



**YER KAROSU SIRLARINDA SIR
KOMPOZİSYONU- DİJİTAL RENK
ETKİLEŞİMLERİ İLİŞKİSİ**
Yüksek Lisans Tezi
Sümeyra GÜVEN GÖREN
Eskişehir 2025

**YER KAROSU SIRLARINDA SIR KOMPOZİSYONU- DİJİTAL RENK
ETKİLEŞİMLERİ İLİŞKİSİ**

Sümevra GÜVEN GÖREN

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ferhat KARA

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ocak 2025

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Sümeysa GÜVEN GÖREN'in YER KAROSU SİRLARINDA SIR KOMPOZİSYONU- DİJİTAL RENK ETKİLEŞİMLERİ İLİŞKİSİ başlıklı çalışması 13/01/2025 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. Ferhat KARA

Üye

: Prof. Dr. Ali İSSİ

Üye

: Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ

Prof. Dr. Semra KURAMA

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

13/01/2025

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans ğrencisi Sümeyra GÜVEN GÖREN, YER KAROSU SİRLARINDA SIR KOMPOZİSYONU- DİJİTAL RENK ETKİLEşİMLERİ İLİşKİSİ başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danişmanı

Prof. Dr. Ferhat KARA

ÖZET

YER KAROSU SIRLARINDA SIR KOMPOZİSYONU- DİJİTAL RENK ETKİLEŞİMLERİ İLİŞKİSİ

Sümeyra GÜVEN GÖREN

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2025

Danışman: Prof. Dr. Ferhat KARA

Dünyada teknolojinin hızla ilerlemesi, birçok sektörde olduğu gibi seramik endüstrisinde de önemli değişimlere yol açmış ve dekorlama yöntemi olarak dijital ink-jet baskı teknolojisi yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntemde yaşanan en büyük problem kullanılan mürekkeplerin işletme şartlarındaki değişimlerden üretimdeki diğer bileşenlere göre daha fazla etkilenmesidir. Bu çalışmada, ticari bir seramik yer karosu opak sır kompozisyonu standart olarak belirlenerek, farklı oksit bileşimlere sahip opak sır kompozisyonları geliştirilmiş ve bu kompozisyonların renk, kristal yapı değişimleri ve sıcaklık karşısındaki davranışları incelenmiştir. Araştırma sonuçları, renk tonları üzerinde oksit bileşiklerin ve kristal yapıların doğrudan etkili olduğunu göstermektedir. Kahve renk gelişimi incelendiğinde opak sır sisteminde CaO ve ZnO bulunması rengin a^* değerini ve şiddetini artırmıştır. Mavi renk gelişimi incelendiğinde en şiddetli mavi tonu CaO ve BaO içeren sirlarda elde edilmiştir, kuvars kristal şiddetinin düştüğü tüm kompozisyonlarda a^* değeri artmış, b^* değeri düşmüştür. Sarı renk gelişiminde kuvars kristal şiddetinin azalması ve ZnO'nun varlığı, b^* değerini artırarak sarılığı güçlendirmiştir. Pembe renk tonları, CaO miktarının artmasıyla daha belirgin hale gelirken, MgO ve ZnO'nun varlığı pembe renk şiddetini düşürmüştür. Siyah renk gelişimi incelendiğinde opak sır kompozisyonunda CaO miktarının artışı ile kobalt alüminyum krom demir oksit kristalinin şiddeti ve siyahlık artmıştır. Siyah pigment ile hazırlanan peletlerde diğer renklerden farklı olarak, sıcaklık karşısındaki davranışı daha az refrakter olan kompozisyonlarda pigmentteki krom ve demir kaynamaya neden olmuştur.

Anahtar Sözcükler: Sır, Seger, CMYK, Ink-jet, Renk şiddeti.

ABSTRACT

(INTERACTION BETWEEN GLAZE COMPOSITION AND DIGITAL COLOURS IN FLOOR TILE GLAZES

Sümeýra GÜVEN GÖREN

Department of Ceramic Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2025

Supervisor: Prof. Dr. Ferhat KARA

The rapid advancement of technology has brought significant changes to various industries, including ceramics. In ceramic decoration, digital ink-jet printing technology has become widely used. However, one major issue with this method is that inks are more sensitive to changes in parameters such as operating conditions and composition variations, compared to other components in the production process. This study focuses on developing opaque glaze compositions with different oxide combinations, based on a standard commercial ceramic floor tile glaze. The color development and crystal structures of these compositions were analyzed, the behavior of the developed compositions under heat was examined using hot stage microscopy analysis. The results indicate that oxide compounds and crystal structures directly influence the color tones of the glaze compositions. The presence of CaO and ZnO in the opaque glaze system enhanced the a^* value and intensity of coffee colors. The most intense blue tone was achieved in glazes containing CaO and BaO. In yellow color development, a decrease in quartz crystal intensity and the presence of ZnO increased the b^* value, intensifying the yellow color. Pink tones became more pronounced with higher CaO content, while MgO and ZnO reduced the pink color intensity. For black color development, an increase in CaO content enhanced the intensity of cobalt aluminum chrome iron oxide crystals and the blackness. Unlike other colors, in black pigment content pellets, compositions with lower refractoriness caused chromium and iron in the pigment to melt under heat.

Keywords: Glaze, Seger, CMYK, Ink-jet, Color intensity.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca değerli görüşleri, yönlendirmelerini benimle paylaşarak bana yol gösteren, çalışmaktan her zaman gurur duyduğum çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Ferhat Kara'ya,

Çalışmalarımı destekleyen, bana güvenen ve sürekli teşvik eden Akcoat Ar-Ge Merkezi çalışanlarına,

Hayatım boyunca bana sonsuz sevgi, destek ve anlayış gösteren annem Aysun Güven'e, babam Ahmet Güven'e, her daim yanımda olan sevgili kardeşlerim Kayra Güven ve Dilara Güven'e,

Son olarak hayatımın her anında sevgisi ve anlayışıyla yanımda olan sevgili eşim İsmail Gören'e sonsuz teşekkür ederim.

Sümeyra GÜVEN GÖREN

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 programı”yla 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.

Sümeýra GÜVEN GÖREN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
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.....	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XIV
1. GİRİŞ.....	1
2. SERAMİK KAPLAMA MALZEMELERİ.....	2
2.1. Duvar Karoları.....	3
2.2. Yer Karoları	3
3. SERAMİK KAPLAMA MALZEMELERİ ÜRETİM SÜRECİ	5
3.1. Engop.....	6
3.2. Sır.....	6
3.3. Frit	7
3.3.1. Fritleştiririnin amaçları.....	8
3.4. Seger Formülü	8
3.5. Seger Formülasyonunda Kullanılan Oksitler ve Etkileri.....	9
3.5.1. Bazik oksitler	10
3.5.1.1. Sodyum oksit (Na_2O)	10
3.5.1.2. Potasyum oksit (K_2O).....	10
3.5.1.3. Kalsiyum oksit (CaO).....	10

3.5.1.4. Magnezyum oksit (MgO)	10
3.5.1.5. Çinko oksit (ZnO)	11
3.5.1.6. Baryum oksit (BaO)	11
3.5.2. Asidik oksitler	11
3.5.2.1. Silisyum dioksit (SiO_2)	11
3.5.2.2. Zirkon oksit (ZrO_2)	12
3.5.3. Amfoterik Oksitler	12
3.5.3.1. Alüminyum oksit (Al_2O_3)	12
3.5.3.2. Bor oksit (B_2O_3)	12
4. SERAMİK DEKORLAMA YÖNTEMLERİ	14
4.1. Seramiklerde Dekorlama Tarihi	14
4.2. İnk-Jet Teknolojisi	15
4.3. İnk-Jet Avantajları	17
4.4. Pigment Yapıları	17
4.5. İnklerde Kullanılan İnorganik Pigmentler	18
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
5.1. Deneyler, Deney Akış Şeması	20
5.1.1. Hammaddelerin kimyasal analizleri	21
5.1.2. Mürekkeplerin kurutulması	21
5.1.3. Seger formülasyonu ile reçetelerin oluşturulması	22
5.1.4. Reçetelerin hazırlanması, yüzey uygulaması	23
5.1.5. Peletlerin hazırlanması	23
5.2. Numunelere Yapılan Testler	24
5.2.1. L^* , a^* , b^* değerleri ölçümleri	24
5.2.2. Parlaklık değeri ölçümleri	25
5.2.3. XRD ile kristal yapı analizi	25
5.2.4. Isı mikroskobu analizi	25
6. DENEY SONUÇLARI VE YORUMLANMASI	27
6.1. Baz Reçetelerin L^* , a^* , b^* ve Parlaklık Değerleri	27
6.2. Geliştirilen Reçetelerin L^* , a^* , b^* ve Parlaklık Değerleri	29
6.3. Isı Mikroskobu Analizleri	35

6.4. Kristal Yapı İncelemeleri	38
6.4.1. Kahverengi pigment	38
6.4.2. Mavi pigment	44
6.4.3. Sarı pigment	50
6.4.4. Pembe pigment	55
6.4.5. Siyah pigment	61
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	67
7.1. Sonuçlar	67
7.2. Öneriler	68
KAYNAKÇA	70
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 5.1. Kullanılan hammadde ve fritin XRF analizleri.....	21
Tablo 5.2. Yüzey uygulaması yapılan sırların aplikasyon şartları	23
Tablo 6.1. Baz reçete kompozisyonları.....	27
Tablo 6.2. Baz reçetelerin renk değeri ve parlaklık ölçümleri.....	29
Tablo 6.3. Geliştirilen reçete kompozisyonları	30
Tablo 6.4. Geliştirilen reçetelerin renk değeri ve parlaklık ölçümleri	31
Tablo 6.5. Geliştirilen reçetelerin kompozisyonları.....	33
Tablo 6.6. Geliştirilen reçetelerin renk değeri ve parlaklık ölçümleri	35
Tablo 6.7. Kahverengi mürekkepte kullanılan pigmentin XRF analizi	38
Tablo 6.8. Kahverengi pigment ile etkileşimi incelenen sır kompozisyonlarının renk ölçümleri	39
Tablo 6.9. Mavi mürekkepte kullanılan pigmentin XRF analizi	45
Tablo 6.10. Mavi pigment ile etkileşimi incelenen sır kompozisyonlarının renk ölçümleri	45
Tablo 6.11. Sarı mürekkepte kullanılan pigmentin XRF analizi	50
Tablo 6.12. Sarı pigment ile etkileşimi incelenen sır kompozisyonlarının renk ölçümleri	51
Tablo 6.13. Pembe mürekkepte kullanılan pigmentin XRF analizi	56
Tablo 6.14. Pembe pigment ile etkileşimi incelenen sır kompozisyonlarının renk ölçümleri	57
Tablo 6.15. Siyah mürekkepte kullanılan pigmentin XRF analizi.....	62
Tablo 6.16. Siyah pigment ile etkileşimi incelenen sır kompozisyonlarının renk ölçümleri	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Seramik karoyu oluşturan katmanlar.....	3
Şekil 3.1. Seramik karo üretim prosesi.....	5
Şekil 3.2. Frit üretim akış şeması	7
Şekil 4.1. Seramik karolarda 1960 yılından beri kullanılan dekorlama yöntemleri	15
Şekil 4.2. Endüstriyel olarak üretilen seramik pigmentler ve boyalar için renk gamı (a^*-b^* ekvator düzlemi, CIE- $L^*a^*b^*$ koordinatları) [48].....	19
Şekil 5.1. Deney akış şeması	20
Şekil 5.2. Kullanılan mürekkebin TG analizi	22
Şekil 5.3. Renk uzayı [50]	24
Şekil 6.1. Bazı reçetelerin yüzey uygulamaları	28
Şekil 6.2. Geliştirilen reçetelerin yüzey uygulamaları	32
Şekil 6.3. Geliştirilen reçetelerin yüzey uygulamaları	34
Şekil 6.4. Grup-1 sırları ısı mikroskobu grafiği.....	36
Şekil 6.5. Seçilen kompozisyonların %h değerleri ve 1200°C'deki görüntüleri.....	37
Şekil 6.6. Grup-2 sırları ısı mikroskobu grafiği.....	37
Şekil 6.7. Kahverengi pigment ile etkileşimi incelenen sır kompozisyonlarının peletleri	39
Şekil 6.8. Grup-1 XRD analizi	40
Şekil 6.9. Grup-2 XRD analizi	41
Şekil 6.10. Grup-3 XRD analizi	42
Şekil 6.11. Grup-4 XRD analizi	43
Şekil 6.12. Mavi pigment ile etkileşimi incelenen sır kompozisyonlarının peletleri	45
Şekil 6.13. Grup-1 XRD analizi	46
Şekil 6.14. Grup-2 XRD analizi	47
Şekil 6.15. Grup-3 XRD analizi	48
Şekil 6.16. Grup-4 XRD analizi	49
Şekil 6.17. Sarı pigment ile etkileşimi incelenen sır kompozisyonlarının peletleri	51
Şekil 6.18. Grup-1 XRD analizi	52
Şekil 6.19. Grup-2 XRD analizi	53
Şekil 6.20. Grup-3 XRD analizi	54

Şekil 6.21. Grup-3 XRD analizi	55
Şekil 6.22. Pembe pigment ile etkileşimi incelenen sır kompozisyonlarının peletleri	57
Şekil 6.23. Grup-1 XRD analizi	58
Şekil 6.24. Grup-2 XRD analizi	59
Şekil 6.25. Grup-3 XRD analizi	60
Şekil 6.26. Grup-4 XRD analizi	61
Şekil 6.27. Siyah pigment ile etkileşimi incelenen sır kompozisyonlarının peletleri.....	62
Şekil 6.28. Grup-1 XRD analizi	63
Şekil 6.29. Grup-2 XRD analizi	64
Şekil 6.30. Grup-3 XRD analizi	65
Şekil 6.31. Grup-4 XRD analizi	65

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

CIE	: Uluslararası Aydınlatma Komisyonu
CMC	: Carboxy Methyl Cellulose
CMYK	: Mavi-Kahverengi-Sarı-Siyah
ISO	: Uluslararası Standardizasyon Örgütü
STPP	: Sodyum Tripolifosfat
TG/DTA	: Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz
XRD	: X-Işınları Difraktometresi

1. GİRİŞ

Seramikler çok eski tarihten beri insanların ihtiyaçlarını karşılaması, süs eşyası olarak kullanılması gibi çeşitli amaçlar ile tercih edilen bir malzeme çeşididir. Günlük yaşantımızda seramikler, yiyecek- içecek kapları, yer- duvar karoları, banyo ve tuvaletlerdeki vitrifiye ürünler vb. olarak karşımıza çıkmaktadır. Yalnızca mekanik özelliklerinden dolayı değil, estetik olarak da tercih sebebidir.

Seramik kaplama malzemeleri üstün teknik ve estetik özellikleri sayesinde insanların yer ve duvar döşemelerinde, dış mekanlarda tercih ettiği seramik ürün grubudur. Seramik kaplama malzemeleri istenilen tasarımların nihai üründe müşteri ile buluşabilmesi için günümüzde de kullanılan ink-jet teknoloji ile dekorlanmaktadır. Başlangıçta ink-jet teknolojisi tekstil sektöründe kullanılırken seramik sektöründe de kullanılmaya başlamıştır. Böylece elek baskı, serigrafi gibi baskı yöntemlerindeki malzeme, zaman kayıplarını ortadan kaldırmıştır. CMYK (mavi, kahve, siyah, sarı) mürekkepleri içeren mürekkepler sayesinde tüm renklerin elde ediliyor olması, yeni tasarıma geçişin kolay olması avantajları arasındadır.

İnk-jet teknolojisinde kullanılan mürekkepler pigment veya metal oksitler ile reoloji düzenleyici solventleri içermektedir [1, 2]. Seramik karo üretim prosesinde mürekkepler maliyeti en yüksek ve işletme koşullarının değişkenliğinden en çok etkilenen üründür. İşletme koşullarındaki değişkenliğe bağlı olarak renk tonalitesi değişkenliklerinin olması Seramik karo üreticilerinin yaşadığı en büyük sorunlardan biridir. Literatürde kompozisyon değişiminin renklere olan etkisini inceleyen çalışmalar mevcuttur [3- 6]. Ancak sistematik bir şekilde kompozisyon tasarımı yapılarak, oksit değişimlerinin tüm renklere olan etkisini inceleyen bir çalışma bulunmamaktadır. Bu tez kapsamında, sistematik bir reçete kurgusu ile CMYK renk gelişimleri, kristal yapı incelemeleri ve sıcaklık karşısındaki davranışları incelenmesi amaçlanmaktadır.

2. SERAMİK KAPLAMA MALZEMELERİ

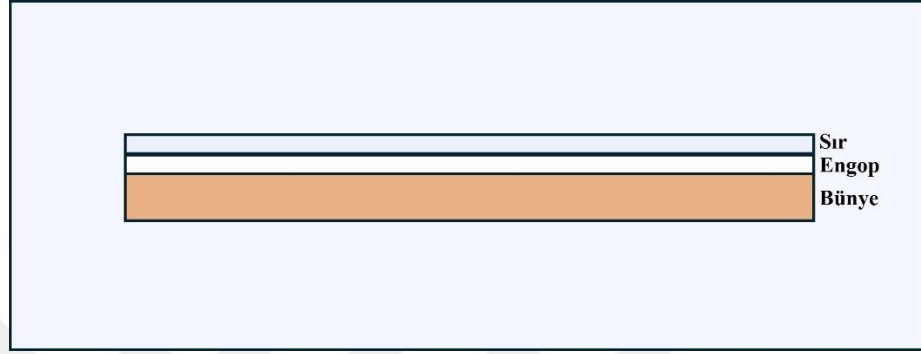
Seramik, bir veya birden fazla metalin, metal olmayan (ametal) element ile birleşmesi ve sinterlenmesi sonucu oluşan amorf yapıya sahip inorganik bileşiktir. Ayrıca insanlık tarihinin en köklü ve temel malzemelerinden biridir [5]. Tarih öncesi dönemlerden beri var olan seramik. günlük yaşamın vazgeçilmez parçalarından sanat eserlerine kadar çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [6]. Seramik kaplar, heykeller, tuğlalar, kiremitler, porselen ve çini gibi ürünler seramiğin başlıca örnekleridir.

Seramik kaplama malzemeleri, temel olarak kil, kuvars ve feldspat gibi hammaddelerin yüksek sıcaklıkta pişirilmesi ile elde edilirler. İç ve dış mekanlarda zemin ve duvar kaplamaları için kullanılırlar [7]. Üstün teknik özellikler sunarak, aşınmaya karşı dayanıklılık, hijyenik kullanım, estetik çekicilik, ekonomik fayda, kimyasal direnç, yüksek sıcaklık dayanımı, geniş renk ve desen seçenekleri ile su ve leke direnci gibi avantajlar sağlar [8]. Bu malzemeler farklı özelliklere. desenlere ve boyutlara sahip olarak üretilir ve temel kullanım amacı, zemin ve duvarlarda hem estetik hem de dayanıklı yüzeyler sağlamaktır [9]. Seramik sektöründe çeşitli malzemeler bulunmasına rağmen seramik kaplama malzemeleri, sektörde öncü konumdadır; hem katma değer sağlama açısından önemli bir rol oynamakta hem de dış piyasalardaki pazar payı ile dikkate değer bir başarı elde etmektedir.

Bir ürün olarak karolar temel üç tabakadan meydana gelmektedir. Şekil 2.1’de gösterilen tabakalardan bünye karonun alt kısmını oluşturmaktadır. Bu malzeme karonun taşıyıcı kısmıdır. Astar ise bünyeden gelen renkleri örterek yüzeyi dekor için uygun hale getiren ara malzemedir. Sırlar ise karonun en üst yüzeyinde bulunan ve hijyen ve estetik açısından en önemli tabakadır. Ürüne bağlı olarak saydam veya opak olabilirler. Bu tabaka yüzeyin estetik açıdan albenisini arttırdığı gibi sağladığı bazı fiziksel avantajlarla karoyu kullanım için daha uygun hale getirmektedir. Seramik kaplama malzemelerini teknik özelliklerine ve kullanım yerlerine göre üç ana gruba ayırmak mümkündür. Bunlar sırayla;

- Duvar Karosu
- Yer Karosu
- Porselen Karolarıdır [10].

Karolar temel olarak Şekil 2.1’de gösterilen 3 tabakadan oluşmaktadır. Bünye karoda altlık ve taşıyıcılık görevi görür. Karoların pişirilmesi için gerekli fırın rejiminin belirlenmesinde en etkili unsur massenin istenilen su emme ve pişme küçülme miktarıdır. Yer ve porselen karolarda su emme miktarı 0’a yakın olması istendiği için duvar karolarına göre fırın pişirim sıcaklıkları daha yüksektir [11].



Şekil 2.1. Seramik karoyu oluşturan katmanlar

2.1. Duvar Karoları

Duvar karoları pişirim koşullarına göre çift pişirim ve tek pişirim (monoporoza) olmak üzere ikiye ayrılır. Çift pişirim karolarda önce masse olarak adlandırılan altlık pişirilir, pişmiş masse üzerine engop, sır uygulamaları yapıldıktan sonra ikinci pişmeye tabii tutulur. Tek pişirim uygulamalarında masse, engop, sır uygulamaları yapılır ve tek seferde hepsi birlikte pişirilir [12]. Duvar karoları, kil, kuvars, feldspat ve kalsit gibi inorganik seramik hammaddelerin uygun oranlarda öğütülüp hazırlanmasıyla elde edilir [13]. Bu hammaddeler belirli bir oranda karıştırılarak 1000-1140 °C arasında 30-50 dakika süreyle pişirilir. Bu işlem sonucunda karolar mukavemet kazanır ve duvar kaplama malzemeleri olarak kullanılırlar. Genel olarak su emme değerleri %15-20 arasındadır [14].

2.2. Yer Karoları

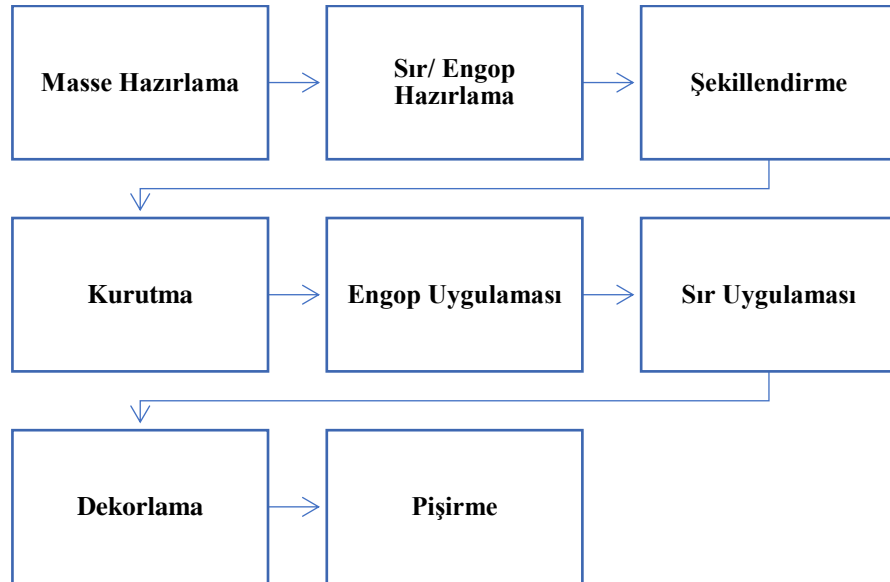
Yer karoları duvar karolarından daha yüksek sıcaklık ve uzun sürelerde pişirilir. Pişirim sıcaklıkları kullanılan hammadde ve kompozisyona bağlı olarak 1165-1200 °C arasında pişirim süreleri 35-70 dakika arasında değişir. Yer karoları duvar karolarına göre daha düşük su emme değerine sahiptir [15]. Yer karolarının sınıflandırılması ISO 13006 standardına göre yapılmaktadır. Bu standart karoların su emme miktarlarına göre.

- Su emme $<0,5\%$ (BIa sınıfı),
- $0,5\% < \text{Su emme} < 3\%$ (BIb sınıfı),
- $3\% < \text{Su emme} < 6\%$ (BIIa sınıfı),
- $6\% < \text{Su emme} < 10\%$ (BIIb sınıfı) şeklinde sınıflandırılmasını kapsamaktadır [10].



3. SERAMİK KAPLAMA MALZEMELERİ ÜRETİM SÜRECİ

Seramik kaplama malzemeleri üretim prosesinde masse hazırlama adımına kil, kaolen, feldispat, kuvars gibi hammaddeler ile oluşturulmuş kompozisyon istenilen tane boyutuna inecek şekilde bilyalı değirmenler ile sulu olarak öğütülerek başlanır. Öğütülen kompozisyon Sprey-dryer adı verilen püskürtmeli kurutucuya aktarılır. Püskürtmeli kurutucu çamurdaki suyu 550-600 °C’de uzaklaştırarak difüze eder ve granül hale getirir. Granüller preslere aktarılarak şekillendirme adımına geçilir. İstenilen ebatta karolar preslenir. Presten çıkan karolar %4-6 nem ihtiva eder. Karolar kurutmaya gönderilerek içerisindeki nem ortalama %0,5 veya daha az olacak şekilde kurutulur böyle karoların ham mukavemeti de artmış olur. Kurutmadan çıkan karolara engop uygulaması yapılır. Engop uygulaması karoların zemin rengini astar görevi görerek örtmek ve su geçirgenliğini engellemek amacıyla yapılır. Engop uygulanan karo sırlama bölümünde nihai üründen beklenen özelliğe göre (mat, parlak, anti-slip vs.) sırlanır. Sırlamadan önce veya sonra dekorlama işlemi yapılır. Dekorlama bölümü projenin ana başlıklarından olduğu için ayrı bir bölümde incelenecektir. Tüm uygulamaları biten karolar roller fırınlara pişme işlemi için gönderilir ve nihai ürün olan seramik kaplama malzemesi elde edilir. Şekil 3.1.’de seramik karo üretim prosesi akış şeması verilmiştir [8,13,18,19].



Şekil 3.1. Seramik karo üretim prosesi

3.1. Engop

Engop ya da başka bir ifade ile astar uygulaması karolara bünye ve sır arasına uygulanan kaplama malzemesidir. Bünyenin koyu rengini opaklık sağlayarak örtüp beyaz bir yüzey sağlamak engop uygulaması yapılmasının temel nedenlerindendir. Seramik karo sektöründe bünyede kullanılan hammaddeler sır ve engop kompozisyonlarında kullanılan hammaddelere göre daha az saflık içermektedir [16]. Dolayısıyla engop bünyeden gelecek hataları örtme görevi de görerek yüzey hatalarını azaltmaktadır. Ayrıca bünye ve sır arasında fiziksel ve kimyasal uyumluluğu sağlar. Engop kompozisyonlarında opaklık zirkon, titan ilaveleri ile sağlanır [21, 22]. Opaklığın dışında engoptan beklenen diğer fiziksel özellik su emme miktarının en az seviyede olmasıdır. Engopta su emme miktarının yüksek olması karolarda su izi lekelerinin oluşumunu tetikler. Su emmenin engellenmesi için engobun yeterince olgunlaşarak vitrifikasyonun sağlanması gerekmektedir. Böylece suyu emen porlar kapanır ve su emme miktarı azalır [19].

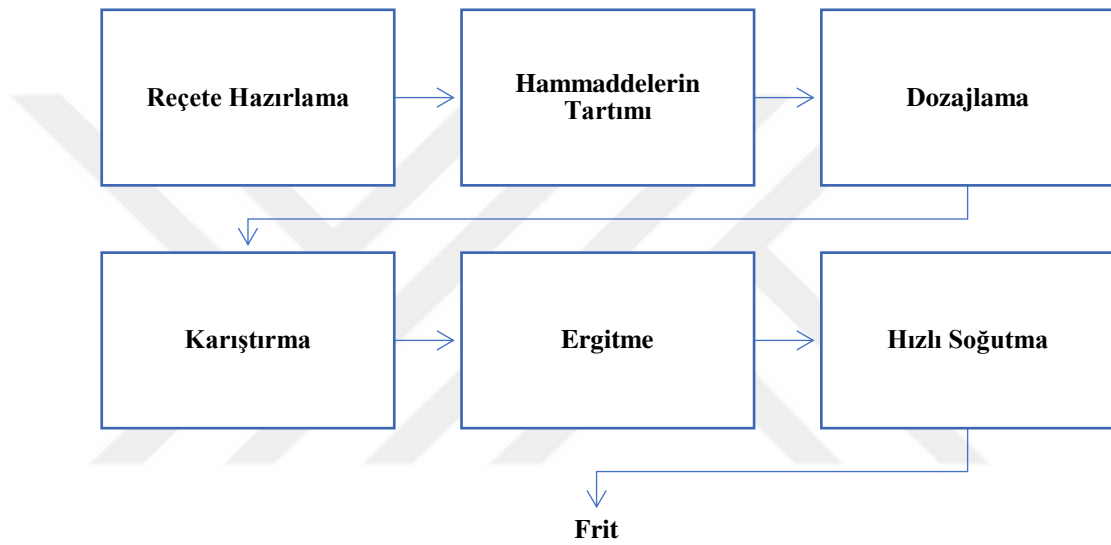
3.2. Sır

Sır, nihai üründen beklenen özelliklere göre uygun hammaddeler ile hazırlanan kompozisyonların bünye ve engop üzerine uygulanarak pişirilmesi sonucu elde edilen silikat esaslı camsı yapıdır [20]. Engop ile arasındaki temel fark sırlardaki camsı fazın daha fazla olmasıdır.

Seramiklere sır uygulaması yapılmasının iki temel sebebi vardır; ilk sebebi gözeneklilik ve pürüz içeren bünye yüzeyini daha gözeneksiz ve düz, camsı bir tabaka ile kaplayarak daha hijyenik ve kolay temizlenebilir hale getirmektir [21]. Sofra grubu eşyalarında kullanılan seramik sırlar yiyecek ve içeceklerin gözenekli yapıdan nüfus etmesini engelleyerek daha hijyenik hale gelmesini sağlar. Yer ve duvarlara kaplama malzemesi olarak uygulanan karoların ise kolay temizlenebiliyor olması tüketici için önemli bir kriterdir. İkinci ve önemli bir neden ise estetik görünümdür. Farklı dekorlama teknikleri kullanılmasına olanak sağlayarak çeşitlilik ve estetik açıdan daha güzel ürünler elde edilmesini sağlar [22]. Pişirim sonrası nihai üründe gösterdikleri yüzey özelliklerine göre sırlar opak, transparan, kristal ve mat sırlar olarak sınıflandırılabilir.

3.3. Frit

Seramik sektöründe kullanılan en önemli ara mamüllerdendir. Frit üretim akış şeması Şekil 3.2’de verilmiştir. Nihai üründe belirlenen özelliğe göre hazırlanan kompozisyonlar tartılarak dozajlama işlemi yapılır, sonrasında uygun karıştırıcılarda homojen olarak karıştırılarak harman elde edilir. Harman fırına beslenir ve ergitme işlemine tabii tutulur. Eriyik suya dökülerek hızlı bir şekilde soğutulur ve camsı yapıya sahip frit adı verilen ara mamül elde edilir.



Şekil 3.2. Frit üretim akış şeması

Engop ve sır kompozisyonları reçetelerinde bir miktar frit içerebileceği gibi sadece frit ve az miktarda reolojik katkıları ile de sır hazırlanması mümkündür, tek pişirim duvar karosu sırları genelde bu reçete kurgusu çatısı altında hazırlanır. Karoların pişirim sıcaklıkları arttığında frit kullanım miktarı azalmaktadır. Duvar karolarında ortalama olarak %90-95 frit kullanılırken yer karolarında bu oran %20-50' ye kadar düşmektedir. Porselen gibi çok daha yüksek ve uzun sürelerde pişirilen ürünlerde frit kullanımı yoktur ya da çok daha azdır. Frit kullanımı ürünlerin pişirim sıcaklık ve sürelerini düşürmektedir. Aynı oksit bileşime sahip olan ham sır ve frit birbiri ile kıyaslandığında frit ham sıra göre daha düşük sıcaklık ve sürede ergime gösterir. Bunun nedeni, bileşimlerin kendi aralarındaki ve gaz çıkışı reaksiyonlarının fritleştirme prosesinde tamamlanmış olmasıdır. Kompozisyonlardaki frit miktarları ürünlerin pişirim sıcaklıklarına ve nihai üründen beklenen özelliklere göre değişim göstermektedir [27, 28].

3.3.1. Fritleştirmenin amaçları

Frit kullanılması birincil nedeni sırlar için gerekli olan bazı bileşenlerin suda çözünmesidir. Bor düşük sıcaklıktaki eriticilik özelliklerinden dolayı seramik sırlarında kullanımı kaçınılmazdır ancak bor bileşiklerinin tümü yüksek oranda kristal su içerir. Kristal su, karoların pişme esnasında aniden sistemden atılması nedeni ile çatlamalara ve yüzey bozulmalarına neden olur. İçerik olarak daha temiz olan ve seramik sektöründe tercih edilen boraks ve borik asit suda çözünme gösterdiği için akışkanlığı ve reolojiyi bozar. Dolayısıyla bor seramik kaplama sektöründe sadece fritleştirilerek kullanılır. Seramik sektöründe başka bir öneme sahip kurşun oksit düşük ergime özelliğı ve renkleri güçlendirmesi ile bilinmektedir ancak kurşun bileşikleri oldukça zehirlir. Fritleştirme prosesinde ergitilerek silikatlarla bağılandıkları için çözünmez hale gelirler ve zehirli olma durumu ortadan kalkar. Genel olarak frit kullanım amaçları şu şekilde sıralanabilir.

- Sırda pişerken gerçekleşen ısısal reaksiyon ve gaz ıkışları fritleştirme prosesinde tamamlanmış olduğı için sırdaki hataları azaltır.
- Seramik karoların düşük sıcaklık ve zamanda üretimine olanak sağlar.
- Suda çözünebilen bileşimlerin fritleştirme işleminin yapıldıktan sonra çözünmez hale gelmesi.
- Toksik ve insan sağığına zararlı olan hammaddelerin frit sistemi içinde sır kompozisyonuna eklenerek toksik etkisinin yok edilmesi [23].

3.4. Seger Formülü

Seramik sırların pişirim sıcaklıkları nihai ürüne göre farklılıklar göstermektedir. Zamanla seramiklerde eşitliliğın artması, aranan özelliklerin gelişmesi, aynı oksiti sisteme dahil etmek için farklı kaynakların olması farklı sır reçetelerinin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Sır kompozisyonlarının birbiri ile kolayca kıyaslanması, erime davranış ve özelliklerinin daha sistematik ve kolayca ifade edilebilmesi için Alman bilim adamı Hermann Seger kendi adını verdiğı bir sır- oksit kompozisyon hesaplama formülü geliştirmiştir. Seger formülünde, mevcut oksitler üç ayrı kategoriye ayrılmıştır. Bunlar;

Bazik oksitler, genellikle metallerin oksitleridir ve iki ana grupta sınıflandırılır: RO (bir değerklikli oksitler) ve R₂O (iki değerklikli oksitler). Bu oksitler, yüksek eriticilik özellikleri sayesinde düşük sıcaklıklarda eriyebilirler. Bazik karakterleri, asidik

bileşiklerle reaksiyona girerek tuz oluşturabilmelerinden kaynaklanır. Cam yapımında bu oksitler modifiye edici rol oynar; camın dayanıklılığını ve şeffaflığını artırarak istenen fiziksel özelliklerin elde edilmesine yardımcı olurlar. Örneğin, sodyum oksit (Na_2O) ve kalsiyum oksit (CaO) gibi bazik oksitler camın yapısına katıldığında camın akışkanlığını ve işlenebilirliğini artırır. Bu özellikleri sayesinde endüstriyel uygulamalarda önemli bir yer tutarlar.

Amfoterik oksitler; Genel formülleri R_2O_3 'dür. Hem asidik hem de bazik özellikler gösterebilen oksitlerdir. Genellikle, hem asitlerle hem de bazlarla tepkime vererek tuz ve su oluşturabilirler. Bu özellikleri onları çok yönlü ve çeşitli kimyasal reaksiyonlarda kullanılabilir hale getirir.

Asidik oksitler; Genel formülleri RO_2 'dir. Bu gruptaki oksitler oksitler 4 ve 5 değerliğe sahiptir. Yüksek sıcaklıkta erirler. Seramiklerin mekanik dayanımını artırır ve kimyasal dayanıklılık sağlarlar.

Sejer formülasyonu hesaplaması bazik oksitlerin (tüm alkaliler, toprak alkaliler ve diğer bazik oksitler) mol toplamı 1 olacak şekilde yapılır [26, 29].

3.5. Seger Formülasyonunda Kullanılan Oksitler ve Etkileri

Seramik malzemelerin üzerine uygulanan sır kompozisyonu farklı uygulama altlıkları ve pişme koşullarının değişkenliğine bağlı olarak uyumlu çalışması gerekmektedir. Son kullanıcının kullanım şartlarına uyumlu olmalıdır. Kaplama amaçlı uygulanan sır içerdiği hammadde ve oksitlere bağlı olarak sıcaklık karşısındaki davranışı, yüzeye olan etkisi değişmektedir. Sır kompozisyonu geliştirilirken kullanılması planlanan oksitlerin sistematik bir şekilde ifade edilebilmesi ve hesaplanması için geliştirilen sejer formülünde kullanılan oksitlerin nihai ürünün fiziksel, mekanik, termal özelliklerini doğrudan etkilemektedir [25, 30]. Sır kompozisyonu çalışmalarına başlanırken nihai üründen beklenen özellikler ve ürünün pişme rejimi belirlenir. Sonrasında sır kompozisyonunda kullanılacak hammadde ve miktarları belirlenerek çalışmaya devam edilir.

3.5.1. Bazik oksitler

3.5.1.1. Sodyum oksit (Na_2O)

Seramik sırlarda kullanılan temel içeriklerden ve güçlü ergitici oksitlerden biridir. Na_2O miktarının artması sırn yumuşama sıcaklığını düşürür, parlaklığı artırır. Üretim sıcaklıkları yüksek olan seramik ürünlerde kullanımları az miktardadır. Yüksek oranda kullanımı sırn beklenenden daha fazla ergimesine sebep olur. Ayrıca Seramik sırlarda termal genleşme katsayısını artırma özelliğinden dolayı genleşme çatlaklarına neden olması sırlarda kullanım miktarını sınırlamaktadır. Sırlarda Na_2O kaynağı olarak sodyum feldispat, nefelin, fritlerde Na_2O kaynağı olarak sodyum karbonat, sodyum nitrat kullanılabilir.

3.5.1.2. Potasyum oksit (K_2O)

Potasyum oksitte tıpkı sodyum gibi seramik sırlarda kullanılan güçlü ergitici oksitlerdendir. Sodyum oksit ile temel farkı ergime intervalinin daha geniş olmasıdır. Potasyum oksit sırların eriyik viskozitesini ve genleşmesini artırır. Sır kompozisyonunda K_2O kaynağı olarak potasyum feldispat, nefelin, fritlerde K_2O kaynağı olarak potasyum karbonat kullanılabilir.

3.5.1.3. Kalsiyum oksit (CaO)

Kalsiyum oksit seramik sırlarında kullanılan ana oksit gruplarından biridir. Seramik sırn sertliğini, kimyasal dayanımını artırır. Sırların viskozitesini düşürmeye yardımcı olur, genleşme katsayısını düşürerek çatlamasına engel olur. Yüksek miktarda CaO kullanımı kristalizasyona neden olduğu için mat sır kompozisyonlarında kullanılır. Sır kompozisyonunda CaO , kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) hammaddesinin yanı sıra, kalsiyum klorit ($CaCl_2$), kalsiyum florit (CaF_2), kalsiyum fosfat [$Ca_3(PO_4)_2$] gibi hammaddeler katılarak kazanılır.

3.5.1.4. Magnezyum oksit (MgO)

Magnezyum oksit seramik sırlarda, ergime sıcaklığını düşürdüğü için homojen camlaşma amacıyla kullanılır. İlave edildikleri sırlarda sertliği ve kimyasal dayanımı iyileştirir. Literatürde bir araştırmada, kendinden sırlı seramiklerin geliştirilmesi konulu çalışmada MgO ilavesinin artması ile cam viskozitesinin düştüğü, kuvars ve anortitin sıvı

cam fazında çözünmesini hızlandırdığı ispatlanmıştır [27]. Sır kompozisyonunda MgO, magnezyum karbonat ($MgCO_3$), Dolomit ($(CaCO_3.MgCO_3)$), talk ($3MgO.4SiO_2.H_2O$) gibi hammaddelerden kazanılır.

3.5.1.5. Çinko oksit (ZnO)

Çinko oksit seramik sırlarında ergitici görevi görür. Yüksek ergime sıcaklığına sahip sırlarda ergimeye yardımcı olarak sırn camlaşmasını kolaylaştırır. Alkali oksit ve bor oksitleriyle birlikte seramik sırlarında düşük sıcaklıkta camlaşma sağlar. Düşük miktarda kullanımı parlaklığı artırırken yüksek miktarda kullanımı ile kristalizasyona neden olduğu için mat ve opak sır elde edilmesini sağlar. Literatürde çinko oksidin sırlardaki sıcaklık karşısındaki davranışını ve yüzey özelliklerine olan etkisini araştıran pek çok sayıda çalışma bulunmaktadır [32- 34]. İncelenen çalışmalarda L^* değerinin ve parlaklığın arttığı görülmüştür. Seramik sırlarında ZnO varlığının pembe renk şiddetini düşürdüğünü ispatlayan çalışmalar vardır [30].

3.5.1.6. Baryum oksit (BaO)

Seramik sırlarında BaO genellikle baryum karbonat ($BaCO_3$) hammaddesinden elde edilir. Baryum karbonat sağlık açısından zararlı bir bileşik olduğu için seramik fabrikalarında kullanımı sınırlıdır. Az miktarda kullanımı sırlarda parlaklığı artırır, yüksek bir miktarda kullanımı mat karakter verir. Sırların ergime sıcaklığını ve genleşme değerini düşürür. Yüksek miktarda kullanımı sırn tiksotropisini artırdığı için değirmenden sırlama bantlarına sırn aktarmayı zorlaştırır.

3.5.2. Asidik oksitler

3.5.2.1. Silisyum dioksit (SiO_2)

Seramik sırlarının tamamında silisyum dioksit kullanılmaktadır. Kil, kaolen, feldspat gibi hammaddelerden elde edilebileceği gibi serbest kuvars olarak da seramik sır kompozisyonlarında kullanılır. Silisyum dioksitin ergime noktası $1720\text{ }^{\circ}C$ 'dir, sır kompozisyonunda bazik oksitler ile bazik oksitler ile birleşerek camsı bir yapı oluşturur. Silisyum dioksit hem engop hem sır kompozisyonlarında kullanılır. Engop kompozisyonlarında genleşmeyi artırırken, sır kompozisyonlarında genleşmeyi düşürür. Bunun nedeni kompozisyonda amorf miktarı arttığı sürece silisyum dioksit genleşmeyi

düşürür. Seramik sır kompozisyonunda SiO₂ miktarının yükselmesi ile sırnın ergimeye başladığı sıcaklık yükselir, eriyik viskozitesi azalır, eğer tam olarak ergir ise kimyasallara karşı direnci yükseltir [6].

3.5.2.2. Zirkon oksit (ZrO₂)

Zirkon oksit, yüksek kırınım indisinden dolayı opaklığı, beyazlığı artırdığı için seramik sır, engop kompozisyonlarında vazgeçilmez bir bileşiktir. Seramik sırlarında ZrO₂, en önemli bileşiği olan zirkon silikattan sisteme dahil edilir. Yüksek ergime sıcaklığına sahip olduğu için sır kompozisyonlarında kristal olarak bulunur ve sırnın, engobun örtücülüğünü, beyazlığını artırır. Ancak fiyatının diğer seramik hammaddelere göre yüksek olması, seramik sırlarında zirkon silikat kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle maliyet azaltma amaçlı yeni cam sistemleri geliştirme, hammaddeler ile opaklığın artırılmasına yönelik literatürde birçok çalışma bulunmaktadır [36- 38].

3.5.3. Amfoterik Oksitler

3.5.3.1. Alüminyum oksit (Al₂O₃)

Alüminyum oksit de tıpkı silisyum dioksit gibi tüm seramik sır kompozisyonlarında bulunan oksit çeşitidir. Kompozisyonlara kil, kaolen, feldispat, serbest alümina gibi hammaddelerden dahil edilir. Tek başına ergime noktası yüksektir (2050 °C). Seramik sırların kompozisyonunda genelde %5-15 arasında Al₂O₃ bulunur. Bu miktar arttığında %25'i geçen oranlarda alüminyum oksit çökerek yüzeyde matlık ve opaklık oluşturur. Sırların eriyik viskozitesini artırdığı için sıcaklık karşısında daha kararlı davranmasını sağlar. Genleşmeyi düşürdüğü için çatlak oluşmasını engeller. Sırların çizilme, asit ve baz dayanımlarını artırır [8, 39].

3.5.3.2. Bor oksit (B₂O₃)

Bor bileşikleri suda çözündüğü için seramik sır kompozisyonlarına harici olarak dahil edilemezler, dolayısıyla fritleştirilip yapıya katılırlar. İşlenmiş borik asit, kolemanit, üleksit, boraks gibi hammaddelerden B₂O₃ sır kompozisyonuna dahil edilir. Düşük ergime derecesine sahip olduğu (borik asit için ergime derecesi 170 °C'dir) için kullanıldığı tüm sırlarda ergimeyi kolaylaştırır, ergime derecesini düşürür. Silisyum

dioksit gibi cam yapıcı özelliği vardır, kullanıldığı sırlarda parlak bir görünüm yaratır ve genleşmeyi düşürdüğü için çatlamalara engel olur [34].



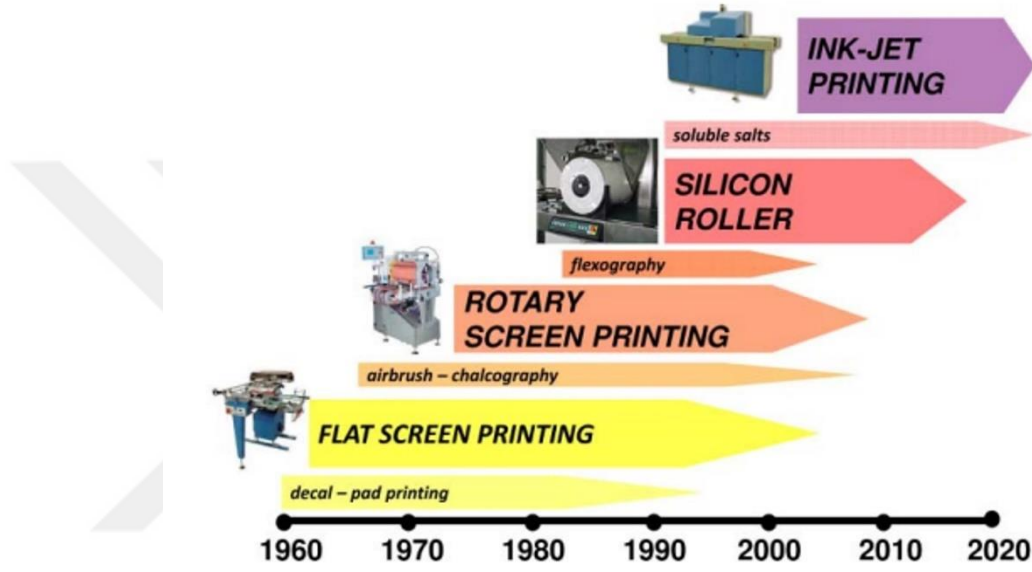
4. SERAMİK DEKORLAMA YÖNTEMLERİ

Seramik malzemelerin yüzeylerine desenler, renkler ve dokular ekleyerek onların görsel, estetik ve fiziksel özelliklerini zenginleştirme işlemine genel olarak dekorlama denir. Dekorlama işlemi seramiklerde yalnızca kaplama malzemeleri yani karolara değil süs eşyaları, sofa grubu eşyalarına da yapılmaktadır [35].

4.1. Seramiklerde Dekorlama Tarihi

Seramikler üstün mekanik performanslarının yanı sıra dekoratif amaçlarla yapı sektöründe (karolar) ve günlük kullanım eşyalarında (tabak, vazo) sıklıkla tercih edilir. Malzemelerin dekoratif amaçlı kullanımı tarih boyunca insan kültürünün önemli bir parçası olmuştur. Seramiklerin dekor amaçlı boyanması, sırlanması eski tarihlere dayanmaktadır. Kazılarda bulunan ilk seramik örneklerinin demir oksitli toprak boyalar ile süslendiği görülmüştür. Sonralarında kurşun bazlı sır kompozisyonları geliştirilmiştir [42, 43]. Seramik karolarda dekorlama, ilkel kazıma yöntemlerinden gelişmiş dijital baskı teknolojilerine kadar sürekli olarak evrim geçirmiştir. Seramik karo üretiminde sürekli bir teknolojik gelişme meydana gelmiş ve renklendiricilerin farklı dekorasyon teknikleriyle uygulanma şeklini ve fırınlama sırasında maruz kaldıkları koşulları etkilemiştir [44- 46]. Bu nedenle, dekorlama adımı uygulama teknikleri açısından evrim geçirmiştir. Şimdilerde de kullanılan dijital dekorlama yöntemi neredeyse tamamen önceki dekorasyon yöntemlerinin yerini almıştır. 1960 yıllarından itibaren karo sektöründeki dekorlama yöntemleri sürekli olarak gelişim göstermiştir. Şekil 4.1’de görüldüğü üzere 1960 yıllarında kullanılan elek baskı (flat screen printing) metodu, 1970 yıllarından itibaren yerini tambur serigrafi baskı (rotary screen printing) metoduna bırakmıştır. Elek baskı metodunda renklendirici görevi gören pasta elekten geçirilerek karo yüzeyine düz bir bıçak yardımıyla aktarılıp dekorlama işlemi yapılmaktadır. Ucuz ve herhangi bir otomasyon içermemesinden kaynaklı basit bir sistem oluşu avantajları arasındadır. Ancak yeni ürüne geçilirken dekorasyona bağlı olarak eleklerin sıraya konulmasının uzun zamanlar alması, elek temizliği, basınçtan dolayı karoların kırılması dezavantajları arasındadır. Tambur serigrafi metodu, elek baskı ile benzer yöntemi daha otomatik bir sistemde döner elek ile yapmaktadır. Tambur serigrafi metodunda elek baskı metoduna göre daha iyi baskı kalitesine sahip yüzeyler elde edilmiştir. Kullanılan pastanın iyi reolojik özelliklerinden dolayı eleklerde aşınma daha azdır ve eleklerin temizlenmesi daha kolaydır. Ayrıca döner bir sistemde dekorlama yapıldığı için elek

baskı metodundaki gibi bandın durmasına gerek kalmadan devamlı olarak dekorlama yapılabilir [40]. Ancak düz elek baskı yönteminde olduğu gibi tambur serigrafi yönteminde de eleklerin değiştirilmesi zor ve uzun zaman almaktadır. 1990 yıllarında fleksografi (silicon roller) yöntemi kullanılmaya çalışılmıştır ancak başarılı bir sonuç elde edilememiştir [41].



Şekil 4.1. Seramik karolarda 1960 yılından beri kullanılan dekorlama yöntemleri

Yukarıda belirtilen geleneksel dekorlama yöntemlerinin büyük ebatlı ham karolarda kırılmaya neden olması, yeni ürüne geçilirken maliyetin ve zaman kaybının çok olması, renklendirici olarak kullanılan pastanın büyük bir kısmının atık olması gibi nedenlerden dolayı sektörde geleneksel dekorlama yöntemlerindeki dezavantajları giderecek, pratik alternatif bir dekorlama yöntemi arayışı doğmuştur. Tüm ihtiyaçlara hitap eden, geleneksel dekorlama yöntemlerinin tümünü alternatif olarak dijital ink-jet dekorlama yöntemi geliştirilmiştir. Seramik kaplama malzemesi üreten firmaların tümü ink-jet ile dekorlama yöntemine geçiş yapmıştır [42].

4.2. İnk-Jet Teknolojisi

Geleneksel dekorlama yöntemleri yıllara bağlı olarak gelişim göstermiştir olsa bile genel çalışma prensipleri aynıdır. Belirlenen bir şablondan pasta, sıvı veya mürekkebin

uygulama yapılacak alana aktarılması ilkesine dayanır. Ürün veya desen değişimi dekorlama yapan şablonun fiziksel ve mekanik olarak değiştirilmesi ile yapılır. Seramik karolarda kullanılan geleneksel dekorlama yöntemleri kağıt, tekstil gibi endüstriler için geliştirilmiş dekorlama süreçleri ile aynıdır. Süreçte yaşanan problemlerin giderilmesi ve süreçlerin iyileştirilmesi için geliştirilen ink-jet teknolojisi seramik sektöründe yine bir devir açmıştır. İnk-jet metodunda yani mürekkep püskürtmeli baskı teknolojisinde, geleneksel dekorlama yöntemlerinin tersine kullanılan mürekkebin her bir damlası dijital olarak kontrol edilmekte ve biriktirilmektedir. Bu metod desenlerin daha kolay elde edilmesini ve tüm baskı desenlerinin birbiri ile aynı olmasını sağlamaktadır. Biriktirilen mürekkeplerin dekor yapılacak yüzeye temas etmeden aktarılması ve atığın çok daha az olması özelliklerinden dolayı seramiğin yanı sıra tekstil, otomotiv kaplamaları, plastik dekorasyonu gibi alanlarda da tercih edilmektedir. İnk-jet teknolojisi temel olarak dekorlama yapılacak malzemeyi koruyan ve yüzeyinde mürekkebin biriktirilmesi tekniğidir. Kullanılan mürekkepler bir solvent veya çözücü içinde homojen olarak dağılmış süspansiyon şeklindedir.

Günümüzde ink-jet uygulamalarında mürekkeplerin yüzeye aktarılmasında iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan ilki sürekli ink-jet (CIJ), diğeri ise isteğe bağlı duraklamalı mürekkep uygulaması (DOD) yöntemleridir. CIJ yönteminde sürekli olarak mürekkebin püskürtülmesinden dolayı mürekkep israfına neden olmaktadır. Seramik karo sektöründe dekorlama yöntemi olarak DOD metodu tercih edilmektedir. DOD metodunda püskürtme esnasında damlalara herhangi bir yönlendirme yapılmaz. Bu yöntem her mürekkep damlasının bağımsız olarak üretildiği ve yalnızca baskı yapılması gereken alana damlatıldığı bir sistemdir. Bu damlacıklar, genellikle çok ince boyutlarda (mikrodamlalar) olup, çok hızlı bir şekilde hedef yüzeye bırakılır. Mürekkep, baskı kafasında yer alan uçlar yardımıyla yüzeye uygulanır. Mürekkep damlaları basınç, hız değişimleri ile oluşturularak yüzeye uygulama yapılmaktadır. Bu nedenle mürekkebi yüzeye aktaran uçlar piezoelektrik malzemelerden yapılmıştır. Piezoelektrik başlıklar, elektrik akımı uygulandığında şekil değiştirerek mürekkep damlacıklarını iterek püskürtür. Bu sistem, yüksek çözünürlük ve hassasiyet gerektiren uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemde tasarıma göre ihtiyaç olan miktar kadar mürekkep uygulaması yapıldığı için mürekkep atığı oluşmamaktadır [1, 48-51].

4.3. İnk-Jet Avantajları

Dijital dekorlama uygulaması, seramik karolarda dekorasyon adımını tamamlamak için geliştirilen, geleneksel elek baskı, transfer baskı gibi yöntemlerin yerini alan bir teknolojidir. İnk-jet baskı teknolojisi dijital bir süreci kapsadığı için daha karmaşık desenlerin uygulamasını daha kolay kılmaktadır. Bilgisayar ortamında yapılan tasarımlar hızlıca üretime aktarılabilir bu durum geleneksel yöntemlere göre daha fazla çeşitlilik sunmaktadır. Mürekkep veya desen uygulaması damlalar şeklinde uygulanır, dolayısıyla geleneksel yöntemlere göre mürekkep atığı çok daha az oluşmaktadır. Fiziksel olarak ürünlere temas etmeden dizaynı tamamladığı için karolara mekanik ve fiziksel olarak herhangi bir zarar vermemektedir. Ayrıca ink-jet teknolojisinde çözünürlüğü daha yüksek baskı yapabilme imkanı olduğu için fotoğraf gerçekçiliğinde ürün dizaynına imkan verir.

Geleneksel yöntemlerde dizayn değiştiğinde eleklerin, şablonların değiştirilmesi uzun zaman almaktadır, ink-jet sistemlerinde hızlı bir şekilde yeni ürüne geçilebilir ayrıca baskı sonrası kuruma süresi kısa olduğu için bu da üretim hızını artırmaktadır [52- 55].

4.4. Pigment Yapıları

Pigmentler belirli dalga boylarındaki ışığı yansıtarak veya absorbe ederek renk oluşturan boyama, renklendirme görevi gören kimyasal bileşiklerdir. Pigmentlerin boyalar ile temel farkı boyalar matrisin içinde çözünür ve kristalin özelliklerini kaybeder. Pigmentler ilave edildikleri ortamla kimyasal veya fiziksel olarak reaksiyona girmez ve ortamda çözünmezler, dağılırlar. Metal oksit veya metal oksit içeren içeren hammaddelerin karıştırılarak kalsine edilmesi ile elde edilirler [45]. Temel olarak ışığın etkileşimiyle renkleri algılamamızı sağlayan maddelerdir. Pigmentler genellikle üç ana gruba ayrılır:

1. **Organik Pigmentler:** Karbon temelli bileşiklerdir. Doğal kaynaklardan elde edilebilirler ve etkilere karşı genellikle daha hassastırlar. Yüksek sıcaklıkta bozunurlar.
2. **İnorganik Pigmentler:** Metal oksitleri veya tuzları gibi organik olmayan bileşenlerdir. Genellikle daha stabil ve dayanıklıdır. Yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren uygulamalarda ve dış hava koşullarında azami dayanım sağlayan renklendirici malzemelerdir.

3. **Sentetik Pigmentler:** Laboratuvar ortamında üretilen belirli renk özellikleri ve stabilite sağlamak amacıyla tasarlanmış pigmentlerdir [46].

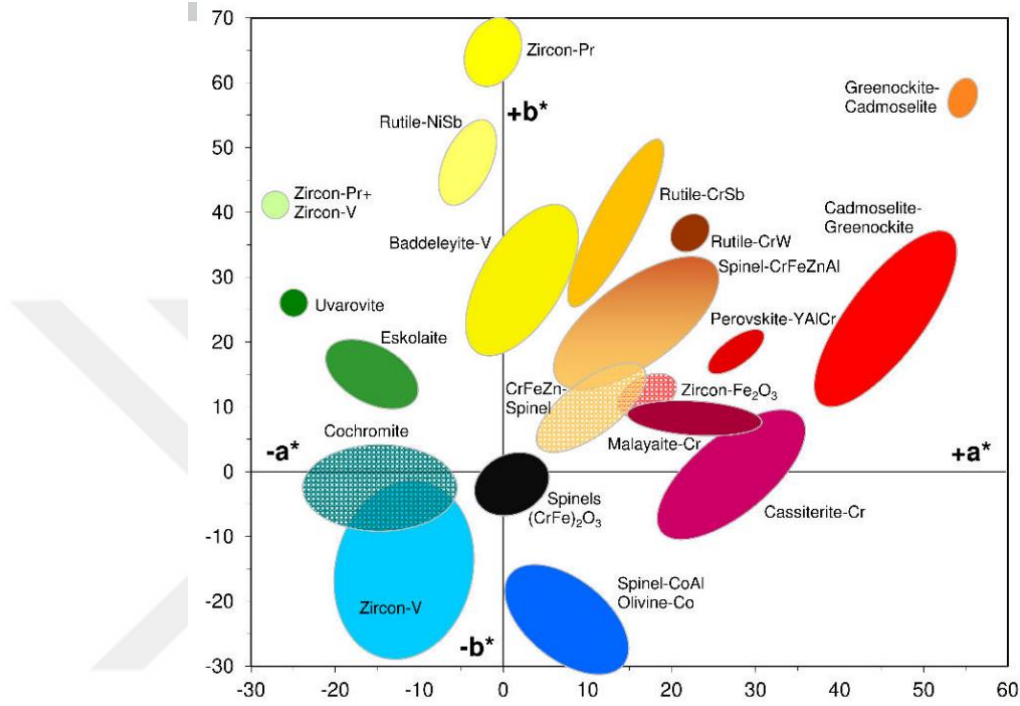
Seramik sektöründe kullanılan pigmentler kalsinasyon işlemi ile elde edilen metal geçiş oksitleri içeren kompleks yapılardır. Bu pigmentlerden termal kararlılık; sıcaklık arttığında stabil kalma, kimyasal kararlılık; sır veya bünye ile pişirildiğinde kimliğini koruması, yüksek kırılma indisi ile pişirildiğinde yüksek renklendirme özellikleri beklenmektedir. Seramik sektöründe pigmentler bünye renklendirme, renkli sırlar ve dijital dekorlama süreçlerinde kullanılmaktadır. Endüstriyel seramik pigmentlerinin üretimi için birkaç adım vardır:

1. Öğütme: Hammaddeler (genellikle oksitler veya karbonatlar), pigment kristalizasyonunu kolaylaştırmak için genellikle mineralleştirici maddelerle (NaCl, NaF ve KNO₃ gibi inorganik tuzlar) bilyalı değirmenlerde öğütülür.
2. Kalsinasyon: Karışım kesikli fırınlarda ya da sürekli kalsinatörlerde kalsine edilir.
3. Yıkama: Kalsinasyondan sonra karışım, mineralleştiricilerden ve diğer liç bileşenlerinden kalan tuzları ortadan kaldırmak için yıkanır.
4. Mikronizasyon: Karışım değirmenlerde gerekli inceliğe kadar öğütülür.
5. Renklendirme gücü kontrolü: Son üretim adımı renk tonunun dikkatli bir şekilde kontrol edilmesini içerir.

4.5. İnklerde Kullanılan İnorganik Pigmentler

Seramik sektöründe ürünler yüksek sıcaklıkta pişirildiği için dizayn uygulamasında kullanılan ink-jet cihazlarında inorganik pigmentlerin renk kararlılıkları daha yüksek olduğu için inorganik pigmentler ile hazırlanmış mürekkepler bulunur. Dijital baskı makinelerinde kullanılan mürekkepler, renklendirici pigmentlerin yanı sıra reoloji düzenleyiciler, çökme önleyici solvent içerikleri de içermektedir. Mürekkeplerde kullanılan pigmentlerin tane boyutu yüksek olduğunda ink-jet cihazlarında bulunan kartuşların içerisindeki piezoseramik uçları tıkaşıp, aşınması neden olarak zarar vermektedir. Bu durumun önüne geçmek amacıyla mürekkeplerde kullanılan pigmentlerin nano boyutlara öğütülerek mürekkep geliştirme çalışmaları yapılmıştır [47]. Ink-jet baskı teknolojisinde CMYK (mavi, kahverengi, sarı ve siyah) mürekkep

süspansiyonları ile tüm renkler elde edilebilir. Seramik sektöründe kullanılan standart renklendiriciler ile elde edilebilen tipik renk paleti, CIE-L*a*b* koordinatlarının a*-b* ekvator düzleminde Şekil 4.2’de gösterildiği üzere çizilmiştir. Burada +a* kırmızı, -a* yeşil, +b* sarı ve -b* mavidir [48].



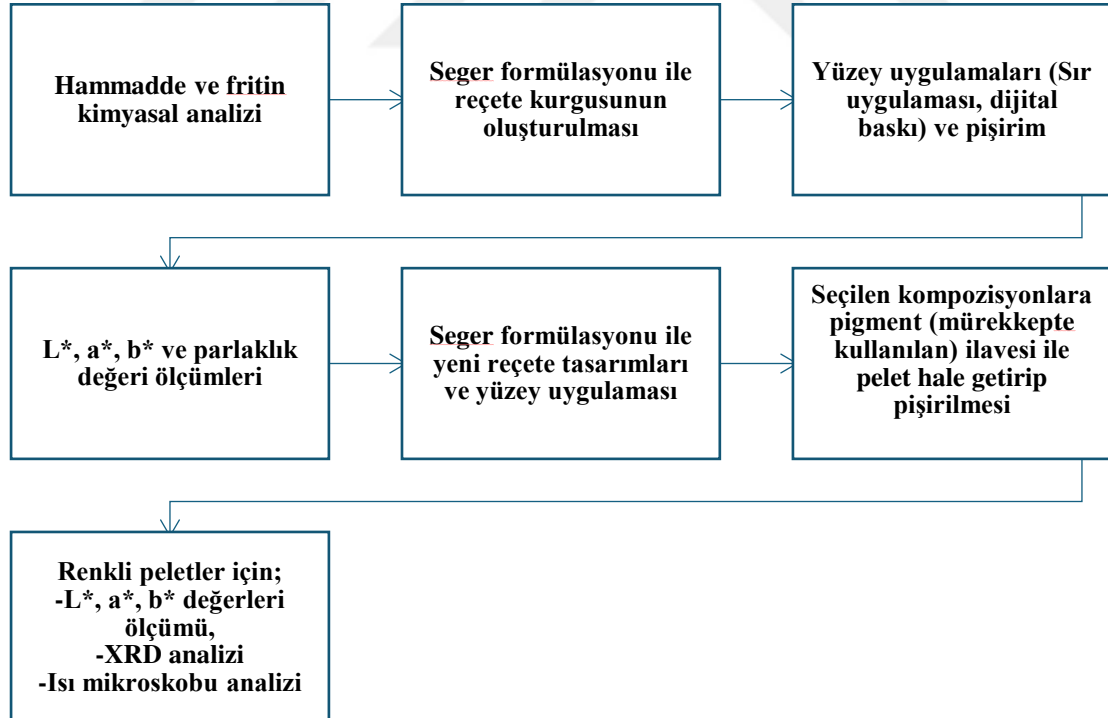
Şekil 4.2. Endüstriyel olarak üretilen seramik pigmentler ve boyalar için renk gamı (a*-b* ekvator düzlemi, CIE-L*a*b* koordinatları) [48].

Dekorlama sürecinde kullanılan ink-jet cihazındaki mürekkepler seramik sektöründeki maliyeti en yüksek ve çalışma şartlarındaki değişimlerinden en çok etkilenen üründür. Çalışma şartlarındaki değişimler nihai ürünlerdeki renk doygunluğunu, tonaliteyi doğrudan etkilemektedir. Bu tez çalışması kapsamında sistematik şekilde tasarlanan kompozisyon değişimlerinin renklerin üzerine etkisi araştırılarak işletmedeki tonalite, renk değişimlerinde kompozisyona yapılabilecek müdahaleler için bilgi elde edilmesi amaçlanmaktadır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deneyler, Deney Akış Şeması

Tez çalışmasında izlenen akış şeması Şekil 5.1’de verilmiştir. Çalışmalara başlanırken kullanılacak olan hammadde kimyasal analizleri yapılmıştır. Standart olarak belirlenen ticari opak sır kompozisyonu üzerinden farklı oksit kompozisyonuna sahip frit miktarı benzer olan 7 adet baz reçete kurgusu oluşturulmuştur. Baz reçetelerin yüzey uygulamaları yapıp, plotter ile CMYK renkleri basıldıktan sonra pişirilmiştir. Pişirilen yüzeylerde CMYK renklerinin ve skala olmayan zeminin L^* , a^* , b^* ve parlaklık değerleri ölçülmüştür. Renk şiddetinin en yüksek olduğu kompozisyon üzerinden kademeli olarak tekrar reçete geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Yüzey uygulamaları ve kontrollerinden sonra kristal yapı değişiminin renklere olan etkisini araştırmak sebebiyle geliştirilen sırlardan kompozisyon olarak en farklı olan reçeteler seçilmiştir. Seçilen sırların sıcaklık karşısındaki davranışını incelemek için ısı mikroskobu analizi yapılmıştır. Seçilen her bir sıra mürekkepte kullanılan pigmentlerden eklenip pelet hale getirilip pişirilmiştir. Pişirilen peletlerin renk ölçümleri, XRD analizleri yapılmıştır.



Şekil 5.1. Deney akış şeması

5.1.1. Hammaddelerin kimyasal analizleri

Seger formülasyonunda kullanılacak frit ve hammaddelerin kimyasal analizi X-ray Fluoresans (XRF) metodu ile yapılmıştır. Tablo 5.1’de verilmiştir.

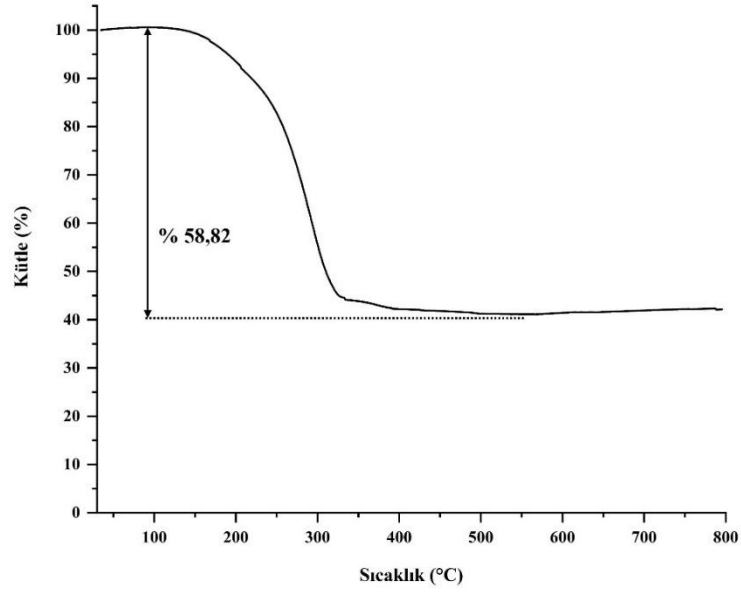
Tablo 5.1. Kullanılan hammadde ve fritin XRF analizleri

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZrO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	BaO	K.K.
Opak Frit	48-53	17-20	4-6	0-2	10-12	0,00	14-16	0,00	0,00	
Kaolen	52,4	32,6	0,15	0,22	0,00	1,09	0,22	0,19	0,00	13,2
Kil	51,8	26,6	0,27	0,00	0,00	1,49	0,15	1,17	0,00	18,4
Sodyum feldispat	70,3	17,5	0,88	0,00	0,00	0,00	10,9	0,00	0,00	0,41
Zirkon silikat	34,7	2,48	0,00	0,00	62,6	0,00	0,24	0,00	0,00	0,00
Kuvars	99,3	0,42	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14
Alümina	0,07	99,2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,64	0,00	0,00	0,06
Wollostonit	46,22	0,1	51,9	1,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,45
Baryum karbonat	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31	0,08	76,87	0,81
Manyezit	3,15	0,15	2,09	44,7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	48,10

K.K: Kızdırma Kaybı

5.1.2. Mürekkeplerin kurutulması

Tez kapsamında kullanılan mürekkeplerin XRF ve XRD analizlerinin yapılabilmesi için mürekkeplerin kurutulması gerekmektedir. Mürekkeplerde kullanılan solventlerin yanma sıcaklığının tespit edilebilmesi için mürekkeplere TG analizi yapılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan mürekkeplerde aynı solvent kullanıldığı bilinmektedir bu nedenle 1 adet mürekkep numunesine TG analizi yapılmıştır. Şekil 5.2’de görüldüğü üzere mürekkep formülünde kullanılan solventler 500°C’de tamamen uzaklaşmaktadır ve formülasyon %41,18 katı yani pigment içermektedir. Solvent içeriğini tamamen uzaklaştırmak için 500°C’de pigmentler ısıtılma tabii tutulmuştur. Böylece mürekkep formülasyonunda kullanılan pigment elde edilmiştir.



Şekil 5.2. Kullanılan mürekkebin TG analizi

5.1.3. Seger formülasyonu ile reçetelerin oluşturulması

Kullanılan frit ve hammaddelerin kimyasal analizinden yararlanarak Excel programında (Seger prensibi ile çalışan) formülasyonlar oluşturulmuştur. Bu formülasyonlar sayesinde nihai reçetenin belirlenen oksit-mol oranlarına sahip olabilmesi için gerekli hammadde ve fritlerin gerekli miktarları hesaplanmıştır. Belirlenen bu kimyasal bileşimler kullanılarak Excel programında formülasyonlar oluşturulmuştur. Bu formülasyonlar belirli mol oranlarına ulaşmak amacıyla gerekli olan hammaddelerin kombinasyonlarını içermektedir. Seger formülü kullanılarak istenilen özelliklere sahip reçeteler çıkartılmıştır. Bu hesaplamalar çeşitli reçetelerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini optimize etmek için kritik bir öneme sahiptir. Azaltılacak ya da artırılacak oksit çeşitleri ve oranları belirlendikten sonra molden gerekli olan hammadde miktarına hesaplamalar yapılmış ve reçete kurguları oluşturulmuştur. Yüzey uygulamaları yapıldıktan sonra yeni reçete geliştirme çalışmalarına Seger formülasyonu ile devam edilmiştir. Farklı oksit kompozisyon oranı değişiminin renk gelişimine olan etkisi incelenmiştir. Frit oranları tüm kompozisyonlarda benzerdir, oksit değişim oranları hammadde miktarları ile yapılmıştır. Başlangıçta 8 adet ana reçete kurguları oluşturulup renk gelişimi en iyi olan sır kompozisyonu bir sonraki reçete tasarımı için baz olarak seçilmiştir.

5.1.4. Reçetelerin hazırlanması, yüzey uygulaması

Seger formülasyonu ile standart reçete üzerinden oluşturulan Tablo 6.1’de verilen kompozisyonlar 300’er gram tartılarak porselen değirmende alümina bilyalar yardımıyla sulu olarak öğütülmüştür (tüm kompozisyonlarda elektrolit miktarı aynıdır. 0,1 gram CMC, 0,2 gram STPP). Tüm kompozisyonlarda elek bakiye miktarının benzer olmasına dikkat edilmiştir. Elek bakiye kontrolü yapılırken piknometre kabı tamamen doldurulup sırların yoğunluğu ölçülmüştür. Tüm sırların yoğunluğu aynı olacak şekilde ayarlanmıştır. Piknometrede yoğunluğu ölçülen sır 45 µm’lik titreşimli eleğe dökülüp su ile yıkanmıştır. Elek üzerinde kalan katı taneler su ile yıkanıp etüvde kurutulup tartılmıştır. Tartılan değer 45 µm’lik elekteki gram cinsinden elek bakiye miktarını temsil etmektedir. Kompozisyonlar için çalışma şartları Tablo 5.2’de gösterildiği gibi %1- 1,5 elek bakiye, 1780 gr/lt’dir. Hazırlanan sırlar karo yüzeylerine 0,8 mm kalınlıkta uygulama yapan aplikatör ile uygulanmıştır. Sır uygulaması yapılan karo yüzeylerine Kerajet marka plotter cihazı ile CMYK renkleri dijital baskı yapılmıştır.

Tablo 5.2. Yüzey uygulaması yapılan sırların aplikasyon şartları

Yoğunluk	Elek Bakiye	Aplikasyon Kalınlığı
1780 gr/lt	%1-1,5	0,8 mm

5.1.5. Peletlerin hazırlanması

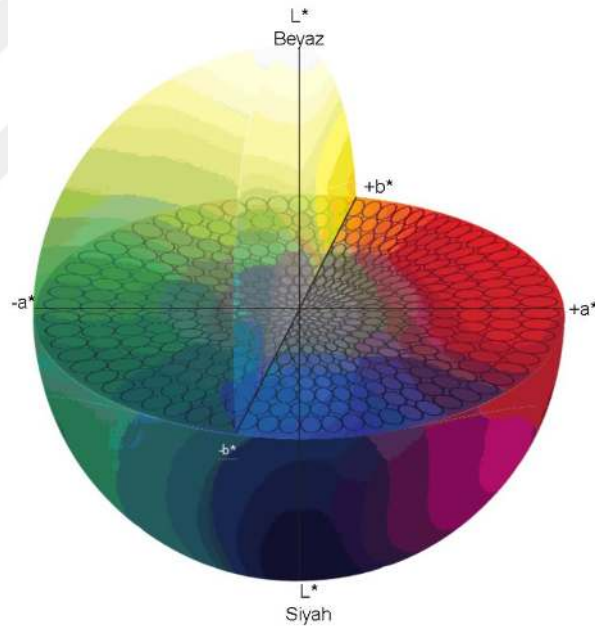
X-ray Diffraction (XRD) analizi yapılabilmesi için sıvı sır kompozisyonları etüvde kurutulmuştur. TGA analizinden elde edilen bilgi ile çalışmada kullanılan mürekkepler 500°C’de kurulmuş ve mürekkep kompozisyonunda kullanılan pigmentler elde edilmiştir. Belirlenen her sır kompozisyonu 15 gram tartılıp mavi, kahve, sarı, siyah ve pembe olmak üzere %10 mürekkepte kullanılan pigmentlerden eklenmiştir. Homojen bir karışım elde edilmesi için kuru sır ve yapılan pigment ilavesi laboratuvar tipi bıçaklı karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Laboratuvar tipi preste çapı 400 mm olan peletler elde edilmiştir. Hazırlanan peletler karolar ile aynı pişirim sıcaklığında laboratuvar tipi Nabertherm marka elektrikli fırın kullanılarak tepe sıcaklığı 1190 °C’de hızlı pişirim ile pişirilmiştir (60 dakika soğuktan soğuğa).

5.2. Numunelere Yapılan Testler

Aplikatör ile yüzey uygulaması yapılan kompozisyonların CMYK basılı alanda ve dijital baskı olmayan opak sır yüzeyinden renk ölçümleri yapılmıştır. Yüzeylerin parlaklık değerleri ölçülmüştür. Kristal yapı gelişiminin renklere olan etkisini görebilmek için Hazırlanan peletlere XRD analizleri yapılmıştır. Oksit kompozisyon değişiminin opak sır kompozisyonlarının sıcaklık karşısındaki davranışını incelemek amacıyla ısı mikroskobu analizleri yapılmıştır.

5.2.1. L^* , a^* , b^* değerleri ölçümleri

CIE renk uzayı boya, mürekkep üretimi gibi alanlarda renklerin, tonların ifadesini daha standart hale getirme ve evrensel bir şablon elde etmek için geliştirilmiş renkleri tanımlayan bir sistemdir [49]. Şekil 5.3'te örnek renk uzayı gösterimi verilmiştir.



Şekil 5.3. Renk uzayı [50]

Bu renk uzayında,

L^* değeri 0'a yaklaştıkça siyahlığın, 100'e yaklaştıkça beyazlık değerinin arttığını ifade eder.

a^* değeri kırmızı-yeşil değeridir. Sonuç negatifse yeşil tonları, pozitifse kırmızı tonları olduğunu ifade eder.

b* değeri ise sarı-mavi değeridir. Sonuç negatifse mavi tonları, pozitifse sarı tonları olduğunu ifade eder.

Tez çalışması kapsamında oksit kompozisyon değişiminin renk gelişimine olan etkisini araştırmak için sır uygulaması yapılan yüzey üzerine dijital baskı metoduyla CMYK skalasının basıldığı karoların ve pelet hale getirilen renkli sırların yüzeylerinden Konica Minolta CM-600d spektrofotometre ile renk ölçümleri yapılmıştır.

5.2.2. Parlaklık değeri ölçümleri

Parlaklık glossmetre adı verilen cihaz ile ölçülür. Yüzeye gönderilen ışığın bir kısmı yüzeyden yansır, bir kısmı yüzeyde ilerler, bir kısmı yüzey tarafından emilir. Glossmetre gönderilen ışığın yüzey tarafından yansıma miktarını yani parlaklığını ölçer. 20°, 60°, 85° gibi farklı açılarda ışık göndererek ölçüm yapılır [51]. Ölçüm yapılacak açının yüzeyin özelliğine göre seçilir. Düşük açılar ile genellikle yüksek parlaklığa sahip ürünler, yüksek açılar ile mat yüzeyler ölçülür. Yüzeyin pürüzlülüğü, matlığı yansıma oranını direkt olarak etkiler. Tez çalışması kapsamında BYK Micro-Gloss S glossmetre cihazı kullanılmıştır, ölçümler 60°'de yapılmıştır.

5.2.3. XRD ile kristal yapı analizi

Oksit kompozisyon değişiminin kristal yapıya ve renk gelişimine olan etkisini araştırmak için pişirilen peletlere XRD analizi yapılmıştır. Çalışma başlangıcında XRD desenleri karo yüzeylerinden alınmaya çalışılmıştır ancak desenlerde kayma görüldüğü için pelet hazırlanıp analiz yapılmıştır. Pişirilen peletlerin ve pigmentlerin analizi Bruker marka D8 Advanced XRD cihazında 40 kV 30 mA'de, 10-80° aralığında 2°/dakika tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

5.2.4. Isı mikroskobu analizi

Isı mikroskobu analizi malzemelerin sıcaklık karşısındaki değişimlerini, ergime davranışlarını tayin etmek için kullanılan bir analiz metodudur. Analiz sırasında belirli bir rejimde ısıtılan fırın içerisindeki numunenin boyca değişim miktarı cihaz tarafından grafik olarak çizilir ayrıca numunenin şekli cihaz içerisinde yer alan kameradan da görülebilir. Cihaz numunenin sıcaklık karşısında gösterdiği boy, şekil değişimine bağlı olarak numuneye ait karakteristik sıcaklık noktalarının tespit edilmesine olanak sağlar.

Sinterlenme noktası numunelerin %5 hacim olarak küçüldüğü sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı malzemenin keskin köşeliden daha oval bir hale geçtiği sıcaklığı, küre sıcaklığı malzemenin matematiksel olarak küre forma geçtiği sıcaklığı, yarı küre formu erimenin başladığı sıcaklığı, ergime sıcaklığı malzemenin akışkan duruma geçtiği sıcaklığı temsil etmektedir [62, 63]. Kompozisyon değişimine bağlı olarak sıcaklık karşısında sırların değişiminin incelenmesi için seçilen sırlara ısı mikroskobu analizi yapılmıştır. Analiz toz formdaki sırlara Misura 3.32. ODHT-HSM 1600/50 marka ısı mikroskobu cihazı ile 1250 °C'ye kadar 10 °C/dakika hızında ısıtma ile yapılmıştır.



6. DENEY SONUÇLARI VE YORUMLANMASI

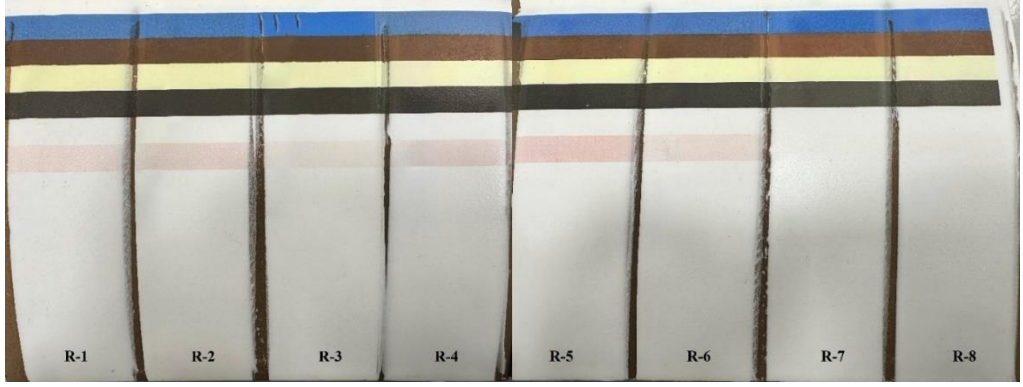
6.1. Baz Reçetelerin L*, a*, b* ve Parlaklık Değerleri

Ticari opak bir sır tez çalışmalarına başlanırken standart olarak seçilmiştir, Tablo 6.1’de gösterilen R-1 kompozisyonu standart olarak seçilen sırtı temsil etmektedir. Reçete kurguları oluşturulurken Na₂O/K₂O, SiO₂/ Al₂O₃, Na₂O/CaO, CaO/BaO, CaO/ZnO ve CaO/MgO oranlarında değişiklik yapılarak 8 adet baz reçete elde edilmiştir.

Tablo 6.1. Baz reçete kompozisyonları

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	ZnO	BaO	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
R-1	0,42	0,14	0,29	0,05	0,00	0,00	6,46
R-2	0,34	0,32	0,29	0,05	0,00	0,00	6,46
R-3	0,42	0,14	0,29	0,05	0,00	0,00	4,35
R-4	0,42	0,14	0,29	0,05	0,00	0,00	8,71
R-5	0,42	0,13	0,41	0,05	0,00	0,00	6,70
R-6	0,42	0,13	0,29	0,05	0,00	0,13	6,21
R-7	0,39	0,13	0,10	0,04	0,37	0,00	6,21
R-8	0,39	0,13	0,10	0,38	0,00	0,00	6,22

R-1 ve R-2 kompozisyonlarında Na₂O ve K₂O miktarları incelenmiştir. R-1’den R-3’e geçişte Al₂O₃, R-3’ten R-4’e geçişte SiO₂, R-4’ten R-5’e geçişte CaO artırılmıştır. R-5’ten R-6’ya geçerken CaO düşürülüp BaO, R-6’dan R-7’ye geçerken CaO düşürülüp ZnO, R-7’den R-8’e geçerken ise MgO miktarı artırılmıştır. Geliştirilen baz reçetelerin yüzey uygulamaları Şekil 6.1’de dijital baskı makinesi ile basılan mavi, kahverengi, sarı, siyah ve pembe renkler için L*, a*, b* değerleri yüzey parlaklık değerleri Tablo 6.2’de verilmiştir.



Şekil 6.1. Bazı reçetelerin yüzey uygulamaları

Opak sır kompozisyonunda Na_2O ve K_2O miktarının değişimi ile dijital ile baskı yapılan yüzeydeki mavi, sarı ve siyah renklerde belirgin bir fark tespit edilmemiştir. K_2O miktarının artışı ile geliştirilen R-2 kompozisyonundaki kahve renkteki a^* ve b^* değerleri artmış daha kıvıllı- sarı ton elde edilmiştir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının azalması ile R-3 kompozisyonundaki mavi renk b^* değerinin düşüşü ile güçlenmiştir, kahve rengin a^* değeri azaldığı için daha yeşil kahve tonu gelişmiştir, sarı renkte a^* ve b^* değerlerinin azalmadığı şiddeti daha düşük sarı tonu oluşmasına neden olmuştur, siyah renkte belirgin bir fark oluşmamıştır, pembe renkte a^* değerinin düşüşü ile şiddeti daha düşük pembe ton elde edilmiştir.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının artması ile R-4 kompozisyonundaki mavi rengin L^* ve a^* değerleri artmış, b^* değeri düşmüştür. L^* ve a^* değerlerinin artışı mavi rengin düşük şiddetli görünümüne neden olmuştur. Geliştirilen baz reçeteler arasında en yüksek parlaklığa sahip olan reçete R-4 reçetesidir. R-1 kompozisyonundaki CaO miktarının artırılması ile geliştirilen R-5 kompozisyonunda mavi, kahve, sarı, siyah ve pembe olmak üzere tüm renklerin şiddeti artmıştır. Kompozisyona BaO ilavesi ile geliştirilen R-6 reçetesinde de R-5 reçetesi ile benzer şekilde tüm renklerin şiddeti artmıştır. Ancak R-5 kompozisyonundaki mavi, kahve ve pembe renklerdeki a^* değeri R-6'ya göre daha yüksek olduğu için renk daha şiddetli gözükmetedir. Opak sır kompozisyonuna ZnO ilavesi ile geliştirilen R-7 kompozisyonunda mavi rengi b^* değeri düştüğü için renk daha şiddetli gözükmetedir. Kahve rengin a^* değeri artmış daha kıvıllı- kahve ton elde edilmiştir. MgO miktarının artırılarak tasarlandığı R-8 kompozisyonunda b^* değeri düştüğü için mavi renk standart olarak belirlenen R-1 kompozisyonuna göre daha şiddetli gözükmetedir. Baz olarak hazırlanan reçetelerin yüzey uygulamalarında renk ölçümleri

yapıldığında renklerin tümünün şiddetinin arttığı kompozisyonun R-5 olduğu gözlemlendi. Bir sonraki reçete kurguları R-5 kompozisyonu üzerinden revizyonlar yapılarak geliştirilmiştir.

Tablo 6.2. Baz reçetelerin renk değeri ve parlaklık ölçümleri

	Mavi			Kahverengi			Sarı			Siyah			Pembe			Parlaklık
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	(60°)
R-1	60,18	-5,33	-18,33	53,03	5,65	5,68	89,29	-6,08	21,08	49,83	0,60	2,82	84,96	5,32	2,53	1,80
R-2	60,23	-5,52	-18,98	52,99	5,93	7,10	89,04	-5,98	21,28	49,90	0,58	2,89	83,78	6,34	2,75	1,60
R-3	60,59	-5,96	-25,12	51,96	4,71	5,58	89,60	-5,84	19,52	49,41	0,32	3,31	87,95	1,51	2,80	1,70
R-4	62,21	-1,74	-17,04	54,54	6,94	8,25	88,74	-6,66	20,30	49,08	0,72	3,15	84,62	4,36	1,86	47,00
R-5	60,20	-0,84	-24,44	53,49	7,53	8,52	90,49	-6,29	20,71	48,49	0,43	2,70	82,17	9,73	1,90	1,80
R-6	60,31	-2,56	-21,18	53,71	6,65	7,49	90,45	-6,48	20,70	49,37	0,52	2,70	86,01	5,22	1,93	1,80
R-7	60,19	-4,51	-23,14	56,88	9,73	10,29	89,51	-5,98	19,81	52,60	0,12	4,22	Pembe renk yok			23,00
R-8	60,13	-3,47	-24,64	54,38	6,98	8,51	88,66	-5,88	17,33	51,30	0,33	4,07	Pembe renk yok			34,00

6.2. Geliştirilen Reçetelerin L*, a*, b* ve Parlaklık Değerleri

R-5 kompozisyonunda oksit oranların değiştirilmesi ile tasarlanan yeni reçete kurguları Tablo 6.3'te verilmiştir. Reçete isimlendirmesi yapılırken ilk harf düşürülen oksiti, ikinci harf artırılan oksiti temsil etmektedir. NC kodlu kompozisyonlarda kademeli olarak sırayla Na₂O miktarı düşürülüp CaO miktarı artırılmıştır. NM kodlu kompozisyonlarda kademeli olarak sırayla Na₂O miktarı düşürülüp MgO miktarı artırılmıştır. NZ kodlu kompozisyonlarda kademeli olarak sırayla Na₂O miktarı düşürülüp ZnO miktarı artırılmıştır. NB kodlu kompozisyonlarda kademeli olarak sırayla Na₂O miktarı düşürülüp BaO miktarı artırılmıştır. CM kodlu kompozisyonlarda kademeli olarak sırayla CaO miktarı düşürülüp MgO miktarı artırılmıştır. CZ kodlu kompozisyonlarda kademeli olarak sırayla CaO miktarı düşürülüp ZnO miktarı artırılmıştır. CB kodlu kompozisyonlarda kademeli olarak sırayla CaO miktarı düşürülüp BaO miktarı artırılmıştır.

Tablo 6.3. *Geliştirilen reçete kompozisyonları*

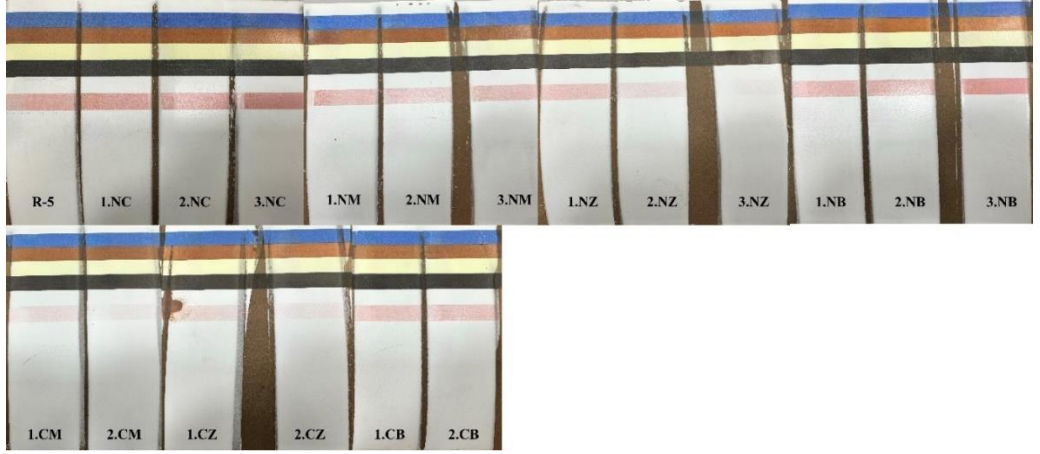
	Na₂O	K₂O	CaO	MgO	ZnO	BaO	SiO₂/Al₂O₃
R-5	0,42	0,13	0,41	0,05	0,00	0,00	6,70
1.NC	0,34	0,11	0,49	0,05	0,00	0,00	6,83
2.NC	0,27	0,10	0,57	0,05	0,00	0,00	6,99
3.NC	0,22	0,08	0,63	0,05	0,00	0,00	7,16
1.NM	0,35	0,11	0,42	0,09	0,00	0,06	6,74
2.NM	0,29	0,10	0,43	0,17	0,00	0,13	6,82
3.NM	0,24	0,10	0,46	0,22	0,00	0,20	6,88
1.NZ	0,34	0,11	0,41	0,05	0,09	0,00	6,74
2.NZ	0,27	0,10	0,40	0,05	0,18	0,00	6,81
3.NZ	0,21	0,90	0,40	0,05	0,26	0,00	6,88
1.NB	0,35	0,11	0,42	0,05	0,00	0,00	6,74
2.NB	0,29	0,10	0,42	0,05	0,00	0,00	6,80
3.NB	0,23	0,09	0,43	0,05	0,00	0,00	6,88
1.CM	0,41	0,12	0,32	0,13	0,00	0,00	6,61
2.CM	0,42	0,12	0,24	0,20	0,00	0,00	6,53
1.CZ	0,42	0,13	0,32	0,05	0,08	0,00	6,61
2.CZ	0,44	0,13	0,23	0,05	0,14	0,00	6,52
1.CB	0,43	0,13	0,32	0,05	0,00	0,06	6,61
2.CB	0,43	0,13	0,23	0,05	0,00	0,15	6,52

Dijital baskı makinesi ile basılan mavi, kahverengi, sarı, siyah ve pembe renkler için L*, a*, b* değerleri yüzey parlaklık değerleri Tablo 6.4'te verilmiştir.

Tablo 6.4. Geliştirilen reçetelerin renk değeri ve parlaklık ölçümleri

	Mavi			Kahverengi			Sarı			Siyah			Pembe			Parlaklık (60°)
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
R-5	74,23	-0,71	-10,89	58,47	11,74	12,92	88,39	-5,65	18,45	54,07	-0,52	4,38	83,80	6,03	1,79	1,80
1.NC	60,82	2,22	-25,42	59,21	12,47	13,78	79,67	-6,33	19,12	50,65	0,11	2,02	77,47	12,97	2,02	4,20
2.NC	60,11	3,62	-26,89	59,40	12,78	14,62	88,71	-6,62	19,84	50,33	-0,04	1,64	74,81	15,02	1,91	11,80
3.NC	60,56	4,42	-27,02	60,15	13,75	16,20	87,69	-6,45	21,36	50,46	-0,20	1,37	74,22	15,82	1,97	30,00
1.NM	60,33	2,02	-25,45	58,38	11,29	12,97	81,81	-3,29	17,37	50,62	0,17	2,26	79,48	10,24	1,25	4,00
2.NM	64,70	2,25	-22,45	56,94	11,18	12,26	87,56	-6,10	17,93	50,96	0,34	2,49	80,72	9,34	0,87	10,00
3.NM	62,65	3,12	-24,42	56,69	11,65	12,94	86,44	-5,59	17,79	49,27	0,50	2,25	81,03	8,48	0,72	12,00
1.NZ	60,53	1,29	-24,43	59,59	13,25	14,46	85,81	-4,90	18,41	66,27	-3,23	10,29	80,11	10,18	1,01	1,80
2.NZ	61,93	2,37	-24,98	60,00	14,23	15,23	87,72	-5,39	18,07	55,16	0,01	5,12	85,40	4,73	0,55	2,40
3.NZ	61,79	3,26	-25,08	59,72	15,02	16,01	86,29	-4,96	18,18	51,50	1,58	4,63	87,33	0,69	0,36	3,00
1.NB	60,02	2,61	-22,77	58,44	10,94	12,17	77,80	-5,73	18,41	60,54	-0,28	2,88	77,27	12,88	1,41	9,00
2.NB	67,95	2,38	-24,38	59,56	11,02	14,73	87,27	-6,69	19,32	48,36	0,33	2,57	75,39	13,77	1,21	18,00
3.NB	62,36	4,16	-26,70	60,72	12,45	17,67	85,45	-6,10	18,47	49,00	0,13	2,89	72,13	15,66	1,39	34,00
1.CM	71,57	-0,45	-14,83	58,08	10,90	11,93	88,11	-6,15	18,19	49,36	0,53	2,56	84,03	5,89	1,17	1,80
2.CM	60,47	-0,91	-13,01	57,19	11,33	12,73	88,84	-6,40	18,30	49,87	0,63	2,82	88,03	0,87	0,71	2,10
1.CZ	62,27	-1,45	-20,20	58,29	12,14	12,22	88,59	-6,06	18,59	50,00	0,63	2,76	85,03	6,11	1,25	1,80
2.CZ	59,95	-1,79	-22,10	59,97	13,47	15,31	88,88	-6,41	18,21	50,59	0,62	3,36	86,67	2,22	0,80	1,90
1.CB	59,97	0,88	-25,06	58,84	12,67	14,01	88,77	-6,62	19,74	49,03	0,45	2,51	80,11	10,33	1,56	1,80
2.CB	60,41	1,71	-25,61	58,33	14,05	13,85	88,69	-7,03	20,64	49,54	0,47	2,86	79,71	11,15	1,49	1,80

Geliştirilen kompozisyonların yüzey uygulamaları Şekil 6.2’de verilmiştir.



Şekil 6.2. Geliştirilen reçetelerin yüzey uygulamaları

Na_2O miktarının kademeli olarak düşürülüp CaO miktarının artırıldığı NC kodlu kompozisyonların yüzey uygulamalarında sarı renk hariç tüm renklerde a^* değeri artmıştır. Mavi renk a^* değerinin artması, b^* değerinin düşmesi ile daha şiddetli gözükmetedir. Kahverenginde a^* ve b^* değerlerindeki artış, rengin şiddetini artırmıştır. Sarı renkte a^* değerinin düşmesi, b^* değerinin artması ile daha şiddetli gözükmesini sağlamıştır. Siyah renkte a^* değerinin artması ve b^* değerinin 0'a yaklaşması, daha doğal tonlarda siyah rengin elde edilmesini sağlamıştır. Pembe renkte a^* değerinin artışı ile daha şiddetli pembe tonları elde edilmiştir. NC kodlu kompozisyonlarda kademeli olarak yüzey parlaklığı da artmıştır. MgO ilavesi ile geliştirilen kompozisyonlarda NM kodlu kompozisyonlarda mavi renklerin a^* değeri daha yüksek, b^* değeri daha düşük olduğu için CM kodlu kompozisyonlara ve R-5 kompozisyonuna göre daha şiddetli gözükmetedir. Pembe renklerde de NM kodlu kompozisyonlarda a^* değeri daha yüksek olduğu için daha şiddetli gözükmetedir. Siyah, kahve ve sarı renkte MgO ilavesi ile belirgin bir fark görülmemiştir.

ZnO ilavesi ile geliştirilen kompozisyonlarda NZ kodlu kompozisyonlardaki mavi renklerin a^* değeri daha yüksek, b^* değeri daha düşük olduğu için daha şiddetli gözükmetedir. Kahve renk de NZ kodlu kompozisyonlarda a^* ve b^* değerleri daha yüksek olduğu için CZ kodlu kompozisyonlara göre daha şiddetli gözükmetedir. Sarı renkte ZnO ilavesinin belirgin bir etkisi görülmemiştir. Ancak NZ kodlu kompozisyonlarda sarı rengin a^* değeri CZ kodlu kompozisyonlardaki sarı rengin a^* değerine göre daha yüksek olduğu için daha kırmızı tonlu bir sarı elde edilmiştir. ZnO ilavesi yapılan kompozisyonlarda siyah rengin gelişimi incelendiğinde NZ kodlu

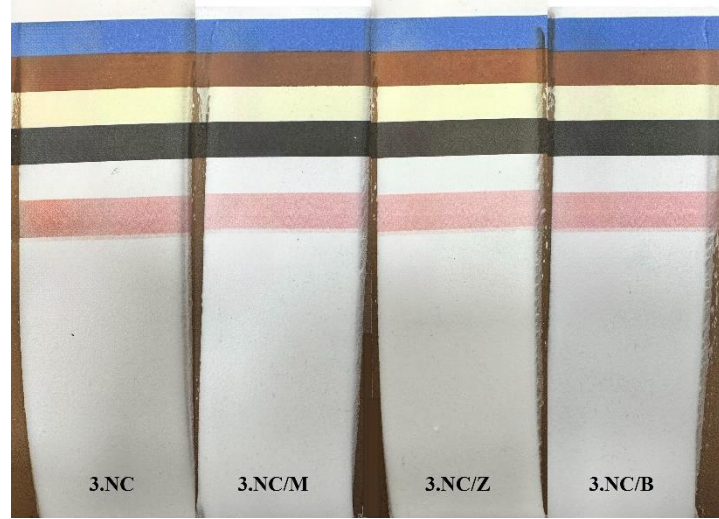
kompozisyonlardaki siyahın a^* değeri daha yüksek olduğu için kızıl- siyah bir ton elde edilmiştir. CZ kodlu kompozisyonlarda L^* değeri daha düşük, b^* değeri 0'a daha yakın olduğu için daha doğal tonlu siyah rengin gelişmesini sağlamıştır. Pembe rengin şiddeti kompozisyonda Na_2O veya CaO azalmasına bağlı olmaksızın ZnO ilavesi ile düşmüştür.

BaO ilavesi ile geliştirilen opak sır kompozisyonlarında mavi renk gelişimi incelendiğinde NB kodlu kompozisyonlarda a^* değeri daha yüksek, b^* değeri daha düşük olduğu için daha şiddetli yüksek mavi renk elde edilmiştir. Kahve rengin gelişimi incelendiğinde BaO ilavesi a^* değerini artırdığı için daha şiddetli kahve tonları elde edilmesini sağlamıştır. CB kodlu kompozisyonlarda a^* değeri daha yüksek olduğu için daha şiddetli kahve tonları elde edilmiştir. Sarı renk gelişiminde belirgin bir fark tespit edilememiştir. Siyah renk gelişimi incelendiğinde BaO ilavesi ile siyah rengin a^* değeri arttığı için hem NB kodlu hem CB kodlu kompozisyonlarda daha şiddetli gözükmelerini sağlamıştır. Pembe renk gelişimi incelendiğinde hem NB hem CB kodlu kompozisyonlarda a^* değeri arttığı için pembe rengin şiddeti artmıştır. NB kodlu kompozisyonlarda a^* değeri daha yüksek olduğu için pembe renk daha şiddetli gözükmemektedir. R-5 kompozisyonu üzerinden oksit oranların sistematik bir şekilde değiştirilerek geliştirilen kompozisyonlardan 3.NC kodlu kompozisyonda tüm renk şiddetleri en yüksek olduğu için bir sonraki kompozisyon geliştirme çalışmalarında standart olarak seçilmiştir. 3.NC kompozisyonundaki CaO miktarının düşürülerek MgO miktarının yükseltildiği kompozisyona 3.NC/M, ZnO miktarının yükseltildiği kompozisyona 3.NC/Z, BaO miktarının yükseltildiği kompozisyona 3.NC/B kodları verildi. Kompozisyonların içerikleri Tablo 6.5'te verilmiştir.

Tablo 6.5. Geliştirilen reçetelerin kompozisyonları

	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	ZnO	BaO	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
3.NC	0,22	0,08	0,63	0,05	0,00	0,00	7,16
3.NC/M	0,22	0,08	0,57	0,10	0,00	0,00	7,07
3.NC/Z	0,22	0,08	0,55	0,04	0,10	0,00	7,10
3.NC/B	0,22	0,08	0,55	0,04	0,00	0,10	7,11

3.NC kompozisyonu üzerinden modifikasyonlar ile geliştirilen kompozisyonların yüzey uygulamaları Şekil 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.3. Geliştirilen reçetelerin yüzey uygulamaları

Yüzey uygulaması yapılan kompozisyonların üzerine uygulanan dijital baskıdaki mavi, kahve, sarı, siyah ve pembe renklerin L^* , a^* , b^* değerleri Tablo 6.6’da verilmiştir. Tablodaki renk değerleri ve yüzeyler incelendiğinde MgO ilavesi ile geliştirilen 3.NC/M kompozisyonunda R-5 kompozisyonu üzerinden geliştirilen NM ve CM kodlu kompozisyonlarda olduğu gibi b^* değeri düştüğü için mavi renk daha şiddetli gözükmemektedir. Ancak NM ve CM kodlu kompozisyonlardaki kadar yüksek bir mavi renk şiddet artışı yoktur. Kahve renkte a^* değeri düştüğü için rengin şiddeti ve kıızılığı daha düşük olarak gözükmemektedir. Sarı renkte bir önceki kompozisyon tasarımında da olduğu gibi belirgin bir fark tespit edilmemiştir. Siyah renkte L^* değeri düşmüş, a^* değeri artmıştır bu nedenle siyah rengin şiddeti daha yüksek gözükmemektedir. Pembe renk değerleri 3.NC kompozisyonu ile benzerdir.

3.NC/Z kompozisyonundaki renk gelişimleri incelendiğinde mavi rengin a^* değeri daha yüksek, b^* değeri daha düşük olduğu için daha şiddetli gözükmemektedir. Kahve renkte a^* değerinin artışı rengin daha şiddetli görünmesini sağlamıştır. Sarı renkte belirgin fark tespit edilmemiştir. Siyah renkte a^* ve b^* değerinin yüksek olması rengin doğal siyah tonundan uzaklaşmasına daha kıızıl-sarı siyah tonu elde edilmesine neden olmuştur. Pembe renk şiddeti bir önceki kompozisyon tasarımlarında da görüldüğü gibi düşmüştür.

BaO ilavesi ile geliştirilen 3.NC/B kompozisyonundaki mavi renk gelişimi incelendiğinde a^* değeri daha yüksek, b^* değeri daha düşük olduğu için daha şiddetli

yüksek mavi renk elde edilmiştir. Kahve renkte b* değerinin artışı rengin şiddetinin daha düşük gözükmesine neden olmuştur. Sarı ve siyah renklerde belirgin bir fark tespit edilmemiştir. Pembe rengin a* değeri tüm BaO ilavesi yapılan kompozisyonlarda olduğu gibi artmıştır, rengin şiddetinin daha yüksek gözükmesini sağlamıştır.

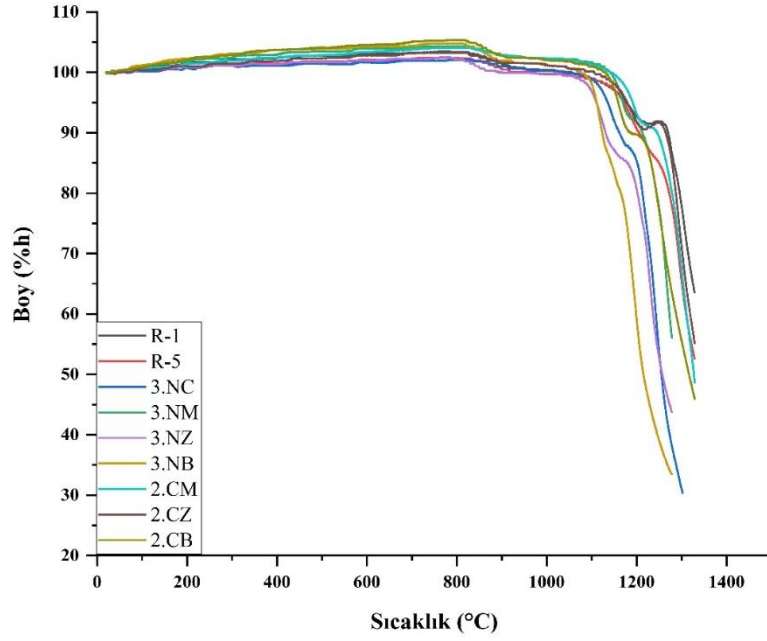
Tablo 6.6. Geliştirilen reçetelerin renk değeri ve parlaklık ölçümleri

	Mavi			Kahverengi			Sarı			Siyah			Pembe			Parlaklık
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	(60°)
3.NC	60,88	3,46	-26,75	55,73	10,42	10,85	87,49	-5,97	18,66	50,90	-0,17	2,48	74,81	14,74	1,65	1,80
3.NC/M	60,64	3,20	-27,32	54,99	9,33	9,79	88,03	-6,36	18,38	48,84	0,33	2,80	76,40	14,32	1,24	3,50
3.NC/Z	60,94	3,71	-27,32	55,83	11,25	10,94	88,51	-6,52	18,74	51,12	0,71	3,40	75,93	13,90	0,82	1,80
3.NC/B	59,85	4,35	-27,86	55,75	10,65	11,05	86,48	-6,13	17,60	50,27	-0,10	2,76	73,40	15,36	1,34	7,50

Ticari R-1 kompozisyonu üzerinden modifikasyonlar yapılarak geliştirilen kompozisyonların yüzey karakterleri ve kimyasal kompozisyona bağlı olarak renk gelişimleri incelenmiştir. Kimyasal kompozisyon değişiminin kristal yapı üzerindeki etkisi ve sıcaklık karşısındaki davranışı incelenmesi amacıyla bir sonraki bölümde XRD ve ısı mikroskobu sonuçları incelenecektir.

6.3. Isı Mikroskobu Analizleri

Kompozisyonların geliştirilmesi adımlarına göre seçilen sırlar gruplandırılmış ve ergime davranışlarını incelemek amacıyla ısı mikroskobu analizi yapılmıştır. Escardino ve arkadaşları yaptığı araştırmada malayit yapısına sahip pembe pigment ilave ettikleri farklı kompozisyona sahip fritleri sinterlemiş ve faz yapılarını, renk aktivitelerini incelemiştir. Nihai olarak pigmentin kullanılacağı Seramik sırların sıcaklık karşısındaki davranışının pigmentin oluşturduğu renge etkisi olduğunu, pigmentin sır ile birlikte oluşturacağı rengi önceden tahmin edebilmek için sırların termal analizlerinin önemli olduğunu vurgulamıştır [54]. Isı mikroskobu analizi yapılan numunelerin analizleri grafik olarak, 1200°C'deki numune görüntüleri ve %boy değişim miktarları tablo olarak verilmiştir.



Şekil 6.4. Grup-1 sırları ısı mikroskobu grafiği

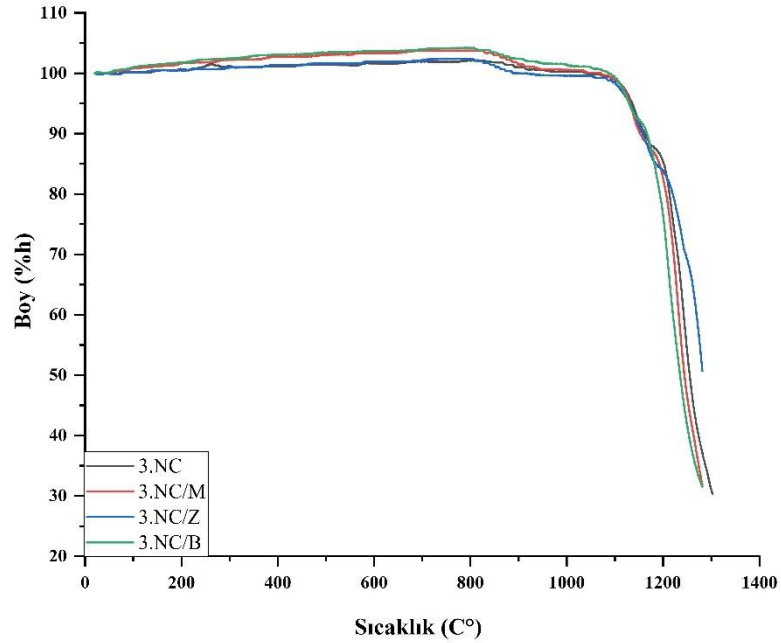
Şekil 6.4'teki ısı mikroskobu sonuçları ve Şekil 6.5'te numunelerin 1200°C'deki görüntüleri incelendiğinde R-1 kompozisyonundan R-5 ve 3.NC kompozisyonlarına geçilirken opak sır sisteminde Na_2O miktarının azalması, CaO miktarının artması kompozisyonları sıcaklık karşısında daha yumuşak hale getirmiştir. Opak sır sisteminde ZnO ve BaO varlığı sistemde; CaO miktarının yüksek olduğu 3.NZ ve 3.NB kompozisyonlarını daha yumuşak hale getirmiştir. CaO miktarının azaldığı 2.CZ ve 2.CB kompozisyonlarında daha az ergitici olarak davranmışlardır. ZnO ve BaO varlığı opak sır sisteminde CaO miktarının yüksek olması ile R-5 kompozisyonuna göre daha kolay ergiyen bir yapı oluşturmuştur. Sırlarda ZnO bulunmasının parlaklık değerini artırdığı ve erken erimesine neden olduğu bilinmektedir [31], [32]. Tablo 6.4'teki kompozisyonların yüzey uygulamalarındaki parlaklık değerleri incelendiğinde NZ kodlu kompozisyonlarda parlaklığın kademeli olarak arttığı görülmektedir.

MgO miktarının artışı Na_2O ve CaO miktarının düşüşüne bağlı olarak 3.NM ve 2.CM kompozisyonlarını daha sert hale getirmiştir.

	R-1	R-5	3.NC	3.NM	3.NZ	3.NB	2.CM	2.CZ	2.CB	3.NC/M	3.NC/Z	3.NC/B
% h	92,62	90,61	79,99	91,74	80,74	59,26	93,12	91,79	79,68	82,53	83,80	76,43
Isı mikroskobu görüntüleri												

Şekil 6.5. Seçilen kompozisyonların %h değerleri ve 1200°C'deki görüntüleri

3.NC kompozisyonunda CaO miktarı düşürülüp MgO, ZnO ve BaO miktarları artırılarak geliştirilen 3.NC/M. 3.NC/Z. 3.NC/B kompozisyonlarında ısı mikroskobu eğrileri incelendiğinde 3.NC/Z kompozisyonları diğer geliştirilen sırlara göre daha sert davranış göstermiştir. İkinci grup sırlarda en yumuşak davranış gösteren sır 3.NC/B'dir. Birinci grup sır ile benzer şekilde MgO, ZnO ve BaO varlığı sistemde CaO miktarı düşük olduğunda daha refrakter davranış göstermiştir, yine en yumuşak davranış gösteren kompozisyon BaO içerikli olan 3.NC/B'dir.



Şekil 6.6. Grup-2 sırları ısı mikroskobu grafiği

6.4. Kristal Yapı İncelemeleri

6.4.1. Kahverengi pigment

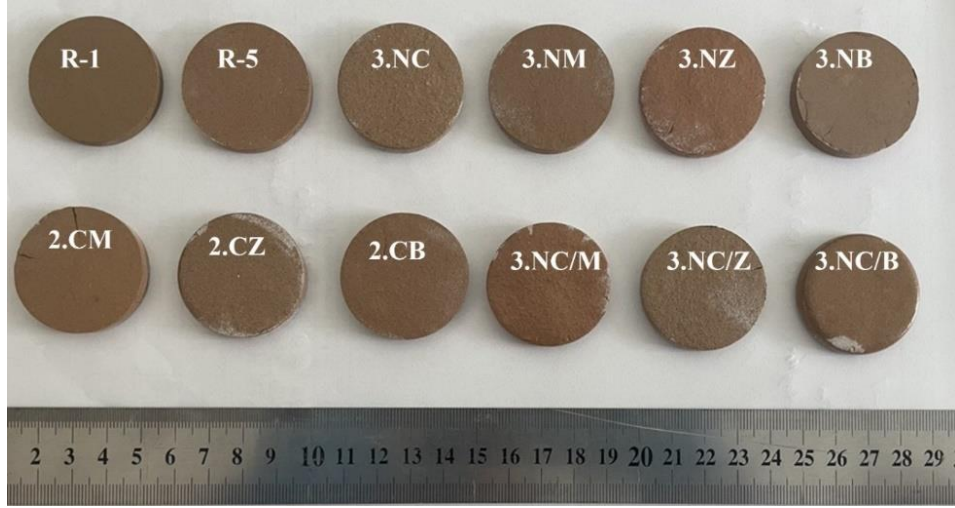
ZnO-Fe₂O₃-Cr₂O₃ sistemi, beyaz seramik endüstrisinde kullanılan pigmentlerin çoğunun temelini oluşturur. DCMA el kitabında yedi farklı kahverengi spinel pigment listelenmiştir. Ancak demir kromit kahverengi ve çinko ferrit kahverengi pigmentler aslında çinko-demir-kromit kahverengi pigmentinin varyasyonlarıdır [57]. Krom-demir-manganez kahverengi ve krom-manganez-çinko kahverengi pigmentleri ise manganez içeren sistemlerdir. Bu pigmentler manganez içerdiğinden sınırlı kullanıma sahiptir çünkü manganez varlığı genellikle yüzey kalitesinin düşmesine ve renklerin kararsız olmasına neden olabilir. Bu nedenle çoğu uygulamada çinko-demir-kromit kahverengi pigment tercih edilmektedir. Demirin spinel yapısında hem dört yüzlü (tetrahedral) hem de sekiz yüzlü (octahedral) yerlerde bulunabilme yeteneği bu sistemin çeşitli tonlarda kahverengi tonlar üretmesini sağlar. Bu aile seçilen malzemeye bağlı olarak geniş bir bej ve kahverengi tonları yelpazesi üretir. Bu pigmentler genellikle ZnO, Fe₂O₃ ve Cr₂O₃'ün her birinden %30-35 oranında içerir. Ayrıca düzenleyici olarak Al₂O₃, NiO, SiO₂, SnO₂ veya TiO₂ de içerebilirler [58].

Tez çalışmasında kompozisyon değişiminin renk gelişimine olan etkisi araştırılırken dijital uygulama ile yüzeye baskı alınan mürekkepler kurutulup XRF ve XRD analizleri yapılmıştır. Tablo 6.7'de görüldüğü üzere kahverengi mürekkepte kullanılan pigment yüksek oranda Fe₂O₃, ZnO ve Cr₂O₃ içermektedir.

Tablo 6.7. Kahverengi mürekkepte kullanılan pigmentin XRF analizi

	Fe ₂ O ₃	ZnO	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂
Kahverengi Pigment	35,65	32,63	27,46	2,81	0,81	0,49	0,13

Şekil 6.8'de verilen XRD analizi pigmentin çinko krom demir oksit kristallerini içerdiğini göstermektedir.



Şekil 6.7. Kahverengi pigment ile etkileşimi incelenen sır kompozisyonlarının peletleri

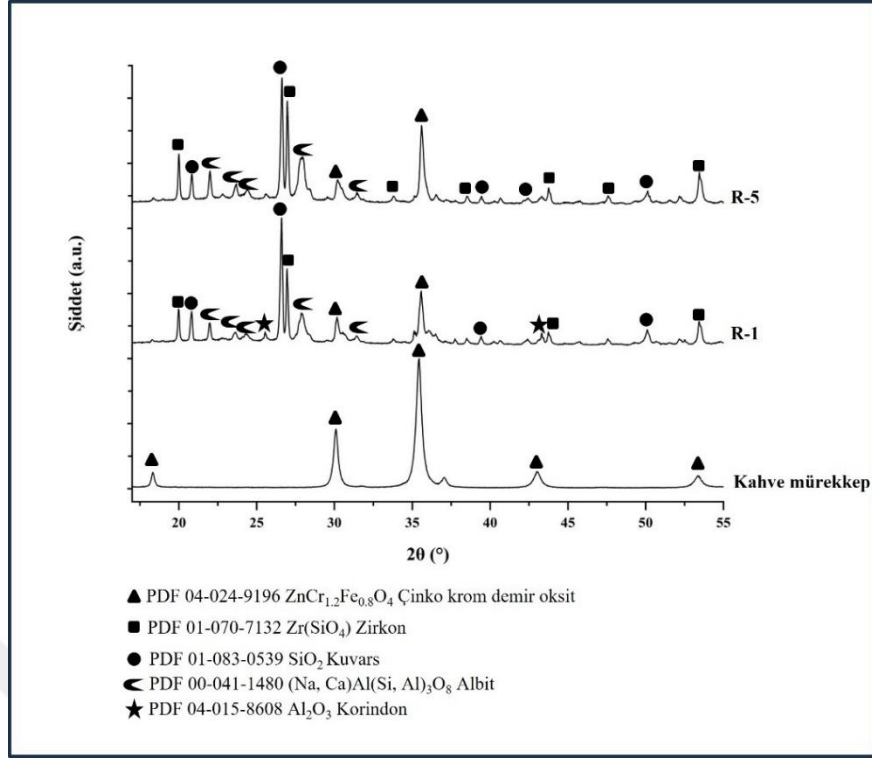
Öğütülen kompozisyonlara mürekkep formülasyonunda kullanılan pigmentlerden %10 oranında eklenip pelet hale getirilip pişirilmiştir. Pişirilen peletlerin L^* , a^* , b^* değerleri ölçülmüş ve XRD analizleri yapılmıştır.

Tablo 6.8. Kahverengi pigment ile etkileşimi incelenen sır kompozisyonlarının renk ölçümleri

	R-1	R-5	3.NC	3.NM	3.NZ	3.NB	2.CM	2.CZ	2.CB	3.NC/M	3.NC/Z	3.NC/B
L^*	60,90	61,33	63,01	60,22	60,99	60,74	62,77	62,27	61,20	62,56	60,53	61,07
a^*	7,00	8,48	7,24	8,32	11,08	7,94	9,31	7,93	8,64	7,16	10,53	8,12
b^*	14,63	14,38	13,43	13,93	15,62	14,53	16,31	14,05	14,60	13,55	16,09	14,28

Şekil 6.8'deki XRD analizi incelendiğinde R-1 ve R-5 kompozisyonu karşılaştırıldığında. R-5 kompozisyonundaki CaO miktarının artışı kuvars kristalinin şiddetini düşürmüş, çinko krom demir oksit kristal şiddetini artırmıştır.

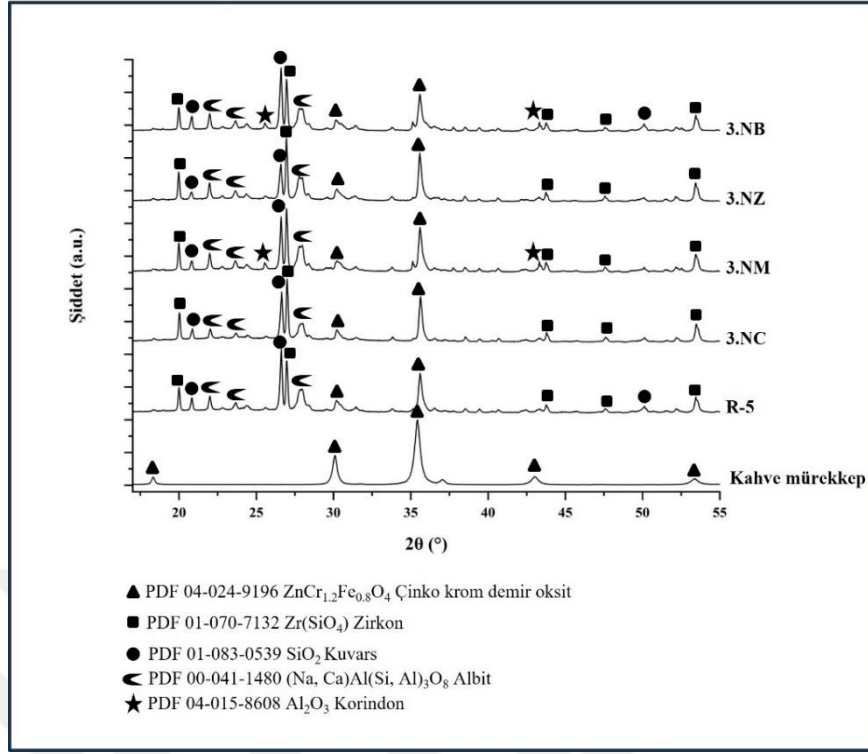
Tablo 6.8 ve Şekil 6.8'de görüldüğü üzere çinko krom demir oksit kristalinin şiddetinin artışı ile kahverengi mürekkep içeren opak sır numunesinin a^* değeri artmış, daha kıvıllı kahve bir renk oluşmasına neden olmuştur.



Şekil 6.8. Grup-1 XRD analizi

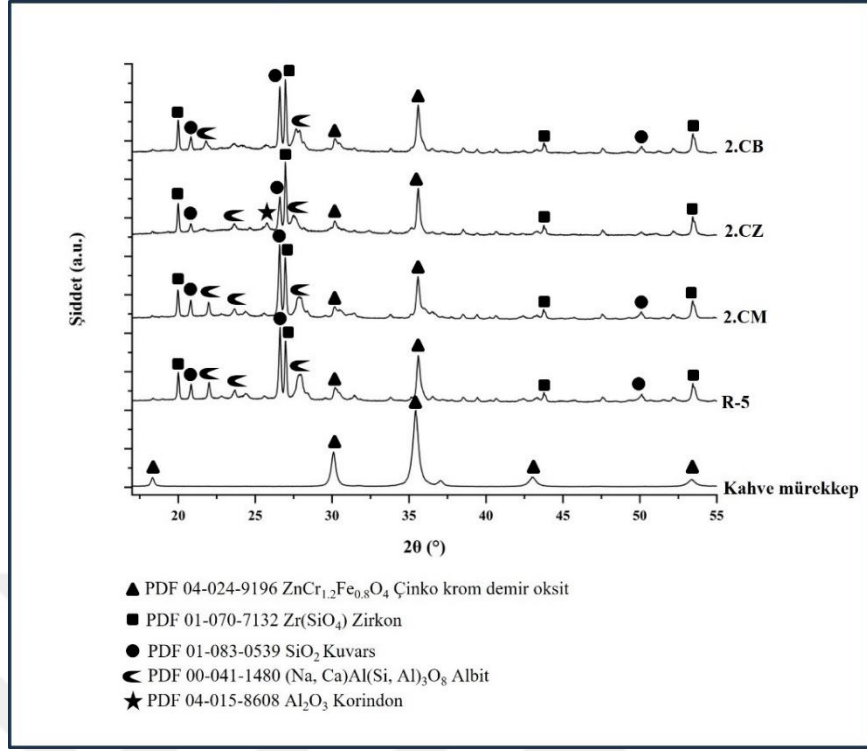
3.NC kompozisyonunda CaO miktarının artışı ile R-1'den R-5 kompozisyonuna geçişte de görülen kuvars pik şiddeti azalmıştır, zirkon şiddeti artmıştır ve buna bağlı olarak L^* değerinde artış gözlemlenmiştir. Çinko krom demir oksit şiddeti artmıştır. 3.NM kompozisyonunda MgO artışı ile kuvars pik şiddeti azalmış, zirkon ve çinko krom demir oksit şiddeti artmıştır ve kahve rengin a^* değeri artmıştır. 3.NZ kompozisyonunda ZnO artışı ile Çinko krom demir oksit kristal şiddeti artmıştır, buna bağlı olarak a^* değeri artmıştır. Çinko krom demir oksit kristal şiddetinin ve a^* değerinin en yüksek olduğu kompozisyon 3.NZ'dir.

BaO miktarının artırılarak geliştirildiği 3.NB kompozisyonunda çinko krom demir oksit kristal şiddetinde bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Optik olarak incelendiğinde renk değerleri de R-5 ile oldukça benzerdir.



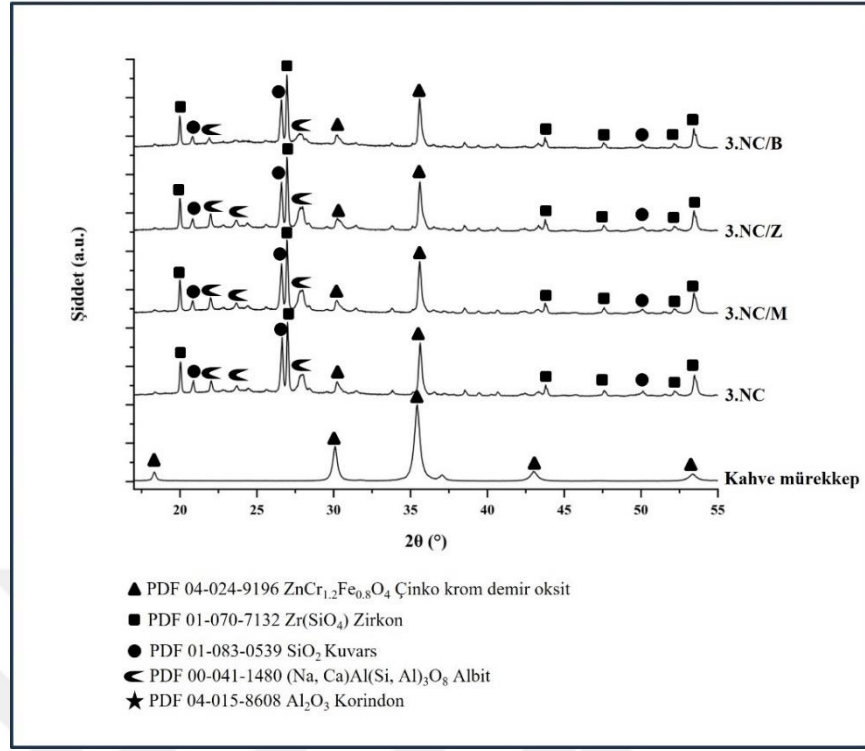
Şekil 6.9. Grup-2 XRD analizi

R-5 kompozisyonundan 2.CM kompozisyonuna geçilirken Na_2O miktarı sabit tutulup, CaO miktarı düşürülmüş ve MgO miktarı artırılmıştır. Opak sır sisteminde CaO miktarının düşüşü MgO miktarının artışı ile R-5 kompozisyonuna göre kuvars pik şiddeti düşmüş, zirkon pik şiddeti artmıştır. Zirkon pik şiddetinin artışı 2.CM numunesinde L^* ve b^* değerlerini artırmıştır. 2.CZ kompozisyonuna geçilirken CaO miktarı düşürülüp, ZnO miktarının artmasıyla çinko krom demir oksit kristal şiddeti değişmemiş, kuvars pik şiddeti azalmıştır. 3.NZ kompozisyonunda çinkonun varlığı Çinko krom demir oksit kristal şiddetini ve a^* değerini artırırken, 2.CZ kompozisyonunda sistemin CaO miktarı olarak zayıf olması renklerin gelişimini olumlu etkilememiştir. CaO miktarının düşürülüp BaO miktarının arttığı 2.CB kompozisyonunda çinko krom demir oksit kristal şiddetinde bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Optik olarak incelendiğinde renk değerleri de R-5 ile oldukça benzerdir. 3.NB ile optik değerleri kıyaslandığında sistemde BaO ve Na_2O bulunması a^* değerini artırmıştır.



Şekil 6.10. Grup-3 XRD analizi

3.NC kompozisyonundan 3.NC/M kompozisyonuna geçilirken sistemdeki CaO miktarı düşürülüp, MgO miktarı artırılmıştır bununla birlikte kuvars pik şiddeti düşmüştür. Renk değerlerinde belirgin bir fark görülmemiştir. Ancak MgO miktarının arttığı pelet 3.NC kompozisyonuna göre daha parlak ve yumuşak gözükmemektedir. 3.NM kompozisyonunda böyle bir durum gözlenmemiştir. Sistemde toprak alkali ve alkali gruplarının birlikte bulunması opak sır kompozisyonunu daha yumuşak hale getirmiştir. 3.NC/Z kompozisyonunda kuvars pik şiddeti azalmıştır. Optik değerler incelendiğinde a^* değeri ile b^* değeri de artış gösterdiği için sarı- kahve arası bir ton elde edilmiştir. 3.NC/B kompozisyonunda BaO miktarının artması ile zirkon pik şiddeti azalmış, L^* değeri düşmüştür.



Şekil 6.11. Grup-4 XRD analizi

Kahverengi renk için genel olarak değerlendirme yapıldığında;

Opak sır sisteminde Na_2O miktarının 0,20'den fazla olduğu kompozisyonlarda CaO artışı a^* değerini artırmaktadır. Na_2O miktarı daha fazla düşürüldüğünde Çinko krom demir oksit şiddeti ve a^* değeri düşmektedir.

MgO içerikli kompozisyonlarda albit veya wollostonit miktarının azalması, manyezit miktarının artması kuvars pik şiddetlerini artırmıştır ve opak sırdaki CaO miktarındaki azalma Na_2O miktarındaki azalmaya göre renklerin a^* değerindeki artışı pozitif yönde etkilemiştir. Dolayısıyla MgO içerikli kompozisyonlarda CM kodlu opak sırlarda kahverengi için a^* ve b^* değerleri daha yüksektir. Literatürde $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ yapısına sahip hematit yapılı siyah pigmentin ZnO bulunan sır ile reaksiyona girerek $\text{Zn}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ (spinel) yapı oluşturduğu ve siyah rengin a^* değeri arttığı için kahve renk oluşturduğuna dair araştırmalar bulunmaktadır [58- 60]. ZnO içerikli kompozisyonlarda sıra eklenen ZnO 'nun pigment yapısı ile birleşerek Çinko krom demir oksit kristal şiddetini artırdığı dolayısıyla a^* değerinin arttığı ve kahve renk şiddetinin arttığı ön görülmektedir. Na_2O miktarındaki azalma CaO miktarındaki azalmaya göre renklerin a^* değerindeki artışı pozitif yönde etkilemiştir. Dolayısıyla ZnO içerikli kompozisyonlarda

NZ kodlu opak sırlarda kahverengi için a^* değerleri daha yüksektir. BaO içerikli kompozisyonlarda opak sırdaki CaO miktarındaki azalma Na_2O miktarındaki azalmaya göre renklerin a^* değerindeki artışı pozitif yönde etkilemiştir. Dolayısıyla BaO içerikli kompozisyonlarda CB kodlu opak sırlarda kahverengi için a^* değerleri daha yüksektir.

3.NZ ve 3.NC/Z kompozisyonlarında en yüksek a^* değeri elde edilmiştir. Yani kompozisyonda tek başına ZnO bulunması çinko krom demir oksit şiddetini ve a^* değerini artırmak için yeterli olmamıştır, sistemin belirlenen miktarda CaO ve Na_2O içermesi gerekmektedir.

6.4.2. Mavi pigment

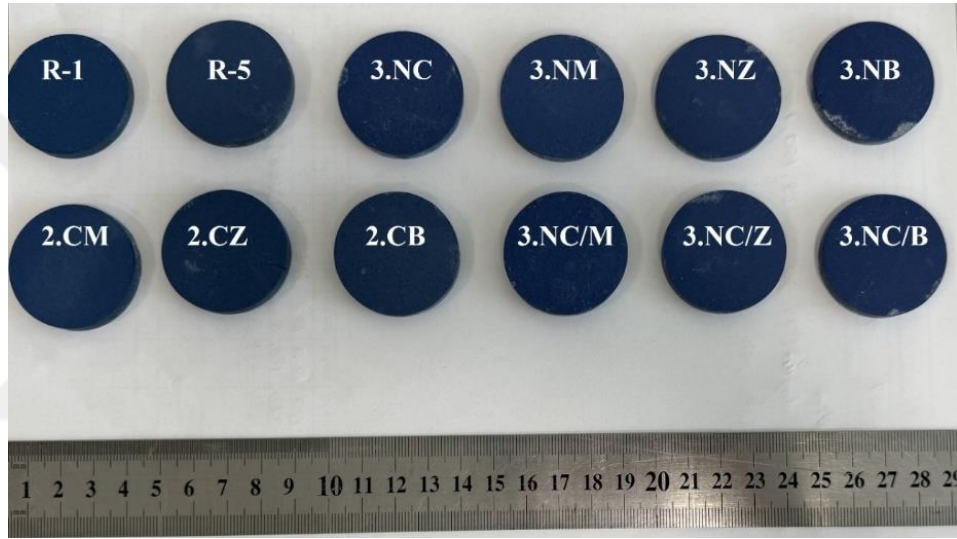
Doğal ve sentetik mavi pigmentler, seramik endüstrisinde yer ve duvar karoları sırlarında renklendirici madde olarak, dizayn amaçlı dijital baskı yöntemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Seramik sektöründe kullanılan mavi pigmentin kaynağı kobalt iyonudur. Seramiklerde mavi renk yaygın olarak hem pigment hem de boyalarda tetrahedral koordinasyondaki CO^{2+} ile elde edilir. Şu anda bilinen tüm mavi seramik pigmentleri (vanadyum-zirkon mavisi hariç) kobalt içerir: örneğin CO_2SiO_4 olivin, $(Co,Zn)_2SiO_4$ willemite, ve kobalt spinelleri $CoAl_2O_4$, CO_2SnO_4 , $(Co,Zn)Al_2O_4$ ve $Co(Al,Cr)_2O_4$ [61, 62]. Kobalt mavisi kimyasal ve termal olarak stabildir olduğu için seramik sektöründe renklendirici olarak kullanımı yaygındır. Kobalt renklendiriciler, molar konsantrasyon başına en iyi performans ile karakterize edilir ve ağırlıkça %1'den daha düşük konsantrasyonlarda bile parlak ve yoğun renk tonlarına yol açar. Mavi renklendiriciler, ink-jet baskının yaygınlaşmasıyla birlikte önemli bir rol oynamaya başlamıştır. Bu, özellikle kuadrikromi (CMYK) baskı sisteminde mavi rengin eksikliği durumunda, diğer renklerle birlikte mavi tonları elde etmek için kullanımlarının artmasına yol açmıştır. Grafik tasarımında mavi renk tonlarının belirginliği ve derinliği, baskının kalitesini artırırken, aynı zamanda estetik açıdan da önemli bir unsur haline gelmiştir. Bu nedenle, mavi renklendiriciler, sadece belirli durumlarda değil, genel olarak baskı süreçlerinde vazgeçilmez bir bileşen olmuştur [48, 63].

Mavi mürekkep kurutulup XRF ve XRD analizi yapılmıştır. Tablo 6.9'da görüldüğü üzere mavi mürekkepte kullanılan pigment yüksek oranda kobalt oksit, alüminyum oksit ve silisyum dioksit içermektedir.

Tablo 6.9. Mavi mürekkepte kullanılan pigmentin XRF analizi

	CoO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	Y ₂ O ₃
Mavi Pigment	44,72	33,46	20,82	0,94	0,05

Şekil 6.13'teki XRD analizinde görüldüğü üzere mavi i mürekkepte kullanılan pigment kobalt silikat, kobalt alüminyum oksit, kuvars ve kristobalit kristallerini içermektedir. Pigment hem spinel yapıdaki CoAl₂O₄ hem de olivin yapısındaki CO₂(SiO)₄ içermektedir.



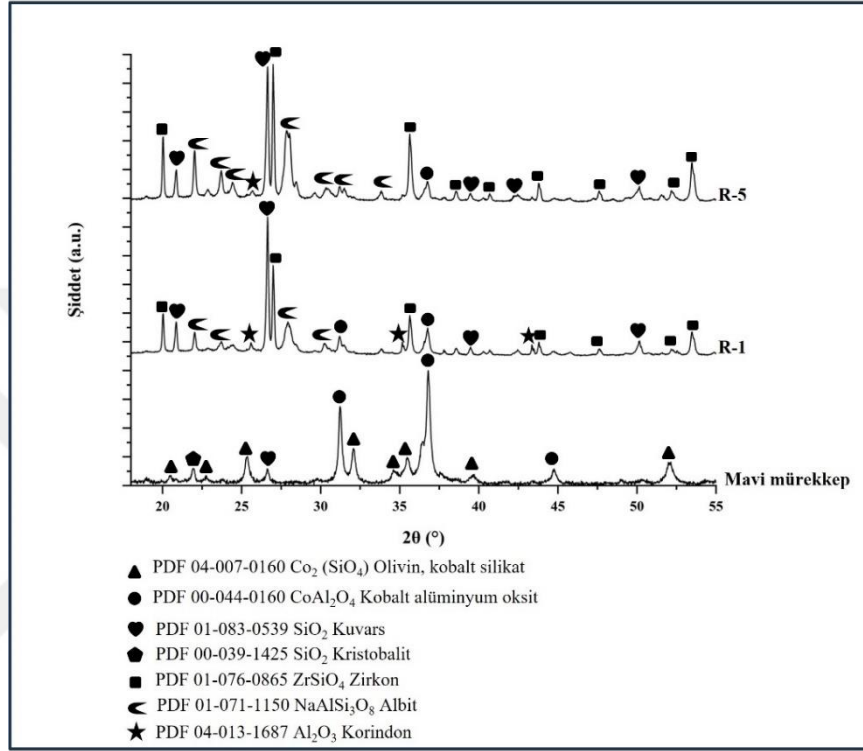
Şekil 6.12. Mavi pigment ile etkileşimi incelenen sırt kompozisyonlarının peletleri

Mavi mürekkepte kullanılan pigment ile hazırlanmış peletlerin pişirildikten sonraki renk değeri ölçümleri Tablo 6.10 'da verilmiştir.

Tablo 6.10. Mavi pigment ile etkileşimi incelenen sırt kompozisyonlarının renk ölçümleri

	R-1	R-5	3.NC	3.NM	3.NZ	3.NB	2.CM	2.CZ	2.CB	3.NC/M	3.NC/Z	3.NC/B
L*	52,97	52,99	53,27	54,94	53,55	52,46	53,08	53,24	54,37	52,66	53,36	51,72
a*	-4,00	-1,83	2,20	0,28	1,48	2,74	-2,87	-2,91	-0,79	2,81	1,97	2,92
b*	-12,23	-12,14	-16,88	-15,77	-15,64	-16,46	-12,11	-11,12	-13,18	-17,68	-16,68	-16,99

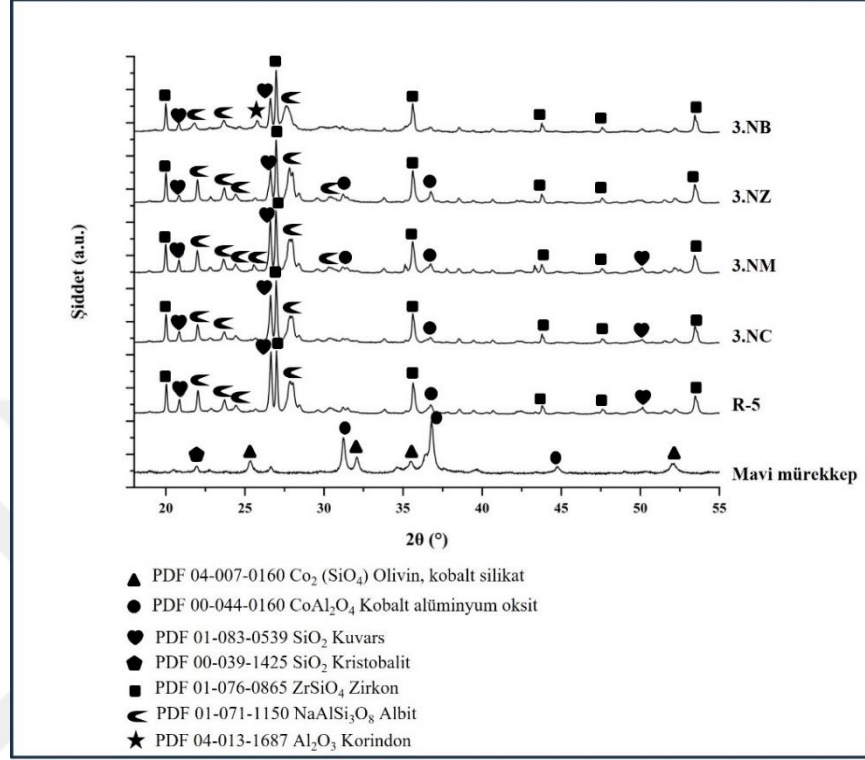
R-1 ve R-5 kompozisyonu karşılaştırıldığında, R-5 kompozisyonundaki CaO miktarının artışı ile zirkon ve albit kristallerinin şiddetleri artmıştır. Mavi pigment ile ortak kobalt alüminyum oksit kristal pik şiddeti düşmüştür. Renk değerleri incelendiğinde a^* değeri artmış, R-1 kompozisyonuna göre daha kırmızı mavi bir ton elde edilmiştir.



Şekil 6.13. Grup-1 XRD analizi

R-5 ve 3.NC karşılaştırıldığında kompozisyonunda CaO miktarının artışı ile kuvars ve albit kristal şiddeti azalmıştır. Ayrıca mavi pigment ile ortak kobalt alüminyum oksit kristal pik şiddeti düşmüştür. Renk değerleri incelendiğinde a^* değeri artmıştır. R-5'e göre daha kırmızı mavi bir ton elde edilmiştir. Opak sır kompozisyonunda Na₂O miktarının düşürülüp, MgO ilavesi ile geliştirilen 3.NM kompozisyonunda, kuvars pik şiddeti azalmıştır. Kobalt alüminyum oksit kristal şiddeti R-5 kompozisyonu ile benzerdir. Renk değerleri incelendiğinde a^* değeri R-5'e göre artmış, b^* değeri düşmüştür. Daha kırmızı mavi bir elde edilmiştir. ZnO ilavesi ile geliştirilen 3.NZ kompozisyonunda kuvars kristal pik şiddeti düşmüş, kobalt alüminyum oksit kristal şiddeti artmıştır, renk değerleri incelendiğinde a^* değeri artmış, b^* değeri düşmüştür. R-5'ten 3.NZ kompozisyonuna geçişte daha kırmızı mavi bir ton elde edilmiştir. BaO ilavesi ile geliştirilen 3.NB

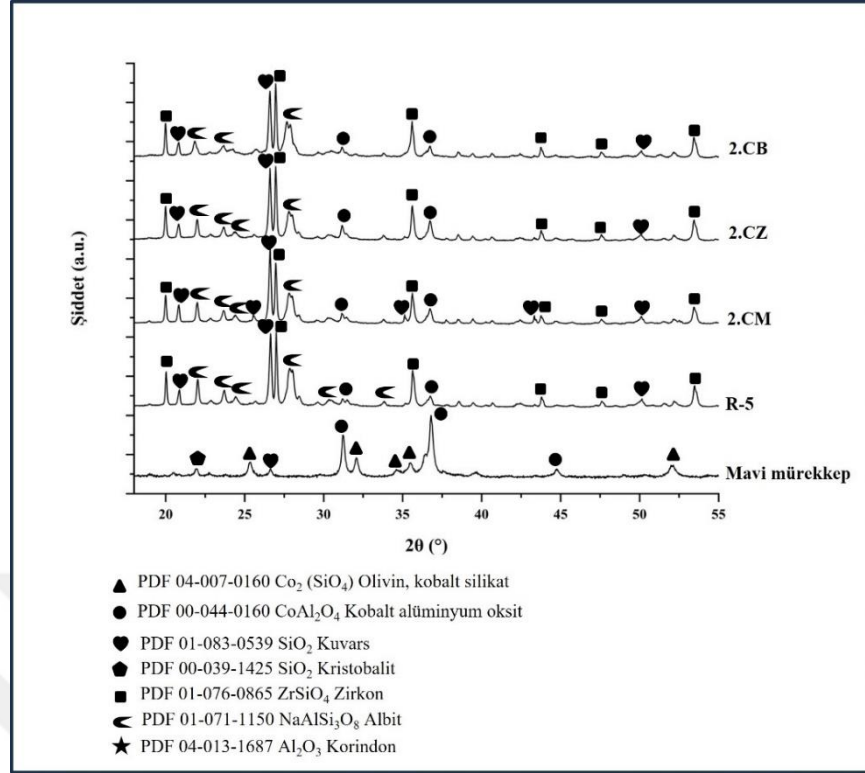
kompozisyonunda Kuvars, zirkon, albit ve kobalt alüminyum oksit kristal şiddetleri azalmıştır. Optik olarak incelendiğinde a^* değeri artmış, b^* değeri düşmüştür.



Şekil 6.14. Grup-2 XRD analizi

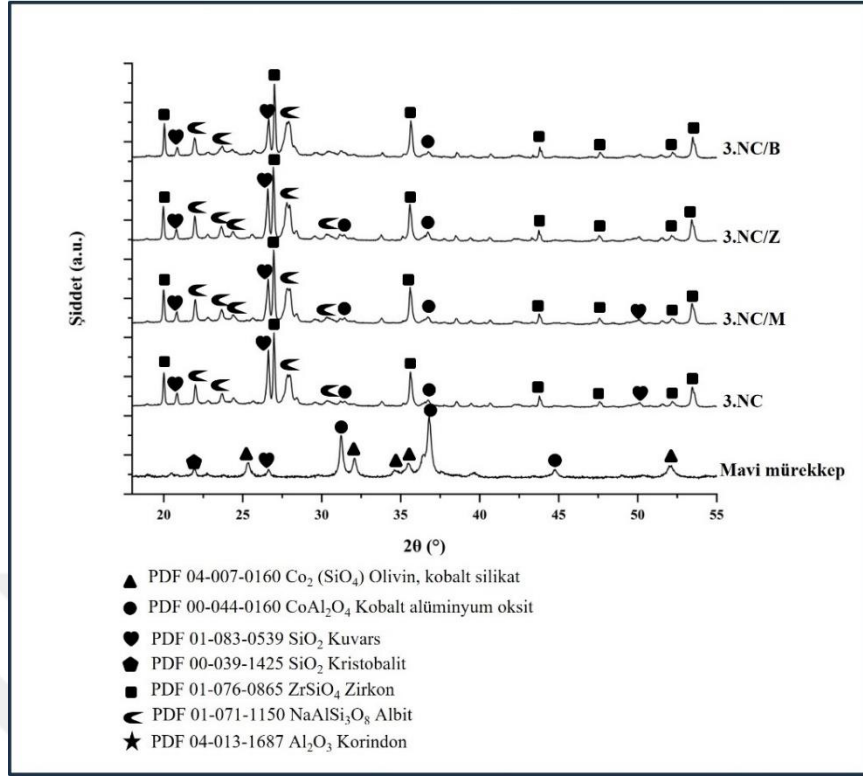
R-5 kompozisyonunda 2.CM kompozisyonuna geçilirken Na_2O miktarı sabit tutulup, CaO miktarı düşürülmüş ve MgO miktarı artırılmıştır. Opak sır sisteminde CaO miktarının düşüşü MgO miktarının artışı ile R-5 kompozisyonuna göre kuvars ve kobalt alüminyum oksit pik şiddetleri artmış olmasına renk a^* değeri düşmüş, b^* değerinde belirgin bir fark olmamıştır. R-5 kompozisyonundaki CaO miktarının düşürülüp, ZnO miktarının artırılarak tasarlandığı 2.CZ kompozisyonunda kobalt alüminyum oksit kristal pik şiddeti R-5 kompozisyonuna göre artmıştır, renk değerleri incelendiğinde a^* değeri düşmüş, b^* değeri artmıştır. Daha yeşil- sarı tonlarda mavi renk elde edilmiştir.

2.CB kompozisyonunda kuvars ve zirkon kristal şiddetleri azalmış, kobalt alüminyum oksit kristal şiddetinde bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Optik olarak incelendiğinde R-5 ile 3.NB kıyaslandığında sistemde BaO ve CaO bulunması a^* değerini artırmış, b^* değerini düşürmüştür.



Şekil 6.15. Grup-3 XRD analizi

3.NC/M kompozisyonunda kuvars pik şiddeti düşmüş, kobalt alüminyum oksit kristal şiddeti artmıştır. Renk değerleri incelendiğinde a^* değeri artmış, b^* değeri düşmüştür. Kızıl- mavi bir ton elde edilmiştir. 3.NC/Z kompozisyonunda ZnO miktarının artması ile kuvars pik şiddeti azalmış, kobalt alüminyum oksit şiddeti artmıştır. Renk değerleri incelendiğinde 3.NC'ye göre belirgin bir fark görülmemiştir. 3.NC/B kompozisyonunda kuvars ve zirkon pik şiddeti belirgin şekilde azalmıştır. a^* değeri artmış daha kızıl- mavi bir ton elde edilmiştir.



Şekil 6.16. Grup-4 XRD analizi

Mavi renk için genel değerlendirme yapıldığında; CaO miktarının azaltıldığı tüm kompozisyonlarda a^* değeri düşmüş renk olarak daha yeşil- mavi ton elde edilmiştir. Na_2O miktarının düşürülmesi CaO miktarının düşürülmesi kadar a^* değerlerini etkilememiştir.

MgO içerikli tüm kompozisyonlarda a^* değerinin artmış olması literatürde bulunan kobalt oksidin yüksek MgO içeren sır kompozisyonlarında mor, pembe tonları verdiği çalışmaları ile benzer sonuçları ortaya çıkarmıştır [64, 65]. ZnO ve BaO içerikli opak sırlardan CaO miktarı azaltılarak hazırlanan kompozisyonlardan düşük a^* , yüksek b^* değerine sahip yeşil, sarı tonlarında mavi renk elde edilmiştir. Na_2O miktarı azaltılarak hazırlanan kompozisyonlarda yüksek a^* , düşük b^* değerine sahip kırmızı- mavi tonlar elde edilmiştir. En kırmızı- mavi ton 3.NB ve 3.NC/B kompozisyonlarında elde edilmiştir. Kuvars kristal pik şiddetinin düştüğü tüm kompozisyonlarda a^* değeri artmış, b^* değeri düşmüştür. Geliştirilen kompozisyonların hiçbirinde mavi pigment yapısında bulunan olivine, kobalt silikat kristali $\text{Co}_2(\text{SiO}_4)$ görülmemiştir. Kobalt silikat (olivine) ultramarin karakteristik rengi ile tanımlanır. Kobalt tüketimini azaltmak için Mg veya Zn ile katkılanmış Co_2SiO_4 'ten oluşur. Sırlarda tamamen çözülerek, orijinal menekşe rengi

koyu maviye dönüşür [66]. Monari ve Manfredi (1996) yaptıkları araştırmada Co iyonunun kristal yapıdaki konumuna göre renk verme şiddetinin değiştiğini, CoAl_2O_4 mavi pigmentte tetragonal boşluklara, $\text{CO}_2(\text{SiO}_4)$ olivin pigmentte oktahedral boşluklara yerleştiği için daha az kararlı olduğu ve çözündüğünü ispatlamıştır [67]. Yapılan başka bir çalışmada, $\text{CO}_2(\text{SiO}_4)$ olivin, $\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{1.95}\text{SiO}_4$ villemite ve CoAl_2O_4 spinel yapıdaki pigmentlerin sırlar ile etkileşimleri incelenmiştir. XRD analizinde pişirim sonrası sırlarda olivin ve villemite kristalleri yokken spinel yapılı CoAl_2O_4 varlığı tespit edilmiştir SEM ve EDX analizleri ile olivine ve villemite yapısındaki pigmentlerin sırda çözündüğü ispatlanmıştır [62].

6.4.3. Sarı pigment

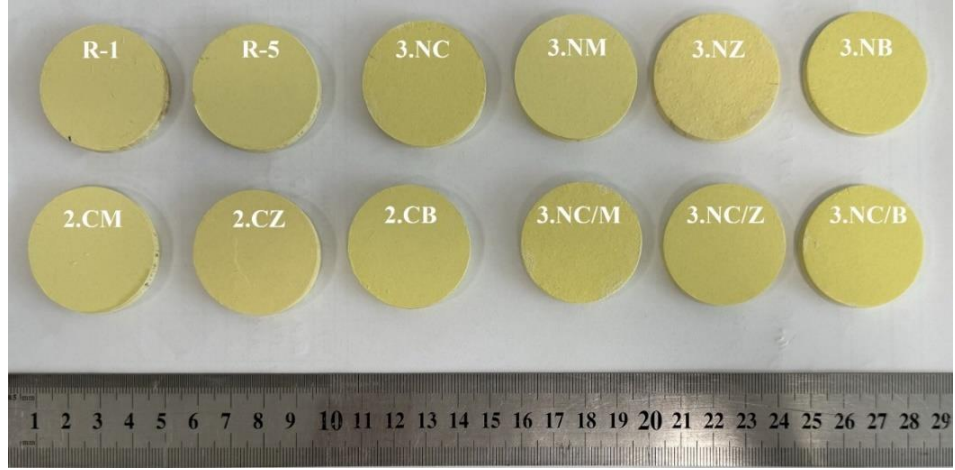
Tarih boyunca çeşitli sarı seramik pigmentleri kullanılmıştır. Bunlardan bazıları kalay vanadyum sarısı, vanadyum zirkonya sarısı, kadmiyum sarıları, kurşun antimoniat vb [68]. Daha parlak ve temiz sarı renge olan ihtiyaçtan dolayı 1950'lerde yeni sarı pigment arayışları olmuştur, böylece praseodim zirkon sarı pigmentleri geliştirilmiştir. Zirkon (ZrSiO_4) tek başına renksiz, yüksek sıcaklıklarda kararlı ve kimyasallara karşı direnci yüksek bir mineraldir. Renk veren oksitlerin zirkon yapısına yerleştirilmesi ile renklenir. Seramik sır ve bünyelerinde kullanılan ticari, vanadyum içeren mavi zirkon (V- ZrSiO_4), demir içeren pembe zirkon (Fe- ZrSiO_4) ve praseodim içeren sarı zirkon (Pr- ZrSiO_4), renkli zirkon yapısındaki pigmentlere örnektir [69, 70].

Sarı mürekkep kurutulup XRF ve XRD analizi yapılmıştır. XRF ve XRD analizinde görüldüğü üzere sarı mürekkepte kullanılan pigment praseodim içeren sarı zirkon (Pr- ZrSiO_4) yapıdadır ve praseodim zirkonyum silikat ve baddeleyit kristallerini içermektedir.

Tablo 6.11. Sarı mürekkepte kullanılan pigmentin XRF analizi

	ZrO_2	SiO_2	Pr_6O_{11}	HfO_2	BaO	ZnO	Al_2O_3
Sarı Pigment	60.41	29.33	5.94	1.03	0.79	0.75	0.56

Sarı mürekkepte kullanılan pigment ile hazırlanmış peletlerin pişirildikten sonraki görüntüleri Şekil 6.17 'de verilmiştir.



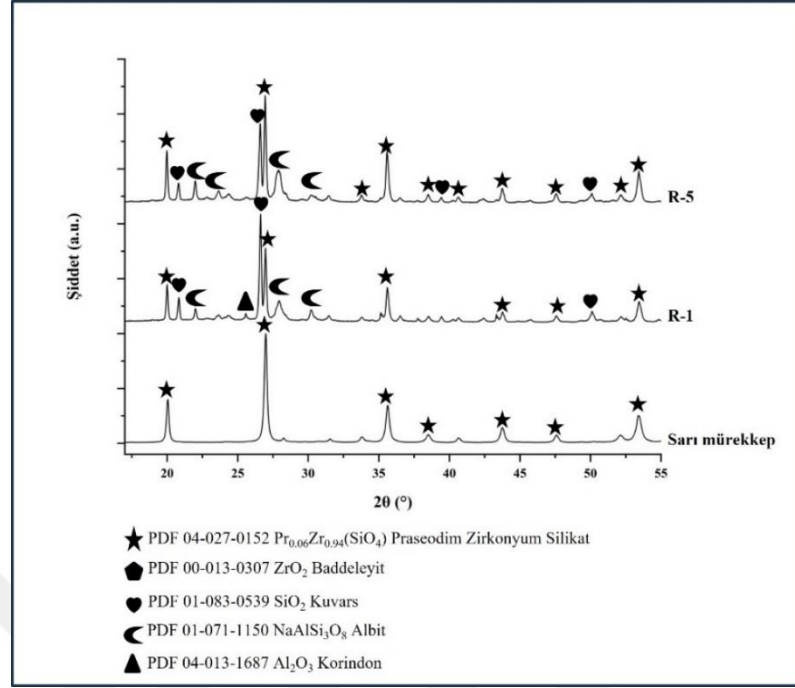
Şekil 6.17. Sarı pigment ile etkileşimi incelenen sır kompozisyonlarının peletleri

Peletlerin renk değeri ölçümleri Tablo 6.12’de verilmiştir.

Tablo 6.12. Sarı pigment ile etkileşimi incelenen sır kompozisyonlarının renk ölçümleri

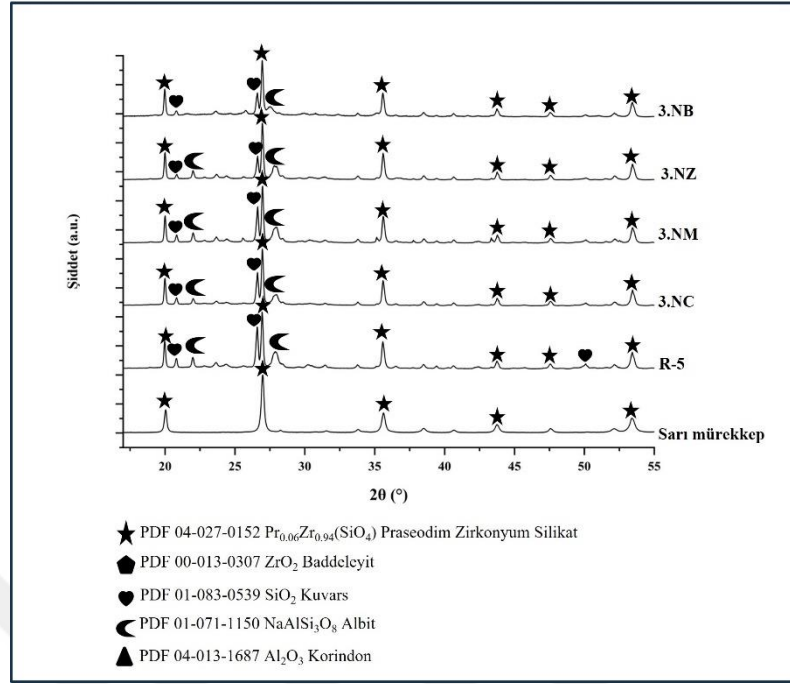
	R-1	R-5	3.NC	3.NM	3.NZ	3.NB	2.CM	2.CZ	2.CB	3.NC/M	3.NC/Z	3.NC/B
L*	87.88	87.74	88.51	88.87	88.15	88.05	89.25	88.82	88.39	88.15	88.55	88.05
a*	-3.48	-4.04	-4.77	-4.72	-2.35	-4.05	-3.87	-2.30	-4.24	-4.32	-4.16	-4.61
b*	30.64	31.78	34.47	31.97	31.62	34.01	31.29	31.11	33.08	34.63	35.11	35.66

Şekil 6.18’deki XRD analizi incelendiğinde R-1 ve R-5 kompozisyonu karşılaştırıldığında, R-5 kompozisyonundaki CaO miktarının artışı kuvars kristalinin şiddetini düşürmüş, praseodim zirkonyum silikat kristal şiddetini artırmıştır. CaO miktarının artışıyla a* değeri düşmüş, b* değeri artmıştır.



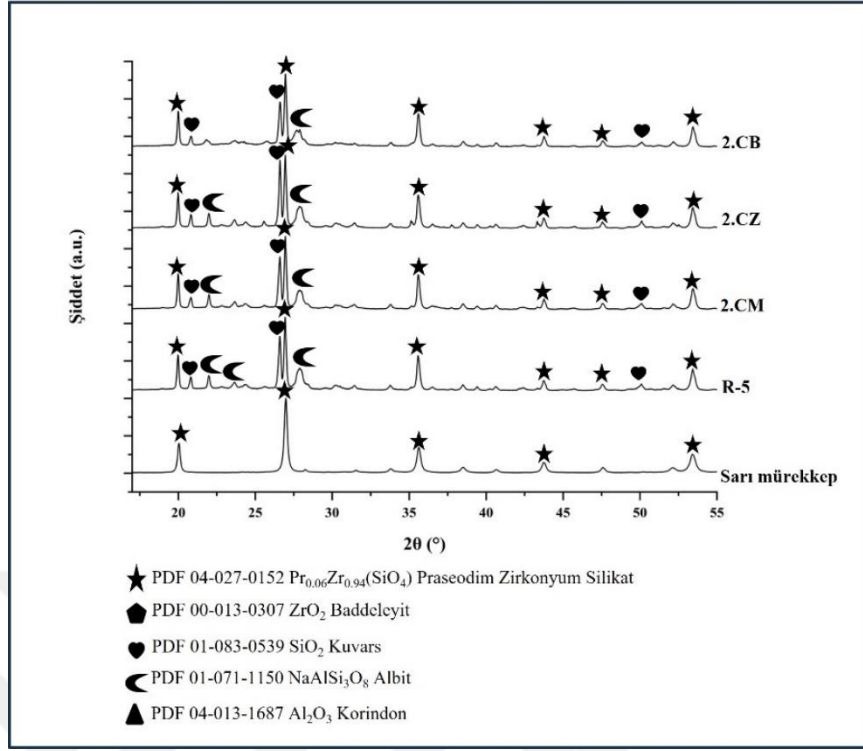
Şekil 6.18. Grup-1 XRD analizi

Şekil 6.19'daki XRD analizi incelendiğinde Na_2O miktarının düşürülüp CaO miktarının artırıldığı 3.NC kompozisyonunda da R-5 kompozisyonunda görüldüğü gibi praseodim zirkonyum silikat kristal şiddetini artmış, kuvars kristal şiddeti düşmüştür. Renk değerleri incelendiğinde L^* ve b^* değerlerinin artması ile daha şiddetli bir sarı ton elde edilmiştir. 3.NM kompozisyonunda bulunan kristal şiddetleri R-5 kompozisyonu ile benzerdir. Renk değerleri incelendiğinde belirgin fark görülmemiştir. 3.NZ kompozisyonunda Na_2O miktarı düşürülüp, ZnO miktarının artırılması ile Kuvars kristal şiddeti düşmüştür. Renk değerleri incelendiğinde L^* , a^* , b^* değerleri artmış şiddeti daha yüksek kırmızı-sarı bir ton elde edilmiştir. 3.NB kompozisyonunda kuvars ve albit kristal şiddetleri azalmıştır. Optik olarak incelendiğinde b^* değeri yani sarılık artmıştır.



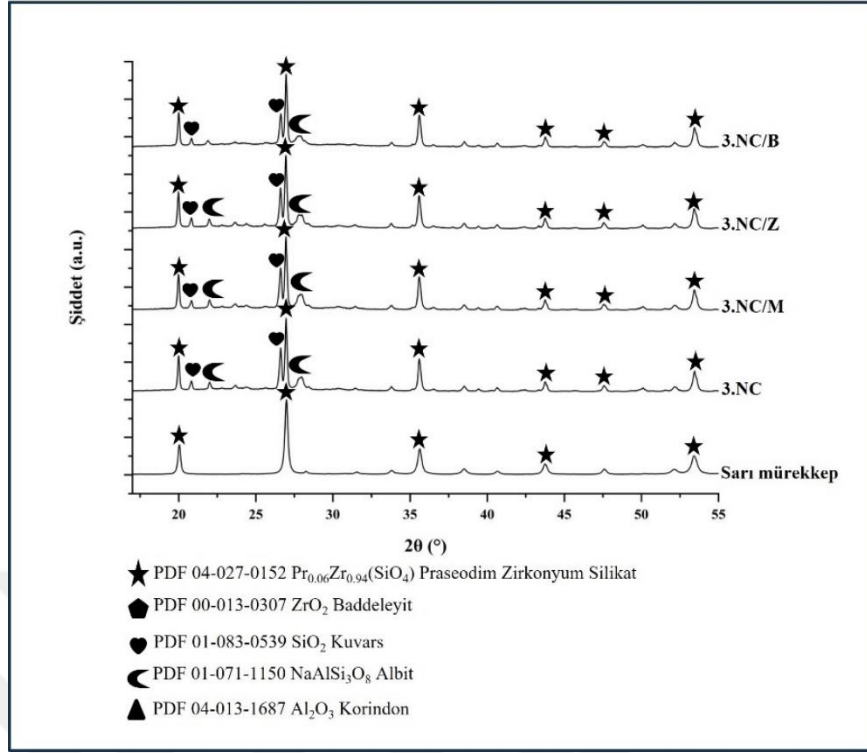
Şekil 6.19. Grup-2 XRD analizi

R-5 kompozisyonundaki Na_2O miktarının sabit tutulup, CaO miktarının düşürüldüğü ve MgO miktarının artırılarak tasarlandığı 2.CM kompozisyonunda kristal şiddetleri R-5 ile oldukça benzerdir. Optik değerler incelendiğinde L^* değeri arttığı için sarı renk daha aydınlık gözükmemektedir. CaO miktarının düşüşü, ZnO miktarının artışı ile 2.CZ kompozisyonunda R-5 kompozisyonuna göre kuvars kristal şiddeti artmış, praseodim zirkonyum silikat kristal şiddetinde belirgin bir fark görülmemiştir. Optik değerler incelendiğinde L^* ve b^* değerlerinde belirgin bir fark görülmemiş, a^* değeri artmıştır. Daha kıvılcık- sarı bir ton elde edilmiştir. 2.CB kompozisyonunda CaO miktarının düşmesi, BaO miktarının artması ile Kuvars, albit ve praseodim zirkonyum silikat kristal şiddetleri azalmıştır. Optik olarak incelendiğinde R-5 ile 2.CB kıyaslandığında sistemde BaO ve CaO bulunması L^* ve b^* değerini artırmış daha şiddetli sarı renk elde edilmiştir.



Şekil 6.20. Grup-3 XRD analizi

3.NC/M kompozisyonunda CaO miktarı düşürülüp, MgO miktarı artması ile kuvars ve praseodim zirkonyum silikat kristal şiddetleri azalmıştır. Renk değerleri incelendiğinde L^* ve b^* değerini artırmış daha şiddetli sarı renk elde edilmiştir. 3.NC/Z kompozisyonunda 3.NC kompozisyonuna göre kuvars ve praseodim zirkonyum silikat kristal şiddetleri azalmıştır. Renk değerleri incelendiğinde L^* ve b^* değerini artmış daha şiddetli sarı renk elde edilmiştir. 3.NC/B kompozisyonunda CaO miktarı düşürülüp, BaO miktarı artırılması ile 3.NC kompozisyonuna göre kuvars ve praseodim zirkonyum silikat kristal şiddetleri azalmıştır. Renk değerleri incelendiğinde L^* ve b^* değerini artırmış daha şiddetli sarı renk elde edilmiştir.



Şekil 6.21. Grup-3 XRD analizi

Sarı renk için genel bir değerlendirme yapıldığında; Na_2O miktarının düşürüldüğü kompozisyonlarda CaO ve BaO miktarının artışı b^* değerini artırmıştır. MgO miktarı artışının renk değerlerine belirgin bir etkisi olmamıştır. ZnO miktarının artışı a^* değerini artırdığı için daha kıvılcık- sarı bir ton elde edilmiştir. CaO miktarının düşürüldüğü kompozisyonlarda Na_2O miktarının düşürüldüğü kompozisyonlarda da olduğu gibi MgO miktarının artışının renk değerlerine belirgin bir etkisi olmamıştır. ZnO miktarının artışı a^* değerini artırarak daha kıvılcık- sarı bir ton elde edilmiştir. opak sır sisteminde BaO miktarının artışı b^* değerini yani sarılığı artırmıştır. 3.NC/M, 3.NC/Z ve 3.NC/B kodlu kompozisyonlar incelendiğinde tümünde b^* değeri artmıştır. Sarı renk için kuvars kristal şiddetinin düştüğü tüm kompozisyonlarda b^* değeri artmış, sistemde ZnO bulunması a^* değerini artırmıştır.

6.4.4. Pembe pigment

Eski zamanlarda pembe pigmentlerin kullanımı çok yaygın değildi, çünkü kırmızı renk kullanılıyordu ve bundan pembe tonlar elde ediliyordu. Pembe renk, CIE $L^*a^*b^*$ sisteminde yüksek a^* ve düşük b^* değerlerine sahip olmasıyla karakterize edilir. Kırmızı pigment olarak kullanılan en yaygın bileşik hematittir. Kullanılan bir diğer kırmızı

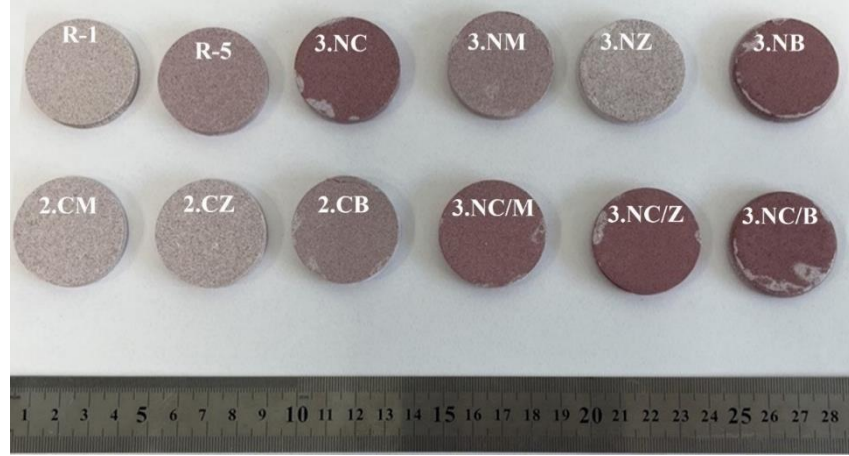
pigment ise zinober (HgS) idi. Bu pigmentler alçıtaşı, kalsiyum karbonat ya da kaolinit ile karıştırılarak pembe tonlar elde edilmiştir [71]. Daha sonra, 18. yüzyılda liken mürekkebinin çıkarmak için bir prosedür geliştirilmiş, mürekkep veya pigment olarak kullanılabilen ve rengi kırmızıdan pembeye kadar değişen “cudbear” malzemesi elde edilmiştir [72]. Günümüzde pembe pigment, özellikle Sn ve Cr içeren çok çeşitli bileşimlerle elde edilebilmektedir. Endüstride en çok kullanılan pigmentler karmin olarak bilinen malayait ($\text{Ca}(\text{Sn},\text{Cr})\text{SiO}_5$) ve mercan olarak bilinen demir zirkonattır ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZrSiO}_4$), çünkü her biri farklı bir pembe renk tonu sağlar. Karmin, yüksek kalitede elde edilmesi zor olan mercan pigmentine göre daha kolay üretilmektedir. Seramik endüstrisinde pembe, mor ve kırmızı renk tonlarını elde etmek için malayait yapılı inorganik pigmentler kullanılmaktadır. Bu pigment türü $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-CaO-SiO}_2$ bileşiminden oluşur ve herhangi bir kadmiyum içeriği olmadan kırmızımsı tonlar sağlar [3]. Malayait, allokromatik pigment ailesine aittir ve renk, renksiz bir matris içinde bulunan bir dopanttan kaynaklanır. Krom, Cr(III) formunda oktahedral yapıya girmesi nedeniyle renk gelişiminden sorumludur [73].

Tez çalışmasında kullanılan mürekkep kurutulup pigmente XRF ve XRD analizleri yapıldığında pembe pigmentin malayait yapıya sahip olduğu, yüksek oranda SnO_2 , SiO_2 ve CaO içerdiği tespit edilmiştir.

Tablo 6.13. Pembe mürekkepte kullanılan pigmentin XRF analizi

	SnO_2	SiO_2	CaO	Cr_2O_3	K_2O	Al_2O_3
Pembe Pigment	41.86	38.23	16.76	0.97	0.44	0.40

Pembe mürekkepte kullanılan pigment ile hazırlanmış peletlerin pişirildikten sonraki görüntüleri Şekil 6.22 ‘de verilmiştir.



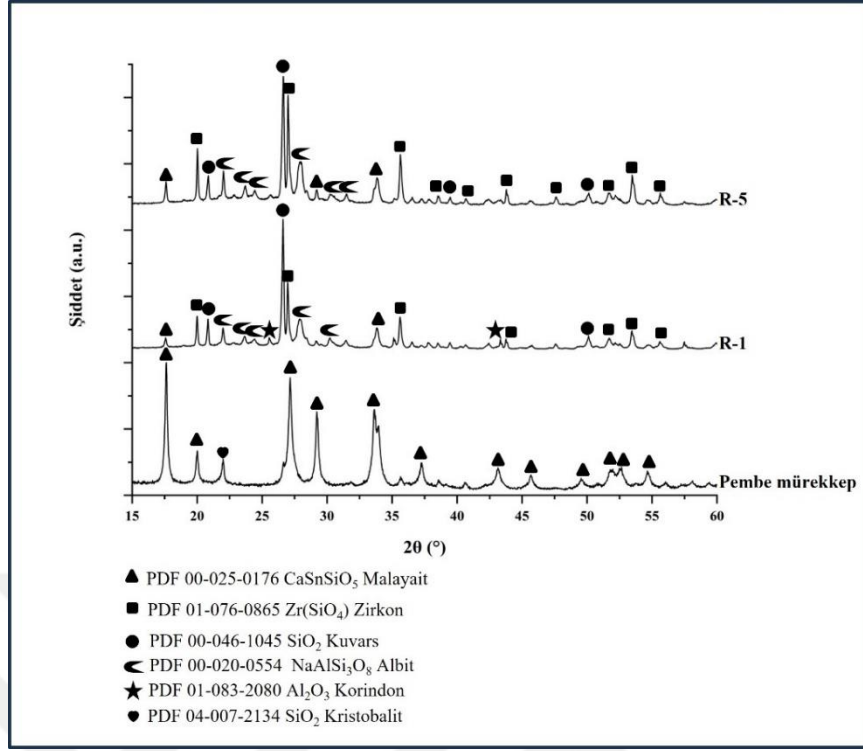
Şekil 6.22. Pembe pigment ile etkileşimi incelenen sır kompozisyonlarının peletleri

Peletlerin renk değeri ölçümleri Tablo 6.14’te verilmiştir.

Tablo 6.14. Pembe pigment ile etkileşimi incelenen sır kompozisyonlarının renk ölçümleri

	R-1	R-5	3.NC	3.NM	3.NZ	3.NB	2.CM	2.CZ	2.CB	3.NC/M	3.NC/Z	3.NC/B
L*	79.3	74.3	66.47	74.4	80.18	64.75	79.20	78.54	74.11	65.49	68.14	64.79
a*	4.55	8.7	14.5	8.95	4.44	14.78	4.49	5.08	8.77	14.23	14.33	15.30
b*	1.88	0.25	0.22	0.07	0.10	0.49	1.08	0.79	0.49	0.18	-0.04	0.45

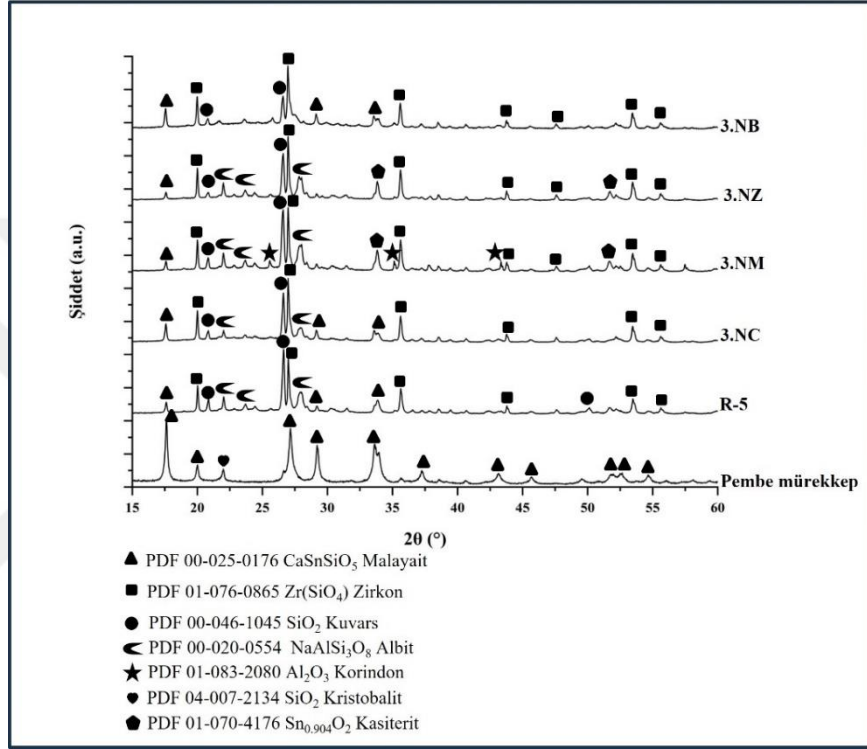
R-1 kompozisyonunda R-5 kompozisyonuna geçilirken Na_2O miktarının azalması CaO miktarının artışı ile kuvars kristal şiddeti düşmüş, malayait kristal şiddeti artmıştır. Malayait kristal şiddetinin artışı ile Tablo 6.14’teki renk değerleri incelendiğinde a^* değerinin arttığı, b^* değerinin düştüğü için pembeliğin arttığı görülmektedir.



Şekil 6.23. Grup-1 XRD analizi

R-5 kompozisyonun standart olarak seçildiği ve CaO miktarının artırılarak geliştirildiği 3.NC kompozisyonunda R-1’den R-5 kompozisyonunda geçişte de görülen kuvars kristal şiddeti azalmış, malayait kristal şiddeti artmıştır. a^* değeri artmış, b^* değeri düşmüş pembelik artmıştır. 3.NM ve 3.NZ kompozisyonlarında R-1, R-5 ve 3.NC kompozisyonunda gözlemlenmeyen kasiterit (SnO_2) fazı tespit edilmiştir. Bu durum, pişirim sıcaklığının MgO’nun 3.NM kompozisyonunda modifiye etme görevi için yüksek olduğu ve kompozisyonu flux hale getirmesi ile açıklanabilir. MgO miktarındaki artışın azalan viskozite ile hammaddelerin çözünmesine neden olduğu bilinmektedir. MgO bu kompozisyonda, pigment yapısındaki malayait fazını bozmuş ve sadece kasiterit fazının oluşmasına neden olmuş olabilir. Ayrıca literatürde Cr_2O_3 katkılı cassiterite pigmentleri düşük a^* ve b^* değerleri ile menekşe rengi verdiği bilinmektedir. Şekil 29 ve Tablo 16’de görüldüğü üzere 3.NM kompozisyonunun renk değerleri incelendiğinde a^* ve b^* değerlerinin düştüğü, morumsu bir renk oluştuğu görülmektedir [74, 75]. 3.NZ kompozisyonunda ZnO varlığı a^* değerini pembeliği düşürmüştür. ZnO’nun pembe rengi düşürmesi literatürde camın viskozitesinin nispeten düşük olması ve özellikle camdaki ZnO’nun pigmentten ekstrakte edilen Cr_2O_3 ile birleşmesinden kaynaklanan çinko-krom spinelin çekirdeklenmesini ve kristal büyümesini teşvik etme eğiliminde

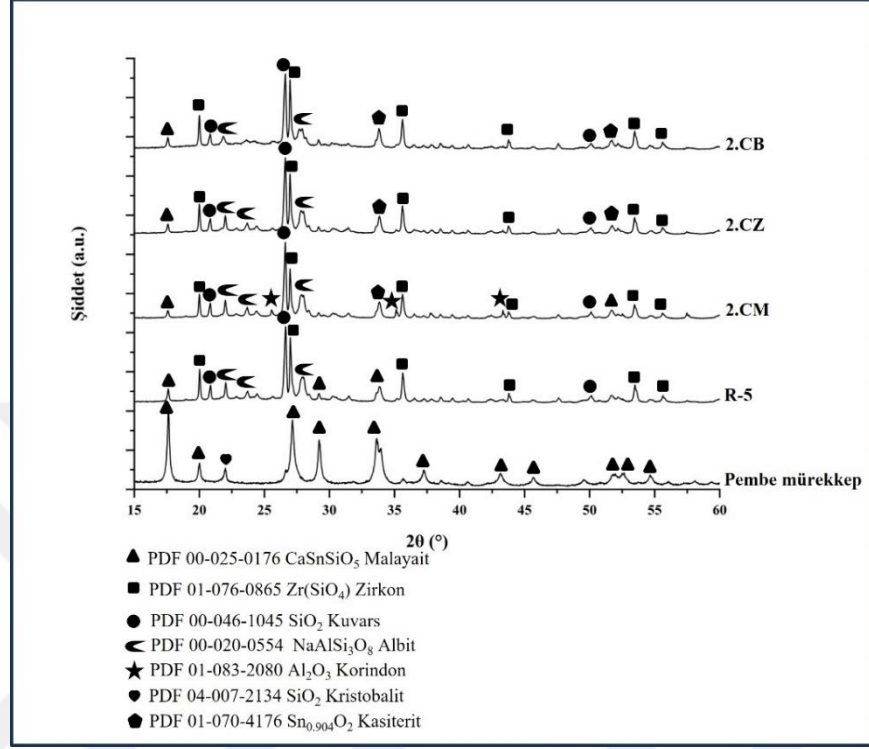
olmasıyla açıklanmaktadır. Eğer sır herhangi bir çinko oksit içeriyorsa, çinko spinel oluşumu meydana gelir ve pembelik azalır [30,76]. 3.NZ kompozisyonunda malayait fazı yoktur, bu durum Çinko oksit oranı yüksek ZnO içeren sırlarda Malayait fazının stabil olmaması ile açıklanabilir. 3.NB kompozisyonunda BaO varlığı ile malayait kristal şiddeti, a^* değeri ve pembelik artmıştır.



Şekil 6.24. Grup-2 XRD analizi

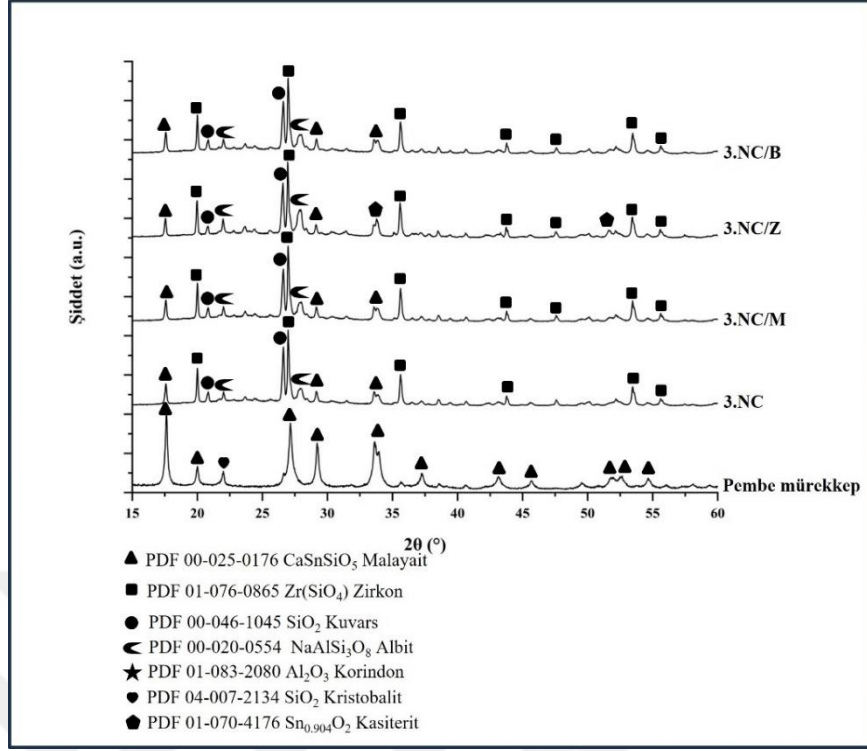
2.CM ve 2.CZ kompozisyonların da 3.NM ve 3.NZ kompozisyonları ile benzer şekilde kasiterit fazı oluşmuştur, malayait faz şiddeti CaO miktarının azalması ile düşmüştür. Renk değerleri incelendiğinde pembelik 3.NM ve 3.NZ kompozisyonlarına göre daha fazla düşmüştür. CaO miktarının azalması pembeliği doğrudan etkilemiştir. 2.CB kompozisyonunda Malayait kristal şiddeti R-5 kompozisyonuna göre düşmüştür, renk değerleri benzerdir. Baryumca zengin, kalsiyumca fakir olan sırlarda pembe pigmentin Pabstite ($\text{BaSnSi}_3\text{O}_9$) yapısı oluşturduğu için pembe rengi olumsuz etkilediği bilinmektedir [4, 77]. 3.NB ve 2.CB kompozisyonunda pabstite yapısı tespit edilmemiştir. 3.NB kompozisyonunda CaO miktarı BaO miktarından daha yüksek olduğu için pabstite yapısı oluşumunu engelleyerek pembe renk şiddetini artırmıştır. 2.CB kompozisyonunda

ise CaO miktarının düşüşü ile baryum içerikli diğer sırlara göre pembe renk şiddetinin azaldığı açıkça görülmektedir.



Şekil 6.25. Grup-3 XRD analizi

3.NC kompozisyonu üzerinden geliştirilen 3.NC/M kompozisyonunda 3.NM kompozisyonundaki gibi kasiterit fazı tespit edilmemiştir, malayait kristal şiddeti ve renk değerleri 3.NC ile benzerdir. 3.NC/Z kompozisyonunda kasiterit fazı tespit edilmiştir ancak CaO miktarının yüksek olması nedeniyle malayait kristal şiddeti 3.NZ ve 2.CZ aksine standart ile benzerdir. Pembe renk şiddeti, ZnO olmasına rağmen CaO miktarı yüksek olduğu için düşmemiştir. 3.NC/B kompozisyonunda CaO miktarının yüksek olması ve opak sırt sisteminde BaO bulunması malayait kristal şiddetini artırmıştır, pembe renk şiddeti en yüksek olan kompozisyonudur.



Şekil 6.26. Grup-4 XRD analizi

Pembe renk için genel değerlendirme yapıldığında;

CaO miktarındaki artışın, malayait kristal şiddetini artırdığı ve renk değerlerinde pembeliği artırdığı gözlemlenmiştir. MgO ve ZnO'nun opak sır sisteminde bulunması pigment yapısını deforme ederek kasiterit fazı oluşturduğu ve pembe renk şiddetini düşürdüğü tespit edilmiştir. BaO varlığı CaO açısından zengin olan kompozisyonlarda pembe renk şiddetini artırmıştır.

6.4.5. Siyah pigment

İnorganik siyah pigmentler seramik endüstrisinde hem sırlar hem de seramik bünyeler için renklendirici olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [78]. Seramik endüstrisinde kullanılan pigmentlerin yaklaşık %25'i siyahtır ve bunlar hematit ve spinel olmak üzere iki ana kristal yapıdan elde edilir. Ticari siyah pigmentler daha yüksek stabilitesi nedeniyle spinel yapısına sahiptir ve demir-kobalt-kromit (Fe,Co)(Fe,Cr)₂O₄ ve krom-demir-nikel (Ni,Fe)(Fe,Cr)₂O₄ siyah spinellerinden elde edilir [79, 80]. Demir oksit ve krom oksit karışımından 1000 °C'nin üzerinde kalsinasyonla sentezlenir. Siyah

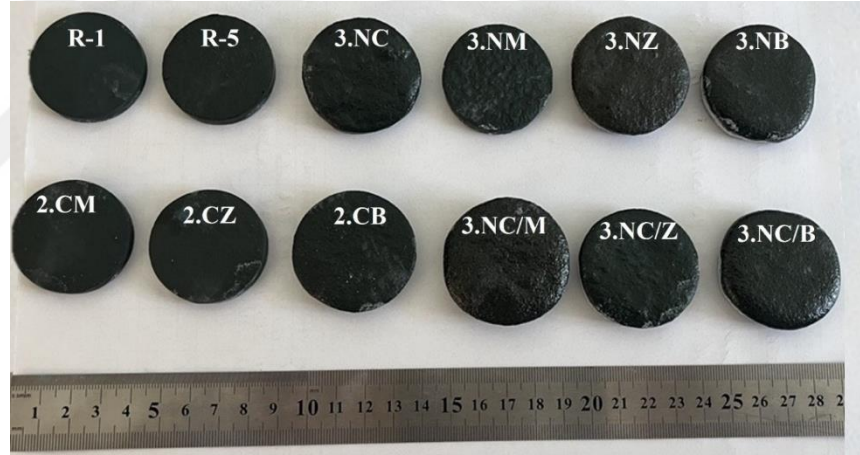
pigmentlerin bazıları demir ve kromla birlikte kobalt, manganez, nikel veya bakır oksitleri içerir.

Siyah mürekkep kurutulup XRF ve XRD analizi yapılmıştır. XRF analizi tez çalışmasında kullanılan pigmentin yüksek oranda Cr_2O_3 ve CoO yanı sıra Fe_2O_3 ve NiO içerdiği tespit edilmiştir.

Tablo 6.15. Siyah mürekkepte kullanılan pigmentin XRF analizi

	Cr_2O_3	CoO	Fe_2O_3	NiO	Al_2O_3	MnO	SiO_2	ZrO_2
Siyah Pigment	39.16	31.23	8.51	7.53	5.98	5.00	1.20	0.75

Siyah mürekkepte kullanılan pigment ile hazırlanmış peletlerin pişirildikten sonraki görüntüleri Şekil 6.27 'de verilmiştir.



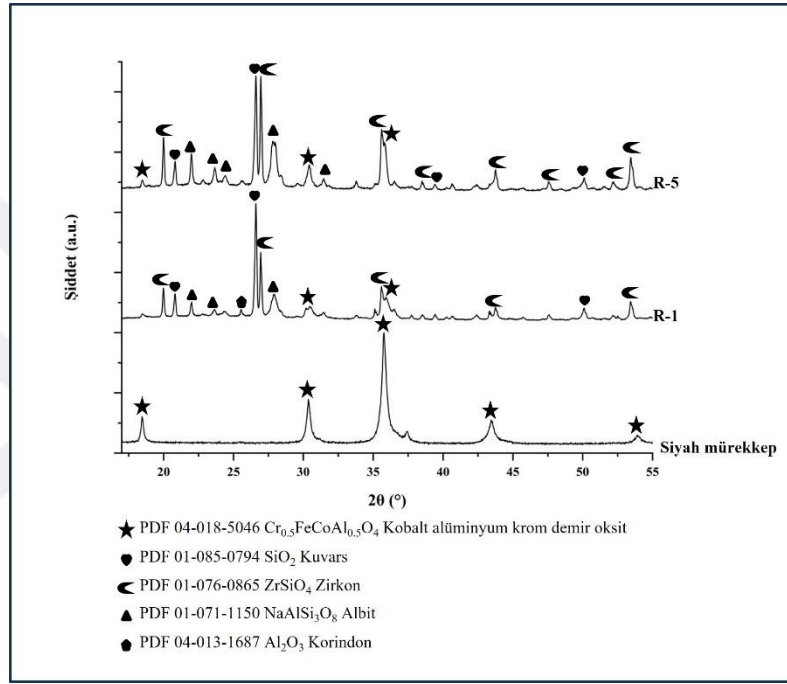
Şekil 6.27. Siyah pigment ile etkileşimi incelenen sır kompozisyonlarının peletleri

Peletlerin renk değeri ölçümleri Tablo 6.16'da verilmiştir.

Tablo 6.16. Siyah pigment ile etkileşimi incelenen sır kompozisyonlarının renk ölçümleri

	R-1	R-5	3.NC	3.NM	3.NZ	3.NB	2.CM	2.CZ	2.CB	3.NC/M	3.NC/Z	3.NC/B
L*	48.5	48.18	46.12	48.2	48.7	48.47	49.3	46.58	48.35	48.05	48.65	48.8
a*	-2.7	-1.9	-1.41	-2.3	-1.02	-1.62	-2.3	-1.75	-1.85	-2.05	-1.27	-1.6
b*	0.72	1.21	1.33	1.27	2.3	1.30	0.85	1.56	1.25	1.18	1.66	1.16

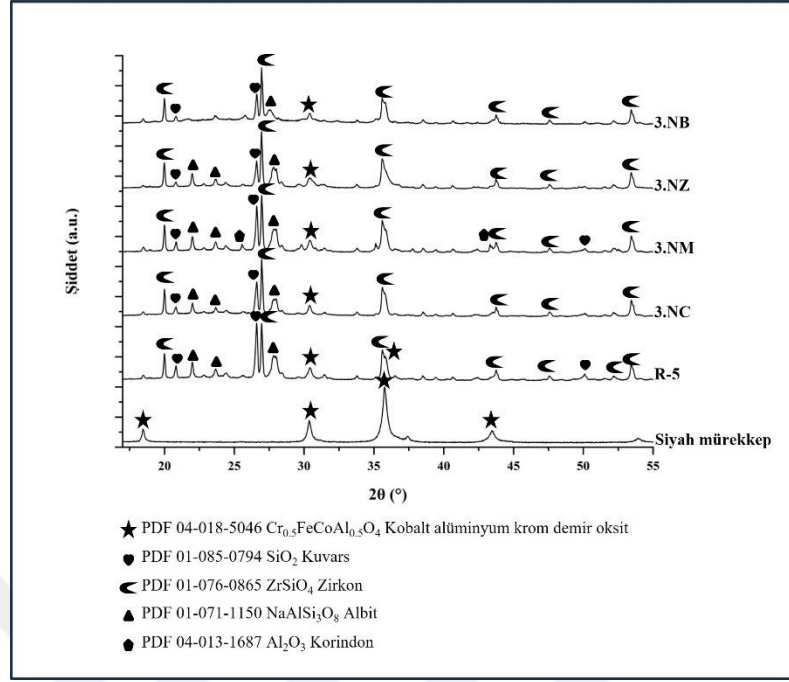
XRD analizinde görüldüğü üzere siyah mürekkepte kullanılan pigment kobalt alüminyum krom demir oksit kristalini içermektedir. R-1 ve R-5 kompozisyonu karşılaştırıldığında, R-5 kompozisyonundaki CaO miktarının artışı kuvars ve albit kristallerinin şiddetini düşürmüş, kobalt alüminyum krom demir oksit kristal şiddetini artırmıştır. Kobalt alüminyum krom demir oksit kristalinin şiddetinin artışı ile siyah mürekkep içeren opak sır numunesinin a^* ve b^* değerleri artmıştır.



Şekil 6.28. Grup-1 XRD analizi

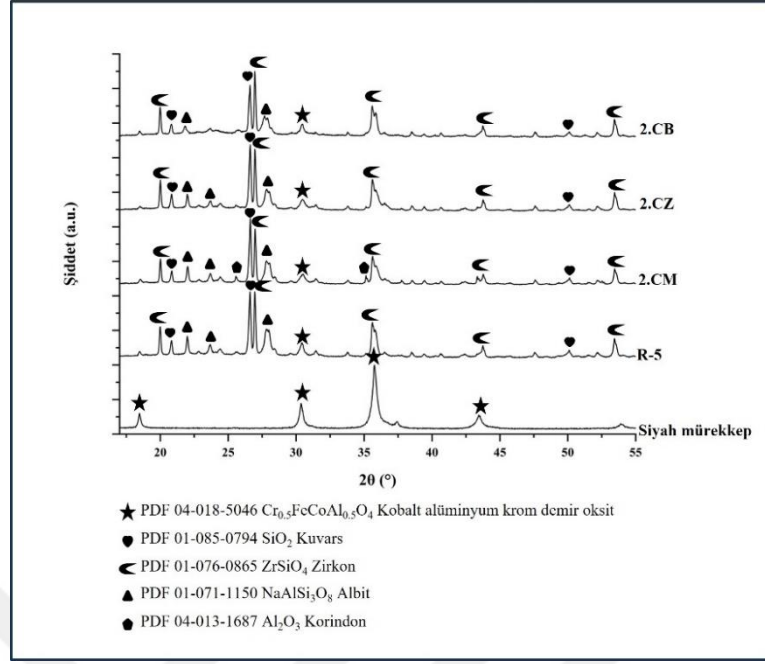
CaO miktarının artırıldığı 3.NC kompozisyonunda kuvars kristal pik şiddeti azalmış, kobalt alüminyum krom demir oksit kristalinin şiddetinde belirgin bir fark olmamıştır. Renk değerleri incelendiğinde L^* değeri düşmüş, a^* ve b^* değerleri artmıştır.

3.NM ve 3.NZ kompozisyonlarında kuvars ve kobalt alüminyum krom demir oksit kristal şiddetleri düşmüştür. Renk değerleri incelendiğinde R-1 kompozisyonuna göre her iki kompozisyonda da a^* değeri artmış daha kıvıll bir ton elde edilmiştir. Literatürde Zn ve Mg'nin pigment kristallerine yayıldığı ve rengin siyahtan kahverengiye değişmesi ile ilgili çalışma mevcuttur. XRD analizinde ZnO ve MgO içeren herhangi bir kristal tespit edilememesi de bu çalışmayı destekler niteliktedir [79, 81, 82]. 3.NB kompozisyonunda kuvars, zirkon kristal şiddetleri azalmış, diğer kompozisyonlardan farklı olarak sanidine oluşmuştur. Renk değerleri incelendiğinde a^* ve b^* değerleri az da olsa artmıştır.



Şekil 6.29. Grup-2 XRD analizi

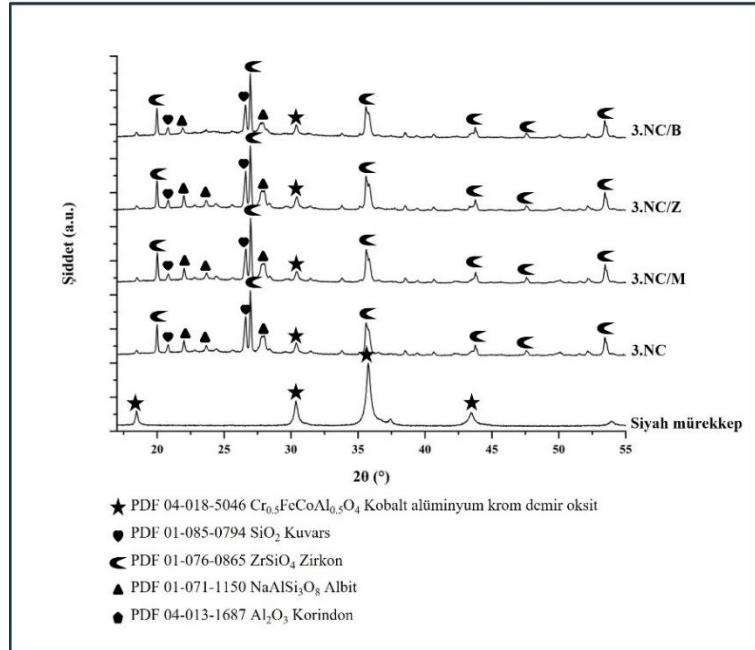
2.CM ve 2.CZ kompozisyonlarında da 3.NM ve 3.NZ ile benzer olarak kobalt alüminyum krom demir oksit kristalinin şiddeti düşmüş, R-1 kompozisyonuna göre a^* değeri artmıştır. 2.CB kompozisyonunda kuvars, albit ve kobalt alüminyum krom demir oksit kristal şiddetleri azalmıştır. Renk olarak incelendiğinde belirgin bir fark görülmemiştir.



Şekil 6.30. Grup-3 XRD analizi

3.NC/M ve 3.NC/Z kompozisyonlarında kuvars kristal şiddeti azalmıştır. Renk değerleri incelendiğinde R-1 başlangıç sır kompozisyonuna göre a^* değerleri artmıştır.

3.NC/B kompozisyonunda zirkon, kuvars ve kobalt alüminyum krom demir oksit kristal şiddetleri azalmıştır. Renk değerleri incelendiğinde L^* ve b^* değerini artırmıştır.



Şekil 6.31. Grup-4 XRD analizi

Siyah renk için genel bir değerlendirme yapıldığında opak sır sisteminde Na_2O miktarının azaldığı CaO miktarının arttığı kompozisyonlarda kuvars kristal şiddeti ve L^* değeri düşmüştür, a^* , b^* değerleri ve kobalt alüminyum krom demir oksit kristalinin şiddeti artmıştır. CaO miktarının düşürüldüğü kompozisyonlarda kobalt alüminyum krom demir oksit kristalinin şiddeti azalmıştır. MgO ve ZnO bulunması kompozisyonlarda a^* değerini artırdığı için daha kıvılcı- siyah tonlar elde edilmiştir. BaO varlığının siyah renge belirgin bir etkisi olmamıştır, sistemde alkali- toprak alkali miktarının değişmesi de bu durumu etkilememiştir. En şiddetli siyah renk 3.NC kompozisyonunda elde edilmiştir. Şekil 34'teki siyah renkli pigment eklenmiş sır peletleri incelendiğinde R-1, R-5, 2.CM, 2.CZ kompozisyonları hariç tüm kompozisyonlarda fazla pişirim sebepli kaynamalar tespit edilmiştir. Demir oksidin seramik bünyelerde güçlü ergitici özelliğe sahip olduğu bilinmektedir [83]. Yapılan bir çalışmada seramik bünyeye siyah pigment ilavesi ile Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 'ün aynı sıcaklıkta pişirilen standart sıra göre gözeneklilik miktarını düşürdüğü, küçülme miktarını artırdığı tespit edilmiştir [84]. Siyah pigmentteki demir oksit ve krom oksit Şekil 11 ve Şekil 13'teki ısı mikroskobu analizi de göz önünde bulundurulduğunda daha refrakter olan sırlarda ergiticilik davranışı göstermemiş ancak yumuşak olan sırlarda kaynama davranışına neden olmuştur.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Ticari bir seramik yer karosu opak sır kompozisyonu baz alınarak Seger formülasyonu ile farklı oksit kompozisyona sahip opak sır kompozisyonları geliştirilmiştir. Geliştirilen kompozisyonlarda belirlenen oksit gruplar kademeli olarak düşürülmüş ve artırılmıştır. Kompozisyon değişiminin dijital baskı yönetiminde kullanılan mürekkeplerin renk şiddetine ve tonalitesine olan etkisi incelenmiştir. Seçilen kompozisyonların sıcaklık karşısındaki davranışı ve kristal yapı incelemeleri yapılmıştır. Yapılan çalışmanın sonuçları aşağıda özetlenmiştir,

- Opak sır kompozisyonunda kompozisyonların sahip olduğu oksit grup ve miktarlarına bağlı olarak dijital renklerdeki şiddet ve tonaliteyi doğrudan etkilediği gözlemlenmiştir.
- Kahve rengin incelendiği kompozisyonlarda ZnO bulunması çinko krom demir oksit şiddetini ve a^* değerini artırdığı için daha şiddetli kahve tonları elde edilmesini sağlamıştır. Ancak ZnO bulunan tüm kompozisyonlarda a^* değeri artmamıştır. CaO ve Na₂O'nun birlikte bulunduğu 3.NZ ve 3.NC/Z kompozisyonlarında en şiddetli kahve tonu elde edilmiştir. Yani şiddetli bir kahve tonu için opak sıranın belirlenen miktarda Na₂O ve CaO içermesi gereklidir.
- Mavi renk gelişiminin incelendiği kompozisyonların hiçbirinde pigment yapısında bulunan Kobalt silikat (CO₂SiO₄), olivine yapısına rastlanmamıştır. Kobalt silikat, kobalt alüminaya göre daha kararsız olduğu için kompozisyonlarda çözünmüştür.
- Mavi renkte CaO miktarının düşürüldüğü tüm kompozisyonlarda a^* değeri düştüğü için yeşil- mavi bir ton elde edilmiştir. MgO içeren tüm kompozisyonlarda a^* değeri artmıştır. BaO varlığı sistemde, Na₂O ve CaO'nun birlikte bulunduğu 3.NB ve 3.NC/B kompozisyonlarında şiddetli kırmızı- mavi tonu oluşturmuştur.
- Sarı renk gelişimi incelendiğinde kuvars kristal şiddetinin düştüğü tüm kompozisyonlarda b^* değeri ve sarı renk şiddeti artmış, sistemde ZnO bulunması a^* değerini artırmıştır.

- Pembe renk gelişimi incelendiğinde CaO miktarının artırıldığı kompozisyonlarda malayait kristal şiddetinin artışına bağlı olarak a^* değeri ve pembeliğin arttığı, MgO ve ZnO'nun opak sır sisteminde bulunması pigment yapısını deforme ederek kasiterit fazı oluşturduğu ve pembe renk şiddetini düşürdüğü tespit edilmiştir. BaO varlığı yalnızca CaO açısından zengin olan kompozisyonlarda pembe renk şiddetini artırmıştır.
- Siyah renk gelişimi incelendiğinde MgO ve ZnO bulunması kompozisyonlarda a^* değerini artırdığı için daha kırmızı- siyah tonlar elde edilmiştir.
- Siyah pigmentteki demir oksit ve krom oksit refrakter olan sırlarda ergiticilik davranışı göstermemiş ancak yumuşak olan sırlarda kaynama davranışına neden olmuştur.
- 3.NC kompozisyonunda çinko oksit içermeyen kırmızı tonlarda ve güçlü tonaliteye sahip renkler elde edilmiştir.
- Geliştirilen kompozisyonlarda en yüksek renk şiddeti 3.NC kompozisyonunda elde edilmiştir.

7.2. Öneriler

- Sır kompozisyonlarındaki renk değişimleri farklı sinterleme sıcaklıklarında incelenebilir.
- Kompozisyon değişiminin dijital renklere olan etkisi deney tasarımı metoduyla incelenebilir.
- Farklı frit kompozisyonları opak sır sistemine dahil edilerek, oksit miktarları olarak benzer ancak frit miktarlarının farklı olduğu kompozisyonlardaki renk gelişimleri incelenebilir.
- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının renk tonalitesine olan etkisi daha detaylı araştırılabilir.
- Deney tasarımı programları kullanılarak, çıkan sonuçlar daha sistematik ve grafik gösterimlerinden faydalanılarak açıklanabilir.
- Farklı pişirim sıcaklıklarının renk tonalitelerine olan etkisi incelenip, farklı sıcaklık aralıklarında hangi oksit kombinasyonlarının daha stabil sonuçlar verdiği araştırılabilir.

- Her oksit bileşigi için renk profilleri çıkarılıp, yapay zeka (AI) yardımıyla modellenip istenen renk tonlarına en yakın kompozisyonlar oluşturulabilir.



KAYNAKÇA

- [1] Amorós, J.L., Moreno, A., Blasco, E., Pérez, J.J., Navarro, S. ve Reverter, S. (2019). Inkjet technology for ceramic products. Influence of some process variables on ink penetration. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 16 (6), 2153-2160.
- [2] Derby, B. (2015). Additive manufacture of ceramics components by inkjet printing. *Engineering*, 1(1), 113-123.
- [3] Lee, H. S. ve Lee, B. H. (2008). Colouring effect of malayaite formation and synthesis sphene-pink pigment. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 46 (6), 615-620.
- [4] Harisanov, V., Pavlov, R. S., Marinova, I. T., Kozhukharov, V. ve Carda, J. B. (2003). Influence of crystallinity on chromatic parameters of enamels coloured with malayaite pink pigments. *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (3), 429-435.
- [5] Yoleri, H. ve Öztürk, Ş. (2023). Seramik tekniklerinin kökeni. *Yedi: Sanat, Tasarım ve Bilim Dergisi*, 30, 57- 70.
- [6] Arcasoy, A. (1983). Seramik Teknolojisi. *İstanbul: Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi*.
- [7] Okumuş, H. (2018). Geçmişte ve günümüzde seramiğin kullanım alanları. *Journal of Awareness*, 3, Özel, 1-14.
- [8] Canikoğlu, N. (2019). ZnO ilavesinin magnezyum alüminat spinel'in özelliklerine etkisi. *Politeknik Dergisi*, 22 (3), 749-755.
- [9] Cengiz, Ö. (2011). *Monoporoz (monoposa) duvar karolarının pişirim koşullarının geliştirilmesi*. Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [10] Anonim, *Sacmi floor tile technology*. 2007.
- [11] Akdoğan, E., Büyüktepe, Y. ve Ercioğlu Akdoğan, N. (2017). Yer karosu uygulamaları için konya bölgesinden (türkiye) temin edilen kil minerallerinin zenginleştirilmesi ve karakterizasyonuna genel bir bakış. *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6 (1), 68-77.

- [12] Cengiz, Ö. ve Kara, A. (2009). Tek pişirim duvar karosu bünyelerinde borik asit ilavesinin sinterleme davranışına etkileri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 9 (3), 29-35.
- [13] Ercioğlu Akdoğan, N. ve Ubay, E. (2022). pişirime uygun duvar karosu üretiminde şeker sanayii atıklarının değerlendirilmesi. *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 5 (2), 66-74.
- [14] Amorós, J., Orts, M. J., Mestre, S., García-Ten, J. ve Feliu, C. (2010). Porous single-fired wall tile bodies: influence of quartz particle size on tile properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 17-28.
- [15] Elçi, H. (2016). Utilisation of crushed floor and wall tile wastes as aggregate in concrete production. *Journal of Cleaner Production*, 112 (1), 742-752.
- [16] Karbassi, M. ve Pahlavani, M. (2017). Optimization of engobe compositions for ceramic tiles. *1st Iran Congress on Industrial Applications of Advanced Materials and Manufacturing*'da sunulan bildiri, https://www.researchgate.net/publication/329390024_optimization_of_engobe_compositions_for_ceramic_tiles (Erişim tarihi: 10.09.2024).
- [17] Çırpın, A. ve Yakar, E. (2020). Developing novel materials to increase opacity performance of the CaO- Al₂O₃-SiO₂ system in ceramic coatings. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5 (2), 233-242.
- [18] Moreno, A., Bou, E., Cabrera, M.J. ve Quereda, P. (1998). Zirconium silicate opacification mechanism in ceramic engobes. *Qualicer'98*'de sunulan bildiri, <https://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/9822080e.pdf> (Erişim tarihi: 11.09.2024).
- [19] Dal Bó, M., Michael Bernardin, A. ve Hotza, D. (2014). Formulation of ceramic engobes with recycled glass using mixture design. *Journal of Cleaner Production*, 69, 243-24.
- [20] Karmakar, B. (2017). Functional Glass-Ceramics. B. Karmakar (Editör), *Functional Glasses and Glass-Ceramics* içinde (s. 119-208). Butterworth: Heinemann.
- [21] Kartal, A. (1998). *Sır ve Sırlama Tekniği*. Ankara: Çizgi Matbaacılık.
- [22] J.H. Kim, H.G. Noh, U.S. Kim, W.S. Cho, J.H. Choi, Y.O. Lee, Recent advances in the ink-jet printing ceramic tile using colorant ceramic-ink, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 50 (2013) 498–503.

- [23] Gölpek, Ş. M. (2002). *Monoporoza fritlerinin maliyetlerinin azaltılması. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi*. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [24] Ferrari, G., & Zannini, P. (2016). Thermal behavior of vehicles and digital inks for inkjet decoration of ceramic tiles. *Thermochimica Acta*, 639, 41–46.
- [25] Romanosoglou, C., Alexandridis, T., Tsapoga, M., Papaioannoy, E. ve Karadimas, N. (2010). Glaze calculation software based on the seger method with recipe mixing utilities, limit formulas and toxicity measurements. *Proceedings of the 9th WSEAS International Conference on Software Engineering, Parallel and Distributed Systems*'de sunulan bildiri, https://www.researchgate.net/publication/261860212_Glaze_calculation_software_based_on_the_Seger_method_with_recipe_mixing_utilities_limit_formulas_and_toxicity_measurements (Erişim tarihi: 10.07.2024).
- [26] Hall, F. P. (2006). Influence of chemical composition on physical properties of glazes. *Journal of the American Ceramic Society*, 13(3), 182-199.
- [27] Liu, C., Lu, J. ve Zhou, J. (2024). Effect of MgO addition on the structural evolution, crystallization and properties of self-glazed ceramics sintered from granite sludge. *Ceramics International*, 50(19), 35441-35448.
- [28] Yekta, B. E., Alizadeh, P. ve Rezazadeh, L. (2006). Floor tile glass-ceramic glaze for improvement of glaze surface properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(16), 3809-3812.
- [29] Partyka, J. ve Leśniak, M. (2016). Preparation of glass-ceramic glazes in the SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO-K₂O-Na₂O-ZnO system by variable content of ZnO. *Ceramics International*, 42(7), 8513-8524.
- [30] Yongvanich, N., Chanthanan, C., Ruennarong, N. ve Suwanna, N. (2018). Stability of malayaite pigments in high-ZnO ceramic glazes. *Key Engineering Materials*, 774, 90-94.
- [31] Kaplan, A. E. ve Binal, G. (2017). Vitrikiye seramik beyaz opak sırlarda zirkonyum silikat miktarının azaltılması. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 4(1), 1-8.
- [32] Çavaş, M. (2003). *Diopsit esaslı porselen seramikler*. Yüksek lisans tezi, Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [33] Taçyıldız, E. (2015). Alümina - silis miktar ve oranının sır özelliklerine etkileri. *Yıldız Journal of Art and Design*, 2(1), 19-25.

- [34] Köroğlu, L., Pekşen, C., İnce, M. ve Ayas, E. (2023). Bor türevi atığı katkılı şeffaf sırların seramik bünyeler üzerine uygulanması. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 37(4), 1031-1038.
- [35] Örgünay, G. (2014). *Overglazed decorations on the porcelain surfaces*. Sanatta Yeterlik, İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi, Güzel Sanatlar Enstitüsü.
- [36] Savaş, F. (2023). 1980'den günümüze türk seramik karo endüstrisinde duvar ve yer karosu tasarımlarının incelenmesi. *Uluslararası İnsan ve Sanat Araştırmaları Dergisi*, 7(3), 241-255.
- [37] Okutur, F. E. (2017). Çağdaş Türk seramik karolarında tarihselci yaklaşım üzerine bir değerlendirme. *Art - Sanat*, 8, 485-498.
- [38] Dondi, M., Raimondo, M. ve Chiara, Z. (2014). Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification. *Applied Clay Science*, 96, 1-10.
- [39] Rincón, J. ve Romero, M. (2012). Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: A review. *Journal of Materials Science*, 47, 553-582.
- [40] Karasu, B., Karabulut, D., Biçer, A., Varol, U. ve Oytaç, Z. E. (2020). Seramik sektöründe ink-jet dekorasyon uygulamaları. *El-Cezerî Journal of Science and Engineering*, 6(3), 691-711.
- [41] Moreno, A., Bou, E., Cabrera, M.J. ve Quereda, P. (1998). Zirconium silicate opacification mechanism in ceramic engobes. *Qualicer'98'de sunulan bildiri*, <https://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/9822080e.pdf>, (Erişim tarihi: 11.10.2024).
- [42] Poudel, A. (2010). Inkjet printing-process and its applications. *Advanced Materials*, 22(6), 673-685.
- [43] KoçaÖzeskici, Ş., Avcıoğlu, C., & Nükte, M. (2019). Inkjet dijital baskı teknolojisi ile deneysel seramik karo tasarımı ve uygulaması. *Dumlupınar Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, Ahmet Yakupoğlu Anısına Şehir, Sanat ve Tasarım Özel Sayısı, 67-80.
- [44] Sanz, V., Reig, Y., Feliu, C., Bautista, Y., Ribes, C., & Edwards-Schachter, M. (2012). Technical evolution of ceramic tile printing. *Journal of Imaging Science Technology*, 56(5), 401-407.
- [45] Acharjee, N., Ganguly, S., Sarangi, B., & Srivastava, A. K. (2023). A review of various ceramic pigment preparation and characterization methodologies for applications. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 56(10), 303-323.

- [46] Güner Döğeroğlu, Ş. (2001). *Yer ve duvar karosu sırlarında pigmentlerin kararlılığı üzerine araştırmalar*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
- [47] Moreno, A., Bou, E., Cabrera, M.J. ve Quereda, P. (1998). Zirconium silicate opacification mechanism in ceramic engobes. *Qualicer'98*'de sunulan bildiri, <https://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/9822080e.pdf>, (Erişim tarihi: 14.10.2024).
- [48] Ardit, M., Molinari, C., Verucchi, D., Tintorri, A., Migliori, M., Toschi, T., Conte, S., Zanelli, C., Cruciani, G., & Dondi, M. (2023). Microstructure and phase evolution of micronized ceramic colorants from a pilot plant for inks production. *Ceramics International*, 49(3), 882–893.
- [49] Şahinbaşkan, T. (2007). Renk evren modellerinin matbaacılık sektöründeki kullanım alanları. *II. Uluslararası Matbaa Teknolojileri Sempozyumu*'nda sunulan bildiri, https://cdn.istanbul.edu.tr/FileHandler2.ashx?f=sem2_35.pdf, (Erişim tarihi: 14.10.2024).
- [50] Altay, B.N. (2010). *Dijital Baskı Sisteminde Kullanılan Baskıaltı Malzemelerinin Renk Evrenine Etkisinin Tespiti*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: Marmara Üniversitesi.
- [51] Choudhury, A.K.R. (2014). Colour and Appearance Attributes. A. R. Hunter (Ed.), *Principles of Colour and Appearance Measurement* içinde (s.103-143). Cambridge: Elsevier.
- [52] Scholze, H. (1962). Influence of viscosity and surface tension on hot-stage microscopy measurements on glasses. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 391, 63-68.
- [53] Montanari, F., Boschetti, C., Miselli, P., Hanuskova, M., Baraldi, P., & Leonelli, C. (2013). Application of heating microscopy on sintering and melting behaviour of natural sands of archaeological interest. *Ceramics - Silikáty*, 57(3), 258-264.
- [54] Escardino, A., Mestre, S., Carlos, F., Jodar, P., & Daz, L. (2002). Stability of (Cr)Ca.SnO₂.SiO₂ pink pigment in ceramic frits. *British Ceramic Transactions*, 101(5), 213-220.
- [55] Varışlı, S. Ö. (2019). *Yer karosu seramik sır bileşimlerinin dijital mürekkep performansına etkisi*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi. Sakarya: Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği.

- [56] Murdoch, S. H., & Eppler, R. A. (2008). The interaction of ceramic pigments with glazes. R. A. Eppler (Ed.), *Materials & Equipment/Whitewares: Ceramic Engineering and Science Proceedings* içinde (ss. 81-86). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Ltd.
- [57] Funke, W. (1980). Inorganic pigments. M. H. Zoller (Ed.), *Handbook of Environmental Chemistry* içinde (s. 217–229). Berlin: Springer.
- [58] Murdoch, S. H., & Eppler, R. A. (1988). Zinc iron chromite pigments. *Journal of the American Ceramic Society*, 71(4), 212-214.
- [59] Murdoch, S. H., & Eppler, R. A. (1989). The interaction of ceramic pigments with glazes. In *Materials & Equipment/Whitewares: Ceramic Engineering and Science Proceedings* içinde (s. 81-86). New York: John Wiley & Sons, Ltd.
- [60] Ercioğlu, N., Koyuncu, A. G., & Ubay, E. (2019). Development of the low density (light) color gas ceramic floor tile for outdoor floor applications using with recovered ceramic waste treatment. *Journal of the Turkish Chemical Society Section B: Chemical Engineering*, 2(2), 87-96.
- [61] Gaudon, M., Robertson, L. C., Lataste, E., Duttine, M., Ménétrier, M., & Demourgues, A. (2014). Cobalt and nickel aluminate spinels: Blue and cyan pigments. *Ceramics International*, 40(4), 5201-5207.
- [62] Llusar, M., Forés, A., Badenes, J. A., Calbo, J., Tena, M. A., & Monrós, G. (2001). Colour analysis of some cobalt-based blue pigments. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(8), 1121-1130.
- [63] Yoneda, M., Gotoh, K., Nakanishi, M., Fujii, T., & Nomura, T. (2016). Influence of aluminum source on the color tone of cobalt blue pigment. *Powder Technology*, 323, 574-580.
- [64] Taylor, J. R., & Bull, A. C. (1986). *Ceramics Glaze Technology*. Oxford: Pergamon Press.
- [65] Ryan, W., & Radford, C. (1987). *Whitewares Production, Testing, and Quality Control: Including Materials, Body Formulations, and Manufacturing Processes*. Great Britain: Institute of Ceramics by Pergamon Press.
- [66] Molinari, C., Chiara, Z., 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(14), 21839-21872.

- [67] Monari, G. & Manfredini, T. (2008). Coloring effects of synthetic inorganic cobalt pigments in fast-fired porcelainized tiles. J. C. Radford & W. Ryan (Editörler), *Ceramic Engineering and Science Proceedings* içinde (s. 167-172). London: Institute of Ceramics by Pergamon Press.
- [68] Badenes, J. A., Vicent, J. B., Llusar, M., Tena, M. A., & Monrós, G. (2002). The nature of Pr-ZrSiO₄ yellow ceramic pigment. *Journal of Materials Science*, 37(7), 1413-1420.
- [69] Bondioli, F., Andreola, F., Barbieri, L., Manfredini, T., & Ferrari, A. M. (2007). Effect of rice husk ash (RHA) in the synthesis of (Pr,Zr)SiO₄ ceramic pigment. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(12), 3483-3488.
- [70] Tanışan, B. (2021). Mineralleştirici ilavesinin vanadyum-zirkon seramik pigment özelliklerine etkisinin incelenmesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 23(69), 1027-1032.
- [71] Brecolaki, H. (2014). 'Precious colours' in ancient Greek polychromy and painting: Material aspects and symbolic values. *Revue Archéologique*, 57(1), 1-36.
- [72] Cavalcante, P. M. T., Dondi, M., Guarini, G., Raimondo, M., & Baldi, G. (2009). Colour performance of ceramic nano-pigments. *Dyes and Pigments*, 80(2), 226–232.
- [73] Lopez-Navarrete, E., Caballero, A., Orera, V. M., Lázaro, F. J., & Ocaña, M. (2003). Oxidation state and localization of chromium ions in Cr-doped cassiterite and Cr-doped malayaite. *Acta Materialia*, 51(8), 2371-2381.
- [74] Kronberg, T., & Hupa, L. (2020). The Impact of Wollastonite and Dolomite on Chemical Durability of Matte Fast-Fired Raw Glazes. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(8), 3327-3337.
- [75] Zanelli, C., Güngör, G. L., Kara, A., Blossi, M., Gardini, D., Guarini, G., & Dondi, M. (2015). Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Part II. Effect on phase composition and color. *Ceramics International*, 41(7), 6507–6517.
- [76] Lee, H. S., & Lee, B. H. (2009). Synthesis of sphene (CaSnSiO₅)-pink pigments with CrCl₃. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 46(6), 405–412.
- [77] Guven, S., Anil, U. E., Ozturk, B., & Kara, F. (2024). Effect of alkaline and alkaline earth ratios on the colour development of malayaite-based ceramic ink. *Ceramics International*, 50(4), 6615-6623.

- [78] Costa, G., Della, V. P., Ribeiro, M. J., Oliveira, A. P. N., Monrós, G., & Labrincha, J. A. (2008). Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials. *Dyes and Pigments*, 77(1), 137-144.
- [79] Özel, E., & Turan, S. (2003). Production and characterisation of iron-chromium pigments and their interactions with transparent glazes. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(12), 2097-2104.
- [80] Montorsi, M., Mugoni, C., Passalacqua, A., Annovi, A., Marani, F., Fossa, L., Capitani, R., & Manfredini, T. (2016). Improvement of color quality and reduction of defects in the ink jet-printing technology for ceramic tiles production: a Design of Experiments study. *Ceramics International*, 42(2), 1459–1469.
- [81] Verger, L., Dargaud, O., Rousse, G., & Cormier, L. (2018). Reactivity of chromium-based pigments in a porcelain glaze. *Comptes Rendus Physique*, 19(7), 589–598.
- [82] Yurdakul, H., Turan, S., & Ozel, E. (2011). The mechanism for the colour change of iron chromium black pigments in glazes through transmission electron microscopy techniques. *Dyes and Pigments*, 91(2), 126–133.
- [83] Neklyudova, T., & Kryuchkov, Y. (2017). Effect of pigments on the properties of colored slips for porcelain production. *Glass and Ceramics*, 74(7-8), 1–3.
- [84] Özel, Ö., Ariöz, E., & Kadioğlu, H. (2023). Pigmentlerin ve kompozisyonun renkli porselen çamur ve bünne özelliklerine etkisinin araştırılması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 39(1), 473–484.

ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0009-0000-7559-880X

Ad Soyad : Sümeyra GÜVEN GÖREN

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2020, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

- S. Guven, U. E. Anil, B. Ozturk, ve F. Kara, “Effect of Alkaline and Alkaline Earth Ratios on the Colour Development of Malayaite-Based Ceramic Ink”, *Ceram. Int.*, c. 50, sy 4, ss. 6615-6623, Şub. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.11.410.
- S. Guven, U. E. Anil, F. Altindal, S. O. Varisli, B. Ozturk, S. Bulut Yazan, ve F. Kara, “Investigation the Effect of Alkaline and Alkaline Earth Ratios on Colour Development of Malayaite-Based Ceramic Ink,” Qualicer'24, Castello, İspanya, 2024 (Sözlü Bildiri).
- S. O. Varisli, U. E. Anil, F. Altindal, B. Ozturk, S. Guven Goren, ve S. Yilmaz, “The İnfluence of Raw Material Changes on Gamut Colour Volume of a Matt Ceramic Glaze,” *Ceram. Int.*, c. 50, sy. 20, Pt. B, ss. 39193-39201, Oca. 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2024.07.288.