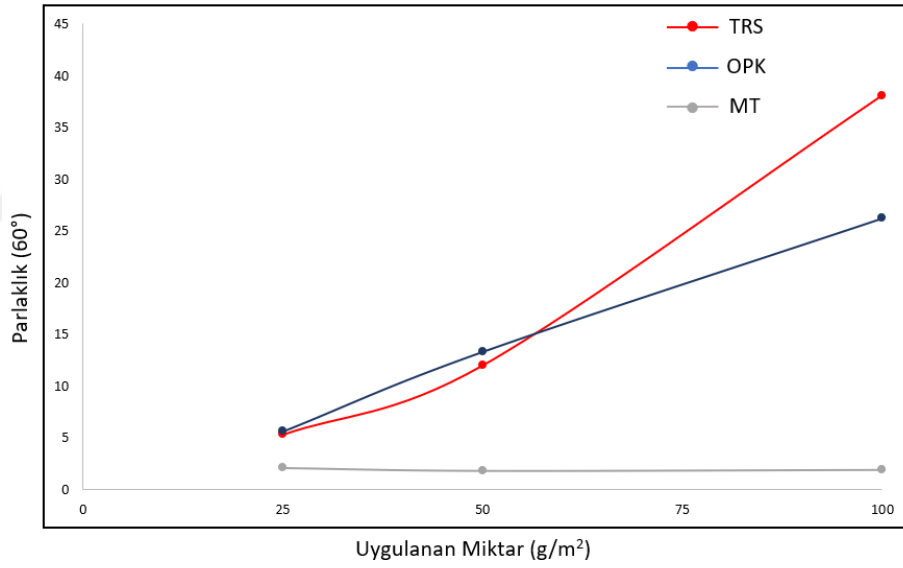
Görsel 7.36. MT efekt malzemesinin yer karosu bünyesinde 25-50-100 g/m² uygulaması

- MT efekt malzemesinin yer karosu bünyesinde parlaklık değerleri (60°) incelendiğinde, 25 g/m² uygulamasında parlaklık değeri 2,10 iken, uygulanan efekt malzemesinin 100 g/m² olduğunda ise parlaklık değeri 1,90 olmuştur. Uygulanan efekt malzemesinin artması ile yer karosunda da parlaklıkta belirgin şekilde değişim olmadığı görülmektedir.
- L*a*b* renk değerleri incelendiğinde, 25 g/m² uygulamasında L* açıklık/koyuluk değeri 56,82 iken, 100 g/m² değeri 75,71'dir. Duvar karosunda olduğu gibi yer karosunda da 25 g/m²'den 100 g/m² 'ye artırılması ile uygulanan efekt malzemesi katmanı arttığı için yüzey daha fazla efekt malzemesi ile kaplanarak bünyeyi daha iyi kapamıştır. Bu sebeple hem daha açık renkte bir yüzey elde edilmiş hem de bünye renginden kaynaklanan a* kıızılık ve b* sarılık değerinde düşüş gerçekleşmiştir.Tablo 7.13'te yer karosuna uygulan TRS, OPK ve MT efekt malzemelerine ait L*a*b* renk ve 60° ile ölçülen parlaklık değerleri verilmiştir.

Tablo 7.13. Yer karosu TRS, OPK ve MT efekt malzemelerinin $L^*a^*b^*$ renk ve parlaklık değerleri (60°)

Yer Karosu	Gramaj (g/m^2)	L^*	a^*	b^*	Parlaklık 60°
Bünye	-	48,67	4,18	14,71	1,60
TRS	25	48,79	3,75	13,51	5,30
TRS	50	47,96	4,00	14,37	12,00
TRS	100	47,18	4,08	15,51	38,10
OPK	25	52,28	2,92	9,05	5,60
OPK	50	53,85	2,63	6,89	13,30
OPK	100	58,12	1,92	3,15	26,20
MT	25	56,82	3,63	11,86	2,10
MT	50	65,12	2,06	8,10	1,80
MT	100	75,71	0,76	4,62	1,90

Yer karosu TRS, OPK ve MT efekt malzemelerinin uygulanan miktara bağlı olarak parlaklık değerlerinde meydana gelen değişimin özet grafiği Görsel 7.37.'de verilmiştir.

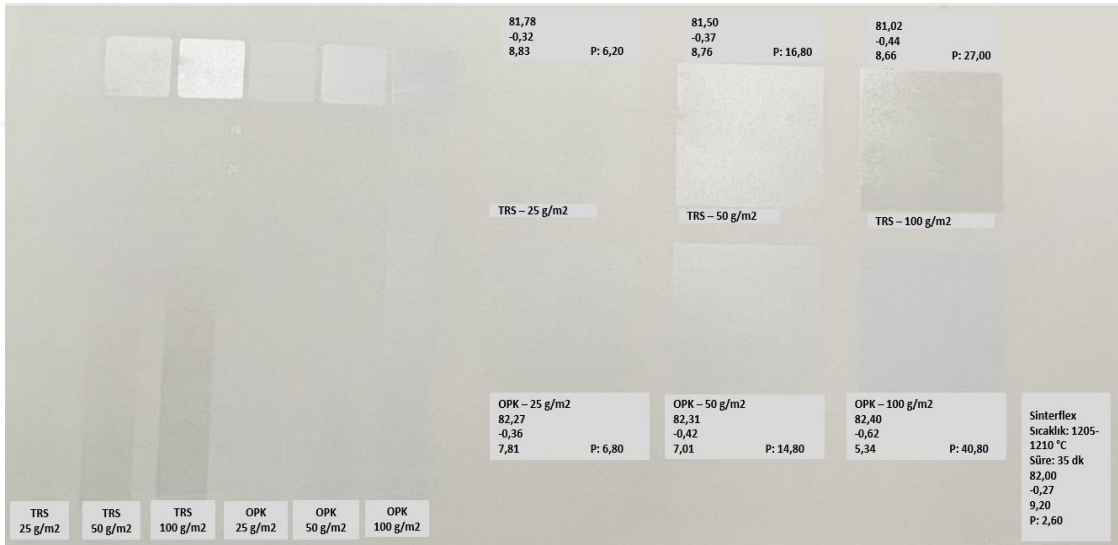


Görsel 7.37. Yer karosu bünyesi – Uygulanan gramaj (25-50-100 g/m^2) Parlaklık değerleri (60°)

7.5.3. Sinterflex karosuna uygulanan efekt malzemelerine ait parlaklık (60°) ve $L^*a^*b^*$ renk değerleri

Görsel 7.38.'de TRS ve OPK efekt malzemelerinin sinterflex bünyesinde 25-50-100 g/m^2 uygulanmış görseli yer almaktadır.

- TRS efekt malzemesinin sinterflex bünyesinde parlaklık değerleri (60°) incelendiğinde, 25 g/m^2 uygulamasında parlaklık değeri 6,20 iken, uygulanan efekt malzemesinin 100 g/m^2 olduğunda parlaklık değeri 27 olmuştur. Uygulanan efekt malzemesinin artması ile duvar karosu ve yer karosunda olduğu gibi parlaklık değerinin arttığı belirlenmiştir. Bu parlaklık değerindeki artışın karo yüzeyini kaplayan malzemenin artması ile daha pürüzsüz ve düzgün bir yüzey elde edilmesi ile ilişkilendirilmiştir. $L^*a^*b^*$ renk değerlerinde uygulanan efekt malzemesi miktarının artması ile önemli ölçüde değişim görülmemiştir.



Görsel 7.38. TRS ve OPK efekt malzemelerinin sinterflex bünyesinde 25-50-100 g/m² uygulaması

- OPK efekt malzemesinin sinterflex bünyesinde parlaklık değerleri (60°) incelendiğinde ise, 25 g/m^2 uygulamasında parlaklık değeri 6,80 iken, uygulanan efekt malzemesinin 100 g/m^2 olduğunda parlaklık değeri 40,80 olmuştur. TRS efekt malzemesinde olduğu gibi artan efekt malzemesi miktarı ile parlaklık değerinin arttığı görülmektedir.
- Artan efekt malzemesi miktarı ile L^* ve a^* değerlerinde belirgin değişiklik olmaz iken, b^* sarılık değerinde azalma olmaktadır. Bu sonuç, efekt malzemesinin yüzeye daha fazla uygulanması ile örtücülüğün artmasından kaynaklanmaktadır.

Görsel 7.39.'da MT efekt malzemesinin sinterflex bünyesinde 25-50-100 g/m² uygulanmış görseli yer almaktadır.



Görsel 7.39. MT efekt malzemesinin sinterflex bünyesinde 25-50-100 g/m² uygulaması

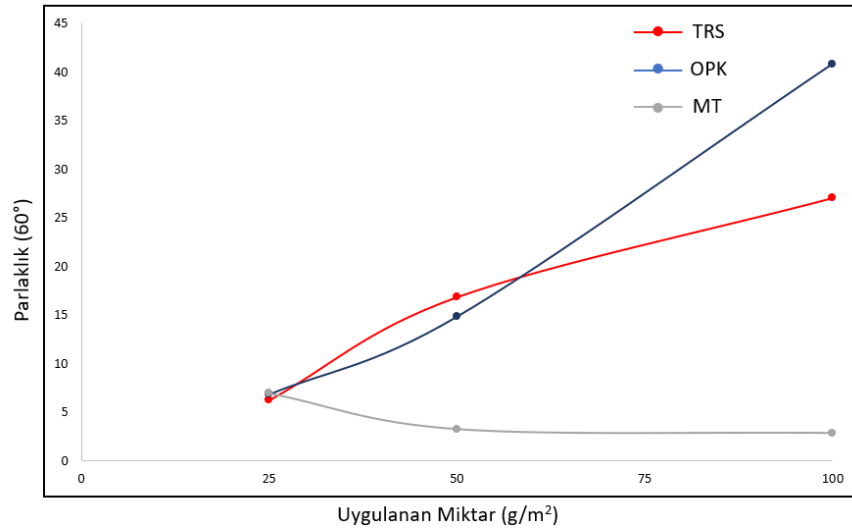
- MT efekt malzemesinin sinterflex bünyesinde parlaklık değerleri (60°) incelendiğinde, 25 g/m² uygulamasında parlaklık değeri 6,90 iken, uygulanan efekt malzemesinin 100 g/m² olduğunda ise parlaklık değeri 2,80 olmuştur. Uygulanan efekt malzemesinin artması ile sinterflex bünyesinin parlaklığında bir miktar düşüş görülmüştür.
- 25 g/m² uygulamasında L* değeri 89,38 iken, uygulanan efekt malzemesinin 100 g/m² olduğunda L* değeri 91,92 olmuştur. Sinterflex bünyesi beyaz olduğu için 25 g/m² ve 50 g/m² uygulamalarında efekt malzemesi belirgin şekilde görülememektedir. Ancak 100 g/m² uygulaması ile etki görülebilir olup, yüzeye uygulanan beyaz efekt malzemesi etkisi ile L* açıklık değerini artırmıştır. Artan efekt miktarı ile a* değerinde belirgin değişiklik olmaz iken, b* sarılık değerinde azalma olmaktadır. Bu durum, efekt malzemesinin yüzeye daha fazla uygulanması ve örtücülüğün artmış olması ile ilişkilendirilmiştir.

- Tablo 7.14'te sinterflex bünyesine uygulanan TRS, OPK ve MT efekt malzemelerine ait $L^*a^*b^*$ renk ve 60° ile ölçülen parlaklık değerleri tablo olarak verilmiştir.

Tablo 7.14. Sinterflex karo TRS, OPK ve MT efekt malzemelerinin $L^*a^*b^*$ renk ve parlaklık değerleri (60°)

Sinterflex	Gramaj (g/m ²)	L*	a*	b*	Parlaklık 60 °
Bünye	-	82,00	-0,27	9,20	2,60
TRS	25	81,78	-0,32	8,83	6,20
TRS	50	81,50	-0,37	8,76	16,80
TRS	100	81,02	-0,44	8,66	27,00
OPK	25	82,27	-0,36	7,81	6,80
OPK	50	82,31	-0,42	7,01	14,80
OPK	100	82,40	-0,62	5,34	40,80
MT	25	89,38	0,03	4,89	6,90
MT	50	90,14	-0,05	4,22	3,2
MT	100	91,92	-0,26	3,69	2,8

Sinterflex bünyesinde TRS, OPK ve MT efekt malzemelerinin, uygulanan miktara bağlı olarak parlaklık değerlerinde meydana gelen değişimin özet grafiği Görsel 7.40.'ta verilmiştir.



Görsel 7.40. Sinterflex bünyesi - Uygulanan gramaj (25-50-100 g/m²) Parlaklık değerleri (60°)

8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Yüksek enerjili öğütme sistemi ile TRS, OPK ve MT efekt malzemesinin 12 saat sonrasındaki tane boyutundaki değişim miktarının önemli ölçüde değişmediği görülmektedir. Bu sonuç, 12 saat sonrasında öğütme ortamının değiştirilmesi ile efektif öğütmenin devam edebileceğini göstermektedir. 12 saat sonrasında daha küçük bilye dağılımı olan değirmen kullanılarak öğütme performansı artırılabilir.
- Yüksek enerjili öğütmenin 28. saatinde, TRS, OPK ve MT efekt malzemesinin ortalama tane boyut değeri 0,5-0,6 μm olmaktadır. Öğütmenin son saatinde efekt malzemesinin türünden bağımsız olarak benzer tane boyut dağılımları elde edilmiştir.
- TRS, OPK, MT efekt malzemelerinin öğütme süresine göre viskozite değerleri incelendiğinde, 12 saate kadar viskozite azalırken, 12 saat sonrasında viskozitenin arttığı görülmektedir. Viskozitede meydana gelen bu değişimin nedeni, tane boyutunun küçülmesi ile yüzey alanının artması ve partiküller arası etkileşimden dolayı aglomerasyona sebebiyet vermesi ile ilişkilendirilmiştir. MT efekt malzemesinde en yüksek viskozite artışı meydana gelmiştir. Bunun sebebinin, MT frit kompozisyonunda bulunan yüksek orandaki CaO içeriğindeki, Ca^{+2} iyonlarının çözünmesi şeklinde yorumlanmıştır.
- Tane boyutunun mikron boyutundan nano boyuta küçültülmesi ile kristallenmenin artış gösterip, kristallenme sıcaklığının daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. Cam geçiş sıcaklığında önemli bir değişim gözlemlenmemiştir.
- TRS ve OPK sırn yüzeyi pürüzsüz iken, TRS ve OPK efekt malzemesi uygulamasında yüzey pürüzlülüğü artmaktadır. Nano boyutta öğütme ile kristallenme artmakta ve viskoz akışın zorlaşması ile birlikte yüzey pürüzlülüğü görülmektedir. MT efekt malzemesinde kristallerin boyutunun küçülmesi ile daha pürüzsüz bir yüzey görünümü sağlanmaktadır.
- Uygulan efekt malzemesindeki artış ile, TRS ve OPK efekt malzemesinde parlaklık değerinde artış olmaktadır. Bu durum karo yüzeyini kaplayan malzemenin artması ile daha pürüzsüz ve düzgün bir yüzey elde edilmesi ile ilişkilendirilmiştir.
- Yer karosunun pişirim sıcaklığının duvar karosundan yüksek olmasından dolayı, TRS, OPK ve MT efekt malzemesi yer karosunda daha iyi bir yayılım gösterip,

duvar karosuna göre daha pürüzsüz bir yüzey oluşturmaktadır. Kristallenmenin etkisi ile MT efekt malzemesindeki yüzey yayılımının, TRS ve OPK efekt malzemesindeki kadar olmadığı ve bu nedenle MT efekt malzemesinde, uygulanan efekt malzemesinin artmasının parlaklık değerini önemli ölçüde değiştirmediği tespit edilmiştir.

- Ink-jet teknolojisinin geliştirilmesi ile ink-jet makinesinde uygulanabilecek malzemenin miktarı artırılabilirse, TRS ve OPK efekt malzemelerinde parlaklığı yüksek yüzeylerin elde edilebileceği görülmüştür.
- Tez çalışması kapsamında, fritlerin öğütülebilme davranışları incelenmiş olup, efekt malzemesi çalışmaları için ön araştırma yapılmıştır. İlerleyen zamanlarda, farklı frit kompozisyonları oluşturularak efekt malzemeleri uygulamaları yapıp, seramik karo yüzeylerine estetik açıdan çeşitlilik katacak yüzeyler oluşturulabileceği öngörülmüştür.

KAYNAKÇA

- [1] Arcasoy, A. (1983). *Seramik teknolojisi*. İstanbul: Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anasanat Dalı Yayınları
- [2] Okumuş, H. (2017). Geçmişte ve günümüzde seramiğin kullanım alanları. *Journal of Awareness*, 2 (3), 1-14.
- [3] Seramik sektörü raporu, sektörel raporlar ve analizler serisi (2021).
- [4] Mercin, L., Erzincan, A., Yıldız, N., Erken, E., Parlak, D., Akbak, S., Ebeoğlu, S., Arslan, M. (2021). Sofra seramiklerinde dekorlama teknikleri, ink-jet dekorlama tekniği ile diğer tekniklerin birlikte kullanımı. *İnönü Üniversitesi Sanat ve Tasarım Dergisi*, 11 (24), 103-129.
- [5] Kalay, L. (2012). Seramik sanatında lazer baskı tekniği ve çağdaş uygulayıcıları. *Sanat ve Tasarım Dergisi*, 3 (3), 138-149.
- [6] Sevim, S.S., Kahraman, A. D., Çavdar, G. (2013). Günümüz seramik endüstrisinde ve artistik seramik yüzeylerde kullanılan baskı tekniklerinden örnekler. *Sanat ve Tasarım Dergisi*. 4 (4), 1-16.
- [7] Karasu, B., Karabulut, D., Biçer, A., Varol U.C., Oytaç, Z.E. (2019). Seramik sektöründe dijital boya (ink-jet) uygulamaları. *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6 (3), 691-711.
- [8] G. Ferrari, P. Zannini. (2016). Thermal behavior of vehicles and digital inks for inkjet decoration of ceramic tiles. *Thermochimica Acta*, (639), 41–46.
- [9] Küçüköğlu, E. (2014). Kahverengi pigmentlerin inkjet mürekkepleri için öğütülmesi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [10] Cengiz. Ö. (2011). Monoporoz (monoporosa) duvar karolarının pişirim koşullarının geliştirilmesi. Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [11] Sevinç. M., Öksüz. M. *Seramik karo uygulama teknikleri 1*. İbrahim Bodur Kaleseramik Eğitim, Sağlık ve Sosyal Yardım Vakfı
- [12] Çizmecı H. (2010). Türkiye seramik kaplama malzemeleri sektörünün rekabet gücü. Yüksek Lisans Tezi. Uşak: Uşak Üniversitesi.
- [13] Varışlı, S.Ö. (2019). Yer karosu seramik sır bileşimlerinin dijital mürekkep performansına etkisi. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya: Sakarya Üniversitesi.

- [14] Yazırlı, B., Karasu, B. (2017). Wall tile glazes. 11th International Eskişehir Terra Cotta Symposium. Eskişehir
- [15] Tarhan, M. (2019). Porselen karo üretimlerinde Konya kili kullanımı. Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi, 705–712.
- [16] Sevim, S.S. (2015). *Seramik dekorlar ve uygulama teknikleri*. İstanbul: Nobel Akademik Yayıncılık
- [17] Tunalı, A. (2009). Kuru dekorasyon yarı mamullerinin geliştirilmesi. Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [18] Bó, M.D., Bernardin, A.M., Hotza, D. (2014). Formulation of ceramic engobes with recycled glass using mixture design. Journal of Cleaner Production, 69, 243–249.
- [19] Yazırlı, B., Sarı, H., Kayacı, K., Kara, F. (2023). Effect of nucleating agent additions on gahnite based glass-ceramic glazes. Journal of the European Ceramic Society.
- [20] Parmelee, C.W., Harman, C.G. (1973). *Ceramic Glazes*. Cahners Books.
- [21] Mete, Z. (2020). *Seramik kimyası*. İstanbul: Tibyan Yayıncılık
- [22] Yazırlı, B. (2017). Engopsuz sırlı granit üretimi için sır kompozisyonları geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [23] Hutchings, I. (2010). Ink-jet printing for the decoration of ceramic tiles: technology and opportunities. Qualicer, World Congress on Ceramic Tile Quality, Castellón (Spain).
- [24] Molinari, C., Conte, S., Zanelli, C., Ardit, M., Cruciani, G., Dondi, M. (2020). Ceramic pigments and dyes beyond the inkjet revolution: From technological requirements to constraints in colorant design, Ceramics International, 46, 21839–21872.
- [25] Güngör, G.L., Kara, A., Blosi, M., Gardini, D., Guarini, G., Zanelli, C., Dondi, M. (2015). Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Grindability and particle size distribution. Ceramics International, 41, 6498–6506.
- [26] Derby, B. (2010). Inkjet printing of functional and structural materials: Fluid property requirements, feature stability, and resolution, Annual Review of Materials Research, 40, 395–414.

- [27] Özel, E., Küçüköğlu, E. (2014). Inkjet mürekkeplerinde kullanılacak nano pigmentlerin atritör öğütme yoluyla elde edilmesi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 14 (3), 197-202.
- [28] Güngör, G. L. (2015). Seramik karoların dekorasyonu için su bazlı inkjet mürekkeplerinin geliştirilmesi. Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [29] Watanabe, O., Hibino, T., Sakakibara, M. (2012). Development of an ink-jet printing system for ceramic tiles. Qualicer, World Congress on Ceramic Tile Quality, Castellón (Spain).
- [30] Dondi, M., Blosi, M., Gardini, D., Zanelli, C. Ceramic pigments for digital decoration inks: An overview. (2012). Qualicer, World Congress on Ceramic Tile Quality, Castellón (Spain).
- [31] Solana, V.S. Ink-jet printing technology for ceramic tile decoration. (2014). Qualicer, World Congress on Ceramic Tile Quality, Castellon (Spain).
- [32] Shpotyuk, O., Bujňáková, Z.L. Baláž, P., Shpotyuk, Y., Demchenko, P., Balitska, V. (2020). Impact of grinding media on high-energy ball milling-driven amorphization in multiparticulate $As_4S_4/ZnS/Fe_3O_4$ nanocomposites, Advanced Powder Technology, 31, 3610–3617.
- [33] Sevinç, M., Öksüz, C. (2014). *Seramik karo uygulama teknikleri 1*. İbrahim Bodur Kaleseramik Eğitim, Sağlık ve Sosyal Yardım Vakfı.
- [34] Pekkan, K. (2009). Zirkonsuz opak firit üretimi ve hızlı pişirim duvar karosu sırlarının geliştirilmesi. Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [35] Tarhan, M. (2010). Porselen karo bünyelerinde sinterleme hızı-kompozisyon ilişkileri. Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [36] Arcasoy, A., Başkırkan, H. (2021) *Seramik Teknolojisi*. İstanbul: Literatür Yayıncılık
- [37] Savarmand, S., Narenji, M.R.G., Saedi, K. (2003). Rheology of glaze suspensions. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 81 (5), 1062-1066.
- [38] Erserin, S. (2016). Soda kireç camların ergimiş tuz banyosu ve tuz pastası uygulamaları kullanılarak iyon değişimiyle mukavetlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [39] Yazırlı, B. (2022). Spinel sisteminde cam seramik sırların geliştirilmesi. Doktora Tezi. Eskişehir: Eskişehir Teknik Üniversitesi.

- [40] Gajek, M., Kmita, A.R., Zych, E.S., Napierała, M.Z., Wilk, M., Magdziarz, A., Dudek, M. (2022). Microstructure and mechanical properties of diopside and anorthite glazes with high abrasion resistance. *Ceramics International*, 48, 6792–6798.
- [41] Uzun, Ö.C. (2006). Pyroplastik deformasyona dirençli sert porselen bünyeler geliştirilmesi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi.
- [42] Cheng, X., Ke, S., Wang, Q., Wang, H., Shui, A., Liu, P. (2012). Fabrication and characterization of anorthite-based ceramic using mineral raw materials. *Ceramics International*, 38, 3227–3235.
- [43] Korç, G.Ç., Tunalı, A., Baltacı, Y., Kara, A. (2014). Crystallization behavior of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramic glazes using TiO₂ and müllite under fast firing conditions. Qualicer, World Congress on Ceramic Tile Quality, Castellon (Spain).
- [44] Kaya, V.S. (2021). Assessment of sugar industry solid waste in the production of calcium alumina silicate based ceramics. Doktora Tezi. İzmir: Kâtip Çelebi Üniversitesi

http-1: <https://www.kale.com.tr/tr-en/ceramic-tile-guide/> (Erişim tarihi: 10.12.2023)

http-2: <https://www.xaar.com/> (Erişim tarihi: 10.12.2023)

http-3: <https://www.malvernpanalytical.com/> (Erişim tarihi: 10.12.2023)

ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0000-0002-2885-314X

Ad Soyad : Damla Yazici

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2020-2023, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans, Seramik Mühendisliği
- 2022-Devam, Çanakkale Seramik, Ar-Ge Merkezi, Teknoloji Geliştirme Uzmanı
- 2021, Bielefeld Üniversitesi, Fizik, Yüksek Lisans Erasmus Programı - Almanya
- 2016-2021, T.S.Y. Teknolojik Seramik Yatırımları, Teknik Destek Mühendisi
- 2014-2016, Anadolu Üniversitesi, Açık öğretim Fakültesi, İşletme Yönetimi
- 2013, Napoli Federico II Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, Erasmus Programı - İtalya
- 2009-2014, Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği

Projeler:

- 2023-2024, "Yüksek Yoğunluklu Çamurların Püskürtmeli Kurutucularda Kullanım Olanaklarının Araştırılması ve Yarı Mamul Üzerine Etkileri", Kaleseramik Ar-Ge Merkezi, Proje Lideri
- 2022-2023, "Püskürtmeli Kurutuculu Yakma Sistemlerinde Oksijence Zengin Hava Kullanılmasıyla Doğalgaz Sarfiyatlarında Tasarruf Sağlayacak Sistemlerin Kurulumu", Kaleseramik Ar-Ge Merkezi, Proje Lideri
- 2022-2023, "Frit Fırınlarda Oksijen ile Havanın Zenginleştirilmesi Yoluyla Doğalgaz Sarfiyatlarında Tasarruf Sağlayacak Sistemlerin Kurulumu ve Optimizasyonu", Kaleseramik Ar-Ge Merkezi, Proje Lideri